

6. Diffusion in kondensierter Materie: Quasielastische Neutronenbeugung (QENS)

I. Krasnov under supervise of Prof. Dr. M. Müller

06.2007 IEAP, Uni-Kiel
krasnov@physik.uni-kiel.de

Inhalt

1 Allgemeines

Inhalt

- 1 Allgemeines
- 2 Quasielastic Neutron Scattering
 - Intermediäre Streufunktion
 - Der Grenzwert der langen Zeiten ($t \rightarrow \infty$), EISF and QENS
 - EISF und QENS

Inhalt

- 1 Allgemeines
- 2 Quasielastic Neutron Scattering
 - Intermediäre Streufunktion
 - Der Grenzwert der langen Zeiten ($t \rightarrow \infty$), EISF and QENS
 - EISF und QENS
- 3 Beispiele
 - Brown'sche Bewegung
 - Argon
 - Sprung Model

6. Diffusion in kondensierter Materie: Quasielastische Neutronenbeugung (QENS)

QENS = Quasielastic Neutron Scattering

Experimente an komplexen Systemen:

- Polymere, Gläser, Membranen, Bio-Moleküle
- (Gast) Moleküle in Flüssigkeiten, Festkörpern

Kollektive und individuelle Moden.

Auf verschiedenen Zeitskalen sieht man die Dinge anders

Example

Ein Fluß:

Mikroskopisch (Moleküle) \mapsto Hydrodynamische Flußmuster

Atmosphäre:

Wetterphänomene \longleftrightarrow Hydrodynamik \longleftrightarrow Molekulare
Bewegungen ...

Neutronenstreuung

Kohärente Streuung:

Kollektive Bewegung, Interferenz, Dispersionrelation

Inkohärente Streuung: (Wasserstoffmoleküle)

Individuelle Bewegung,
Zugang zur Zustandsdichte (Phononen)

Elastisch-Inelastisch: ...

Quasielastische Komponente (QENS): (kommt noch, heute)

Zugang zu weitreichenden Bewegungen, grobe Zeitskala
Näherung des thermischen "Equilibrium".

Atomare/Molekulare Anregungen in Festkörpern/Flüssigkeiten/Kompositen

- Molekulare Vibrationen
Schwingungen von Bindungen → Interne Anregungen ($\sim 100\text{meV}$)
- Molekulare Rotationen
- Gitterschwingungen
Phononen → Externe Anregungen (einige meV)

Zeiten: [$10^{-14} - 10^{-13}$] S. \Leftrightarrow Energien: [$\sim \text{meV} - 100\text{meV}$]

\Rightarrow gut definierte, scharfe Anregungen in Spektren

inelastische Neutronenstreuung

Größere Zeitskala: Weitreichende Bewegungen, Transport

- weitreichende Diffusion
(Guest) Partikel in (Host) Matrix
- Spontane Sprünge von Leerstelle zu Leerstelle in Kristallen
- Rotationen von Molekülen (bzw. Rotations Sprünge)
- Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten
- Polymere: sprunghafte Verformung, Verdrehung ...

Zeiten: [10^{-12} – 10^{-9}] S. \Leftrightarrow Energien: [$\sim \mu\text{eV}$ – 1 meV]

\Rightarrow (breitere) Anregungen in Spektren, zentriert in $E=0$ meV
fast elastische Neutronenstreuung

Zurück zur intermediären Streufunktionen $I(\vec{Q}, t)$

Dreiheiligkeit der Neutronenstreuung:

$$S(\vec{Q}, \omega), I(\vec{Q}, t), G(\vec{R}, t)$$

vobei

- $I(\vec{Q}, t) \equiv \text{Fourier}_{\text{Raum}} [G(\vec{R}, t); \vec{R}, \vec{Q}]$
- $S(\vec{Q}, \omega) \equiv \text{Fourier}_{\text{Zeit}} [I(\vec{R}, t); t, \omega]$

Definition

$$I(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{nm} \langle e^{-iQR_n(t)} e^{iQR_m(0)} \rangle \quad (1)$$

Kohärent: $I_{coh}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle e^{-iQR_n(t)} e^{iQR_m(0)} \rangle$

Inkohärent: $I_{inc}(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_j \langle e^{-iQR_j(t)} e^{iQR_j(0)} \rangle$

Der Grenzwert: $t \mapsto \infty$

$$G_{inc}(r, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int \langle \delta(r - r' + R_j(0)) \delta(r' - R_j(t)) \rangle dr'$$

Keine Korrelation zwischen $R_j(t = 0)$ und $R_j(t = \infty)$, also:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_{inc}(r, t) \equiv G_{inc}(r, \infty) = \frac{1}{N} \sum_j \int \langle \delta(r - r' + R_j(0)) \rangle \langle \delta(r' - R_j(0)) \rangle dr'$$

Die Raum-Fourier Transformation ergibt: $I_{inc}(Q, \infty) = \frac{1}{N} \sum_j |\langle e^{iQR_j} \rangle|^2$

Trennung

Wir können jetzt die zeitunabhängige von der zeitabhängigen Komponente trennen:

$$I_{inc}(Q, t) = I_{inc}(Q, \infty) + I_{inc}^1(Q, t)$$

Dies führt uns zur Streufunktion:

$$S_{inc} = I_{inc}(Q, \infty)\delta(\omega) + S_{inc}^g(Q, \omega)$$

EISF and QENS

Also weist unsere Streufunktion $S_{inc} = I_{inc}(Q, \infty)\delta(\omega) + S_{inc}^q(Q, \omega)$ jetzt zwei Teile auf:

Elastische Komponente $S_{elast}(Q, \omega) = I_{inc}(Q, \infty)\delta(\omega)$

ist die Fourier Transformation, Finalverteilung der Streuer, summiert über alle Anfangspositionen. Es hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Strukturfaktor und heißt:

"**elastic incoherent structure factor**" (**EISF**)

Quasielastische Komponente $S_{inc}^q(Q, \omega)$

Die Breite dieser Komponente gibt uns Information über charakteristische Zeiten der Bewegung und ist verantwortlich für den Namen:

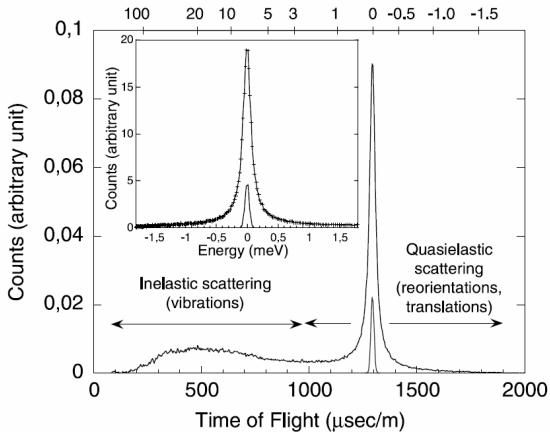
"**quasielastic neutron scattering**" **QENS**

Example (Typische "time-of-flight" Spektrometer)

Analysiert Bewegungen im Zeitbereich $[10^{-11} - 10^{-12}]$ S.

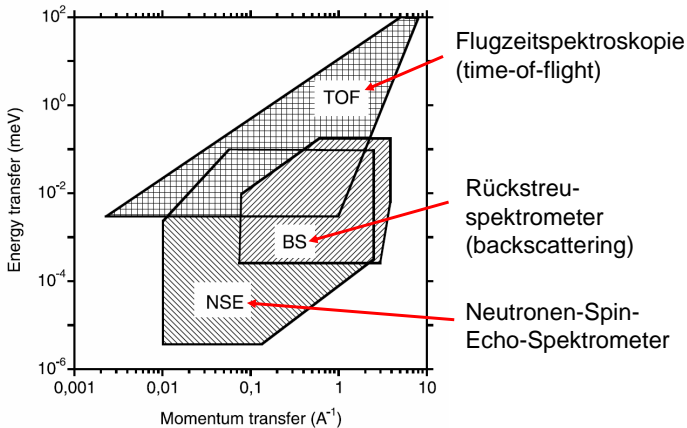
Inelastische und quasielastische Streuung

Neutron energy exchange (meV)



M. Bée, *Chem. Phys.* **292**, 121 (2003)

Energie- und Impulsüberträge von Neutronenspektrometern



M. Bée, *Chem. Phys.* **292**, 121 (2003)

Eigenschaften

$$\text{EISF: } I_{inc}(Q, \infty)\delta(\omega)$$

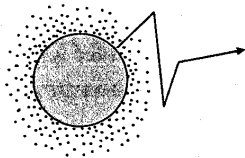
ist abhängig von der Bewegungsart und dem Volumen

- $I_{inc}(Q, \infty)\delta(\omega) = 0$ in dem Fall der unbegrenzten Translationsdiffusion
- ist nicht Null für Rotationen, begrenzte Räume

$$\text{QENS } S_{inc}^q(Q, \omega):$$

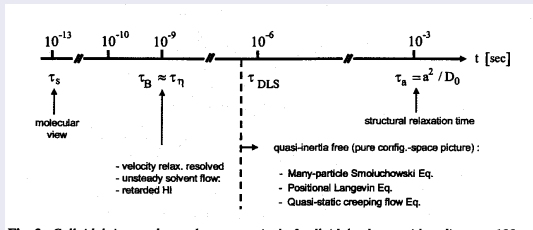
- Zeigt sich (meist) als breitere Verteilung um die elastische Linie ($\hbar\omega = 0$)
- Besteht sehr oft aus einer Reihe der Lorenzfunktionen.

Brown'sche Bewegung



Brownsche Bewegung

- Partikel in einer Umgebung im Gleichgewicht
- Stochastische Komponente, Fluktuationen
- Kraft: $F(t) = F_0(t) + F_{stoch}(t)$, so dass $\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = \phi(t_1 - t_2)$
- $\phi(t_1 - t_2) = 0$, für $|t_1 - t_2| > \tau$



Etappen der Näherung

- 1 $0 < t < \tau$ – mikroskopisch-mechanische Skala,
wobei τ die Korrelationszeit für F ist.
Mechanische Beschreibung ...
- 2 $t \gg \tau$ Erste gröbere Zeitskala.
Die Zeitauflösung ist $\Delta t \gg \tau$, wobei $\Delta t \ll t$ Mittelwerte über Δt
- 3 Noch gröbere Zeitskala.
Diffusiver Prozeß; frei von Trägheit, Maxwellverteilung der Impulse;
Markov'scher Prozeß;

Beschreibung

Fokker-Plank Gleichung

$$\frac{\partial G}{\partial t} - \frac{D}{kT} \operatorname{div} (G \vec{\nabla} U) - D \Delta G = 0$$

Ficksches Gesetz

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \Delta G$$

Einsteinrelation für Diffusionskonstante:

$$D = \frac{k_B T}{m \eta} \quad \text{wobei}$$

T	-	Temperatur
η	-	Viskosität
m	-	Masse
k_B	-	Boltzmann Konstante

Lösung für freie Brownsche Partikel

Anfangsbedingungen

- $G(r, t) = \delta(r)$
- $\int G(r, t) dt = 1$
- $\langle r^2 \rangle = \int |r|^2 G(r, t) d^3r = 6Dt$

Die Lösung ist dann

$$G(t, r) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

Streufunctionen

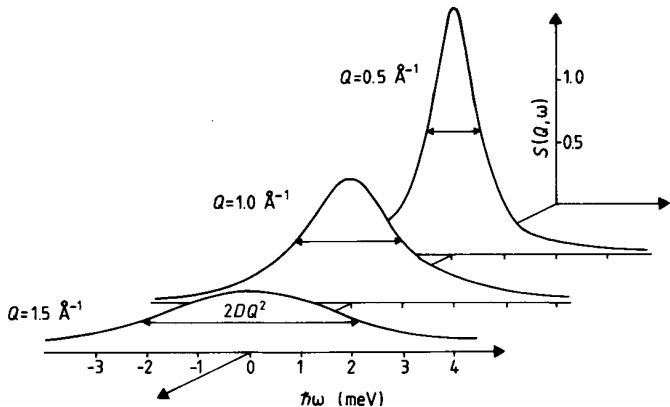
Die Intermediäre Streufunktion

$$I_{inc}(Q, t) = \text{Fourier}[G(r, t), r, Q] = \exp(-DQ^2 t)$$

Die Streufunktion

$$S_{inc}(Q, \omega) = \text{Fourier}[I_{inc}(Q, t), t, \omega] = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}$$

Streuungsfunktion bei Translationsdiffusion



Bée 1988, Fig. 5.2

QENS an flüssigem Argon

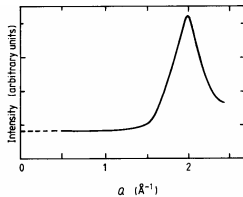


Figure 5.3 Diffraction pattern of liquid argon obtained with a wavelength of 4 Å (Dasannacharya and Rao 1965).

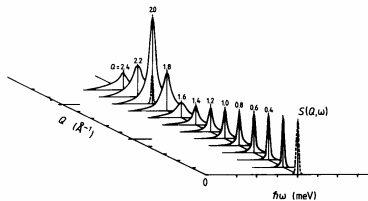
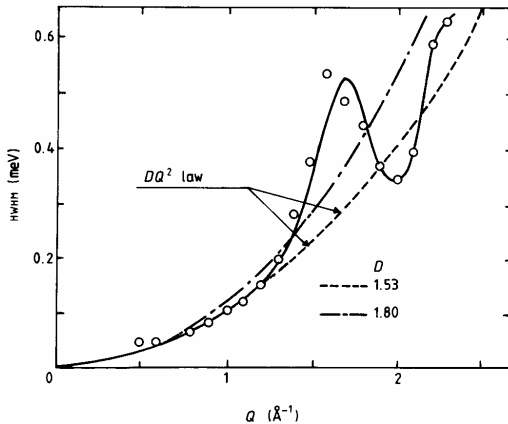


Figure 5.4 The scattered intensity for liquid argon plotted as a function of wavevector transfer Q and energy transfer $\hbar\omega$ (the dotted line represents the resolution function).

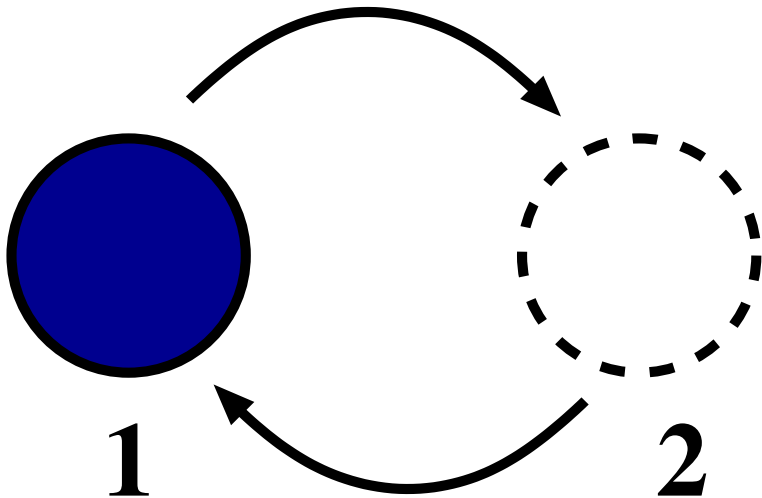
Bée 1988

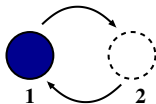
QENS an flüssigem Argon



Bée 1988, Fig. 5.5

Zweiseiten Sprungmodell





Die Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$p(\vec{r}, t) = p_1(t)\delta(\vec{r} - \vec{r}_1) + p_2(t)\delta(\vec{r} - \vec{r}_2)$$

wobei:

$p(\vec{r}, t)$ – die Wahrscheinlichkeit ist den Partikel auf den Positionen \vec{r} zur Zeit t zu finden.

$p_1(t)$ und $p_2(t)$ sind die Wahrscheinlichkeiten den Partikel auf dem Platz 1 bzw. 2 zur Zeit t zu finden.

$\frac{1}{\tau}$ die Wahrscheinlichkeit des Sprunges ist.

Erhaltungssätze:

- $p_1(t) + p_2(t) = 1$
- $\frac{d}{dt}p_1(t) + \frac{d}{dt}p_2(t) = 0$

Gleichungssystem für die Sprungraten:

$$\begin{bmatrix} \frac{d}{dt} p_1(t) = -\frac{1}{\tau} p_1(t) + \frac{1}{\tau} p_2(t) \\ \frac{d}{dt} p_2(t) = \frac{1}{\tau} p_1(t) - \frac{1}{\tau} p_2(t) \end{bmatrix}$$

oder

$$\frac{d}{dt} \hat{p}(t) = -\frac{1}{\tau} \Lambda \hat{p}(t)$$

mit

$$\Lambda \equiv \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{p}(t) \equiv \begin{bmatrix} p_1(t) \\ p_2(t) \end{bmatrix}$$

Die allgemeine Lösung ist

$$\hat{p}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\mathbf{\Lambda}\right)\hat{p}(0) = \mathbf{\Gamma}(t)\hat{p}(0)$$

Hier:

- $\hat{p}(0) \equiv \begin{pmatrix} p_1(0) \\ p_2(0) \end{pmatrix}$ ist der Vektor der Wahrscheinlichkeiten bei $t=0$
- $\mathbf{\Gamma}(t) \equiv \exp\left(-\frac{t}{\tau}\mathbf{\Lambda}\right) = \begin{pmatrix} \Gamma_{1,1} & \Gamma_{1,2} \\ \Gamma_{2,1} & \Gamma_{2,2} \end{pmatrix}$ - ist die Evolutionsmatrix, deren Elemente sind:

$$\begin{aligned}\Gamma_{1,1} &= \Gamma_{2,2} = 1/2 + 1/2 e^{-2t/\tau} \\ \Gamma_{1,2} &= \Gamma_{2,1} = 1/2 - 1/2 e^{-2t/\tau}\end{aligned}$$

Hint

- $\mathbf{\Lambda}^2 = 2\mathbf{\Lambda} \Rightarrow \mathbf{\Lambda}^3 = 4\mathbf{\Lambda} \Rightarrow \dots \Rightarrow \mathbf{\Lambda}^n = 2^{n-1}\mathbf{\Lambda}$
- $\mathbf{\Gamma}(t) = e\left(-\frac{\mathbf{\Lambda}t}{\tau}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{\mathbf{\Lambda}t}{\tau}\right)^n}{n!} = 1 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{2t}{\tau}\right)^n}{n!} \mathbf{\Lambda} = 1 - \frac{1}{2}\mathbf{\Lambda} + \frac{1}{2}\mathbf{\Lambda}e^{-2\frac{t}{\tau}}$

Die gesuchte intermediäre Streufunktion ist dann:

$$\begin{aligned} I_{inc}(\vec{Q}, t) &= \left\langle e^{i\vec{Q}\vec{r}(t)} e^{i\vec{Q}\vec{r}(0)} \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \Gamma_{n,m}(t) e^{i\vec{Q}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} p_m(0) \end{aligned}$$

$\Gamma_{n,m}(t)$ - beschreibt den Übergang von \vec{r}_m nach \vec{r}_n

Gleichgewicht bei $t = 0$

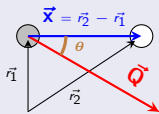
$$p_1(0) = p_2(0) = \frac{1}{2}$$

$$I(\vec{Q}, t) = A_0(\vec{Q}) + A_1(\vec{Q}) e^{-2t/\tau}$$

wobei:

$$\begin{aligned} A_0(\vec{Q}) &= \left(1 + \cos(\vec{Q}\vec{x}) \right) / 2 \\ A_1(\vec{Q}) &= \left(1 - \cos(\vec{Q}\vec{x}) \right) / 2, \quad \vec{x} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Das Fourierbild gibt uns die Streufunktion:

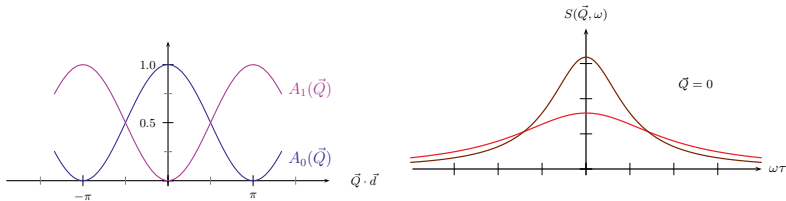


$$S(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + A_1(Q)\frac{1}{\pi}\frac{2\tau}{4+\omega^2\tau^2}$$

wobei:

$$A_0(\vec{Q}) = \left(1 + \cos(\vec{Q} \cdot \vec{x})\right) / 2$$

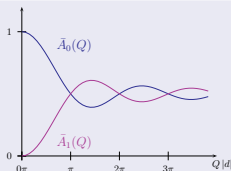
$$A_1(\vec{Q}) = \left(1 - \cos(\vec{Q} \cdot \vec{x})\right) / 2, \quad \vec{x} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$



Pulvermittelung:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\pi}^{\pi} S(\vec{Q}, \omega) d\theta, \quad \vec{Q} \cdot \vec{x} = Qx \cos \theta$$

$$S(Q, \omega) = \bar{A}_0(Q)\delta(\omega) + \bar{A}_1(Q) \frac{1}{\pi} \frac{2\tau}{4 + \omega^2\tau^2}$$



$$\begin{aligned} A_0(Q) &= (1 + j_0(Qx)) / 2 \\ A_1(Q) &= (1 - j_0(Qx)) / 2 \end{aligned}$$

$$x = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|, \quad Q = |\vec{Q}|$$