

Titelseite für die einzureichenden Pflichtexemplare

Die Bestimmung kohärenter Neutronenstretulängen

mittels Neutronenpulverbeugung

(Titel)

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von *M. Sc. Chemie, Florian Gehlhaar*

geboren am *18.11.1994* in *Flensburg, Deutschland*

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. Holger Kohlmann

Prof. Dr. Rainer Niewa

Tag der Verleihung *09.12.2024*

Errata

(Stand: 20.01.2025)

Auf folgende Darstellungsfehler und Ergänzungen in der vorliegenden Arbeit wird hingewiesen:

S. 20, Gleichung 19 und S. 69 Gleichung 52 beinhalten irrtümlicherweise ein negatives Vorzeichen „–“ im Exponentialterm. Da es sich lediglich um einen Schreibfehler handelt, bleiben alle auf diesen Gleichungen basierenden Aussagen unberührt.

S. 24, Kapitel 3, Absatz 4 beinhaltet den Ausdruck „> 1 pm“, korrekt ist „> 0,1 ppm“.

S. 33, Abbildung 9 enthält die Beschriftung „II“, korrekt ist „TII“

S. 45, Beschriftung zu Abbildung 13 beinhaltet den Ausdruck „5 pm“ ist „fm“

S. 69, Gleichung 54 beinhaltet fälschlicherweise ein „+“, korrekt ist

$$F_{hkl}^{ungerade} = (2,0 + 0,26i)fm - 5,654 fm = (3,654 + 0,26i) fm$$

Da lediglich das falsche Rechenzeichen dargestellt wurde, bleibt das Ergebnis unberührt.

S. 123, Absatz 1 enthält den Ausdruck „40 bzw. 5 %“, korrekt ist „40 bzw. 15 %“

Ergänzung: Die unter Verweis [20] angegebene ISBN 978-0-444-63769-7 bezieht sich auf den ersten Band (Z = 1-60) des zitierten Werkes; die ISBN des zweiten Bandes (Z = 61-102) lautet 978-0-444-63786-4

Florian Gehlhaar,

Leipzig, den 20.01.2025



Die Bestimmung kohärenter
Neutronenstreuulängen mittels
Neutronenpulverbeugung

DISSERTATION

Florian Gehlhaar

Leipzig und Grenoble

2020 - 2024

Bibliographische Informationen

Diese Monographie enthält:

134 Abbildungen,

48 Tabellen

137 Referenzen

176 Seiten

Anfertigungszeitraum:

Juli 2020 – Juli 2024

Diese Arbeit wurde inhaltlich und strukturell betreut durch:

Prof. Dr. Holger Kohlmann

(Universität Leipzig)

Dr. Henry Fischer

(Institut Laue-Langevin)

Dr. Thomas Hansen

(Institut Laue-Langevin)

Wissenschaftlicher Werdegang des Autors

- 1994** – geboren in Flensburg, Deutschland
- 2014** – Allgemeine Hochschulreife, *Altes Gymnasium Flensburg*, Deutschland
- 2014**
bis – Bachelorstudium Chemie and der *Fakultät für Chemie und Mineralogie*,
2017 *Universität Leipzig*, Deutschland
- 2017** – Abschluss Bachelor of Science Chemie mit der Arbeit: „*LiSr₂SiO₄H:Eu²⁺ – Ein neuer hydridischer Leuchtstoff auf Silicatbasis – Struktur, Synthese und Photolumineszenz*“
- 2017**
bis – Masterstudium Chemie and der *Fakultät für Chemie und Mineralogie*, *Universität*
2019 *Leipzig*, Deutschland
- 2019** – Abschluss Master of Science Chemie mit der Arbeit: „*Festkörper-NMR an binären and ternären Metallhydriden*“
- Seit** – Promotionsstudium, *Fakultät für Chemie und Mineralogie*, *Universität Leipzig*,
2020 *Deutschland*
- 2021**
bis – Zweijähriger Forschungsaufenthalt am *Institiut Laue-Langevin*, Grenoble,
2022 Frankreich, im Rahmen des Promotionsstudiums

“BOUND COHERENT NEUTRON SCATTERING LENGTHS OF THE
NEODYMIUM ISOTOPES ARE OF INTERGALACTIC SIGNIFICANCE”

- HENRY E. FISCHER

Danksagung

Hiermit möchte ich folgenden Personen und Institutionen, die mich und das Projekt in verschiedener Weise unterstützt haben meinen ausdrücklichen Dank aussprechen:

(in alphabetischer Reihenfolge)

PD Dr. Marko Bertmer von der *Universität Leipzig* (Deutschland) für die unkomplizierte Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren zur erweiterten Beurteilung von Synthesenresultaten und die Beteiligung an einer Betreuungsvereinbarung.

Dr. Kristina Brix und **Ralf Kautenberger** von der *Universität des Saarlandes* (Saarbrücken, Deutschland) für die Bestimmung sämtlicher in dieser Arbeit angegeben Isotopenverhältnisse, ohne die eine genaue Bestimmung einzelner Streulängen nicht möglich gewesen wäre.

Dr. Claudia Coja und **chem. tech. Ass. Jonas Haag** von der *Universität Leipzig* (Deutschland) für die Unterstützung bei verschiedenen chemisch-analytischen Fragestellungen, die im Laufe der praktischen Arbeit immer wieder entstanden sind.

Dr. Henry Fischer und **Dr. Thomas Hansen** vom *Institut Laue-Langevin* (Grenoble, Frankreich) für die umfangreiche Betreuung während meiner Zeit in Frankreich, sowohl in fachlichen Belangen, als auch bei organisatorischen Dingen aller Art, die mit einem Auslandsaufenthalt verbunden sind.

Dr. Ulli Koester vom *Institut Laue-Langevin* (Grenoble, Frankreich) und **Prof. Dr. Ralf Röhlsberger** von *Helmholtz-Institut Jena* (Deutschland) für die Bereitstellung zahlreicher zusätzlicher Nuklide, die ansonsten im Rahmen dieser Arbeit nicht hätten untersucht werden können.

Prof. Dr. Holger Kohlmann von der *Universität Leipzig* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe als Doktorand, die überaus umfangreiche fachliche, finanzielle, logistische und organisatorische Unterstützung, die „offene Bürotür“ und das stetige Interesse das Projekt voran zu bringen.

Dem *Institut Laue-Langevin (ILL)* und der *Deutschen Forschungsgemeint (DFG)* für die allgemeine finanzielle Förderung des Projektes, die unter anderem den Kauf von teuren Nukliden speziell für diese Arbeit ermöglicht hat. Dem ILL gilt darüber hinaus besonderer Dank für meine zweijährige Anstellung dort als „doctorant scientifique“ und die damit verbundene Möglichkeit dort zu forschen und Erfahrungen zu sammeln.

Dr. Hartmut Lemmel für die fachliche und tätliche Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der interferometrischen Messungen am S18.

Prof. Vanessa Peterson, PhD von der *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* (Sydney, Australien) für die Durchführung zusätzlicher Messungen zahlreicher Proben.

Prof. Dr. Philip Salmon von der *University of Bath* (Vereinigtes Königreich) für die Bereitstellung des Nuklids ^{25}Mg und die Ko-Autorenschaft in der Publikation, dies daraus hervorgegangen ist.

Dr. Denis Sheptiakov vom *Paul-Scherrer-Institut* (Villigen, Schweiz) für Bereitstellung von interner Strahlzeit am HRPT für die Messung der 7 natürlichen Neodym-Isotope und die Unterstützung bei der Umsetzung und der Datenverarbeitung.

Kurzzusammenfassung

Neutronenstreuulängen sind fundamentale physikalische Größen, denn sie quantifizieren die Wechselwirkungsstärke zwischen Neutronen und Atomkernen. Im umfassenden Bereich der Strukturuntersuchung und -aufklärung mit Neutronenstrahlung ist vor allem die gebundene kohärente Neutronenstreuulänge b_c von Bedeutung. Ihre Werte können nach aktuellem Stand nicht in hinreichender Genauigkeit aus anderen bekannten Größen berechnet werden und müssen für jedes Nuklid experimentell bestimmt werden. Diese Aufgabe wurde von verschiedensten Wissenschaftlern in den letzten 70 Jahren durchgeführt und die Werte in einer Reihe von Tabellenwerken zusammengefasst, die die Grundlage für die heutige neutronennutzende Gemeinschaft bilden. Bis heute sind jedoch eine Reihe von Werten entweder gar nicht bestimmt worden, oder nur mit einer geringen Genauigkeit, die den modernen analytischen Anforderungen nicht mehr gerecht wird.

In dieser Arbeit konnten zum einen die Streulängen von etwa 30 Nukliden bzw. Elementen, d. h. natürlichen Nuklidmischungen, auf Basis der Neutronenbeugung an polykristallinen Pulverproben und anschließender Rietveld-Analyse neu bestimmt werden und zum anderen die Methode selbst in systematischer Weise untersucht werden.

Die systematischen Untersuchungen umfassen dabei sowohl instrumentelle Aspekte wie die Auswahl des Neutronendiffraktometers, der Wellenlänge und der Messbedingungen, als auch die Korrelation zwischen verschiedenen Parametern während der Verfeinerung in Abhängigkeit des Strukturtyps der untersuchten Verbindung. Um dies zu ermöglichen, wurden für viele der untersuchten Nuklide Daten an verschiedenen Instrumenten- und Neutronenquellen, sowie auf Basis verschiedener chemischer Verbindungen aufgenommen und die anschließenden Analysen auf verschiedene Weise durchgeführt.

Die einzelnen Ergebnisse enthalten Werte zu den kohärenten Streulängen von ausgewählten Isotopen der Elemente Lithium, Magnesium, Cadmium, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Holmium, Ytterbium, Tellur und Thallium, die jeweils kritisch diskutiert und mit zuvor bekannten Bestimmungen verglichen werden. Darunter befinden sich einige Nuklide wie ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm , ^{143}Nd und ^{145}Nd deren Streulänge erstmals experimentell bestimmt wurde und einige Nuklide wie ^{174}Yb , ^{114}Cd und ^6Li , deren neubestimmte Streulängen sich erheblich von den zuvor bekannten unterscheiden. Die Mehrheit der Werte konnte dabei mit relativen Unsicherheiten von etwa einem Prozent bestimmt werden.

Die Herstellung der verschiedenen Proben und Verbindungsklassen wird ausführlich beschrieben und umfasst sowohl etablierte Standardtechniken als auch bisher nicht beschriebene Verfahren, wie die Umsetzung der Lanthanoidtrichloride zu Lanthanoidmononitriden mit metallischem Lithium unter Stickstoffatmosphäre.

In Ergänzung zu den Diffraktionsmessungen wurde beispielhaft das System ^6Li - ^7Li -natLi mittels Neutroneninterferometrie an wässrigen Li_2SO_4 -Lösungen untersucht und die Ergebnisse mit jenen aus der Diffraktometrie verglichen, um die Eignung von Salzlösungen als Proben für diese Methode zu überprüfen.

Abstract

Neutron scattering lengths are fundamental physical quantities quantifying the interaction strength between neutrons and atomic nuclei. In the wide-ranging field of structural investigation and elucidation with neutron radiation, the bound coherent neutron scattering length b_c is of particular importance. According to the current state of the art, its values cannot be calculated with sufficient accuracy from other known quantities and thus have to be determined experimentally for each nuclide. This task has been carried out by various scientists over the last 70 years and their results have been summarised in a series of tables, forming the basis for today's neutron user community. To date, however, a number of values have either not been determined at all, or only with a low degree of accuracy that no longer fulfils modern analytical requirements.

In this work, the scattering lengths of around 30 nuclides or elements, i.e. natural nuclide mixtures, were reinvestigated on the basis of neutron diffraction using polycrystalline powder samples and subsequent Rietveld analysis, while the method of powder diffraction itself was systematically investigated.

The systematic investigations include both instrumental aspects such as the selection of the neutron diffractometer, the wavelength and the measurement conditions, as well as the correlation between different parameters during refinement depending on the structure type of the analysed compound. To make this possible, data were recorded for many of the nuclides studied at different instrument and neutron sources, as well as on the basis of different chemical compounds, and the subsequent analyses were carried out in different ways.

The individual results contain values for the coherent scattering lengths of selected isotopes of the elements lithium, magnesium, cadmium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, holmium, ytterbium, tellurium and thallium and each one is critically discussed and compared with previously known literature values. These investigations include some nuclides such as ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm , ^{143}Nd and ^{145}Nd , whose scattering lengths were determined experimentally for the first time, and some nuclides such as ^{174}Yb , ^{114}Cd and ^6Li , whose redetermined scattering lengths differ considerably from those previously known. The majority of the values could be determined with relative uncertainties of around one per cent.

The preparation of the various samples and compound classes is described in detail and includes both established standard techniques and not yet reported methods, such as the conversion of lanthanide trichlorides to lanthanide mononitrides with metallic lithium under a nitrogen atmosphere.

In addition to the diffraction measurements, the system ^6Li - ^7Li -natLi was analysed using neutron interferometry on aqueous Li_2SO_4 solutions and the results were compared with those from diffractometry in order to verify the suitability of salt solutions as samples for this method.

Inhalt

1	Vorwort	1
2	Thematische Einführung	3
2.1	Theoretische Grundlagen	3
2.2	Methoden zur Bestimmung der Neutronenstreuungslänge	7
2.3	Kohärente Streulängen im Überblick	10
2.4	Streuungslängenbestimmung mittels Bragg-Pulverbeugung	17
3	Chemische Synthese und Probenpräparation	24
3.1	LiF	24
3.2	MgO	25
3.3	CdF ₂	25
3.4	<i>Ln</i> N, <i>Ln</i> Cl ₃ , <i>Ln</i> OCl, <i>Ln</i> OBr und <i>Ln</i> ₂ O ₃	27
3.4.1	<i>Ln</i> Cl ₃	27
3.4.2	<i>Ln</i> N	29
3.4.3	<i>Ln</i> OCl und <i>Ln</i> OBr	30
3.4.4	Isotope	31
3.5	TlCl, TlBr und TlI	32
3.6	TeO ₂	34
3.7	Weitere Proben	34
4	Geräte, Analytik und Methodik	35
4.1	Neutronendiffraktometer	35
4.1.1	D4	35
4.1.2	D20	36
4.1.3	D2B	37
4.1.4	WOMBAT	37
4.1.5	HRPT	38
4.2	Bestimmung der Neutronenwellenlängen	38
4.3	Isotopenanalyse	39
4.4	Weitere Analytik	40
4.4.1	Röntgenpulverbeugung	40
4.4.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie	40
4.5	Rietveld-Analyse und Bestimmung der Streulänge	41
5	Ergebnisse und Diskussionen	44

5.1	Korrelationen und Einflussfaktoren	44
5.1.1	Skalenfaktor	44
5.1.2	Thermische Auslenkungsfaktoren.....	49
5.1.3	Atomlageparameter	54
5.1.4	Behandlung des Untergrundes	55
5.1.5	Stöchiometrie der Nitride	57
5.2	Ergebnisse für die untersuchten Elemente	62
5.2.1	Lithium.....	62
5.2.2	Magnesium	74
5.2.3	Cadmium	78
5.2.4	Praseodym	83
5.2.5	Neodym.....	91
5.2.6	Samarium.....	98
5.2.7	Europium	107
5.2.8	Holmium.....	113
5.2.9	Ytterbium	122
5.2.10	Tellur	125
5.2.11	Thallium.....	127
6	Neutroneninterferometrie	133
6.1	Theoretische Einführung.....	133
6.2	Messvorgang und Probenpräparation	134
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	139
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	147

1 Vorwort

Die Entdeckung des Neutrons durch James Chadwick im Jahr 1932^[1] führte zu einer rasanten Entwicklung der Kern- und Strukturphysik. Bereits in den folgenden Jahren wurde das physikalische Verhalten des Neutrons und seine Wechselwirkung mit Materie von bekannten Physikern wie Enrico Fermi intensiv untersucht^{[2]; [3]}. Mit der Entdeckung der neutroneninduzierten Kernspaltung Ende der 1930er Jahre durch Lise Meitner^[4] und Otto Hahn^{[5]; [6]} und der darauffolgenden Entwicklung immer leistungsfähigerer Forschungsreaktoren zur Produktion freier Neutronen in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde Neutronenstrahlung einer breiten Masse von Forschenden zugänglich und es entwickelten sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten der Neutronenstrahlung in Bereichen wie Beugung, Spektroskopie, Tomographie und Grundlagenphysik, die heute eine große Bedeutung für die Untersuchung von Struktur und Eigenschaften von Materie und Materialien haben, sowohl im Bereich der Grundlagen- als auch der anwendungsorientierten Forschung. So kann z. B. das Verhalten von Lithiumionen in Batteriematerialien in-situ und in-operando ebenso untersucht werden^{[7]; [8]; [9]}, wie die Oxidkonzentration und -ordnung in oxidischen Supraleitern^{[10]; [11]; [12]}.

Mit fortschreitender Entwicklung dieser Techniken wurde die genaue Kenntnis elementarer Eigenschaften des Neutrons immer bedeutsamer, und so wurden Größen wie Masse, Halbwertszeit oder magnetisches Moment in zahlreichen Experimenten untersucht und ihre Genauigkeit stetig verbessert^{[13]; [14]}. Eine weitere wichtige Größe im Zusammenhang mit vielen Neutronenexperimenten ist die Neutronen-Kern-Streulänge, denn sie beschreibt, vereinfacht ausgedrückt, die Wechselwirkungsstärke zwischen Neutronen und Atomkernen. Im Gegensatz zu der ebenfalls Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckten elektromagnetischen Röntgenstrahlung^[15] wechselwirken Neutronen im Wesentlichen nicht mit den Elektronen eines Atoms über die elektromagnetische Wechselwirkung, sondern mit dem Atomkern über die starke Kernkraft (*s. Abschnitt 2.1*). Während elektromagnetische Wechselwirkungen, wie z. B. der Landé-Faktor des Elektrons^[16], mit beeindruckender Genauigkeit berechnet werden können, ist es aufgrund der besonderen Natur der starken Kernkraft bis heute nicht möglich, Kernpotentiale und sowie Neutronenstreulängen akkurat zu berechnen, wodurch eine möglichst zuverlässige experimentelle Bestimmung nach wie vor von großer Bedeutung ist^[17].

Solche Bestimmungen wurden von einer Vielzahl von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern in den vergangenen Jahrzehnten mit Hilfe verschiedener Bestimmungsmethoden (*s. Abschnitt 2.2*) durchgeführt, so dass heute eine Reihe von Tabellen und Nachschlagewerken mit den ihrerzeit verfügbaren Werten in Literatur^{[18]; [19]; [20]; [21]} und Internet^{[22]; [23]} zur Verfügung stehen. Aber obwohl die Neutronenstreulängen der allermeisten Nuklide und Elemente, d. h. ihrer natürlichen Isotopenmischungen, bekannt sind und viele von ihnen mit beeindruckender Präzision im Bereich von 0,03 % bestimmt wurden, finden sich in den einschlägigen Tabellenwerken nach wie vor fehlende Einträge, abgeschätzte Werte und Streulängen mit unzureichenden Bestimmungsgenauigkeiten im Bereich von mehreren Prozent. In den vergangenen Jahren gab es daher immer wieder Arbeiten, die darauf abzielten, fehlende Werte zu ergänzen^[24], bestehende Werte in Ihrer Genauigkeit zu verbessern^{[25]; [26]}, sowie Arbeiten, die im Rahmen verschiedener Neutronenexperimente auf offensichtlich falsche Werte gestoßen sind und Korrekturen vorgeschlagen haben^{[27]; [28]; [29]}, womit die Bestimmung von Neutronenstreulängen weiterhin ein aktuelles Forschungsgebiet darstellt, zu dem auch die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten soll.

Hierfür wurden die kohärenten Neutronenstreu­längen einer Reihe von Elementen, darunter Lithium, Thallium, Praseodym, Neodym, Samarium und Europium, und einige ihrer Isotope mit Neutronenbeugung an polykristallinen Pulverproben untersucht (s. *Abschnitt 2.4*), wobei diese Methode unter anderem deshalb gewählt wurde, weil sie als etablierte Standardmethode in der Neutronenforschung eine gute Balance zwischen Präzision, Verlässlichkeit und Verfügbarkeit darstellt. Der Fokus dieser Arbeit umfasst dabei nicht nur die möglichst genauen Bestimmungen der einzelnen Werte, sondern auch die Evaluation der Methode in statistischer und systematischer Weise, sowie schließlich, am Beispiel des Lithiums, einen Exkurs in die präzisere, aber fehleranfällige interferometrische Streulängenbestimmung.

Zu letzt sei noch darauf hingewiesen, dass der zeitlich und logistisch beschränkte Zugang zu Großforschungseinrichtungen wie Neutronenquellen und -instrumenten, sowie die kostenintensive Beschaffung von isopenangereichertem Material ein erhebliches Hindernis für derartige systematische Arbeiten darstellen kann. Diese Arbeit entstand aus einer Kooperation zwischen der Universität Leipzig und der Neutronenquelle *Institut Laue-Langevin (ILL)* in Grenoble, Frankreich. Neben der gemeinsamen finanziellen Unterstützung zum Kauf von Isotopen, ermöglichte dies vor allem einen vereinfachten Zugang zu Strahlzeit und nicht zuletzt auch einen intensivierten Austausch mit Instrumentenverantwortlichen und Fachpersonal. All dies hat die vorliegende Arbeit in großem Maße bereichert und die folgend präsentierten Ergebnisse in diesem Umfang ermöglicht.

2 Thematische Einführung

2.1 Theoretische Grundlagen

Ganz allgemein gesprochen quantifiziert eine Streulänge die Wechselwirkung von Materie mit auf sie einwirkender Strahlung. Im Fall von Neutronenstrahlung wird diese Wechselwirkung durch die starke Kernkraft zwischen Neutron und Atomkern vermittelt, wenngleich auch sekundäre Wechselwirkungen elektromagnetischer Natur eine Rolle spielen können^{[30]; [31]; [32]}.

Trotz der Entwicklung der Quantenchromodynamik (QCD) zur Beschreibung der starken Wechselwirkung und damit verbundener Kernphänomene ist es bis heute nicht möglich, den tatsächlichen Potentialverlauf der starken Kernkraft am Kern quantitativ theoretisch zu erfassen, was unter anderem an ihrem nicht-perturbativen Charakter im niederenergetischen Bereich liegt^[33]. Für die Neutronenstreulängen der Nuklide folgt daraus, dass sie nicht in akkurater Weise zu berechnen sind und ihre Werte experimentell bestimmt werden müssen.

Um den Streuprozess auch ohne Kenntnis der genauen Vorgänge am Kern akkurat beschreiben und quantifizieren zu können, wird ein Pseudopotential, das sogenannte Fermi-Pseudopotential der Form

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \cdot b \cdot \delta(\vec{r}) \quad (1)$$

mit der Neutronenmasse m_n , dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar und der ortsabhängigen Dirac-Delta-Funktion $\delta(\vec{r})$, und b der gebundenen Neutronenstreulänge eingeführt.

Es beschreibt den Streuprozess unter Annahme isotroper, elastischer s-Wellen-Streuung an einem punktförmigen Streuzentrum im Rahmen der Born'schen Näherung. Diese Annahmen sind zulässig, unter der Annahme, dass die Größe des Kernpotentials mit $\sim 10^{-15}$ m um Größenordnungen kleiner ist als die Wellenlänge der hier betrachteten thermischen Neutronen mit $\sim 10^{-10}$ m und die Streuung zudem keine angeregten Kernzustände hervorruft.

Das Potential ist in diesem Fall so definiert, dass der Schwerpunkt der Streuung am Ort des Kerns liegt, dieser also als fest gebunden betrachtet wird. Man spricht daher von der gebundenen Neutronenstreulänge b , wobei die Definition des Potentials für „freie“ Kerne mit der Beziehung

$$a = \left(\frac{m_K}{m_n + m_K} \right) \cdot b \quad (2)$$

analog möglich ist; m_n ist hier die Neutronenmasse und m_K die Masse des streuenden Kerns.

Unabhängig von der Verwendung von a oder b wurde die Vorzeichenkonvention so gewählt, dass eine positive Streulänge aus einem formell repulsiven Potential und eine negative aus einem formell attraktiven Potential resultiert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies keine Aussage über das tatsächliche Potential der starken Kernkraft am Kern gibt, dass immer attraktiv ist^[31]. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang vielmehr, dass ein Wechsel des Vorzeichens sich auf die Phase der gestreuten Welle auswirkt. Ein positives Vorzeichen, wie es der Großteil der bekannten kohärenten Streulängen b_c besitzt (s. *Abschnitt 2.3*), bedeutet dabei eine Phasenverschiebung von eintreffender und gestreuter Welle von 180° bewirkt, während ein negatives Vorzeichen keine Phasenverschiebung hervorruft.

Da das Neutron als Fermion einen Spin von $s = \pm \frac{1}{2}$ besitzt, ist es in der Lage, mit Kernen mit Kernspin $I \neq 0$ eine Spin-Kopplung einzugehen, was wiederum Auswirkungen auf den Streuprozess hat und zu zwei verschiedenen Streulängen gemäß $I + \frac{1}{2}$ und $I - \frac{1}{2}$ führt. Sie sind definiert durch die Eigenwerte b_+ und b_- des Operators \hat{b} :

$$\hat{b} = \frac{(I + 1)b_+ + Ib_-}{\sqrt{I(I + 1)}} + \frac{b_+ - b_-}{2I + 1} \vec{s} \cdot \vec{I} \quad (3)$$

Der Spinzustand von Neutron und Kern ist ein quantenmechanischer Erwartungswert und daher im Moment des Streuprozesses beliebig; in der Folge kommt es zum Verlust der Phasenbeziehung zwischen den mit b_- und b_+ gestreuten Neutronenwellen und damit zur Inkohärenz, die über die Varianz als sogenannte inkohärente Streulänge quantifiziert wird:

$$b_i = \frac{\sqrt{I(I + 1)}}{2I} (b_+ - b_-) \quad (4)$$

Die im Rahmen diese Arbeit wichtige kohärente Streulänge b_c ist hingegen definiert als das arithmetische Mittel:

$$b_c = \bar{b} = \frac{(I + 1)b_+ + Ib_-}{2I + 1} \quad (5)$$

Aus den gegebenen Streulängen lassen sich unter genannter Annahme isotroper Streuung auf einfache Weise die Streuquerschnitte berechnen. Geometrisch betrachtet handelt es sich dabei um einen Kreis mit dem zweifachen Radius der Streulänge.

$$\sigma_i = 4\pi |b_i|^2 \quad (6)$$

$$\sigma_c = 4\pi |\bar{b}|^2 = 4\pi |b_c|^2 \quad (7)$$

$$\sigma_s = \sigma_c + \sigma_i = 4\pi \overline{|b|^2} \quad (8)$$

Nicht zu verwechseln ist die zuvor beschriebene Spin-Inkohärenz mit der sogenannten Isotopen-Inkohärenz, die auf die statistische Verteilung der Isotope in kondensierter Materie zurückzuführen ist, ähnlich einer festen Lösung im Röntgenfall. Die dadurch hervorgerufene nicht-korrelierte Verteilung von Streulängendichte trägt ebenfalls zum inkohärenten Streuquerschnitt bei. Es sei darauf hingewiesen, dass die Bestimmung von Streuquerschnitten inkohärenter Streuung nicht Teil dieser Arbeit ist und sich die allgemeinen Bezeichnungen „Streulänge“ oder „Neutronenstreulänge“ in folgenden Abschnitten allgemein auf die gebundene kohärente Neutronenstreulänge b_c beziehen.

Zu beachten ist, dass die durch die unterschiedlichen Spinzustände hervorgerufen Streulängen eines Isotops dabei sowohl nahezu identisch sein können wie im Fall von ^{19}F mit $b_+ = 5,632(10)$ fm und $b_- = 5,767(10)$ fm oder sich wie im Fall von ^{23}Na mit $b_+ = 6,42(4)$ fm und $b_- = -1,00(6)$ fm deutlich und auch

im Vorzeichen unterscheiden können^[19]. Als Extrembeispiel ist hier das Proton ${}^1\text{H}$ mit $b_+ = 10,817(5)$ fm und $b_- = -47,420(14)$ fm zu nennen^[19], dessen inkohärenter Streuquerschnitt σ_i in der Folge 80,26(6) barn^[18] beträgt, womit Protonen Neutronen im Wesentlichen inkohärent streuen.

Um auch die Absorption zu berücksichtigen, wird die Streulänge allgemein als komplexe Funktion

$$b = b' + ib'' \quad (9)$$

definiert, wobei der Imaginärteil b'' , wie auch im Röntgenfall, mit dem Absorptionsquerschnitt in Verbindung steht:

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k} b'' \cdot |1 - 2kb''| \approx \sigma_a = \frac{4\pi}{k} b'' = 2\lambda b'' \quad (10)$$

Der zweite Term $|1 - 2kb''|$ ist hierbei in aller Regel in der Größenordnung von 10^{-4} und daher in guter Näherung zu vernachlässigen. Hieraus folgt im nicht-resonanten Fall eine lineare Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Neutronenwellenlänge und eine reziproke Abhängigkeit der mittleren Neutronengeschwindigkeit v_n , weshalb diese auch als $1/v$ -Gesetz bekannt ist^[34].

Für die meisten Kerne liegt σ_a im Fall von thermischen Neutronen ($10 \text{ meV} < E < 1 \text{ eV}$) im ein- bis zweistelligen Barn-Bereich oder sogar darunter und es treten keine Resonanzen auf, wodurch der Einfluss von b'' in aller Regel vernachlässigt und die Streulänge als reale Größe angenommen werden kann, die in guter Näherung von der kinetischen Energie der gestreuten Neutronen unabhängig ist. Eine wichtige Rolle kommt dem Imaginärteil b'' jedoch im Resonanzfall zu, wenn es zu anomaler Streuung kommt^{[35]; [36]}. Die Größen b' und b'' verhalten sich dann stark dispersiv und verlaufen in einer Kramers-Kronig-Beziehung^[37]. Sie können hierbei verglichen mit nicht-resonanten Streulängen ungewöhnliche Werte annehmen, die mit Hilfe des Breit-Wigner-Formalismus^[38] beschrieben werden können. Im Fall einer (n, γ) -Resonanz kann die resonante Streulänge in Abhängigkeit von der energetischen Lage der Resonanz E_r , der Neutronenenergie E_n , der charakteristischen Breiten der Resonanz Γ_n und Γ_γ und der Potentialradius R dann wie folgt ausgedrückt werden^[31]:

$$b = R + \frac{\frac{\Gamma_n}{2k}}{E_n - E_r + i \frac{\Gamma_n + \Gamma_\gamma}{2}} \quad (11)$$

Wie eingangs bereits kurz erwähnt, werden in Ergänzung zur dominanten, durch die starke Kernkraft hervorgerufene Wechselwirkung eine Reihe weiterer sekundärer Effekte elektromagnetischer Natur wie z.B. die elektrische Polarisierbarkeit von Kern und Neutron oder die elektrische Elektron-Neutron-Wechselwirkung diskutiert, die zu der tatsächlichen Neutronenstreulänge eines Atoms beitragen und vereinfacht gesprochen darauf zurückzuführen sind, dass das Neutron kein Elementarteilchen ist, sondern eine Substruktur aufweist^[39]. Eine ausführliche Diskussion dieser Effekte und ihrer Bedeutung ist in einem Übersichtsartikel von V. F. Sears aus dem Jahr 1986 zu finden^[30]. Demnach spielen als sekundäre Effekte Schwinger- und Foldy-Wechselwirkungen, die elektrische Polarisierbarkeit des Neutrons, intrinsische elektromagnetische Effekte und das magnetische Kernmoment eine Rolle, die folgendermaßen zu bewerten sind: Die elektrische Polarisierbarkeit des Neutrons ist im Fall

thermischer Neutronen als konstant anzusehen und daher bereits implizit in den b_c -Bestimmungen enthalten, Schwinger-Wechselwirkungen werden lediglich für Neutronenenergien oberhalb von 1 eV relevant und das magnetische Kerndipolmoment betrifft die inkohärente Streuung b_i und ist in entsprechenden Bestimmungen ebenfalls intrinsisch enthalten. Somit sind für eine Korrektur experimentell zu bestimmender b_c -Werte lediglich die Foldy- sowie intrinsische elektrostatische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Diese bewirken zusammen eine Neutron-Elektron-Streuung, die einen Einfluss von ca. 1 - 3% auf die kohärente Neutronenstreulänge b_c hat, was ausgehend von experimentellen Bestimmungsgenauigkeiten von ca. 1 % relevant werden könnte. Die resultierende effektive kohärente Atom-Neutronenstreulänge $b_c(\vec{q})$ berechnet sich dabei in guter Näherung zu

$$b_c(\vec{q}) = b_c(0) - b_e \cdot Z \cdot [1 - f(\vec{q})] \quad (12)$$

Dabei beschreibt b_c die zuvor eingeführte kohärente Neutronenstreulänge aufgrund der starken Kernkraft, $b_e = -1,32(3) \cdot 10^{-3} \text{ fm}^{[40]}$ die Neutron-Elektron-Streulänge, Z die Kernladungszahl und $f(\vec{q})$ den Atomformfaktor, der aus der Röntgenbeugung bekannt ist^[41]. Die effektive Streulänge erhält dadurch eine geringe Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit.

Hiervon unabhängig ist die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment ungepaarter Elektronen und dem des Neutrons, die zur Aufklärung magnetischer Strukturen verwendet werden kann und im Fall nicht-geordneter Elektronenspins zur inkohärenten Streuung beiträgt. Ihr Streubeitrag liegt mitunter im selben Größenordnungsbereich, wie der Beitrag der starken Kernkraft.

2.2 Methoden zur Bestimmung der Neutronenstreulänge

Im Zuge der fortschreitenden Entwicklung und Verbreitung der Neutronenforschung in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden auch immer präzisere Methoden zur Bestimmung von Neutronenstreuängen entwickelt, um dem steigenden Bedarf genauerer, wie auch verlässlicherer Streuquerschnitte Rechnung zu tragen. Während Streulängen anfangs oft mit einfachen Transmissions- oder Beugungsexperimenten ermittelt wurden und die Unsicherheiten im Bereich von einigen Prozent lagen, erreichen später entwickelte optische Methoden wie Neutroneninterferometrie oder Schwerkraftrefraktometrie beeindruckende Genauigkeiten von 0,1 % und weniger^{[42]; [43]}.

Eine Auflistung aller gängigen Methoden zur Streulängenbestimmung ist in *Tabelle 1* gegeben. Auf die Funktionsweise einzelner, im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzten Methoden, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es sei auf die Erläuterungen in bestehenden Monographien^[31], Übersichtsartikeln^{[19]; [34]} und die in *Tabelle 1* angegebene Primärliteratur für bedeutende Methoden verwiesen.

Tabelle 1: Liste bekannter Methoden zu Streulängenbestimmung, der typischerweise erreichbaren Messgenauigkeit und Verweise auf erläuternde Primärliteratur. Die Liste basiert auf einer entsprechenden Tabelle in *Neutron Scattering – Fundamentals* (2013)^[31] Seite 483.

Methoden [Erläuternde Literatur]	Typische Messgenauigkeit	Bemerkung
Transmission ^[44]	0.1 %	Universell einsetzbar (z. B.) Gas, Flüssigkeit, Feststoff)
Bragg-Beugung	1 %	Polykristalline Proben, Einkristalle möglich
Dynamische Beugung	0,03 %	Große, sehr gute Einkristalle
Prismenrefraktion	0,03 %	Messung sehr kleiner Winkel
Schwerkraftrefraktion ^[42]	0,02 %	Große flüssige Proben notwendig
Christiansen-Filter ^[45]	0,1 %	Geeignet für kleine Proben
Interferometrie ^[46]	0,1 %	Genaue Kenntnis von eingestrahelter Wellenlänge und Probendimension notwendig
Kleinwinkelstreuung	1 %	Geeignet für kleine Proben
Totalreflexion	1 %	Für Proben mit ebenen Oberflächen
Pseudomagnetisch ^[47]	3 %	Für spin-abhängige Bestimmungen
Hoch-Energie-Experimente	3 %	Vor allem für H- und He-Isotope

Nicht immer sind jedoch alle Methoden für jedes chemische Element bzw. seine einzelnen Isotope geeignet, da sich unter anderem Probenerfordernisse durch das chemische Verhalten nicht erfüllen lassen oder das Absorptionsverhalten einzelner Isotope zu Problemen führt, so dass bei der Auswahl der Methode für eine zuverlässige Bestimmung auch andere Aspekte als die theoretisch zu erzielende Genauigkeit in Erwägung gezogen werden müssen.

Allgemein lässt sich sagen, dass Methoden höherer Präzision auch höhere Anforderungen in Bezug auf die Reinheit und Beschaffenheit der Proben oder die Kenntnis und Stabilität der Messbedingungen und weiterer Parameter erfordern. Als Beispiel sei die Schwerkraftrefraktometrie genannt, die zwar

beeindruckende Bestimmungsgenauigkeiten $< 0,05 \%$ erreichen kann^[42], jedoch die Verwendung von großen Flüssigkeitsspiegeln erfordert, die über einen langen Zeitraum frei von chemischem Verunreinigen wie Oberflächenoxidation gehalten werden müssen.

In vielen Fällen stellt sich auch die Frage, inwieweit hochpräzise Bestimmungen der Streulängen überhaupt sinnvoll sind, da z.B. Isotopenmischungen, wie die meisten natürlich vorkommenden Elemente in ihrer Zusammensetzung variieren können und auch ihre Bestimmung mit einer Unsicherheit behaftet ist. In der Folge kann es zu Ergebnissen kommen, die zwar hochpräzise sind, aber streng genommen nur für die angewendeten Messbedingungen akkurat sind und bei der weiteren Verwendung in anderen Experimenten dadurch falsche Genauigkeiten vortäuschen.

Eine Einschätzung, welche Bestimmungsmethoden in der Vergangenheit besonders häufig zum Einsatz gekommen sind, liefert eine Analyse der Streulängensammlung von Koester, Rauch und Seymann aus dem Jahr 1991^[19], in der nicht nur empfohlene Werte, sondern sämtliche den Autoren bekannte Bestimmungen von kohärenten Neutronenstreulängen von 1947 – 1990, inklusive der Bestimmungsmethode, gelistet werden.

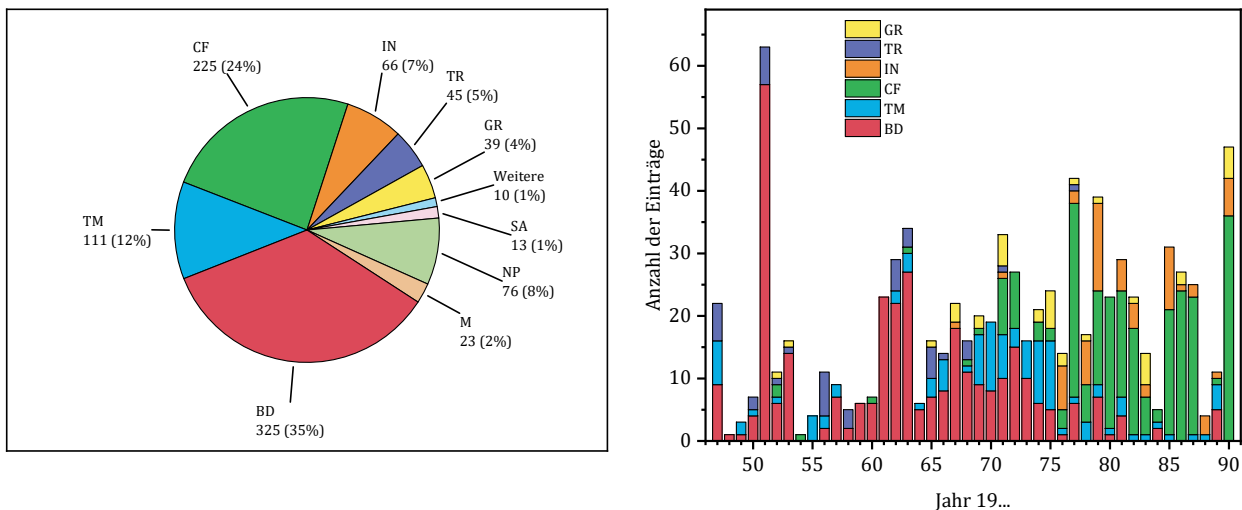


Abbildung 1 (links): Anteil der einzelnen Bestimmungsmethoden an den Einträgen in der Streulängensammlung von Koester et al. 1992^[19]. BD – Bragg-Beugung, TM – Transmission, CF – Christiansen-Filter, IN – Interferometrie, TR – Totalreflexion, GR – Schwerkraft-Refraktometrie, SA – Kleinwinkelstreuung, NP – Polarisierte Neutronen, M – Kombination mehrerer Methoden.

Abbildung 2 (rechts): Summe der einzelnen Einträge in der Streulängensammlung von Koester et al. 1992^[19] aufgetragen gegen das Veröffentlichungsjahr der dort referenzierten Publikationen und aufgeschlüsselt nach der angegebenen Bestimmungsmethode. Berücksichtigt wurden nur die populärsten Methoden BD – Bragg-Beugung, TM – Transmission, CF – Christiansen-Filter, IN – Interferometrie, TR – Totalreflexion, GR – Schwerkraft-Refraktometrie.

Abbildung 1 zeigt den Anteil der einzelnen Methoden an den etwa 959 dort gelisteten Einträgen, bei denen für 325 Bragg-Beugung (BD), für 225 die Christiansen-Filtertechnik (CF) und für 111 Transmissionsmethoden (TM) benutzt wurden; sie machen somit rund 71 % der Bestimmungen aus. Weitere häufig genutzten Methoden sind die Hochpräzisionsmethoden Interferometrie (IN) und die Schwerkraftrefraktometrie mit 66 bzw. 39 Einträgen, sowie die Totalreflexion mit 45 Erwähnungen. Nur vereinzelt genutzt wurden trotz teils hoher erreichbarer Präzision dynamische Beugung (DD),

Refraktion mit Prismen (PR) und Hochenergiemethoden (HE), was vermutlich an den teils hohen Ansprüchen an die Beschaffenheit der Proben liegt, da z. B. für die dynamische Beugung sehr gute, große Einkristalle benötigt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Methoden daher in *Abbildung 1* unter „Weitere“ zusammengefasst worden. Weiterhin ist für 23 Streulängenbestimmungen angegeben, dass diese auf Basis mehrerer Methoden (M) durchgeführt wurden und weitere 76 Einträge, bei denen es sich um spin-abhängige Streulängen b_+ und b_- handelt, wurden mit Hilfe spin-polarisierter Neutronen (NP) erhalten.

Trägt man die Einträge je Methode im zeitlichen Verlauf wie in *Abbildung 2* auf, ist gut zu erkennen, dass zunächst vergleichsweise einfache, verfügbare und universell einsetzbare Methoden wie Bragg-Beugung, Transmissionsmessungen und Totalreflexion eingesetzt wurden, um ein solides Grundwissen über die Neutronenstreulängen der Elemente und einiger ihrer wichtigen Isotope zu erhalten. In diesem Rahmen erwähnenswert ist eine Arbeit von C. G. Shull und E. O. Wollan aus dem Jahr 1951^[48], in der die Streulängen von ca. 60 Isotopen und natürlichen Isotopenmischungen bestimmt wurden. Im Zuge der fortschreitenden technischen Entwicklung setzten sich dann in den 1970er-Jahren zunehmend die präziseren optischen Methoden wie die Christiansen-Filtertechnik, Interferometrie und Schwerkraftrefraktometrie durch, mit denen dann viele der bereits bekannten Neutronenstreulängen neu bestimmt wurden, um den höheren Anforderungen an die Genauigkeit der Kenntnis von Wechselwirkungsquerschnitten Rechnung zu tragen. In besonderem Maße hierzu beigetragen haben L. Koester und Mitarbeiter, die mit Hilfe der Christiansen-Filter-Technik und Teils auch Schwerkraftrefraktometrie am FRM in Garching zahlreiche Neubestimmungen der zuvor mit Bragg-Beugung oder Transmission bestimmten Werte durchgeführt haben^[19].

Dank dieser Entwicklungen sind die Streulängen vieler Elemente, wie z. B. $b_c(\text{natC}) = 6,6484(13)$, $b_c(\text{natCl}) = 9,5792(8)$ fm oder $b_c(^{209}\text{natBi}) = 8,532(2)$ fm, und ihrer Isotope heutzutage in beindruckender Genauigkeit im Bereich von 10^{-4} bekannt^{[49][42]}, die zudem durch physikalisch verschiedene Methoden erreicht werden kann, was zum einen eine wechselseitige Überprüfung der Integrität der Ergebnisse erlaubt und zum anderen die Überprüfung weiterer physikalischer Größen und Wechselwirkungen. So wurde z.B. im Jahr 2020 durch W. M. Snow et al.^[50] anhand der Analyse präziser Streulängendaten aus Schwerkraftrefraktometrie und Interferometrie eine Modifikation des Newton'schen Gravitationsgesetzes auf kurzen Skalen durch Yukawa-Wechselwirkungen^[51] untersucht.

Insbesondere die Weiterentwicklung und Verbesserung interferometrischen Methoden ist weiterhin ein aktuelles Forschungsgebiet mit dem Ziel weitere Genauigkeitssteigerungen bis in den Bereich von 10^{-6} und weniger zu erreichen^{[52]; [53]; [54]; [55]}.

2.3 Kohärente Streulängen im Überblick.

Mithilfe der zuvor genannten Methoden konnten schließlich im Laufe des 20. Jahrhunderts, angefangen mit Arbeiten von Enrico Fermi^[3], die kohärenten Neutronenstreulängen sämtlicher stabiler Elemente, d. h. ihrer natürlich vorkommenden Isotopenmischungen, sowie vieler ihrer einzelnen Isotope durch verschiedenste Wissenschaftler und Arbeitsgruppen bestimmt und überprüft werden. Diese Ergebnisse wurden gegen Ende des Jahrtausends, in den 1990er Jahren, in einer Reihe von Tabellenwerken zusammengefasst, von die bereits erwähnte Tabelle von Koester, Rauch, und Seymann aus dem Jahr 1991^[19], sowie jene von Sears aus dem Jahr 1992^[18] wohl die bekanntesten sind und bis heute als Standardwerke herangezogen werden. Beide Werke decken, soweit die Streulängen bekannt sind, das gesamte Periodensystem ab. Zu beachten ist, dass bei Sears pro Nuklid nur ein empfohlener Wert gegeben wird, während in der Tabelle von Koester et al. Ergebnisse verschiedener Arbeiten dargestellt werden. Auf Webseiten bekannter wissenschaftlicher Institute^{[22]; [23]} und einigen Monographien^{[31]; [56]}, die sich mit Neutronenstreuung beschäftigen, sind ebenfalls Tabellen zu finden, die jedoch meist mit einem der zuvor genannten Werke von Koester oder Sears übereinstimmen.

Ein weiteres umfassendes Tabellenwerk neueren Datums zu Neutronenwirkungsquerschnitten und Resonanzparametern, das auch kohärente Streulängen enthält, ist der *Atlas of Neutron Resonances* von S. F. Mughabghab aus dem Jahr 2018^[20]. Die *Tabelle 2A* zeigt die dort zu findenden Werte für die kohärenten Streulängen der Elemente und ihrer einzelnen Isotope, geordnet in Form des Periodensystems der Elemente, wobei jedes Element-Feld folgende Angaben enthält:

- In der ersten Reihe das Element-Symbol, dahinter folgend die gegebene kohärente Streulänge der natürlichen Isotopenmischung des Elements in Einheiten von fm und sowie die angegebene Unsicherheit in Einheiten von fm.
- In den folgenden Reihen die natürlich vorkommenden Isotope mit Massenzahl, Anteil an der natürlichen Mischung in %, der gegebenen kohärenten Streulänge in fm.
- In der letzten Reihe dann die Summe der Isotopenanteile, die stets 100% betragen sollte; die aus den Streulängen der einzelnen Isotope und ihrer Anteile berechnete Streulänge der Isotopenmischung und schließlich deren relative Abweichung von ihrem tatsächlich gemessenen Wert.
- k. A. bedeutet, dass keine Angabe für das jeweilige Nuklid vorhanden ist, eine kursive Massenzahl, dass das betreffende Element oder Nuklid radioaktiv ist.

Eine signifikante¹ Abweichung der berechneten von der gemessenen Streulänge eines Elementes, kann zum einen darauf hindeuten, dass die Streulängen einzelner Isotope nicht akkurat bestimmt wurden oder aber das die tatsächliche Isotopenzusammensetzung der scheinbaren nat-Probe nicht der nominellen entsprochen hat. Ein Phänomen, das z. B. von Lithium bekannt ist, dessen absorbierendes Isotop ⁶Li für die Kernwaffenindustrie interessant ist und daher zum Teil entnommen wurde^{[57]; [58]}. Solche Abweichungen sind neben offensichtlich fehlenden Werten daher ein möglicher Anhaltspunkt, die betreffenden Elemente und ihre Isotope erneut zu überprüfen.

¹ Sprachlicher Hinweis: Das Wort „signifikant“ bezieht sich in dieser Arbeit ausschließlich auf die quantitative Aussage „außerhalb der angebenen, einfachen statistischen Unsicherheit zweier oder mehrerer Werte“. Es wird nicht in der qualitativen Bedeutung „wesentlich, erheblich oder deutlich“ verwendet.

Tabelle 2 A - C: Kohärente Streulängen $b_c(j)$ und zugehörige Standardunsicherheiten der Elemente und ihrer natürlich vorkommenden Isotope mit deren Anteilen nach S. F. Mughabghab 2018^[20] (Tabelle A, oben) und V. F. Sears 1992^[18] (Tabelle B, mitte). Tabelle C, unten zeigt die absoluten Abweichungen der Tabellen A und B. Für nähere Erläuterungen der einzelnen Kacheln siehe Fließtext.

H 1 99,989 -3,7409 0,0011 2 0,0115 6,672 0,007 Σ 100 -3,74 0,0%		Be 9 2,22 0,1 9 10 7,78 0,03 Reinelement		Na 23 3,59 0,005 Reinelement		Mg 24 78,99 5,67 0,03 25 10,00 3,64 0,14 26 11,01 4,91 0,15 Σ 100 5,38 0,1%		K 39 93,26 3,79 0,02 40 0,0117 k.A. 41 6,73 2,69 0,08 42 2,086 1,48 0,06 44 0,004 -6,2 0,4 46 0,187 0,36 0,9 48 0,100 4,66 5,2% Σ 100 3,72 0,2%		Ca 40 96,941 4,75 0,05 42 0,647 3,36 0,10 43 0,135 1,56 0,09 44 2,086 1,48 0,06 46 0,004 -6,2 0,4 48 0,187 0,36 0,9 50 1,000 4,66 5,2% Σ 100 5,38 0,1%		Sc 45 12,24 0,13 Reinelement		Ti 46 8,0 4,72 0,05 47 7,3 3,53 0,07 48 73,8 -5,86 0,02 49 5,5 0,98 0,05 50 5,4 5,88 0,10 Σ 100 -3,3 1,6%		V 50 0,25 7,6 k.A. 51 99,75 -0,42 0,19 Reinelement		Cr 50 4,345 -4,50 0,05 52 83,789 4,914 0,015 53 9,501 -4,20 0,03 54 2,365 4,55 0,10 Reinelement		Mn 55 -3,750 0,018 Reinelement		Fe 54 5,8 4,20 0,01 56 91,72 10,1 0,2 57 2,2 2,3 0,1 58 2,28 12,4 6,0 Reinelement	
---	--	--	--	---	--	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	--	--	---	--	---	--	---	--

Rb 85 72,168 7,08 0,02 87 27,835 7,27 0,12 Reinelement		Sr 84 0,56 k.A. 86 9,86 5,68 0,05 87 7,00 7,41 0,07 88 82,58 7,16 0,06 Reinelement		Y 89 7,25 0,05 Reinelement		Zr 90 51,45 6,5 0,1 91 11,22 8,8 0,01 92 17,15 7,5 0,2 94 17,38 8,3 0,2 96 2,8 5,5 0,1 Σ 100 -3,3 1,6%		Nb 93 7,854 0,08 Reinelement		Mo 92 14,84 6,92 0,08 94 9,25 6,82 0,07 95 15,92 6,93 0,06 96 16,68 6,22 0,06 97 9,55 7,26 0,08 98 24,13 6,68 0,07 100 9,63 6,75 0,07 Reinelement		Tc radioaktiv 99 6,8 0,3 Reinelement		Ru 96 5,52 k.A. 98 1,88 k.A. 99 12,7 6,23 0,30 100 12,6 k.A. 101 1,7 6,9 0,27 102 31,6 8,5 0,3 104 18,7 k.A. Reinelement	
--	--	--	--	---	--	---	--	---	--	--	--	--	--	---	--

Ce 133 5,42 0,02 Reinelement		La 130 0,106 -3,6 0,6 132 0,101 7,8 0,3 134 2,417 5,7 0,01 135 6,592 4,66 0,10 136 7,854 4,90 0,08 137 11,23 6,82 0,10 138 71,7 4,83 0,08 Σ 100 5,06 4,3%		Pr 131 0,162 10,9 1,1 132 5,206 6,61 0,18 133 18,606 -0,59 0,3 134 27,297 5,9 0,2 135 18,629 7,35 0,22 136 35,1 13,2 0,3 Σ 100 7,2 9,9%		Nd 141 8,24 0,04 138 0,09 k.A. 139 99,91 8,24 0,04 Reinelement		Sm 136 0,19 k.A. 138 0,25 k.A. 140 88,48 4,81 0,09 142 11,08 4,72 0,09 Reinelement		Eu 141 4,58 0,05 Reinelement		Gd 142 27,13 7,7 0,3 143 12,18 17 1 144 23,8 2,8 0,3 145 8,3 8,6 0,4 146 17,19 8,7 0,2 148 5,76 5,8 0,4 150 5,64 5,28 0,20 Σ 100 7,67 6,7%		Pm radioaktiv 147 12,6 0,4 Reinelement		Pu 144 3,07 4,63 0,04 147 14,99 6,1 0,6 148 11,24 5,9 0,4 149 13,82 17,84 0,28 150 7,38 12,1 2,9 152 26,75 -5,0 1,6 154 22,75 9,25 1,0 Σ 100 5,85 100,0%		Am 151 47,8 k.A. 153 52,2 8,22 0,12 Reinelement	
---	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	--	---	--

H 1 0,01 2 99,99		Be 9 0,01 0,01 10 99,99		Na 23 0,04 0,02 Reinelement		Mg 24 0,01 25 0,02 26 99,97		K 39 0,05 40 3 41 96,95		Ca 40 0,20 0,01 42 0,05 0,03 43 3,12 44 0,06 46 9,80 0,20 48 0,03		Sc 45 0,05 0,02 Reinelement		Ti 46 0,20 0,07 0,01 47 0,10 0,10 0,05 48 0,22 49 0,10 0,06 50 0,20 0,30 0,02		V 50 0,03 0,01 51 0,02 0,19		Cr 50 0,02 52 0,01 0,01 53 54		Mn 55 0,10 0,01 56 0,02 0,16 0,17 57 0,2 2,60 1,00 58 0,02		Fe 54 0,10 0,01 56 0,02 k.A. 57 0,02 k.A. 58 0,02 6,23 0,30 59 10,0 60 6,90 0,27 62 8,58 0,38 64 k.A.	
-------------------------------	--	--------------------------------------	--	--	--	---	--	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--

Eine gute Übereinstimmung bedeutet andererseits jedoch nicht zwingend, dass alle bestimmten Werte korrekt sind, da zum einen besonders bei Elementen mit nur zwei Isotopen zu einer zufälligen Übereinstimmung kommen kann, falls einer der Werte gerade zu hoch und einer zu niedrig ist, und zum anderen wurden in einigen Fällen die natürlichen Mischungen in die Bestimmung miteinbezogen um einzelne Isotope zu ersetzen, wie z. B. im Fall von Ytterbium^[59].

Die darunter liegende *Tabelle 2B* zeigt in identischer Darstellung die Werte aus der Tabellenübersicht von Sears aus dem Jahr 1992^[18]. Die *Tabelle 2C* stellt die absoluten Differenzen der jeweiligen Werte dar, sofern sie größer als 0,01 fm sind, andernfalls ist kein Eintrag vorhanden. Rot unterlegte Felder zeigen Werte an, die nicht bestimmt und bei Mughabghab fehlen, bei Sears jedoch durch grob abgeschätzte Zahlen gegeben sind, blaue unterlegte Felder zeigen hingegen einen neuen Eintrag, der auf einer experimentellen Bestimmung beruht.

Schaut man sich die *Tabelle 2A* mit den Werten nach Mughabghab genauer an, fallen zunächst einige fehlende Einträge ins Auge; vor allem bei den Isotopen von Krypton und Xenon, sowie einigen Isotopen der Elemente Quecksilber, Palladium und Ruthenium. Vereinzelt finden sich zudem weitere Nuklide ohne Eintrag, wie ⁸⁴Sr, ⁴⁰K, ^{180m}Ta, ¹⁸⁰W, ¹¹²Sn, ¹⁸⁴Os, ¹²⁰Te, ¹³⁸La, ¹³⁶Ce oder ¹⁵⁶Dy. Hierbei handelt es sich um Nuklide sehr geringer natürlicher Häufigkeit von meist unter einem 1 %, die vermutlich aufgrund ihrer praktischen Unbedeutsamkeit oder schlicht wegen ihrer hohen Beschaffungskosten in angereicherter Form nicht eingehend untersucht wurden. Die b_c -Werte für einige weitere Nuklide wie z. B. ¹¹³Cd oder ¹⁵⁵Gd sind als komplexe Zahlen angegeben, da diese Isotope Resonanzen im thermischen Energiebereich haben; ihre effektiven Streulängen sind somit stark energieabhängig und müssen individuell betrachtet und gesondert untersucht werden.

Auf allgemeine Diskussionen einzelner Einträge und deren Güte soll an dieser Stelle verzichtet werden, es sei auf die Diskussionen im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Nukliden und Elementen in *Kapitel 5* verwiesen. Betrachtet werden soll hingegen noch einmal kurz die allgemeine Größenverteilung der Neutronenstreulängen.

Hierzu sind in *Abbildung 3* die zuvor besprochenen b_c -Werte nach Mughabghab gegen die Massenzahl der jeweiligen Nuklide aufgetragen. Es ist zum einen zu erkennen, dass die große Mehrheit der bekannten Werte zwischen etwa 1 - 10 fm liegt und, nach der gegebenen Definition, ein positives Vorzeichen ausweist und zum anderen, dass es keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der Massenzahl oder Kernladungszahl des Nuklids und seiner kohärenten Streulänge zu geben scheint. Lediglich im Mittel deutet sich ein Trend zu höheren Werten mit steigender Massenzahl an. Dies steht in starkem Kontrast zu dem bekannten Anstieg des Streuvermögens mit der Kernladungszahl Z im Röntgenfall.

Dieser Sachverhalt ist jedoch nicht verwunderlich, da die Röntgenstreuung auf der gut verstandenen Thomsen-Streuung beruht und in guter Näherung nur die Streukraft einzelner Elektronen aufsummiert wird. Im Neutronenfall besitzt hingegen gerade jedes Nuklid als eigenständiges Teilchen seinen eigenen charakteristischen Wirkungsquerschnitt. Dessen physikalische Natur ist wie eingangs erwähnt theoretisch bislang nicht zu erfassen und kann daher auch nicht mit bekannten Kern-Eigenschaften analytisch verknüpft werden. Es existieren jedoch Versuche, diese Zusammenhänge auf empirischen Wege zu beschreiben^[60].

Teilt man die rund 280 verbleibenden vollständigen, realen Einträge für die ersten 82 Elemente und ihre Isotope in Bezug auf ihre gegebenen relativen Unsicherheiten ein, ergibt sich, dass knapp die Hälfte, etwa 45 %, sehr geringe Unsicherheiten von unter 1 % aufweisen, ein gutes Viertel, ca. 26 %, geringe Unsicherheiten von 1 - 2 % und ca. 29 % der Werte Unsicherheiten von 2% und mehr. Letztere könnten je nach Verwendung des betreffenden Nuklides interessant für eine Neubestimmung sein.

Vergleicht man den wohlbekannten totalen Querschnitt der Thomsen-Streuung, der auf dem klassischen Elektronenradius $r_e \approx 2,818 \text{ fm}^{[61]}$ beruht,

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \approx 0,6652 \text{ barn} \quad (13)$$

mit den üblichen Neutronen Streuquerschnitten von einigen Barn, die sich aus den zuvor vorgestellten Streulängen von 1 - 10 fm ergeben, wird schnell klar, dass selbst leichte Elemente Röntgenphotonen in höherem Maße streuen als die allermeisten Kerne Neutronen. Dies sollte bei Erwägungen zur Wahl der Strahlungsquelle im Fall von Strukturuntersuchungen berücksichtigt werden

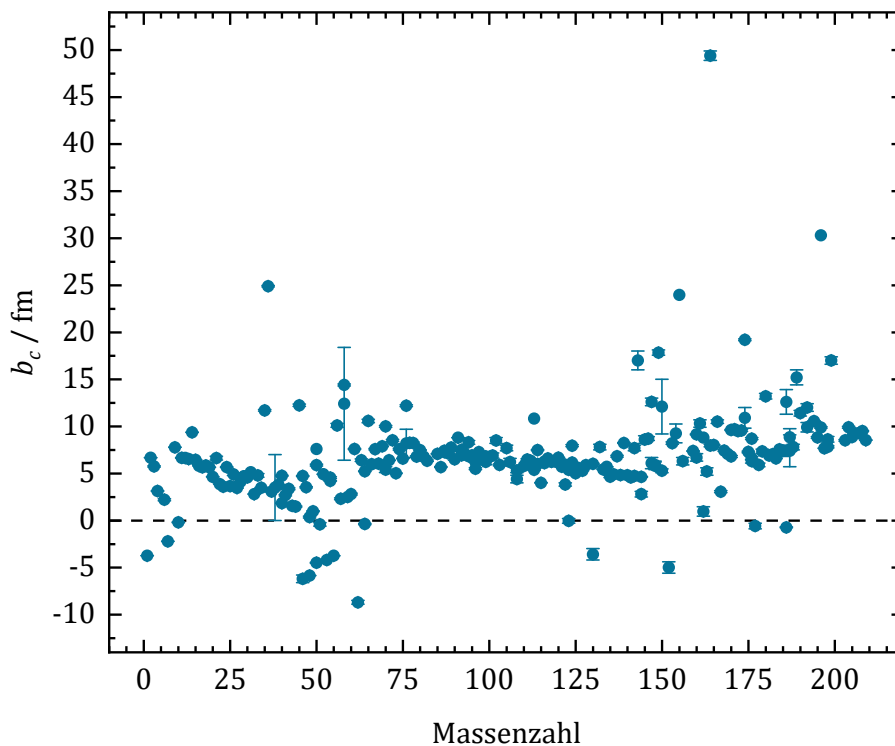


Abbildung 3: Kohärente Neutronenstreuungen der einzelnen Nuklide nach S. F. Mughabghab^[20] aufgetragen gegen ihre nominelle Masse. Zu erkennen ist, dass die meisten b_c -Werte ein positives Vorzeichen haben zwischen 1 und 10 fm liegen.

Schaut man sich nun die *Tabelle 2A und 2B* in einem ersten Vergleich an, mag man davon ausgehen, dass trotz fortschreitender Entwicklung im Bereich der Neutronenforschung, keine neuen Erkenntnisse im Bereich der Streulängenbestimmung gewonnen wurden. So fehlen immer noch viele Streulängen der Edelgasnuklide und die teils lediglich abgeschätzten Werte einiger Lanthanoide weisen weiterhin eklatante Unsicherheiten auf.

Tatsächlich ist es mit dem Millenniumswechsel vergleichsweise ruhig geworden im Bereich der Streulängenbestimmung, vermutlich zum einen, da führende Wissenschaftler in diesem Bereich wie Lothar Koester oder Helmut Rauch aus dem aktiven Wissenschaftsbetrieb ausgeschieden sind und zum anderen, da die Streulängen aller „praktisch relevanten“ Elemente und Nuklide mit hinreichender Genauigkeit bekannt schienen.

Eine quantitative Betrachtung mit Hilfe der *Differenz-Tabelle 2C* zeigt jedoch, dass durchaus einige Neubestimmungen durchgeführt wurden, wobei zu beachten ist, dass abweichende Werte auch auf die Verwendung unterschiedlicher, aber trotzdem älterer Primärliteratur zurückzuführen sein können. So unterscheiden sich auch die empfohlenen Werte in den Tabellen und Koester et. und Sears in einigen Fällen, obwohl die Datenlage aus zeitlicher Sicht für beide Autoren nahezu identisch gewesen ist.

Unter diesen neueren Arbeiten, deren Ergebnisse teils noch nicht in Tabellenwerke, wie jenes von S. F. Mughabghab übernommen wurden, befinden sich sowohl solche, die darauf abzielen, vermeintlich bekannte Streulängen zu überprüfen als auch solche, die versuchen bekannte Lücken zu schließen. Scheinbar lange Zeit unbekannt waren z. B. die kohärenten Streulängen der beiden natürlich vorkommenden Iridiumisotope ^{191}Ir und ^{193}Ir . Sie konnten 2018 durch Hannon et. al.^[24] erstmals, unter Verwendung von Bragg-Beugung und anschließender PDF-Analyse zu $b_c(^{191}\text{Ir}) = 9,71(18)$ fm $b_c(^{193}\text{Ir}) = 12,1(9)$ fm bestimmt werden. H. Fischer et al. korrigierten wiederum in den Jahren 2008 und 2012 die kohärenten Neutronenstreulängen der für die Lebenswissenschaften wichtigen Isotope ^{13}C , ^{17}O und ^{18}O mit Hilfe von präzisen interferometrischen Messungen von $b_c(^{13}\text{C}) = 6,19(9)$ zu $6,542(3)$ fm^[25], $b_c(^{17}\text{O}) = 5,6(5)$ zu $5,867(4)$ und $b_c(^{18}\text{O}) = 5,84(7)$ zu $6,009(5)$ fm^[26].

Immer wieder finden sich neben diesen gezielten Untersuchungen auch Arbeiten, in denen anhand unstimmgiger Ergebnisse aus Neutronenexperimenten Korrekturen für tabellierte Werte einzelner Streulängen vorgeschlagen werden. So schlugen H. Kohlmann et al.^[27] 2016 auf Grundlage von Beugungsexperimenten vor, die Streulängen der für die Substitution der hochabsorbierenden Elemente Samarium und Europium wichtigen Isotope ^{154}Sm und ^{153}Eu auf $b_c(^{154}\text{Sm}) = 8,97(6)$ fm bzw. $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,85(3)$ fm zu korrigieren, als Konsequenz aus einem verfeinerten, aber chemisch nicht begründeten Mangel an Oxidionen in den jeweiligen Oxiden. Bereits 2011 empfahlen, aus ähnlichen Überlegungen heraus, B. J. Kennedy et al.^[28] für $b_c(^{154}\text{Sm})$ einen Wert von $8,62(1)$ fm. Ebenfalls im Rahmen struktureller Untersuchungen, in diesem Fall von Lösungen, wurde eine Korrektur der Streulänge des Isotopes ^{41}K von $b_c(^{41}\text{K}) = 2,69$ fm auf $2,40$ fm von Mason et al.^[29] im Jahr 2019 vorgeschlagen. Die neue Streulänge wurde mit Hilfe von Bragg-Pulverbeugung bestimmt und konnte den Kontrast in dem durchgeführten Isotopensubstitutionsexperiment signifikant verbessern. In den letztgenannten Fällen „zufälliger“ Streulängenkorrekturen kann eine systematische Überprüfung angebracht sein.

Dies sind nur einige der Beispiele, die zeigen, dass die Bestimmung von kohärenten Neutronenstreu­längen weiterhin ein aktives Forschungsgebiet darstellt, das zusammenfassend folgenden Problemstellungen unterliegt.

- Bestimmung weiterhin unbekannter Neutronenstreu­längen wie z. B. die der Argon- und Krypton-Isotope, aber auch einiger Seltenerd- und Übergangsmetallnuklide.
- Überprüfung der Neutronenstreu­längen von Elementen und ihren Isotopen, bei denen der aus den Streulängen der Isotopen berechnete Wert signifikant von dem des Elements, d. h., der natürlichen Isotopenmischung, abweicht.
- Systematische Überprüfung von (neuen) Werten, die aufgrund von Unstimmigkeiten in Neutronenexperimenten vorgeschlagen wurden.
- Steigerung der Präzision von bereits bekannten Werten mit dem Ziel die Aussagekraft zukünftige Neutronenexperimente zu verbessern.

Die vorliegende Arbeit soll hierzu einen Beitrag leisten, indem eine Reihe von Nukliden in unterschiedlichen chemischen Verbindungen mit Hilfe von Bragg-Pulverbeugung systematisch untersucht werden, wie in *Abschnitt 2.4* näher erläutert werden wird. Ein besonderer Schwerpunkt wird dabei auf den Nukliden der Lanthanoide liegen, die für zahlreiches moderne Anwendung- und Funktionsmaterialien von entscheidender Bedeutung sind. Neutronen spielen hier bei der Untersuchung magnetischer Strukturen eine große Rolle, aber auch bei der Bestimmung von Sauerstoffdefekten in Supraleitern. Problematisch sind dabei jedoch die hohen Absorptionsquerschnitte^[20], $\sigma_a^0(\text{natSm}) = 5670(100)$, $\sigma_a^0(\text{natEu}) = 4565(100)$ und $\sigma_a^0(\text{natGd}) = 48890(104)$ barn für thermische Neutronen der natürlichen Isotopenmischungen von häufig genutzten Elementen wie Samarium, Europium oder Gadolinium. Es wird daher in aller Regel auf niedrig-absorbierende Isotope ausgewichen, deren Streulängen dann gut bestimmt sein müssen, was bis heute nicht immer der Fall ist, wie aus *Tabelle 2A - C* hervorgeht. Darüber hinaus ergeben sich durch genaue Kenntnis weiterer Streulängen auch neue Möglichkeiten für Isotopensubstitutionsexperimente, da eine größere Zahl von Isotopen zur Verfügung steht, um Streukontraste zu variieren.

2.4 Streulängenbestimmung mittels Bragg-Pulverbeugung

Wie bereits am Ende des vorherigen Abschnitts erwähnt, sollen die Bestimmungen von kohärenten Neutronenstreulängen b_c vor allem auf Basis von Bragg-Beugung an polykristallinen Pulverproben durchgeführt werden. Dies mag nach den Ausführungen in *Abschnitt 2.2* zunächst etwas verwundern, wurde doch die Bragg-Beugung als b_c -Bestimmungsmethode bereits in den 1970er-Jahren durch präzisere Methoden wie die Christiansen-Filter-Technik oder Interferometrie fast vollständig verdrängt (vgl. *Abbildung 2*). Jenseits der Bestimmung von Streulängen blieb die Neutronendiffraktion jedoch eine der zentralen Methoden für strukturelle Untersuchungen von kristallinen Festkörpern, aber auch von amorphen Materialien oder Flüssigkeiten^[62], und wurde in Bezug auf Instrumentierung, Datenauswertung und Bestimmungsgenauigkeit in den letzten Jahrzehnten beständig weiterentwickelt, wobei mittlerweile relative Unsicherheiten der Ergebnisse von 1 % und weniger zu erreichen sind^{[27]; [63]; [64]}. Zwar erreicht die Bragg-Beugung damit immer noch nicht die herausragende Präzision von beispielsweise interferometrischen oder refraktometrischen Methoden, bietet aber unter anderem folgende Eigenschaften, die für die Auswahl ausschlaggebend waren:

- Bragg-Pulverbeugung ist eine etablierte Standardmethode, die auf verschiedenen Instrumenten an verschiedenen Quellen durchgeführt werden kann. Dadurch stehen auch zahlreiche Neutronenwellenlängen im thermischen Bereich zur Verfügung.
- Polykristalline Pulverproben lassen sich von nahezu allen chemischen Elementen in unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Kristallstrukturen herstellen. In der Folge können Nuklide auch in unterschiedlichen chemischen Matrices untersucht werden.
- Die Streulängenbestimmungen basieren auf der Analyse relativer Intensitätsverhältnisse, so dass fehleranfällige Absolutbestimmungen von Parametern, wie Intensität, Probendimensionen oder exakten Neutronenwellenlängen entfallen.
- Einzelne Messungen sind in der Regel im Zeitraum von einigen Minuten bis wenigen Stunden durchzuführen.

Die Vorteile, die daraus für diese Arbeit, aber auch das allgemeine Ziel akkurater Streulängenbestimmungen zu erwarten sind, sind unter anderem eine relativ hohe Verfügbarkeit von Strahlzeit, Möglichkeiten Proben verschiedener chemischer Zusammensetzung auf verschiedenen Geräten mit verschiedenen Neutronenwellenlängen zu messen und ein vergleichsweise geringer Anspruch an die physikalische Beschaffenheit von Proben und die Versuchsbedingungen. Diese Aspekte ermöglichen insgesamt eine relativ hohe Zahl redundanter oder teilredunder Messungen, wodurch es nicht nur möglich ist, die Bestimmung und Überprüfung einzelner Streulängen durchzuführen, sondern auch allgemein eine Evaluation der modernen Neutronenpulverbeugung als b_c -Bestimmungsmethode vorzunehmen, in dem zum Beispiel statistische Schwankungsbreiten, Korrelationen von Parametern und systematische Fehler durch Geräte systematisch untersucht werden.

Auf den folgenden Seiten soll nun die Funktionsweise der Bragg-Beugung an kristallinen Festkörpern und die daraus resultierende Möglichkeit kohärente Streulängen zu bestimmen näher erläutert werden.

Beschreibt man einen eintreffenden Neutronenstrahl durch eine ebene Welle ψ_i^2 mit Wellenvektor \vec{k} entlang \vec{z} ,

$$\psi_i = e^{i\vec{k}\vec{z}} \quad (14)$$

die sphärisch-symmetrisch und elastisch an einem punktförmigen Potential am Ort $\vec{0}$ gestreut wird, so lässt sich die gestreute Welle ψ_s als Kugelwelle entlang \vec{r} beschreiben, deren Amplitude entsprechend der Stärke des Potentials, also hier der gesuchten Neutronenstreuungslänge, modifiziert ist:

$$\psi_s = -\frac{b}{\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{z}} \quad (15)$$

Befinden mehrere dieser Streuzentren in einer periodisch-regelmäßigen räumlichen Anordnung, wie die Atomkerne im Fall von kristallinen Festkörpern, werden die so gestreuten Neutronenwellen immer gerade dann konstruktiv interferieren, wenn der Abstand äquivalenter Ebenen von Streuzentren und damit der Gangunterschied der Wellen ein Vielfaches der Wellenlänge λ darstellt. Dies tritt dann ein, wenn die Änderung des Wellenvektors \vec{q} einem Vektor des reziproken Kristallgitters \vec{G} entspricht, was auch als Laue-Bedingung bekannt ist.

$$\vec{G} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \vec{q} \quad (16)$$

Äquivalent hierzu im Realraum ist die bekannte Bragg-Bedingung. Die Beugung wird hier als Reflexion der einfallenden Strahlung an kristallografischen Ebenen interpretiert und Beugungsmaxima werden daher auch als Bragg-Reflexe bezeichnet.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin(\theta) \quad (17)$$

Hierbei bezeichnet n die Beugungsordnung und $d_{(hkl)}$ den Abstand der äquivalenten Ebenen einer Ebenenschar. Der Winkel θ wird als Glanzwinkel bezeichnet und ist genau der halbe Beugungswinkel 2θ . Bei einer Beugungsordnung von $n = 1$ entsprechen die Miller-Indizes (hkl) den Laue-Indizes hkl , die ein Vielfaches der üblicherweise teilerfremden Miller-Indizes darstellen^[65].

² Hinweis: Die indizierten Buchstaben „i“ und „s“ stehen hier für „incident“ und „scattered“; dieses indizierte „i“ ist nicht mit der imaginären Einheit i zu verwechseln.

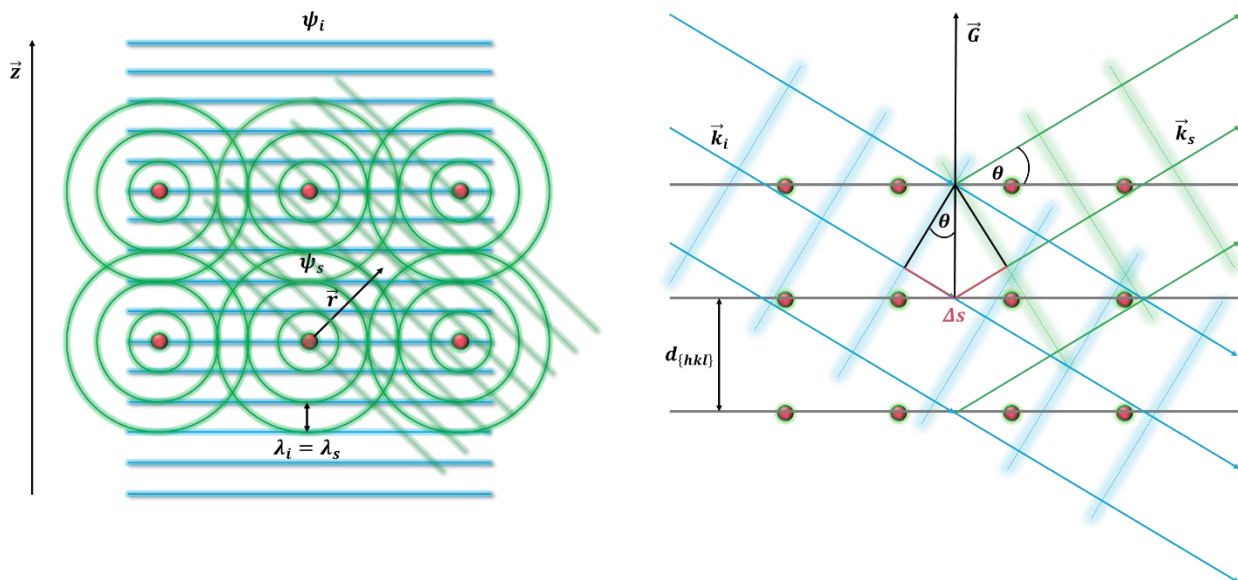


Abbildung 4 (links): Veranschaulichung des mikroskopischen Streuprozesses: In z-Richtung (Laborkoordinatensystem) einfallende Wellenfront ψ_i (blau), die an einzelnen Streuzentren (rot) isotrop und elastisch in r-Richtung (lokales Koordinatensystem) gestreut wird, gestreute Welle ψ_s (grün). Bei Erfüllung der Laue-Bedingung können die gestreuten Kugelwellen konstruktiv interferieren und eine neue Wellenfront erzeugen. Zu beachten: Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie werden möglichen Interferenzen zwischen einfallender Welle (blau) und gestreuten Wellen (grün), sowie die erneute Streuung bereits gestreuter Wellen an umliegenden Streuzentren vernachlässigt.

Abbildung 5 (rechts): Veranschaulichung der Bragg-Bedingung: Die Interferenz ist dann konstruktiv und führt zur Ausbildung einer neuen Wellenfront (grün), wenn der Gangunterschied Δs (rot) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die Beugung wirkt in diesem Bild wie eine Reflexion an einer Ebene, basiert jedoch physikalisch auf dem links gezeigten Prinzip. Die Wellenvektoren der einfallenden Wellenfront \vec{k}_i und der gestreuten Wellenfront \vec{k}_s und der reziproke Gittervektor \vec{G} , der senkrecht auch der betreffenden Ebenenschar steht, verdeutlichen den Zusammenhang zur Laue-Bedingung. (Vektoren nicht Maßstabgestreu)

Im Fall von einkristallinen Proben kommt es so zu Beugungsbildern in Form von diskreten Punktmustern, die je nach Orientierung des Kristalls im Strahl variieren und zusammen die Streulängendichteverteilung im reziproken Raum abbilden. Hierbei ist die integrale Intensität I_{hkl} dieser Bragg-Reflexe die einzige Messgröße in einem klassischen Beugungsexperiment, womit keine Phaseninformationen zu Verfügung stehen.

Eine Rückkehr in den Realraum wird durch Fourier-Transformation unter Einführung eines komplexen Strukturfaktors F_{hkl} ermöglicht. Er ist die Fourier-Transformierte des Streuvermögens. Im Fall von Neutronen also die Streulängendichte, und verknüpft, anschaulich gesprochen, die räumliche Anordnung der einzelnen Streuzentren mit ihrer individuellen Streukraft und definiert so die Amplitude der an einer Ebenenschar hkl gestreuten Welle. Da die Intensität einer Welle allgemein proportional zum Quadrat ihrer Amplitude ist, ist die zu messende Intensität eines Reflexes I_{hkl} folglich proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (18)$$

Dies gilt jedoch nur, wenn alle kohärent streuenden Kristalldomänen die gleiche Primärstrahlintensität erfahren und gebeugte Strahlen weder erneut gebeugt werden, noch mit dem Primärstrahl interferieren.

Man spricht dann unter Annahme dieser Vereinfachungen von der kinematischen Beugungstheorie. Sie gilt in hohem Maße für Mosaikkristalle^[65].

Im einfachen statischen Fall unter Vernachlässigung etwaiger Realstruktureffekte kann der Strukturfaktor F_{hkl} für kristalline Verbindungen folgendermaßen formuliert werden:

$$F_{hkl} = \sum_j b_c(j) \cdot SOF(j) \cdot e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (19)$$

Hierin ist $b_c(j)$ die kohärente Streulänge eines Nuklids j , x_j, y_j, z_j seine kristallografische Lage, $SOF(j)$ (= site occupation factor) die statistische Besetzung dieser Lage, hkl die Laue-Indizes der betreffenden Ebenenschar und i die imaginäre Einheit.

Anschaulich interpretiert ist der Strukturfaktor bzw. die Streuamplitude also bestimmt durch die Streukraft aller Nuklide auf einer Ebenenschar, modelliert durch ihre relative Lage zu dieser Ebenenschar. Damit ist ersichtlich, dass die für eine Strukturbestimmung relevante Information der Kern- bzw. Atompositionen vor allem in der Phase enthalten ist, die durch die Messung der bloßen Beugungsintensität verloren geht. Dies wird als Phasenproblem bezeichnet und die Rekonstruktion der Phasen als Strukturlösung, die hier nicht weiter thematisiert werden soll^[65]. Vielmehr soll der Strukturfaktor hier dazu dienen, bei bekannter Kristallstruktur die kohärenten Streulängen $b_c(j)$ aus den gemessenen Intensitäten zu extrahieren.

Aus den Proportionalitätsaussagen (s. Gleichung (18)) geht hervor, dass es strukturunabhängige Faktoren gibt, die die messbare Reflexintensität maßgeblich beeinflussen. Hierzu zählen evidenterweise die Primärstrahlintensität I_0 und die Menge der Probe, genauer gesagt die Anzahl der Elementarzelleinheiten, die sich im Anregungsbereich des Primärstrahls befinden. Um die fehleranfällige Absolut-Bestimmung solcher Größen zu vermeiden, erfolgt die Bestimmung zweckmäßigerweise aus den relativen Intensitäten mehrerer Bragg-Reflexe unterschiedlicher Laue-Indizes, indem die struktur- und winkelunabhängigen Faktoren in einen Skalenfaktor ausgelagert werden und nur die Intensitäten der Bragg-Reflexe zueinander durch die Wahl der Streulänge innerhalb des Strukturfaktors modelliert werden.

Damit dies gelingen kann, muss die Probenverbindung dann aus mindestens zwei verschiedenen Nukliden mit unterschiedlicher Streulänge auf zwei verschiedenen kristallografischen Lagen bestehen, was sich aus chemischer Sicht nur durch eine Verbindung mit mindestens zwei unterschiedlichen Elementen erreichen lässt. Andernfalls könnte die Streulänge als konstanter Faktor vor den Strukturfaktor ausgeklammert werden und wäre damit vollständig mit dem zuvor definierten Skalenfaktor korreliert. Eine wichtige Konsequenz hieraus ist, dass die Bestimmung eines Wertes immer ausgehend von einem oder mehreren bekannten erfolgt.

Schaut man sich die einzelnen Parameter in der Strukturfaktorgleichung (s. Gleichung (19)) unter dieser Maßgabe nun genauer an, kann man schlussfolgern, welche strukturellen Eigenschaften eine Verbindung haben sollte, um eine möglichst genaue Bestimmung einzelner b_c -Werte zu erreichen:

- Es sollten möglichst wenige verschiedene Nuklide j vorhanden sein, da jeder Werte der für $b_c(j)$ eingesetzt wird eine Unsicherheit mitbringt, d. h., in diesem Fall binäre Verbindungen.

- Die Verbindung sollte eine wohldefinierte Zusammensetzung besitzen, da der Besetzungsfaktor vollständig mit der zu bestimmenden Streulänge korreliert.
- Die kristallografischen Positionen x, y, z sollten durch die Symmetrie der Kristallstruktur festgelegt sein

In der Theorie sollten also Verbindungen, die in einfachen Strukturtypen wie NaCl-, CsCl- oder CaF₂-Typ kristallisieren, besonders gut geeignet sein, sofern ihre Stöchiometrie wohldefiniert ist.

Dies kann am Beispiel von NaF (NaCl-Typ) veranschaulicht werden: Setzt man die ¹⁹F-Nuklide auf die Lage $x, y, z = 0, 0, 0$, befinden sich die ²³Na-Nuklide auf der Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Die Stöchiometrie der Verbindung erlaubt uns $SO F(^{19}\text{F}) = SO F(^{23}\text{Na}) = 1$ zu setzen. Der Phasenfaktor (s. Gleichung (19)) nimmt den reellen Wert 1 an für die Lage $x, y, z = 0, 0, 0$ oder -1 für die Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, je nachdem, ob die Summe $h + k + l$ gerade oder ungerade ist. Reflexe, die von Ebenenscharen mit in Summe geraden Laue-Indizes hervorgerufen werden, werden also eine Intensität $I \propto |b_c(^{19}\text{F}) + b_c(^{23}\text{Na})|^2$ aufweisen und solche mit ungeraden $I \propto |b_c(^{19}\text{F}) - b_c(^{23}\text{Na})|^2$.

Neben speziellen Korrekturen, die im Einzelfall zu berücksichtigen sein können, müssen noch drei allgemeine Effekte berücksichtigt werden, die durch ihre Winkelabhängigkeit die relative Intensität der Reflexe zusätzlich beeinflussen:

- Im Fall einer realen Probe schwingen die Atomkerne, abhängig von der Temperatur, um Ihre Ruhelage, wodurch die tatsächliche Streudichte dort geringer ist. Die Streuamplitude ist daher zusätzlich um den sogenannten Debye-Waller-Faktor $B(\theta)$ erniedrigt^{[66]; [67]}, der in der Praxis neben der dynamischen thermischen Schwingung auch statistisch auftretende statische Abweichungen von der kristallografischen Lage x, y, z erfasst, da die erfasste Intensität ein zeitliches und räumliches Mittel abbildet.

$$B(\theta) = e^{\frac{-8\pi \cdot \overline{u^2} \cdot \sin^2(\theta)}{\lambda^2}} \quad (20)$$

Hierbei ist $\overline{u^2}$ die mittlere quadratische Auslenkung der Atomkerne. Es können anstelle eines globalen Debye-Waller-Faktors auch einzelne Faktoren für jede kristallografische Lage definiert werden, zudem ist die Berücksichtigung anisotroper Schwingungen möglich.

- Im Fall von zylindrischen Proben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für die Beugung genutzt wurden, ist die Absorption A abhängig vom spezifischen Absorptionskoeffizienten μ der Probe und ihrem Radius und ist umgekehrt proportional winkelabhängig zum Debye-Waller-Faktor. Sie kann daher in sehr guter Näherung durch diesen modelliert werden, wenn sein Absolutwert uninteressant ist. Das Neutronenabsorptionsvermögen der meisten Nuklide ist jedoch außerordentlich gering, weshalb die Absorption in der Regel vernachlässigt werden kann.
- Der Lorentz-Faktor $L(\theta)$ korrigiert die winkelabhängige Verweilzeit eines reziproken Gitterpunktes in Reflexstellung, er beträgt für die hier genutzte Debye-Scherrer Geometrie^[65]:

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2\theta \cos\theta} \quad (21)$$

Werden jetzt die winkelunabhängigen Komponenten in einem Skalenfaktor S zusammengefasst und die eben genannten winkelabhängigen Komponenten ergänzt ergibt sich die zu erwartende Intensität eines Reflexes hkl in guter Näherung zu:

$$I_{hkl} \approx S \cdot A(\theta) \cdot L(\theta) \cdot B(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (22)$$

Nicht berücksichtigt bleiben hierbei unter anderem spezifische geräteabhängige Einflussfaktoren und Extinktions-Korrekturen, da hier von reiner kinematischer Beugung ausgegangen werden soll.

Die bisher getroffenen Aussagen sind, bis auf einige Anmerkungen zur Debye-Scherrer-Geometrie, auch für die Beugung an Einkristallen gültig. Dort kann es jedoch aufgrund der größerer perfekter Kristalldomänen vermehrt zu dynamischen Beugungseffekten, wie Mehrfachstreuung oder Extinktion kommen, die die Gültigkeit der zuvor aufgestellten Annahmen über den Zusammenhang zwischen Strukturfaktor und gemessener Intensität einschränken. Daher, aber vor allem auch aufgrund ihrer erheblich einfacheren Verfügbarkeit für eine Vielzahl von chemischen Verbindungen, werden in dieser Arbeit die Bestimmungen mit polykristallinen Proben durchgeführt.

Solche Proben sind im Idealfall feinkristalline Proben mit Kristallitgrößen im Mikrometerbereich, wodurch sämtliche Kristallorientierungen statistisch verteilt zugleich in Reflexionsstellung vorliegen und so ein Beugungsbild in Form von diskreten Ringen entsteht, die auch als Debye-Scherrer-Ringe bezeichnet werden (s. *Abbildung 6*). Ein Ring an einem bestimmten Beugungswinkel 2θ repräsentiert dann alle Ebenenscharen, die durch ihren Abstand d die Bragg Bedingung unter gegebenem Winkel erfüllen, unabhängig von ihrer kristallografischen Richtung. Somit fallen die Intensitäten mehrerer Reflexe mit unterschiedlichen Laue-Indizes hkl aber gleichen Abständen d zusammen und es muss noch ein Flächenhäufigkeits- oder Multiplizitätsfaktor $H_{\{hkl\}}$ in Abhängigkeit des Kristallsystems in die Modellierung der Intensitäten miteinbezogen werden^[65].

$$I_{hkl} \propto A(\theta) \cdot L(\theta) \cdot H_{\{hkl\}} \cdot B(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (23)$$

Die Messung der gesuchten Intensitäten erfolgt typischerweise mit einem Zwei-Achsen-Neutronendiffraktometer mit monochromatischer Strahlung im thermischen Bereich³ mit Wellenlängen von etwa 300 – 30 pm, wie es in *Abbildung 7* schematisch gezeigt ist. Hierzu wird die Probe in ein geeignetes Probengefäß, in der Regel dünnwandige Vanadiumzylinder, überführt im Diffraktometer zentriert und für wenige Minuten bis einigen Stunden bestrahlt, wobei die gebeugte Strahlung in Abhängigkeit des Beugungswinkels detektiert wird. Zur Vermeidung von Streuung durch umgebene Luft oder zur Temperierung der Probe ist in der Regel möglich, die Probe in ein Vakuumgefäß, Kryostaten oder Ofen zu platzieren.

³ Es gibt unterschiedliche Definitionen von „dem thermischen Neutronenbereich“, teils auch mit weiteren Unterteilungen wie „epithermische Neutronen“ etc. Die ist im Rahmen dieser Arbeit jedoch unerheblich, gemeint ist ganz grob der Energiebereich von etwa 0,01 bis etwa 1 eV.

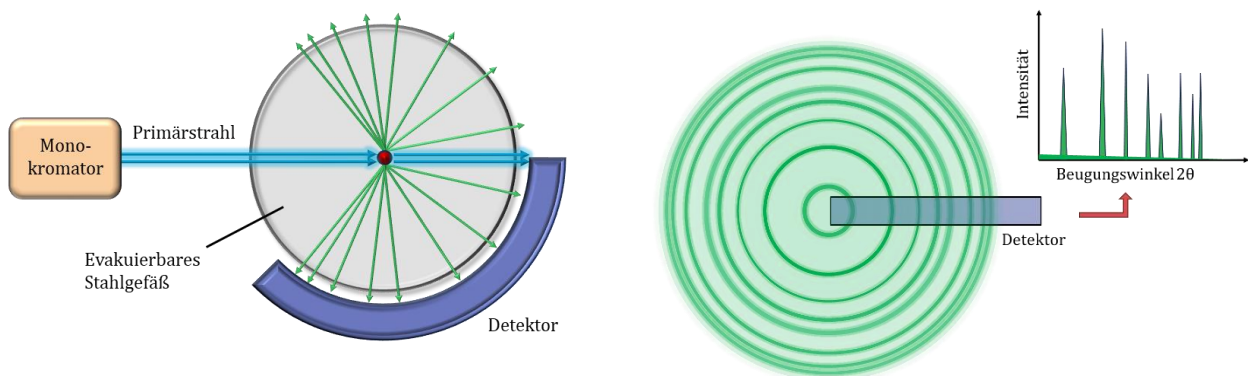


Abbildung 6 (links): Typischer Aufbau eines Zwei-Achsen-Neutronendiffraktometers, das mit monochromatischer Strahlung betrieben wird und einen bananen-förmigen Detektor besitzt, der die gebeugte Strahlung winkelabhängig detektiert. Die Probe (roter Punkt) wird im Zentrum montiert und kann zur Temperierung oder Schutz vor äußeren Einflüssen in einem Ofen, Kryostaten oder evakuierbarem Gefäß platziert sein (grau)

Abbildung 7 (rechts): Schematische Darstellung eines Beugungsdiagramms, wie es durch ein feinkristallines Pulver hervorgerufen wird. Der Detektor nimmt in der Regel nur einen schmalen Streifen der Debye-Scherrer-Ringe, der dann softwareseitig in ein zweidimensionales xy-Diagramm überführt wird. Da es immer auch zu inkohärenter Streuung kommt, liegen die Ringe auf einem diffusen Untergrund.

Um dann aus dem so erhaltenen Beugungsdiagramm auf die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe und schließlich auf die gesuchte kohärente Streulänge des zu untersuchenden Nuklids zu kommen, kann die Rietveld-Methode^{[68]; [69]} genutzt werden. Hierbei wird ausgehend von einem Strukturmodell, einer parametrisierten Profilfunktion (*s. in Abschnitt 4.4*) und den zuvor eingeführten Parametern zur Intensitätskorrektur ein Beugungsdiagramm simuliert, welches dann durch Verfeinerung, d. h. geringe Variation der Parameter, unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate, mit dem gemessenen Diffraktogramm in möglichst gute Übereinstimmung gebracht wird. Der durch inkohärente und diffuse Streuung, sowie Grundrauschen verursachte Untergrund wird in der Regel durch ein Polynom n -ten Grades modelliert und die simulierten Reflexintensitäten entsprechend addiert.

3 Chemische Synthese und Probenpräparation

Isotopenangereichertes Probenmaterial, wie es zur Untersuchung der Streulänge bestimmter Isotope eines Elementes erforderlich ist, ist aufwändig in der Herstellung und folglich mit hohen Kosten verbunden. Zudem gibt es nur wenige Anbieter und der eigentliche Anreicherungsprozess findet fast ausschließlich in der Russischen Föderation statt. Es sind daher aus Kostengründen oft nur geringe Mengen von einigen 10 – 100 mg verfügbar, was das Erreichen von guten Zählstatistiken auf vielen Neutronendiffraktometern erschwert. Werden keine speziellen chemischen Verbindungen der angereicherten Elemente bei den Herstellern angefragt, was die Kosten noch einmal erheblich steigern kann, wird das angereicherte Material in der Regel in elementarer oder oxidischer Form geliefert. Während monoelementare Verbindungen aufgrund fehlender Referenzkerne grundsätzlich ungeeignet zur relativen Streulängenbestimmung mittels Bragg-Beugung sind, können Oxide ebenfalls problematisch sein, wenn es sich wie im untersuchten Fall von $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ um monokline Verbindungen mit einer Vielzahl von freien kristallographischen Parametern handelt.

Eine Alternative zum Kauf neuen Materials bietet das Recyclen zuvor genutzter Verbindungen, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit mehrfach genutzt wurde, um die Zahl der verfügbaren angereicherten Nuklide zu erhöhen. Oft liegen die betreffenden Elemente auch hier in Verbindungen vor, die nicht optimal oder gar nicht für die Pulverdiffraktion genutzt werden können.

In beiden Fällen ist eine sorgfältige chemische Aufarbeitung von besonderer Bedeutung und nimmt daher einen wesentlichen Teil dieser Arbeit ein. Es wurden hier sowohl literaturbekannte Trenn- und Synthesetechniken verwendet, als auch neue Syntheserouten entwickelt, die in den folgenden Abschnitten für die einzelnen Verbindungen näher erläutert werden. Entscheidend ist beim chemischen Arbeiten mit isotopenangereichertem Material immer die Kombination aus hoher Ausbeute und guter Reinheit und alle Synthesen wurden zuvor mehrmals mit Material natürlicher Isotopenzusammensetzung durchgeführt.

Oxidations- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Edukte, Produkte und Zwischenprodukte wurden stets in einem mit Argon befüllten Handschuhkasten (*mBraun*, Garching, Deutschland) gehandhabt, in dem Wasser- und Sauerstoffgehalte auf einen Wert von > 1 pm der Argonatmosphäre reguliert wurden.

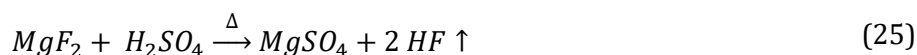
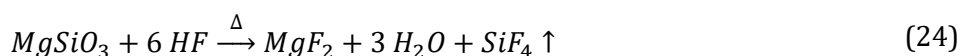
3.1 LiF

Lithium, besitzt mit ^6Li und ^7Li nur zwei natürlich vorkommende Isotope^[70]. Gemäß den in *Abschnitt 2.2* vorgestellten Prinzipien ist LiF mit seinem NaCl-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) eine ideale Verbindung für die Bestimmung der Neutronenstreulängen von Lithium und seinen Isotopen, zumal es sich bei Fluor um ein Reinelement handelt, dessen Streulänge mit $b_c(\text{nat}=^{19}\text{F}) = 5,654(10)$ fm^[71] gut bekannt ist. Es bildet zudem keine Hydrate die einen Ausschluss von Feuchtigkeit bei der Probenhandhabung, oder ein Glühen vor der Nutzung erfordern würden. Die für dieses Projekt verwendeten angereicherten polykristallinen Proben von ^6LiF und ^7LiF konnten direkt bei *SigmaAldrich* mit einer chemischen Reinheit von mehr als 99 % und einer Isotopenanreicherung von >95 % bzw. $>99,5$ % erworben werden und bedurften keiner weiteren Bearbeitung. Das genutzte $^{\text{nat}}\text{LiF}$ wurde von *Merck* bezogen, die chemische Reinheit ist mit p. a. >99 % angegeben. Die genaue Isotopenzusammensetzung aller drei Proben ist in *Abschnitt 5.2.1* gegeben. Die Proben wurden mittels

Röntgenpulverdiffraktometrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie (^6Li , ^7Li und ^{19}F) auf mögliche Fremdphasen hin untersucht, wobei keine Auffälligkeiten gefunden werden konnten.

3.2 MgO

^{25}Mg wurde durch Phil Salmon (*University of Bath*, UK) in Form eines Glases mit der chemischen Zusammensetzung MgSiO_3 zur Verfügung gestellt. Als geeignete Verbindung für die Untersuchung der Neutronenstreuungslänge wurde Magnesiumoxid MgO , welches im NaCl-Typ kristallisiert (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), ausgewählt. Hierzu wurde das Silicatglas in der Siedehitze mit wenigen Millilitern 48%-iger Flusssäure in einem PTFE-Becher versetzt und die resultierende Lösung eingedampft, der Rückstand mit einigen Millilitern konzentrierte Schwefelsäure versetzt und erneut eingedampft.



Das so erstandene Magnesiumsulfat wurde für 3 h Stunden bei 1200 °C in einem Keramiktiegel an Luft geglüht, um rein-weißes, phasenreines, feinkristallines MgO zu erhalten.



Die Umsetzung ist nahezu quantitativ. Das bei Erprobung der Synthese mit $^{\text{nat}}\text{MgSiO}_3$ -Glas gleichen Ursprungs erhaltene $^{\text{nat}}\text{MgO}$ wurde für die analoge Untersuchung der Neutronenstreuungslänge von $^{\text{nat}}\text{Mg}$ verwendet.

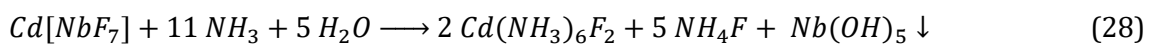
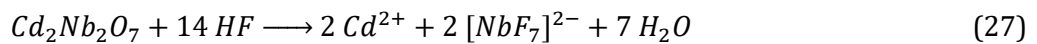
Angereicherte Proben von ^{24}MgO und ^{26}MgO konnten von Ulli Köster (*NPP Group, ILL, Grenoble, Frankreich*) und Ralf Röhlberger (*Helmholtz-Institut Jena, Deutschland*) ausgeliehen werden. Die Proben wurden unter dem Vorbehalt zur Verfügung gestellt, dass zunächst keine Modifikationen vorgenommen werden. Wie in dem aufgenommenen Neutronenpulverdiffraktogramm (*Abbildung 49*) zu erkennen ist, enthalten diese Proben neben MgO auch $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Diese Nebenphase beeinträchtigt aufgrund ihres ^1H -Gehaltes die Datenqualität, verhindert eine Bestimmung jedoch nicht grundsätzlich. Wie in *Abschnitt 5.2.2* erläutert werden wird, konnten die Daten jedoch aus einem anderen Grund nicht in sinnvoller Weise verwendet werden.

3.3 CdF₂

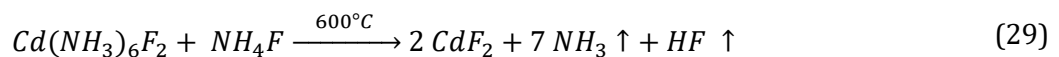
Von den insgesamt acht natürlich vorkommenden Cadmiumisotopen ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd und ^{116}Cd ^[70] wurde im Rahmen dieser Arbeit nur ^{114}Cd untersucht. Es stand für die Untersuchungen in Form von Cadmiumniobat $^{114}\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ zur Verfügung, welches durch den Vorbesitzer Prof. Mark Weller zuvor genutzt wurde, um dessen Kristallstruktur mittels Neutronenpulverbeugung zu untersuchen. Als Zielverbindung für die Streulängenbestimmung wurde das binäre CdF_2 im Fluorittyp

(Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) gewählt, wodurch wie auch bei LiF von der geringen Anzahl freier Strukturparameter und der präzise bestimmten Streulänge von ^{19}F profitiert werden konnte.

Für dessen Synthese wurde zunächst $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ in einigen Millilitern 48%-iger Flusssäure unter Rühren in einem PTFE-Becher aufgelöst und dann auf etwa 100 - 200 ml mit Wasser verdünnt. Durch die Zugabe von 25%-iger NH_3 -Lösung im Überschuss fiel weißes Niobsäuregel mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Nb}(\text{OH})_5$ als feiner weißer Niederschlag aus, der mittels eines geeigneten Filterpapiers quantitativ abgetrennt werden konnte.

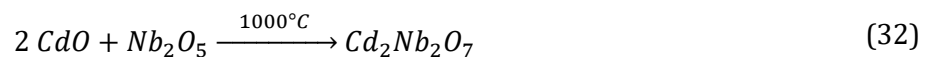
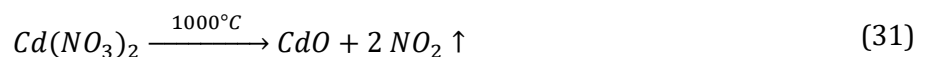
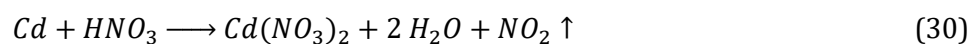


Die klare Lösung von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ wurde eingedampft und der erhaltene feste Rückstand aus Cadmium- und Ammoniumfluorid bei 600°C für 2 h im Keramiktiegel im Muffelofen gegläht.



Ein Glühen bei geringeren Temperaturen und kürzeren Zeiten führte zu Ammoniumcadmiumfluoriden verschiedener Zusammensetzungen, wie sich bei der Erprobung der Synthese mit nicht-angereichertem Material herausstellte. Die Ausbeute des Verfahrens betrug jeweils um 50 %. Das Produkt aus einem dieser Testläufe wurde für die Messung von $^{\text{nat}}\text{Cd}$ verwendet.

Das $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ natürlicher Isotopenzusammensetzung wurde aus Nb_2O_5 (*Gerresheim* / 99,9%) und CdO in einer einfachen Festkörperreaktion bei 1000°C für 24 h in einem offenen Keramiktiegel phasenrein hergestellt. Das CdO wurde wiederum aus Cd-Metall hergestellt, indem das Metall in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und das Nitrat durch Eindampfen erhalten wurde, um es schließlich innerhalb von 12 h bei 1000°C zu phasenreinem, schwarzem CdO zu glühen.



3.4 LnN, LnCl₃, LnOCl, LnOBr und Ln₂O₃

Die Lanthanoide stellen in dieser Arbeit einen besonderen Schwerpunkt dar, wobei vor allem die Elemente Praseodym, Neodym, Samarium und Europium und einige ihrer Isotope ausführlich untersucht wurden.

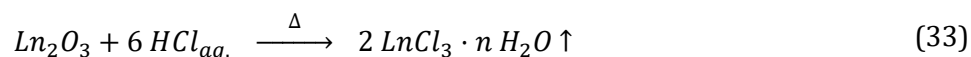
Im Zuge der Probenplanung für ersten Experimente wurde nach einer Verbindung der Lanthanoide gesucht, die möglichst den in *Abschnitt 2.3* formulierten Idealbedingungen entspricht und zudem auch mit angereichertem Material, d. h., vor allem ohne große Stoffeinbußen, hergestellt werden kann. Die Auswahl fiel hierbei auf die Mononitride der Lanthanoide LnN (Ln = La - Lu), die alle im NaCl-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) kristallisieren^{[72]; [73]} und somit kaum freie Strukturparameter aufweisen; zudem ist die Streulänge von Stickstoff mit $b_c(\text{natN}) = 9,36(2) \text{ fm}$ ^[74] gut bekannt.

Bekanntes Synthesen hierfür sind zum Beispiel die Umsetzung des elementaren Metalls mit Stickstoffgas oder auch Ammoniak^[72] und die Reaktion von Lanthanoidchloriden LnCl₃ mit Lithiumnitrid Li₃N^[75]. Ausgehend von den Sesquioxiden Ln₂O₃, die vor allem im Fall von angereichertem Material die Ausgangsverbindungen bilden, wurde die Umsetzung zu den Trichloriden LnCl₃ im Vergleich zur Reduktion der Oxide zu den Metallen als einfacher erachtet und daher die Syntheseroute über Li₃N gewählt. In ersten Syntheserversuchen erfolgte die Umsetzung, nach initialer Zündung durch einen ca. 400°C heißen Heißluftstrom, jedoch sehr rasch, stark exotherm und teils explosionsartig, weshalb dieser Syntheseweg als zu riskant für die Umsetzung von angereichertem Material erachtet und nach einem chemisch vergleichbaren, aber milderen Verfahren gesucht wurde. Nachdem eine Umsetzung bei langsamerem Heizen in einem Autoklaven aus Edelstahl zu keiner Reaktion führte, wurde anstelle von Li₃N elementares Lithium unter Stickstoffatmosphäre verwendet. Schließlich wurde für die Route Ln₂O₃ → LnCl₃ → LnN folgende Synthesestrategie angewendet:

3.4.1 LnCl₃

Lanthanoidchloride fallen bei der nasschemischen Synthese mittels Salzsäure stets als Hydrate an und müssen vor Verwendung sorgfältig getrocknet und dann unter Schutzatmosphäre gelagert werden. Bewährte Verfahren sind die Ammoniumchlorid-Methode^{[76]; [77]} und die Trocknung mit Thionylchlorid^[78], letztere wurde in dieser Arbeit verwendet.

Die gewünschte Menge an Sesquioxid⁴ wurde in 5 - 10 ml 37%-iger Salzsäure unter Erwärmen vollständig aufgelöst und dann 80 - 100 ml Thionylchlorid unter lebhafter Gasentwicklung langsam zugetropft.

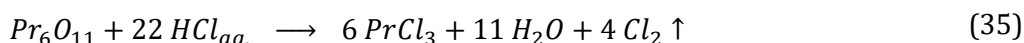


⁴ Praktisch durchgeführt wurden die Synthesen mit Ausgangsmassen der jeweiligen Sesquioxide zwischen etwa 0,1 und 10 g. Das Volumen an Salzsäure wurde entsprechend Menge und Löslichkeit für jedes Oxid und jede Charge leicht angepasst.

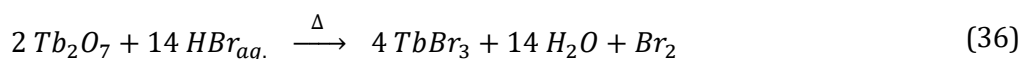
Nach vollständiger Zersetzung der wässrigen Phase wurde die resultierende Suspension aus $\text{LnCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ in SOCl_2 auf 80°C unter Rückfluss erhitzt, wobei die angewendeten Reflux-Zeiten vom Lanthanoid abhingen, da die Entwässerung mit steigender Ordnungszahl erschwert wird^[78].

Bei der hier beschriebenen Vorgehensweise stellten sich etwa 12 h für die Elemente La - Eu und etwa 60 h für die Elemente Gd - Lu als ausreichend heraus. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Thionylchlorid im Inertgasstrom abdestilliert, wobei das Rohprodukt als feines Pulver im Kolben zurückblieb. Da sich dieses als wenig kristallin und stark verunreinigt mit schwefelhaltigen Zersetzungsprodukten des Thionylchlorids herausstellte, wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre in einem Keramiktiegel für 8 - 12 h mit einer Rate von 2 K/min auf 500°C erhitzt, um phasenreine, feinkristalline Pulver von LnCl_3 zu erhalten. Selbiges Verfahren unter Vakuum führte im Fall von EuCl_3 zu dessen Zersetzung, jedoch im Fall der übrigen Lanthanoide zu keinem positiven Effekt gegenüber der Verwendung von Inertgas.

Auch wenn Neutronendiffraktion nur an den Trichloriden der Lanthanide Pr, Nd, Sm, Eu und Ho durchgeführt wurde, wurden zur Ergänzung auch die Trichloride der Elemente La und Gd - Lu hergestellt, ausgehend jeweils von den Sesquioxiden Ln_2O_3 . Eine Ausnahme bilden hier Praseodym und Terbium, die als (III, IV)-gemischtvalente Oxide Pr_6O_{11} bzw. Tb_4O_7 eingesetzt wurden. Pr^{4+} oxidierte HCl rasch bei sauren Bedingungen unter Bildung von Chlorgas; mit der resultierenden grünen PrCl_3 -Lösung wurde dann wie oben beschrieben weiter verfahren.



Tb_4O_7 hingegen konnte nicht in Salzsäure gelöst werden, jedoch in Bromwasserstoffsäure unter Bildung von elementarem Brom. Aus der resultierenden TbBr_3 -Lösung wurde mit Hilfe von NaOH-Lösung $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ausgefällt, welches wiederum in konzentrierter Salzsäure gelöst wurde, um die gewünschte TbCl_3 -Lösung für die weiteren Schritte zu erhalten.



Neben dem radioaktivem, schwer zugänglichen PmCl_3 wurde CeCl_3 als einziges Lanthanoidchlorid nicht im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Das ausschließlich Ce(IV) enthaltene CeO_2 , welches das gebräuchlichste Oxid des Cer ist, konnte weder in Salzsäure noch in Bromwasserstoffsäure unter Reduktion gelöst werden. Eine Synthese ausgehend von einer anderen Cerverbindung oder elementarem Cer wurde bislang nicht angestellt. Aufgrund seiner Fluorit-Typ-Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), wäre das standardmäßig verfügbare CeO_2 auch ohne weitere Verarbeitung eine geeignete Verbindung für die Streulängenbestimmung gemäß den in *Abschnitt 2.3* festgelegte Kriterien.

Als eine alternative Entwässerungsmethode, ohne den Einsatz zusätzlicher Chemikalien, wurde das langsame Heizen im Hochvakuum am Beispiel von Praseodym getestet. Hierzu wurde durch Auflösen von Pr_6O_{11} in wenig 37%-iger Salzsäure eine konzentrierte PrCl_3 hergestellt, diese vorsichtig eingedampft und im Exsikkator über P_4O_{10} mehrere Tage aufbewahrt, um feste Kristalle zu erhalten. Diese wurden zerkleinert und in eine etwa 30 cm lange Sublime aus Kieselglas überführt, in der mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und zweier Kühlfallen ein dynamisches Vakuum $< 10^{-5}$ mbar erzeugt wurde. Schließlich wurde mit einer Rate von 1 K/min auf eine Temperatur von 300°C geheizt und die Probe dort für 30 min belassen. Nach dem Abkühlen wurde röntgenografisch reines PrCl_3 in einer Ausbeute von etwa 90 % bezogen auf das eingesetzte Pr_6O_{11} erhalten.

Beide Methoden führen zu röntgenographisch phasenreinem PrCl_3 , wobei die im Hochvakuum dehydratisierte Probe breitere Reflexe im Diffraktogramm zeigt, wie in *Abbildung 8* zu erkennen ist. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass die Referenzprobe aus dem Thionylchlorid-Ansatz für mehrere Stunden auf 500°C erhitzt wurde und zuvor weitgehend röntgenamorph gewesen ist. Weiteres Erhitzen im Hochvakuum führt daher vermutlich zu identischen Ergebnissen

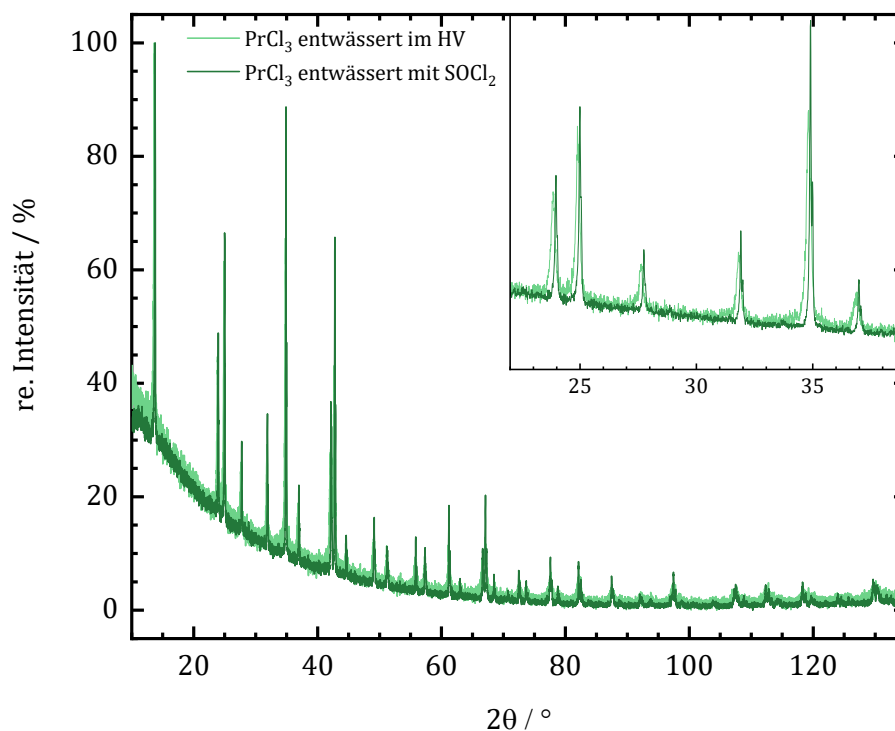


Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindung PrCl_3 , einmal hergestellt durch die Dehydratisierung mit Thionylchlorid und anschließendem Tempern bei 500°C und einmal durch Dehydratisierung im Hochvakuum bei 300°C (Rigaku Smartlab, $\text{CuK}\alpha$). Der Ausschnitt zeigt einen vergrößerten Bereich zum besseren Vergleich der Reflexbreiten.

3.4.2 LnN

Die getrockneten Lanthanoidtrichloride wurden jeweils mit etwa 100 mg metallischem Lithium in Form weniger Millimeter großer Stücke vermenget und in einen Tiegel aus V4A-Stahl, Inconel, oder Kupfer überführt, wobei letzteres zwar eine gute Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Chemikalien bietet, aufgrund seiner geringen Abriebfestigkeit beim Herauslösen der Pulver jedoch zu Verunreinigungen mit elementarem Kupfer führen kann. Bis zu drei dieser befüllten Tiegel wurden in eine Hülse aus

Kupferblech eingebettet und diese in eine etwa 30 cm lange Sublime aus Kieselglas eingeführt, die zuvor im Vakuum bei 900 °C aufgeheizt wurde, um adsorbierte Luftfeuchtigkeit und sonstige störende Gase zu entfernen. Die Sublime wurde sodann mit etwa 100 mbar atmosphärischem Überdruck N₂ gefüllt und anschließend mit einer Rate von 2 K/min auf 900°C geheizt, dort für 20 h gehalten und schließlich mit der natürlichen Abkühlungsrate des Ofens auf Raumtemperatur gebracht.

Die resultieren grauen bis schwarzen Sinterstücke aus LnN und LiCl wurden unter Schutzgas vorsichtig zerkleinert und erneut in Tiegel, Hülse und Sublime überführt. Um das verbleibende Lithiumchlorid zu entfernen, wurden die Proben erneut mit 2 K/min auf 900°C in einem dynamischen Vakuum <10⁻³ mbar für 8 - 12 h erhitzt. Nach erneutem Abkühlen konnten die Lanthanoidnitride LnN als schwarze, feinkristalline metallisch glänzende Pulver gewonnen werden. Ein Abtrennen des Lithiumchlorids durch Waschen mit getrocknetem Tetrahydrofuran, wie es zunächst für die ersten Syntheseansätze ausprobiert wurde, führte auch nach mehreren Waschgängen nicht zu einer vergleichbar guten Abtrennung des Lithiumchlorids.



Nach dieser Methode konnten alle Lanthanoidchloride bis auf La, Ce und Pm in die entsprechenden Mononitride überführt werden, wobei bei vielen Ansätzen geringe Anteile von Nebenphasen detektiert werden konnten, die vermutlich auf das Vorhandensein von Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsspuren in der Stickstoffatmosphäre zurückzuführen sind. Hierbei handelt es sich vor allem um die Sesquioxide der jeweiligen Lanthanoide, LiLnO₂ und seiner monoklinen Modifikation und Li₂O. Die ternäre Verbindung LiLnO₂ wurde dabei vor allem in den Proben der schweren Lanthanoide wie Tm, Yb und Lu gefunden. Niemals gefunden wurden hingegen Rückstände chloridhaltiger Phasen

3.4.3 LnOCl und LnOBr

Aus den Lanthanoidchloriden konnten neben den Nitriden für die Elemente Ln = La, Pr, Nd, Sm und Eu auch Oxidchloride der Zusammensetzung LnOCl hergestellt werden. Hierzu wurde die gewünschte Menge Lanthanoidoxid in möglichst wenig 37%-iger Salzsäure unter Erhitzen aufgelöst, die Lösung in einem Keramiktiegel vorsichtig eingedampft und der offene Tiegel mit einer Rate von 2 K/min für 48 h auf 600°C erhitzt. Das Erhitzen von getrockneten Lanthanoidtrichloriden unter gleichen Bedingungen führte ebenfalls zu LnOCl. Die Lanthanoidoxide wurden nach der Synthese röntgenographisch phasenrein erhalten, wobei nach einer Lagerzeit von mehreren Wochen bis Monaten unter Umgebungsbedingungen die Bildung von LnCl(OH)₂ beobachtet werden konnte.



Die Oxidchloride der Lanthanoide höherer Ordnungszahl wie Holmium oder Erbium konnten auf diese Weise bislang nicht phasenrein in der Zusammensetzung 1 : 1 : 1 hergestellt werden, sondern bildeten stets oxidreichere Varianten. Möglich war hingegen die Herstellung von Samariumbromid SmOBr bei analoger Verfahrensweise und dem Einsatz von 48%-iger Bromwasserstoffsäure zum Auflösen von Sm₂O₃.

3.4.4 Isotope

Die Isotope des Neodyms ^{142}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd standen aus vergangenen Experimenten in Form von salzsauren Lösungen zur Verfügung, aus denen zunächst nach oben genanntem Verfahren NdCl_3 isoliert wurde. Nachdem in röntgenografischen Voruntersuchungen in einigen Proben jedoch Verunreinigungen von NdOCl gefunden wurden, wurde beschlossen, eine vollständige Umsetzung zu erreichen und die Oxidchloride für die Streulängenuntersuchungen zu verwenden, um möglichst phasenreine Proben verwenden zu können. Eine erneute wässrige Aufarbeitung, Trocknung und Umsetzung zu NdN erschien aufgrund der geringen verfügbaren Probenmengen von wenigen 100 mg zu riskant.

Die Isotope des Samarium ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm und ^{152}Sm wurden eigens für diese Arbeit von *TraceScience International*, Kanada in Form von Sm_2O_3 eingekauft und entsprechend obiger Vorschrift zu SmN , SmCl_3 und $\text{SmOCl}/\text{SmOBr}$ verarbeitet. ^{154}Sm stand aus vorgegangen Experimenten in Form einer salzsauren Lösung zur Verfügung und wurde mit Hilfe von 25%-iger Ammoniaklösung als $\text{Sm}(\text{OH})_3$ gefällt. Dieses wurde dann analog zu Sm_2O_3 weiterverarbeitet.

Das Isotop ^{144}Sm ist mit einer natürlichen Häufigkeit von ca. 3 % sehr selten^[70] und daher entsprechend teuer; ^{149}Sm besitzt einen der größten Absorptionsquerschnitte für Neutronen im thermischen Bereich von allen natürlich vorkommenden Nukliden^[20] und ist daher mit Standard-Neutronen-Diffraktometern kaum zu untersuchen. Von einer Beschaffung dieser beiden Isotope für diese Arbeit wurde daher abgesehen.

^{153}Eu wurde bereits für frühere Neutronenexperimente erworben und stand in Form von $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$, zunächst in seiner kubischen Modifikation (Raumgruppe $Ia\bar{3}$), zur Verfügung. Da die Probe nicht unter inerten Bedingungen gelagert wurde, wurde diese zur Entfernung von Hydroxiden und Carbonaten aus der Verbindung bei 1000 °C für 12 h geglüht, wodurch auch eine Umwandlung in die monokline Modifikation^[79] (Raumgruppe $C\frac{2}{m}$) stand fand, die dann, trotz ihrer zahlreichen freien Strukturparameter für die Streulängenuntersuchungen verwendet wurde. Die Probe wurde zu einem frühen Zeitpunkt des Projektes vor Ausarbeitung der chemischen Synthesen gemessen und war bis zum Ende der experimentellen Arbeiten vermutlich aufgrund des Restgehaltes von ^{151}Eu (*s. Abschnitt 5.2.7*) so radioaktiv, dass eine Aufarbeitung und Umwandlung in eine andere Verbindung wie EuN oder EuCl_3 nicht durchgeführt werden konnte. Auf die Beschaffung von angereichertem ^{151}Eu -Material wurde verzichtet, da das Aufnehmen von aussagekräftigen Daten aufgrund der für thermische Neutronen erheblichen Absorption^[80] als unrealistisch eingestuft wurde.

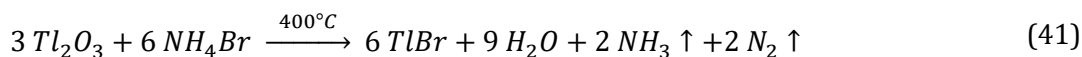
$^{165=\text{nat}}\text{Ho}$ wurde in den Verbindungen Ho_2O_3 (Bixbyit-Typ, $Ia\bar{3}$), HoCl_3 (AlCl_3 -Typ, $C\frac{2}{m}$) und HoN (NaCl -Typ, $Fm\bar{3}m$) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, um den Einfluss der thermischen Auslenkungsfaktoren auf die Bestimmung der Streulänge in verschiedenen Kristallstrukturen zu ermitteln. Kommerziell erhältliches Ho_2O_3 (*Kristallhandel Kelpin*, 99,9 %) wurde bei 1000°C 12 h geglüht und hieraus dann wie zuvor beschrieben HoCl_3 und nachfolgend HoN synthetisiert.

3.5 TlCl, TlBr und TlI

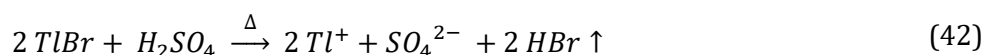
Die beiden Isotope ^{203}Tl und ^{205}Tl des Thalliums, welche die einzig natürlich Vorkommenden sind^[70], standen in Form von Thallium(III)-oxid Tl_2O_3 zur Verfügung. Die Proben wurden nicht im Rahmen des Projektes erworben, sondern waren aus Altbeständen von Prof. Mark Weller unbenutzt vorhanden. Zur Untersuchung der Streulängen von Thallium und seinen Isotopen wurde zunächst Thallium(I)-bromid im CsCl-Strukturtyp ($Im\bar{3}m$) als einfache binäre Verbindung gewählt.

Eine zunächst erwogene Umsetzung in Lösung unter Einwirkung von Bromwasserstoffsäure führte nicht zu reinem Thallium(I)-bromid, sondern abhängig von den genauen Reaktionsbedingungen zu Mischungen aus Thallium(I)-bromid und gemischtvalenten Thallium(I, III)-bromiden. Dies lässt sich auf das Lösungs- und Redoxverhalten von Thallium und dem sich bildenden Brom in sauren Lösungen zurückführen^[81], wobei auch mit Zugabe von Bromfängern, wie Cyclohexen, keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Daher wurde zu einer direkten festkörperchemischen Umsetzung von Tl_2O_3 mit NH_4Br übergegangen.

Hierzu wurden die beiden Edukte im Massenverhältnis 1 : 2 unter Zugabe einiger Tropfen Ethanol innig im Mörser vermahlen, und diese Mischung in eine 30 cm lange Sublime aus Kieselglas überführt. Diese wurde auf ca. 10^{-3} mbar evakuiert und das untere Drittel mit der Mischung so lange (ca. 2 h) auf 400°C erhitzt, bis die Reaktionsmischung vollständig verschwunden war und sich ein hellgelber Belag von TlBr im oberen Drittel abgeschieden hat. Dieser wurde mit Ethanol und Wasser abgewaschen und das fertige Thalliumbromid anschließend auf einem Filterpapier getrocknet. Es konnten Ausbeuten zwischen 80 und 90 % erreicht werden. Nach mehrfacher Überprüfung der Wiederholbarkeit der Reaktion wurde die Synthese mit $^{203}\text{Tl}_2\text{O}_3$ und $^{205}\text{Tl}_2\text{O}_3$ wiederholt. Der genaue Reaktionsablauf wurde im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht, es wird jedoch folgende Reaktion angenommen:



Aufgrund von Komplikationen bei der Bestimmung der Streulänge von ^{203}Tl in TlBr (*s. hierzu Abschnitt 0*), wurde auch eine Umwandlung des zuvor hergestellten TlBr in das isotype TlCl ausgearbeitet. Hierzu wurde TlBr in wenigen Millilitern konzentrierter Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffes erhitzt und die so erhaltenen Thallium(I)-sulfat-Lösung nach dem Abkühlen mit Wasser auf das doppelte, bis dreifache Volumen verdünnt. Durch Zugabe von 37%-iger Salzsäure fiel schließlich schwerlösliches, weißes TlCl aus, das abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Es wurden Ausbeuten um 85% erreicht.



Darüber hinaus wurde, um die Möglichkeit einer zweiten alternativen Verbindung zu erhalten, auch die Synthese von Thallium(I)-iodid TlI erarbeitet. Die Herstellung aus Tl_2O_3 funktionierte dabei analog zu der Herstellung von TlBr unter Verwendung von Ammoniumiodid NH_4I anstelle von NH_4Br , die Herstellung aus TlBr analog zu TlCl, unter Verwendung von Iodwasserstoffsäure oder KI-Lösung anstelle

von Salzsäure. Wie die Diffraktogramme in *Abbildung 9* zeigen, entsteht bei der Herstellung aus Tl_2O_3 mit NH_4I ausschließlich die orthorhombische Modifikation von TII ($Cmcm$), während bei der Herstellung aus TlBr eine Mischung aus orthorhombischer und kubischer Modifikation ($Im\bar{3}m$) erzeugt wurde. Es ist anzunehmen, dass auch hier mit der Zeit eine Umwandlung zu der bei Raumtemperatur stabilen orthorhombischen Phase stattfindet^[82]. TII wurde letztendlich nur mit Thallium natürlicher Isotopenzusammensetzung hergestellt und bislang nicht für Neutronenbeugungsexperimente verwendet.

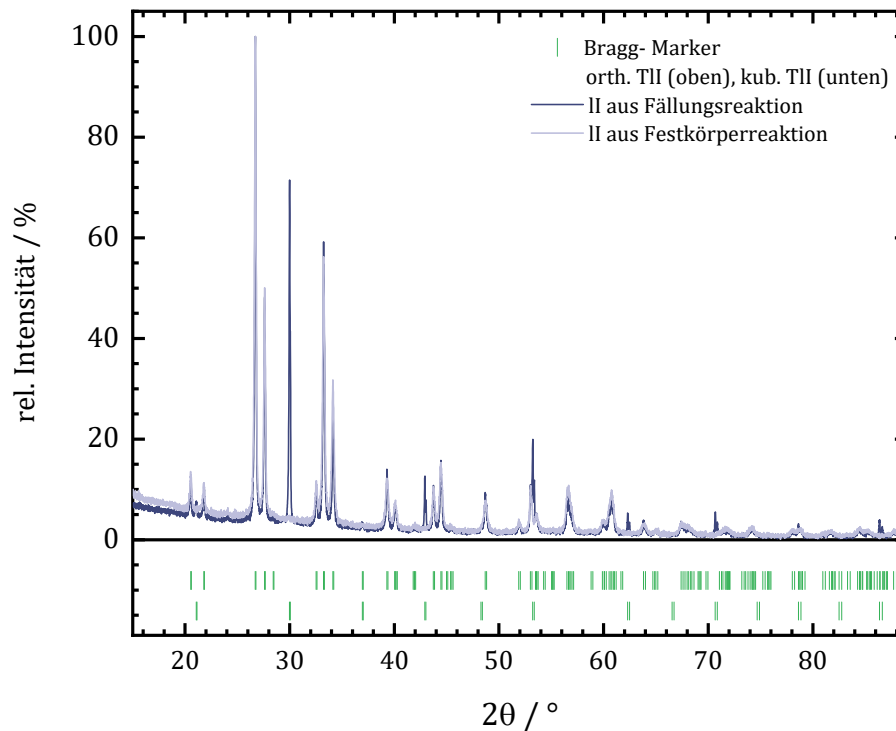


Abbildung 9: Röntgenpulverdiffraktogramme (Rigaku Smartlab, $\text{CuK}\alpha$) von TII, einmal hergestellt durch eine Fällungsreaktion aus wässriger Lösung und einmal durch eine Festkörperreaktion (FK), Beschreibung s. Fließtext.

3.6 TeO₂

Tellur weist mit ¹²⁰Te, ¹²⁰Te, ¹²³Te, ¹²⁴Te, ¹²⁵Te, ¹²⁶Te, ¹²⁸Te und ¹³⁰Te insgesamt acht natürlich vorkommende Isotope auf^[70], von denen im Rahmen dieser Arbeit nur ¹²³Te untersucht wurde, das mit einer natürlichen Häufigkeit von 0.87%^[70] sehr selten und entsprechend kostbar ist. Das Nuklid wurde daher aus einer für ein früheres Experiment hergestellten Lösung von ¹²³Te in Wasserstoffperoxid und Salpetersäure extrahiert. Die Lösung wurde hierfür eingedampft und der Rückstand, bei dem es sich mutmaßlich um Orthotellursäure H₆TeO₆ handelte, so lange im Ofen bei 500 °C geglüht, bis phasenreines TeO₂ erhalten wurde, wobei weitere bzw. alternative chemische Modifikationen aufgrund der geringen Menge und des Ausgangsproduktes nicht in Frage kamen. Auch so konnten am Ende lediglich 16 mg reines ¹²³TeO₂ gewonnen werden, wodurch eine genaue Bestimmung der Streulänge von ¹²³Te auf dem Niveau der anderen hier untersuchte Nuklide nicht möglich war (*s. Abschnitt 5.2.9*).

3.7 Weitere Proben

Weitere angereicherte Verbindungen, die freundlicherweise durch Ulli Köster (NPP Group, ILL, Frankreich) und Ralf Röhlsberger (*Helmholtz-Zentrum Jena, Deutschland*) zur Verfügung gestellt wurde, konnten in einer späten Phase des Projektes untersucht werden. Um Kontaminationen dieser geliehenen Proben zu vermeiden und aufgrund der teils geringen Probenmengen von unter 100 mg wurde auf jedwede Aufarbeitung verzichtet und die Proben wie erhalten vermessen; in der Regel waren hier auch nur Messungen auf einzelnen Instrumenten möglich. Im Speziellen handelt es sich um die Verbindungen ^{iso}HfO₂ (mit *iso* = 174, 176, 179, 180), ¹⁵⁸Gd₂O₃, ¹⁶⁰Gd₂O₃, ¹⁷⁰Yb₂O₃, ¹⁷⁴Yb₂O₃ und Pb⁷⁷Se. Aufgrund der Datenqualität oder fehlender Isotopenanalysen konnten bislang nicht alle dieser zusätzlichen Messungen in angemessenem Maße ausgewertet werden und es werden im Folgenden nur die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu ¹⁷⁰Yb₂O₃, ¹⁷⁴Yb₂O₃ vorgestellt werden.

4 Geräte, Analytik und Methodik

4.1 Neutronendiffraktometer

Zur Aufnahme der Neutronenpulverdiffraktogramme wurden die Diffraktometer D4, D20, D2B (Institut *Laue-Langevin* – ILL, Grenoble, Frankreich), WOMBAT (Australian Nuclear Science and Technology Organisation – Ansto, Sydney, Australien) und HRPT (Paul-Scherrer-Institut – PSI, Villingen, Schweiz) verwendet. Es wurden bewusst verschiedene Diffraktometer an verschiedenen Neutronenquellen ausgewählt und Messungen redundant ausgeführt, um mögliche gerätespezifische Fehlerquellen identifizieren zu können und die Bestimmungen auf eine breitere experimentelle Grundlage zu stellen. Ferner stand dadurch eine Reihe von Wellenlängen im thermischen Bereich zur Verfügung, die die Untersuchung des Einflusses der Neutronenenergie und des betrachteten reziproken Raumes ermöglichten. Eine Auflistung der DOIs zu den originalen Messdaten für die jeweiligen Instrumente ist im Anhang *Tabelle A2* zu finden.

4.1.1 D4

Das D4^{[64]; [83]} ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer, das mit kurzen Neutronenwellenlängen von ca. 35, 50 und 70 pm betrieben werden kann und hauptsächlich zur Untersuchung nicht-ferngeordneter Materialien wie Flüssigkeiten und amorphen Feststoffen verwendet wird. Dadurch ist das Gerät auf einen hohen Fluss, bei niedrigem Untergrund und die präzise Bestimmung von Einzelintensitäten optimiert, was auch für die genaue Bestimmung von Bragg-Intensitäten genutzt werden kann. Die kurzen Wellenlängen ermöglichen es, zusammen mit dem großen Winkelbereich von 2 - 140° 2θ , eine große Anzahl von Reflexen zu erfassen, wobei die Auflösung, besonders zu hohen Winkeln hin, im Vergleich zu anderen Pulverdiffraktometern gering ist.

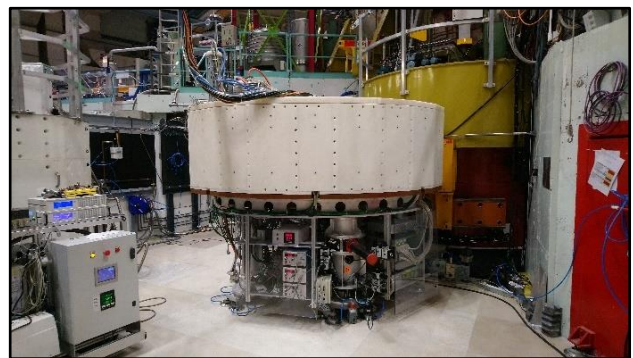


Abbildung 10: Neutronendiffraktometer D4 am Institut-Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich). *Links:* Frontansicht mit evakuierbarem Stahlbehälter für die Messungen. *Rechts:* Rückansicht des Detektors mit Steuerelektronik.

Alle Proben wurden in zylindrischen, dünnwandigen Probencontainern aus Vanadium mit einem Innendurchmesser von 4,78 mm und einem Außendurchmesser von 5,08 mm gemessen. Die Probencontainer wurden an einer galgenartigen Vorrichtung im Inneren einer Stahlglocke befestigt, um die Probe im Strahl zu zentrieren. Durch horizontale und vertikale Blenden wurde sichergestellt, dass

zum einen die Probe in ihrer gesamten Breite bestrahlt wurde, zum anderen aber Hintergrundstreuung durch die Peripherie nicht zur Probe gelangte.

Der Druck in der Stahlglocke, die zur Transmission des Neutronenstrahls mit Aluminiumfenstern ausgestattet ist, wurde vor Beginn jeder Messung auf $< 10^{-4}$ mbar reduziert, um diffuse Neutronenstreuung durch Luft zu vermeiden. Eine Temperierung der Glocke oder Probe erfolgte nicht.

Die in dieser Arbeit verwendeten Daten wurden über drei Messzeiten gesammelt. Für jede Messzeit wurde neben den Diffraktogrammen der Probe auch Daten für leere Container und die leere Stahlglocke mit entsprechender Zählstatistik aufgenommen, um den Untergrund abziehen zu können. In einem Testlauf erwiesen sich verschiedene leere Container als hinreichend identisch, um nicht jeden Container einzeln vermessen zu müssen. Alle Intensitäten wurden kontinuierlich unter korrekter Berücksichtigung der statistischen Unsicherheiten auf den Zählwert des Einstrahlungsmonitors normalisiert.

Die Messungen wurden bei zwei Neutronenwellenlängen durchgeführt, die Werte von $\lambda = 49,77(4)$ pm bzw. $69,76(1)$ pm aufwiesen. Die Bestimmung erfolgte durch Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung einer Ni-Pulverprobe, die in einem Probencontainer mit denselben Abmessungen wie die Proben aufgenommen wurde (s. Abschnitt 4.1.6).

4.1.2 D20

Das D20^[84] ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer am *Institut Laue-Langevin* (Grenoble, Frankreich), welches auf hohe Neutronenflüsse und kurze Messzeiten ausgelegt ist. Es ist daher vor allem für In-situ-Messungen, aber auch kleine Probenmengen von einigen 10 mg besonders geeignet. Es stehen verschiedene Monochromator-Take-Off-Winkel mit jeweils verschiedenen Wellenlängen zu Verfügung. Der Hochauflösungsmodus bei einem Take-Off von 120° bietet auch bei hohen Winkeln eine gute Auflösung, bei gleichzeitig hohem Fluss und wurde daher für alle hier präsentierten Messungen verwendet.

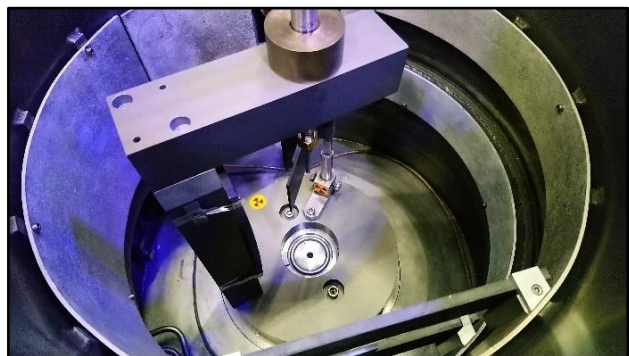


Abbildung 11: Neutronendiffraktometer D20 am Institut-Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich). *Links:* Übersicht über das Instrument. *Rechts:* Stahlgalgen zur Positionierung der Vanadium-Zylinder im Neutronenstrahl, Blenden aus absorbierendem $^{10}\text{B}_4\text{C}$ begrenzen die zu bestrahlende Stelle.

Die Messumgebung aus Probencontainer, evakuierter Stahlglocke und Blenden wurde analog zu D4 verwendet. Auf einen detektorseitigen Radialkollimator wurde explizit verzichtet, da dieser bei lokaler Beschädigung oder Imperfektion eine winkelabhängige Intensitätsmodulation und damit eine

Verfälschung der relativen Intensitäten der Bragg-Reflexe hervorrufen kann. Alle Messungen wurden bei zwei Neutronenwellenlängen mit Werten von $\lambda = 135,88(4)$ pm und $186,57(3)$ pm ausgeführt. Die Bestimmung erfolgte durch Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung einer NaF-Pulverprobe, die in einem Probencontainer mit denselben Abmessungen wie die Proben aufgenommen wurde (s. *Abschnitt 4.1.6*). Zur Bestimmung des Untergrundes wurde ein leerer Container mit entsprechender Zählstatistik vermessen.

D20 wurde im Rahmen dieser Arbeit auch genutzt, um temperaturabhängige Messungen an den Verbindungen ${}^7\text{LiF}$, ${}^{141}\text{PrCl}_3$, ${}^{165}\text{HoN}$, ${}^{165}\text{HoCl}_3$ und ${}^{165}\text{Ho}_2\text{O}_3$ durchzuführen.

Neben den Neutronenwellenlängen $135,88(4)$ pm und $186,57(3)$ pm wurde hierfür auch die ebenfalls bei einem Take-Off-Winkel von 120° verfügbare Wellenlänge von $106,49(3)$ pm verwendet, um neben dem Einfluss der Temperatur auch den Einfluss der Reflexdichte untersuchen zu können. Die Temperierung erfolgte auf 1 K genau auf Werte von $T = 10, 200$ und 400 K für ${}^7\text{LiF}$ und $10, 100, 300$ und 400 K für die übrigen Proben mithilfe eines Kryoofens mit Aluminiumfenstern. Als Probencontainer dienten die gleichen Vanadiumzylinder wie für die Raumtemperaturmessungen

4.1.3 D2B

Das D2B^[85] ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer, das auf hohe Auflösung ausgelegt ist, und im Vergleich zu D4 und D20 einen erheblich geringeren Neutronenfluss besitzt. Es scheint daher für die präzise Bestimmung von Neutronenstreuulängen über Bragg-Beugung weniger geeignet und wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für Messungen von ${}^6\text{LiF}$, ${}^7\text{LiF}$, ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ und ${}^{153}\text{Eu}$ verwendet, welche die geringere Leistungsfähigkeit bestätigt haben. Es wurden identische Probencontainer wie für D4 und 20 verwendet, wobei jedoch auf Stahlglocke und Luftausschluss verzichtet wurde. Zur Bestimmung des Untergrundes wurde lediglich ein leerer Container mit entsprechender Zählstatistik vermessen. Eine genaue Bestimmung der Wellenlänge erfolgte nicht, es wurde mit einem Wert von $159,4(1)$ pm gearbeitet.

4.1.4 WOMBAT

WOMBAT^{[86]; [84]} ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer, das auf hohe Intensität und schnelle Messungen ausgelegt ist, ähnlich dem D20 am ILL. Im direkten Vergleich zeigte es sich jedoch als leistungsschwächer. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es vor allem verwendet, um eine Reihe von Probenmessungen redundant zu Messungen am ILL auszuführen und so die Integrität der dortigen Ergebnisse zu verifizieren. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Neutronenwellenlänge von $154,20(7)$ pm durchgeführt. Jeder der verwendeten Vanadiumprobencontainer wurde in leerem Zustand für etwa 10 min gemessen und alle so erhaltenen Datensätze zu einem Datensatz aufsummiert, der dann von jeder Probenmessung entsprechend abgezogen wurde. Es wurde ein Radialkollimator verwendet und eine Detektoreffizienzkorrektur mithilfe eines Vanadium-Standards durchgeführt.

Im Gegensatz zu allen übrigen Experimenten wurden die Messungen am WOMBAT nicht selbst durchgeführt, sondern nach Zusendung der Proben durch die Instrumentenverantwortliche Vanessa Peterson.

4.1.5 HRPT

Das HRPT ist ein Zwei-Achsen-Diffraktometer, das analog zu D2B auf eine hohe Auflösung ausgelegt ist, jedoch eine größere Auswahl von Neutronenwellenlängen im Bereich von 84 - 296 pm bietet. Im Gegensatz zu allen anderen genutzten hier genannten Instrumenten wird dort mit Neutronen gearbeitet, die durch Spallation erzeugt werden. Das Gerät wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um die Isotope des Neodyms mit einer Wellenlänge von 149,50(5) pm zu vermessen (*s. Abschnitt 4.1.6*). Aufgrund der teils kleinen Probenmengen von wenigen 100 mg und des vergleichsweise kleinen Neutronenflusses wurden die Messungen bei einer Temperatur von ca. 1 K in einem Kryostaten mit automatischem Probenwechsler durchgeführt, um eine bessere Datenqualität und einen reduzierten Einfluss der thermischen Auslenkungsfaktoren zu erhalten. Der Einsatz eines detektorseitigen Radialkollimators wurde hierdurch jedoch erforderlich, um Fremdsignale durch die Probenumgebung zu eliminieren. Als Probencontainer dienten wie bei den Raumtemperaturexperimenten dünnwandige Vanadiumzylinder.

4.2 Bestimmung der Neutronenwellenlängen

Wenngleich eine genaue Kenntnis der verwendeten Neutronenwellenlänge unerheblich für die Bestimmung von Streulängen aus klassischen Pulverdaten ist, da die Lage der Reflexe keinen Einfluss auf ihre relativen Intensitäten nimmt, wurden für die meisten hier verwendeten Instrumente eine Bestimmung mittels einer Standardprobe durchgeführt, um eine qualitativ hochwertige Rietveld-Analyse zu gewährleisten. Darüber hinaus ist die genaue Wellenlänge und damit die genaue kinetische Energie der eingestrahnten Neutronen bedeutend für jene Nuklide wie ^{151}Eu oder ^{149}Sm , die Resonanzphänomene im thermischen Bereich aufweisen und somit eine veränderliche Streulänge.

Die aufgezeichneten Diffraktogramme der Standardproben wurden analog zu den Untersuchungsproben einer Rietveld-Analyse unterzogen (*s. Abschnitt 4.4*), wobei anstelle der Gitterparameter, die Wellenlänge verfeinert wurde. Allgemein sei darauf hingewiesen, dass der als monochromatisch angenommene Neutronenstrahl eine charakteristische energetische Verteilung der Neutronen aufweist und die angebenen Werte somit dem Erwartungswert entsprechen. Die Ergebnisse sind der *Tabelle 3* zu entnehmen.

Tabelle 3: Liste der verwendeten Neutronendiffraktometer mit den einstellten Nenn-Wellenlängen und den anhand der angebenen Standard-Verbindungen und Gitterparametern tatsächlich verfeinerten Wellenlängen.

Instrument	Standard	Genutzter Gitterparameter	Nominelle Wellenlänge	Verfeinerte Wellenlänge	Entspricht Energie
		a / pm	$\lambda_{\text{soil}}(\mathbf{n})$ / pm	$\lambda_{\text{ist}}(\mathbf{n})$ / pm	$E_{\text{kin}}(\mathbf{n})$ / meV
D4	Ni	352,394(8) ^[87]	50	49,77(3)	330,3(9)
			70	69,76(1)	168,11(5)
D20	NaF	463,40(1) ^[88]	106	106,49(3)	72,14(9)
			136	135,88(4)	44,31(5)
			187	186,57(3)	23,50(2)
WOMBAT	La ¹¹ B ₆	415,69(1) ^[89]	154	154,20(7)	34,41(6)
HRPT	Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	1025,7(1) ^[90]	149	149,50(5)	36,60(5)

4.3 Isotopenanalyse

Eine genaue Isotopenanalyse der verwendeten Proben, ist von entscheidender Bedeutung, da sich ihre Isotopenzusammensetzungen direkt auf die ermittelte Streulängen auswirken. Werden für die Streulängenbestimmungen einzelner Isotope kommerziell erhältliche, mit dem betreffenden Isotop angereicherte Elemente verwendet, weisen diese in der Regel einen Anreicherungsgrad von 90 - 99 % auf, der bei seltenen oder schwer abzutrennenden Isotopen noch erheblich geringer ausfallen kann. Hierdurch müssen die Streulängen der reinen Isotope aus den angereicherten Mischungen berechnet werden und die Isotope, die in der angereicherten Probe verbleiben, können einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung haben.

Auch nicht angereicherte Proben, von denen im Allgemeinen angenommen wird, dass sie die so genannte natürliche Isotopenzusammensetzung aufweisen, können sich je nach Lagerstätte, in der sie abgebaut wurden, in ihrer Zusammensetzung unterscheiden; oder es wurden technisch interessante Isotope extrahiert und die verbleibenden abgereicherten Mischungen in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt. Ein populäres Beispiel hierfür ist das ebenfalls dieser Arbeit untersuchte Lithium, das aufgrund dessen militärischer Nutzung oft einen geringeren Gehalt an ^6Li aufweist^{[58]; [57]}.

Alle Isotopen-Analysen für diese Arbeit wurden durch Ralf Kautenburger und Kristina Brix an der *Universität des Saarlandes* im Rahmen einer Projekt-Kooperation mittels induktiv gekoppelter Plasma-Tripelquadrupol-Massenspektrometrie (ICP-QQQ-MS) durchgeführt. Hierfür wurde ein *8900 Triple Quad* mit *SPS4-Autosampler* (Agilent, Santa Clara, USA) mit einer Detektorverweilzeit von 100 μs und dreimaliger Wiederholung verwendet. Analysiert wurde im No-Gas-Modus mit jeweils weniger als 1 mg jeder Substanz in einem Polypropylenröhrchen, gelöst in 5 ml verdünnter Salpetersäure (ultra-pure, *Carl Roth GmbH & Co. KG*, Karlsruhe, Deutschland). Nach weiterer 100-facher Verdünnung mittels verdünnter Salpetersäure (3 - 5 %) wurden mehrere Aliquote jeder Probe gemessen.

Die einzelnen Ergebnisse sowie etwaige Besonderheiten für bestimmte Proben sind in *Abschnitt 5.2* in tabellarischer Form in den jeweiligen Abschnitten der betreffenden Elemente zu finden.

4.4 Weitere Analytik

4.4.1 Röntgenpulverbeugung

Sämtliche Proben, einschließlich solcher zur Optimierung von Syntheseverfahren wurden grundsätzlich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) und anschließender Rietveld-Analyse charakterisiert. In dieser Arbeit werden nur ausgewählte Röntgendiffraktogramme im Rahmen der Besprechung der Probenpräparation (s. Kapitel 3) gezeigt. Folgende Geräte und Konfigurationen kamen hierfür zum Einsatz:

- *SmartLab* der Firma *Rigaku* mit einem *HiPix3000*-Detektor in Bragg-Bretano-Geometrie. Es wurde Röntgenstrahlung der Wellenlängen CuK_{α} oder CoK_{α} verwendet und im Allgemeinen mit $5^{\circ}/\text{min}$ in einem Winkelbereich von $10 - 140^{\circ} 2\theta$ gemessen. Luftstabile Proben wurden auf einen Glasträger im Format 20×20 mm präpariert, luftempfindliche Proben unter Argonatmosphäre auf einen Edelstahlträger mit folienbespannter Kuppel.

- *Huber G670* mit Guinier-Kamera und digital auslesbarem Imaging-Plate-Detektor unter Verwendung von $Mo-K_{\alpha 1}$ -Strahlung in einem Winkelbereich von $4 - 100^{\circ} 2\theta$. Die Proben wurden mithilfe eines Fettes auf einer Polymerfolie befestigt, die wiederum in einen Ring aus Aluminium eingespannt wurde. Im Falle von luftempfindlichen Verbindungen wurden die entsprechenden Proben unter inerten Bedingungen zwischen zwei Folien gegeben. Die Messungen erfolgten in Transmission

4.4.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-Messungen wurden, ergänzend zur Röntgenpulverdiffraktion, für die Beurteilung von Synthesestrategien und zur Vorcharakterisierung einiger Proben durchgeführt. (s. Kapitel 3). Alle Messungen wurden von Marko Bertmer am Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik (Universität Leipzig) ausgeführt, wobei die Spektrometer *Bruker AVANCE 750* mit 17,6-T-Magnet, *Bruker AVANCE III HD* mit 11,7-T-Magnet und *Bruker AVANCE 400* mit 9,4-T-Magnet (alle *Bruker Corporation*, Billerica, MA, USA) zum Einsatz kamen. Alle Proben wurden in MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid mit einem Innendurchmesser von 4 mm gemessen. Entsprechende Spektren werden in dieser Arbeit nicht gezeigt oder diskutiert, da die Messungen nur der Vorcharakterisierung dienten und keine Auffälligkeiten bei hier relevanten Proben gefunden werden konnten.

4.5 Rietveld-Analyse und Bestimmung der Streulänge

Zentraler Bestandteil für die Bestimmung kohärenter Neutronenstreulängen aus Neutronenpulverdaten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist die Strukturverfeinerung nach Rietveld^{[68]; [69]}, wie bereits in *Abschnitt 2.4* erwähnt wurde.

Für die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen wurden die Softwarepakete *FullProf*^[91] im Folgenden mit FP abgekürzt, und *GSAS-III*^[92], im Folgenden mit GS abgekürzt, verwendet, wobei sämtliche Datensätze jeweils mit beiden Programmen unabhängig voneinander analysiert wurden, um eventuelle softwareseitige systematische Fehler identifizieren zu können. Dadurch stellte sich die grundsätzliche Frage, ob für die Bildung von Mittelwerten und die resultierenden Unsicherheiten nur physikalisch unabhängige Datensätze oder auch verschiedene softwarebasierte Analyseergebnisse dieser Datensätze miteinbezogen werden sollen. Für diese Arbeit wurde entschieden die jeweiligen Ergebnisse aus FP und GS als eigenständige Ergebnisse zu behandeln, um der Unsicherheit, aus der Verwendung verschiedener Analysevarianten in gewissem Maße Rechnung zu tragen.

Um eine genaue Bestimmung der integralen Intensitäten der einzelnen Reflexe zu erreichen, müssen ihre Profile im Diffraktogramm möglichst akkurat beschrieben werden. Hierzu wurde bei beiden Analyseprogrammen eine Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt-Profilfunktion^[93] mit Beschreibung der Asymmetrie nach Finger et al.^[94], im Weiteren mit TCH abgekürzt, genutzt. Mit *FullProf*, in dessen Einstellungen eine Auswahl verschiedener Profildfunktionen möglich ist, wurden zudem zum Vergleich Verfeinerungen mit einer einfachen Pseudo-Voigt-Profilfunktion durchgeführt, bei der die Breitenparameter von Lorentz- und Gaußanteil nicht separat verfeinert und die Asymmetrie auf eine andere Weise behandelt wird⁵, im Weiteren mit PV abgekürzt. Die folgende *Tabelle 4* zeigt den Satz von Parametern der je Verfeinerungs-Typ, also FP-PV, FP-TCH und GS-TCH, verfeinert wurde, um berechnetes und gemessenes Diffraktogramm in möglichst gute Übereinkunft zu bringen. Für mathematische Einzelheiten oder die Bedeutung einzelner Parameter sei auf die zuvor angegebene Literatur verwiesen.

Tabelle 4: Genutzte Parameter für die durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen, ihre Bedeutung und Bemerkungen zu ihrer Verwendung.

Physikalische Bedeutung	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	Bemerkung
Skalenfaktor	scale			-
Zellmetrik	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$			Gekoppelt gemäß Kristallsystem
Probenpositionierung	zero, \perp -displacement, \parallel -displacement			Bei D4-Daten nur Verfeinerung von zero
Profil	$U, V, W, \eta, X, asym1-4$	U, V, W, X, Y, Z, SL		Bei TCH: Modellierung der Lorentz-Breite nur durch Y $\rightarrow X = Z = 0$
Thermische Auslenkung	$B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{13}, B_{23}$	$U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}U_{23}$		In nicht-kubischen Kristallsystemen i. d. R. anisotrope Verfeinerung. Gekoppelt gemäß Raumgruppentyp
Atomlagen	x, y, z			Gekoppelt gemäß Raumgruppentyp
Besetzungsfaktor	occupancy	fraction		Stellvertretend für Streulänge
Untergrund	12 Parameter			Beschreibung immer durch Chebychev-Polynome zwölften Grades

⁵ Für Details sei auf das Kapitel „Mathematical information“ im Handbuch des Programms „An introduction to the program FullProf 2000 (Version July2001)“ verwiesen.

Um eine Vergleichbarkeit aller Daten und eine konsistente Auswertung zu ermöglichen, wurden alle gleichartigen Verfeinerungen mit demselben Satz an freien Parametern gemäß *Tabelle 4* durchgeführt. In Einzelfällen war es jedoch notwendig einzelne Parameter festzusetzen, um eine stabile Verfeinerung zu gewährleisten. Sofern dies in Bezug auf die Auswertung relevant ist, wird dies in Kapitel 5 diskutiert.

Allgemein wurde als Alternative zu den Verfeinerungen an einzelnen Datensätzen auch in Betracht gezogen gekoppelte Verfeinerungen mit mehreren Datensätzen simultan durchzuführen. Dies führte jedoch nie zu einer Steigerung der Bestimmungspräzision, sondern stets zu einem mittelwertartigen Kompromissergebnis mit jeweils schlechteren Anpassungsgütern für die einzelnen Datensätze. Daher wurde entschieden alle Verfeinerungen unabhängig durchzuführen und die gesuchten Streulängen als Mittelwert der Einzelergebnisse zu bestimmen.

Da die Streulänge selbst in keinem der beiden genutzten Programme direkt verfeinert werden kann, wurde diese stets über den Besetzungsfaktor *SOF* der kristallographischen Lage(n) des betreffenden Nuklids verfeinert, was gemäß *Gleichung (19)* äquivalent ist und auch in der Praxis zu identischen Ergebnissen führte. Gab es, wie im Fall von Bixbyit-Typ-Verbindungen, mehrere relevante kristallographischen Lagen, wurden deren Besetzungsfaktoren gekoppelt als ein einzelner Parameter verfeinert. Die Multiplikation dieses verfeinerten Besetzungsfaktors mit dem durch das Programm vorgegeben (GS) bzw. selbst eingetragenen (FP) Wert des zu untersuchenden Nuklids liefert dann die verfeinerte Streulänge des Nuklidengemisches, bei dem es sich bei chemisch reinen Proben ohne bekannte Mischbesetzung um ein Isotopengemisch handelt. Um schließlich auf die gesuchte kohärente Streulänge $b_c(j)$ des reinen Nuklids j zu kommen, muss mit den Streulängen der übrigen Nuklide gemäß

$$b_c^{isomix} = \sum_j b_c(j) \cdot A(j) \quad (44)$$

verrechnet werden, wobei $A(j)$ der Anteil des Nuklides j an der Nuklidmischung ist. Dies führt zu einem linearen Gleichungssystem, das dann bestimmt und eindeutig lösbar ist, wenn es genau eine experimentelle Bestimmung zu jedem Nuklid in der Mischung mit unbekannter oder unsicher bekannter Streulänge gibt. Diese Gleichungssysteme wurden im Rahmen dieser Arbeit durch eine Matrix-Multiplikation in *Microsoft Excel (MS-Office Professional 2019)* gelöst.

Die Unsicherheiten der so erhaltenen Streulängen, sind von den Unsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse $u(b_c^{isomix})$ und den Unsicherheiten in der Bestimmung der Isotopengehalte $u(A(j))$ abhängig, die wiederum voneinander unabhängige Größen sind. Daher kann eine Fortpflanzungsrechnung der allgemeinen Form

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2} \quad (45)$$

angewendet werden, die sich für den konkreten Fall durch den vereinfachten Ausdruck

$$u(b_c(j)) = \sqrt{\sum_j [A(j) \cdot u(b_c^{isomix})]^2 + \sum_j [b_c(j) \cdot u(A(j))]^2} \quad (46)$$

sehr gut annähern lässt. Die Unsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse $u(b_c^{isomix})$ entstammen dabei der Ausgabe des jeweiligen Programms und basieren entsprechend auf den gegebenen Unsicherheiten der gemessenen Intensitäten und den berechneten Korrelationen zwischen den verfeinerten Parametern^[95]. In der Regel bestimmen sie die Gesamtunsicherheit der verfeinerten kohärenten Streulängen der individuellen Nuklide $u(b_c(j))$, während die Unsicherheiten in der Gehaltsbestimmung aufgrund ihrer geringen Größe nur eine untergeordnete Rolle spielen. Sie werden im Folgenden allgemein als Standardunsicherheiten bezeichnet und stehen hier für die Präzision des Messwertes. Eine Angabe erfolgt in Form von runden Klammern hinter dem Wert; eine Angabe von $b_c = 1,23(4)$ fm ist hierbei gleichbedeutend mit $b_c = 1,23 \pm 0,04$ fm.

In nahezu allen in dieser Arbeit vorgestellten Fällen werden die Werte der Streulängen als arithmetisches Mittel mehrerer Verfeinerungsergebnisse bestimmt. Handelt sich dabei um nur zwei Werte a und b , z. B. die Ergebnisse aus *FullProf* und *GSAS-II* für eine Streulänge, wird die Unsicherheit des entsprechenden Mittelwertes aus den summierten Quadraten ihrer individuellen Standardunsicherheiten berechnet:

$$u(\overline{a, b}) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2} \quad (47)$$

Bei einer Mittelwertbildung aus drei oder mehr Werten, wird dann die geschätzte Standardabweichung verwendet:

$$u(\overline{a, b, c \dots}) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum (x - \bar{x})^2} \quad (48)$$

Abweichungen zu dieser Praxis werden in betreffenden Fällen an gegebener Stelle erläutert.

Von den über 1000 durchgeführten Verfeinerungen sind in dieser Arbeit nur die relevanten Ergebnisse und eine Auswahl an graphischen Rietveld-Diagrammen gezeigt. Ein Link für den Zugang zu allen Verfeinerungen, d. h. unter anderem Ein- und Ausgabedateien von *GSAS-II* und *FullProf* ist im Anhang dieser Arbeit in *Tabelle A2* zu finden.

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Korrelationen und Einflussfaktoren

Die folgende Auflistung und Erläuterung von Einflussfaktoren und Quellen systematischer und zufälliger Fehler erhebt ausdrücklich keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es handelt sich vielmehr um eine Zusammenfassung solcher Faktoren, die im Laufe der Auswertungen oder im Rahmen vorangegangener Überlegungen besonders aufgefallen sind. Sie soll helfen die Ergebnisse in *Abschnitt 5.2* und ihre Integrität besser einzuordnen und nicht zuletzt auch eine Hilfe für zukünftige Bestimmungen mittels Bragg-Beugung sein.

5.1.1 Skalenfaktor

Der Skalenfaktor vermittelt zwischen der Streuamplitude, die aus dem genutzten Strukturmodell bzw. dessen Strukturfaktor und der tatsächlich gemessenen Gesamtintensität hervorgeht (s. *Abschnitt 2.4*). In Anbetracht dessen, dass beide Größen die Streukraft modellieren, ist eine gewisse Korrelation mit der zu bestimmenden Streulänge $b_c(j)$ in jedem Fall zu erwarten. Korrelationsanalysen der im Rahmen dieser Arbeit getätigten Verfeinerungen z. B. mit *GSAS-II* ergeben in der Regel Werte von etwa 50 bis nahezu 100 %. Wie hoch diese im Einzelnen ausfallen, hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab; insbesondere aber von den Verhältnissen von gesuchter und Referenzstreulänge, da die Bestimmungen wie zuvor bereits erwähnt in relativer Weise erfolgen.

In besonderer Weise betroffen von hoher Korrelation zeigten sich im Laufe der Analysen einfache binäre Strukturtypen wie der NaCl- oder der CsCl-Strukturtyp, eben jene Strukturen, die aufgrund ihrer geringen Parametrisierung als besonders wünschenswert erachtet werden. In einigen Extremfällen, die in *Abschnitt 5.2* jeweils vorgestellt werden werden, übersteigt die Korrelation 99 % und es kommt zu signifikant erhöhten Bestimmungsunsicherheiten, bis hin zu instabilen Verfeinerungen, die im Prinzip nur noch grobe Aussagen zulassen.

Anschaulich gesprochen „sehen“ die Neutronen im Fall $b_c(j) \approx b_c^{ref}$ bei einer NaCl-isotypen Verbindung eine Kristallstruktur mit Elementarzellen, die nur noch die Hälfte der ursprünglichen Kantenlänge und nur noch eine Sorte von Kernen aufweisen, und es kann nicht mehr zwischen der Stärke und der Häufigkeit des Streuvorgangs unterschieden werden. Aus eben diesem Grund kann die klassische Bragg-Beugungs-Bestimmung von kohärenten Streulängen auf Basis von relativen Reflexintensitäten auch nicht an reinen Elementen durchgeführt werden.

Die *Abbildung 12* veranschaulicht das Problem aus mathematischer Sicht in graphischer Weise. Es werden beispielhaft für eine Referenzstreulänge von 5 pm die zu erwartenden Intensitätsverläufe für Reflexe mit geraden Summen von $h + k + l$ (blau) und ungeraden Summen von $h + k + l$ (grün) in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Streulänge gezeigt. Die dritte, rote Kurve zeigt die Summe der Intensitäten beider Reflexarten, was in diesem Fall der Gesamtintensität des Diffraktogramms entspricht und damit gerade jener Größe, die durch den Skalenfaktor modelliert wird.

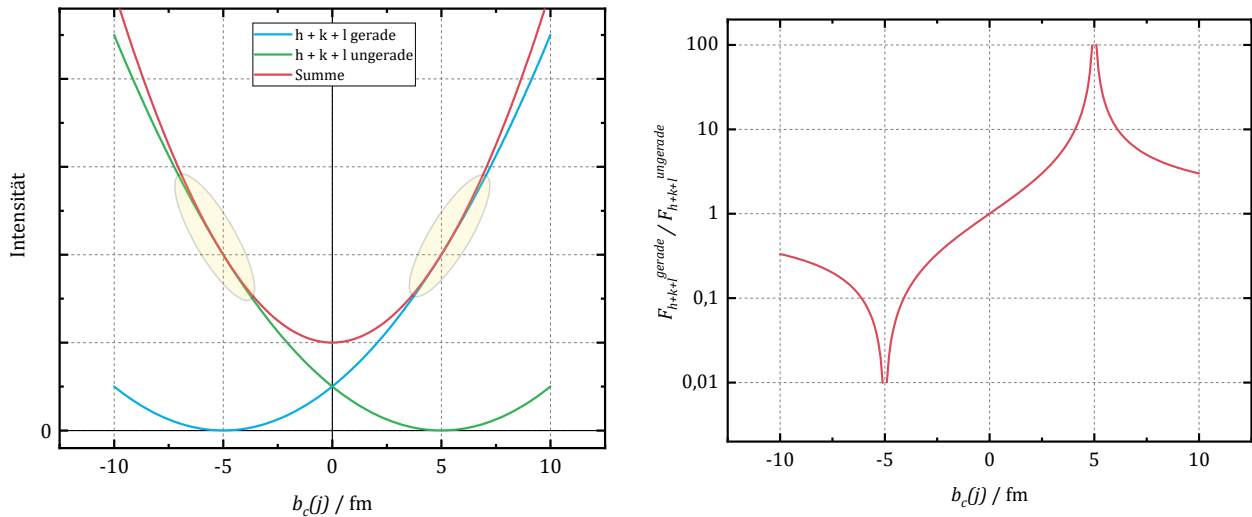


Abbildung 12 (links): Ideale Intensitätsverläufe bei einer Referenzstreulänge von 5 pm für Reflexe mit geraden Summen von $h + k + l$ (blau) und ungeraden Summen von $h + k + l$ (grün) in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Streulänge in einer NaCl-Typ-Verbindung. Die rote Kurve zeigt die Summe der Intensitäten beider Reflexarten. In den gelb markierten Bereichen wird die Gesamtintensität in sehr hohem Maß durch nur eine der beiden Reflexarten erzeugt und kann somit anstelle von $b_c(j)$ auch durch den Skalenfaktor modelliert werden kann. Theoretisch berühren sich die Kurven in nur einem einzigen Punkt, der jedoch aufgrund von Unsicherheiten experimentell nicht scharf zu ermitteln ist

Abbildung 13 (rechts): Idealer Verlauf des Verhältnisses der beiden Strukturformeln der Reflexarten hkl -Summe gerade und hkl -Summe ungerade in einer NaCl-Typ-Verbindung bei einer Referenzstreulänge von 5 pm. Im Fall von $b_c(j) = b_c^{ref}$ kommt es zu einer mathematischen Singularität. Hinweis: Dekadisch-logarithmische Skalierung der y-Achse.

In den leicht gelb markierten Bereichen kommt es nun gut erkennbar zu einer Situation in der die Gesamtintensität nahezu vollständig durch eine der beiden Reflexarten erzeugt wird und somit anstelle von der Größe von $b_c(j)$ auch durch die Größe des Skalenfaktors modelliert werden kann; die Korrelation zwischen diesen Parametern ist entsprechend hoch. Es ist anzumerken, dass sich die beiden Kurven theoretisch nur in einem einzigen Punkt berühren, in der Praxis ist es jedoch aufgrund von experimentellen Unsicherheiten unmöglich diesen scharf zu definieren und es kommt zu einem unscharfen Bereich um den Wert der Referenzstreulänge herum, wobei der qualitative Verlauf der resultierenden Bestimmungsunsicherheit in etwa dem Verlauf der Intensität bzw. Strukturfaktorverhältnisse, wie er in *Abbildung 13* dargestellt ist, entsprechen sollte.

Um dies experimentell zu verifizieren und den Einfluss auf die Bestimmungsgenauigkeit ähnlicher Streulängen zu quantifizieren, wurde das Verhältnis von verfeinerter Streulänge $b_c(j)$ zur jeweiligen Referenzstreulänge b_c^{ref} für alle bislang gemessenen Datensätze kubischer NaCl- und CsCl-Typ-Verbindungen bestimmt und dieses Verhältnis gegen die programmseitig ausgegebene geschätzte Standardunsicherheit aufgetragen. Der resultierende, in *Abbildung 14* dargestellte Verlauf zeigt tatsächlich die erwartete trichterähnliche Form, die in guter Näherung mit einer Wurzelfunktion der Form $\frac{A}{\sqrt{(x-1)^2}} + C$ modelliert werden kann (rote Kurve). Die Größen A und C sind dabei unabhängige Parameter, wobei A die Breite des Trichters modelliert und C in diesem Model, dasjenige Unsicherheitsniveau angibt, welches bei unendlich großer Streulängendifferenz erreicht werden könnte. Die Verfeinerung dieses Parameters führte zu einem Wert von 0,97(26) % und liegt damit in einem für Bragg-Pulverbeugung zu erwartendem Bereich.

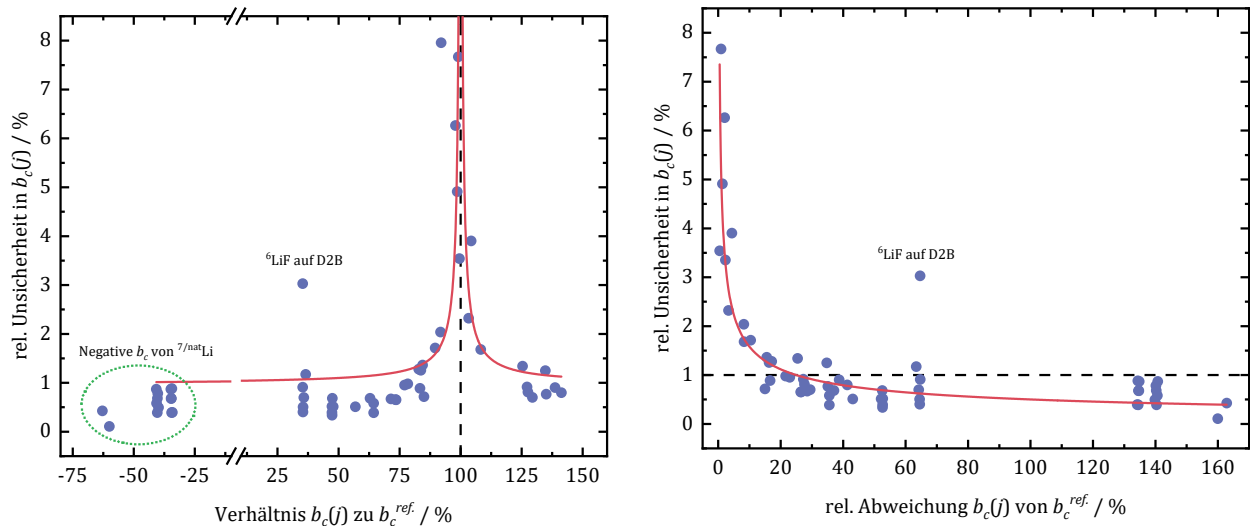


Abbildung 14 (links): Auftragung der im Zuge der Rietveld-Verfeinerungen programmseitig erhaltenen Unsicherheiten in $b_c(j)$ gegen das Verhältnis von verfeinerter Streulänge $b_c(j)$ zur jeweiligen Referenzstreulänge b_c^{ref} für alle verfügbaren Datensätze von Verbindungen im NaCl- oder CsCl- Strukturtyp (grüne Punkte). Die rote Kurve zeigt eine Anpassung des Datenverlaufs auf Grundlage der Wurzelfunktion $\frac{A}{\sqrt{(x-1)^2}} + C$, wobei A und C als unabhängige Parameter verfeinert wurden. Die gestrichelte Linie markiert den Fall $b_c(j) = b_c^{ref}$. Negative Verhältnisse kommen durch die negativen Streulängen von ${}^7\text{Li}$ und ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ zustande, während die Streulänge von ${}^{19}\text{F}$ positiv ist. Die hohe Bestimmungsunsicherheit für $b_c({}^6\text{Li})$ auf D2B ist eine Folge der hohen Absorption des Kerns in Kombination mit einer vergleichsweise geringen Neutronenenergie und Primärintensität auf diesem Instrument.

Abbildung 15 (rechts): Auftragung der im Zuge der Rietveld-Verfeinerungen programmseitig erhaltenen Unsicherheiten $b_c(j)$ gegen die Absolutbeträge der Abweichung von $b_c(j)$ zu b_c^{ref} . Die rote Kurve zeigt eine Anpassung des Datenverlaufs auf Grundlage der Wurzelfunktion $\frac{A}{\sqrt{x}} + C$, wobei A und C als unabhängige Parameter verfeinert wurden. Die gestrichelte Linie markiert jenes Präzisionsniveau von einem Prozent, das im Rahmen dieser Arbeit als Ziel für die Bestimmung kohärenter Streulängen gesetzt wurde und typisch für Ergebnisse aus Bragg-Pulverbeugung ist. ${}^6\text{Li}$ s. obige Beschreibung.

Da der Effekt in Bezug auf das Größenverhältnis $b_c(j) / b_c^{ref}$ offensichtlich symmetrisch ist, ist es zweckmäßig, die ermittelten relativen Unsicherheiten gegen die relativen Absolutbeträge der Verhältnisse aufzutragen, wodurch der in *Abbildung 15* gezeigte Graph entsteht. Die Modellierungsfunktion vereinfacht sich dadurch zu $\frac{A}{\sqrt{x}} + C$, da nur noch ein graphischer Ast modelliert werden muss. Die Verfeinerung der Einflussgrenze C ergibt hier einen Wert von ca. 0,2(2) %. Eine optische Abschätzung in Bezug auf die angestrebte Bestimmungsgenauigkeit von einem Prozent ergibt einen Schwellenwert von ca. 30 % Streulängendifferenz, d. h. praktisch gesprochen, dass die Referenzstreulänge bei der Wahl eines einfachen, kommutativen Strukturtyps wie NaCl mindestens 30 % größer oder kleiner sein sollte als die zu bestimmende Streulänge, um einen negativen Einfluss auf die Bestimmungsgenauigkeit zu vermeiden.

Um weiterhin zu zeigen, inwieweit die Erhöhung der ermittelten Unsicherheiten in $b_c(j)$ tatsächlich mit der Unsicherheit des Skalenfaktors korreliert ist, wurden beide Werte gegeneinander aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt, wie in *Abbildung 16* dargestellt.

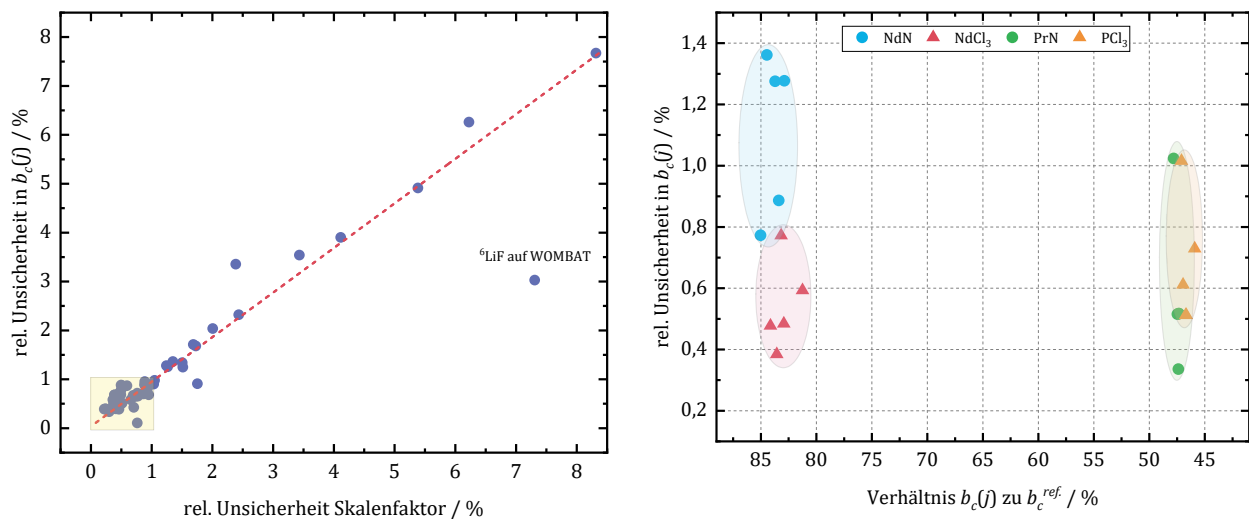


Abbildung 16 (links): Auftragung der im Zuge der Rietveld-Verfeinerungen programmseitig erhaltenen Unsicherheiten $b_c(j)$ gegen die in identischer Weise erhaltene jeweilige Unsicherheit des Skalenfaktors (grüne Punkte) und Anpassung des Verlaufs mittels linearer Regression (rote Kurve). Das gelbe Rechteck markiert den Präzisionsbereich von $< 1\%$, in dem die Unsicherheit nicht mehr von einem bestimmten Parameter dominiert wird. Die hohe Bestimmungsunsicherheit für $b_c(^6\text{Li})$ ist der hohen Neutronenabsorption dieses Kerns geschuldet, der in vorigen Abbildungen herausstechende Punkt ^6LiF auf D2B befindet sich in dieser Grafik außerhalb des gezeigten Bereichs.

Abbildung 17 (rechts): Auftragung der im Zuge der Rietveld-Verfeinerungen programmseitig erhaltenen Unsicherheiten in $b_c(j)$ gegen das Verhältnis von verfeinerter Streulänge $b_c(j)$ zur jeweiligen Referenzstreulänge $b_c^{ref.}$ für die verfügbaren Datensätze zu den Verbindungen NdN (blau), NdCl_3 (rot), PrN (grün) und PrCl_3 (orange). Zur Verdeutlichung des Streubereiches der Ergebnisse für die jeweiligen Verbindungen sind diese farblich hervorgehoben.

Oberhalb des 1-%-Bereichs, der mit einem gelben Rechteck markiert ist, ist hierbei wie erwartet, ein grob proportionaler Zusammenhang zu erkennen, wobei zu berücksichtigen ist, dass auch andere Faktoren, wie z. B. die hohe Absorption im Fall von ^6Li , die Genauigkeit signifikant beeinflussen können und es in bestimmten Fällen durchaus zu Abweichungen kommen kann.

Interessant ist schließlich noch, dass sich bei „Extremfällen“, d. h. solchen, bei denen es zu erheblicher Beeinflussung der Verfeinerungsqualität kommt, mit zunehmender Wellenlänge die Korrelationsproblematik etwas zu verringern scheint. Dies erscheint zunächst paradox, da weniger Reflexe als Datengrundlage vorhanden sind, auf der anderen Seite treten jedoch gerade bei der Verteilung der Gesamtintensität auf wenige Reflexe ihre relativen Unterschiede stärker zu Tage, womit die Beobachtung verständlich wird.

Um die zuvor geschilderten Probleme in der Praxis zu umgehen, gibt es nun grundsätzlich drei Möglichkeiten:

- Wahl eines komplexeren Kristallstrukturtyps, um die genannten starken Abhängigkeiten zu vermeiden.
- Erhalt des gewählten Strukturtyps bei Austausch des Referenzkerns, um den kritischen Schwellenwert zu überschreiten.
- Bestimmung von absoluten Intensitäten, um intrinsische von übriger Streukraft experimentell differenzieren zu können.

Aus praktischer Sicht ist der wesentliche Unterschied dieser drei Optionen, dass die ersten beiden eine chemische Umwandlung der Probe erfordern, die experimentellen Durchführungen der Messungen aber identisch bleiben, während bei der dritten die Probe unverändert bleiben kann, aber zusätzliche Schritte in Bezug auf die Messung und Auswertung unternommen werden müssen. Umgesetzt wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die ersten beiden Optionen.

Die *Abbildung 17* zeigt exemplarisch für den Einsatz der ersten Option, die Ergebnisse für die kohärenten Streulängen von ^{nat}Nd und $^{141=nat}\text{Pr}$, erhalten aus den Verbindungen NdN ($Fm\bar{3}m$), NdCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$), PrN ($Fm\bar{3}m$) und PrCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$) in Abhängigkeit zu dem Verhältnis der Referenzstreulängen.

Es ist gut zu erkennen, dass sich die Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen Verbindungen im Fall von Praseodym, dessen Streulänge nur etwa halb so groß, wie die von Chlor und Stickstoff ist, stark überlappen, während der Einsatz von NdCl_3 im Fall von Neodym einen signifikanten Zugewinn an Präzision bringt. Dieses Beispiel zeigt anschaulich, dass zum einen der Einsatz stärker parametrisierter Kristallstrukturtypen nicht zwangsläufig zu höheren Unsicherheiten in der b_c -Bestimmung führt und zum anderen der Einsatz ebensolcher Strukturen die Abhängigkeit auch bei sehr ähnlichen Referenzstreulängen deutlich reduziert.

Die zweite Option wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erprobt und zwar für die bessere Bestimmung der Streulänge von ^{203}Tl , indem das zuvor verwendete $^{203}\text{TlBr}$ in das isotype $^{203}\text{TlCl}$ umgewandelt und erneut gemessen wurde, wie im *Abschnitt 5.2.11* zu Thallium näher erläutert werden wird. Eine äquivalente Möglichkeit für die Lanthanoide wäre der Einsatz von Monophosphiden LnP , da die kohärente Streulänge von ^{31}P mit $5,13(1) \text{ fm}^{[74]}$ einen guten Kontrast zu der von ^{nat}N mit $9,36(2) \text{ fm}^{[74]}$ bietet. Diese Variante wurde bislang jedoch nicht getestet, da gute Ergebnisse mit den Chloriden und Oxidchloriden der betreffenden Lanthanoide erzielt werden konnten.

5.1.2 Thermische Auslenkungsfaktoren

Neben dem zuvor beschriebenen Skalenfaktor sind die thermischen Auslenkungsfaktoren^{6 7} B der einzelnen Kerne eine Quelle hoher korrelativer Kopplungen, da eine Auslegung zu einer größeren räumlichen Verteilung des Kernpotentials und damit zu einer Verringerung der Streulängendichte am Ort des Kerns führt. Im Gegensatz zu den ruhenden Kernpotentials, die zuvor als punktförmig definiert wurden (*s. Abschnitt 2.1*), ist die thermische Auslenkung jedoch ein räumliches Phänomen, wodurch eine Winkelabhängigkeit in Bezug auf die Intensitätsmodulation im Diffraktogramm generiert wird. Die bei M. Heuer^[96] für den Röntgenfall ausführlich beschriebene Problematik wird daher im Neutronenfall verringert. Allerdings weisen Hannon et al.^[24] bei ihrer Bestimmung der *iso*Ir-Neutronenstreulängen mittels Pulverbeugung an *iso*Sr₂IrO₄ explizit auf die Kopplung zwischen Auslenkungsfaktoren und Besetzungsfaktor und die damit verbundene Einschränkung in der Bestimmungsgenauigkeit der kohärenten Streulängen bei der Bragg-Pulverbeugung hin. Folglich ist es sinnvoll, auch im Rahmen dieser Arbeit die Thematik einer genaueren Analyse zu unterziehen.

Die *Abbildung 18* zeigt hierzu die Stärke der Korrelation des Besetzungsfaktors SOF mit den thermischen Auslenkungsfaktoren B am Beispiel der Verbindungen ¹⁴¹natPrN, ^{nat}NdN und ⁷LiF bei Rietveld-Analysen mit dem Programm *GSAS-II* an Datensätzen verschiedener Pulverdiffraktometer mit unterschiedlichen Neutronenwellenlängen.

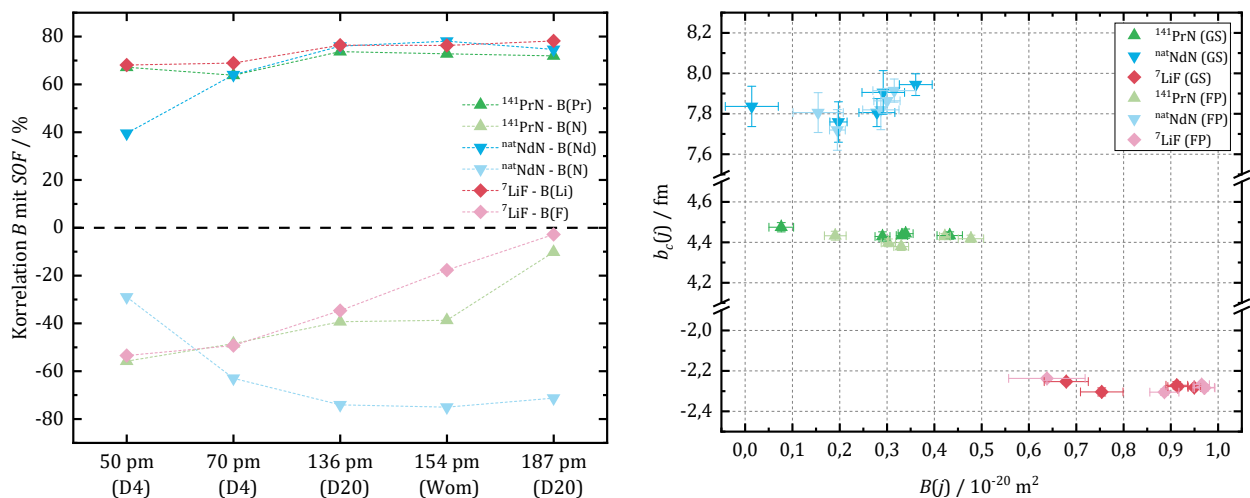


Abbildung 18 (links): Korrelationsstärke des Besetzungsfaktors SOF mit den thermischen Auslenkungsfaktoren B am Beispiel der Verbindungen ¹⁴¹natPrN, ^{nat}NdN und ⁷LiF bei Rietveld-Verfeinerungen an Daten verschiedener Neutronendiffraktometer und Wellenlängen. Die Daten entstammen der Korrelationsmatrix des Programms *GSAS-II*.

Abbildung 19 (rechts): Auftragung der verfeinerten Besetzungsfaktoren, umgerechnet in Streulängen der Kerne j , gegen die entsprechend verfeinerten thermischen Auslenkungsparameter des Kerns j zur Abschätzung der tatsächlichen, d. h. effektiv wirksamen, Korrelation zwischen $b_c(j)$ und $B(j)$.

⁶ Im Folgenden werden B -Faktoren zur Darstellung der der Stärke der thermischen Auslenkung verwendet, wie sie durch das Programm *FullProf* ausgegeben werden. *GSAS-II* verwendet hingegen die ebenfalls üblichen Auslenkungsparameter U . Sie lassen sich ineinander überführen gemäß $B = 8\pi^2 U$.

⁷ Die B - und U -Faktoren, wie sie in Rietveld-Programmen verfeinert werden, beinhalten neben der dynamischen thermischen Auslenkung auch die statistische Abweichung tatsächlicher Kernruhelagen im Realkristall von den kristallografisch definierten Ruhelagen x, y, z , da sich diese Phänomene im räumlichen und zeitlichen Mittel nicht unterscheiden lassen.

Neben der erwartbar hohen allgemeinen Korrelationsstärke von bis zu 80 %, können dabei folgende Sachverhalte beobachtet werden:

- $SOF(j)$ und $B(j)$ sind in dieselbe Richtung korreliert, während B^{ref} und $SOF(j)$ entsprechend gegensätzlich korreliert sind.
- Im $SOF(j)$ - $B(j)$ - Bereich nimmt die Kopplung mit steigender Wellenlänge zunächst deutlich, dann schwächer ab, wobei sich alle drei Verbindungen in Stärke und Verlauf etwa gleich verhalten.
- im $SOF(j)$ - B^{ref} -Bereich nimmt die Korrelationsstärke für die Verbindungen ^{141}PrN und ^7LiF mit steigender Wellenlänge deutlich ab, während jene für ^{nat}Nd gegenläufig zunimmt.

Der erste Punkt ist dabei leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass eine erhöhte thermische Auslenkung zu einer niedrigeren Streulängendichte am Ort des Kerns führt, ebenso wie ein erniedrigter Besetzungsfaktor; zur Darstellung einer gegebenen Intensität müssen folglich beide Parameter in dieselbe Richtung laufen. Auch die zweite Beobachtung entspricht unter Beachtung der $1/\lambda$ -Abhängigkeit des erfassten reziproken Raumes (vgl. hierzu Ewald-Konstruktion^{[97]; [98]}) den Erwartungen, da der winkelabhängige Einfluss des B -Faktors und der konstante Einfluss des Besetzungsfaktors respektive der Streulänge mit zunehmender Anzahl der Reflexe bei hohen Winkeln grundsätzlich besser separiert werden könne. Das im dritten Punkt genannte Verhalten ist hingegen nicht direkt zu erwarten gewesen. Es liegt jedoch ein Zusammenhang mit dem Verhältnis von zu bestimmender zu Referenzstreulänge und dem entsprechenden zuvor erwähnten Einfluss des Skalenfaktors nahe, da NdN mit $b_c(^{nat}\text{Nd}) \approx 80 \% b_c^{ref}$ deutlich stärker betroffen ist als PrN und LiF mit $b_c(^{nat}\text{Pr}) \approx 47 \% b_c^{ref}$ und $b_c(^7\text{Li}) \approx 37 \% b_c^{ref}$.

Um abzuschätzen, inwiefern das Ergebnis einer Streulängenbestimmung nun tatsächlich von den simultan verfeinerten Temperaturfaktoren abhängig ist, wurden die für die zuvor genannten Datensätze von $^{141}\text{natPrN}$, ^{nat}NdN und ^7LiF jeweils erhaltenen Verfeinerungsergebnisse für die Streulängen $b_c(j)$ und die Auslenkungsfaktoren $B(j)$ gegeneinander aufgetragen, wie in *Abbildung 19* dargestellt.

Ein Vergleich zwischen den drei Verbindungen zeigt erwartungsgemäß merklich größere Auslenkungsfaktoren für das leichtere Lithium und deutlich niedrigere, in der Größe vergleichbare Faktoren für die beiden Lanthanoide. Ein Vergleich innerhalb der jeweiligen chemischen Verbindungen offenbart allerdings eine vergleichsweise starke Schwankung der Temperaturfaktoren, bei wesentlich geringerer Schwankung der korrespondierenden Streulängen.

Tabelle 5: Relative Standardunsicherheiten der verfeinerten Temperaturfaktoren und der verfeinerten kohärenten Streulängen der Kerne ^{141}Pr , ^{nat}Nd , ^7Li in den Verbindungen PrN , NdN und LiF auf Basis von je fünf Datensätzen, die jeweils mit *FullProf* (TCH-Profil) und mit *GSAS-II* verfeinert wurden. Die Spalte „Rietveld“ gibt dabei die programmseitig ausgegebenen geschätzten Standardunsicherheiten an, wobei über alle Ausgaben gemittelt wurde. Die Spalte „Werte“ gibt die berechnete (geschätzte) Standardabweichung aller 10 Ergebnisse an (Formel s. *Abschnitt 4.5*).

Verbindung	$\sigma_{rel.} [B(j)]$		$\sigma_{rel.} [b_c(j)]$	
	Rietveld	Werte	Rietveld	Werte
^{141}PrN	5,9 %	37 %	0,4 %	0,6 %
^{nat}NdN	14 %	38 %	1,1 %	0,9 %
^7LiF	3,7 %	15 %	0,6 %	0,9 %

Die Größe dieser Streuungen um ihren Mittelwert ist in *Tabelle 5* angegeben und liegt für die B -Faktoren im zweistelligen Prozentbereich, während sie für b_c -Werte nur im Bereich von 1 % und somit ca. eine Größenordnung niedriger liegt. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch ein Vergleich mit den ebenfalls in *Tabelle 5* gegebenen geschätzten Standardunsicherheiten, die programmseitig zusammen mit dem Verfeinerungsergebnissen ausgegeben werden und vereinfacht gesagt die resultierende Unsicherheit aus Parameterkorrelation und Intensitätsbestimmung wiedergeben. Im Fall der Temperaturfaktoren weichen diese Werte deutlich nach unten ab, wurden also zu gering eingeschätzt, während sie im Fall der kohärenten Streulängen in etwa mit der tatsächlichen Streuung⁸ der Ergebnisse übereinstimmen, durch die Programme also weitgehend korrekt eingeschätzt wurden. Folglich ist trotz der hohen nominellen Korrelation der beiden Parameter nicht zwangsläufig davon auszugehen, dass die Bestimmung von kohärenten Streulängen mittels Bragg-Beugung durch die Variabilität der Temperaturfaktoren bei gegebener Temperatur in ihrer Präzision maßgeblich, und im Vergleich zu anderen Parametern überdurchschnittlich, beeinträchtigt wird.

Darüber hinaus unterliegen die geringen Schwankungen in den Verfeinerungsergebnissen der Streulängen keinem erkennbaren systematischen Zusammenhang zur Größe der ermittelten Temperaturfaktoren, deren Verteilung wiederum keiner Systematik in Bezug auf die genutzte Neutronenwellenlänge unterliegt. Es ist daher in guter Näherung davon auszugehen, dass es sich um reine statistische Schwankungen handelt oder durch die Temperaturfaktoren anderweitige Unstimmigkeiten in der Intensitätsmodellierung kompensiert werden, ohne dabei die Ergebnisse des Besetzungsfaktors zu beeinflussen. In dieser Rolle könnten die B -Faktoren sogar ungewollt nützlich sein, in dem sie als eine Art „Opfer-Parameter“ Defizite kompensieren, bevor diese möglicherweise durch den Besetzungsfaktor modelliert werden.

Bislang wurde nur das Korrelationsverhalten einfacher kubischer Verbindungen diskutiert, genutzt wurden im Rahmen dieser Arbeit aber auch Verbindungen komplexerer Kristallklassen, so dass auch deren Verhalten kurz anhand von zwei Beispielen betrachtet werden soll. Aufgetragen ist hierzu in *Abbildung 20*, die durch *GSAS-II* berechnete Korrelation der B -Faktoren mit dem Besetzungsfaktor der Kerne ^{141}Pr und $^{\text{nat}}\text{Nd}$ in den Verbindungen PrCl_3 und NdCl_3 . Zum Vergleich sind die Ergebnisse für zwei stark unterschiedliche Neutronenwellenlängen und je einmal in isotroper und anisotroper Verfeinerungsweise der thermischen Auslenkungsparameter gezeigt.

Betrachtet man zunächst die Verfeinerungen mit isotropen Auslenkungsparametern, fällt eine starke Ähnlichkeit zu der Situation bei PrN und NdN auf. Die Korrelationswerte für $B_{\text{iso}}(Ln) - \text{SOF}(Ln)$ liegen für beide Wellenlängen auf einem äquivalenten Niveau, so dass es hier nicht zu einem positiven Effekt der komplexeren Struktur, wie im Fall der Skalenfaktor-Korrelation zu kommen scheint, aber auch zu keinem negativen. Dies ist nicht verwunderlich, da die Korrelation des Besetzungsfaktors mit dem Auslenkungsparameter derselben Lage ein lokales Problem der Punktlage darstellt. Lediglich im Fall von NdCl_3 fällt die im kubischen Beispiel auffallend hohe Korrelation mit dem B -Faktor der Referenzlage deutlich niedriger aus, während sie sich jedoch im PrCl_3 -Fall sehr ähnlich zu PrN verhält.

⁸ Natürlich ist auch die berechnete Standardabweichung der Ergebnismenge nur eine geschätzte Standardabweichung, da die jeweils genutzten 10 Ergebnisse nur eine Stichprobe aus N möglichen Ergebnissen sind und somit keine Grundgesamtheit darstellen. Zur Berechnungsformel s. *Abschnitt 4.5*.

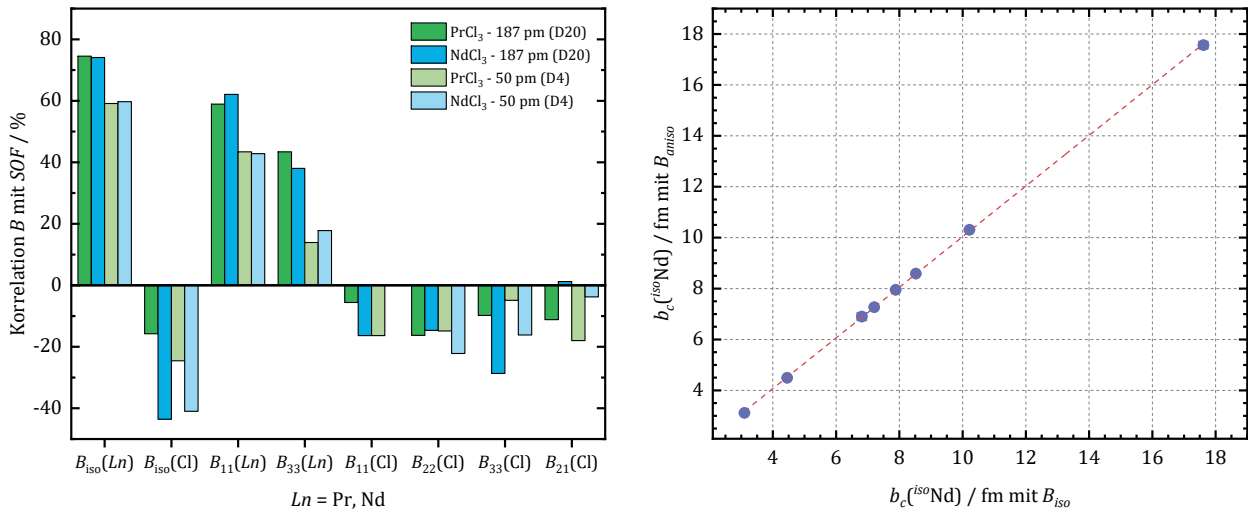


Abbildung 20 (links): Korrelationen der thermischen Auslenkungsfaktoren B mit dem Besetzungsfaktor $SOF(Ln)$ bei der Rietveld-Analyse (*GSAS-II*) von Datensätzen der Verbindungen $PrCl_3$ und $NdCl_3$, gemessen bei $\lambda = 49,77(4)$ und $186,57(3)$ pm. Positive Vorzeichen stehen für gleichgerichtete Korrelationen, negative entgegengesetzte.

Abbildung 21 (rechts): Auftragung der kohärenten Streulängen wie sie für die sieben natürlichen Nd-Isotope bei Verwendung von anisotropen thermischen Auslenkungsfaktoren verfeinert wurden gegen die Ergebnisse einer entsprechenden Verfeinerung mit isotropen Auslenkungsfaktoren unter Verwendung von $^{iso}NdOCl$ -Datensätzen ($iso = 142, 143, 144, 145, 146, 148, 150, nat$), gemessen bei $\lambda = 49,77(4)$ pm (D4). Die Steigung der Regressionsgeraden (rot) beträgt $0,948(4)$, ihr Ordinatenabschnitt $0,09(3)$ fm, $R^2 = 0,9999$.

Führt man die Verfeinerung jetzt in analoger Weise mit anisotropen Auslenkungsfaktoren durch, wird die Beschreibung der thermischen Auslenkung der Ln -Lage auf zwei und die der Cl-Referenzlage auf vier separate Parameter aufgeteilt, was zu einer geringeren Korrelation jedes einzelnen Parameters mit dem Besetzungsfaktor führt, allerdings zu deutlich mehr Parametern. Daher stellt sich die Frage, welcher Ansatz der zielführende ist, um eine möglichst hohe Genauigkeit für die Bestimmung der kohärenten Streulängen zu erreichen. *Tabelle 6* zeigt hierzu, analog zu den in *Tabelle 5* gegebenen Werten für kubische Verbindungen, die Standardabweichungen für die Ergebnisse aus den 5 Datensätzen pro Verbindung, die jeweils mit den zwei Programmen *FullProf* und *GSAS-II* analysiert wurden.

Tabelle 6: Relative Standardunsicherheiten der verfeinerten kohärenten Streulängen der Kerne $j = {}^{141}Pr, {}^{nat}Nd$ in den Verbindungen $PrCl_3, NdCl_3$ auf Basis von je fünf Datensätzen, die jeweils mit *FullProf* (TCH-Profil) und mit *GSAS-II* unter Verwendung von isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Spalte „Rietveld“ gibt dabei die programmseitig ausgegebenen geschätzten Unsicherheiten an, wobei über alle Ausgaben gemittelt wurde. Die Spalte „Werte“ gibt die berechnete (geschätzte) Standardabweichung aller 10 Ergebnisse an (*Formel s. Abschnitt 4.5*).

Verbindung	$\sigma_{rel.} b_c(j)$ mit B_{iso}		$\sigma_{rel.} b_c(j)$ mit B_{aniso}	
	Rietveld	Werte	Rietveld	Werte
${}^{141}PrCl_3$	0,6 %	1,3 %	0,6 %	1,0 %
${}^{nat}NdCl_3$	0,5 %	1,5 %	0,5 %	1,3 %

Es ist zu erkennen, dass die mittleren programmseitig ausgegebenen geschätzten Standardunsicherheiten für beide Varianten nahezu identisch sind, während die Streuung der verfeinerten Ergebnisse in beiden Beispielen im anisotropen Fall geringer ausfällt. In beiden Fällen wird

zudem die Streuung der Werte leicht unterschätzt. Die Mittelwerte der Ergebnisse aus den anisotropen Verfeinerungen liegen mit 4,45(5) und 7,92(10) fm für ^{141}Pr bzw. $^{\text{nat}}\text{Nd}$ leicht über den Werten der isotropen Variante mit 4,43(6) und 7,90(12) fm, jedoch nicht signifikant. Da es sich hier um Datensätze von unterschiedlichen Instrumenten bei unterschiedlichen Neutronenwellenlängen, jedoch identischen Verbindungen handelt, ist auch eine Betrachtung des umgekehrten Falls, gleicher Messbedingungen mit Verbindungen unterschiedlicher Streulängenkonstellationen interessant. Die *Abbildung 21* zeigt als Beispiel die Auftragung der erhaltenen Streulängen aus anisotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren gegen jene aus isotroper Verfeinerung für die Verbindung $^{\text{iso}}\text{NdOCl}$ ($^{\text{iso}} = 142, 143, 144, 145, 146, 148, 150, \text{nat}$), gemessen bei $\lambda = 49,77(4)$ pm auf D4, wobei die dargestellten Werte bereits Mittelwerte der Ergebnisse von FP und GS sind und gemäß ihrer Anreicherung (*s. Tabelle 19*) korrigiert wurden. Die eingezeichnete lineare Regression ergibt eine Steigung von 0,948(4) und einen Ordinatenabschnitt von 0,09(3) fm bei einer Anpassungsgüte von 99,99 %, womit die Ergebnisse isotroper und anisotroper Verfeinerung nahezu unabhängig von der Größe der Streulänge sind. Der positive Ordinatenabschnitt zeigt auch hier eine im Vergleich höhere Lage der anisotrop verfeinerten Werte, jedoch erneut nicht signifikant in Bezug auf ihre Bestimmungsunsicherheit.

Letztlich wurden alle Verfeinerungen an nicht kubischen Strukturen in dieser Arbeit in anisotroper und isotroper Weise durchgeführt, wobei sich immer ein ähnliches Bild zeigt, nämlich eine geringere Streuung der Ergebnisse und tendenziell erhöhte Mittelwerte, was wiederum in vielen der untersuchten Fälle auch zu einer geringeren Streuung zwischen Ergebnissen aus Verbindungen unterschiedlicher Strukturtypen führte. Für Auswertungen in *Kapitel 5* wurde daher entschieden, die Ergebnisse der anisotropen Verfeinerungsweise zu verwenden.

Temperaturabhängige Messungen zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Temperaturfaktoren sind exemplarisch an den Verbindungen ^7LiF , $^{141}\text{PrCl}_3$, HoN , Ho_2O_3 und HoCl_3 durchgeführt worden. Die Ergebnisse werden in entsprechenden *Abschnitten 5.2.1, 5.2.4 und 5.2.8* der betreffenden Elemente diskutiert.

5.1.3 Atomlageparameter

Die Atomlageparameter x , y , z zeigen in allen experimentell untersuchten Fällen äußerst geringe korrelative Kopplungen zu den Besetzungsparametern im einstelligen bis niedrigen zweistelligen Prozentbereich und haben somit auf die Unsicherheit der b_c -Bestimmungen keinen signifikanten Einfluss. Dies ist in Anbetracht dessen, dass die Lageparameter die Reflexintensitäten ausschließlich über den Phasenfaktor modellieren, zu erwarten gewesen. Eine möglichst genaue Bestimmung einzelner Lageparameter z. B. durch Synchrotron-Pulverdaten oder Röntgen-Einkristalldaten ist daher nicht notwendig, um die Vorteile komplexerer Verbindungen mit einer gewissen Anzahl freier Lageparameter in bestimmten Streulängenkonstellationen zu nutzen.

Die *Abbildung 22* zeigt exemplarisch die Korrelationsanalyse der freien Lageparameter $z(\text{Pr})$ und $z(\text{Cl})$ in der Verbindung PrOCl ($P \frac{4}{n} mm$) und $x(\text{Cl})$ und $y(\text{Cl})$ in der Verbindung PrCl_3 ($P \frac{6_3}{m}$) mit dem entsprechenden Besetzungsfaktor SOF von Pr als Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm *GSAS-II* an Datensätzen verschiedener Geräte und Neutronenwellenlängen. Es ist zu erkennen, dass die Abhängigkeiten beider Parameter grundsätzlich äußerst gering sind und darüber hinaus auch keine systematische Richtung aufweisen, was zusätzlich darauf hindeutet, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen Besetzungsfaktor, also letztendlich der kohärenten Streulänge, und den kristallographischen Lageparametern gibt. Ebenfalls nicht erkennbar ist ein klarer Trend für einzelne Lageparameter in Bezug auf die Neutronenwellenlänge, d. h., der Größe des erfassten reziproken Raumes.

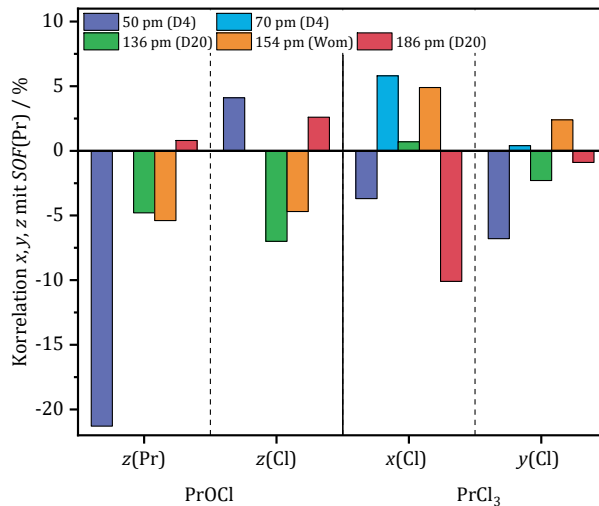


Abbildung 22: Korrelationen der freien Lageparameter $z(\text{Pr})$ und $z(\text{Cl})$ in der Verbindung PrOCl ($P \frac{4}{nmm}$) und $x(\text{Cl})$ und $c(\text{Cl})$ in der Verbindung PrCl_3 ($P \frac{6_3}{m}$) mit dem Besetzungsfaktor SOF von Pr bei Rietveld-Verfeinerungen mit dem Programm *GSAS-II*. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für Datensätze verschiedener Neutronenwellenlängen und Geräte dargestellt.

5.1.4 Behandlung des Untergrundes

Grundlage für eine akkurate Rietveld-Verfeinerung und entsprechend die Bestimmung relativer Intensitätsverhältnisse ist die adäquate Beschreibung des Untergrundes der jeweiligen Messungen, da der Untergrundanteil der integralen Intensität eines Reflexes von jenem Anteil basierend auf dem Strukturfaktor (s. *Abschnitt 2.4*) separiert werden muss.

In der Praxis kann der Untergrund zum Teil experimentell bestimmt und dann rechnerisch subtrahiert werden, z. B., indem Daten des leeren Probenzylinders und/oder des leeren Instruments bei ansonsten probenidentischen Messbedingungen aufgenommen werden; so wie es im Rahmen dieses Projektes in den meisten Fällen gemacht wurde (s. *Kapitel 4*). Allerdings bleibt in aller Regel ein Restuntergrund verursacht z. B. Absorption oder inkohärente Streuung der Probe selbst, der dann als Teil der Rietveld-Verfeinerung mit zusätzlichen Parametern modelliert werden muss. Häufig geschieht dies entweder per Hand, indem eine bestimmte Anzahl von Untergrundpunkten empirisch gesetzt wird oder es wird eine polynomische Funktion n -ten Grades herangezogen. Erstere Methode ist besonders für komplizierte Untergrundverläufe geeignet, birgt jedoch eine gewisse Beliebigkeit, weshalb für diese Arbeit stets dieselbe polynomische Funktion verwendet wurde (s. *Abschnitt 4.5*), um eine systematische Analyse soweit wie möglich zu gewährleisten.

Da eine polynomische Funktion größer ersten Grades stets einen winkelabhängigen Untergrund simuliert, stellt sich zum einen die Frage nach dem Einfluss der Untergrundparameter auf die Bestimmung kohärenter Neutronenstreuflängen und zum anderen nach der notwendigen bzw. am besten geeigneten Anzahl an Untergrundparametern.

Die *Abbildung 23* zeigt hierzu am Beispiel von ${}^7\text{LiF}$ die Verfeinerungsergebnisse für den Besetzungsfaktor $\text{SOF}({}^7\text{Li})$ bei der Wahl von 1, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Untergrundparametern an Datensätzen von den Instrumenten D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm und D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ und $186,57(3)$ pm.

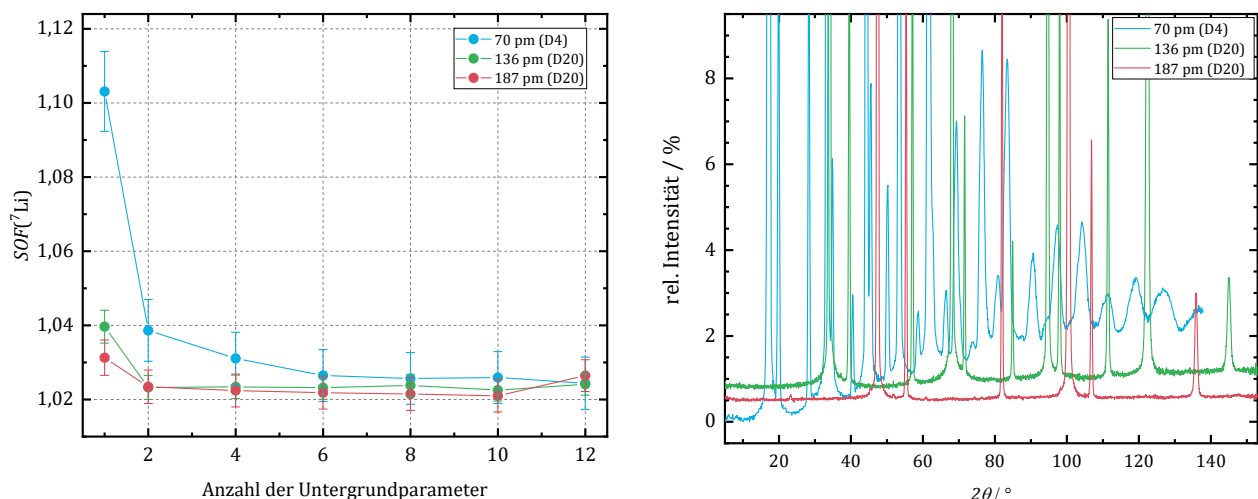


Abbildung 23 (links): Verfeinerte Li-Besetzungsfaktoren unter Verwendung 1, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Untergrundparametern innerhalb eines Chebyshev- Polynoms Beispiel von ${}^7\text{LiF}$, gemessen bei drei verschiedenen Neutronenwellenlängen.

Abbildung 24 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramme von ${}^7\text{LiF}$, aufgenommen bei $\lambda = 69,76(1)$ pm auf D4 und $\lambda = 135,88(4)$ sowie $186,57(3)$ pm auf D20 zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Untergründe.

Es ist dabei gut zu erkennen, dass eine Steigerung der Parameteranzahl zu einer Art exponentiellem Abfall der Verfeinerungsergebnisse führt, der für die unterschiedlichen Instrumente bzw. Wellenlängen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Das Betrachten der zu Grunde liegenden Diffraktogramme (s. *Abbildung 24*) veranschaulicht den Grund für dieses Verhalten: Während die Basislinien der beiden D20- Datensätze in guter Näherung als eine Gerade darzustellen sind, gleicht ihr approximierter Verlauf bei dem D4- Datensatz eher einer S-Kurve. Es wird dabei auch ersichtlich, dass ein manuelles Setzen von Untergrundpunkten hier ein hohes Maß an Beliebigkeit mit sich bringen würde, da selbst in diesem einfachen Fall einer kubischen Verbindung mit kleiner Zelle keine eindeutige Basislinientrennung zwischen den Reflexen vorhanden ist.

In der Praxis konnten auf der einen Seite in vielen Fällen, wie dem gezeigten ${}^7\text{LiF}$ - Beispiel, valide Ergebnisse bereits mit 6 Untergrundparametern erzielt werden, auf der anderen Seite hat sich im Verlauf des Projektes jedoch gezeigt, dass durch die Verwendung von bis zu 12 Untergrundparametern oft noch einmal eine höhere Konsistenz der Ergebnisse, insbesondere zwischen Ergebnissen von verschiedenen Instrumenten, erreicht werden konnte. Um die Vergleichbarkeit aller Ergebnisse, insbesondere auch der ausgegebenen Unsicherheiten, zu erhöhen, wurde letztendlich entschieden 12 Untergrundparameter für alle Verfeinerungen zu verwenden, sofern der jeweilige Einzelfall dies, z. B. aufgrund mangelnder Datenqualität, nicht ausschloss.

Eine Korrelationsanalyse dieser 12 Untergrundparameter mit dem Besetzungsfaktor am genannten Beispiel mit dem Programm *GSAS-II* bestätigt noch einmal die beim Betrachten der Diffraktogramme bereits zu erahnende höhere Abhängigkeit im Fall kleiner Neutronenwellenlängen. Allgemein sind die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter jedoch mit unter 20 % vergleichsweise niedrig, so dass der Einfluss auf die ausgegebene Unsicherheit der Besetzungsfaktoren im Vergleich zu z. B. Auslenkungsfaktoren oder Skalenfaktor eher gering ist.

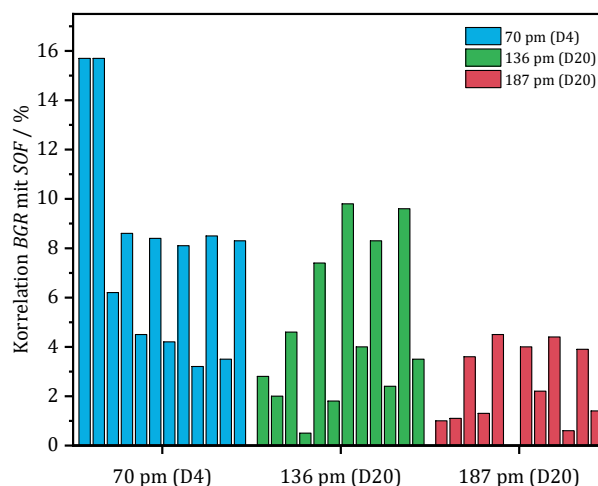


Abbildung 25: Ausmaß der Korrelation der 12 Untergrundparameter mit dem Besetzungsfaktor von Li bei der Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm *GSAS-II* am Beispiel von ${}^7\text{LiF}$, gemessen bei drei verschiedenen Neutronenwellenlängen. Es sind Absolutbeträge, d.h. ohne die Richtung der korrelativen Abhängigkeit, angegeben.

5.1.5 Stöchiometrie der Nitride

Wie bereits in vorigen Abschnitten erwähnt, war es ein Ziel des Projekts für die Streulängenbestimmung möglichst einfache, parameterarme Kristallstrukturen zu verwenden, was im Fall der schwerpunktmäßig untersuchten Lanthanoide zu den Mononitriden führte. Ähnlich wie für andere Metallnitride, wie z. B. Li_3N ^[99], werden auch für Lanthanoid-Mononitride (LnN) N-Vakanzen oder auch Mischbesetzungen mit Sauerstoffionen zumeist im Zusammenhang mit Dünnschichtproben, berichtet und diskutiert^{[100]; [101]; [102]; [103]}. Da sich dies direkt auf die Bestimmungsrichtigkeit der Lanthanoid-Streulängen auswirken würde, wurden im Verlauf des Projekts verschiedene Versuche unternommen, den Stickstoffgehalt der Verbindungen möglichst genau und unabhängig von den Neutronenmessungen zu bestimmen. Für eine signifikante Bestätigung der N-Gehalte wären hierbei Bestimmungsgenauigkeiten von < 1 % erforderlich.

Genutzt wurde zunächst die hauseigene CHN-Elementaranalytik auf Basis von Heißgas-Träger-Extraktion (Mikroanalysator: *VARIO EL, elementar*, Langensfeld, Deutschland). Die entsprechenden Ergebnisse sind in *Tabelle 7* aufgelistet⁹. Es wurden die vier mit Neutronen untersuchten Mononitridproben PrN, NdN, SmN und EuN, sowie die drei Ammoniumsalze NH_4ReO_4 , NH_4Br , NH_4I und die organische Verbindung Ethylendiamintetraacetat (kurz EDTA) als Referenzproben mit ähnlichem Massenanteil an Stickstoff gemessen. Bei diesen Verbindungen kann davon ausgegangen werden, dass sie stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Im Fall der Ammoniumsalze besitzt der Stickstoff zudem formell dieselbe Oxidationsstufe.

Schon bei einer allgemeinen Betrachtung der einzelnen Messreihen ist zu erkennen, dass die Ergebnisse teils um mehrere Prozent schwanken und damit die notwendige Genauigkeit von ~1 % nicht erreicht wird. Dies gilt insbesondere für die Proben NdN und EuN, bei denen je zwei Werte so stark abweichen, dass diese zunächst als Ausreißer gewertet wurden. Während die mittleren N-Gehalte für die Proben PrN, SmN und EuN vergleichsweise gut zu den erwartenden Werten passen, weisen die übrigen Proben deutliche Abweichungen auf, die außer für NH_4Br stets positiv sind, so dass ein zu hoher Stickstoffgehalt ermittelt wurde. Die hier nicht gezeigten H-Massenanteile für die wasserstoffhaltigen Referenzproben fallen hingegen durchweg zu niedrig aus, was den Eindruck eines systematischen Effektes verstärkt.

Beachtet werden sollte in diesem Zusammenhang sicherlich, dass der verwendete Analysator bzw. die Analysemethode vornehmlich auf vergleichsweise leicht zu zersetzende organische Verbindungen ausgelegt sind, wobei allerdings auch die Ergebnisse der organischen EDTA-Probe signifikante Abweichungen zeigen, die auf der anderen Seite aber auch ein spezieller Effekt der spezifischen Proben, z. B. aufgrund nicht bekannter Verunreinigung, sein können, da keine hinreichende Datenbasis vorhanden ist.

Um die Integrität der hauseigenen Analytik zumindest stichprobenartig zu überprüfen, wurde eine Analyse der SmN-Probe bei einem externen Analytik-Dienstleister (*Mikroanalytisches Labor Pascher*, Remagen, Deutschland) in Auftrag gegeben und bei zwei Bestimmungen Werte von 8,06 und 8,06 w-% für

⁹ Die Proben wurden vom Autor unter Inertbedingungen an Manuela Roßberg (Institut für Analytische Chemie und Kristallographie, Universität Leipzig) übergeben, die dann mit genanntem Analysator die Messungen als Routine-Analytik durchgeführt und die in *Tabelle 7* genannten Werte übermittelt hat. Der Autor hatte weder Anteil an, noch Einfluss auf die praktische Durchführung der Analysen.

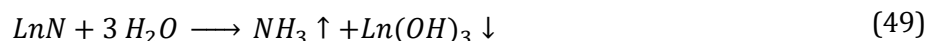
Tabelle 7: Ergebnisse der Stickstoffanalyse mittels Heißgas-Träger-Extraktion (*VARIO EL, elementar*, Langensfeld, Deutschland) angegeben in $w(\text{N})$ -% für die vier untersuchten LnN- Verbindungen und vier Referenzverbindungen mit ähnlichem Stickstoffgehalt. Mit (*) markierte Werte werden als Ausreißer gewertet und wurden für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt, Δ -rel. beschreibt die relative Abweichung des Mittelwertes $\bar{\theta}$ vom theoretisch zu erwartenden Wert bei vollstöchiometrischem N-Gehalt.

Messung	PrN	NdN	SmN	EuN	NH ₄ ReO ₄	NH ₄ Br	NH ₄ I	EDTA
1	9,03	8,75	8,57	8,78	5,26	13,85	9,78	10,46
2	8,94	8,87	8,54	8,21	5,41	13,70	9,75	10,11
3	9,06	9,24	8,61	8,31	5,36	13,70	9,95	10,18
4	-	10,48*	8,66	6,00*	-	-	-	-
5	-	9,96*	8,36	9,46*	-	-	-	-
$\bar{\theta}$ (σ)	9,01(6)	8,95(26)	8,55(11)	8,42(29)	5,34(8)	13,75(9)	9,83(11)	10,25(19)
Theorie	9,04	8,85	8,52	8,44	5,22	14,30	9,66	9,59
Δ -rel.	-0,3 %	+1,1 %	+0,3 %	-0,2 %	+2,2 %	-3,9 %	+1,7 %	+6,9 %

Stickstoff und 88,6 und 89,3 w -% für Samarium erhalten. Dies entspricht etwa 3 w -% Fremdatomen und einer Nitridierung des Sm-Anteils von ca. 97 - 98 w -%. Letzteres passt unter der gemachten Annahme systematisch leicht erhöhter Werte für den N-Gehalt bei den hausinternen Analysen zu den zuvor erhaltenen Ergebnissen, wobei dort ein reduzierter Sm-Gehalt nicht berücksichtigt wird, wodurch die Abweichung, dann sogar bei ca. 5 % liegen würde. Unklar bleibt, wobei es sich bei den verbleibenden 3 % handelt. Synthetisch bedingt wären z. B. Li₂O oder Ni/Fe/Cu sowie weitere Legierungsmetalle aus dem Tiegelmaterial denkbar, die auch in einigen Messungen als Nebenphase im Neutronendiffraktogramm einiger angereicherter ¹⁵⁰SmN-Proben mit 1 - 2 % detektiert werden konnten (*s. Abschnitt 5.2*). Sowohl PND als auch PXRD der ^{nat}Sm Verbindung sehen jedoch phasenrein aus. Eine eindeutige, direkte Aussage über den N-Gehalt der Hauptphase der SmN-Probe ist somit weiterhin nicht möglich.

Parallel zu den Analysen basierend auf Heißgasextraktion wurden im Verlauf des Projektes zwei weitere Methoden getestet, die auf der Überführung der Nitridionen in Ammoniumionen unter Auflösen der Probe basieren; zum einen die photometrische Bestimmung von NH₄⁺-Ionen in Anlehnung an DIN 38406 und zum anderen die Formol-Titration nach S. P. L. Sørensen^[104].

Die photometrische Analyse basiert auf der Reaktion von Ammonium-, Hypochlorit- und Salicylationen zu einem blauen Farbstoff, dessen Extinktionswert dann photometrisch bestimmt werden kann. Die zu bestimmenden Ammoniumionen werden hierbei durch das Auflösen der entsprechenden Nitridprobe in Wasser erzeugt,

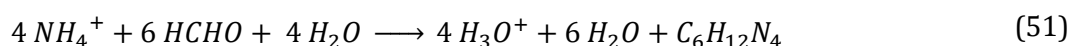


wobei zunächst Ammoniak ausgetrieben wird, der wiederum mit Wasser zu Ammoniumionen reagiert. Um einen Verlust von gasförmigem Ammoniak während Lösungsvorgangs möglichst zu verhindern, wurde dieser in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt und das verwendete Wasser mit wenig

Schwefelsäure leicht angesäuert, auch um kolloidalen Niederschlag von Lanthanoidhydroxid zu vermeiden, der die photometrischen Messungen stören könnte.

Trotz verschiedener Bemühungen zur Optimierung des Verfahrens für nitridische Verbindungen, konnten bislang keine realitätsnahen Ergebnisse erzielt werden. Für die untersuchten Verbindungen PrN, NdN und SmN wurden deutlich zu niedrige und zudem stark streuende Stickstoffgehalte zwischen 85 und 95% bestimmt.¹⁰ Neben möglichen nicht berücksichtigten Matrixeffekten, wie Störungen durch die Ln^{3+} - Ionen könnte eine mögliche allgemeine Fehlerquelle dieser Methode ihr geringer Arbeitsbereich sein. Das Verfahren erfordert NH_4^+ -Konzentration in der Größenordnung von 10^{-6} mol/l wodurch sehr kleine Einwaagen oder hohe Verdünnungen notwendig werden und kleine systematische Fehler entsprechend verstärkt werden.

Als zweite NH_4^+ -basierte Methode wurde daraufhin die Formol-Titration ausprobiert, die bei wesentlich höherer Konzentration von Ammoniumionen eingesetzt werden kann und deren Gehalt direkt über Säure-Base-Titration bestimmt. Hierzu werden die schwach sauren NH_4^+ -Ionen durch Zugabe von Formaldehydlösung in stark saure H_3O^+ -Ionen und schwach basisches Urotropin überführt:



Die abgewogenen Proben wurden in einer definierten Menge H_2SO_4 -Maßlösung aufgelöst und diese dann mit NaOH-Maßlösung, nach Zugabe von Formaldehydlösung gegen Phenolphthalein rücktitriert, wobei jede Titration mit einer eigens hergestellten Lösung durchgeführt wurde, so dass Unsicherheiten in der Einwaage in der Schwankungsbreite der Messergebnisse inkludiert sind.¹¹

Tabelle 8: Aus den Ergebnissen von jeweils acht unabhängigen Formol-Titrationen berechnete Stickstoffgehalte der Proben Ca_3N_2 , Mg_2N_3 und SmN. Alle Angaben in %.

Messung	Ca_3N_2	Mg_2N_3	SmN
1	98,7	96,9	97,1
2	98,4	101,1	88,4
3	98,7	101,6	86,7
4	98,9	101,4	94,8
5	98,7	100,5	97,5
6	99,7	100,1	92,4
7	99,3	98,0	97,6
8	99,2	99,8	97,2
$\bar{\sigma}$ (σ)	99,0(4)	100(2)	94(5)

¹⁰ Die praktische Durchführung der photometrischen Analyse, einschließlich Probenvorbereitung und Messungen, erfolgte durch Claudia Coja (Institut für Analytische Chemie und Kristallographie, Universität Leipzig) die Auswertung und Interpretation erfolgte durch den Autor.

¹¹ Die praktische Ausarbeitung und Durchführung der Formol-Titration zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes nitridischer Proben erfolgte durch Keanu Bui (*Wilhelm-Ostwald-Gymnasium*, Leipzig, Deutschland) im Rahmen einer besonderen Lernleistung (BeLL) unter wissenschaftlicher Betreuung und Anleitung des Autors.

Für die zunächst untersuchten Referenzproben Ca_3N_2 und Mg_2N_3 konnte insbesondere im Fall von Calciumnitrid eine gute Wiederholbarkeit mit einer geschätzten Standardabweichung von deutlich unter einem Prozent erreicht werden (vgl. Tabelle 8).

Es wurde dabei ein Stickstoffgehalt von 99,0(4) % ermittelt, der zum einen den Erwartungen eines erniedrigten Stickstoffgehaltes aufgrund der beobachteten Färbung entspricht und zum anderen sehr gut mit Besetzungsfaktoranalysen ebenfalls durchgeführter Neutronenpulvermessungen an Ca_3N_2 derselben Charge übereinstimmt. Hierbei wurden durch gekoppelte Rietveld-Verfeinerungen aus je einem Datensatz bei $\lambda = 135,88(4)$ pm und $186,57(3)$ pm (s. Abbildung 26 und Abbildung 27) die Stickstoffgehalte 98,5(4) % mit dem Programm *Fullprof* und 99,1(5) % mit dem Programm *GSAS-II* bestimmt. Aus den Verfeinerungen ergibt sich darüber hinaus, dass die N-Vakanzen fast ausschließlich auf der Wyckoff-Lage $24d$ zu finden sind.

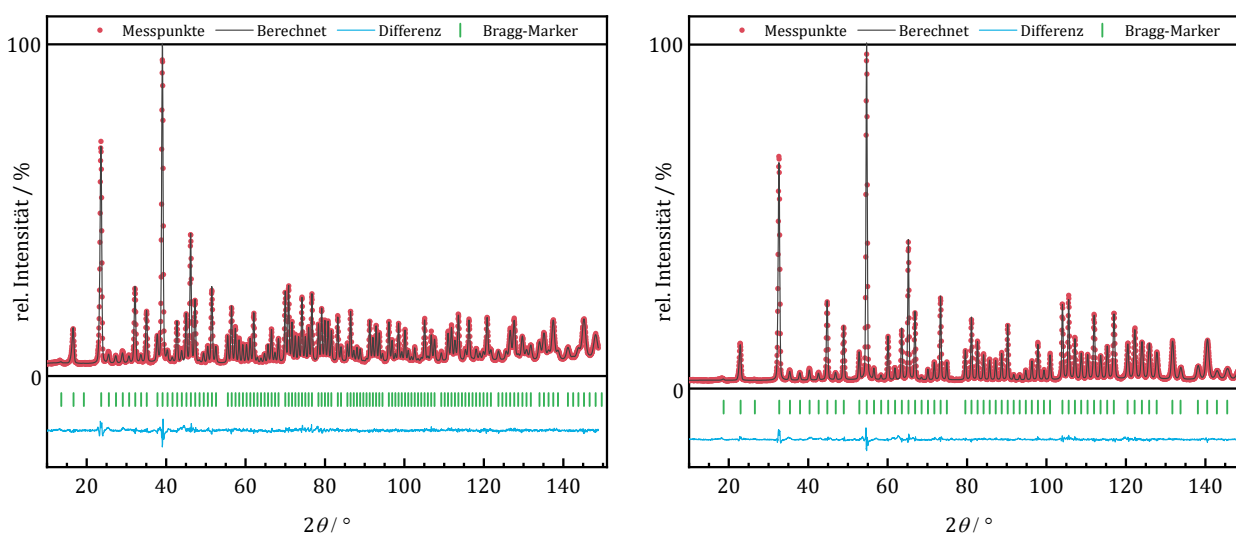


Abbildung 26 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer Ca_3N_2 -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ($Ia\bar{3}$).

Abbildung 27 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer Ca_3N_2 -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ($Ia\bar{3}$) (grün).

Der Gehalt von Mg_3N_2 konnte etwas weniger genau bestimmt werden, wobei jedoch der gegenüber dem dunkelbraunen Calciumnitrid leicht erhöhte Wert um 100 % gut zu der leicht gelben Färbung von Magnesiumnitrid passt, die eine geringere Defektkonzentration erwarten lässt. Eine entsprechende Referenzmessung mit Neutronen wie bei Ca_3N_2 erfolgte bislang nicht.

Von den Lanthanoid-Proben wurde mittels Formol-Titration bislang nur SmN untersucht. Wie auch schon bei der photometrischen Bestimmung wurde ein unerwartet geringer Wert und eine hohe Streuung von fast 5 % ermittelt, wobei bereits Maskierungsversuche der Sm^{3+} -Ionen mit EDTA und NaF unternommen wurde. Eine zu Calciumnitrid äquivalente Durchführung führte zu noch höheren Verbräuchen an NaOH-Maßlösung und damit geringeren ermittelten Stickstoffgehalten. Problematisch ist

daher vermutlich das äußerst geringe Löslichkeitsprodukt von $\text{Sm}(\text{OH})_3$, wodurch es bei einem Übergang ins basische Milieu zu einem entsprechenden Verbrauch an Hydroxidionen kommen kann.

Der Versuch einer klassischen Bestimmung nach Kjeldal führte beim Aufschluss des Lanthanoidnitrids mit konz. H_2SO_4 zu explosionsartigen Reaktionen unter Leuchterscheinungen, vermutlich da sich der entgehende Ammoniak durch die starke Reaktionswärme der Säure-Basen-Reaktion entzündete. Die folgende Rücktitration nach Austreiben und Auffangen des Ammoniaks lieferte entsprechend niedrige Stickstoffgehalte. Ein milderer Aufschluss ist denkbar, der Ansatz wurde jedoch zunächst nicht weiter verfolgt.

Ein generelles Problem all dieser Bestimmungsmethoden bleibt, dass sie nicht direkt den N-Anteil auf der entsprechenden kristallographischen Lage von LnN bestimmen, sondern den Stickstoffgehalt der gesamten Probe bezogen auf ihre Masse. Etwaige amorphe oder kristalline Nebenphasen haben hier also einen direkten Einfluss, während sie bei der Bestimmung des Besetzungsfaktors nur einen indirekten und in den hier untersuchten Fällen einen verschwindenden Einfluss haben.

Wie in den vorigen Abschnitten erläutert, hat sich herausgestellt, dass mit komplexeren Verbindungen, abhängig von den Korrelationsverhältnissen, ähnlich gute oder sogar bessere Präzisionen bei der b_c -Bestimmung zu erreichen sind und es konnten von allen untersuchten Ln -Kernen valide Daten verschiedener Verbindungen aufgenommen werden. Da in der Folge keine der Bestimmungen allein von Mononitriden und ihrer genauen Zusammensetzung abhängig war, trat eine genaue N-Bestimmung im Verlauf des Projekts zunehmend in den Hintergrund, zumal die Ergebnisse aus den Mononitriden, keine signifikanten systematischen Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen aus anderen Verbindungen zeigten, und somit von einer Besetzung $\sim 100\%$ auszugehen ist. Aus chemischer Sicht ist eine solche Bestimmung jedoch weiterhin interessant, insbesondere im Vergleich zu Nitriden, die über konventionelle Herstellungsverfahren, wie z. B. direkte N_2 -Metallnitridierung, gewonnen wurden.

5.2 Ergebnisse für die untersuchten Elemente

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die einzelnen, untersuchten Nuklide dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse sind nach Elementen in Unterabschnitten gegliedert, die wiederum (mit Ausnahme von Te) nach Ordnungszahl sortiert sind. Die gezeigten b_c -Ergebnisse in den jeweiligen Tabellen sind grundsätzlich die auf das reine Nuklid umgerechneten Werte und die angebenen Unsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse enthalten bereits die über eine Fortpflanzungsrechnung eingebundenen Unsicherheiten der Isotopenanalyse und der ggf. zur Berechnung notwendigen Streulängen weiterer erhaltener Isotope (*Details s. Abschnitt 4.5*).

5.2.1 Lithium

Natürlich vorkommendes Lithium, besteht aus den zwei Isotopen ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$, die gegenüber Neutronen im thermischen Energiebereich sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. Während ${}^7\text{Li}$ einen sehr geringen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_a^0({}^7\text{Li}) = 0,0454(3)$ barn und eine kohärente Streulänge mit negativem Vorzeichen besitzt, ist die Streulänge von ${}^6\text{Li}$ positiv und der thermische Absorptionsquerschnitt mit $\sigma_a^0({}^6\text{Li}) = 940(4)$ barn sehr hoch^[18]. Grund dafür ist die ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ -Reaktion^[105], die ${}^6\text{Li}$ beispielsweise für den Einsatz in Neutronendetektoren qualifiziert^[106], aber auch für die Verwendung in Kernwaffen, was auch als Grund dafür gilt, dass laborverfügbare Lithiumverbindungen oft von der natürlichen Zusammensetzung terrestrischer Proben abweichen^[57]; ^[58]; ^[70]. Auch im Bereich strukturchemischer Untersuchungen ergeben sich aus den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Isotope potentiell interessante Einsatzmöglichkeiten. So ist z. B. die Herstellung eines nicht kohärent streuenden Li-Isotopengemisches oder die Herstellung chemisch identischer Proben mit stark unterschiedlichem Absorptionsverhalten möglich, was beispielsweise für bildgebende Anwendungen von Nutzen sein kann.

Obwohl Lithiumverbindungen in neuerer Zeit Gegenstand intensiver Forschung sind (*s. Kapitel 1*) stammen die neusten fachzeitschriftlich publizierten Werte für kohärente Streulängen aus dem Jahr 1983 von Koester et al. ^[107], die Werte von $b_c({}^6\text{Li}) = 2,0(1)$ fm und $b_c({}^7\text{Li}) = -2,22(2)$ fm empfehlen.

Daher wurde beschlossen die Streulängen von Lithium und seinen beiden Isotopen im Rahmen dieser Arbeit neu zu bestimmen. Als Verbindung wurde hierzu Lithiumfluorid LiF ausgewählt, da es mit seiner zu NaCl isotypen Struktur (*s. Abbildung 28*) die in *Abschnitt 2.4* genannten Bedingungen für präzise Streulängenbestimmung mittels Pulverbeugung in hohem Maße erfüllt und angereichertes Material von ${}^6\text{LiF}$ und ${}^7\text{LiF}$ direkt zu erwerben ist (*vgl. Abschnitt 3.1*).

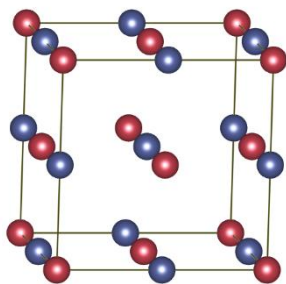


Abbildung 28: Darstellung des NaCl-Strukturtyps. Es sind die zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot) und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (violett) besetzt. Die Zuordnung der Elemente Li und F auf die Lagen ist dabei beliebig (kommutativer Strukturtyp).

Tabelle 9: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. Abschnitt 4.3) der für die Streulängenbestimmung verwendeten ^{6}LiF -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{LiF}$, sowie die Bestimmung einer terrestrischen Quelle, beide Angaben gemäß IUPAC^[70],

Probe ↓	Anreicherung / %	
	^6Li	^7Li
^6LiF	94,09(8)	5,91(8)
^7LiF	0,045(3)	99,955(3)
$^{\text{nat}}\text{LiF}_{\text{ist}}$	6,6(4)	93,4(4)
$^{\text{nat}}\text{Li}_{\text{IUPAC}}$	1,9 - 7,8 7,589(24)	92,2 - 98,1 92,411(24)

Die Isotopenzusammensetzung dieser angereicherten Proben wurde mittels ICP-MS (Abschnitt 4.3) bestimmt und ist in Tabelle 9 aufgelistet. Die ^6LiF -Probe besitzt dabei mit einem Anreicherungsgrad von 94,09(8) % noch einen bedeutenden Anteil an ^7Li , während die ^7LiF -Probe nahezu ausschließlich aus ^7Li besteht und die Bestimmung von $b_c(^7\text{Li})$, somit in guter Näherung unabhängig derer von ^6Li ist. Von besonderem Interesse ist aus zuvor genannten Gründen auch die Zusammensetzung der als natürlich deklarierten LiF-Probe, die tatsächlich nur einen geringfügig geringeren Gehalt an ^6Li von etwa einem Prozent gegenüber einer terrestrischen Probe aufweist.

Alle drei Lithiumfluoridproben ^6LiF , ^7LiF und $^{\text{nat}}\text{LiF}$ konnten mit insgesamt vier verschiedenen Diffraktometern und sechs verschiedenen Neutronenwellenlängen untersucht wurden, die mit kinetischen Neutronenenergien von ca. 330 bis 23 meV nahezu den gesamten thermischen Energiebereich abdecken, so dass eine breite Datengrundlage gegeben ist. Da weiterhin jeder Datensatz mit drei verschiedenen Verfeinerungsmodi analysiert wurde (vgl. Abschnitt 4.5) stehen für jedes Isotop insgesamt 18 Verfeinerungsergebnisse zur Verfügung, die in Tabelle 10 aufgelistet und in Abbildung 29 als Funktion der Neutronenwellenlänge während der Messung graphisch dargestellt sind.

Aus beiden Darstellungen wird deutlich, dass die Ergebnisse für die jeweiligen Proben sowohl zwischen unterschiedlichen Datensätzen als auch zwischen den verschiedenen Verfeinerungsmodi eine hohe Übereinstimmung zeigen, die zu einer geschätzten Standardabweichung aller Werte für ^6Li , ^7Li und $^{\text{nat}}\text{Li}$ von etwa $\pm 0,019$, $\pm 0,021$ und $\pm 0,016$ fm führt. Demgegenüber betragen die softwareseitig geschätzten Standardunsicherheiten der einzelne Verfeinerungsergebnisse im Durchschnitt etwa $\pm 0,014$, $\pm 0,013$ und $\pm 0,012$ fm, womit die Unsicherheit eines einzelnen Wertes im Fall von LiF in guter Näherung als repräsentativ für die Unsicherheit der zu ermittelnden Streulänge angesehen werden kann.

Im statistischen Idealfall, d. h. bei Abwesenheit jedweder systematischen Abhängigkeit und bei Verfügbarkeit einer hinreichend großen Stichprobe, sollte die Verteilung der ermittelten Werte etwa einer Normalverteilung um ihren Mittelwert entsprechen. Zur Überprüfung wurden die jeweils 18 Ergebnisse in Klassen von etwa 0,01 fm eingeteilt und die Anzahl der Werte je Klasse um den Mittelwert aller Werte aufgetragen, wie in Abbildung 30 - 32 dargestellt.

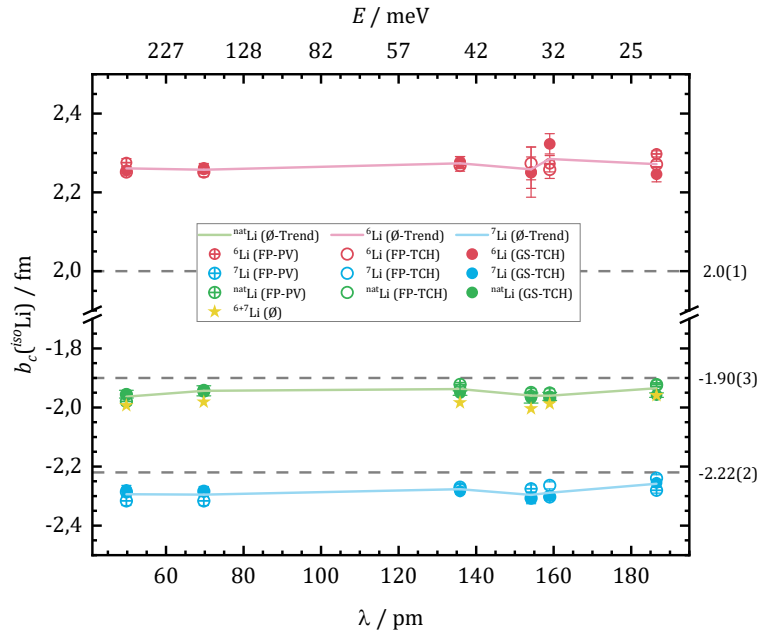


Abbildung 29: Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen b_c und ihren Standardunsicherheiten ($\pm \sigma$) für ${}^6\text{Li}$ (rot), ${}^7\text{Li}$ (blau) und natLi (grün) gegen die bei den jeweiligen Messungen genutzte Neutronenwellenlänge. Die durchgezogenen Linien geben dabei den Verlauf der Mittelwerte aus FP-PV, FP-TCH und GS-TCH, gelbe Sterne symbolisieren den Wert für natLi , der aus den Ergebnissen für ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ berechnet wurde und die grau gestrichelten Linien zeigen die zuvor bekannten Werte nach Koester et al.^[107] an.

Tabelle 10: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c und Mittelwerte für die Nuklide ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ und natLi . Alle Werte wurden entsprechend der ermittelten Isotopenanreicherung (s. Tabelle 9) korrigiert. Die Mittelwerte aller Verfeinerungsergebnisse für ein Nuklid sind unterstrichen und repräsentieren ihre zu erwartenden kohärenten Neutronenstreulängen b_c .

E / meV	λ / pm	$b_c({}^6\text{Li})$ / fm				$b_c({}^7\text{Li})$ / fm			
		FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
330,3(9)	49,77(4)	2,28(1)	2,25(1)	2,26(1)	2,26(1)	-2,32(2)	-2,29(2)	-2,28(2)	-2,29(2)
168,10(5)	69,76(1)	2,26(1)	2,25(1)	2,26(1)	2,26(1)	-2,28(2)	-2,28(2)	-2,29(2)	-2,30(2)
44,30(5)	135,88(4)	2,28(1)	2,27(1)	2,28(2)	2,27(1)	-2,28(1)	-2,27(1)	-2,28(1)	-2,28(3)
34,40(6)	154,20(7)	2,25(4)	2,27(4)	2,25(6)	2,26(1)	-2,30(1)	-2,31(2)	-2,31(2)	-2,30(2)
32,19(*)	159,4(*)	2,27(2)	2,26(2)	2,32(6)	2,28(3)	-2,31(1)	-2,26(1)	-2,30(1)	-2,29(2)
23,50(2)	186,57(3)	2,30(1)	2,27(1)	2,25(2)	2,27(3)	-2,28(1)	-2,24(1)	-2,25(1)	-2,26(2)
\emptyset		2,27(2)	2,26(1)	2,27(4)	<u>2,27(2)</u>	-2,29(2)	-2,28(3)	-2,29(2)	<u>-2,28(2)</u>

$b_c(\text{natLi})$ / fm				$b_c(\text{natLi}_{\text{calc.}})$ / fm			
FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
-1,98(1)	-1,96(1)	-1,96(1)	-1,96(1)	-2,01(1)	-1,99(1)	-1,98(1)	-1,99(2)
-1,94(2)	-1,94(2)	-1,94(2)	-1,94(1)	-1,98(1)	-1,98(2)	-1,98(2)	-1,98(1)
-1,92(1)	-1,94(1)	-1,95(1)	-1,94(1)	-1,98(1)	-1,97(1)	-2,01(1)	-1,97(4)
-1,95(1)	-1,96(1)	-1,97(2)	-1,96(1)	-2,00(1)	-2,00(1)	-2,01(2)	-2,00(1)
-1,95(1)	-1,97(1)	-1,96(1)	-1,96(1)	-2,00(1)	-1,97(1)	-1,99(1)	-1,99(2)
-1,92(1)	-1,92(1)	-1,93(1)	-1,94(2)	-1,98(1)	-1,94(1)	-1,96(1)	-1,96(2)
-1,94(2)	-1,95(2)	-1,95(1)	<u>-1,95(2)</u>	-1,99(1)	-1,98(3)	-1,99(2)	<u>-1,99(2)</u>

Die Verteilung der Verfeinerungsergebnisse für ${}^7\text{Li}$ und ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ entspricht dabei nahezu den Erwartungen, während jene für ${}^6\text{Li}$ etwas stärker abweicht, was vermutlich der Beeinträchtigung der Datenqualität durch den absorbierenden Charakter der ${}^6\text{LiF}$ -Probe geschuldet ist, worauf im Folgenden noch näher eingegangen werden wird. Letztendlich ist die Aussagekraft dieser statischen Analysen beschränkt, da der Stichprobenumfang von 18 Werten je Probe immer noch vergleichsweise klein im Vergleich zur Grundgesamtheit von unendlich möglichen Messungen ist.

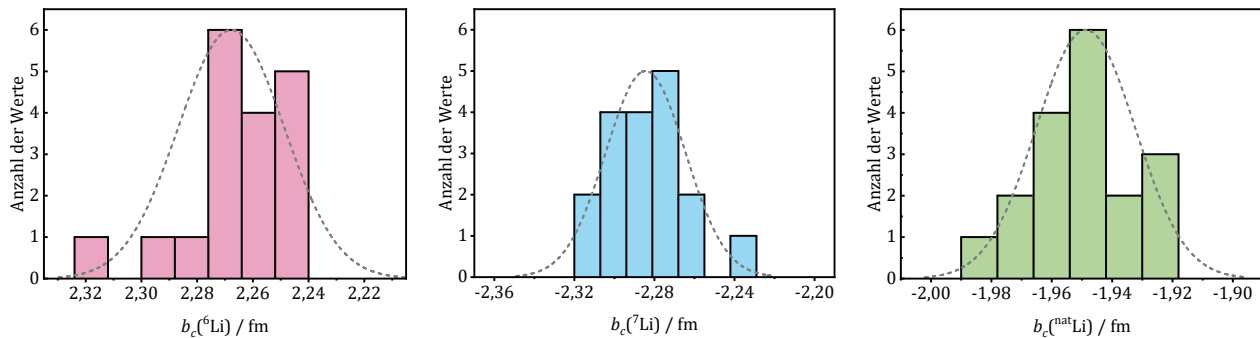


Abbildung 30, 31, 32: Verteilungen der verfeinerten kohärenten Streulängen b_c für ${}^6\text{Li}$ (links), ${}^7\text{Li}$ (Mitte) und ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ (rechts) um den jeweiligen Mittelwert. Die grau gestrichelte Linie zeigt die ideale Normalverteilung auf Basis der tatsächlichen Verteilung.

Die Mittelwerte aller Ergebnisse für die beiden Li-Isotope und ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ in der zuvor genannten Zusammensetzung (s. *Tabelle 9*) ergeben kohärente Streulängen von $b_c({}^6\text{Li}) = 2,27(2)$ fm, $b_c({}^7\text{Li}) = -2,28(2)$ und $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}) = -1,95(2)$ fm und konnten somit gemäß der zuvor diskutierten Standardabweichung der Stichprobe auf etwa ein Prozent genau bestimmt werden, wie es der Erwartung an eine Pulverbeugungsmessung unter geeigneten Voraussetzungen entspricht. Die Beträge der ermittelten Werte, d. h. die Streukraft, liegen somit leicht, jedoch signifikant über den durch Koester et al.^[107] ermittelten Werten für ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ von $b_c({}^6\text{Li}) = 2,0(1)$ fm und $b_c({}^7\text{Li}) = -2,22(2)$ fm, wobei dies nicht nur für die Mittelwerte, sondern für alle Einzelmessungen gilt, wie aus *Abbildung 29* ersichtlich ist.

Da auch Koester et al. auf die Problematik der Zusammensetzung von ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ hinweisen, geben sie als Wert für ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ einen aus ihren, zuvor genannten Ergebnissen berechneten Wert von $-1,90(3)$ fm anstatt eines Messwertes an, der im Rahmen der angebenen Unsicherheiten mit dem in dieser Arbeit analog errechneten Wert von $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}_{\text{calc-terr.}}) = -1,94(2)$ fm übereinstimmt. Dieser für Lithium terrestrischer Zusammensetzung bestimmte Wert passt ebenfalls sehr gut zu einer Messung von $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}) = -1,94(5)$ durch Calder et al.^[108] aus dem Jahr 1962 sowie zu dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert von $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}) = -1,95(2)$ ¹². Demgegenüber weicht der explizit für die isotopische Zusammensetzung dieser ${}^{\text{nat}}\text{LiF}$ -Probe berechnete Wert von $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}_{\text{calc.}}) = -1,99(2)$ fm (s. *Tabelle 9*) leicht, jedoch nicht eindeutig signifikant nach oben ab.

¹² S. F. Mughabghab gibt in seinem *Atlas of Neutron Resonances* einen Wert von $b_c({}^{\text{nat}}\text{Li}) = 1,95(3)$ fm an, es erscheint jedoch unklar, welchen Ursprung dieser Wert hat, da als Primärquellen für kohärente Streuquerschnitte nur die Publikationen von Koester et al.^[107], Calder et al.^[108] und Fermi et al.^[2] genannt werden, die diesen Wert nicht enthalten. Gleiches gilt für den Wert ${}^6\text{Li}$ der mit $(2,2(1) - 0,25i)$ fm angegeben ist. Der Wert für ${}^7\text{Li}$ entspricht hingegen den Angaben nach Koester.

Ein genauerer Blick auf die zuvor diskutierten Abweichungen zwischen neu bestimmten und bekannten Streulängen zeigt, dass die Diskrepanz im Fall von ${}^6\text{Li}$ mit etwa 10 % des Wertes besonders groß ist. Hierbei spielt sicherlich eine Rolle, dass Koester et al.^[107], vermutlich aufgrund der hohen Absorption oder der Verfügbarkeit, nur mäßig angereicherte ${}^6\text{Li}$ -Proben mit einem Gehalt von ca. 17 - 20 % ${}^6\text{Li}$ verwendeten und ihre Ergebnisse entsprechend stark von der genauen Bestimmung der Streulänge von ${}^7\text{Li}$ abhängig sind. Mit Hilfe einer hochangereicherten Probe, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, können allgemein unabhängige Werte für einzelne Nuklide erreicht werden, wobei jedoch im Fall von ${}^6\text{Li}$ auch die Neutronenabsorption der Probe entsprechend ansteigt, was bei der Analyse beachtet werden muss.

Das starke Absorptionsverhalten von ${}^6\text{Li}$ ist wie eingangs bereits erwähnt der ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ -Reaktion^[105] geschuldet und ist im thermischen Energiebereich nicht resonant. Der Absorptionsquerschnitt verhält sich somit in diesem Bereich streng monoton fallend in Bezug auf die Neutronenenergie und ist gemäß Gleichung (10) proportional zur Neutronenwellenlänge, mit dem Imaginärteil der Streulänge $b_c''({}^6\text{Li}) = -0,26(1) \text{ fm}$ ^[107] als Proportionalitätskonstante. Entsprechend sollten Messungen bei niedrigen Wellenlängen schwächer durch Absorption geprägt sein.

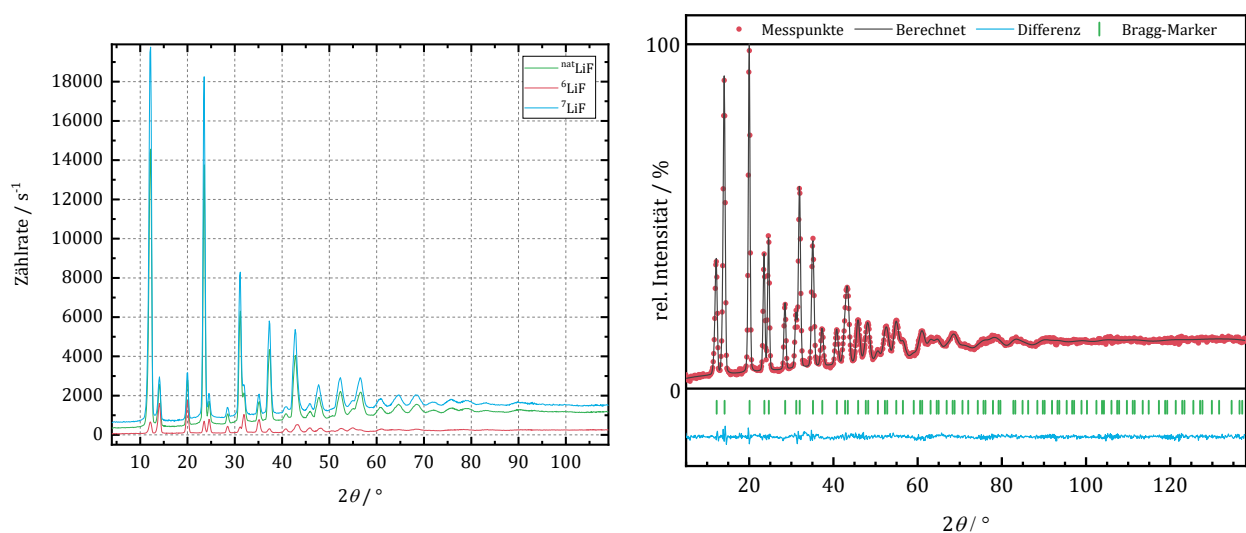


Abbildung 33 (links): Neutronenpulverdiffraktogramme von ${}^6\text{LiF}$ (rot), ${}^7\text{LiF}$ (blau) und natLiF (grün), aufgenommen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3) \text{ pm}$. Zum besseren Vergleich wurde die Skalierung der ${}^7\text{Li}$ und natLi -Messungen so angepasst, dass die illuminierte Stoffmenge der von ${}^6\text{Li}$ entspricht.

Abbildung 34 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ${}^6\text{LiF}$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3) \text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,20$, $R_{wp} = 3,03 \%$, $R_F = 1,94 \%$.

Die *Abbildung 33* zeigt im Vergleich die gemessenen Diffraktogramme von ${}^6\text{LiF}$, ${}^7\text{Li}$, natLiF bei $\lambda = 49,77(3) \text{ pm}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass selbst bei dieser für Beugungsexperimente vergleichsweise niedrigen Wellenlänge bei gleicher Probenmenge und vergleichbarer Primärintensität, die Absorption noch so hoch ist, dass nur etwa ein Zehntel der Neutronen im Vergleich zu einer ${}^7\text{LiF}$ -Probe den Detektor erreicht. Dennoch genügt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der Leistungsfähigkeit des verwendeten Diffraktometers D4 für eine qualitativ hochwertige Verfeinerung, die eine sehr gute Übereinstimmung von gemessener und berechneter Reflexintensität ergibt, wie in *Abbildung 34*

verdeutlicht. Eine abweichende Behandlung des Parametersatzes im Zuge der Verfeinerung im Vergleich zu den kaum absorbierenden Proben ${}^7\text{LiF}$ und ${}^{\text{nat}}\text{LiF}$ ist hierzu nicht notwendig. Allgemein erzeugt LiF durch seine kleine Elementarzelle und seine hochsymmetrische Struktur auch bei niedrigen Wellenlängen und mäßiger Auflösung hinreichend getrennte Reflexe für eine präzise Bestimmung ihrer Integralintensitäten.

Während die Verfeinerungen auf Grundlage der Messungen bei Messungen bei $\lambda = 69,76(1)$ pm (ebenfalls D4) in analoger Weise und Güte durchgeführt werden konnten, traten bei der nächst höheren genutzten Wellenlänge von $\lambda = 135,88(4)$ pm (D20) erstmals Unstimmigkeiten bei der ${}^6\text{LiF}$ -Probe auf.

Wie in *Abbildung 35* zu erkennen, führte eine Herangehensweise bei der Verfeinerung analog zu ${}^7\text{LiF}$ bzw. ${}^{\text{nat}}\text{LiF}$ bei Benutzung des Programms *FullProf* zu einer eindeutig falschen Beschreibung der Reflexintensitäten und entsprechend abweichenden Verfeinerungsergebnissen in Bezug auf den Besetzungsfaktor von einigen Prozent. Die Lösung des Problems liegt in der Verwendung einer alternativen, ebenfalls in *FullProf* implementierten Absorptionsmodellierung¹³. Hierdurch wird die in *Abbildung 36* gezeigte Anpassung erhalten, die keine Auffälligkeiten in Bezug auf die Beschreibung der Reflexintensitäten mehr zeigt und auch deutlich bessere Gütefaktoren aufweist.

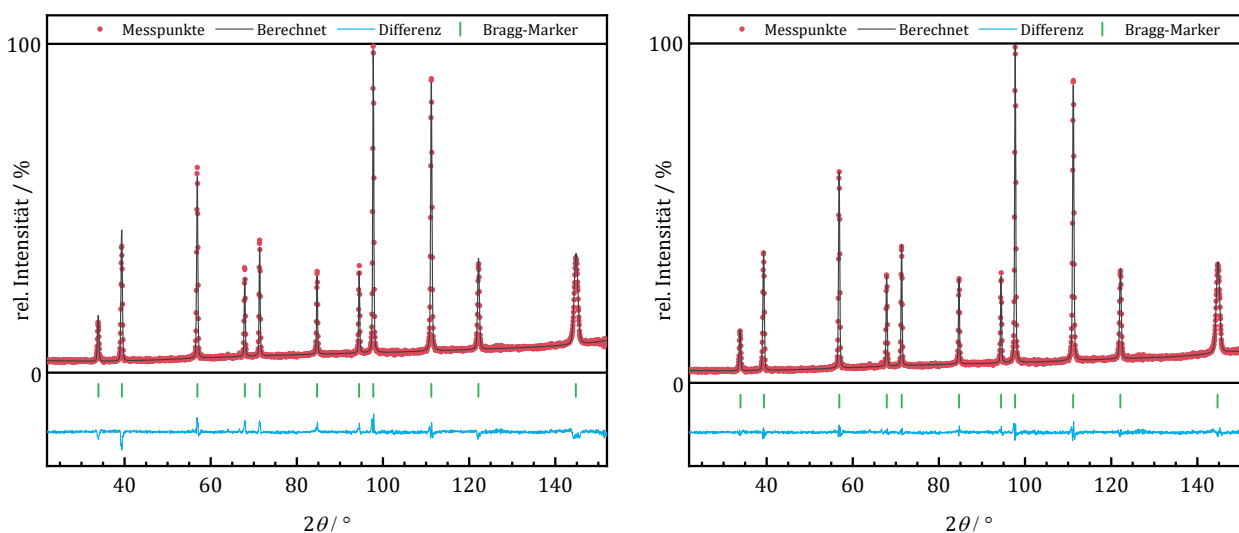


Abbildung 35 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ${}^6\text{LiF}$ -Probe, unter Verwendung des Standardabsorptionsmodells in *FullProf*, gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,41$, $R_{wp} = 5,79\%$, $R_F = 2,46\%$.

Abbildung 36 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ${}^6\text{LiF}$ -Probe, unter Verwendung eines alternativen Absorptionsmodells (s. Fußnote 13), gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,74$, $R_{wp} = 4,10\%$, $R_F = 0,937\%$.

¹³ Diese Variante wurde durch den Verantwortlichen für das Programm *FullProf* Juan Rodrigues-Carvajal vorgeschlagen, nachdem diesem die Daten ${}^6\text{LiF}$ -Daten durch den Autor [dieser Arbeit] zur Verfügung gestellt wurden. Sie ist nicht im allgemein verfügbaren Handbuch des Programms hinterlegt und wird aktiviert, indem ein Minuszeichen vor den Probenabsorptionswert gesetzt wird. Erstmals vorgestellt wurde das Verfahren durch N. N. Lobanov und L. alte da Veiga auf der „6th European Powder Diffraction Conference, 22–25 August 1998“

Die verfeinerte Streulänge ändert sich von 2,40(2) zu 2,28(1) fm und stimmt somit deutlich besser mit den Ergebnissen aus den Messungen am D4 überein. Dies gilt analog für die Profilvariante FP-PV und alle weiteren Messungen bei höheren Wellenlängen. Für die Verfeinerungen mit dem Programm *GSAS-II*, ist hingegen nur eine zusätzliche Verfeinerung des Probenabsorptionswertes notwendig, ohne jedoch etwas an der Art des Absorptionsmodells zu ändern.

Unabhängig von der korrekten Beschreibung des Absorptionsverhaltens gestalteten sich die Verfeinerungen auf Basis der Messungen auf Wombat und D2B bei $\lambda = 154,20(7)$ bzw. $159,4(1)$ pm schwierig. Diese Instrumente sind allgemein nicht auf einen hohen Neutronenfluss, sondern eher eine gute Auflösung ausgelegt und liefern ein entsprechend niedriges Signal-zu-Rausch- bzw. Untergrund-Verhältnis bei absorbierenden Proben, wie die in *Abbildung 37* und *Abbildung 38* dargestellten Diffraktogramme eindrucksvoll zeigen. Besonders im Fall der D2B-Messungen ist es schwierig, vertrauenswürdige Verfeinerungsergebnisse zu erhalten, wenngleich die niedrigen Gütefaktoren eine gelungene Verfeinerung suggerieren. Um überhaupt eine stabile Verfeinerung mit reprozierbaren Ergebnissen zu erreichen, sind zudem einige Einschränkungen in Form einer Reduzierung der Anzahl der Untergrundparameter auf 10 und eine Fixierung des Gitterparameters vorgenommen worden.

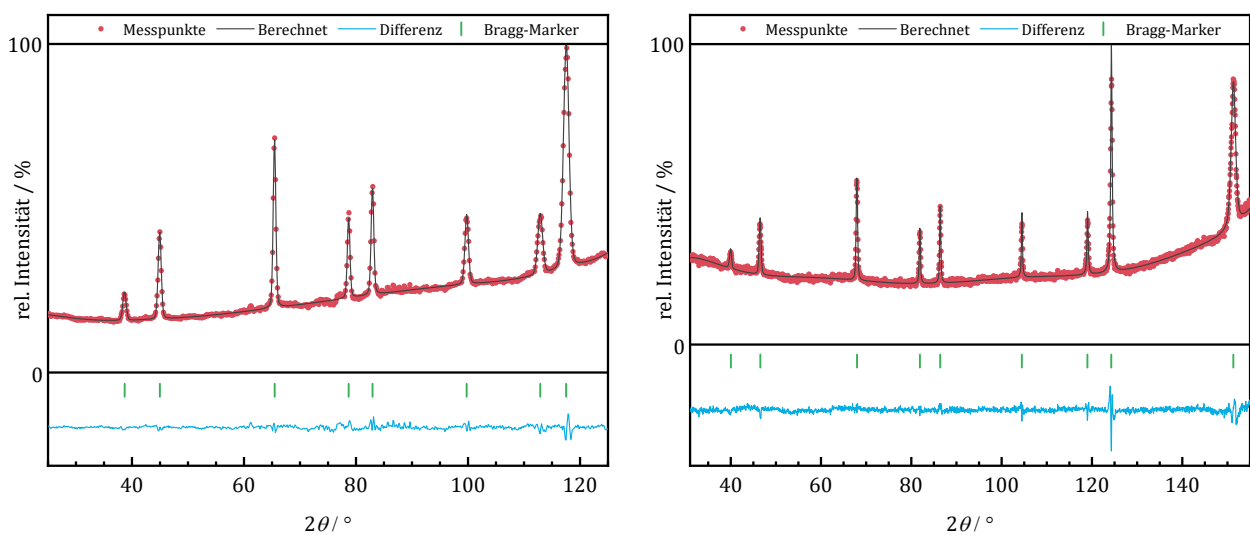


Abbildung 37 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ${}^6\text{LiF}$ - Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,99$, $R_{wp} = 2,12\%$, $R_F = 1,12\%$.

Abbildung 38 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ${}^6\text{LiF}$ - Probe, gemessen auf D2B bei $\lambda = 159,4(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,39$, $R_{wp} = 2,12\%$, $R_F = 3,03\%$.

Neben dem zuvor diskutierten Einfluss des Absorptionsverhaltens der ${}^6\text{LiF}$ - Probe auf die Qualität der Daten und der Verfeinerungen, wirkt sich der hohe Neutronenabsorptionsquerschnitt von ${}^6\text{Li}$ auch auf die Streulänge selbst aus, da basierend auf der zuvor genannten Gleichung (10) ein nicht verschwindender Imaginärteil von $b_c''({}^6\text{Li}) = -0,26$ fm resultiert. Dieser wurde bei der Durchführung aller Verfeinerungen berücksichtigt, hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Verfeinerungsergebnis der Besetzungsfaktoren, so dass in der Praxis und in sehr guter Näherung lediglich der Realteil bestimmt wird, wie folgendes Rechenbeispiel zeigt:

Wie in *Abschnitt 2.4* erläutert sind die beobachtbaren Intensitäten eines Reflexes proportional zum Betragsquadrat seines Strukturformfaktors, der sich wiederum aus der summierten Streukraft aller kristallografischen Lagen und ihrer Positionen relativ zur entsprechenden Ebenenschar bestimmt:

$$F_{hkl} = b_c({}^6\text{Li}) \cdot \text{SOF}({}^6\text{Li}) \cdot e^{-2i\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + b_c({}^{19}\text{Li}) \cdot \text{SOF}({}^{19}\text{Li}) \cdot e^{-2i\pi(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} \quad (52)$$

Für den NaCl- Strukturtyp von LiF ergeben sich rein aus dem Strukturformfaktor somit lediglich zwei verschiedene mögliche Reflexintensitäten. Solche deren Laue-Indizes gerade Summen aufweisen und solche mit ungeraden Summen. Nehme man an, dass (2,0 - 0,26i) fm die korrekte Streulänge von ^{isomix}Li in der angereicherten ⁶LiF- Probe und 5,654 fm die bekannte Referenzstreulänge von ¹⁹F ist, ergibt sich:

$$F_{hkl}^{gerade} = (2,0 + 0,26i)fm + 5,654 fm = (7,654 + 0,26i) fm \quad (53)$$

$$F_{hkl}^{ungerade} = (2,0 + 0,26i)fm + 5,654 fm = (3,654 + 0,26i) fm \quad (54)$$

Nach Bildung des Betrages und Quadrierung ergibt sich für die Intensitätsverhältnisse der Reflexe:

$$I_{hkl}^{gerade} \propto 58,65 fm^2 : I_{hkl}^{ungerade} \propto 13,42 fm^2 \rightarrow 4,388 : 1 \quad (55)$$

Vernachlässigt man hingegen den Imaginärteil ergeben sich sehr ähnliche Werte von:

$$I_{hkl}^{gerade} \propto 58,58 fm^2 : I_{hkl}^{ungerade} \propto 13,35 fm^2 \rightarrow 4,370 : 1 \quad (56)$$

Wird jetzt die Verfeinerung des Besetzungsfaktors durchgeführt um das im diesem Beispiel als vorherrschende Verhältnis von 4,388 : 1 zu simulieren, würde sich ein Wert von 0,9975 ergeben und entsprechend eine Streulänge von $b_c({}^{\text{isomix}}\text{Li}) = 1,995$ fm, die sich wie erwartet nicht signifikant vom hier als korrekt definierten Wert von 2,0 fm unterscheidet¹⁴.

¹⁴ Ergänzende Anmerkungen:

- 2,0 ist etwa die verfeinerte Streulänge der Li-Lage in der ⁶LiF-Probe mit isotopischer Zusammensetzung gemäß *Tabelle 9*, der Imaginärteil ist durch den Anteil von ⁷Li ebenfalls leicht erniedrigt, was jedoch in einer unerheblichen Größenordnung liegt.
- Da es sich um ein quadratisches Problem handelt gibt es neben 0,9975 noch eine zweite Lösung von 8,0112.
- Eine Verfeinerung von b_c über *SOF*, verfeinert zwangsläufig b'_c und b''_c . Dieser Umstand ist unerheblich, solange der vorgegebene b'_c -Wert so gewählt wird, das $\text{SOF} \sim 1$ ist, was üblicherweise der Fall ist.
- Durch die Art wie b''_c auf die Intensitätsverhältnisse wirkt besteht allgemein eine hohe Korrelation mit dem Skalenfaktor, die jedoch nicht ins Gewicht fällt, solange b''_c klein gegenüber b'_c ist.

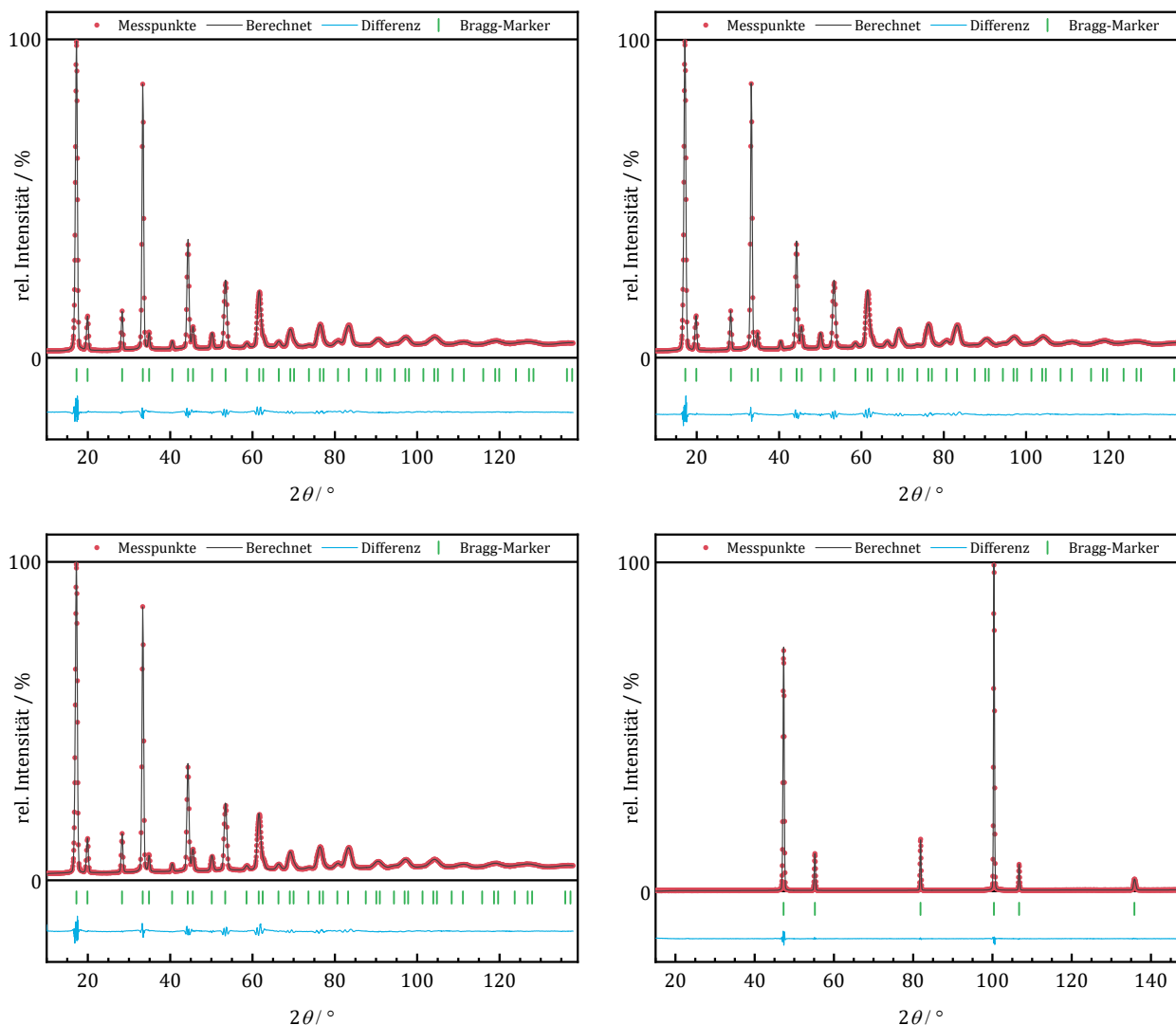


Abbildung 39, 40, 41: Neutronenpulverdiffraktogramm einer ${}^7\text{LiF}$ - Probe gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm, jeweils mit einer der drei verwendeten Rietveld- Verfeinerungsvarianten FP-PV (oben links), FP-TCH (oben rechts), GS-TCH (links unten). Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Die vergleichsweise hohen Ausschläge in der Differenzkurve sind der Arbeitsweise des Detektors geschuldet (Versatz der einzelnen Datenpunkte durch Scanmodus) und kein Ausdruck unzureichender Modellierung, der χ^2 ist dadurch auch bei hoher Verfeinerungsgüte vergleichsweise groß. Gütefaktoren: $\chi^2 = 52,3$, $R_{wp} = 3,86$ %, $R_F = 3,66$ %, $\chi^2 = 54,8$, $R_{wp} = 3,96$ %, $R_F = 2,96$ %, $\chi^2 = 55,1$, $R_{wp} = 4,01$ %, $R_F = 2,26$ %.

Abbildung 42 (rechts unten): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-PV) einer ${}^{\text{nat}}\text{LiF}$ - Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,01$, $R_{wp} = 4,45$ %, $R_F = 0,529$ %.

Nach der ausführlichen Diskussion über die Bestimmung der Streulänge von ${}^6\text{Li}$, soll noch ein kurzer Blick auf die Mess- und Verfeinerungsergebnisse der vergleichsweise unproblematischen Proben von ${}^7\text{Li}$ und ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ geworfen werden. Gezeigt ist in den *Abbildung 39 – 41* jeweils dasselbe Diffraktogramm von ${}^7\text{LiF}$, aufgenommen bei $\lambda = 69,76(1)$ pm, jedoch analysiert mit den drei unterschiedlichen Varianten FP-PV, FP-TCH und GS-TCH. Ein Blick auf die die Differenzkurven lässt erkennen, dass alle drei Varianten in diesem Fall einer einfachen hochsymmetrischen Verbindung wie ${}^7\text{LiF}$ ohne ausgeprägte Absorptionseigenschaften zu nahezu identischen Modellierungen führen, was hier auch durch sehr ähnlich gelagerte Gütefaktoren bestätigt wird. Idealerweise führen Rietveld-Verfeinerungen ähnlicher

Güte an vergleichbaren, aber insbesondere identischen Daten zu (nahezu) identischen Verfeinerungsergebnissen, was in diesem Beispiel mit verfeinerten Streulängen von $b_c(^7\text{Li}) = -2,28(2)$, $-2,28(2)$ und $-2,29(2)$ fm gut erfüllt wird, jedoch, wie in späteren Abschnitten noch diskutiert werden wird, nicht immer der Fall ist. Für die übrigen, bei anderen Neutronenwellenlängen aufgenommenen Datensätze von ^7LiF gilt die Beobachtungen jedoch analog, ebenso, wie für die verfügbaren $^{\text{nat}}\text{Li}$ -Datensätze. Als Beispiel für eine Messung an $^{\text{nat}}\text{LiF}$ ist in *Abbildung 42* ein Diffraktogramm von $^{\text{nat}}\text{LiF}$ aufgenommen am D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm und die entsprechende Rietveld-Analyse gezeigt. Bei dieser hohen Wellenlänge sind nur noch wenige Reflexe im beobachteten Winkelbereich vorhanden, was zunächst eine abnehmende Aussagekraft in Bezug auf die verfeinerte Streulänge vermuten lässt. Jedoch ist zu bedenken, dass der differentielle Wirkungsquerschnitt, also die absolute Streukraft je Raumwinkel, sich nicht ändert und die zur Verfügung stehende Primärintensität daher auf weniger Reflexe aufgeteilt wird. Es stehen somit weniger Reflexe zur Verfügung, die sich jedoch in ihren relativen Intensitäten signifikanter unterscheiden. Dennoch problematisch kann in diesem Zusammenhang die Korrelation mit den thermischen Auslenkungsfaktoren werden, die im folgenden Abschnitt näher thematisiert wird.

Um den Einfluss der thermischen Auslenkungsfaktoren auf die Streulängenbestimmung, der bereits in *Abschnitt 5.1.2* für Raumtemperaturmessungen diskutiert wurde, auch bei einer physikalischen Änderung dieser Faktoren zu erfassen, wurden ausgewählte Verbindungen bei verschiedenen Proben Temperaturen gemessen und die Streulängen entsprechend bestimmt. Als erstes Beispiel soll hier ^7LiF diskutiert werden, das als Vertreter einer möglichst einfachen Struktur mit schwach ausgeprägtem Absorptionsverhalten ausgewählt wurde. Weitere Beispiele mit Verbindungen anderer Strukturen werden in den *Abschnitten 5.2.4 und 5.2.8* thematisiert.

Es wurden bei drei verschiedenen Temperaturen Daten bei je drei Wellenlängen aufgenommen und entsprechende Verfeinerungen von $b_c(^7\text{Li})$, $B(^7\text{Li})$, und $B(^{19}\text{F})$ durchgeführt, deren mittlere¹⁵ Ergebnisse in *Tabelle 11* aufgelistet sind.

Tabelle 11: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für das Nuklid ^7Li , sowie verfeinerte thermische Auslenkungsfaktoren von ^7Li und ^{19}F bei verschiedenen Proben Temperaturen während der Messung.

$T / \text{K} \rightarrow$	10			200			400		
$\lambda / \text{pm} \downarrow$	$b_c(^7\text{Li}) / \text{fm}$	$B(^7\text{Li}) / 10^{-20} \text{m}^2$	$B(^{19}\text{F}) / 10^{-20} \text{m}^2$	$b_c(^7\text{Li}) / \text{fm}$	$B(^7\text{Li}) / 10^{-20} \text{m}^2$	$B(^{19}\text{F}) / 10^{-20} \text{m}^2$	$b_c(^7\text{Li}) / \text{fm}$	$B(^7\text{Li}) / 10^{-20} \text{m}^2$	$B(^{19}\text{F}) / 10^{-20} \text{m}^2$
106,49(3)	-2,24(2)	0,61(1)	0,40(2)	-2,24(1)	0,80(2)	0,58(2)	-2,27(2)	1,38(2)	1,01(3)
135,88(4)	-2,28(1)	0,73(1)	0,45(2)	-2,29(1)	0,97(1)	0,66(2)	-2,30(1)	1,54(1)	1,11(3)
186,57(3)	-2,22(2)	0,62(8)	0,53(2)	-2,24(2)	0,88(12)	0,73(1)	-2,25(2)	1,48(9)	1,16(4)
Ø	-2,25(3)	0,65(7)	0,46(6)	-2,26(3)	0,88(10)	0,66(7)	-2,27(2)	1,46(8)	1,09(7)

Zur besseren Veranschaulichung sind in *Abbildung 43* zunächst die Verfeinerungsergebnisse der Auslenkungsfaktoren der beiden Lagen $B(^7\text{Li})$ und $B(^{19}\text{F})$ gegen die Proben Temperatur aufgetragen. Diese folgen bei jeder der drei verwendeten Wellenlängen dem erwartenden Verlauf und die leichteren

¹⁵ Die Ergebnisse der drei Varianten FP-PV, FP-TCH und GS-TCH wurden der Übersichtlichkeit halber zu einem Wert gemittelt, da eine Diskussion der Einzelergebnisse hier nicht relevant ist.

Lithiumkerne zeigen ebenfalls erwartungsgemäß die geringere Auslenkung im Vergleich zu den schweren Fluorkernen. Auffallend ist hingegen, dass die absolute Größe der Auslenkungsfaktoren gleicher Kerne eine Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge zu besitzen scheint. Besonders eindeutig ist dies bei ^{19}F , wo die verfeinerten Werte mit steigender Wellenlänge streng ansteigen. Im Fall von ^7Li liegen die B -Faktoren aus den Daten bei $\lambda = 135,88(4)$ pm hingegen über denen aus $\lambda = 186,57(3)$ pm, wobei bei dieser hohen Wellenlänge, wie zuvor schon erwähnt, nur noch wenige Reflexe beobachtet werden können, und tatsächlich eine hohe Korrelation zwischen b_c bzw. SOF und B zu erwarten ist, wie auch die hohen Standardunsicherheiten der Werte suggerieren.

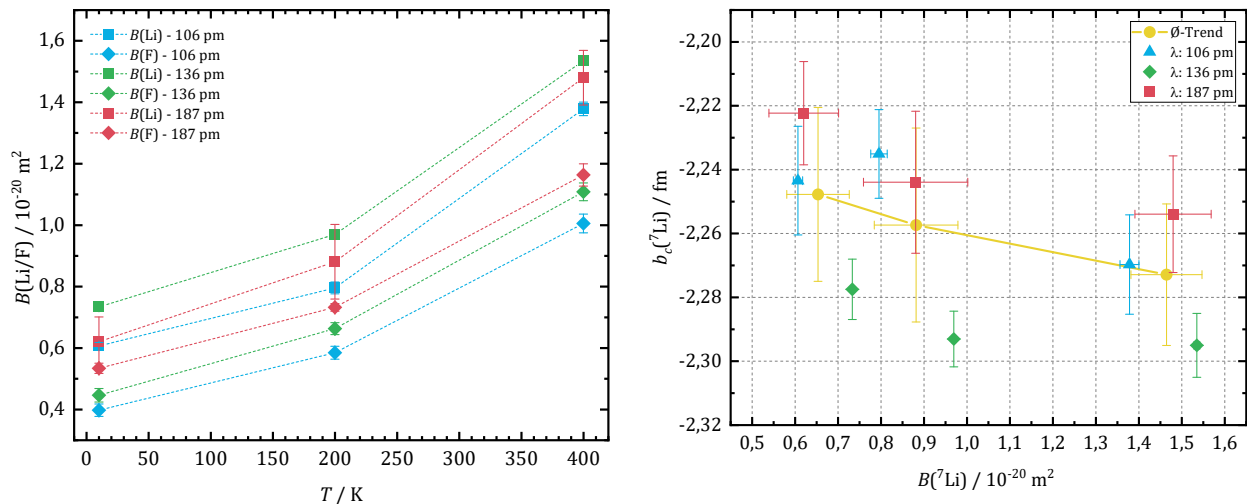


Abbildung 43 (links): Auftragung der verfeinerten thermischen Auslenkungsfaktoren von ^7Li und ^{19}F gegen die Probentemperatur bei der Messung.

Abbildung 44 (rechts): Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen von ^7Li gegen die verfeinerten thermischen Auslenkungsfaktoren von ^7Li bei drei verschiedenen Temperaturen 10, 200 und 400 K, jeweils für drei verschiedene Neutronenwellenlängen $\lambda = 106,49(3)$, $135,88(4)$ und $186,57(3)$ pm, sowie für die gemittelten Ergebnisse aus allen drei Wellenlängen.

Um diesem Sachverhalt nachzugehen, sind in *Abbildung 44* die verfeinerten kohärenten Streulängen $b_c(^7\text{Li})$ gegen die korrespondierenden Auslenkungsfaktoren $B(^7\text{Li})$ aufgetragen. Der gelb markierte Verlauf, der die Mittelwerte aller Wellenlängen repräsentiert, deutet tatsächlich eine leichte Abhängigkeit der verfeinerten Streulängen an, die jedoch mit Blick auf die enthaltenen Unsicherheiten in keiner Weise signifikant ist. Wesentlich stärker ins Gewicht als die Abhängigkeit von der Temperatur oder den entsprechend verfeinerten Auslenkungsfaktoren, fällt hier die Abhängigkeit von der verwendeten Neutronenwellenlänge, wobei die Messung bei $\lambda = 135,88(4)$ pm besonders heraussticht. Dieses Verhalten weicht deutlich von den sehr konsistenten Bestimmungen bei Raumtemperatur ab und kann kaum durch eine Veränderung der Probe während des Experiments erklärt werden, da die Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen direkt aufeinander folgend bei einer eingestellten Temperatur durchgeführt wurden und die Veränderung somit oszillierend, ausgelöst durch die Drehung des Monochromatorkristalls, verursacht werden müsste.

Eine schlüssigere Erklärung ist eine lokale Beschädigung des Radialkollimators, dessen Einsatz durch die Verwendung des Kryostaten notwendig geworden ist. Dies hätte eine Absenkung der gebeugten

Intensität in dem betreffenden Winkelbereich und damit eine erratische Änderung der relativen Reflexintensitäten zur Folge, je nachdem, ob und in welchem Umfang Reflexe in diesem Bereich liegen, was wiederum durch die verwendete Neutronenwellenlänge bestimmt wird.

Ein Vergleich mit dem zuvor bei Raumtemperatur bestimmten und in hohem Maße reprozierbaren Wert von $b_c(^7\text{Li}) = -2,28(2)$ fm zeigt, dass die Werte bei $\lambda = 135,88(4)$ pm, die unter den temperaturabhängigen Messungen besonders herausfallen, mit einem Mittelwert von $b_c(^7\text{Li}) -2,29(1)$ weitgehend korrekt bestimmt wurden, während die Mittelwerte bei $\lambda = 106,49(3)$ und $186,57(3)$ pm mit $-2,25(2)$ und $-2,22(2)$ fm nach unten abweichen. Letztlich ist jedoch anzumerken, dass es sich um einen vergleichsweise kleinen Effekt handelt, der zwar zu erkennen, jedoch auf Basis der geschätzten Unsicherheiten nicht streng signifikant ist.

5.2.2 Magnesium

Magnesium besitzt mit ^{24}Mg , ^{25}Mg und ^{26}Mg insgesamt drei natürlich vorkommende Isotope, deren Streulängen 1972 durch Khail et al.^[109] zu $b_c(^{24}\text{Mg}) = 5,49(18)$, $b_c(^{25}\text{Mg}) = 3,62(14)$, $b_c(^{26}\text{Mg}) = 4,89(15)$ fm bestimmt wurden. Es ist ein wichtiger Bestandteil technischer und natürlicher Gläser, deren lokale Struktur sich durch Messung isotonen- und nicht-isotopensubstituierter Proben und anschließender Analyse der Paarverteilungsfunktion (PDF) untersuchen lässt^[62]. Um hierbei möglichst akkurate Ergebnisse zu erhalten, ist die genaue Kenntnis der kohärenten Neutronenstreulänge des verwendeten Isotops notwendig. Derartige Untersuchungen an Mg-Gläsern in der Gruppe um P. S. Salmon (*University of Bath, UK*) führten zu Zweifeln an der Richtigkeit der eingangs genannten Streulänge von ^{25}Mg , weshalb dem Autor [dieser Arbeit] eine $^{25}\text{MgSiO}_3$ - Glasprobe zur genaueren Bestimmung der Streulänge zur Verfügung gestellt wurde, die hierzu wie in *Abschnitt 3.2* beschrieben zusammen mit einer äquivalenten $^{\text{nat}}\text{Mg}$ -Probe in ^{25}MgO bzw. $^{\text{nat}}\text{MgO}$ umgewandelt wurde.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse¹⁶, inklusive der Isotopenanalyse, sowie dem Synthesevorgang für ^{25}Mg und $^{\text{nat}}\text{Mg}$, wurden zusammen mit den Strukturuntersuchungen der entsprechenden Gläser bereits durch Mohammadi et al.^[110] unter Mitwirkung des Autors [der vorliegenden Arbeit] publiziert. Zusätzlich konnte zu einem späteren Zeitpunkt auch eine Messung an einer ^{26}MgO - Probe durchgeführt werden. Eine hochangereicherte ^{24}MgO - Probe stand zwar ebenfalls zur Verfügung, wurde aber aufgrund der zu erwartenden hohen Skalenfaktor-Korrelation (*vgl. Abschnitt 5.1.1*) nicht gemessen und konnte bisher nicht in eine geeignetere Verbindung umgewandelt werden.

Tabelle 12: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (*s. Abschnitt 4.3*) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{\text{iso}}\text{MgO}$ - Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Mg}$ gemäß IUPAC^[70].

Probe ↓	Anreicherung / %		
	^{24}Mg	^{25}Mg	^{26}Mg
^{25}MgO	1,00(2)	98,49(3)	0,51(1)
^{26}MgO	4,59(7)	0,84(1)	94,57(7)
$^{\text{nat}}\text{MgO}$	74,62(20)	11,00(10)	14,38(10)
$^{\text{nat}}\text{Mg}_{\text{IUPAC}}$	78,88 - 79,05	9,988 - 10,034	10,96 - 11,09

Wie in *Tabelle 12* gezeigt beträgt der Anreicherungsgrad an ^{25}Mg in der untersuchten ^{25}MgO - Probe 98,49(3) %, wodurch die Bestimmung vergleichsweise unabhängig von der genauen Kenntnis der kohärenten Streulängen der übrigen zwei Isotope ist. Dies ist im vorliegenden Fall besonders wertvoll, da die genaue Größe der einzelnen Streulängen etwas unklar erscheint. Im *Atlas of Neutron Resonances* von Mughabghab aus dem Jahr 2018^[20] sind Werte für ^{24}Mg , ^{25}Mg und ^{26}Mg von $b_c(^{24}\text{Mg}) = 5,67(3)$, $b_c(^{25}\text{Mg}) = 3,64(14)$ und $b_c(^{26}\text{Mg}) = 4,91(15)$ angegeben, die sich geringfügig von den oben genannten nach Khail et al. unterscheiden, obwohl ebenjene Publikation dort referenziert wird. Während die Werte

¹⁶ Hinweis: Mit Ausnahme der Verfeinerungsergebnisse auf Basis von FP-TCH, diese Analysevariante wurde erst nach Erscheinen der genannten Publikation für die vorliegende Arbeit eingeführt. Die Zunahme der erhaltenen Ergebnisse führt jedoch nicht zu einer Abweichung vom bereits publizierten Ergebnis^[110] von $b_c(^{25}\text{Mg}) = 3,720(12)$ fm.

für ^{25}Mg und ^{26}Mg nur geringfügig und im Rahmen der zu Khail identischen Unsicherheit angegeben sind, unterscheidet sich der angegebene Wert für ^{24}Mg deutlicher und ist mit einer deutlich geringeren Unsicherheit von nur $\pm 0,03$ fm angegeben. Zur Berechnung der in *Tabelle 13* angegebenen Werte wurden schließlich die Werte nach Mughabghab genutzt; die genannten Unterschiede sind dabei jedoch aufgrund der geringen Anteile von ^{24}Mg und ^{26}Mg jedoch für die Bestimmung der Streulänge von ^{25}Mg ohne Bedeutung.

Tabelle 13: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für die Nuklide ^{25}Mg und $^{\text{nat}}\text{Mg}$. Alle Werte wurden entsprechend der ermittelten Isotopenanreicherung (*Tabelle 12*) korrigiert.

E / meV	λ / pm	$b_c(^{25}\text{Mg}) / \text{fm}$				$b_c(^{\text{nat}}\text{Mg}) / \text{fm}$			
		FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
330,3(9)	49,77(4)	3,73(2)	3,71(2)	3,71(1)	3,72(1)	5,27(9)	5,25(12)	5,33(11)	5,28(4)
168,10(5)	69,76(1)	3,72(2)	3,71(2)	3,71(2)	3,71(1)	5,27(9)	5,27(16)	5,34(12)	5,29(4)
	\emptyset	7,73(3)	3,71(3)	3,71(3)	<u>3,72(1)</u>	5,27(13)	5,26(20)	5,34(16)	<u>5,29(4)</u>

Für die Messungen der MgO- Proben stand lediglich das D4 (ILL) mit seinen beiden vergleichsweise kleinen Neutronenwellenlängen von $\lambda = 49,77(4)$ und $69,76(1)$ pm zur Verfügung. Dies ist aufgrund der hohen Symmetrie der MgO-Struktur (NaCl-Typ, $Fm\bar{3}m$) und der eher geringen Zellgröße jedoch unproblematisch und es konnten trotz der geringen Auflösung bei beiden Wellenlänge eine gute Datenqualität und hohe Verfeinerungsgüten erreicht werden, wie die Diffraktogramme mit Rietveld-Analyse in *Abbildung 46* und *Abbildung 47* zeigen.

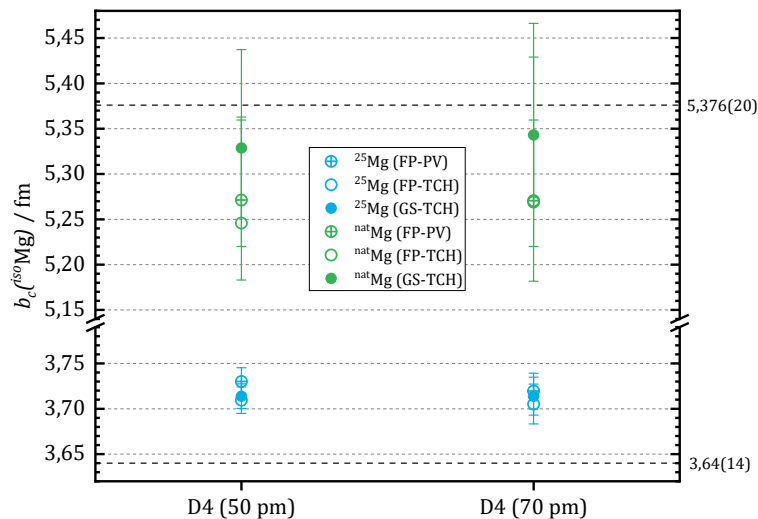


Abbildung 45: Darstellung der ermittelten kohärenten Streulängen b_c für ^{25}Mg (blau) und $^{\text{nat}}\text{Mg}$ (grün) in Abhängigkeit der verwendeten Neutronenwellenlänge, die grau gestrichelten Linien zeigen die zuvor bekannten Werte für $^{\text{nat}}\text{Mg}$ ^[71] und ^{25}Mg ^[109] an.

Die Verfeinerungsergebnisse, die in *Tabelle 13* aufgelistet und in *Abbildung 45* graphisch aufgetragen sind, zeigen für ^{25}Mg eine exzellente Übereinstimmung, sowohl unter den verschiedenen Verfeinerungsansätzen, als auch zwischen den verschiedenen Datensätzen. Im Mittel wird so ein neuer

Wert von $b_c(^{25}\text{Mg}) = 3,72(1)$ erhalten, der ca. 3 % Prozent höher liegt als der zuvor bekannte nach Khail et al.^[109] und eine deutlich höhere Präzision aufweist. Die Standardabweichung aller Werte entspricht dabei etwa den Unsicherheiten der einzelnen Verfeinerungen. Es konnte somit, zumindest auf Basis der verfügbaren Daten, eine Präzision von unter 0,5 % erreicht werden, was klar an der unteren Grenze für Bestimmungen mittels Pulverdiffraktion liegt. Für eine genauere Aussage zur tatsächlichen Bestimmungsgenauigkeit müssten jedoch wahrscheinlich weitere Mg-Verbindungen untersucht und/oder Messungen auf anderen Geräten oder bei anderen Wellenlängen durchgeführt werden.

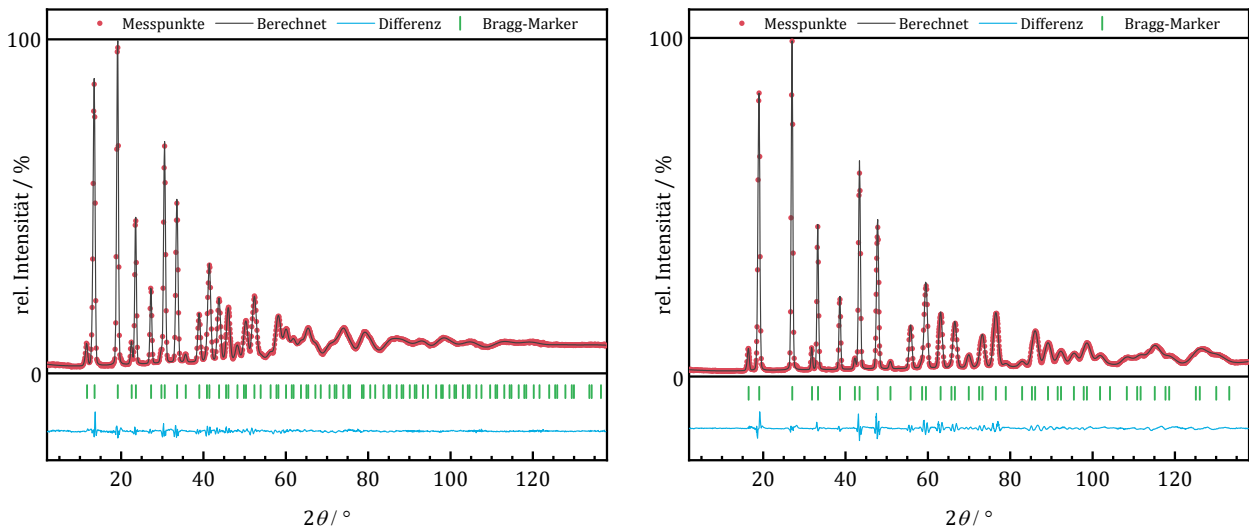


Abbildung 46 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{25}MgO - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker MgO ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 7,79$, $R_{wp} = 3,06$ %, $R_F = 0,894$ %.

Abbildung 47 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{25}MgO - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Die vergleichsweise hohen Ausschläge in der Differenzkurve sind der Arbeitsweise des Detektors geschuldet (Versatz einzelnen Datenpunkte durch Scanmodus) und kein Ausdruck unzureichender Modellierung. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker MgO ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 41,3$, $R_{wp} = 5,46$ %, $R_F = 1,27$ %.

Anders sieht es hingegen im Fall von $^{\text{nat}}\text{MgO}$ aus: Aufgrund des kommutativen Charakters des NaCl -Strukturtyps und der großen Ähnlichkeit der kohärenten Streulängen von $^{\text{nat}}\text{Mg}$ und $^{\text{nat}}\text{O}$ mit $b_c(^{\text{nat}}\text{O}) = 5,805(4)$ fm^[71] ist die Korrelation zwischen Skalenfaktor und Besetzungsfaktor, wie sie in *Abschnitt 5.1.1* erläutert wird, stark ausgeprägt, woraus sowohl die hohen Unsicherheiten der verfeinerten Werte als auch die größere Schwankung unter den einzelnen Ergebnissen folgt, obwohl die Daten- und Verfeinerungsqualität durchaus vergleichbar ist, wie aus *Abbildung 48* ersichtlich ist. Im Mittel ergibt sich ein Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Mg}) = 5,29(4)$ fm, wobei die Standardabweichung aller Werte mit $\pm 0,04$ fm merklich geringer als die durchschnittliche Standardunsicherheit der einzelnen Werte ist. Dies deutet daraufhin, dass die tatsächlichen Unsicherheiten programmseitig überschätzt wurden, wobei die Menge unabhängiger Daten für eine statistisch belastbare Aussage jedoch zu gering ist.

Der erhaltene Wert ist etwas geringer als der allgemein gültige Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Mg}) = 5,376(20)$ nach Koester et al.^[71], die verwendete $^{\text{nat}}\text{MgO}$ - Probe ist im Vergleich zu durchschnittlichem Magnesium jedoch auch etwas ärmer an ^{24}Mg und etwas reicher an schwächer streuendem ^{25}Mg und ^{26}Mg (vgl. *Tabelle 12*).

Der aus der isotopischen Zusammensetzung und den drei Streulängen berechnete Wert beträgt 5,35(3) fm, liegt somit ebenfalls geringfügig höher und könnte auf eine ebenfalls zu korrigierende Streulänge von ^{26}Mg hindeuten. Allgemein sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Bestimmungsgenauigkeit sowohl des gemessenen als auch des errechneten Wertes zu gering ist, um eine eindeutige, signifikante Aussage treffen zu können.

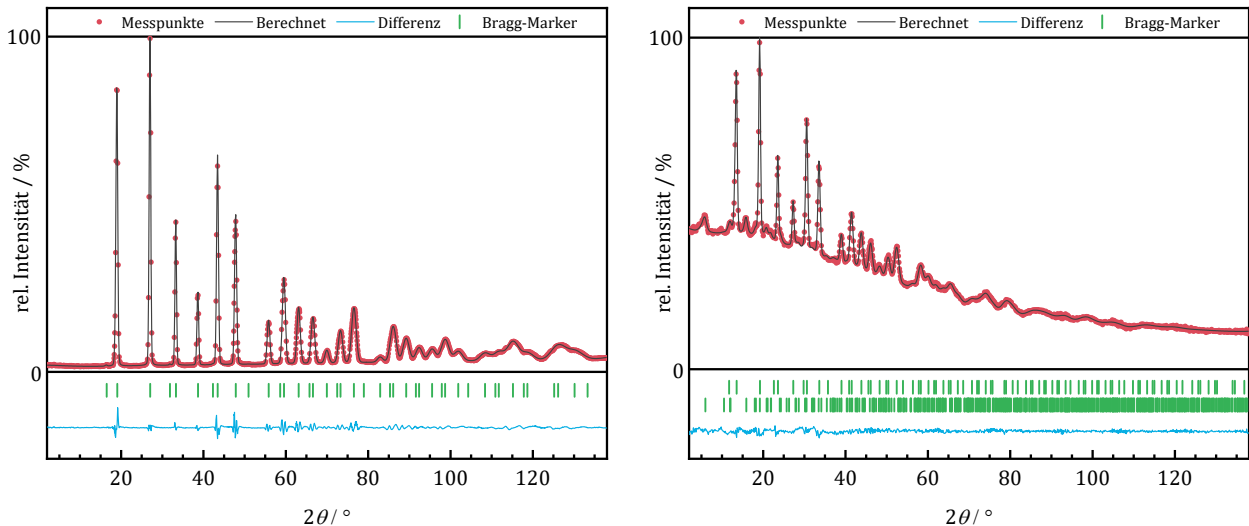


Abbildung 48 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{\text{nat}}\text{MgO}$ - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker MgO ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 32,8$, $R_{\text{wp}} = 5,41$ %, $R_F = 1,36$ %.

Abbildung 49 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{26}MgO - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Als Nebenphase ist Magnesiumhydroxid enthalten. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker MgO ($Fm\bar{3}m$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($P\bar{3}m1$). Phasenanteile: 65(6) %, 35(3) %. Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,03$, $R_{\text{wp}} = 1,41$ %, $R_F = 1,90$ %, $R_F = 2,76$ %.

Die eingangs erwähnte Messung einer ^{26}MgO - Probe erfolgte lediglich bei $\lambda = 49,77(4)$ (D4) und zu einem späteren Zeitpunkt des Projektes. Die Probe wurde kurzfristig zur Verfügung gestellt und musste ohne weitere Behandlung analysiert werden. Wie in dem entsprechenden Diffraktogramm in *Abbildung 49* zu erkennen ist, ist die Datenqualität deutlich geringer als bei den übrigen Messungen und es ist zusätzlich Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ als Nebenphase enthalten, dessen Wasserstoffgehalt für ein hohes Maß an inkohärent gestreuten Neutronen sorgt und den charakteristisch S- förmigen Untergrund hervorruft. Obwohl sich eine optisch einwandfreie Anpassung mit sehr guten Gütefaktoren erreichen lässt, war eine sinnvolle Verfeinerung der Streulänge von ^{26}Mg anhand dieser Daten nicht möglich, da erneut eine starke Korrelation zwischen Skalen- und Besetzungsfaktor besteht, die in diesem Fall sogar so ausgeprägt ist, dass keine stabile Verfeinerung und damit aussagekräftige Werte erhalten werden könnten.

Insgesamt ist zu schlussfolgern, dass MgO , wenngleich für ^{25}Mg hervorragend geeignet, für die Bestimmung der kohärenten Streulängen von ^{26}Mg , $^{\text{nat}}\text{Mg}$ und aller Voraussicht auch ^{24}Mg eher ungeeignet ist und für zukünftige Untersuchungen eine andere Verbindung, wie z. B. MgF_2 , gewählt werden sollte.

5.2.3 Cadmium

Cadmium hat mit ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd vergleichsweise viele natürlich vorkommende Isotope^[70], von denen im Rahmen dieser Arbeit nur ^{114}Cd auf seine Streulänge hin untersucht werden konnte. Eine Besonderheit stellt das Isotop ^{113}Cd dar, da es bereits, wie in *Abbildung 52* veranschaulicht, im thermischen, für Diffraktionsmessungen relevanten Neutronenenergiebereich bei $E_{kin}(n) = 178,7(2,0)$ meV resonante Absorption zeigt^[20]. Es ist zudem zu etwa 12 % (vgl. *Tabelle 14*) in natürlich zusammengesetztem Cadmium enthalten, wodurch dieses einen recht hohen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\gamma}^0 = 2520(50)$ barn¹⁷ aufweist^[20]. Aus diesem Grund wird für Strukturuntersuchungen von cadmiumhaltigen Verbindungen oft eines der weniger stark absorbierenden Isotope verwendet, wobei aufgrund seines hohen natürlichen Anteils von etwa 28-29 % und der entsprechend hohen Verfügbarkeit in der Regel ^{114}Cd zum Einsatz kommt und seine kohärente Streulänge daher von besonderem Interesse ist.

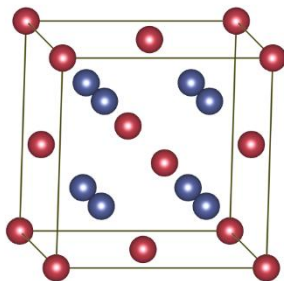


Abbildung 50: Darstellung des Fluoritstrukturtyps. Es sind die zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot) und $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ (violett) besetzt, im vorliegenden Fall von CdF_2 mit Cd auf der erstgenannten und F auf der letztgenannten Lage. Durch die doppelte Multiplizität der F-Lage tritt die in *Abschnitt 5.1.1* genannte Korrelationsproblematik nicht auf, obwohl die Streulängen von ^{19}F und ^{114}Cd sehr ähnlich ist, da die effektive Streukraft der Lage doppelt so groß ist.

Für die entsprechende Neubestimmung der kohärenten Streulänge wurde Cadmiumfluorid CdF_2 , welches im Fluorit-Typ (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) kristallisiert ausgewählt, da es den in *Abschnitt 2.4* formulierten Anforderungen in guter Weise entspricht und zudem aus der zur Verfügung stehenden ^{114}Cd -Quelle vergleichsweise einfach gewonnen werden konnte (vgl. *Abschnitt 3.3*).

Tabelle 14: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. *Abschnitt 4.3*) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{114}\text{CdF}_2$ -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Cd}$ gemäß IUPAC^[70].

Probe ↓	Anreicherung / %							
	^{106}Cd	^{108}Cd	^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	^{116}Cd
$^{114}\text{CdF}_2$	0,01(1)	0,00(1)	0,08(1)	0,20(1)	0,46(1)	0,67(1)	98,35(1)	0,23(1)
$^{\text{nat}}\text{CdF}_2$	1,33(1)	0,98(1)	11,56(5)	12,02(20)	24,03(1)	11,89(5)	29,14(22)	9,06(4)
$^{\text{nat}}\text{Cd}_{\text{IUPAC}}$	1,245(22)	0,888(11)	12,470(61)	12,795(12)	24,109(7)	12,227(7)	28,754(81)	7,512(54)

Die verwendete $^{114}\text{CdF}_2$ -Probe weist mit 98,35(1) % gemäß Isotopenanalyse (vgl. *Tabelle 14*) eine hohe Anreicherung auf, womit die für das reine Isotop zu errechnenden Ergebnisse vergleichsweise wenig von der Bestimmungssicherheit der übrigen Isotope abhängen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht

¹⁷ Absorptionsquerschnitt bei der sogenannten thermischen Wellenlänge von $\lambda(n) = 179,8$ pm oder $v(n) = 2200$ m/s.

untersucht werden konnten. Die für ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd und ^{116}Cd dennoch benötigten Werte wurden aus der Literatur^[111] übernommen (*s. Tabelle 16*). Durchgeführt wurden die Messungen an der synthetisierten $^{114}\text{CdF}_2$ -Probe bei insgesamt drei verschiedenen Neutronenwellenlängen an zwei unterschiedlichen Geräten und Neutronenquellen, um eine gewisse Redundanz zu ermöglichen. Die einzelnen Ergebnisse sind in *Tabelle 15* aufgeführt und zeigen untereinander allgemein eine gute Übereinstimmung.

Der Mittelwert und damit die hier empfohlene Streulänge $b_c(^{114}\text{Cd})$ beträgt 5,69(3) fm und weicht somit deutlich von dem zuvor von Knopf et al.^[111] vorgeschlagenen Wert von 7,48(5) fm ab, der auch in den einschlägigen Tabellenwerken^{[18]; [19]; [20]} vermerkt ist. Zu bemerken ist hierbei, dass die Autoren selbst auf eine andere Probenbeschaffenheit des ^{114}CdO im Vergleich zu den übrigen von ihnen verwendeten *iso*CdO- Oxiden hinweisen. Bei der Untersuchung einer ^{114}Cd - halten Probe durch Kennedy et al.^[112] ist die Streulänge 7,48(5) fm ebenfalls als unzutreffend aufgefallen und es wurde ein Wert von $b_c(^{114}\text{Cd}) = 5,56$ fm abgeschätzt, der gut mit dem hier bestimmten Wert von 5,69(3) fm übereinstimmt.

Tabelle 15: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für die Nuklide ^{114}Cd und $^{\text{nat}}\text{Cd}$. Alle Werte wurden entsprechend der ermittelten Isotopenanreicherung (*Tabelle 14*) korrigiert.

E / meV	λ / pm	$b_c(^{114}\text{Cd}) / \text{fm}$				$b_c(^{\text{nat}}\text{Cd}) / \text{fm}$			
		FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
330,3(9)	49,77(4)	5,66(2)	5,68(2)	5,69(2)	5,68(2)	7,77(11)	7,92(8)	7,95(8)	7,88(10)
168,10(5)	69,76(1)	5,72(3)	5,72(3)	5,73(3)	5,72(1)	-	-	-	-
34,40(6)	154,20(7)	5,68(2)	5,67(2)	5,66(2)	5,67(1)	-	-	-	-
\emptyset		5,69(3)	5,69(3)	5,69(3)	<u>5,69(3)</u>	-	-	-	<u>7,88(10)</u>

Tabelle 16: Kohärente Neutronenstreulängen der in dieser Arbeit nicht gemessenen, jedoch natürlich vorkommenden Cd-Isotope ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd und ^{116}Cd sowie voriger Wert für ^{114}Cd gemäß Knopf et al. ^[111]. Real- und Imaginärteile von ^{113}Cd berechnet mit *GSAS-II* bei den entsprechenden Wellenlängen, gemäß den dort hinterlegten Resonanzdaten. Diese Werte wurden verwendet, um die Streulänge des reinen ^{114}Cd - Isotops in der vorliegenden Arbeit zu berechnen. (*) abgeschätzter Wert gemäß ^[18], da ^{106}Cd in guter Näherung in der verwendeten Probe nicht enthalten ist, ist der genaue Wert ohne Bedeutung.

	^{106}Cd	^{108}Cd	^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	^{116}Cd
$b_c(^{\text{iso}}\text{Cd}) / \text{fm}$	5*	5,31(24)	5,78(8)	6,47(8)	6,34(6)	22+5,7i -1,0+45i -9,9+6,4i	7,48(5)	6,26(9)

Die Ergebnisse aus *Tabelle 15* sind in *Abbildung 51* noch einmal grafisch veranschaulicht, wobei zu erkennen ist, dass die verfeinerten Werte der Messung auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm merklich, jedoch im Rahmen des Signifikanzlevels, von den anderen Werten abweichen. Da die Messdaten und Verfeinerungen von vergleichbarer Qualität sind, wie *Abbildung 54*, *Abbildung 55* und *Abbildung 56* zeigen, und auch sonst keine Unregelmäßigkeiten festgestellt werden konnten, ist anzunehmen, dass dies ein Effekt der verwendeten Neutronenenergie ist. Diese liegt bei D4-70pm-Messung mit $E_{\text{kin}}(n) = 168,10(5)$ meV sehr nah an der genannten Resonanzabsorption, während diejenige der anderen beiden durchgeführten Messungen bei $\lambda = 49,77(4)$ und $154,20(7)$ pm jeweils am energetisch unteren bzw. oberen Ende der Resonanz liegt, was in *Abbildung 52* veranschaulicht ist.

Gemäß Isotopenanalyse beträgt der Restgehalt von ^{113}Cd in der verwendeten $^{114}\text{CdF}_2$ - Probe noch 0,67(1) %, womit unter Berücksichtigung der Realteile¹⁸ der Streulänge $b'_c(^{113}\text{Cd})$ ein Einfluss in der vorliegenden Größenordnung durchaus denkbar ist. Besonders im betrachteten Bereich um die Resonanzlage variiert der Realteil sehr stark (s. *Abschnitt 2.1*), wodurch es zu erheblichen Unsicherheiten, selbst kleinen Abweichungen der Neutronenenergie, kommen kann.

Die zur Berechnung von $b_c(^{114}\text{Cd})$ bei den entsprechenden Wellenlängen bzw. Energien genutzten resonanten Streulängen, wie sie in *Tabelle 16* gegeben sind, wurden mit dem Programm *GSAS-II* auf Basis der dort hinterlegten Resonanzdaten berechnet und entsprechend in *FullProf* übertragen. Experimentelle Untersuchungen zum Verlauf des anomalen Streuverhaltens von ^{113}Cd wurden z. B. durch Smith et al.^[35] oder Bartunik et al.^[113] durchgeführt, jedoch nicht bei den hier verwendeten Energien so, dass keine experimentellen Werte direkt verwendet werden konnten. Trotz der genannten geringfügigen Abweichungen ist die Standardabweichung aller Verfeinerungsergebnisse weiterhin vergleichbar mit den programmseitig ausgehenden geschätzten Standardunsicherheiten der einzelnen Verfeinerungen und liegt im Bereich der angestrebten Genauigkeit von $\approx 1\%$.

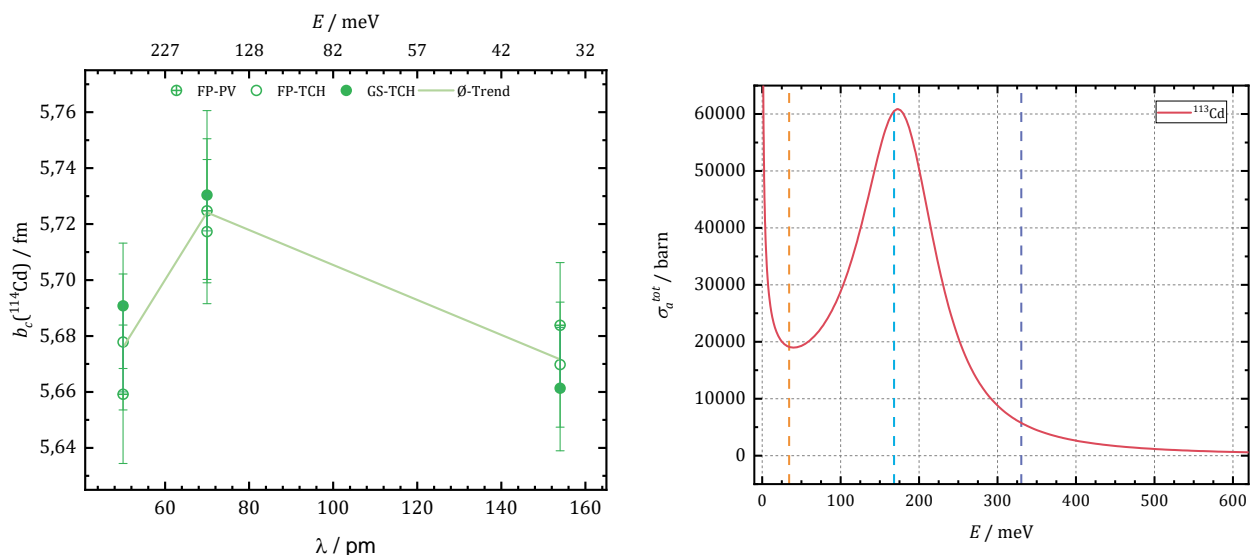


Abbildung 51 (links): Auftragung der kohärenten Neutronenstreulängen von ^{114}Cd gegen die zur Messung genutzten Neutronenwellenlänge.

Abbildung 52 (rechts): Gesamtneutronenabsorptionsquerschnitt σ_a^{tot} von ^{113}Cd in Abhängigkeit von der Neutronenenergie gemäß ENDF/B-VII.1^[114]. Die gestrichelten Linien markieren die für die Messung der $^{114}\text{CdF}_2$ - Proben genutzten Neutronenenergien von 330,3(9), 168,11(5) und 34,41(6) meV.

Neben der zuvor diskutierten $^{114}\text{CdF}_2$ -Probe, wurde noch eine $^{nat}\text{CdF}_2$ -Probe gemessen, die bei der Erprobung des Syntheseweges (vgl. *Abschnitt 3.3*) entstanden ist. Diese Probe wurde aufgrund der zu erwartenden hohen Absorption bei höheren Wellenlängen nur bei $\lambda = 49,77(4)$ gemessen, wobei selbst

¹⁸ Der effektive Imaginärteil b''_c der ^{114}Cd -angereicherten Mischung liegt aufgrund des geringen Anteils an ^{113}Cd selbst nahe der Resonanz lediglich bei etwa 0,3 fm und ist somit praktisch ohne Bedeutung.

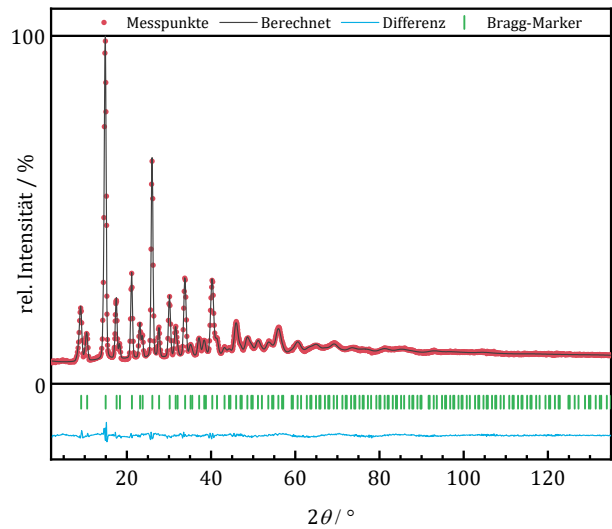
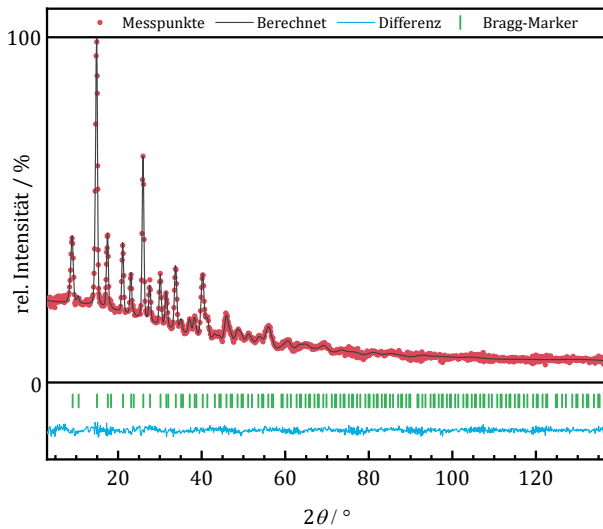


Abbildung 53 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{CdF}_2$ - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker CdF_2 ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,48$, $R_{wp} = 3,39\%$, $R_F = 4,69\%$.

Abbildung 54 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{114}\text{CdF}_2$ - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker CdF_2 ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 6,29$, $R_{wp} = 2,43\%$, $R_F = 4,68\%$.

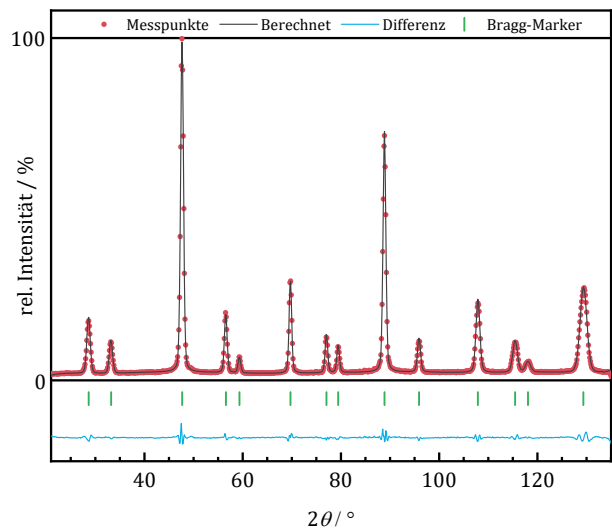
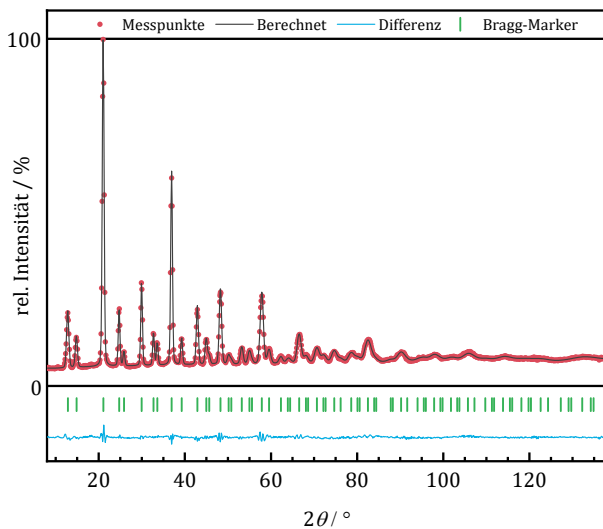


Abbildung 55 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{114}\text{CdF}_2$ - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 6,61$, $R_{wp} = 2,90\%$, $R_F = 3,28\%$.

Abbildung 56 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{114}\text{CdF}_2$ - Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 7,85$, $R_{wp} = 4,15\%$, $R_F = 1,01\%$.

hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich geringer ist, als bei der entsprechenden $^{114}\text{CdF}_2$ - Messung, wie ein Vergleich der Diffraktogramme in *Abbildung 53* und *Abbildung 54* zeigt. Auffallend ist zudem der S-förmige Untergrund, der stark auf die Anwesenheit von wasserstoffhaltigen Nebenphasen in der Probe hindeutet. Dennoch konnte ein Wert von $b'_c(^{nat}\text{Cd}) = 7,88(10)$ fm unter Verwendung des Imaginärteils $b''_c(^{nat}\text{Cd}) = -0,23$ fm verfeinert werden, der Aufgrund des Resonanzverhaltens des enthaltenen ^{113}Cd nur

für die verwendete Neutronenwellenlänge von $\lambda = 49,77(4)$ gültig ist. Der berechnete Wert aus den in *Tabelle 16* gegebenen kohärenten Streulängen, dem neu ermittelten Wert für ^{114}Cd und der isotopischen Zusammensetzung der verwendeten $^{\text{nat}}\text{Cd}$ -Probe, die leicht von der nominellen abweicht (*vgl. Tabelle 14*), beträgt etwa 8,1 fm und weist somit eine vergleichsweise gute Übereinstimmung auf.

5.2.4 Praseodym

Natürliche vorkommendes Praseodym besteht lediglich aus dem Nuklid ^{141}Pr und gehört damit zu den Reinelementen. Seine kohärente Streulänge wurde bereits 1953 durch Koehler et al.^[115], zusammen mit der anderer Lanthanoide, zu $b_c(^{141}\text{Pr}) = 4,4(4)$ fm bestimmt. Weitere Bestimmungen höherer Präzision erfolgten 1977 durch Koester et al.^[116] mit $b_c(^{141}\text{Pr}) = 4,45(5)$ fm und 1990 durch Knopf et al. mit $b_c(^{141}\text{Pr}) = 4,58(5)$ fm. Obwohl dieser letzte Wert und seine Bestimmung durch seine Urheber nicht fachzeitschriftlich publiziert wurde, sondern einem internen Bericht am Forschungsreaktor in München entstammt^[19], ist er von den gängigen Tabellenwerken^{[20]; [18]} übernommen und z. B. auch als Streulänge für Praseodym in dem Programm in *GSAS-II* implementiert worden. *FullProf* hingegen verwendet standardmäßig den niedrigeren, älteren Wert nach Koester et al.; ein Umstand der bei unkritischem Einsatz der Programme für Rietveld- Verfeinerungen an Praseodymverbindungen zu Unstimmigkeiten oder gar falschen Ergebnissen führen kann, unterscheiden sich die Werte doch immerhin um 3 %.

Um diesen Umstand aufzuklären, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine umfangreiche Messreihe an verschiedenen Praseodymverbindungen unter Nutzung unterschiedlicher Neutronenwellenlängen und -diffraktometer durchgeführt, die analog zu den Untersuchungen an LiF einen weiten Bereich des thermischen Energiespektrums abdecken. Die Ergebnisse sind in der folgenden *Tabelle 17* aufgelistet und in *Abbildung 61* grafisch dargestellt.

Tabelle 17: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für ^{141}Pr (Raumtemperaturmessungen). Die mittleren Werte je Verbindung und der Gesamtdurchschnitt sind unterstrichen.

E / meV	λ / pm	$b_c(^{141}\text{Pr}) / \text{fm}$								
		PrN			PrCl ₃			PrOCl		
		FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø
330,3(9)	49,77(4)	4,38(2)	4,44(2)	4,41(3)	4,37(3)	4,40(3)	4,38(5)	4,43(3)	4,45(3)	4,44(5)
168,10(5)	69,76(1)	4,40(2)	4,43(2)	4,41(3)	4,45(3)	4,50(3)	4,48(4)	-	-	-
44,30(5)	135,88(4)	4,43(1)	4,43(1)	4,43(2)	4,43(2)	4,47(2)	4,45(3)	4,37(2)	4,45(2)	4,41(3)
34,40(6)	154,20(7)	4,43(4)	4,47(5)	4,45(6)	4,49(3)	4,51(5)	4,50(6)	4,50(4)	4,44(5)	4,47(7)
23,50(2)	186,57(3)	4,42(2)	4,43(2)	4,42(3)	4,44(2)	4,47(2)	4,46(3)	4,39(2)	4,40(2)	4,39(3)
Ø		4,41(2)	4,44(2)	<u>4,43(3)</u>	4,44(5)	4,47(4)	<u>4,45(5)</u>	4,42(5)	4,43(3)	<u>4,43(4)</u>

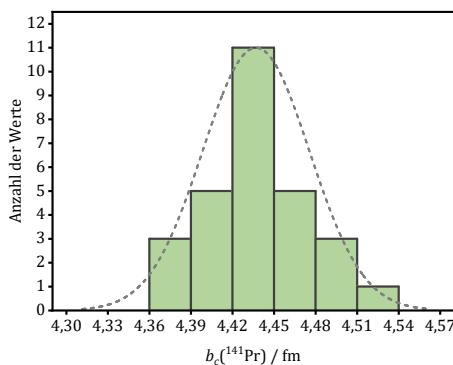


Abbildung 57 (rechts): Verteilung der ermittelten kohärenten Streulängen b_c für ^{141}Pr um den Gesamtmittelwert (Raumtemperaturmessungen). Die grau gestrichelte Linie zeigt die ideale Normalverteilung auf Basis der tatsächlichen Verteilung.

$b_c(^{141}\text{Pr}) / \text{fm}$		
Ø Alle Verbindungen		
FP-TCH	GS-TCH	Ø
4,39(3)	4,43(3)	4,41(4)
4,43(4)	4,46(5)	4,44(4)
4,41(3)	4,45(2)	4,43(3)
4,47(4)	4,48(3)	4,48(3)
4,42(2)	4,43(4)	4,43(3)
4,42(4)	4,45(3)	<u>4,44(4)</u>

Über alle dort gezeigten Verfeinerungsergebnisse gemittelt ergibt sich ein Wert von $b_c(^{141}\text{Pr}) = 4,44(4)$ fm als neue Streulänge von Praseodym, womit ausgehend von dieser Arbeit der Wert nach Koester et al.^[116] aus dem Jahr 1977 der zutreffendere Wert für ^{141}Pr ist. Die Präzision der Bestimmung liegt mit $< 1\%$ im angestrebten Bereich, wobei die mittlere Standardunsicherheit der einzelnen Verfeinerungsergebnisse $\pm 0,03(1)$ fm beträgt und somit nahezu identisch mit ihrer Standardabweichung von $\pm 0,04$ fm ist. Es ist somit anzunehmen, dass die Bestimmungsgenauigkeit der Streulänge hier durch die Bestimmungsgenauigkeit der Integralintensitäten und die intrinsische Abhängigkeit von Verfeinerungsparametern limitiert und weitgehend statistischer Natur ist. Dies wird auch durch die Verteilung der Ergebnisse um ihren Mittelwert, die in *Abbildung 57* grafisch dargestellt ist und in guter Näherung der gezeigten Normalverteilung folgt, unterstützt.

Ein Blick auf die mittleren Ergebnisse je Verbindung ergibt Werte in guter Übereinstimmung von $b_c(^{141}\text{Pr}) = 4,43(3)$ fm für PrN, 4,45(5) für PrCl_3 und 4,43(4) fm für PrOCl . Entsprechend den Erwartungen liegt die Streuung der Verfeinerungsergebnisse für die parameterreicheren Verbindungen PrCl_3 und PrOCl etwas höher als für die des hochsymmetrische PrN, das hier nicht von Skalenfaktor-Korrelationsproblematik betroffen ist (vgl. *Abschnitt 5.1*), da die Streulänge von $^{\text{nat}}\text{N}$ mit 9,37(2) fm^[74] etwa doppelt so hoch ist, wie die von ^{141}Pr . Die *Abbildung 58 - 60* zeigen die unterschiedlichen Strukturtypen der verwendeten Pr-Verbindungen und ihrer Charakteristika. Während PrN im einfachen, bereits von LiF und MgO bekannten NaCl- Typ kristallisiert, sind die Kristallstrukturen von PrCl_3 und PrOCl hexagonal bzw. tetragonal und besitzen jeweils zwei freie Zell- und Atomlageparameter, sowie entsprechende thermische Auslenkungsfaktoren (s. hierzu *Abschnitt 5.1.2*). PrOCl unterscheidet sich zusätzlich dadurch, dass es drei kristallografische Lagen unterschiedlicher chemischer Besetzung aufweist und somit zwei Referenzkerne bietet.

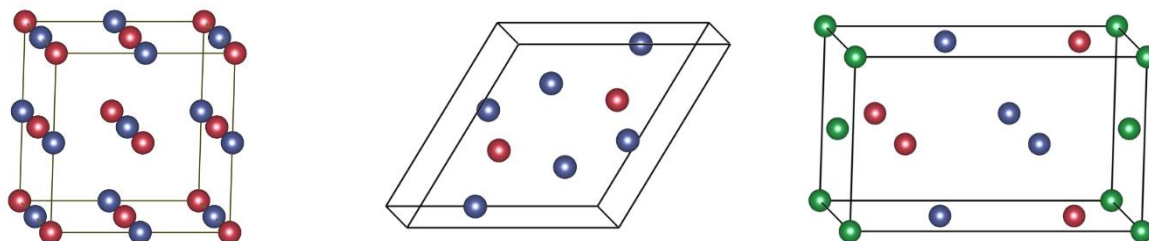


Abbildung 58 (links): Darstellung des NaCl-Typs ($Fm\bar{3}m$), des Strukturtyps von PrN. Es sind die zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot) und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (violett) besetzt. Die Zuordnung der Elemente Pr und N auf die Lagen ist dabei, wie auch schon bei LiF und MgO beliebig (kommutativer Strukturtyp).

Abbildung 59 (Mitte): Darstellung des UCl_3 -Typs ($P\frac{6_3}{m}$), des Strukturtyps von PrCl_3 . Es sind zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ (rot) und $x_2, y_2, \frac{1}{4}$ (violett) besetzt. Pr befindet sich dabei auf der erstgenannten und Cl auf der zweitgenannten Lage.

Abbildung 60 (rechts): Darstellung des PbClF -Typs ($P\frac{4}{n}mm$), des Strukturtyps von PrOCl . Es sind drei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_1$ (rot); $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_2$ (violett) und $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$ (grün) besetzt, womit es im Gegensatz zu den beiden vorigen Strukturtypen zwei Referenzlagen gibt. Die rotmarkierte Lage wird dabei durch Pr, die violette durch Cl und die grüne durch O besetzt.

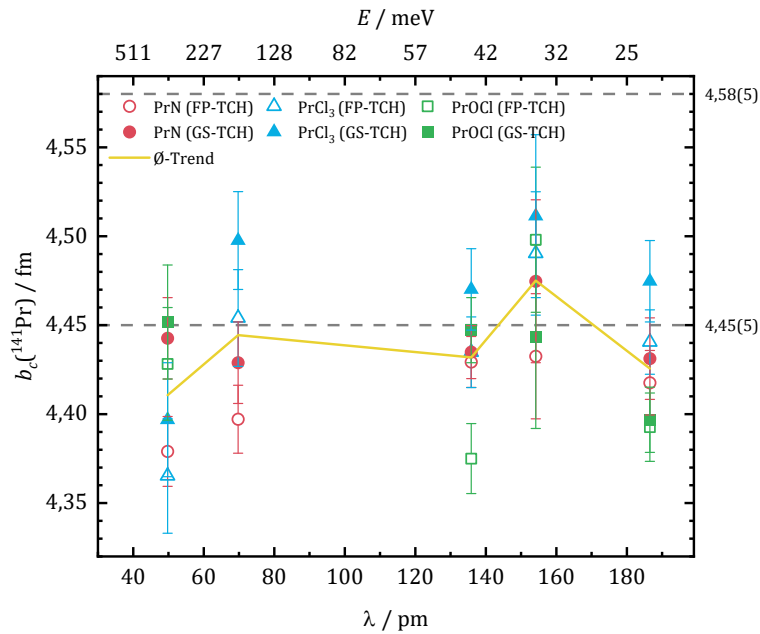


Abbildung 61: Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen b_c für ^{141}Pr gegen die bei den jeweiligen Messungen genutzte Neutronenwellenlänge. Die unterschiedlichen Symbolformen und -farben stehen für die unterschiedlichen genutzten chemischen Verbindungen. Die durchgezogene gelbe Linie gibt den Verlauf der Mittelwerte aus FP-TCH und GS-TCH an, die grau gestrichelten Linien markieren die in den bekannten Tabellenwerken^{[18]; [19]; [20]} zu findenden Werte.

Die Analyse der Ergebnisse nach Verfeinerungsmodus¹⁹ für alle Verbindungen ergibt im Mittel für alle genutzten Wellenlängen eine leicht, jedoch nicht signifikant höhere Einschätzung der Streulänge durch das Programm *GSAS-II* im Vergleich zu *FullProf*. Ein Trend in Bezug auf die genutzte Wellenlänge bei Betrachtung der Durchschnittswerte aus beiden Verfeinerungsmodi ist hingegen weder für die einzelnen Verbindungen noch insgesamt zu erkennen, wie aus *Abbildung 61*, in der die einzelnen Verfeinerungsergebnisse gegen die zur Messung genutzte Neutronenwellenlänge aufgetragen sind, veranschaulicht. Auch allgemein ist hier eine weitgehend erratische Verteilung der Einzelwerte zu ausmachen und es sind keine signifikanten Gruppierungen von Messwerten nach Wellenlänge, Verfeinerungsmodus oder chemischer Verbindung zu erkennen

Aufgrund der guten Ergebniskonsistenz und vergleichsweise hohen Präzision der durchgeführten Experimente an Pr-Verbindungen können diese nicht nur dazu dienen, die kohärente Streulänge von ^{141}Pr neu zu bestimmen, sondern auch geeignete chemische Verbindungen und Messbedingungen für die Streulängenbestimmung weiterer Lanthanoide und ihrer Isotope abzuleiten. Daher lohnt sich ein genauerer Blick in ausgewählte Messungen und Diffraktogramme.

Die *Abbildung 62* zeigt hierzu das Diffraktogramm der Verbindung ^{141}PrN , aufgenommen auf D2O bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Im Vergleich zu dem zuvor gezeigten Diffraktogramm von $^{\text{nat}}\text{LiF}$ bei derselben Wellenlänge (*s. Abbildung 42*), fällt zunächst die trotz desselben Strukturtyps höhere Anzahl von Reflexen ins Auge, die der größeren Elementarzelle im Vergleich von PrN zu LiF geschuldet ist. Bei

¹⁹ Auf die Verwendung der Option FP-TCH wurde für Praseodym und alle weiteren Untersuchungen an Lanthanoidelementen verzichtet, da hier die vergleichsweise starke Asymmetrie der Reflexe von Verbindungen des Typs LnCl_3 und LnOCl im niedrigen Winkelbereich nicht korrekt beschrieben wird, was zu signifikant abweichenden und systematisch erhöhten Streulängenwerten führte. Um Ergebnisse der LnN-Verbindungen statistisch nicht überzugewichten, wurde auch bei diesen auf die Berücksichtigung der FP-PV Ergebnisse verzichtet.

genauerem Hinsehen sind zudem, insbesondere zwischen 40 und $50^\circ 2\theta$, weitere Reflexe zu erkennen, die nicht der Kristallstruktur von PrN zugeordnet werden können, so dass es sich höchstwahrscheinlich um Nebenphasen aus der Synthese der Verbindung handelt.

In der nebenstehenden, stark vergrößerten Abbildung des Diffraktogramms sind diese Reflexe deutlich zu erkennen, wenngleich ihre Peakintensität über Untergrund nur etwa 1% der Gesamtintensität ausmacht. Anhand ihrer Lagen und geeigneter Vorüberlegungen in Bezug auf zu erwartenden Nebenphasen, konnten zwei dieser Phasen als oxidische Verunreinigung in Form von Praseodymesquioxid Pr_2O_3 und Lithiumoxid Li_2O identifiziert werden. Ihre Anwesenheit ist vermutlich auf die nicht vollständige $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Freiheit des verwendeten Stickstoffs (zur Synthese s. Abschnitt 3.4.2) zurückzuführen. Bei der dritten Nebenphase handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Übergangsmetall aus der Reihe $M \approx \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ²⁰, das vermutlich aus dem verwendeten Reaktionsgefäß stammt und durch das mechanische Entnehmen der Probe vom Tiegelrand gelöst wurde. Vergleichbare Nebenphasen finden sich auch in anderen, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben der Zusammensetzung $Ln\text{N}$, wie in den weiteren Abschnitten diskutiert werden wird.

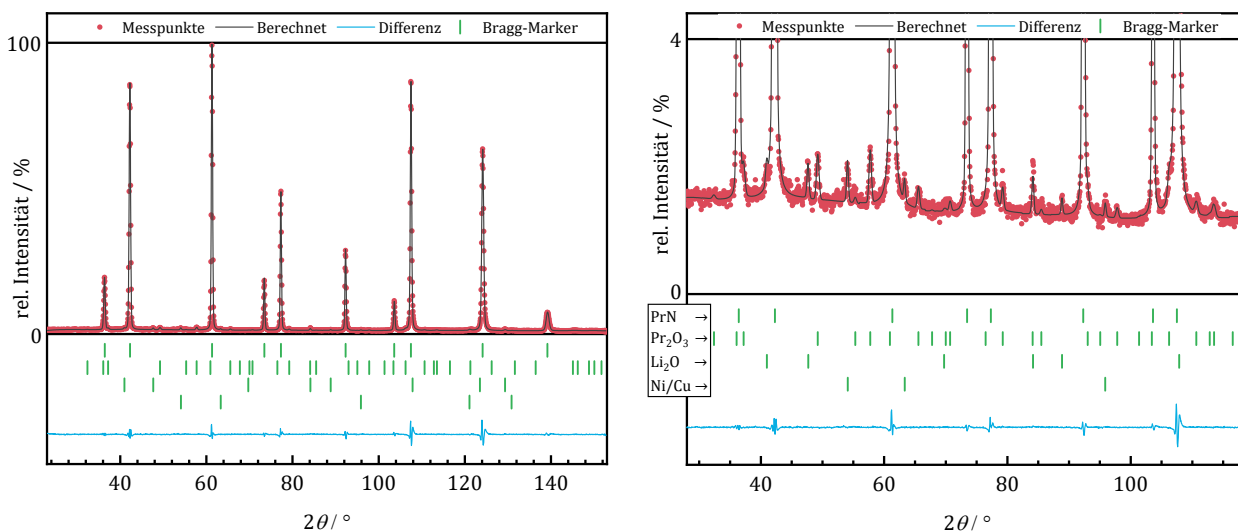


Abbildung 62 und 63: Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{141}PrN -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Die Abbildung 62 (rechts) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 63 (links), um die Reflexe der Nebenphasen Pr_2O_3 , Li_2O und Ni/Cu deutlicher hervorzuheben. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrN ($Fm\bar{3}m$), Pr_2O_3 ($P\bar{3}m$), Li_2O ($Fm\bar{3}m$), Ni ($Fm\bar{3}m$). Phasenanteile: 96,8(6), 2,7(3), 0,2(1), 0,3(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 7,72$, $R_{wp} = 6,80\%$, $R_F = 0,491\%$, 26,0 %, 12,2 %, 11,7 %.

Die Rietveld-Phasenanalyse ergibt im konkreten Fall Werte 2,7(3), 0,2(1) und 0,3(1) w-%, womit ihre Anteile nah an der Bestimmungsgrenze liegen. Dennoch konnten diese Verhältnisse in guter Näherung auch durch weitere Messungen bei kleineren Wellenlängen bestätigt werden, wie die Beispiele von $\lambda = 135,88(4)$ und $49,77(3)$ pm (s. Abbildung 64 und Abbildung 65) zeigen. Bei letztgenannter Messung

²⁰ Für einige Proben wurden reine Kupfertiegel verwendet, für die meisten jedoch Edelmetalltiegel [dem Autor] nicht näher bekannter Zusammensetzung. Daher ist auch eine Legierung aus verschiedenen Übergangsmetallen denkbar. Die Unterscheidung kann mit durch Neutronendiffraktometrie nicht getroffen werden und bedarf einer chemischen Analyse. Letztendlich ist diese bei hinreichender Beschreibung der Reflexintensitäten jedoch unerheblich.

liegen die Reflexe aller Phasen so nah zusammen, dass es zu einer hohen Überlappung kommt und die Reflexe der Nebenphasen optisch kaum noch zu identifizieren sind. Die Ergebnisse sind entsprechend weniger belastbar und die Beiträge der beiden kleineren Nebenphasen nicht signifikant.

Letztlich konnte in Bezug auf die Verfeinerungsergebnisse der Streulänge von ^{141}Pr bei keinem der Datensätze²¹ eine signifikante oder annähernd signifikante Auswirkung festgestellt werden, in Abhängigkeit davon, ob die Nebenphasen bei der Verfeinerung berücksichtigt werden oder nicht.

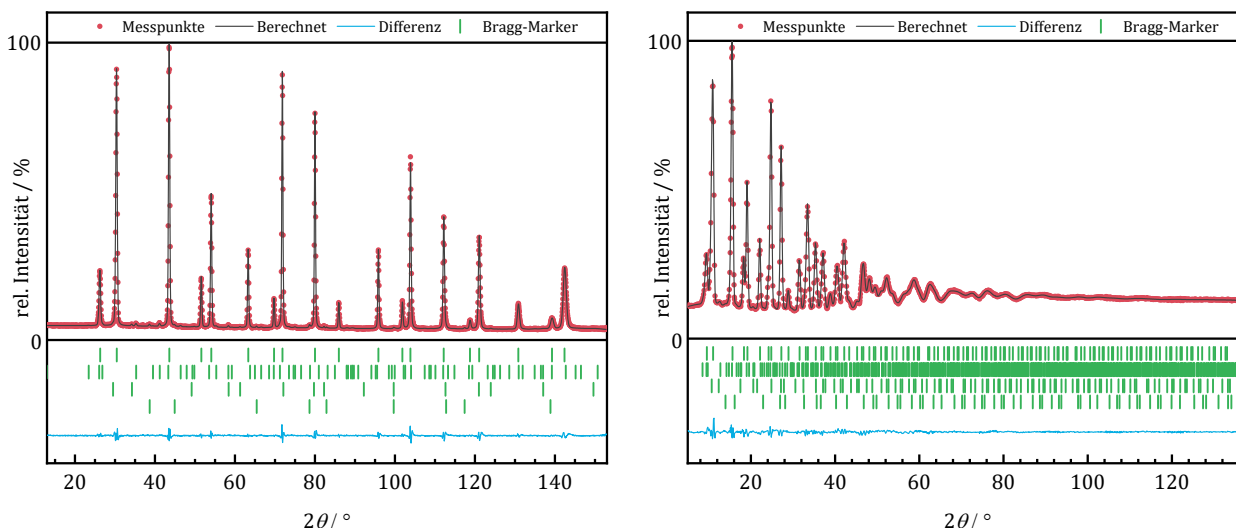


Abbildung 64 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{141}PrN - Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrN ($Fm\bar{3}m$), Pr_2O_3 ($P\bar{3}m$), Li_2O ($Fm\bar{3}m$), Ni ($Fm\bar{3}m$). Phasenanteile: 97,4(4), 2,2(2), 0,2(1), 0,2(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,80$, $R_{wp} = 3,45$ %, $R_F = 0,393$ %, 10,4 %, 6,05 %, 23,1 %.

Abbildung 65 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{141}PrN - Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker LiF ($Fm\bar{3}m$). Phasenanteile: 96,7(8), 3,2(3), 0,1(1), 0,1(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 7,39$, $R_{wp} = 2,06$ %, $R_F = 1,58$ %, 1,68 %, 2,31 %, 1,53 %.

Im Gegensatz zu der zuvor diskutierten PrN-Probe konnten in der genutzten PrCl_3 -Probe keine Nebenphasen auf Basis der Neutronen- oder zuvor aufgenommenen Röntgendaten gefunden werden und die Verfeinerungen können in hoher Güte mit nur einem Strukturmodell durchgeführt werden. Als Beispiel sind in *Abbildung 66* und *Abbildung 67* zwei Diffraktogramme mit Rietveld-Analyse, aufgenommen bei $\lambda = 69,76(1)$ und $186,57(3)$ pm, gezeigt, wobei bei größeren Wellenlängen naturgemäß eine bessere Trennung einzelner Reflexe und damit tendenziell auch eine genauere Bestimmung ihrer Integralintensitäten erfolgt, wie auch der trotz höherem R_{wp} -Wert niedrigere R_F -Wert²² bei der zweiten gezeigten Rietveld-Diagramm bei andeutet. Dennoch konnten für die Datensätze aller Wellenlängen valide Verfeinerungen mit vergleichbaren Standardunsicherheiten für $b_c(^{141}\text{Pr})$ erreicht werden. Darüber hinaus bestätigt die hohe Linearität des Untergrundes, die bei der

²¹ Allgemeiner Hinweis: Alle Messungen an PrN und die Raumtemperaturmessungen von PrCl_3 wurden an derselben PrN- bzw. PrCl_3 -Probe durchgeführt.

²² Zur Bedeutung von R -Werten und weiteren Gütefaktoren bei der Verfeinerung auf Basis von Pulverdiffraktogrammen wird der Übersichtsartikel „ R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?“ von B. H. Toby empfohlen^[117].

vorgestellten D20-Messung besonders gut erkennen ist, dass keine ^1H -haltigen Verunreinigen in nennenswertem Maße vorhanden sind, wie sie z. B. durch das hygroskopische Verhalten von PrCl_3 oder dessen unzureichende Trocknung bei der Synthese entstehen können. In der Folge können die LnCl_3 -Proben des UCl_3 -Typs bei sorgfältiger Synthese und richtiger Handhabung als geeignete Proben für die Streulängenbestimmung angesehen werden, zumal mit $b_c(\text{natCl}) = 9,5792(8) \text{ fm}^{[49]}$ eine außerordentlich präzise bestimmte Referenzstreulänge vorliegt.

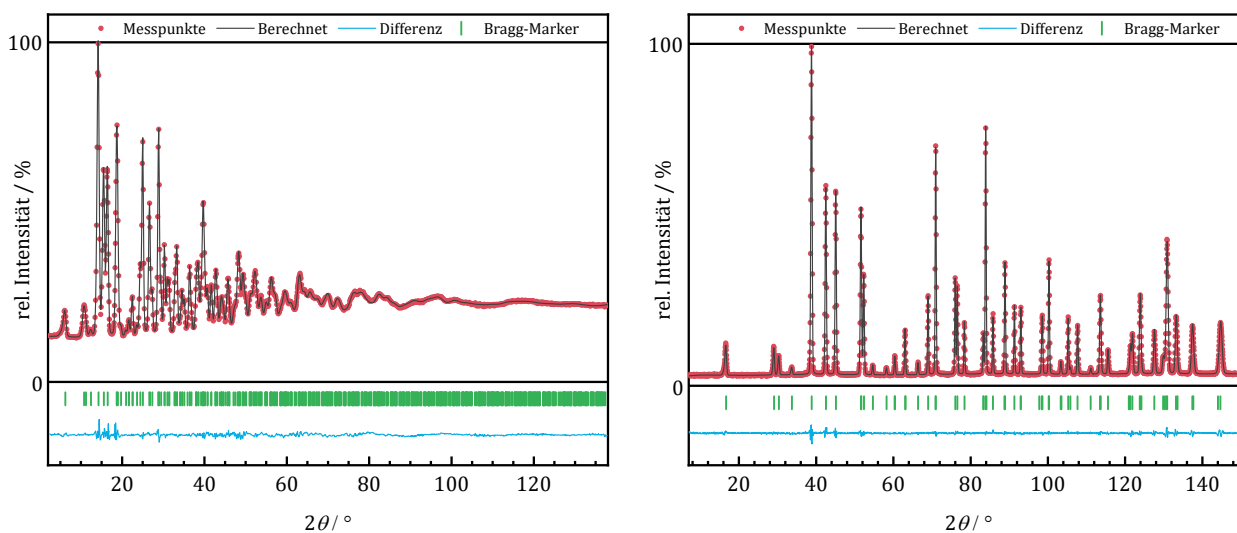


Abbildung 66 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{141}\text{PrCl}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1) \text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrCl_3 ($P \frac{63}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 9,70$, $R_{wp} = 1,42 \%$, $R_F = 1,8 \%$.

Abbildung 67 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{141}\text{PrCl}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3) \text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrCl_3 ($P \frac{63}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,26$, $R_{wp} = 3,10 \%$, $R_F = 1,08 \%$.

Als zweite Alternativverbindung zu den Lanthanoidnitriden für die Bestimmung von Ln -Streulängen wurde im Verlauf des Projektes das Oxidchlorid LnOCl eingeführt. Es ist in Bezug auf das oft oxidische Ausgangsmaterial angereicherter Proben leichter herzustellen, einfacher in der Handhabung und verfügt mit seinen zwei unterschiedlichen Referenzstreulängen theoretisch über eine hohe Resilienz gegenüber Skalenfaktor-Korrektur (vgl. Abschnitt 5.1.1). Wie in *Abbildung 68* am Beispiel des Diffraktogramms von PrOCl , gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3) \text{ pm}$, zu erkennen ist, führt auch diese Verbindung zu soliden Rietveld-Analysen hoher Güte und letztendlich zu validen und reproduzierbaren Verfeinerungsergebnissen wie eingangs dargelegt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass auch Oxidchloride analog zu den Oxiden mit Luftfeuchtigkeit zu Hydroxidchloriden reagieren und daher bei längerer Verwendung ebenso wie die Chloride inert gehandhabt werden sollten. Wenngleich im Rahmen dieser Arbeit keine quantitativen Untersuchungen zur Kinetik durchgeführt wurden, lässt sich abschätzen, dass ein signifikanter Reaktionsfortschritt und damit die Ausbildung einer detektierbaren Nebenphase erst nach einigen Wochen, bis mehreren Monaten eintritt.

Das in *Abbildung 69* gezeigte Diffraktogramm wurde mit dem Diffraktometer *Wombat* nach dem mehrwöchigen Versand der Probe nach Australien aufgenommen und zeigt im Vergleich zu der Messung

einer nur wenigen Tage alten PrOCl-Probe am D20 eine deutliche Ausprägung von Reflexen, die sich Pr(OH)₂Cl zuordnen lassen. Außerdem zeigt die Form des Untergrundes die Anwesenheit eines starken inkohärenten Streuers wie ¹H an. Bei korrekter Berücksichtigung dieser Nebenphase bei der Verfeinerung lässt sich der Datensatz jedoch problemlos verwenden und führt zu kongruenten Ergebnissen im Rahmen der angehenden allgemeinen Streuung (s. *Tabelle 17*). Wie bereits erwähnt, handelt es sich im konkreten Fall um zwei verschiedene Probenansätze, da die Probe für die Messung auf D20 extra neu synthetisiert wurde, um Nebenphasen zu vermeiden. Der Effekt konnte jedoch auch an einer Probe von ¹⁴³NdOCl beobachtet werden, die auf zwei verschiedenen Instrumenten in einem Abstand von mehreren Monaten gemessen wurde, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

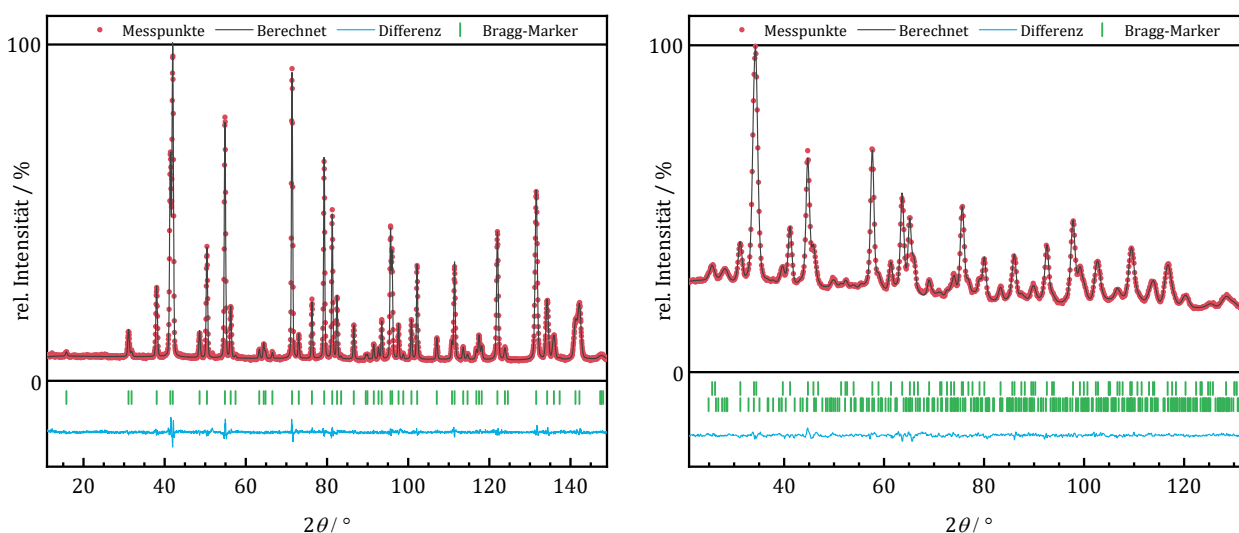


Abbildung 68 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ¹⁴¹PrOCl-Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrOCl ($P \frac{4}{n} mm$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,91$, $R_{wp} = 3,11$ %, $R_F = 1,25$ %.

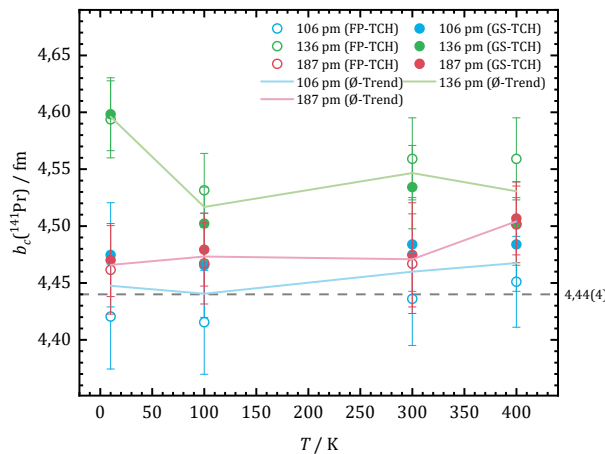
Abbildung 69 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ¹⁴¹PrOCl-Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Als Nebenphase ist Praseodymhydroxidchlorid Pr(OH)₂Cl enthalten. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker PrOCl ($P \frac{4}{n} mm$), Pr(OH)₂Cl ($P \frac{2_1}{m}$). Phasenanteile: 85(1), 15(1) %, Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,25$, $R_{wp} = 1,27$ %, $R_F = 0,737$ %, $0,906$ %

Ähnlich wie zuvor für LiF wurden auch für die Verbindung PrCl₃ Daten temperaturabhängig aufgenommen, um eine Abhängigkeit der verfeinerten Streulänge von der Proben temperatur bzw. von der Größe der thermischen Auslenkungsfaktoren zu untersuchen. Im Gegensatz zu dem hochsymmetrischen, kubischen LiF, bei dem nur zwei Auslenkungsfaktoren simultan verfeinert wurden, wird die thermische Auslenkung im Fall von PrCl₃ durch acht verschiedene Parameter dargestellt (s. hierzu *Abschnitt 5.1.2*). Es wurden Datensätze bei drei verschiedenen Wellenlängen und vier verschiedenen Proben temperaturen aufgenommen. Die jeweils verfeinerten Streulängen sind in *Tabelle 18* gegeben und in *Abbildung 70* grafisch als Funktion der Proben temperatur dargestellt. Sie entsprechen im Allgemeinen jenen Ergebnissen aus den Raumtemperaturmessungen und zeigen vergleichbare, nur geringfügig höhere Standardunsicherheiten. Eine signifikante Abhängigkeit der Ergebnisse von der Temperatur und damit letztlich von den Auslenkungsfaktoren ist für keine der Wellenlängen erkennbar, wohl auch, da selbst das Diffraktogramm bei $\lambda = 186,57(3)$ pm noch genügend Reflexe für eine

signifikante Unterscheidung von B und b_c bzw. SOF aufweist. Die einzige Auffälligkeit der Messreihe besteht in den leicht erhöhten Ergebnissen bei Verwendung der mittleren Wellenlänge $\lambda = 135,88(4)$ pm. Wie bereits in *Abschnitt 5.2.1* diskutiert ist ein ähnlicher Effekt (systematisch λ -abhängige Abweichungen) bei der temperaturabhängigen Messreihe zu LiF aufgetreten, die im selben Experiment mit derselben technischen Ausstattung durchgeführt wurde. Das hier erneute Auftreten in einer ähnlichen Größenordnung an einer weiteren Probe bestätigt die These, dass dieser durch eine leichte Imperfektion des Radialkollimators zustande kommt.

Tabelle 18: Verfeinerte kohärente Neutronenstreu­längen b_c für ^{141}Pr (temperaturabhängige Messungen).

		$b_c(^{141}\text{Pr}) / \text{fm}$								
$\lambda / \text{pm} \rightarrow$	106,49(3)			135,88(4)			186,57(3)			
$T / \text{K} \downarrow$	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	
10	4,42(5)	4,47(5)	4,45(7)	4,59(3)	4,60(3)	4,60(5)	4,46(4)	4,47(3)	4,47(5)	
100	4,42(5)	4,47(5)	4,44(6)	4,53(3)	4,50(3)	4,52(5)	4,47(4)	4,48(3)	4,47(5)	
300	4,44(4)	4,48(4)	4,46(6)	4,56(4)	4,53(4)	4,55(5)	4,47(4)	4,47(5)	4,47(6)	
400	4,45(4)	4,48(4)	4,47(6)	4,56(4)	4,50(4)	4,53(5)	4,50(3)	4,51(3)	4,50(5)	
\emptyset	4,43(2)	4,48(1)	<u>4,45(3)</u>	4,56(3)	4,53(5)	<u>4,55(4)</u>	4,47(2)	4,48(2)	<u>4,48(2)</u>	



\emptyset Alle Wellenlängen		
FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
4,49(9)	4,51(7)	4,50(8)
4,47(6)	4,48(2)	4,48(4)
4,49(6)	4,50(3)	4,49(5)
4,50(5)	4,50(1)	4,50(4)
4,49(6)	4,50(4)	<u>4,49(5)</u>

Abbildung 70: Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen für ^{141}Pr gegen die Pro­bentemperatur bei der Messung der Verbindung PrCl_3 unter Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen ($\lambda = 106,49(3)$ – blau, $135,88(4)$ – grün und $186,57(3)$ pm – rot). Die farbigen Linien zeigen den Verlauf des Mittelwertes aus FP-TCH und GS-TCH für die jeweils genutzte Neutronenwellenlänge. Die grau gestrichelte Linie markiert den Mittelwert der Raumtemperaturmessungen.

5.2.5 Neodym

Im Gegensatz zu seinem mononuklidischen Nachbarn im Periodensystem Praseodym besteht Neodym natürlicher Zusammensetzung mit ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd aus insgesamt sieben verschiedenen Isotopen, die in ihrer natürlichen Häufigkeit verhältnismäßig gleichmäßig verteilt sind, wie die Isotopenzusammensetzung nach IUPAC^[70] zeigt. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit angereicherte Proben aller dieser sieben Nd-Isotope sowie $^{\text{nat}}\text{Nd}$ mit der in *Tabelle 19* angebenen isotopischen Zusammensetzung untersucht werden und so ihre kohärenten Streulängen mit guter Präzision und selbstkonsistent bestimmt werden.

Tabelle 19: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. Abschnitt 4.3) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{\text{iso}}\text{NdOCl}$ -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Nd}$ gemäß IUPAC^[70]. $^{\text{nat}}\text{Nd}$ wurde ausgehend von NdN, NdCl_3 und NdOCl bestimmt, die Werte in der Tabelle für $^{\text{nat}}\text{Nd}$ entsprechen dem Mittelwert.

Probe ↓	Anreicherung / %						
	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
$^{142}\text{NdOCl}$	<u>95,45(3)</u>	2,48(3)	1,30(1)	0,28(1)	0,35(1)	0,07(1)	0,06(1)
$^{143}\text{NdOCl}$	0,813(2)	<u>96,52(1)</u>	2,12(1)	0,211(1)	0,254(1)	0,044(1)	0,0344(3)
$^{144}\text{NdOCl}$	0,73(1)	0,78(1)	<u>96,74(2)</u>	0,98(1)	0,61(1)	0,10(1)	0,06(1)
$^{145}\text{NdOCl}$	0,80(1)	0,62(1)	3,64(1)	<u>83,20(14)</u>	11,29(14)	0,30(1)	0,16(1)
$^{146}\text{NdOCl}$	0,47(1)	0,34(1)	0,67(1)	0,67(1)	<u>97,43(1)</u>	0,28(1)	0,13(1)
$^{148}\text{NdOCl}$	2,11(2)	1,56(1)	2,12(2)	1,57(0)	3,44(7)	<u>87,88(9)</u>	1,32(2)
$^{150}\text{NdOCl}$	6,02(1)	3,18(4)	6,72(1)	3,18(5)	7,11(4)	4,53(2)	<u>69,26(7)</u>
$^{\text{nat}}\text{Nd}$	26,37(14)	12,06(9)	23,39(19)	8,52(9)	17,47(13)	6,09(10)	6,10(7)
$^{\text{nat}}\text{Nd}_{\text{IUPAC}}$	27,153(40)	12,173(26)	23,798(19)	8,293(12)	17,189(32)	5,756(21)	5,638(28)

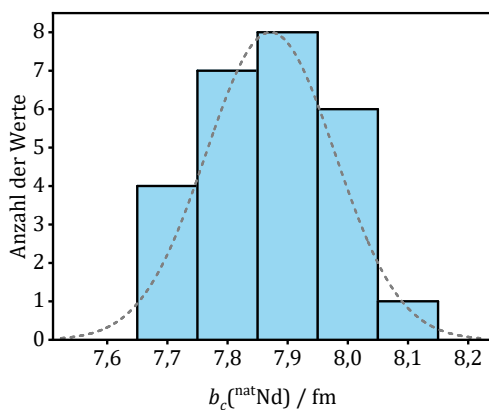
Die Untersuchungen an $^{\text{nat}}\text{Nd}$ sind analog zu den zuvor vorgestellten Untersuchungen an ^{141}Pr (Abschnitt 5.2.4) unter Verwendung derselben Neutronenwellenlängen und -diffraktometer durchgeführt worden und die Verbindungen NdN, NdCl_3 und NdOCl sind entsprechend isotyp zu PrN , PrCl_3 bzw. PrOCl . Die Verfeinerungsergebnisse sind in *Tabelle 20* aufgelistet und in *Abbildung 72* als Funktion der genutzten Neutronenwellenlänge graphisch aufgetragen.

Die Werte ergeben im Mittel über alle Ergebnisse einen Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}) = 7,87(11)$ fm, der etwa 2 % über dem derzeit allgemein verwendeten Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}) = 7,69(5)$ fm aus dem Jahr 1975 nach Boucherle et al.^[118] liegt. Mit dem zwei Jahre später durch L. Koester veröffentlichten Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}) = 7,80(7)$ fm^[116] stimmt er hingegen besser überein.

Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Ergebnisse fällt vor allem die höhere Streuung der Werte im Vergleich zu den analog bestimmten Werten für ^{141}Pr (vgl. Abschnitt 5.2.4) auf. Die programmseitig ausgehenden Standardunsicherheiten liegen dabei jedoch im Mittel bei $\pm 0,09$ fm für NdN, $\pm 0,04$ fm für NdCl_3 und $\pm 0,06$ fm für NdOCl und entsprechen damit etwa den Erwartungen von $\sim 0,5 - 1$ %. Auch die Güte der einzelnen Verfeinerungen ist hoch und auf einem vergleichbaren Niveau zu denen der Pr-Verbindungen, wie in *Abbildung 73* und *Abbildung 74* beispielhaft für zweite Datensätze im Fall von $^{\text{nat}}\text{NdN}$ $^{\text{nat}}\text{NdCl}_3$ gezeigt ist.

Tabelle 20: Verfeinerte kohärente Neutronenstreu­längen b_c für ^{nat}Nd .

E / meV	λ / pm	$b_c(^{nat}\text{Nd}) / \text{fm}$					
		NdN			NdCl ₃		
		FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø
330,3(9)	49,77(4)	7,72(10)	7,76(10)	7,74(14)	7,73(5)	7,78(5)	7,76(6)
168,10(5)	69,76(1)	7,82(10)	7,91(11)	7,86(15)	7,85(4)	7,94(4)	7,90(6)
44,30(5)	135,88(4)	7,86(6)	7,81(7)	7,83(9)	7,94(3)	8,06(4)	8,0(5)
34,40(6)	154,20(7)	7,81(10)	7,84(10)	7,82(14)	8,01(5)	7,97(6)	7,99(8)
23,50(2)	186,57(3)	7,91(6)	7,96(6)	7,94(8)	7,95(3)	8,01(3)	7,98(4)
Ø		7,82(7)	7,85(8)	<u>7,84(7)</u>	7,90(11)	7,95(10)	<u>7,92(10)</u>



$b_c(^{nat}\text{Nd}) / \text{fm}$					
NdOCl			Ø Alle Verbindungen		
FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø
7,95(6)	7,96(5)	7,95(8)	7,80(13)	7,83(11)	7,82(11)
7,66(5)	7,67(5)	7,67(6)	7,78(10)	7,84(15)	7,81(12)
-	-	-	7,90(79)	7,93(18)	7,92(11)
7,84(6)	7,95(8)	7,89(10)	7,88(11)	7,92(7)	7,90(8)
-	-	-	7,93(2)	7,98(3)	7,96(4)
7,81(14)	7,86(16)	<u>7,84(14)</u>	7,85(10)	7,89(11)	<u>7,87(11)</u>

Abbildung 71: Verteilung der einzelnen verfeinerten kohärenten Streulängen b_c für ^{nat}Nd um den Mittelwert aller Messungen. Die grau gestrichelte Linie zeigt die ideale Normalverteilung auf Basis der tatsächlichen Verteilung. Klassengröße 0,1 fm

Es entspricht ferner den Erwartungen, dass die verfeinerten Streulängen im Fall von ^{nat}NdN im Vergleich zu ^{141}PrN erhöhte Standardunsicherheiten aufweisen, während jene für $^{nat}\text{NdCl}_3$ vergleichbar bleiben, da der ermittelte Wert für $b_c(^{nat}\text{Nd})$ dem Wert der Referenzstreulänge $b_c(^{nat}\text{N}) = 9,36(2) \text{ fm}^{[74]}$ verhältnismäßig nahe kommt und so eine erhöhte Skalenfaktor-Korrelation eintritt (vgl. Abschnitt 5.1.1).

Demgegenüber stehen die berechneten geschätzten Standardabweichungen der Ergebnisse für die drei Verbindungen von $\pm 0,07$, $\pm 0,10$ und $\pm 0,14 \text{ fm}$. Während sich die tatsächliche Streuung der Verfeinerungsergebnisse für ^{nat}NdN somit etwa entsprechend der Vorhersage verhält, ist sie im Fall der Verbindungen NdCl_3 und NdOCl etwa doppelt so groß wie erwartet, was nun deutlich von der Situation im Fall der Pr-Verbindungen abweicht. Ein Vergleich der Spalten FP-TCH und GS-TCH für beide Verbindungen (s. Tabelle 20) zeigt ferner, dass die Ursache der Streuung weniger in der Wahl des Analyse-Programms begründet liegt, sondern auch beim reinen Vergleich unterschiedlicher Messungen auftritt. Nichtsdestotrotz gibt es Datensätze, bei denen die Werte nach *FullProf* und *GSAS-II* merklich voneinander abweichen. Als Beispiel sei die Messung von NdOCl bei $\lambda = 154,20(7) \text{ pm}$ (*Wombat*) genannt, deren Diffraktogramme in *Abbildung 75* und *Abbildung 76* gezeigt ist, einmal analysiert mit PV-TCH und einmal mit GS-TCH. Obwohl sich Gütefaktoren und auch Differenzlinie kaum unterscheiden, weichen ihre Ergebnisse im Betrag ca. 0,11 fm voneinander ab. Bezogen auf die programmeigenen

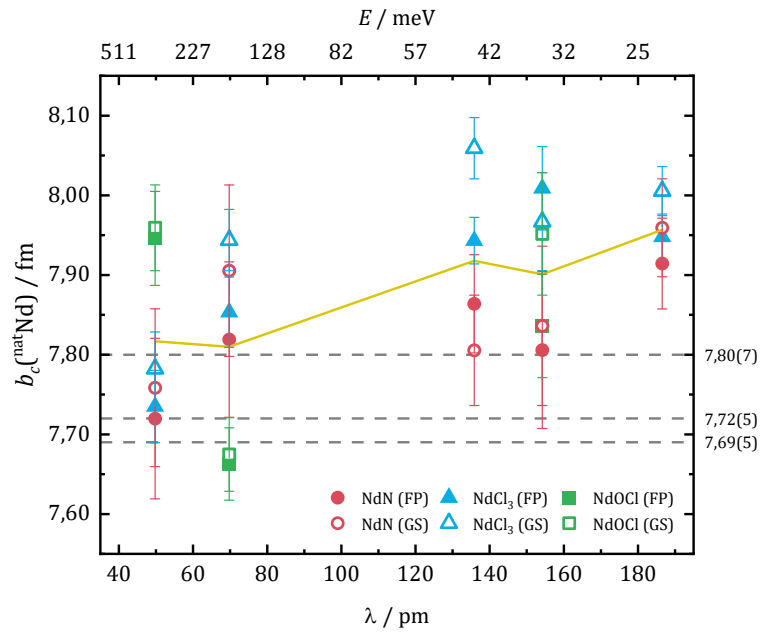


Abbildung 72: Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen b_c für ^{nat}Nd gegen die bei den jeweiligen Messungen genutzte Neutronenwellenlänge. Die unterschiedlichen Symbolformen und -farben stehen für die unterschiedlichen genutzten chemischen Verbindungen. Die durchgezogene gelbe Linie gibt den Verlauf der Mittelwerte aus FP-TCH und GS-TCH an, die grau gestrichelten Linien markieren die zuvor bekannten Werte nach Boucherle^[118], Mughabghab^[20] und Koester^[116]

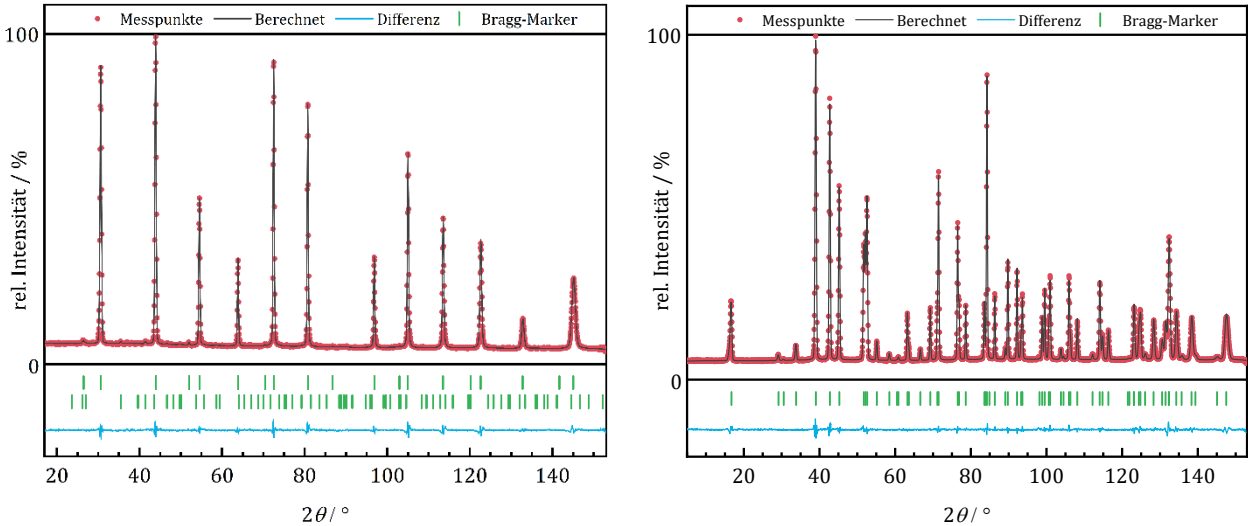


Abbildung 73 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{nat}NdN -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Als Nebenphase ist Neodymoxid Nd_2O_3 enthalten, Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdN ($Fm\bar{3}m$), Nd_2O_3 ($P\bar{3}m1$). Phasenanteile: 99(1), 1,0(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,92$, $R_{wp} = 2,93$ %, $R_F = 0,566$ %, 9,06 %.

Abbildung 74 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{NdCl}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdCl_3 ($P\bar{6}_3/m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,06$, $R_{wp} = 2,47$ %, $R_F = 0,843$ %.

Standardunsicherheiten ist diese Abweichung zwar letztlich nicht signifikant, jedoch auffällig, wenn man bedenkt, dass zwei gleichsam parametrisierte Verfeinerungsmodelle auf Basis derselben Daten theoretisch zu einem identischen Ergebnis kommen sollten. Insgesamt neigt *GSAS-II* hier über die Ergebnisse aller Verbindungen und Wellenlängen hinweg zu höheren Werten im direkten Vergleich mit *FullProf*.

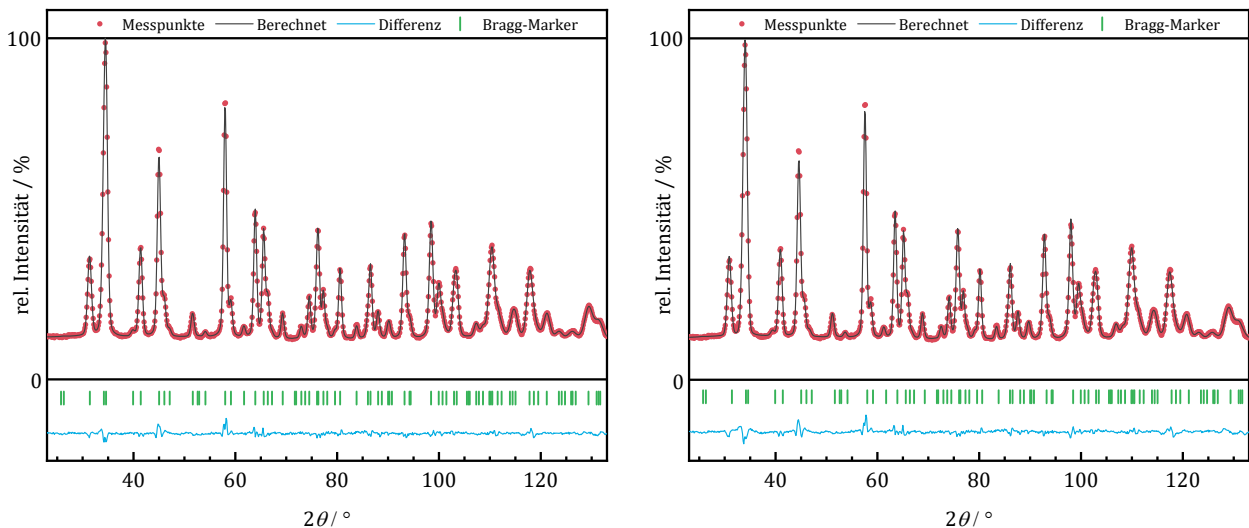


Abbildung 75 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{NdOCl}$ -Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdOCl ($P \frac{4}{n} \text{mm}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,43$, $R_{wp} = 2,11$ %, $R_F = 1,23$ %.

Abbildung 76 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (GS-TCH) einer $^{nat}\text{NdOCl}$ -Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm (selber Datensatz wie in *Abbildung 75*). Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdOCl ($P \frac{4}{n} \text{mm}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,79$, $R_{wp} = 2,56$ %, $R_F = 1,55$ %.

Die angesprochene Streuung in Bezug auf die verwendete Neutronenwellenlänge bzw. -energie folgt hingegen keinem erkennbaren Zusammenhang bei einer der Verbindungen und zeigt lediglich im Mittel aller Daten einen leichten Trend zu höheren Verfeinerungsergebnissen bei höheren Wellenlängen (*s. Abbildung 72*), der jedoch nicht signifikant ist und auch zufälliger Natur sein kann. Da für keines der sieben Isotope resonantes Verhalten im thermischen Neutronenbereich bekannt ist^[20], sollte keine physikalische Energieabhängigkeit zu erwarten sein und es handelt sich allenfalls um einen Effekt durch die unterschiedlichen Beschaffenheit der Diffraktogramme Bezug auf Auflösung und Anzahl der Reflexe.

Zusammenfassend betrachtet erscheint die vergleichsweise breite Verteilung der Werte eher statistischer Natur zu sein und sofern es systematische Einflüsse ergibt, wirken diese in erratischer Weise. Unterstützt wird dies durch die in *Abbildung 71* dargestellte Verteilung aller Ergebnisse um ihren Mittelwert bei einer Klassengröße von 0,1 fm, die in etwa der erwarteten Normalverteilung entspricht. Insgesamt ist die Bestimmung von $b_c(^{nat}\text{Nd}) = 7,87(11)$ fm mit einer relativen Unsicherheit von ca. 1,5 % immer noch im angestrebten Präzisionsbereich von ca. 1 %.

Die eingangs erwähnte Bestimmung der Streulängen der sieben einzelnen Neodymisotope wurde unter Verwendung von angereicherten Proben (*vgl. Tabelle 19*) der Verbindung NdOCl bei Wellenlängen von λ

= 49,77(4) und 69,76(1) pm (beide D4) durchgeführt. Wie in *Abschnitt 3.4.4* beschrieben wurden die Proben aus den entsprechenden ^{iso}Nd -Lösungen unbekannter Konzentration eines vergangenen Neutronenexperiments zurückgewonnen. Daher musste zum einen größtenteils mit vergleichsweise kleinen Probenmengen um 100 mg gearbeitet werden und zum anderen stellte sich heraus, dass die als ^{143}Nd deklarierte Probe nicht angereichert war, so dass neues Material beschafft werden musste, das dann im Verlauf des Projektes nicht erneut bei $\lambda = 69,76(1)$ pm untersucht werden konnte. Da jedoch später eine Untersuchung bei $\lambda = 154,20(7)$ pm am HRPT²³ möglich war und im Fall von ^{143}Nd keine physikalische Abhängigkeit der Wellenlänge von der Neutronenenergie zu erwarten ist, wurde entschieden diese Messung zu verwenden, um den 70-pm-Datensatz zu vervollständigen.

Die entsprechenden Verfeinerungsergebnisse beider Datensätze sind in *Tabelle 21* nach Isotop aufgelistet, wobei die schon zuvor gezeigten Ergebnisse für $^{nat}\text{NdOCl}$ zum Vergleich ebenfalls mit aufgeführt sind, sowie die gemäß der Zusammensetzung der natürlichen Probe berechnete kohärente Streulänge $b_c(^{nat}\text{Nd}_{calc.})$.

Tabelle 21: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c der 7 natürlich vorkommenden Nd-Isotope und ^{nat}Nd , sowie die berechnete Streulänge $^{nat}\text{Nd}(calc.)$, basierend auf den Ergebnissen der einzelnen Isotope und der ermittelten Isotopenzusammensetzung von ^{nat}Nd (s. *Tabelle 19*). Alle Werte wurden entsprechend der ermittelten Isotopenanreicherung korrigiert. (*) Diese Werte wurden durch Messungen am HRPT bei $T = 1$ K und $\lambda = 149,50(5)$ pm erhalten, da zum Zeitpunkt der D4-Experimentes keine ^{143}Nd -Probe zur Verfügung stand.

NdOCl	$b_c(^{iso}\text{Nd}) / \text{fm}$								
	330,3(9)			168,10(5)			\emptyset – Alle Wellenlängen		
E / meV	49,77(4)			69,76(1)					
λ / pm									
$^{iso}\text{Nd} \downarrow$	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
142	7,28(7)	7,25(7)	7,27(9)	7,18(5)	7,25(5)	7,22(7)	7,23(8)	7,25(8)	<u>7,24(4)</u>
143	17,56(10)	17,56(10)	17,56(14)	17,48(11)*	17,43(11)*	17,46(15)*	17,52(15)	17,50(15)	<u>17,51(6)</u>
144	3,09(6)	3,13(7)	3,11(9)	2,98(3)	3,02(3)	3,00(4)	3,04(7)	3,08(7)	<u>3,06(7)</u>
145	10,31(7)	10,31(7)	10,31(9)	10,54(6)	10,46(5)	10,50(8)	10,42(9)	10,38(8)	<u>10,40(12)</u>
146	8,65(6)	8,53(6)	8,59(9)	8,44(6)	8,61(6)	8,53(9)	8,55(9)	8,57(9)	<u>8,56(9)</u>
148	4,53(6)	4,45(5)	4,49(8)	4,29(3)	4,49(3)	4,39(4)	4,41(7)	4,47(6)	<u>4,44(13)</u>
150	6,86(7)	6,93(7)	6,90(10)	6,82(5)	6,86(4)	6,84(6)	6,85(9)	6,90(9)	<u>6,87(5)</u>
nat	7,95(6)	7,96(5)	7,95(8)	7,66(6)	7,67(5)	7,67(7)	7,80(8)	7,82(7)	<u>7,80(16)</u>
Nat(calc.)	7,86(8)	7,85(7)	7,86(11)	7,76(6)	7,71(6)	7,74(8)	7,81(10)	7,78(9)	<u>7,81(4)</u>

Ein erster Vergleich der erhaltenen Mittelwerte je Isotop zeigt eine große Variation der Streulängen. Während jene für ^{143}Nd mit $b_c(^{143}\text{Nd}) = 17,51(6)$ zu den größten bekannten Streulängen gehört, sind die Streulängen von ^{144}Nd oder ^{148}Nd mit $b_c(^{144}\text{Nd}) = 3,06(7)$ bzw. $b_c(^{148}\text{Nd}) = 4,44(13)$ vergleichsweise klein. Auch in Bezug auf die ermittelten Unsicherheiten, die von $\pm 0,4$ % bei ^{143}Nd bis $\pm 2,8$ % bei ^{148}Nd des Wertes reichen, ergeben sich merkliche Unterschiede, was vermutlich den unterschiedlich hohen

²³ Bei dem betreffenden Experiment am HRPT konnten alle sieben Proben erneut gemessen werden. Da die Probenmengen der alten Proben jedoch gering waren und das Gerät durch seinen vergleichsweise kleinen Primärfluss nicht dafür ausgelegt ist, wurden Daten entsprechend niedriger Qualität erhalten und entschieden, diese nicht für Streulängenbestimmung zu berücksichtigen, im deren Integrität nicht zu beeinflussen.

Anreicherungsgraden auf der einen Seite und den unterschiedlich großen, verfügbaren Probenmengen auf der anderen Seite geschuldet ist, so dass das angestrebte Ziel von $\sim 1\%$ nicht immer erreicht werden konnte. Ein Vergleich der Ergebnisse mit zuvor bekannten Werten (s. *Tabelle 22*) zeigt dennoch eine Steigerung in der Präzision aller Streulängen und auch eine signifikante Änderung des Wertes selbst für Isotope wie ^{145}Nd , ^{148}Nd und ^{150}Nd . Die *Abbildung 77* veranschaulicht noch einmal die relative Lage der isotopeneigenen Streulängen zueinander und zu den jeweils aktuellsten Werten nach Mughabghab^[20].

Tabelle 22: Kohärente Streulängen der sieben natürlichen Nd-Isotope nach Koehler^[115], Sears^[18] und Mughabghab^[20] im Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten. Die zuvor durch Koehler ermittelten Werte wurden dabei in die neueren Tabellenwerke übernommen²⁴. Alle Werte in Einheiten von fm.

$^{iso}\text{Nd} \downarrow$	Koehler 1953	Sears 1992	Mug 2018	Diese Arbeit
142	7,7	7,7(3)	7,7(3)	7,24(4)
143	–	14(2)	17(1)	17,51(6)
144	2,8	2,8(3)	2,8(3)	3,06(7)
145	–	14(2)	8,6(4)	10,40(12)
146	8,7	8,7(2)	8,7(2)	8,56(9)
148	–	5,7(3)	5,8(4)	4,44(13)
150	–	5,3(2)	5,28(20)	6,87(5)

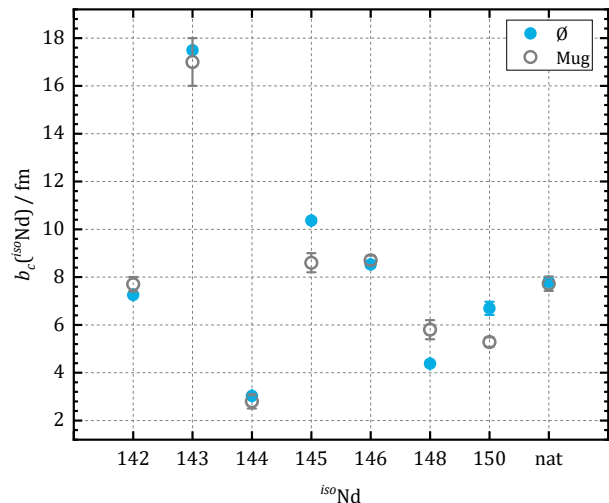


Abbildung 77 (rechts): Graphische Darstellung der verfeinerten b_c -Werte der sieben natürlich auftretenden Neodymisotope (vgl. *Tabelle 19*) im Vergleich mit den zuvor bekannten Literaturwerten Mughabghab^[20].

Zur weiteren Bewertung der Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse lohnt sich auch ein Vergleich der gemessenen Streulängen $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd})$ mit den bereits erwähnten, gemäß Isotopenzusammensetzung berechneten Streulängen $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}_{\text{calc.}})$. Während sich die Ergebnisse der Optionen FP-TCH und GS-TCH jeweils kaum unterscheiden, gibt es merkliche Unterschiede zwischen den Datensätzen der beiden Wellenlängen. So sind bei $\lambda = 49,77(4)$ pm die gemessenen Werte gegenüber den berechneten leicht erhöht, während bei $\lambda = 69,76(1)$ fm, die berechneten entsprechend höher liegen und die gemessenen niedriger. Es scheint somit eine Form von Systematik vorhanden zu sein, die jedoch durch die gleichwertige Berücksichtigung beider Datensätze herausgemittelt werden kann, da sich im Mittel ein Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}_{\text{calc.}}) = 7,80(4)$ fm ergibt, der sowohl mit dem mittleren Ergebnis aus $^{\text{nat}}\text{NdOCl}$ von $7,80(14)$ gut übereinstimmt, als auch mit dem zuvor aus drei Verbindungen ermittelten Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Nd}) = 7,87(11)$ fm. Hieraus kann zwar letztendlich nicht die Integrität jedes einzelnen Werte abgeleitet werden, jedoch scheinen ihre Relationen im Rahmen der Unsicherheit richtig bestimmt zu sein.

Wie bereits im *Abschnitt 5.2.4* erwähnt, konnte auch an der Probe $^{143}\text{NdOCl}$ eine langsame, teilweise Umwandlung zu $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$ beobachtet werden. Die *Abbildung 78* zeigt das Diffraktogramm der Probe,

²⁴ Der primäre Ursprung der nicht zuvor durch Koehler et al. bestimmten Streulängen in den Tabellen nach Sears und insbesondere Mughabghab bleibt unklar, da diese nicht eindeutig referenziert sind. Für ^{143}Nd und ^{145}Nd ist jedoch bei Sears der Vermerk enthalten, dass es sich um geschätzte Werte handelt.

das wenige Tage nach der Präparation am HRPT bei $\lambda = 149,50(5)$ pm aufgenommen wurde, während das in *Abbildung 79* gezeigte Diffraktogramm derselben Probe bei $\lambda = 49,77(3)$ pm am D4 mehrer Monate später aufgenommen wurde. Deutlich zu erkennen ist hierbei der durch den inkohärenten Streubeitrag des Wasserstoffs erhöhte Untergrund, wobei die Verfeinerungsqualität bei adäquater Berechtigung beider Phasen nicht nennenswert beeinträchtigt wird. Gemäß der Phasenanalyse ist etwa ein Drittel bezogen auf die Masse der Probe reagiert. Da die Probe jedoch in einem verschraubten, wenngleich nicht vollständig gasdichten, Probengefäß gelagert wurde, ist die Kinetik oder Halbwertszeit nicht sinnvoll abzuschätzen.

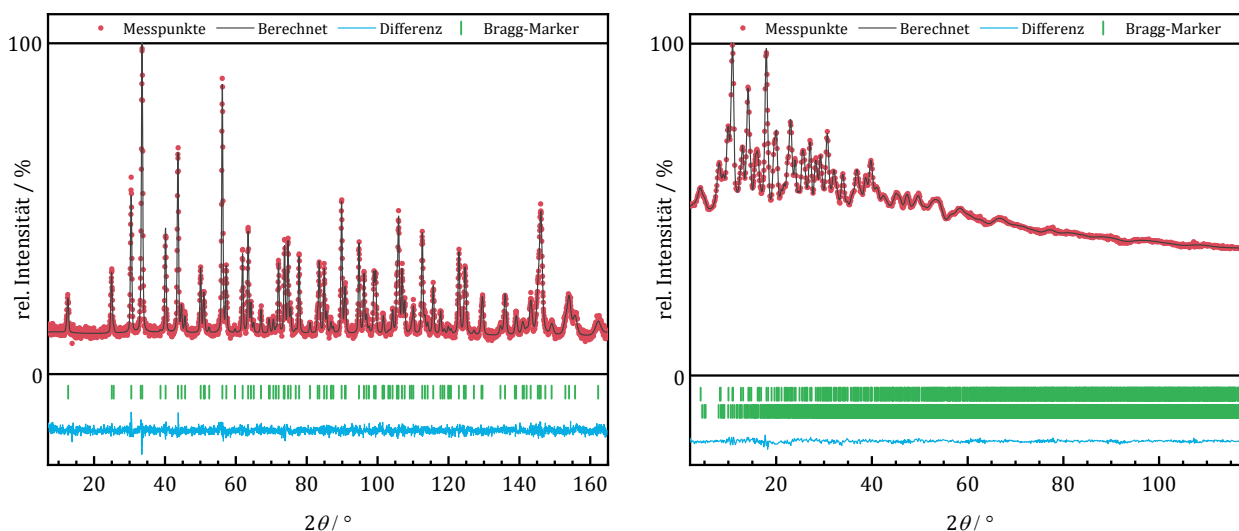


Abbildung 78 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{143}\text{NdOCl}$ -Probe, gemessen auf HRPT bei $\lambda = 149,50(5)$ pm und $T = 1$ K. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdOCl ($P \frac{4}{n} mm$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,08$, $R_{wp} = 4,87$ %, $R_F = 1,40$ %.

Abbildung 79 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{143}\text{NdOCl}$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Als Nebenphase ist Neodymiumhydroxidchlorid $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$ enthalten. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker NdOCl ($P \frac{4}{n} mm$), $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($P \frac{2_1}{m}$). Phasenanteile: 72(1), 28(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,43$, $R_{wp} = 2,11$ %, $R_F = 0,856$ %, 0,888 %.

Trotz der im Vergleich zu den anderen ^{143}Nd -Proben (ca. 0,5 – 1 mmol) verhältnismäßig großen Probenmenge von ca. 2,5 mmol, des deutlich größeren Streuquerschnitts von ^{143}Nd und der noch vorhandenen Phasenreinheit, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der Messung am HRPT nur mäßig, wie an der blauen Differenzlinie ersichtlich. Eine qualitativ hinreichende Verfeinerung der gesuchten Streulänge aus dieser Probe ist dennoch problemlos möglich, jedoch wurden die ebenfalls am HRPT durchgeführten Messungen an den anderen angereicherten NdOCl -Verbindungen nicht berücksichtigt, da ihre Datenqualität nicht den geforderten Ansprüchen genügt, wie in Fußnote 23 bereits kurz erläutert.

5.2.6 Samarium

Ebenso wie das zuvor behandelte Neodym besitzt auch Samarium mit ^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm und ^{154}Sm sieben natürlich vorkommende Isotope, die zudem verhältnismäßig ähnliche Anteile aufweisen. Völlig anders verhält sich Samarium hingegen in Bezug auf Neutronenabsorption. Während $^{\text{nat}}\text{Nd}$ einen vergleichsweise moderaten thermischen Absorptionsquerschnitt von etwa 50 barn^[20] aufweist und entsprechende Proben somit bei jeder Wellenlänge im thermischen Bereich problemlos untersucht werden können, ist jener von $^{\text{nat}}\text{Sm}$ mit 5670 barn^[20] etwa zehnmal so groß.

Dies liegt vor allem in dem zu etwa 14 % enthaltenen Isotop ^{149}Sm begründet, das mit $\sigma_a^0(^{149}\text{Sm}) = 40.140(600)$ barn^[20] einen der größten bekannten thermischen Absorptionsquerschnitte natürlich vorkommender Nuklide besitzt. Hintergrund ist eine breite Resonanz bei $E_0 = 97,3(2)$ meV^[20], die das Absorptions- und Streuverhalten im gesamten thermischen Neutronenbereich beeinflusst, wodurch auch die kohärenten Streulängen von ^{149}Sm und $^{\text{nat}}\text{Sm}$ eine starke Energieabhängigkeit zeigen (vgl. Abschnitt 2.1) und qualitativ hinreichende Daten von samariumhaltigen Proben nur bei niedrigen Neutronenwellenlängen von 50 pm und weniger aufzunehmen sind. Da unklar ist, ob Daten hochangereicherter ^{149}Sm -Proben im Sinne dieser Arbeit gemessen und ausgewertet werden können, wurde bislang von Kauf und Untersuchung entsprechenden Materials abgesehen.

Ebenfalls nicht untersucht wurde das vergleichsweise seltene Isotop ^{144}Sm . Aufgrund des hohen Kaufpreises von etwa \$10/mg und der geringen praktischen Bedeutung des Isotops wurde entschieden für die Bestimmungen zunächst kein entsprechend angereichertes Material zu erwerben und die tabellierte kohärente Streulänge von $b_c(^{144}\text{Sm}) = 4,63(3)$ fm^[20] für die Berechnungen zu verwenden. Aufgrund des geringen Anteils von deutlich unter 0,5 % in den genutzten Proben (s. Tabelle 23) ist der genaue Wert für die Bestimmung der Streulängen der übrigen Isotope zudem ohne nennenswerte Bedeutung. Insgesamt konnten somit Proben der Isotope ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm und ^{154}Sm , sowie $^{\text{nat}}\text{Sm}$ in der in Tabelle 23 aufgeführten Isotopenzusammensetzung auf ihre kohärenten Streulängen hin untersucht werden, die zum Teil zuvor nie experimentell ermittelt wurden.

Tabelle 23: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. Abschnitt 4.3) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{\text{iso}}\text{Sm}$ -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Sm}$ gemäß IUPAC [70]. Gemessen wurden die Proben als $^{\text{iso}}\text{SmCl}_3$ und $^{\text{iso}}\text{SmN}$, die Ergebnisse wurden zu den in der Tabelle zu findenden Ergebnissen gemittelt und als Berechnungsgrundlage für alle $b_c(^{\text{iso}}\text{Sm})$ genutzt.

Probe ↓	Anreicherung / %						
	^{144}Sm	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
^{147}Sm	0,14(1)	<u>95,64(13)</u>	2,45(10)	0,65(1)	0,23(1)	0,48(1)	0,39(1)
^{148}Sm	0,09(1)	1,21(1)	<u>94,41(17)</u>	3,00(20)	0,47(1)	0,54(1)	0,27(1)
^{150}Sm	0,08(1)	0,60(10)	0,57(1)	1,26(11)	<u>94,08(26)</u>	2,52(4)	0,88(1)
^{152}Sm	0,01(1)	0,08(1)	0,09(1)	0,16(1)	0,27(1)	<u>98,15(1)</u>	1,24(1)
^{154}Sm	0,02(1)	0,06(1)	0,22(1)	0,09(1)	0,09(1)	1,05(1)	<u>98,48(1)</u>
$^{\text{nat}}\text{Sm}_{\text{ist}}$	3,23(34)	14,56(19)	10,87(6)	13,46(13)	7,28(6)	27,01(13)	23,60(28)
$^{\text{nat}}\text{Sm}_{\text{IUPAC}}$	3,08(4)	15,00(14)	11,25(9)	13,82(10)	7,37(9)	26,74(9)	22,74(14)

So existieren für die kohärenten Streulängen der Isotope ^{147}Sm , ^{148}Sm und ^{150}Sm lediglich grobe Abschätzungen^[18] und für ^{152}Sm eine relativ unpräzise Bestimmung durch Koehler et al. aus dem Jahr 1953 mit einem Wert von $b_c(^{152}\text{Sm}) = -5,0(6)$ fm. Lediglich für das Isotop ^{154}Sm , das in Strukturuntersuchungen häufig als Ersatz für das absorbierende $^{\text{nat}}\text{Sm}$ genutzt wird, existieren mehrere, teils präzisere experimentelle Bestimmungen. So finden sich etwa Werte von $b_c(^{154}\text{Sm}) = 8(1)$ fm nach Koehler et al.^[115], $9,25(1,0)$ fm nach Mughabghab^[119], $9,30(1,0)$ fm nach Sears^{[18],25}, $8,62(1)$ fm nach Kennedy et al.^[28] und $8,97(6)$ fm nach Kohlmann et al.^[27]. Die beiden zuletzt genannten präziseren Werte stammen dabei aus den Jahren 2011 und 2016 und wurden während struktureller Untersuchungen an monoklinem Sm_2O_3 mittels Neutronenpulverdiffraktion ermittelt.

Für die Bestimmungen der gesuchten Streulängen in dieser Arbeit wurden die entsprechend angereicherten Oxide zunächst in die strukturell einfacheren Verbindungen SmN und SmCl_3 umgewandelt (s. Abschnitt 3.4) und bei $\lambda = 49,77(4)$ und $69,76(1)$ pm untersucht. In einem zweiten Experiment zu einem späteren Zeitpunkt des Projektes konnten dann zusätzlich noch die Isotope ^{147}Sm , ^{148}Sm und ^{152}Sm in der bereits bewährten Form Oxidchloride SmOCl und die Isotope ^{150}Sm und ^{154}Sm in Form der isotypen Oxidbromide SmOBr bei der niedrigeren Wellenlänge von $\lambda = 49,77(4)$ pm gemessen werden, so dass für jedes der Isotope insgesamt fünf unabhängige Datensätze zur Verfügung stehen, die wie üblich mit *FullProf* und *GSAS-II* ausgewertet wurden. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 24* aufgelistet.

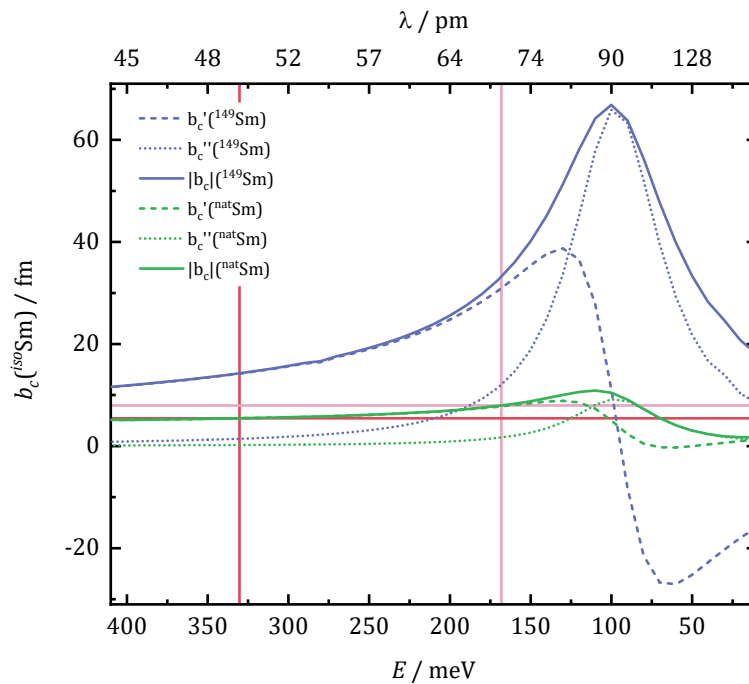


Abbildung 80: Verlauf von Realteil b'_c (gestrichelte Linie), Imaginärteil b''_c (gepunktete Linie) und Betrag $|b_c|$ (durchgezogene Linie) der kohärenten Streulänge von ^{149}Sm (violett) und $^{\text{nat}}\text{Sm}$ (grün) gemäß Lynn et al.^[120] im Energiebereich bis 400 meV. Die roten Linien markieren die Neutronenenergien von $330,3(9)$ und $168,11(5)$ meV, bei denen die hier vorgestellten Messungen durchgeführt wurden. Es sei darauf hingewiesen, dass das Neutronenabsorptionsverhalten von $^{\text{nat}}\text{Sm}$ im thermischen Energiebereich, quasi ausschließlich auf das enthaltene ^{149}Sm zurückzuführen ist, da die übrigen natürlich vorkommenden Isotope keine Resonanzen aufweisen.

²⁵ Es ist nicht ganz klar, unter welchen Umständen die beiden Werte nach Sears und Mughabghab entstanden sind und ob diese ggf. denselben experimentellen Ursprung haben.

Tabelle 24: Verfeinerte kohärente Neutronenstreu­längen b_c der natürlich vorkommenden Samariumisotope ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm und ^{154}Sm , sowie $^{\text{nat}}\text{Sm}$ und die zur Berechnung genutzten Streulängen der Isotope ^{144}Sm und ^{149}Sm gemäß angegebener Literatur. Alle Werte wurden entsprechend der ermittelten Isotopenanreicherung (Tabelle 23) korrigiert. (*) Diese Mittelwerte enthalten nicht die aus der Verbindung SmN hervorgegangen Werte, da diese aufgrund der starken Skalenfaktor-Korrelationsproblematik nicht als gleichwertig angesehen werden können (s. Text).

		$b_c(^{\text{iso}}\text{Sm}) / \text{fm}$						
$E / \text{meV} \rightarrow$		330,3(9)			168,10(5)			$\emptyset(\lambda)$
$\lambda / \text{pm} \rightarrow$		49,77(4)			69,76(1)			
$^{\text{iso}}\text{Sm} \downarrow$	Verbindung/ Literatur \downarrow	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	$\emptyset(\text{FP-GS})$
144	Mug. ^[20]	4,63(4)			4,63(4)			
147	SmN	6,67(5)	6,69(4)	6,68(7)	6,72(5)	6,78(4)	6,75	6,72(5)
	SmCl ₃	6,61(4)	6,67(4)	6,64(6)	6,61(4)	6,69(4)	6,65	6,64(4)
	SmOCl	6,62(6)	6,70(6)	6,66(8)	-	-	-	-
	\emptyset	6,64(3)	6,68(1)	<u>6,66(3)</u>	6,66(6)	6,74(6)	<u>6,70(7)</u>	<u>6,68(5)</u>
148	SmN	6,64(4)	6,69(5)	6,67(7)	6,54(8)	6,67(10)	6,60(13)	6,64(7)
	SmCl ₃	6,71(5)	6,72(5)	6,7(8)	6,59(8)	6,63(8)	6,61(11)	6,66(6)
	SmOCl	6,73(7)	6,78(7)	6,76(10)	-	-	-	-
	\emptyset	6,70(5)	6,73(4)	<u>6,72(5)</u>	6,56(12)	6,65(12)	<u>6,61(6)</u>	<u>6,67(7)</u>
149	Lynn	14,2 - 1,42i			30,5 - 12,1i			
150	SmN	9,4 (2)	10,1(2)	9,8(3)	10,2(2)	8,5(1)	9,4 (2)	9,6(8)
	SmCl ₃	9,91(6)	9,96(9)	9,93(9)	10,06(7)	10,16(7)	10,11(10)	10,02(11)
	SmOBr	10,16(8)	10,07(11)	10,11(11)	-	-	-	-
	\emptyset	9,84(4)	10,03(7)	<u>10,02(11)*</u>	10,15(18)	9,32(16)	<u>10,11(7)*</u>	<u>10,05(10)*</u>
152	SmN	-6,31(5)	-6,18(4)	-6,24(7)	-6,01(7)	-5,94(5)	-5,97(8)	-6,07(12)
	SmCl ₃	-6,30(3)	-6,33(3)	-6,32(5)	-6,14(3)	-6,06(4)	-6,10(5)	-6,21(13)
	SmOCl	-6,16(4)	-6,14(4)	-6,15(6)	-	-	-	-
	\emptyset	-6,25(8)	-6,22(10)	<u>-6,24(9)</u>	-6,08(7)	-6,00(6)	<u>-6,04(9)</u>	-6,14(12)
154	SmN	9,0 (4)	9,3 (6)	9,2(7)	9,0(3)	10,3 (2)	9,6(4)	9,4(6)
	SmCl ₃	9,35(8)	9,41(7)	9,38(10)	9,23(8)	9,24(7)	9,24(10)	9,31(9)
	SmOBr	9,45(12)	9,36(11)	9,41(17)	-	-	-	-
	\emptyset	9,28(21)	9,37(4)	<u>9,39(5)*</u>	9,11(31)	9,77(18)	<u>9,24(10)</u>	<u>9,34(9)*</u>
nat (b'_c)	SmN	5,32(3)	5,33(3)	5,32(4)	8,0(2)	7,5(2)	7,7(3)	-
	SmCl ₃	5,23(4)	5,26(4)	5,24(5)	8,0(1)	7,9(1)	7,9(1)	-
	SmOCl	5,26(4)	5,35(4)	5,31(6)	-	-	-	-
	\emptyset	5,27(5)	5,31(5)	<u>5,29(5)</u>	8,0(2)	7,7(2)	<u>7,9(1)*</u>	-

Um die aufgeführten Streulängenwerte für die reinen Nuklide zu erhalten mussten, im Vergleich zu den Bestimmungen für die Nd-Isotope einige Besonderheiten beachtet werden. Zentral ist hier die genaue kohärente Streulänge des bereits erwähnten resonant absorbierenden Isotopes ^{149}Sm , da es im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden konnte, jedoch zu einem nicht-verschwindenden Teil in den Proben der anderen Isotope enthalten ist und ein Einsatz von möglichst zutreffenden Werten somit

notwendig ist. Lynn et al. bieten hierzu eine Tabelleierung des Verlaufs der Real- und Imaginärteile der resonanten Streulänge von ^{149}Sm sowie $^{\text{nat}}\text{Sm}$ in Abhängigkeit von der Neutronenenergie, der in *Abbildung 80* graphisch dargestellt ist. Die entsprechenden Werte für die genutzten Neutronenwellenlängen von $\lambda = 49,77(4)$ und $69,76(1)$ pm wurden entsprechend auf die in Tabelle 24 gegebenen Werte interpoliert und rechnerisch berücksichtigt.

Eine weitere Herausforderung stellten die Isotope ^{150}Sm und ^{154}Sm dar, da die Größen ihrer kohärenten Streulängen äußerst ähnlich zu jener von $^{\text{nat}}\text{N}$ mit $b_c(^{\text{nat}}\text{N}) = 9,36(2)$ fm^[74] sind und es zu der bereits diskutierten Korrelation des Skalenfaktors mit dem Besetzungsfaktor kommt (vgl. *Abschnitt 5.1.1*), die in beiden Fällen so stark ausgeprägt ist, dass eine stabile Verfeinerung nicht möglich war und die genauen Werte aus den gegebenen Daten entsprechend nicht reprozierbar verfeinert werden konnten. Es wurde daher entschieden, die entsprechenden Werte nicht für die Mittelwertbildung und damit die Streulängen der betreffenden Isotope zu berücksichtigen.

In Bezug auf die Ergebnisse scheint die Streukraft von ^{147}Sm und ^{148}Sm mit mittleren Werten von $b_c(^{147}\text{Sm}) = 6,68(5)$ fm und $b_c(^{148}\text{Sm}) = 6,67(7)$ nahezu identisch zu sein. Während es für das leichtere ^{147}Sm keinen zu erkennenden Unterschied zwischen den Verfeinerungsergebnissen aus den beiden Wellenlängen gibt, liegen die Ergebnisse im Fall von ^{148}Sm , das einen etwas größeren Restanteil von ^{149}Sm besitzt, für die niedrigere Wellenlänge leicht höher, was ein Hinweis auf die nicht richtig eingeschätzte tatsächliche Streukraft von ^{149}Sm bei einer der Neutronenenergien sein kann, wenngleich die Unterschiede nicht eindeutig signifikant sind.

Ebenfalls relativ ähnlich sind die erhaltenen mittleren Streulängen von ^{150}Sm und ^{154}Sm mit Werten von $b_c(^{150}\text{Sm}) = 10,05(10)$ fm und $b_c(^{154}\text{Sm}) = 9,34(9)$ fm. Wie bereits erwähnt, konnten bei diesen Isotopen die Ergebnisse aus den SmN-Proben nicht berücksichtigt werden, so dass die Datengrundlage hier geringer ist. Beim Vergleich der Ergebnisse von $^{150}\text{SmCl}_3$ nach genutzter Wellenlänge deutet sich wieder eine leichte Diskrepanz der Werte an, die jedoch umgekehrt zu jener bei ^{147}Sm ist und im Vergleich noch geringer ausfällt. Zieht man dann die Werte gemäß $^{150}\text{SmOBr}$ hinzu relativiert sich der Sachverhalt noch weiter und es scheint sich eher um ein verbindungsabhängiges Phänomen zu handeln, wodurch sich bestätigt, dass die systematische Untersuchung verschiedener Verbindungen nützlich ist, um etwaige und vermeintliche systematische Abhängigkeiten aufzudecken.

Der erhaltende Wert für ^{154}Sm stimmt eher mit den älteren Werten nach Mughabghab^[119] und Sears^[18], überein, als mit den beiden neueren Werten nach Kennedy et al.^[28] und Kohlmann et al.^[27]. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass für ^{154}Sm aufgrund der Wiederverwendung von Altbeständen nur eine verhältnismäßig kleine Probe zur Verfügung und die Datenqualität entsprechend geringer ist, als für die anderen Isotope, wie auch an den tendenziell höheren Standardunsicherheiten zu erkennen ist.

Allgemein liegen die Standardunsicherheiten der einzelnen Werte wie auch die Gesamtstreuung je Isotop jedoch im zu erwartenden Bereich von ca. 1 % des Wertes und auch ein Vergleich der Ergebnisse nach einzelnen Verbindungen oder Wellenlängen zeigt keine signifikanten systematischen Unterschiede, über die bereits diskutierten Auffälligkeiten hinaus, wie die graphischen Auftragungen der Ergebnisse in *Abbildung 81* und *Abbildung 82* jeweils veranschaulichen.

Wenngleich das stark neutronenabsorbierende Isotop ^{149}Sm nicht untersucht werden konnte, war es möglich, analog zu den zu übrigen Isotopen Daten von $^{\text{nat}}\text{Sm}$ -haltigen Proben aufzunehmen, deren Qualität eine Rietveld-Analyse zulässt.

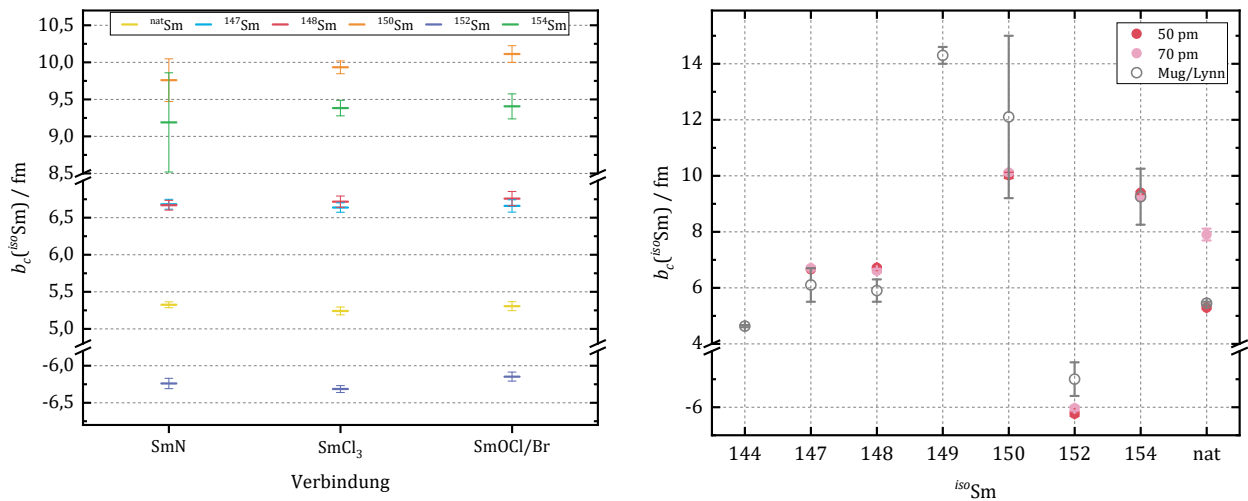


Abbildung 81 (links): Verfeinerte Streulängen der Samariumisotope ¹⁴⁷Sm, ¹⁴⁸Sm, ¹⁵⁰Sm, ¹⁵²Sm, ¹⁵⁴Sm und natSm in Abhängigkeit der Verbindung an der chemischen Verbindung, an der die Messung durchgeführt wurde. Für Werte siehe Tabelle 24

Abbildung 82 (rechts): Graphische Darstellung der verfeinerten b_c -Werte der sieben natürlich auftretenden Samariumisotope und natSm (Werte Tabelle 24) im Vergleich mit den bei Mughabghab^[20] tabellierten bzw. nach Lynn et al.^[120] interpolierten Werten.

Wie aufgrund des Resonanzverhaltens zu erwarten, unterscheiden sich die Ergebnisse für die beiden genutzten Neutronenwellenlängen erheblich voneinander. So ergeben sich im Mittel Werte von $b_c^{(natSm)} = 5,29(5) \text{ fm}$ für $\lambda = 49,77(4) \text{ pm}$ und $7,9(1) \text{ fm}$ für $69,76(1) \text{ pm}$ ²⁶, die mit den gemäß der Resonanzdaten nach Lynn et al.^[120] erwarteten Werten von 5,4 und 7,8 fm gut im Einklang stehen. Zu berücksichtigen bei einem direkten Vergleich ist die leicht veränderte Isotopenzusammensetzung im Vergleich zu den nach IUPAC empfohlenen Werten (vgl. Tabelle 23).

Die Bestimmungssicherheit von $b_c^{(natSm)}$ ist hierbei für die Wellenlänge $\lambda = 49,77(4) \text{ pm}$ deutlich besser und liegt mit knapp 1 % des Wertes im selben Bereich, wie auch für andere Proben. Demgegenüber verringert die deutlich größere Absorption bei der höheren Wellenlänge von $\lambda = 69,76(1) \text{ pm}$ das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erheblich und die steigende effektive kohärente Streulänge fördert zudem den Effekt Skalenfaktor-Korrelation im Fall von natSmN.

Die Diffraktogramme der Verbindungen natSmN und natSmCl₃, jeweils bei den zwei verwendeten Wellenlängen in den Abbildung 83 - 86 zeigen eindrucksvoll, wie sich der stark vergrößerte Absorptionsquerschnitt auf die Datenqualität auswirkt. Während die Diffraktogramme bei $\lambda = 49,77(4) \text{ pm}$ den üblichen Erwartungen entsprechen und gute Profilanpassungen zulassen, sind jene bei $\lambda = 69,76(1) \text{ pm}$ stark durch die für zylindrische Proben charakteristische winkelabhängige Absorption geprägt. Dies lässt sich durch die Wahl eines geeigneten Untergrundes und Absorptionsmodells zwar modellieren, wodurch vergleichsweise Gütefaktoren zu erreichen sind, beeinträchtigt die Datenqualität aber dennoch erheblich, da insgesamt deutlich weniger Neutronen aus der Probe den Detektor erreichen und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sinkt.

²⁶ Der für die Verfeinerungen wurden Imaginärteile von $b_c' = -0,18 \text{ fm}$ für $\lambda = 49,77(4) \text{ pm}$ und $-1,64 \text{ pm}$ für $\lambda = 69,76(1) \text{ pm}$ verwendet. Die Werte wurden ebenfalls aus Lynn et al.^[120] übernommen, da sie nicht unabhängig verfeinert werden können. Ihr Einfluss im Rahmen des Signifikanzniveaus der Messungen ist jedoch ohne nennenswerte Bedeutung

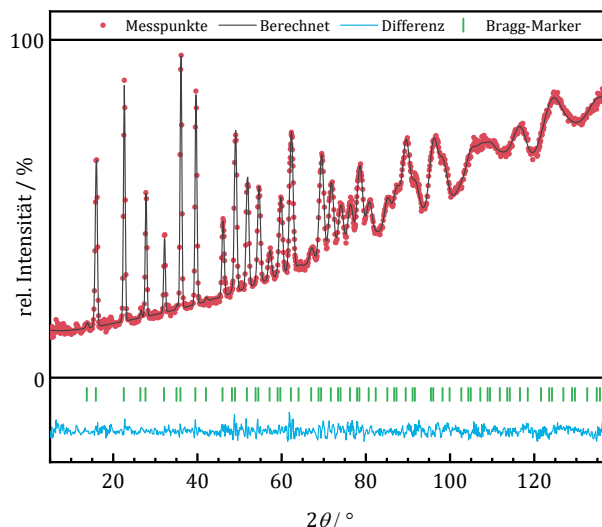
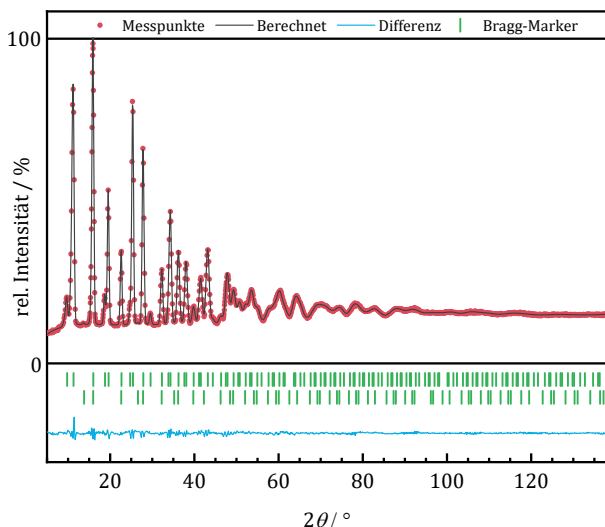


Abbildung 83 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{nat}SmN -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Als Nebenphase ist ein wenig Übergangsmetall (Fe, Ni, Cu, ...) enthalten. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmN ($Fm\bar{3}m$), Ni ($Fm\bar{3}m$). Phasenteile: 99,8(9), 0,2(1) w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 8,80$, $R_{wp} = 1,89$ %, $R_F = 1,12$ %, 2,10 %.

Abbildung 84 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (GS-TCH) einer ^{nat}SmN -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Es handelt sich um dieselbe Probe wie zuvor, jedoch ist die Nebenphase aufgrund der hohen Absorption und entsprechend schlechter Datenqualität nicht mehr eindeutig zu lokalisieren. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmN ($Fm\bar{3}m$), Gütefaktoren: $\chi^2 = 3,14$, $R_{wp} = 2,34$ %, $R_F = 1,74$ %.

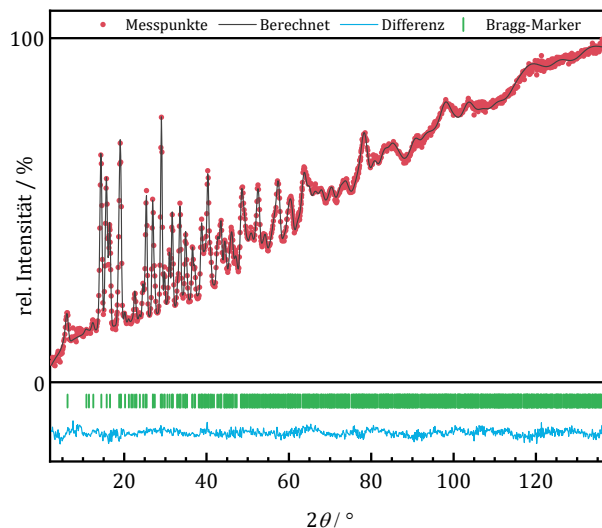
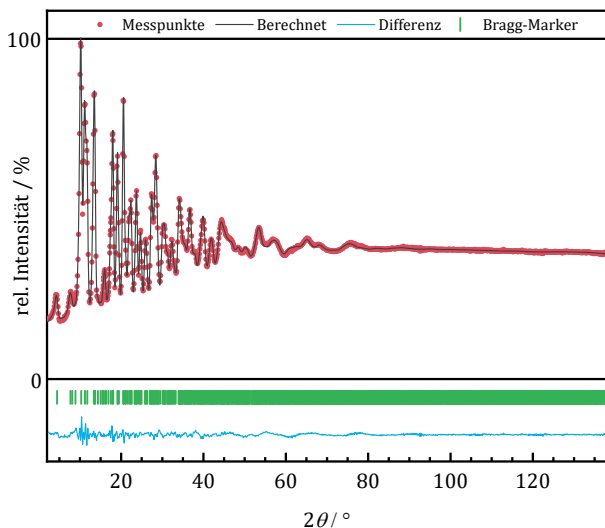


Abbildung 85 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{SmCl}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 19,1$, $R_{wp} = 1,16$ %, $R_F = 1,43$ %.

Abbildung 86 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{SmCl}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,66$, $R_{wp} = 1,61$ %, $R_F = 2,08$ %.

Errechnet man gemäß den zuvor erhalten Streulängen für die einzelnen Isotope (s. *Tabelle 24*), der Werte für ^{149}Sm nach Lynn et al.^[120] und der Isotopenzusammensetzung der verwendeten $^{\text{nat}}\text{Sm}$ -Proben (s. *Tabelle 23*) die kohärenten Streulänge für $^{\text{nat}}\text{Sm}$ oder genauer gesagt deren Realanteil, ergibt sich für $\lambda = 49,77(4)$ pm ein Wert von $b'_c(^{\text{nat}}\text{Sm}_{\text{calc.}}) = 5,03(6)$ fm und für $\lambda = 69,76(1)$ pm von $7,23(7)$ fm. Beide Werte unterscheiden sich deutlich und gleichgerichtet von den zuvor experimentell bestimmten Werten, was auf eine Unzulänglichkeit in der Bestimmung hinweist. Unter Berücksichtigung der Stärke der Abweichung und der Datengrundlage ist es wahrscheinlich, dass die genutzten Streulängen für ^{149}Sm nicht vollständig zutreffend sind. Um auf Grundlage der vorhandenen Daten, die benötigten Werte neu abzuschätzen, wurden diese interaktiv so verändert, dass eine Übereinstimmung von $b'_c(^{\text{nat}}\text{Sm}_{\text{calc.}})$ und $b'_c(^{\text{nat}}\text{Sm})$ für die jeweilige Wellenlänge erreicht wird. Da wie bereits diskutiert auch in den angereicherten Proben der anderen Isotope ein Restgehalt von ^{149}Sm enthalten ist, verändern sich die Werte ihrer Streulängen entsprechend. Die jeweiligen Ergebnisse sind in *Tabelle 25* im Vergleich mit den vorigen Werten dargestellt.

Tabelle 25: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c der natürlich vorkommenden Samariumisotope ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm und ^{154}Sm unter der Bedingung, dass die errechnete Streulänge der natürlichen Isotopenmischung $b'_c(^{\text{nat}}\text{Sm}_{\text{calc.}})$ gleich der gemessenen $b'_c(^{\text{nat}}\text{Sm})$ entspricht. Die kohärente Streulänge von ^{149}Sm wurde hierzu iterativ bis zur Übereinstimmung angepasst, $b_c(^{144}\text{Sm})$ wurde erneut aus der Literatur^[20] übernommen. Es wurden bereits die Mittelwerte aus den einzelnen Ergebnissen von FP, GS und allen drei chemischen Verbindungen gebildet und wie üblich gemäß der Isotopenanreicherung (*Tabelle 23*) auf 100 % Isotop umgerechnet. Vorige Werte zum Vergleich in grau.

E / meV	330,3(9)		168,10(5)	
λ / pm	49,77(4)		69,76(1)	
$^{\text{iso}}\text{Sm} \downarrow$	$b'_c(^{\text{iso}}\text{Sm}) / \text{fm}$			
144	4,63(4)		4,63(4)	
147	6,65(3)	6,66(3)	6,67(7)	6,70(7)
148	6,65(6)	6,72(5)	6,44(9)	6,67(7)
149	16,3(5)	14,2	36(2)	30,5
150	10,00(11)	10,02(11)	10,04(9)	10,11(7)
152	-6,22(8)	-6,24(9)	-6,04(9)	-6,04(9)
154	9,39(5)	9,39(5)	9,23(10)	9,24(10)
Nat	5,29(5)		7,9(1)	

Wie zu erkennen ist, ist der Einfluss der veränderten Streulänge von ^{149}Sm auf die Werte der übrigen Streulängen gering. Lediglich im Fall von ^{148}Sm , das den größten Restgehalt an ^{149}Sm besitzt ist eine leichte Änderung zu erkennen. Für die übrigen Isotope sind die Unterschiede hingegen verschwindend gering und im Fall von ^{152}Sm und ^{154}Sm bleiben die leichten Abweichungen zwischen den Bestimmungen bei den einzelnen Wellenlängen erhalten. Abschließend ist anzumerken, dass die so ermittelten alternativen Streulängen für ^{149}Sm nicht um den gleichen Betrag zunehmen, so dass weiterhin eine gewisse Inkonsistenz vorhanden ist, sofern der bekannte Verlauf der resonanten Streukraft als korrekt angenommen wird und nur die Grundstreukraft von ^{149}Sm ungeklärt ist. Die hier ermittelte Abweichung kann jedoch auch auf die vergleichsweise ungenaue Bestimmung der Streulänge von $^{\text{nat}}\text{Sm}$ bei $\lambda = 69,76(1)$ pm zurückzuführen sein.

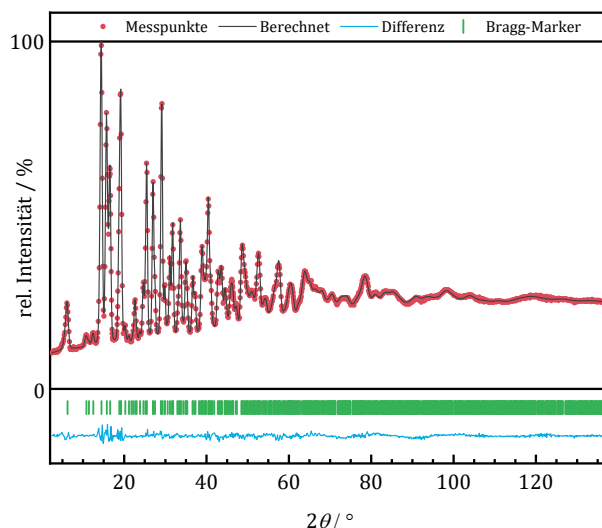
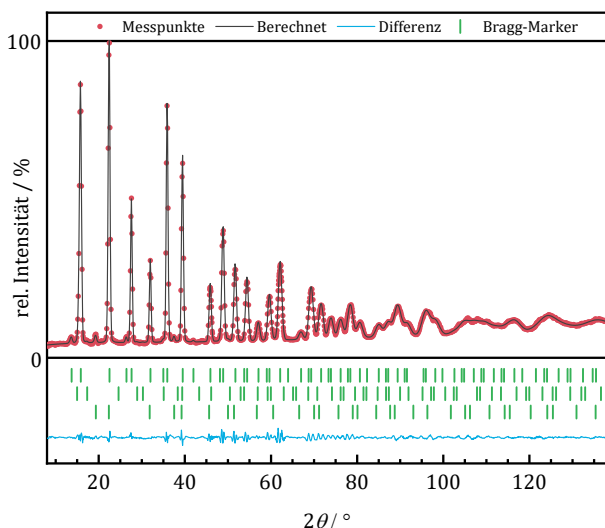


Abbildung 87 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{148}SmN -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Es sind synthesebedingt, wie auch schon bei den Proben von PrN und NdN die Nebenphasen Li_2O und Ni/Cu enthalten. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmN ($Fm\bar{3}m$), Li_2O ($Fm\bar{3}m$), Ni ($Fm\bar{3}m$). Phasenanteile: 98,2(1,5), 0,3(1), 1,5(1)w-%. Gütefaktoren: $\chi^2 = 10,6$, $R_{wp} = 3,51\%$, $R_F = 0,824\%$, 7,72%, 2,08 %.

Abbildung 88 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{147}\text{SmCl}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 6,42$, $R_{wp} = 1,62\%$, $R_F = 1,89\%$.

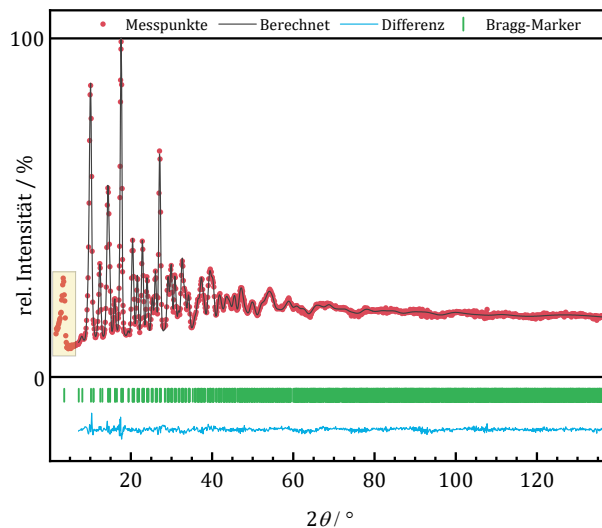
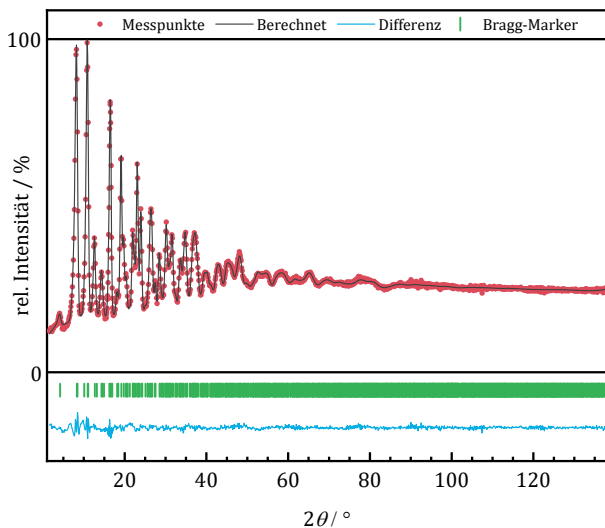


Abbildung 89 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{152}\text{SmOCl}$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmOCl ($P\frac{4}{n}mm$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,98$, $R_{wp} = 1,76\%$, $R_F = 1,58\%$.

Abbildung 90 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{150}\text{SmOBr}$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker SmOCl ($P\frac{4}{n}mm$). Der erste Reflex 001 (gelbe Markierung) wurde nicht berücksichtigt, da er nicht vollständig erfasst werden konnte, was unter anderem zu Problemen bei der Untergrunderfassung führt. Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,29$, $R_{wp} = 2,18\%$, $R_F = 2,20\%$.

Zur besseren Einordnung der Datengrundlage der zuvor diskutierten Ergebnisse ist als Beispiel für die vier verschiedenen Verbindungen SmN, SmCl₃, SmOCl und SmOBr jeweils ein Diffraktogramm mit Rietveld-Analyse gezeigt.

Durch die hohe Symmetrie der kubischen ^{iso}SmN-Proben sind die Reflexe selbst bei kleinen Wellenlängen und mäßiger Auflösung wie am D4 noch bis zu mittleren Beugungswinkeln gut voneinander getrennt. Die typischen Nebenphasen für die Nitridproben (*vgl. Abschnitt 5.2.4*) wie Li₂O und metallisches Tiegelmaterial sind in dem gezeigten Beispiel von ¹⁴⁸SmN gut zu erkennen, stören die Streulängenbestimmung bei hinreichender Beschreibung jedoch nicht.

Die Proben von SmCl₃ sind typischerweise frei von Nebenphasen und die Intensitäten ihrer Reflexe lassen sich problemlos simulieren, sofern die axiale Asymmetrie für die Reflexe im niedrigen Winkelbereich korrekt beschrieben wird.

Die Diffraktogramme der ^{iso}SmOCl-Proben sind in Bezug auf Anzahl, Dichte und Intensitätsverteilung der Reflexe mit denen der Chloride vergleichbar und lassen sich auch in sehr ähnlicher Weise und Güte simulieren.

Die Elementarzelle des isotypen ^{iso}SmOBr ist hingegen größer als bei SmOCl, so dass der Reflex 001 nicht vollständig erfasst werden kann. Er wurde daher bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt, unter anderem, um den Untergrund besser modellieren zu können. Ebenfalls gut zu erkennen sind die deutlichen Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen durch die geänderten Streulängenverhältnisse im gezeigten Diffraktogramm der ¹⁵⁰SmOBr-Probe, im Vergleich zur ¹⁵²SmOCl-Probe.

5.2.7 Europium

Europium besitzt mit ^{151}Eu und ^{153}Eu nur zwei natürlich vorkommende Isotope, die mit 47,81(8) und 52,19(6) % etwa gleichhäufig vorkommen (s. *Tabelle 26*), was eine Besonderheit unter den Lanthanoiden dargestellt. Das Nuklid ^{151}Eu hat mit $\sigma_a^0(^{151}\text{Eu}) = 9230(100)$ barn einen außergewöhnlich hohen thermischen Absorptionsquerschnitt, der sich entsprechend auf das Neutronenabsorptionsverhalten der natürlichen Mischung $^{\text{nat}}\text{Eu}$ auswirkt und eine Neutronenmessung europiumhaltiger Proben stark erschwert. Hinzu kommt die hohe Aktivität der entstehenden ^{153}Eu -Kerne $^{153}\text{Eu}^{\text{m}1}$ und $^{151}\text{Eu}^{\text{g}[121]}$, wobei letzterer eine Halbwertszeit von 13,12(10) Jahren^[122] besitzt, womit die Proben auf absehbare Zeit durch erhebliche Radioaktivität gekennzeichnet sind. Von besonderer Bedeutung für neutronenbasierte Strukturuntersuchungen ist daher das Isotop ^{153}Eu als Ersatz für $^{\text{nat}}\text{Eu}$, beispielsweise in potentiell supraleitenden Verbindungen^[11]. Es hat mit $\sigma_a^0(^{153}\text{Eu}) = 312(7)$ barn zwar immer noch einen höheren Absorptionsquerschnitt als die meisten anderen Nuklide, ist jedoch auf üblichen modernen Neutronendiffraktometern problemlos zu verwenden.

Ein Wert für dessen kohärente Streulänge von $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,3(3)$ fm wurde erstmals 1971 durch Als-Nielsen et al.^[123] im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Magnetismus von EuO und EuS publiziert. Zehn Jahre später präziserte U. Kischko diesen Wert mittels interferometrischen Messungen zu $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,22(12)$ fm, der in den bereits vielfach erwähnten, gängigen Tabellenwerken^{[20]; [18]; [19]} als kohärente Streulänge für ^{153}Eu genannt wird, jedoch soweit bekannt durch seinen Urheber nie fachzeitschriftlich publiziert wurde. Des Weiteren existiert eine vergleichsweise neue Bestimmung aus dem Jahr 2016 von Kohlmann et al.^[27], die einen signifikant höheren Wert von $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,85(5)$ fm auf Basis von Diffraktionsmessungen an kubischem Eu_2O_3 ergibt.

Für die Messungen von $b_c(^{153}\text{Eu})$ in dieser Arbeit wurde dasselbe angereicherte Material verwendet wie bei Kohlmann et al., dessen isotopische Zusammensetzung in *Tabelle 26* geben ist, jedoch in Form der monoklinen Modifikation von $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$. Ebenfalls untersucht wurde Europium natürlicher Zusammensetzung in den Verbindungen $^{\text{nat}}\text{Eu}_2\text{O}_3$, $^{\text{nat}}\text{EuCl}_3$ und $^{\text{nat}}\text{EuN}$. Die ermittelte isotopische Zusammensetzung zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung zu dem erwarteten Wert gemäß *IUPAC*^[70].

Tabelle 26: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. *Abschnitt 4.3*) der für die Streulängenbestimmung verwendeten ^{150}Eu -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Eu}$ gemäß *IUPAC*^[70]. $^{\text{nat}}\text{Eu}$ wurde gemessen basierend auf EuN und Eu_2O_3 , die Werte in der Tabelle für $^{\text{nat}}\text{Eu}$ entsprechen dem Mittelwert.

Probe ↓	Anreicherung / %	
	^{151}Eu	^{153}Eu
$^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$	99,78(9)	0,22(2)
$^{\text{nat}}\text{Eu}$	47,61(40)	52,39(40)
$^{\text{nat}}\text{Eu}_{\text{IUPAC}}$	47,81(6)	52,19(6)

Da der erwähnte hohe Absorptionsquerschnitt von ^{151}Eu bzw. $^{\text{nat}}\text{Eu}$ im Zusammenhang mit zwei Resonanzen bei ca. 327 und 465 meV^[20] steht, sind die entsprechenden Streulängen über einen weiten Bereich energieabhängig (vgl. *Abschnitt 2.1*) und sollten dem in *Abbildung 92* dargestellten Verlauf folgen. Somit sind Bestimmungen nur für eine bestimmte Neutronenwellenlänge bzw. -energie zutreffend. Der Absorptionsverlauf für thermische Neutronen besitzt, wie aus *Abbildung 91* zu entnehmen ist, ein

Minimum von etwa 1000 barn bei einer Wellenlänge um ca. 70 pm, so dass bei Wellenlängen in diesem Bereich eine Untersuchung von Proben auch mit ^{nat}Eu möglich und eine genaue Bestimmung der Streulänge von ^{nat}Eu entsprechend sinnvoll ist. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde daher ausschließlich das Diffraktometer D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm genutzt²⁷. Die resultierenden Verfeinerungsergebnisse sind in *Tabelle 27* aufgeführt und in *Abbildung 93* graphisch aufgetragen.

Tabelle 27: Verfeinerte kohärente Streulängen von ^{nat}Eu unter Verwendung verschiedener chemischer Verbindungen und bei einer Neutronenwellenlänge von 69,76(1) pm. Der Imaginärteil b_c'' kann aus Pulver-Daten grundsätzlich nicht separat verfeinert werden und wurde auf -0,60 fm festgesetzt, sein genauer Wert ist unerheblich, da der Einfluss deutlich unterhalb des Signifikanzniveaus liegt.

$\lambda = 69,76(1)$ pm (D4)	$b_c'(^{nat}\text{Eu}) / \text{fm}$		
	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
^{nat}EuN	5,91(4)	5,80(6)	5,85(7)
$^{nat}\text{EuCl}_3$	5,85(4)	5,89(4)	5,87(6)
$^{nat}\text{Eu}_2\text{O}_3$	5,80(2)	5,78(2)	5,79(3)
\emptyset	5,85(5)	5,82(6)	<u>5,84(5)</u>

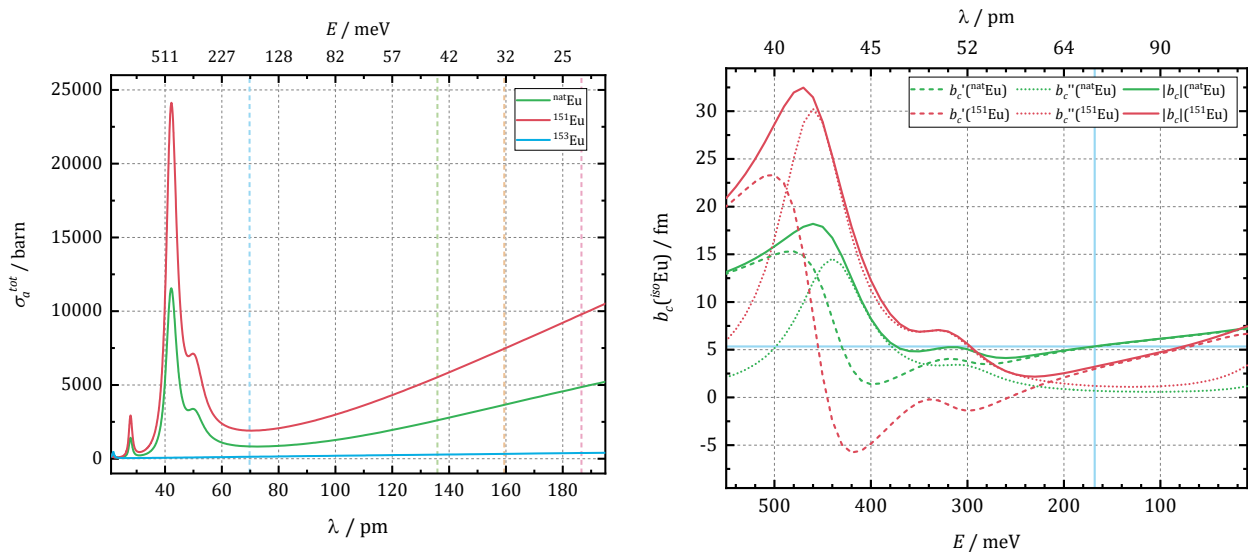


Abbildung 91 (links): Gesamtneutronenabsorptionsquerschnitt σ_a^{tot} von ^{151}Eu , ^{153}Eu sowie ^{nat}Eu in Abhängigkeit von der Neutronenwellenlänge gemäß ENDF/B-VII.1^[114]. Die gestrichelten farbigen Linien markieren die für die Messungen genutzten Neutronenwellenlängen von 69,76(1), 135,88(4), 159,4(1), 186,57(3) pm.

Abbildung 92 (rechts): Verlauf von Realteil b_c' (gestrichelte Linie), Imaginärteil b_c'' (gepunktete Linie) und Betrag $|b_c|$ (durchgezogene Linie) der kohärenten Streulänge von ^{151}Eu (violett) und ^{nat}Eu (grün) gemäß Lynn et al.^[120] im Energiebereich bis 550 meV. Die blauen Linien markieren die Neutronenenergie von 168,11(5) meV, bei der ^{nat}Eu gemessen werden konnte. Die erste Absorptionsresonanz von ^{153}Eu liegt, wie in der nebenstehenden Abbildung angedeutet, energetisch deutlich höher und hat daher keinen nennenswerten Einfluss auf die Streulängenbestimmung von ^{nat}Eu oder ^{151}Eu im thermischen Bereich.

²⁷ Messungen an einer ^{nat}EuN - sowie $^{nat}\text{EuCl}_3$ -Probe auf D20 führten bereits bei einer wenige Pikometer höheren Wellenlänge von ca. 86 pm trotz hohem Primärfluss und mehrstündigen Messzeiten zu keinem hinreichenden Signal- zu Rausch- Verhältnis.

Die erhaltenen Werte weisen mit ca. 1 % des Wertes eine Streuung auf, die im Bereich der Standardunsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse liegt und ergeben im Mittel einen Wert für den Realteil von $b'_c(\text{natEu}) = 5,84(5)$ fm. Sie liegen somit etwa 5 % über dem Wert von ca. 5,56 fm, der sich gemäß Lynn et al.^[120] bei der genutzten Wellenlänge ergeben sollte. Der Imaginärteil kann auf Basis von Pulverdaten nicht separat ermittelt werden und wurde mit $b''_c = -0,60$ fm ebenfalls von Lynn et al. übernommen, um diesen bei den Verfeinerungen zu berücksichtigen, wenngleich, wie am Beispiel von ${}^6\text{Li}$ erläutert (vgl. Abschnitt 5.2.1), in dieser Größenordnung kein signifikanter Einfluss auf das Ergebnis vorhanden ist.

Ein Blick auf die auf die Ergebnisse und ihre Unsicherheiten nach einzelnen Verbindungen zeigt, dass entgegen den Erwartungen und bisherigen Beobachtungen, sowohl die individuellen Standardunsicherheiten als auch die Abweichung zwischen den Ergebnissen der beiden Verfeinerungsprogramme mit zunehmender struktureller Komplexität abnehmen, so dass das hochsymmetrische natEuN hier durch die größten Unsicherheiten auffällt. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man das hohe Maß an Intensitätsüberlappung von Reflexen insbesondere bei Eu_2O_3 bedenkt, das durch die Diffraktogramme der drei Verbindungen in *Abbildung 95*, *Abbildung 96* und *Abbildung 97* eindrucksvoll veranschaulicht wird. Unterstützt wird der Sachverhalt auf der anderen Seite durch die Gütefaktoren der Verfeinerungen, die sowohl in Bezug auf Profil- auch Strukturfaktorangepassung für EuCl_3 geringere Werte annehmen, als für EuN und für Eu_2O_3 wiederum geringere als für EuCl_3 . Bei EuN kommt es zu einem leichten Intensitätsmissfit, der die Intensität des betreffenden Peaks weder durch *GSAS-II* noch durch *FullProf* akkurat simuliert werden konnte.

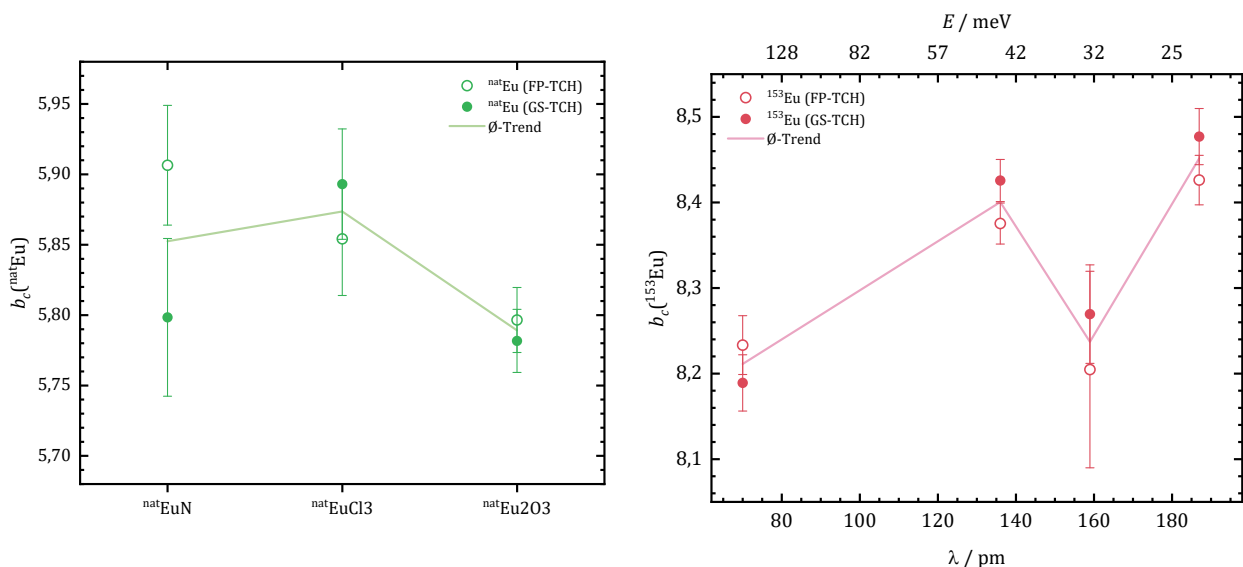


Abbildung 93 (links): Verfeinerte kohärente Streulängen für natEu in Abhängigkeit von der gemessenen chemischen Verbindung (Werte s. Tabelle 27) bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Der Imaginärteil b''_c kann aus Pulver-Daten grundsätzlich nicht separat verfeinert werden und wurde auf $-0,60$ fm festgesetzt, sein genauer Wert ist unerheblich, da der Einfluss deutlich unterhalb des Signifikanzniveaus liegt.

Abbildung 94 (rechts): Verfeinerte kohärente Streulängen von ${}^{153}\text{Eu}$, aufgetragen gegen die bei der Messung verwendete Neutronenwellenlänge (Werte s. Tabelle 28). Die rote Linie symbolisiert den Verlauf der Durchschnittswerte aus FP- und GS-Verfeinerungen.

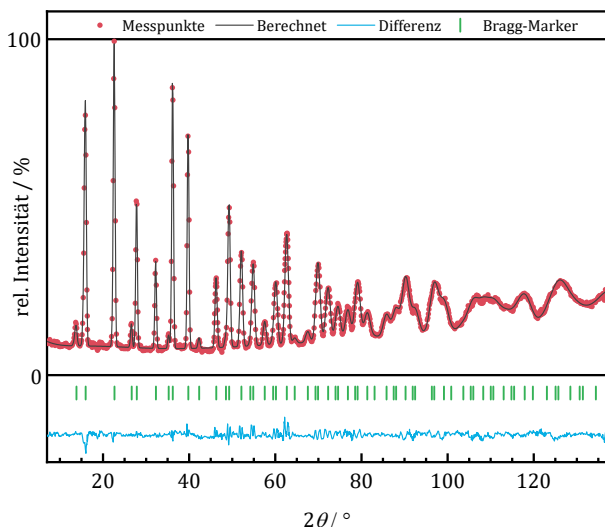


Abbildung 95 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer ^{nat}EuN -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker EuN ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 6,74$, $R_{wp} = 3,92$ %, $R_F = 2,15$ %.

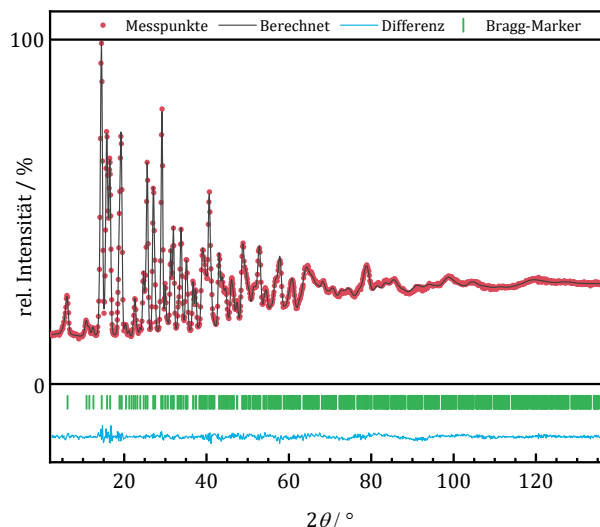


Abbildung 96 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{EuCl}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker EuCl_3 ($P\frac{6_3}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,79$, $R_{wp} = 1,63$ %, $R_F = 1,90$ %.

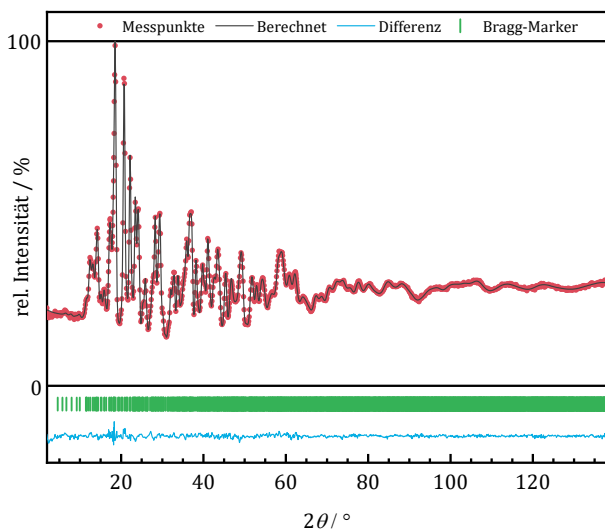


Abbildung 97 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{nat}\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Probe (monokline Modifikation), gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Eu_2O_3 ($C\frac{2}{m}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 5,28$, $R_{wp} = 1,39$ %, $R_F = 0,396$ %.

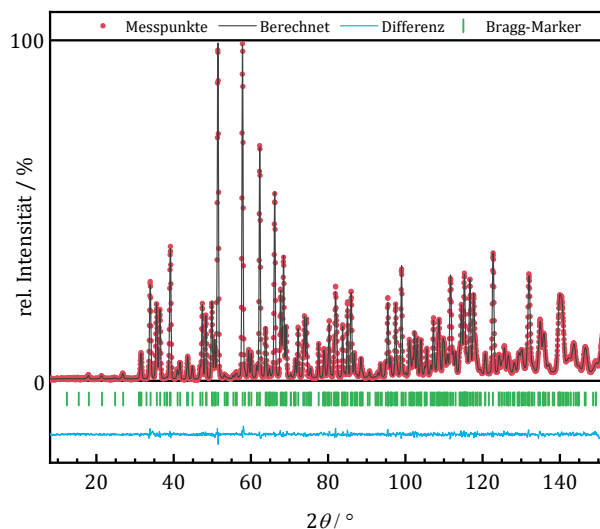


Abbildung 98 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Probe (monokline Modifikation), gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker EuN ($Fm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,90$, $R_{wp} = 3,98$ %, $R_F = 0,964$ %.

Für die Bestimmung der kohärenten Streulänge des Isotops ^{153}Eu konnte nur die Verbindung $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ in seiner monoklinen Modifikation mit der Raumgruppe $C_{2/m}^2$ verwendet werden, da die ersten Messungen bereits in einer frühen Phase des Projektes an dieser Verbindung durchgeführt wurden und die Probe aufgrund ihrer Aktivität den Kontrollbereich bis zum Ende der experimentellen Phase nicht verlassen durfte.

Die Struktur der Verbindung, deren Elementarzelle in *Abbildung 99* schematisch dargestellt ist, ist im Vergleich zu der anderer in dieser Arbeit genutzten Verbindungen relativ komplex und besitzt drei verschiedene kristallografische Lagen, auf denen die Eu-Kerne verteilt sind und fünf auf denen die Sauerstoffkerne verteilt sind, die als Referenzkerne dienen. Insgesamt konnte die Probe bei vier verschiedenen Neutronenwellenlängen untersucht werden, wobei während der Verfeinerungen der Besetzungsfaktor aller drei Eu-Lagen als ein Parameter verfeinert wurde. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 28* aufgelistet und in *Abbildung 94* in Abhängigkeit der Neutronenwellenlänge graphisch dargestellt

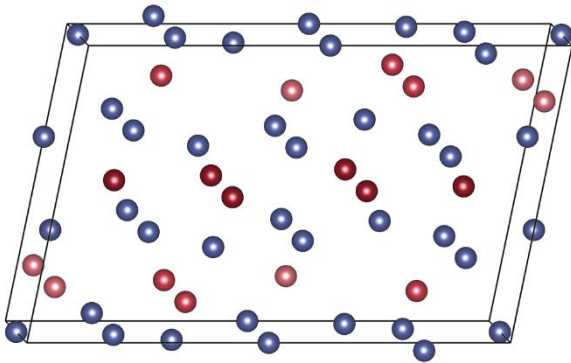


Abbildung 99: Darstellung der Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von mit der Raumgruppe $C_{2/m}^2$. Von den insgesamt acht verschiedenen Atomlagen sind drei mit den Koordinaten $x, y, z = x_1, \frac{1}{2}, z_1; x_2, \frac{1}{2}, z_2; x_3, \frac{1}{2}, z_3$ mit Eu-Kernen besetzt (Rottöne). Fünf weitere Lagen mit $x, y, z = x_4, \frac{1}{2}, z_4; x_5, \frac{1}{2}, z_5; x_6, 0, z_6; x_7, 0, z_7; 0, \frac{1}{2}, 0$ sind hingegen mit dem Referenzkern ^{nat}O besetzt und zur besseren Übersichtlichkeit einheitlich in violett gefärbt.

Tabelle 28: Kohärente Streulängen von b_c der natürlich auftretenden Eu-Isotope und ihrer Mischung bei verschiedenen Neutronenenergien- bzw. Wellenlängen. Für das Isotop ^{151}Eu sind zunächst die Werte nach Lynn et al.^[120] aufgeteilt nach Real- und Imaginärteil angeben, dann folgen die verfeinerten Werte von ^{153}Eu (Gesamtmittelwert unterstrichen), die aus den Messungen an angereichertem $^{153}\text{Eu}_2\text{O}_3$ gewonnen wurden, sowie die Realanteile für ^{nat}Eu nach Lynn et al.^[120] und der ermittelte Wert für ^{nat}Eu bei $\lambda = 69,76(1)$ pm (*Tabelle 27*). Die darunter liegenden ausgegrauten Werte zeigen die entsprechend angepassten Realteile für die übrigen Wellenlängen, bei denen nicht gemessen werden konnte. In den letzten beiden Spalten sind schließlich die Realanteile für ^{151}Eu gegeben, die sich anhand der Isotopenzusammensetzung von ^{nat}Eu (*s. Tabelle 26*) und dem Ergebnis für ^{153}Eu errechnen lassen. Einmal für die Werte nach Lynn und einmal für die angepassten Werte gemäß dem verfeinerten ^{nat}Eu -Wert, gekennzeichnet mit (*).

E / meV	λ / pm	$b_c(^{151}\text{Eu})$ / fm Lynn et al.		$b_c(^{153}\text{Eu})$ / fm			$b_c(^{nat}\text{Eu})$ / fm		$b_c(^{151}\text{Eu}_{calc.})$ / fm	
		b'_c	b''_c	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	Lynn et al.	Messung	Orig. Lynn	Korr. Lynn
168,10(5)	69,76(1)	3,0	-1,2	8,23(3)	8,19(3)	8,21(5)	5,34	5,84(5)*	2,2(2)	3,2(2)
44,30(5)	135,88(4)	5,8	-1,9	8,38(2)	8,43(2)	8,40(3)	6,79	7,29(5)	5,0(2)	6,1(2)
32,19(*)	159,4(1)	6,1	-2,3	8,20(11)	8,27(6)	8,24(13)	6,95	7,45(5)	5,4(2)	6,5(2)
23,50(2)	186,57(3)	6,3	-2,7	8,43(3)	8,48(3)	8,45(4)	7,05	7,55(5)	5,5(2)	6,6(2)
\emptyset		-	-	8,31(11)	8,38(14)	<u>8,33(11)</u>	-	-	-	-

Die Verfeinerungsergebnisse ergeben einen Mittelwert von $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,33(12)$ fm, der zunächst gut zu den zuvor bestimmten Werten von $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,3(3)^{[123]}$ und $8,22(12)^{[18]; [20]}$ fm passt, jedoch deutlich von jenem neueren von $b_c(^{153}\text{Eu}) = 8,85(5)^{[27]}$ fm abweicht. Die Standardunsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse wurden von den Programmen als sehr niedrig und teils deutlich unter 0,5 % des Wertes eingeschätzt und liegt damit deutlich unter der Gesamtstreuung von etwa 1,3 %. Diese Streuung ist jedoch eindeutig nicht statistischer Natur, da zwei Lagen von Streulängen um 8,22 und 8,43 fm ausgemacht werden können, wobei die Ergebnisse von D20 und jene von D4 und D2B jeweils einen Block bilden und die Lage somit eher vom verwendeten Instrument, als von der Neutronenwellenlänge abzuhängen scheint. Der Grund hierfür ist bislang unbekannt, jedoch kann in der Konsequenz der Mittelwert nicht mehr ohne Weiteres als Erwartungswert der tatsächlichen Streulänge angesehen werden

Wie *Abbildung 98* mit dem Diffraktogramm samt Rietveld-Analyse einer Messung bei $\lambda = 186,57(3)$ pm zeigt, können auf Basis der D20-Daten exzellente Profilsimulationen und Gütefaktoren erhalten werden; dies gilt jedoch ebenfalls für die nicht gezeigten Daten der anderen Instrumente. Allgemein, haben diese im Fall von D4 jedoch die Einschränkung, dass es aufgrund der großen Zelle, niedrigen Symmetrie und vergleichsweise geringen Auflösung zu erheblichen Reflexüberlappungen kommt, wie auch das in *Abbildung 97* gezeigte Beispiel von $^{\text{nat}}\text{Eu}_2\text{O}_3$ veranschaulicht. Im Fall von D2B ist hingegen eine deutlich höhere Auflösung vorhanden, jedoch im Gegenzug auch ein deutlich geringerer Neutronenfluss, so dass die Zählstatistik und damit die Sicherheit der Reflexintensitätsbestimmung geringer ausfällt.

Zur Berechnung der einzelnen Streulängen von ^{153}Eu aus den Verfeinerungsergebnissen wurden die ebenfalls in *Tabelle 28* gegebenen kohärenten Streulängen von ^{151}Eu genutzt, die für die verwendeten Neutronenenergien gemäß den Resonanzdaten nach Lynn et al.^[120] abgeschätzt wurden, da eine angereicherte Probe von ^{151}Eu im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte. Sie spielen jedoch aufgrund der hohen Anreicherung der ^{153}Eu -Proben von 99,78(9) % nur eine untergeordnete Rolle für die Genauigkeit von $b_c(^{153}\text{Eu})$.

Wie zuvor bereits erwähnt, ist die Streulänge von $^{\text{nat}}\text{Eu}$ mit 5,84(5) fm bei $\lambda = 69,76(1)$ etwas höher als durch Lynn et al.^[120] für diese Wellenlänge vorhergesagt. Geht man davon aus, dass dies auf eine höhere resonanzunabhängige Grundstreulänge zurückzuführen ist, würden sich alle resonanzbehafteten Streulängen, die bei Lynn et al. gegeben werden, entsprechend nach oben verschieben und zu den in *Tabelle 28 Spalte 9* gegebenen Werten führen. Mit der neu ermittelten Streulänge von ^{153}Eu von 8,33(12) fm und der isotopischen Zusammensetzung von natürlichem Europium lassen sich dann wiederum die Realteile der Streulängen für ^{151}Eu neu berechnen, die dann in der Tat besser mit denen für ^{151}Eu nach Lynn übereinstimmen, als wenn die ursprünglichen Werte der Realteile für $^{\text{nat}}\text{Eu}$ verwendet werden, wie die letzte Spalte zeigt. Insgesamt ist hierbei aber die unklare Situation in Bezug auf die genaue Lage der Streulänge von ^{153}Eu im Hinterkopf zu behalten.

5.2.8 Holmium

Holmium gehört wie auch Praseodym zu den Reinelementen und besteht zu 100 % aus dem Nuklid ^{165}Ho . Über dessen genaue Streulänge herrscht in der Literatur jedoch keine Einigkeit, während Boucherle et al. 1979 auf Basis von Diffraktion am Einkristall einen Wert von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,08(3)$ fm gemessen^[124] und diesen etwa sechs Jahre später durch eine interferometrische Messungen mit $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,01(8)$ fm bestätigt haben^[125], empfehlen Knopf et al. im Jahr 1997 einen etwa 5 % größeren Wert von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,44(3)$ fm^[126] auf Basis der Christiansen-Filter-Technik. Weitere, nicht unmittelbar fachzeitschriftlich publizierte Werte, die z. B. in der umfangreichen b_c -Tabelle nach Koester et al.^[19] zu finden sind, sind 8,46(5) fm, 8,01(2) und 8,37(5) fm. Es ist zu vermuten, dass die vergleichsweise hohe Streuung dieser Werte auf den ausgeprägten Magnetismus und das große magnetische Moment von bspw. Ho^{3+} $\mu(\text{Ho}^{3+}) = 10,6 \mu_B$ ^[127] zurückzuführen ist, der die Messungen je nach Methode und verwendeter Verbindung in verschiedener Weise beeinflussen kann.

Trotz dieser Vielfältigkeit an bekannten Streulängenwerten für ^{165}Ho , wurden die folgend vorgestellten Untersuchungen an Ho-Verbindungen nicht primär für eine Neubestimmung von $b_c(^{165}\text{Ho})$ durchgeführt, sondern zur allgemeinen Untersuchung des Einflusses der Proben temperatur bzw. der thermischen Auslenkungsfaktoren auf die Verfeinerung der kohärenten Streulängen bei Verbindungen mit Kristallstrukturen unterschiedlicher Komplexität und Zusammensetzung²⁸.

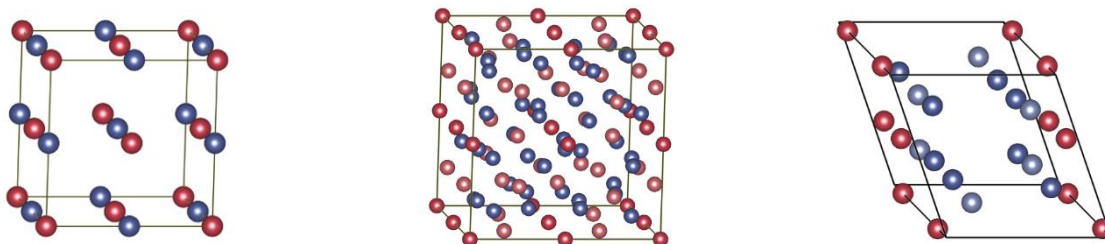


Abbildung 100 (links): Darstellung des NaCl-Typs ($Fm\bar{3}m$). Es sind die zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot) und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (violett) besetzt. Wie alle Lanthanoidnitride kristallisiert auch HoN in diesem Strukturtyp. Die Zuordnung der Elemente Ho und N auf die Lagen ist dabei, wie schon zuvor erwähnt beliebig (kommutativer Strukturtyp).

Abbildung 101 (Mitte): Darstellung des Bixbyit-Typs ($Ia\bar{3}$), des Strukturtyps von Ho_2O_3 . Es sind drei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot); $x_2, 0, \frac{1}{4}$ (hellrot) und x_3, y_3, z_3 (violett) besetzt. Die rotmarkierten Lagen werden dabei beide durch Ho besetzt und ihr Besetzungsfaktor kann mit einem Parameter verfeinert werden, um die Streulänge von Ho zu erhalten. Die violett markierte Lage wird entsprechend durch O besetzt.

Abbildung 102 (rechts): Darstellung des AlCl_3 -Typs ($C\frac{2}{m}$), des Strukturtyps von HoCl_3 . Es sind drei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, y_1, 0$ (rot); x_2, y_2, z_2 (violett) und $x_3, 0, z_3$ (hellviolett) besetzt. Ho befindet sich dabei auf der erstgenannten und Cl auf den beiden zweitgenannten Lagen.

²⁸ Hinweis: Die Untersuchungen wurden während desselben Neutronenexperiments durchgeführt, wie auch die temperaturabhängigen Messungen an ^7LiF und ^{141}Pr , es wurde dieselbe Instrumentierung und dieselben Neutronenwellenlängen genutzt.

Aufgrund der Verfügbarkeit in hoher Reinheit zum Zeitpunkt des Experimentes und der vermeintlich genau bekannten Streulänge von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,44(3)$ fm²⁹ wurden die Verbindungen HoN, Ho₂O₃ und HoCl₃ ausgewählt deren Kristallstrukturtypen in *Abbildung 100*, *Abbildung 101* und *Abbildung 102* veranschaulicht sind.

Während HoN, wie alle Lanthanoidnitride der Zusammensetzung LnN im NaCl-Typ kristallisiert, ist das Chlorid HoCl₃ nicht mehr isotyp zu seinen leichteren zuvor vorgestellten hexagonalen Analoga PrCl₃, NdCl₃ und SmCl₃, sondern kristallisiert im monoklinen AlCl₃-Typ. Dies ist in Bezug auf die durchgeführten temperaturabhängigen Messungen deswegen interessant, da bei anisotroper Verfeinerungsweise der *B*-Faktoren deutlich mehr Parameter zu verfeinern sind. Das Oxid Ho₂O₃ kristallisiert im sogenannten Bixbyit-Typ. Die Elementarzelle ist dabei wie auch bei dem hochsymmetrischen HoN kubisch, jedoch ist sie etwa doppelt so groß, was zu einer deutlich geringeren Translationssymmetrie führt, und das zu untersuchende Nuklid ¹⁶⁵Ho befindet sich auf zwei verschiedenen kristallografischen Lagen, deren Temperaturfaktoren sich unabhängig voneinander verfeinern lassen.

Tabelle 29: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für das Nuklid ¹⁶⁵Ho unter Verwendung von Holmiumnitrid HoN als Probensubstanz und Bestimmung bei verschiedenen Probertemperaturen und Wellenlängen. Bei 10 K konnten keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden, da es zu einer ferromagnetischen Ordnung in HoN kommt, deren Streuung die nukleare Streuung vollständig überlagert.

λ / pm →	106,49(3)			135,88(4)			186,57(3)			Ø Alle Wellenlängen		
<i>T</i> / K ↓	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	7,5(2)	7,6(2)	7,6(3)	8,2(2)	8,3(7)	8,3(8)	8,4(2)	8,5(2)	8,4(3)	8,0(5)	8,1(5)	8,1(4)
300	7,9(3)	7,9(3)	7,9(5)	8,0(2)	7,9(2)	8,0(3)	8,1(2)	8,2(2)	8,1(2)	8,0(1)	8,0(1)	8,0(1)
400	7,7(3)	7,8(3)	7,7(4)	8,2(2)	8,3(3)	8,2(4)	8,0(2)	8,1(2)	8,1(2)	8,0(3)	8,1(3)	8,0(2)
Ø	7,7(2)	7,8(2)	7,7(2)	8,1(1)	8,2(2)	8,2(2)	8,2(2)	8,3(2)	8,2(1)	8,0(3)	8,1(3)	8,0(3)

Zunächst sind in *Tabelle 29* die Verfeinerungsergebnisse für $b_c(^{165}\text{Ho})$ unter Verwendung der Verbindung HoN bei drei verschiedenen Neutronenwellenlängen gegeben. Es fallen sofort die im Vergleich mit anderen bereits vorgestellten Messungen hohen Standardunsicherheiten von durchschnittlich etwa $\pm 0,2$ fm auf, die in Relation zu den Messwerten etwa 2 - 3 % betragen. Die berechneten Standardabweichungen bestätigen zudem die tatsächliche Streuung der erhaltenen Werte in diesem Bereich. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die bereits mehrfach diskutierte Skalenfaktorkorrelation aufgrund ähnlicher kohärenter Streulängen von zu untersuchendem Nuklid und Referenznuklid zurückzuführen. Wie in *Abschnitt 5.1.1* ausgeführt ist der Zusammenhang dabei

²⁹ Die beschriebene etwas unklare Situation in Bezug auf die tatsächliche Streulänge von ¹⁶⁵Ho war dem Autor [dieser Arbeit] zum Zeitpunkt des betreffenden Experiments (und vor Abschluss der experimentellen Phase der gesamten Arbeit) nicht bewusst bzw. bekannt und der neueste Wert von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,44(3)$ fm wurde als gegeben angenommen. Es wurde daher kein Fokus auf eine unabhängige möglichst genaue Bestimmung unter Raumtemperaturbedingungen wie bei den übrigen Nukliden gelegt.

nicht linear, sondern steigt mit zunehmender Ähnlichkeit stark an, so dass der Effekt hier deutlich größer ist, als bei beispielweise $^{\text{nat}}\text{Nd}$, dessen Streulänge nur etwa 4 % kleiner ist, während jene von ^{141}Pr im Vergleich zu $^{\text{nat}}\text{Nd}$ ca. 40 % kleiner ist und die Beeinträchtigung nur gering ausfällt.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse in Bezug auf die Proben temperatur keine systematischen Abhängigkeiten, zumindest nicht im Rahmen der vergleichsweise großen Unsicherheiten. Bei einer Proben temperatur von $T = 10\text{ K}$ konnten jedoch keine validen Verfeinerungen mehr durchgeführt werden, da es in der Probe ab einer Temperatur von $T_c = 18\text{ K}$ zu ferromagnetischer Ordnung³⁰ der elektronischen magnetischen Momente kommt^[128].

Wie aus *Abbildung 103* deutlich ersichtlich ist, ist der kohärente Gesamtstreuquerschnitt, bedingt durch den hohen magnetischen Streuquerschnitt von Ho^{3+} ^[130], stark erhöht, wobei die Reflexe der magnetischen Zelle auf denen der nuklearen liegen und die jeweiligen Beiträge zu den zu bestimmenden Integralintensitäten somit nicht trivial zu ermitteln sind. Erkennbar ist ebenfalls eine Modulation der Reflexbasis bzw. des Untergrundes ähnlich thermisch diffuser Streuung. Dieses Phänomen wurde bereits durch Child et al.^[128] bei der Untersuchung von HoN beobachtet und als Ergebnis zusätzlicher kurzreichweitiger ferromagnetischer Korrelation interpretiert. Letztendlich wurde die vorliegende Tieftemperaturmessung von HoN nicht weiter analysiert, da bereits umfangreiche und systematische Untersuchungen zum Magnetismus von HoN und weiteren Lanthanoidmononitriden existieren^{[128]; [129]; [127]; [131]; [132]}.

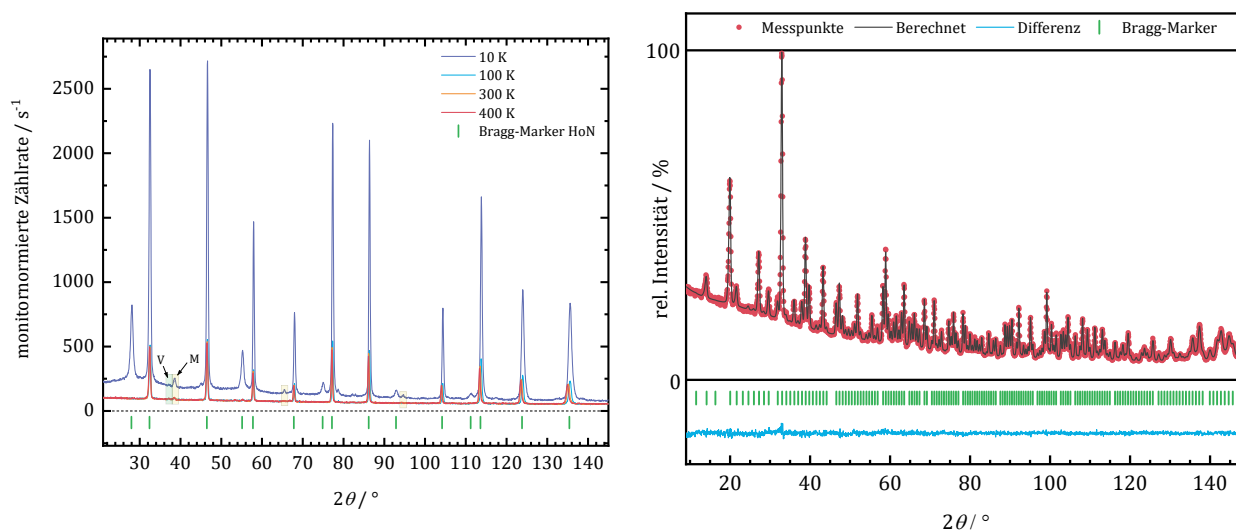


Abbildung 103 (links): Neutronenpulverdiffraktogramme einer ^{165}HoN -Probe bei Proben temperaturen von 10, 100, 300 und 400 K, aufgenommen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)\text{ pm}$. Bei 10 K sorgt ferromagnetische Ordnung im HoN für eine starke Erhöhung der kohärenten Streuung (s. Text). Da für die temperaturabhängigen Messungen kein leerer Probenzylinder als Untergrund gemessen wurde, sind Reflexe von Vanadium (gekennzeichnet mit V) im Diffraktogramm enthalten, außerdem ist wie bei vielen anderen Nitridproben, etwas metallisches Tiegelmateriale (Übergangsmetalllegierung, gekennzeichnet mit M) enthalten. Im Gegensatz zu Vanadium gibt es hier ebenfalls eine Veränderung der Reflexintensitäten bei 10 K.

Abbildung 104 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{165}\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $T = 100\text{ K}$ und $\lambda = 106,49(3)\text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Ho_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,87$, $R_{wp} = 2,87\%$, $R_F = 1,72\%$.

³⁰ Die magnetische Ordnung in HoN folgt keinem einfachen Ferromagnetismus, sondern ist deutlich komplexer; siehe hierzu Child et al.^[128] und Matas et al.^[129].

Die erhaltenen Werte bei den Messungen oberhalb der Curie-Temperatur scheinen den niedrigeren Wert nach Boucherle et al.^[125] $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,01(8)$ fm zu bestätigen, wobei auch zu beachten, ist das der Mittelwert der Messungen bei $\lambda = 106,49(3)$ pm signifikant geringer ausfällt und so den Gesamtdurchschnitt ebenfalls verringert. Begründet ist dies vermutlich durch die erheblich geringere Primärintensität bei dieser Wellenlänge in Kombination mit der Aufteilung dieser Intensität auf eine größere Anzahl von Reflexen. In Anbetracht der erläuterten Einschränkung ist die Gesamtaussagekraft der HoN-Messreihe als eher gering einzuordnen.

Die verfeinerten Werte der Streulänge von ^{165}Ho unter Verwendung der zweiten Verbindung Ho_2O_3 sind in *Tabelle 30* aufgelistet. Hier konnten valide Verfeinerungen aus den Datensätzen aller genutzten Wellenlängen und Probestemperaturen erhalten werden und sowohl die angegebenen Standardunsicherheiten, als auch die tatsächliche Streuung der Werte liegen im Bereich von 0,5 - 1,5 %, wie es für Diffraktionsmessungen hoher Güte zu erwarten ist. Eine Abhängigkeit der Ergebnisse über alle Messungen hinweg von der Probestemperatur ist im Rahmen der Unsicherheiten nicht zu erkennen und der Mittelwert aller Ergebnisse als Erwartungswert für $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,45(8)$ stimmt sehr gut mit dem durch Knopf et al. ermittelten Wert von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,44(3)$ fm überein.

Wenngleich für die einzelnen Diffraktogramme exzellente Profilanpassungen und Verfeinerungen vergleichbar hoher Güte erreicht werden konnten, wie *Abbildung 104*, *Abbildung 105* und *Abbildung 106* verdeutlichen, unterscheiden sich die mittleren Ergebnisse je Wellenlänge zwar nicht signifikant, aber in systematischer Weise voneinander, so dass ein leichter Anstieg mit steigender Wellenlänge vorzuliegen scheint. In diesem Zusammenhang kann ein Blick auf die ebenfalls verfeinerten Temperaturfaktoren geworfen werden, die in

Tabelle 31 aufgelistet sind.

Tabelle 30: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für das Nuklid ^{165}Ho unter Verwendung von Holmiumoxid Ho_2O_3 als Probensubstanz bei verschiedenen Probestemperaturen und Neutronenwellenlängen.

$\lambda / \text{pm} \rightarrow$	106,49(3)			135,88(4)			186,57(3)		
$T / \text{K} \downarrow$	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
10	8,27(8)	8,33(5)	8,30(10)	8,38(7)	8,41(5)	8,35(9)	8,62(7)	8,55(4)	8,59(8)
100	8,35(8)	8,37(5)	8,36(9)	8,45(6)	8,48(4)	8,44(7)	8,55(6)	8,47(4)	8,52(8)
300	8,36(10)	8,37(5)	8,37(11)	8,41(6)	8,47(4)	8,40(8)	8,58(7)	8,52(5)	8,55(9)
400	8,43(11)	8,43(5)	8,43(12)	8,46(6)	8,48(4)	8,44(7)	8,53(7)	8,44(4)	8,50(8)
\emptyset	8,35(7)	8,38(4)	8,37(5)	8,43(4)	8,46(4)	8,44(4)	8,57(7)	8,50(5)	8,53(6)

\emptyset Alle Wellenlängen		
FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
8,42(1)	8,43(1)	8,42(13)
8,45(1)	8,44(1)	8,45(7)
8,45(1)	8,45(2)	8,45(9)
8,48(1)	8,45(2)	8,46(4)
8,45(10)	8,44(7)	8,45(8)

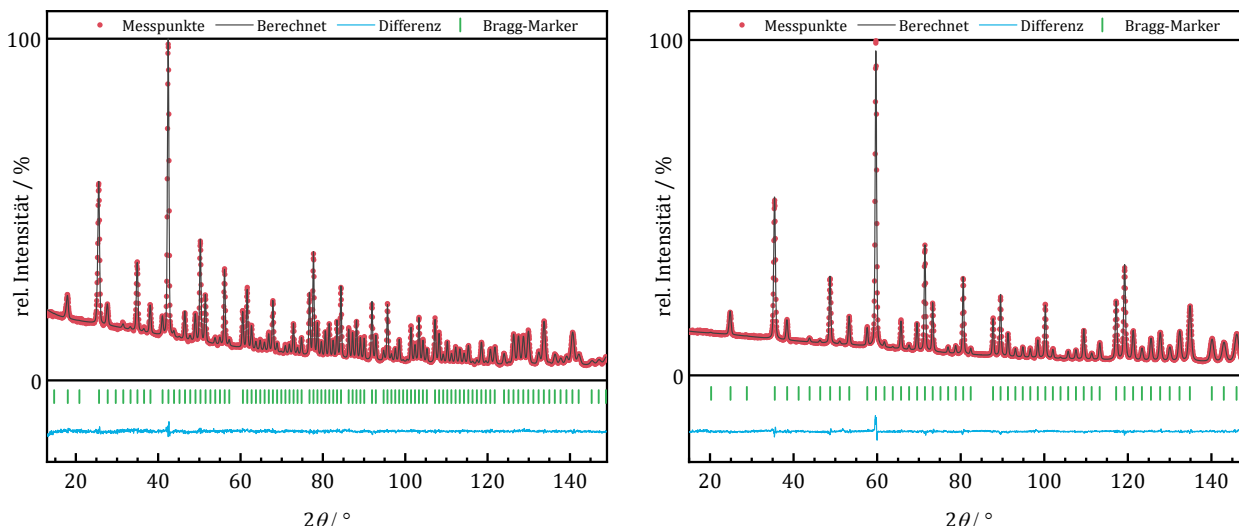


Abbildung 105 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{165}\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $T = 100\text{ K}$ und $\lambda = 135,88(4)\text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Ho_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,55$, $R_{wp} = 2,25\%$, $R_F = 1,51\%$.

Abbildung 106 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{165}\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $T = 100\text{ K}$ und $\lambda = 186,57(3)\text{ pm}$. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Ho_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,87$, $R_{wp} = 2,05\%$, $R_F = 1,65\%$.

Tabelle 31: Verfeinerte thermische Auslenkungsfaktoren B der kristallografischen Lagen Ho_1 , Ho_2 und O in Ho_2O_3 bei verschiedenen Probestemperaturen und Neutronenwellenlängen. Die Durchschnittswerte für jede Temperatur sind zur Verdeutlichung unterstrichen.

λ / pm	T / K	$B(\text{Ho}_1) / 10^{-20} \text{ m}^2$			$B(\text{Ho}_2) / 10^{-20} \text{ m}^2$			$B(\text{O}) / 10^{-20} \text{ m}^2$		
		FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
106,49(3)	10	0,18(2)	0,12(2)	0,15(3)	0,18(1)	0,14(1)	0,16(2)	0,38(2)	0,31(2)	0,34(2)
	100	0,26(2)	0,18(2)	0,22(3)	0,23(1)	0,18(1)	0,21(2)	0,41(1)	0,33(2)	0,37(2)
	300	0,41(2)	0,38(2)	0,39(3)	0,37(1)	0,34(2)	0,35(2)	0,52(2)	0,52(2)	0,52(3)
	400	0,54(3)	0,50(2)	0,52(4)	0,49(1)	0,46(2)	0,47(2)	0,60(2)	0,59(2)	0,59(3)
135,88(4)	10	0,28(2)	0,17(2)	0,22(3)	0,26(2)	0,13(2)	0,20(2)	0,40(2)	0,31(2)	0,36(3)
	100	0,34(2)	0,23(2)	0,29(3)	0,30(1)	0,19(2)	0,25(2)	0,42(2)	0,33(2)	0,37(2)
	300	0,52(2)	0,42(2)	0,47(3)	0,48(1)	0,36(2)	0,42(2)	0,60(2)	0,52(2)	0,56(2)
	400	0,66(2)	0,55(2)	0,60(3)	0,62(1)	0,49(2)	0,56(2)	0,72(2)	0,59(2)	0,66(2)
186,57(3)	10	0,47(3)	0,19(3)	0,33(5)	0,42(3)	0,18(3)	0,30(4)	0,49(3)	0,30(3)	0,40(5)
	100	0,46(3)	0,26(3)	0,36(4)	0,41(2)	0,22(2)	0,32(3)	0,52(2)	0,40(3)	0,46(4)
	300	0,75(3)	0,57(3)	0,66(5)	0,68(2)	0,52(3)	0,60(3)	0,74(2)	0,66(4)	0,70(4)
	400	0,84(4)	0,66(3)	0,75(5)	0,77(2)	0,47(3)	0,62(3)	0,91(3)	0,82(3)	0,86(4)
$\emptyset(\lambda)$	10	0,31(15)	0,16(4)	<u>0,24(13)</u>	0,29(12)	0,15(3)	<u>0,22(11)</u>	0,43(6)	0,31(1)	<u>0,37(8)</u>
	100	0,35(10)	0,22(4)	<u>0,29(10)</u>	0,32(9)	0,20(2)	<u>0,26(9)</u>	0,45(6)	0,36(4)	<u>0,40(7)</u>
	300	0,56(17)	0,46(10)	<u>0,51(14)</u>	0,51(16)	0,41(10)	<u>0,46(13)</u>	0,62(11)	0,57(8)	<u>0,59(9)</u>
	400	0,68(15)	0,57(8)	<u>0,62(13)</u>	0,63(14)	0,47(2)	<u>0,55(12)</u>	0,75(16)	0,66(13)	<u>0,70(14)</u>

Betrachtet man zunächst einmal, wie bei den verfeinerten Streulängen, die mittleren Ergebnisse aus allen Wellenlängen, ergibt sich ein Bild, dass in hohem Maße den Erwartungen entspricht und auf keine Besonderheiten schließen lässt. Wie die grafische Darstellung der durchschnittlichen Verfeinerungsergebnisse in *Abbildung 108* zeigt, liegen die Auslenkungen der Lagen, die mit den erheblich leichteren Sauerstoffionen besetzt sind, deutlich über denen der beiden schwerer besetzten Holmiumlagen. Diese weisen wiederum recht ähnliche Auslenkungen auf, die sich mit zunehmender Temperatur stärker, wenn auch nicht signifikant, unterscheiden. Insgesamt nehmen die Auslenkungen im zu erwartenden Verlauf zu. Eine Betrachtung der Auslenkungsparameter für die Lage Ho_1 nach Wellenlänge, dargestellt in *Abbildung 107* zeigt hingegen eine eindeutige Abhängigkeit der verfeinerten Auslenkungsparameter von der genutzten Wellenlänge. Da bei höheren Werten von λ höhere B -Faktoren erhalten werden und auch höhere Besetzungsfaktoren respektive Streulängen für dieselbe Lage, liegt die Vermutung nahe, dass hier eine gegenseitige Korrelation und Kompensation vorliegt, die die Werte verfälscht.

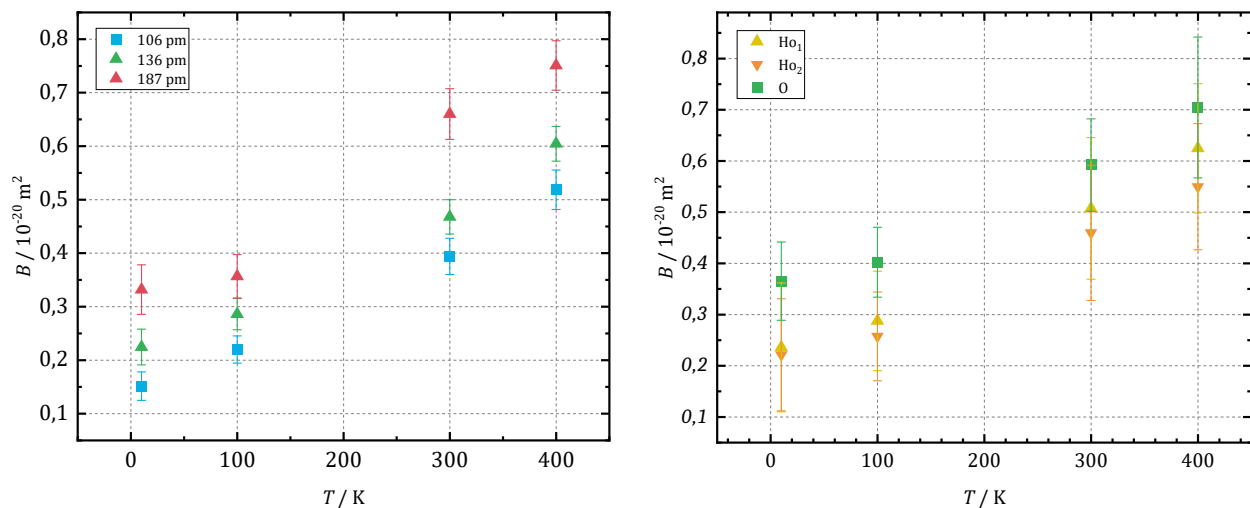


Abbildung 107: Verfeinerte thermische Auslenkungsfaktoren B der kristallografischen Lage Ho_1 bei Nutzung unterschiedlicher Neutronenwellenlängen, aufgetragen gegen die jeweilige Proben temperatur.

Abbildung 108: Verfeinerte thermische Auslenkungsfaktoren B der kristallografischen Lagen Ho_1 , Ho_2 und O in Ho_2O_3 aufgetragen gegen die jeweilige Proben temperatur.

Ein etwas differenzierteres Bild zeigt sich jedoch durch die Auftragung aller Verfeinerungsergebnisse der kohärenten Streulängen gegen jene der Auslenkungsfaktoren, dargestellt am Beispiel des Parameters $B(Ho_1)$ in *Abbildung 109*. Zwar ist auch hier über alle Werte hinweg eine Tendenz zu größeren Streulängenwerten mit größerem Auslenkungsfaktor zu erkennen, jedoch ist dieser Effekt unter Berücksichtigung der Standardunsicherheiten äußerst gering. Eine Betrachtung nach einzelnen Wellenlängen zeigt zudem nur bei der niedrigsten Wellenlänge $\lambda = 106,49(4)$ fm eine leichte systematische Abhängigkeit, jedoch auch nicht signifikant, während die Werte der größeren beiden Wellenlängen keinen erkennbaren Trend zeigen. Hier kommt ein Beitrag zum Gesamteindruck nur dadurch zu Stande, dass die Absolut-Ergebnisse für die mittlere Wellenlänge insgesamt geringer ausfallen. Eine mögliche Erklärung bietet hier der bereits für ^{141}Pr und ^7Li diskutierte Einfluss des Radialkollimators. Sollte die dort naheliegende Vermutung, dass eine lokale Imperfektion des Kollimators vorliegt, zutreffen, würden auch hier die relativen Intensitäten entsprechend erratisch

beeinflusst, was sich sowohl auf die Bestimmung von b_c als auch B auswirken würde und die abweichenden Ergebnisse somit nicht zwangsläufig durch gegenseitige Korrelation bedingt sind.

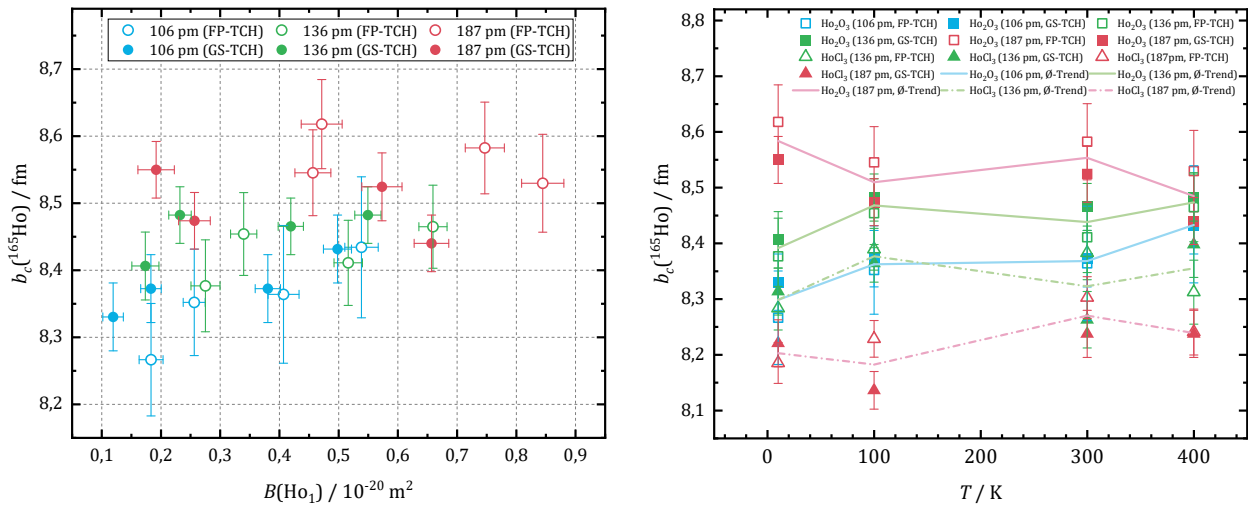


Abbildung 109 (links): Verfeinerte kohärente Streulängen von ^{165}Ho aufgetragen die jeweils verfeinerten thermischen Auslenkungsfaktoren der Lage Ho_1 in der Verbindung Ho_2O_3 .

Abbildung 110 (rechts): Verfeinerte kohärente Streulängen von ^{165}Ho unter Verwendung der Verbindungen Ho_2O_3 und HoCl_3 aufgetragen gegen die jeweilige Probestemperatur. Die Linien geben den Verlauf der Durchschnittswerte für die jeweils verwendeten Neutronenwellenlängen wieder.

Zur weiteren Einordnung kann noch ein Vergleich mit der dritten untersuchten Verbindung HoCl_3 erfolgen. Diese wurde nur bei den höheren Wellenlängen $\lambda = 135,88(4)$ und $186,57(3)$ pm gemessen, da für die weniger flussstarke Wellenlänge $\lambda = 106,49(3)$ keine hinreichend guten Daten zu erwarten waren. Die entsprechenden Verfeinerungsergebnisse sind in *Tabelle 32* aufgelistet.

Tabelle 32: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c für das Nuklid ^{165}Ho unter Verwendung von Holmiumchlorid HoCl_3 als Probestanz bei verschiedenen Probestemperaturen und Neutronenwellenlängen.

$\lambda / \text{pm} \rightarrow$	135,88(4)			186,57(3)			Ø Alle Wellenlängen		
$T / \text{K} \downarrow$	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø	FP-TCH	GS-TCH	Ø
10	8,28(4)	8,31(4)	8,30(6)	8,19(4)	8,22(4)	8,20(6)	8,23(5)	8,27(6)	8,25(6)
100	8,39(4)	8,36(3)	8,38(5)	8,23(3)	8,14(3)	8,18(5)	8,31(5)	8,25(5)	8,28(12)
300	8,38(5)	8,26(5)	8,32(7)	8,30(4)	8,24(4)	8,27(6)	8,34(6)	8,25(7)	8,30(6)
400	8,31(6)	8,40(6)	8,36(8)	8,24(4)	8,24(4)	8,24(6)	8,28(7)	8,32(7)	8,30(8)
Ø	8,34(5)	8,33(6)	8,34(5)	8,24(5)	8,21(5)	8,22(5)	5,29(7)	8,27(8)	8,28(10)

Es zu erkennen, dass die durchschnittlichen Werte je Wellenlänge sich hier umgekehrt verhalten und der Wert für die kleinere Wellenlänge größer ausfällt als für die größere. Insgesamt liegen sie dabei mit einem mittleren Wert von $8,28(10)$ fm etwas unter dem Niveau der Ho_2O_3 -Messreihe und zeigen dabei auch eine leicht höhere Standardabweichung, die vor allem auf die unterschiedlichen Wertebereiche aus den beiden Neutronenwellenlänge und nicht auf eine statistische Streuung aller Werte zurückzuführen

ist. Die geschätzten Standardunsicherheiten der Einzelergebnisse liegen hingegen allgemein auf einem vergleichbaren Niveau.

Am Beispiel des Parameters $B_{33}(\text{Ho})$, der von allen Auslenkungsfaktoren gemäß Analyse am stärksten mit dem Besetzungsfaktor korreliert ist, kann verdeutlicht werden, dass die Größe der Auslenkungsfaktoren in keinem unmittelbaren, systematischen Zusammenhang zu der ermittelten Streulänge liegt (s. *Tabelle 33*).

Tabelle 33: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen $b_c(^{165}\text{Ho})$ und Auslenkungsfaktoren $B_{33}(\text{Ho})$, sowie die ermittelte Korrelation der beiden Parameter für die Verbindung HoCl_3 unter Verwendung von *GSAS-II*.

$\lambda / \text{pm} \rightarrow$	135,88(4)			186,57(3)		
$T / \text{K} \downarrow$	$B_{33}(\text{Ho}) / 10^{-20} \text{ m}^2$	$b_c(^{165}\text{Ho}) / \text{fm}$	Korr. / %	$B_{33}(\text{Ho}) / 10^{-20} \text{ m}^2$	$b_c(^{165}\text{Ho}) / \text{fm}$	Korr. / %
10	0,27(6)	8,31(4)	+37	0,49(8)	8,22(4)	+37
100	1,01(6)	8,36(3)	+38	1,08(8)	8,14(3)	+39
300	2,18(17)	8,26(5)	+42	3,48(14)	8,24(4)	+38
400	3,32(24)	8,40(6)	+38	4,60(18)	8,24(4)	+34
\emptyset	1,70	8,33(6)	+39	2,41	8,21(5)	+37

So ist bei $T = 100 \text{ K}$ die Auslenkung nahezu identisch, während die erhaltenen Streulängen sich signifikant unterscheiden. Auf der anderen Seite sind bei $T = 300 \text{ K}$ die Streulängen sehr ähnlich, während die Auslenkungsfaktoren sich deutlich unterscheiden. Bei $T = 400 \text{ K}$, sowie auch bei 10 K , unterscheiden sich dann beide Werte deutlich, jedoch in umgekehrter Weise zu der erwarteten Korrelation, da eine kleinere Auslenkung einem größeren Besetzungsfaktor auf derselben kristallografischen Lage zugeordnet wird. Dies ist ebenfalls gegensätzlich zu den Beobachtungen bei Ho_2O_3 , wobei auch dort die Messungen bei höheren Wellenlängen und gleicher Temperatur höhere Auslenkungsparameter ergeben.

Abschließend betrachtet zeigt ein Vergleich aller der Verfeinerungsergebnisse für $b_c(^{165}\text{Ho})$ der Verbindungen Ho_2O_3 und HoCl_3 keinen Trend in Bezug auf die Probertemperatur, wie *Abbildung 110* noch einmal verdeutlicht. Auf Grundlage der diskutierten Beobachtungen und Analysen, ist somit davon auszugehen, dass die Variation in den Ergebnissen der Streulängenbestimmung, zumindest im Wesentlichen, eine Folge des verwendeten Radialkollimators ist und nicht durch intrinsische Kopplung mit den simultan verfeinerten Auslenkungsparametern verursacht wird. Der Durchschnitt aller Verfeinerungsergebnisse ergibt einen Wert von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,38(11) \text{ fm}$, der mit einer relativen Unsicherheit von ca. 1,3 % bezogen auf die üblichen Unsicherheiten bei Neutronenpulverdiffraktionsmessungen immer noch verhältnismäßig präzise bestimmt ist und mit dem Wert nach Knopf et al.^[126] von $b_c(^{165}\text{Ho}) = 8,44(3) \text{ fm}$ in Einklang steht.

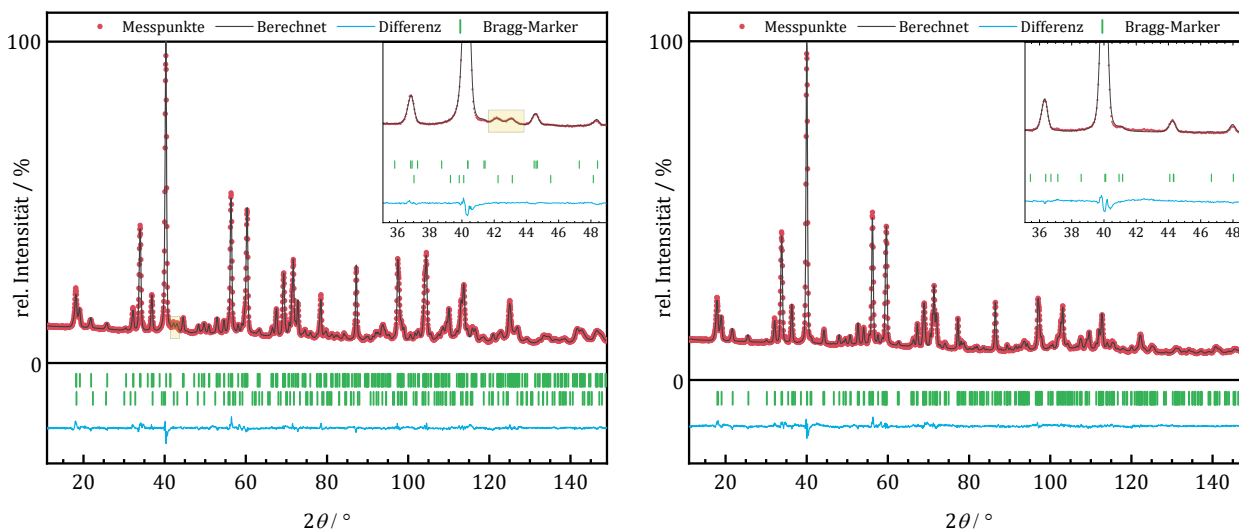


Abbildung 111 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{165}\text{HoCl}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $T = 10\text{ K}$ und $\lambda = 186,57(3)\text{ pm}$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Reflexe der mutmaßlichen, Tieftemperaturphase von HoCl_3 , die sich isotyp zu der bekannten orthorhombischen Hochdruckmodifikation (Raumgruppe $Cmcm$) beschreiben lässt. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker $\text{HoCl}_3 (C_{\frac{2}{m}})$, $\text{HoCl}_3 (Cmcm)$. Phasenanteile: 90,9(6), 9,1(4) %. Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,66$, $R_{wp} = 2,58\%$, $R_F = 1,83\%$, 3,13 %.

Abbildung 112 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{165}\text{Ho}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D20 bei $T = 300\text{ K}$ und $\lambda = 186,57(3)\text{ pm}$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Abwesenheit der zusätzlichen Reflexe bei nach Erwärmung auf 300 K. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker $\text{HoCl}_3 (Ia\bar{3})$. Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,04$, $R_{wp} = 2,29\%$, $R_F = 4,12\%$.

Neben den Untersuchungen zur Streulänge von ^{165}Ho konnte bei den entsprechenden Messungen an HoCl_3 eine mögliche Tieftemperaturmodifikation dieser Verbindung identifiziert werden. Wie ein Vergleich der Diffraktogramme in *Abbildung 111* und *Abbildung 112* zeigt, treten bei $T = 10\text{ K}$ und 300 K zusätzliche Reflexe auf, die bei einer Temperatur von 300 K nicht vorliegen. Die Verwendung der bekannten Hochdruckmodifikation^[133] von HoCl_3 im PuBr_3 -Typ mit der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ als Strukturmodell führt dabei zu einer sehr guten Anpassung der entsprechenden Reflexe und ergibt einen Phasenanteil von ca. 9 %. Bei der nächst höheren Proben temperatur von $T = 100\text{ K}$ ist die Phase dabei ebenfalls schon mit einem Anteil von ca. 3 % zu beobachten, so dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich um eine isotype Tieftemperaturmodifikation handelt und nicht etwa um ein magnetisches Ordnungsphänomen, für das eine definierte Curie- oder Néel- Temperatur zu erwarten wäre.

Auch wenn so eine gute Beschreibung der entsprechenden Reflexe und eine allgemein gute Profilbeschreibung erreicht wurde, ist die Datengrundlage nicht ausreichend, um verlässliche Strukturdaten für diese vermutlich neue Modifikation im Rahmen dieser Arbeit zu präsentieren. Es ist daher zu empfehlen, weitere, dedizierte Tieftemperaturmessungen ggf. auch mit Röntgenmethoden zur weiteren Charakterisierung durchzuführen.

5.2.9 Ytterbium

Ytterbium besitzt mit ^{168}Yb , ^{170}Yb , ^{171}Yb , ^{172}Yb , ^{173}Yb , ^{174}Yb und ^{176}Yb insgesamt sieben natürlich vorkommende Isotope, deren Streulängen, mit Ausnahme derer von ^{168}Yb ³¹, durch Koester und Knopf^[59] zu den in *Tabelle 37* gegebenen Werten bestimmt wurden. Da diese Werte alle mit Unsicherheiten im Bereich um 1 % angegeben sind und auch sonst keine Hinweise auf ein Unstimmigkeiten vorliegen, wurde Ytterbium im Rahmen dieser Arbeit zunächst nicht systematisch untersucht; jedoch bestand gegen Ende des Projektes, analog zu der in *Abschnitt 5.2.2* erwähnten ^{26}MgO -Probe, kurzfristig die Möglichkeit, zwei angereicherte Proben von Ytterbiumoxid am D4 bei $\lambda = 49,77(4)$ pm zu untersuchen.

Tabelle 34: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. *Abschnitt 4.3*) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{170}\text{Yb}_2\text{O}_3$ und $^{174}\text{Yb}_2\text{O}_3$ -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Yb}$ gemäß IUPAC^[70]. In der letzten Zeile sind die zuvor durch Koester et al.^[59] bestimmten kohärenten Streulängen der Ytterbiumisotope aufgelistet.

Probe ↓	Anreicherung / %						
	^{168}Yb	^{170}Yb	^{171}Yb	^{172}Yb	^{173}Yb	^{174}Yb	^{176}Yb
$^{170}\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,0196(2)	<u>70,50(41)</u>	18,07(38)	6,04(81)	1,97(1)	2,71(2)	0,69(1)
$^{174}\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,0011(1)	0,0215(4)	0,075(1)	0,188(2)	0,542(3)	<u>98,55(1)</u>	0,62(1)
$^{\text{nat}}\text{Yb}_{\text{IUPAC}}$	0,123(3)	0,2983(39)	14,09(14)	21,69(13)	16,103(63)	32,025(80)	12,995(83)
<i>Lit. b_c($^{\text{iso}}\text{Yb}$):</i>	–	6,8(1) fm	9,7(1) fm	9,5(1) fm	9,56(10) fm	19,2(1) fm	8,7(1) fm

Im Gegensatz zu der erwähnten ^{26}Mg -Probe erwiesen sich die beiden Proben von $^{170}\text{Yb}_2\text{O}_3$ und $^{174}\text{Yb}_2\text{O}_3$ als frei von störenden Nebenphasen, wie z. B. Hydroxiden oder Carbonaten und führten zu Diffraktogrammen hoher Qualität, wie *Abbildung 113* und *Abbildung 114* verdeutlichen. Der kubische Bixbyit-Typ (Raumgruppe $Ia\bar{3}$) des Yb_2O_3 , der zuvor auch für die Untersuchungen an ^{165}Ho verwendet wurde, zeigte sich zudem als geeignet und führte zu stabilen und entsprechend aussagekräftigen Verfeinerungen der Besetzungsfaktoren bzw. Streulängen mit niedrigen Standardunsicherheiten. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 35* dargestellt und ergeben im Mittel für beide verwendeten Verfeinerungsprogramme Werte von $b_c(^{170}\text{Yb}) = 4,83(3)$ fm und $b_c(^{174}\text{Yb}) = 22,02(14)$.

Tabelle 35: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c von ^{170}Yb und ^{174}Yb auf Grundlage von Messungen an angereichertem kubischem Ytterbiumoxid Yb_2O_3 bei $\lambda = 49,77(4)$ pm. Zur Berechnung der Werte wurde die durch Koester et al.^[59] bestimmten Streulängen der in dieser Arbeit nicht gemessenen Isotope verwendet.

D4, $\lambda = 49,77(4)$ pm	$b_c(^{170}\text{Yb})$ / fm	$b_c(^{174}\text{Yb})$ / fm
FP-TCH	4,72(2)	22,06(10)
GS-TCH	4,78(2)	21,98(10)
Ø	<u>4,83(3)</u>	<u>22,02(14)</u>

³¹ Das Nuklid ^{168}Yb besitzt eine Absorptionsresonanz im thermischen Neutronenbereich und zeigt daher anomales Streuverhalten (vgl. Lynn et al.^[120]), es kommt in Ytterbium natürlicher Zusammensetzung jedoch nur mit einem Anteil von etwa 0,12 % vor und ist in den hier untersuchten angereicherten $^{\text{iso}}\text{Yb}$ in guter Näherung gar nicht enthalten (s. *Tabelle 37*). Es ist daher ohne praktische Bedeutung für die hier diskutierte Streulängenbestimmung.

Überraschenderweise weichen die erhaltenen Werte in beiden Fällen signifikant von den zuvor durch Koester et al.^[59] bestimmten Werten von $b_c(^{170}\text{Yb}) = 6,81(1)$ fm und $b_c(^{174}\text{Yb}) = 19,2(1)$ ab, und zwar um etwa 40 bzw. 5 %. Ein Grund für die Diskrepanz könnte der Anreicherungsgrad der Proben und damit die Signifikanz einer Messung für die Bestimmung der Streulänge eines einzelnen Isotops sein. Der Gehalt an ^{174}Yb ist bei der hier verwendeten ^{174}Yb -Probe mit 98,55(1) % sehr hoch und die angegebene Streulänge entsprechend kaum abhängig von der Bestimmungsgenauigkeit der übrigen Ytterbiumisotope. In der genannten Arbeit von Koester et al. wurde hingegen kein angereichertes ^{174}Yb verwendet, sondern $^{\text{nat}}\text{Yb}$, und auch das dort verwendete ^{170}Yb war mit 62,9 %^[59] von geringerer Anreicherung, als das in dieser Arbeit untersuchte $^{170}\text{Yb}_2\text{O}_3$ mit 70,5(41) % ^{170}Yb . Die erhaltenen Werte sind somit vergleichsweise stark mit den Ergebnissen der übrigen $^{\text{iso}}\text{Yb}$ -Streulängenmessungen korreliert und es ist davon auszugehen, dass auch die Streulängen der übrigen Yb-Isotope korrigiert werden müssen, wenn die in dieser Arbeit vorgestellten Neubestimmungen von $b_c(^{170}\text{Yb})$ und $b_c(^{174}\text{Yb})$ zutreffend sind.

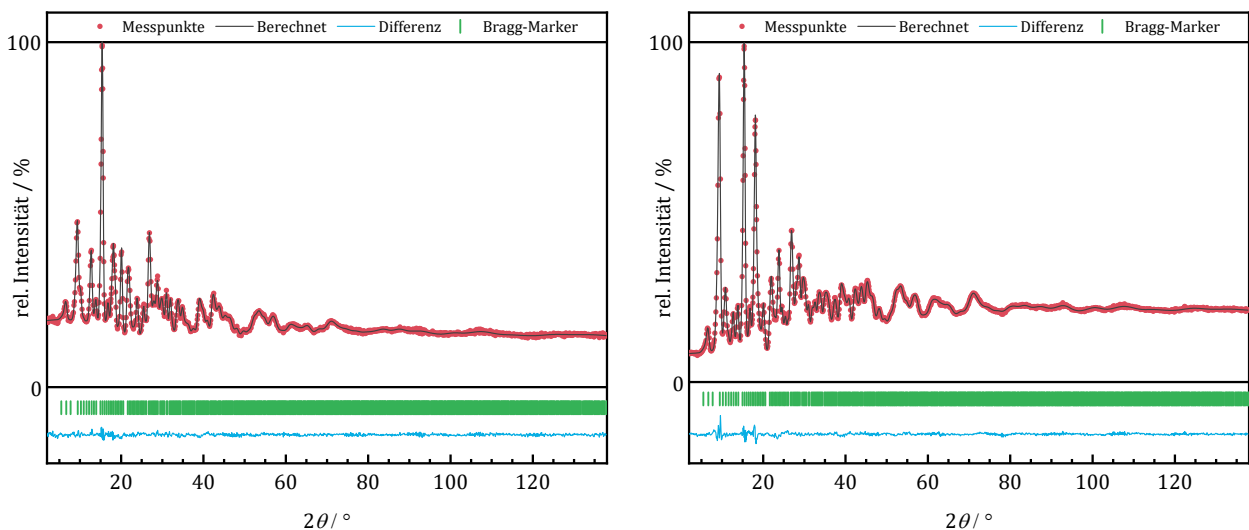


Abbildung 113 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{170}\text{Yb}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Yb_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,73$, $R_{wp} = 1,61$ %, $R_F = 0,598$ %.

Abbildung 114 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{174}\text{Yb}_2\text{O}_3$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 49,77(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Yb_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 4,04$, $R_{wp} = 1,51$ %, $R_F = 0,498$ %.

Lynn et al.^[120] geben in Ihrer Publikation über resonante Streulängen der Lanthanoide auch eine Energieabhängigkeit der Streulänge von ^{174}Yb an, die jedoch sehr gering ist und von etwa 19,2 fm bei $E_{\text{kin}}(n) = 50$ meV bis 18,9 fm bei 550 meV reicht, also nicht ausreicht, um die Differenz von etwa 2 fm zwischen den hier vorgestellten Ergebnissen und dem nach Koester et al. zu erklären, zumal die dortigen Messungen bei lediglich $E_{\text{kin}}(n) = 0,57$ meV durchgeführt wurden und somit eher eine höhere Streulänge zu erwarten wäre. Lynn et al.^[120] diskutieren bei ihren Ausführungen zu den energieabhängigen Werten ebenfalls die Möglichkeit einer höheren Grundstreuung von ^{174}Yb , wie sie sich hier zu bestätigen scheint.

Um sowohl die neu bestimmten kohärenten Streulängen als auch eine mögliche Energieabhängigkeit experimentell zu evaluieren, ist eine systematische Messreihe aller natürlichen Ytterbiumisotope unter Verwendung verschiedener Wellenlängen und Instrumente, wie sie z. B. für Neodym im Rahmen dieser Arbeit (s. *Abschnitt 5.2.5*) durchgeführt wurde, erforderlich.

5.2.10 Tellur

Tellur besteht aus insgesamt acht natürlich vorkommenden Isotopen, von denen im Rahmen dieser Arbeit nur das Isotop ^{123}Te untersucht wurde. Es ist mit einem Anteil an $^{\text{nat}}\text{Te}$ von etwa 0,89(3) %^[70] vergleichsweise selten und seine kohärente Streulänge wurde durch Koester et al. zu $b_c(^{123}\text{Te}) -0,05(25) + 0,100(4)\text{ i fm}$ bestimmt^[134]. ^{123}Te ist damit mutmaßlich das Nuklid mit dem kleinsten kohärenten Streuvermögen aller natürlich vorkommenden Nuklide.

Die in dieser Arbeit untersuchte ^{123}Te -Probe wurde aus einer für ein vergangenes Experiment hergestellten, angereicherten Tellursäurelösung unbekanntes Gehaltes zurückgewonnen (s. Abschnitt 3.6) und besteht aus kristallinem $^{123}\text{TeO}_2$ (Raumgruppe: $P4_12_12$). Der Gehalt dieser Probe an ^{123}Te ist mit 99,85 %³² sehr hoch, jedoch konnten insgesamt nur ca. 16 mg $^{123}\text{TeO}_2$, also etwa 0,10 mmol des Nuklids, zurückgewonnen werden, was selbst bei intensitätsstarken Diffraktometern, wie dem D4 am ILL und Messzeiten von 10 – 20 h zu rausch- bzw. untergrunddominierten Diffraktogrammen führt und keine Bestimmung erlaubt, die den in diesem Projekt angestrebten Qualitätskriterien entspricht. Dennoch konnten unter der Einschränkung, dass nur ein Polynom sechsten Grades verwendet wird und die thermischen Auslenkungsfaktoren von Te und O nicht unabhängig verfeinert werden, stabile Verfeinerungen auf Basis der in *Abbildung 115* sowie *Abbildung 116* gezeigten Diffraktogramme erreicht werden.

Tabelle 36: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b'_c für das Nuklid ^{123}Te unter Verwendung von Tellurdioxid TeO_2 als Probensubstanz. Die Ergebnisse sind gemäß dem Gehalt von ^{122}Te (0,15 %) mit $b_c(^{122}\text{Te}) = 3,8(2)\text{ fm}$ ^[134] korrigiert. Der Imaginärteil $b''_c = -0,100(4)\text{ fm}$ ^[134] konnte nur bei den Auswertungen der D4-Daten mit FullProf berücksichtigt werden, die entsprechenden Ergebnisse sind mit (*) markiert und unterscheiden sich nicht signifikant.

Instrument λ / pm	$b'_c(^{123}\text{Te}) / \text{fm}$		
	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH
D4 69,76(1)	-0,08(6) -0,11(4)*	-0,12(6) -0,10(5)*	-0,21(9)
Wombat 154,20(7)	-0,09(15)	-0,05(15)	-0,01(30)
\emptyset	<u>-0,09(7)</u>		

Die verfeinerten Werte der Streulängen sind in *Tabelle 36* aufgelistet und ergeben im Mittel einen Wert von $b'_c(^{123}\text{Te}) = -0,09(7)\text{ fm}$, der trotz der geringen Datenqualität und der gemachten parametrischen Einschränkungen erstaunlich gut zu dem durch Koester et al. bestimmten Wert von $-0,05(25)\text{ fm}$ passt. Es ist jedoch anzunehmen, dass die hier erhaltene geringere Unsicherheit von $\pm 0,07\text{ fm}$ zu niedrig eingeschätzt ist. Weiterhin ist anzumerken, dass der Imaginärteil von $b''_c(^{123}\text{Te}) = -0,100(4)\text{ fm}$ ^[134] nur bei den Verfeinerungen mit *FullProf* unter Verwendung der D4-Daten berücksichtigt werden konnte, da in dem Programm *GSAS-II*, in dem Streulängen nicht manuell beliebig eingegeben werden können, keine Daten für ^{123}Te verfügbar sind und der Einsatz unter Verwendung der *Wombat*-Daten nicht mehr zu

³² Aufgrund der kleinen Probenmenge wurde die Isotopen-Zusammensetzung im Gegensatz zu den übrigen Proben dieser Arbeit nicht neu bestimmt, sondern aus Angaben des Vorbesitzers der angereicherten Probe übernommen. Der Restgehalt von 0,15 % besteht demnach aus ^{122}Te .

reprozierbaren Ergebnissen führt. Eine Berücksichtigung scheint jedoch auf Basis der verfügbaren Daten ohnehin nicht signifikant zu sein.

Letztendlich bieten die durchgeführten Messungen eher eine Abschätzung von $b_c(^{123}\text{Te})$ als eine echte Bestimmung, bestätigen allerdings dennoch Vorzeichen und Größenordnung des zuvor ermittelten Wertes von Koester et al.^[134].

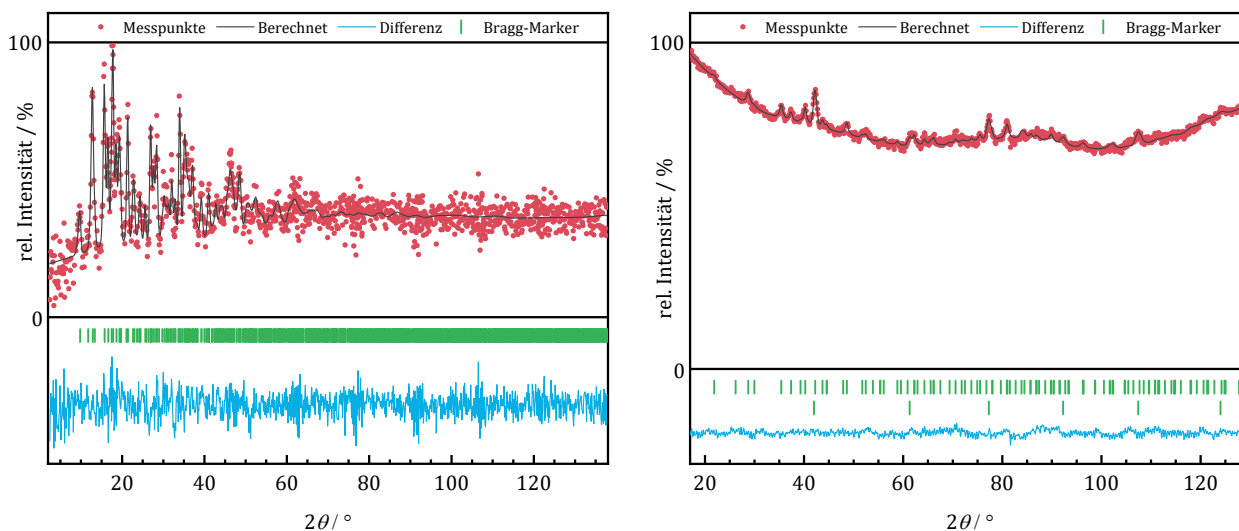


Abbildung 115 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{123}\text{TeO}_2$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Aufgrund der geringen Datenqualität wurde bei dieser Verfeinerung nur ein Polynom sechsten Grades zur Beschreibung des Untergrundes verwendet und die thermischen Auslenkungsfaktoren der beiden Lagen konnten nicht unabhängig verfeinert werden. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker TeO_2 ($P4_12_12$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,17$, $R_{wp} = 9,94$ %, $R_F = 9,91$ %.

Abbildung 116 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{123}\text{TeO}_2$ -Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm. Der Abzug des gemessenen Untergrundes (leerer Probenzylinder) führte nicht zu stabilen Verfeinerungen, daher wurde darauf verzichtet und stattdessen Vanadium als Phase berücksichtigt. Ähnlich wie bei der D4-Messung ist jedoch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis äußerst gering. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker Yb_2O_3 ($P4_12_12$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 11,7$, $R_{wp} = 1,18$ %, $R_F = 15,7$ %.

5.2.11 Thallium

Thallium gehört mit seinen beiden natürlich vorkommenden Isotopen ^{203}Tl und ^{205}Tl wie auch die schon vorgestellten Elemente Lithium und Europium zu jenen Elementen, die sich aus nur zwei Nukliden zusammensetzen. Ihr Verhältnis liegt mit etwa 3 : 7 zwischen jenem von ^6Li zu ^7Li mit etwa 1 : 9 und ^{151}Eu zu ^{153}Eu mit etwa 1 : 1. Wie aus Tabelle 37 ersichtlich wird entspricht dabei das hier untersuchte $^{\text{nat}}\text{Tl}$ sehr gut den durchschnittlichen Erwartungen und die verwendeten ^{203}Tl - und ^{205}Tl -Proben sind mit ca. 97,5 bzw. 99,7 % sehr hoch angereichert, so dass weitgehend unabhängige Bestimmungen der kohärenten Streulängen der beiden Isotope möglich sein sollten.

Tabelle 37: Mittels ICP-MS bestimmte Isotopenzusammensetzungen (s. Abschnitt 4.3) der für die Streulängenbestimmung verwendeten $^{\text{iso}}\text{Tl}$ -Proben und die typische Zusammensetzung von $^{\text{nat}}\text{Tl}$ gemäß IUPAC [70]. $^{203}\text{TlCl}$ wurde aus dem verwendeten $^{203}\text{TlBr}$ hergestellt und nach der Präparation nicht erneut auf seine isotopische Zusammensetzung untersucht. Es wird dieselbe untenstehende Zusammensetzung angenommen.

Probe ↓	Anreicherung / %	
	^{203}Tl	^{205}Tl
$^{203}\text{TlBr}$	97,48(1)	2,52(1)
$^{205}\text{TlBr}$	0,29(1)	99,71(1)
$^{\text{nat}}\text{TlBr}$	29,34(22)	70,66(22)
$^{\text{nat}}\text{Tl}_{\text{IUPAC}}$	29,44 – 29,59	70,41 – 70,56

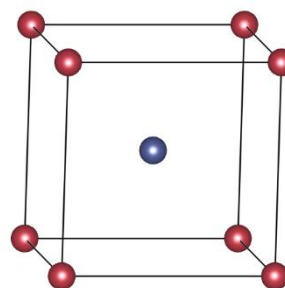


Abbildung 117: Darstellung des CsCl-Typs mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Strukturtyp von TlBr und TlCl . Es sind die zwei Atomlagen mit den Koordinaten $x, y, z = 0, 0, 0$ (rot) und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (violett) besetzt. Die Zuordnung der Elemente Tl und Br/Cl auf die Lagen ist dabei beliebig (kommutativer Strukturtyp).

Ein Blick in die Streulängensammlung nach Koester et al.^[19] aus dem Jahr 1991 zeigt, dass die kohärente Streulänge von Thallium natürlicher Isotopenzusammensetzung bereits mehrfach und mit verschiedenen Methoden in guter Übereinstimmung bestimmt wurde, der mit $b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}) = 8,776(5)$ fm genaueste Wert stammt hierbei von Reiner et al.^[42] aus dem Jahr 1990 und wurde mittels Schwerkraftrefraktometrie bestimmt. Anders sieht es hingegen im Fall der kohärenten Streulängen der beiden Tl-Isotope aus. Hier existieren jeweils nur zwei Angaben, von S. F. Mughabghab aus dem Jahr 1984^[119] und Knopf et al. aus dem Jahr 1995^[111], die sich mit $b_c(^{203}\text{Tl}) = 6,99(16)$ und $b_c(^{205}\text{Tl}) = 9,52(7)$ fm bzw. $b_c(^{203}\text{Tl}) = 8,51(8)$ und $b_c(^{205}\text{Tl}) = 8,87(7)$ fm deutlich unterscheiden, so dass eine zusätzliche Neubestimmung im Rahmen dieser Arbeit als hilfreich erschien.

Für diese Untersuchungen wurden die zur Verfügung stehenden angereicherten Proben von $^{\text{iso}}\text{Tl}_2\text{O}_3$, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, in $^{\text{iso}}\text{TlBr}$ überführt und wie üblich bei verschiedenen Neutronenwellenlänge auf verschiedenen Instrumenten untersucht. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in

Tabelle 38 gegeben und in Abbildung 118 graphisch in Abhängigkeit von der verwendeten Neutronenwellenlänge dargestellt.

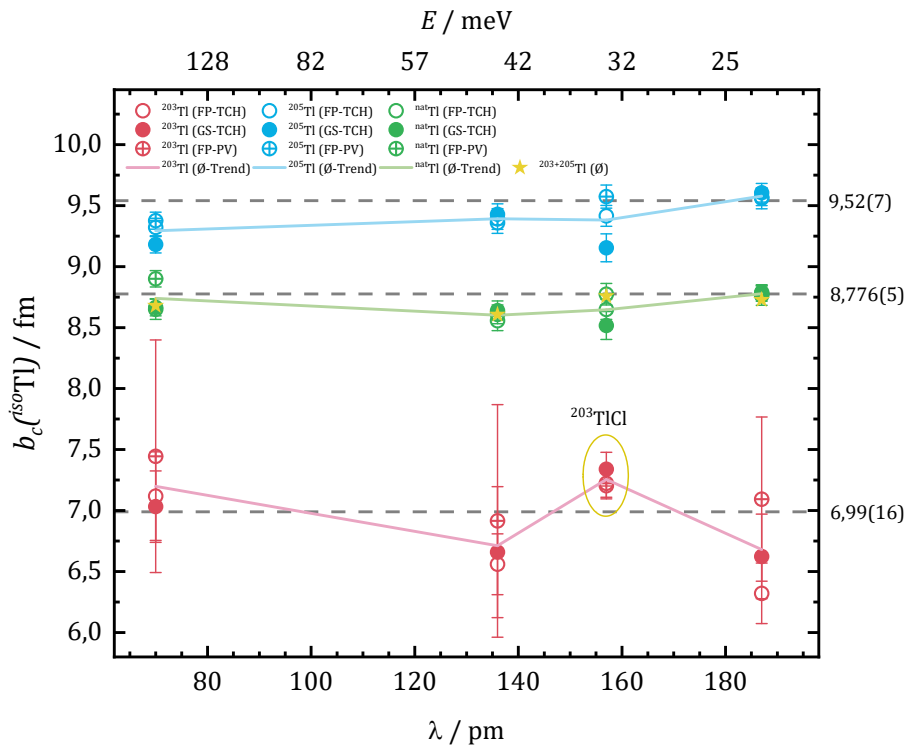


Abbildung 118: Auftragung der verfeinerten kohärenten Streulängen b_c für ^{203}Tl (rot), ^{205}Tl (blau) und $^{\text{nat}}\text{Tl}$ (grün) gegen die bei den jeweiligen Messungen genutzte Neutronenwellenlänge. Die durchgezogenen Linien geben dabei den Verlauf der Mittelwerte aus FP-PV, FP-TCH und GS-TCH an, gelbe Sterne symbolisieren den Wert für $^{\text{nat}}\text{Tl}_{\text{calc}}$, der aus den Ergebnissen für ^{203}Tl und ^{205}Tl berechnet wurde und die grau gestrichelten Linien zeigen die Werte für $^{\text{nat}}\text{Tl}$ nach Reiner et al.^[42] und für die Isotope nach Mughabghab^[119], wie sie z. B. auch bei Sears^[18] tabelliert sind. Die Werte nach Knopf et al.^[111] wurden zu besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, da sie sehr nah an dem $^{\text{nat}}\text{Tl}$ -Wert liegen.

Tabelle 38: Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c von ^{203}Tl , ^{205}Tl und $^{\text{nat}}\text{Tl}$ auf Grundlage von Thallium(I)-bromid TlBr , dass bei verschiedenen Neutronenwellenlängen gemessen wurde. (*) Bei $\lambda = 154,20(7)$ pm wurde $^{203}\text{TlCl}$ gemessen.

E / meV	λ / pm	$b_c(^{203}\text{Tl}) / \text{fm}$				$b_c(^{205}\text{Tl}) / \text{fm}$			
		FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
168,10(5)	69,76(1)	7,44(95)	7,12(36)	7,03(29)	7,20(22)	9,38(7)	9,32(7)	9,18(7)	9,29(10)
44,30(5)	135,88(4)	6,91(95)	6,56(25)	6,66(59)	6,71(18)	9,39(9)	9,36(9)	9,43(9)	9,39(4)
34,40(6)	154,20(7)	7,22(11)*	7,20(11)*	7,34(14)*	7,25(7)*	9,57(9)	9,42(9)	9,15(11)	9,38(21)
23,50(2)	186,57(3)	7,09(67)	6,32(25)	6,62(35)	6,68(39)	9,57(7)	9,56(9)	9,61(8)	9,58(2)
\emptyset		7,17(22)	6,80(43)	6,91(34)	<u>6,96(35)</u>	9,48(11)	9,41(11)	9,34(21)	<u>9,41(15)</u>

$b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}) / \text{fm}$				$b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}_{\text{calc}}) / \text{fm}$			
FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset	FP-PV	FP-TCH	GS-TCH	\emptyset
8,90(7)	8,65(8)	8,67(7)	8,74(14)	8,81(13)	8,67(15)	8,55(13)	8,68(13)
8,61(8)	8,56(8)	8,64(8)	8,60(4)	8,66(33)	8,54(13)	8,62(21)	8,61(6)
8,77(9)	8,65(8)	8,52(11)	8,65(13)	8,88(8)	8,77(8)	8,62(10)	8,76(13)
8,78(6)	8,76(8)	8,79(6)	8,78(1)	8,84(24)	8,61(13)	8,73(15)	8,73(12)
8,76(12)	8,65(9)	8,65(11)	<u>8,69(11)</u>	8,80(10)	8,65(10)	8,63(7)	<u>8,69(11)</u>

Bereits beim ersten Betrachten der Ergebnisse fallen die hohe Standardunsicherheiten von mehreren Prozent des Wertes bei ^{203}Tl , im Vergleich zu jenen von ^{205}Tl und $^{\text{nat}}\text{Tl}$ auf, die im üblichen Bereich von $\sim 1\%$ liegen. Dies ist erneut auf die ähnlichen Streulängen von Referenz- und Untersuchungskern und die daraus resultierende Korrelation des Skalenfaktors mit dem Besetzungsfaktor bei einfachen Strukturen zurückzuführen.

Die Problematik wurde bei dieser Probe Verlauf des Projektes erstmals entdeckt und konnte später für Kerne wie $^{\text{nat}}\text{Nd}$, ^{150}Sm oder ^{165}Ho durch die (zusätzliche) Verwendung komplexerer Strukturen umgangen werden. Für ^{203}Tl wurde jedoch ein anderer Ansatz gewählt und der Referenzkern unter Beibehaltung des Strukturtyps ausgetauscht, indem das vorhandene $^{203}\text{TlBr}$, wie in *Abschnitt 3.5* beschrieben, in $^{203}\text{TlCl}$ umgewandelt wurde, welches dann bei einer späteren Messung auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm untersucht werden konnte. Gemäß den Erwartungen zeigen die entsprechenden Verfeinerungsergebnisse nun deutlich geringere Standardunsicherheiten, wenngleich diese aufgrund der durch die Umwandlung kleineren verfügbaren Probenmenge und der schwächeren Primärintensität im Vergleich zu den anderen beiden Instrumenten noch etwas höher liegen als bei anderen Messungen.

Bereits diese qualitative Betrachtung zeigt deutlich, dass die von Knopf. et al.^[111] vorgeschlagene Streulänge von $b_c(^{203}\text{Tl}) = 8,51(8)$ nicht zutreffend sein kann, da die Streulänge von Brom $b_c(^{\text{nat}}\text{Br}) = 6,79(2)^{[49]}$ fm sich von diesem Wert um etwa 20 % unterscheidet, während jene von Chlor sich mit $b_c(^{\text{nat}}\text{Cl}) = 9,5792(8)$ fm^[49] nur um 12 % unterscheidet. Außerdem liegt dieser Wert nahe an jenem von $^{\text{nat}}\text{Tl}$, dessen Probe keine entsprechenden Effekte zeigte. Eine Betrachtung der Verfeinerungsergebnisse bestätigt dies auch quantitativ und ergibt einen Wert von $b_c(^{203}\text{Tl}) = 6,96(35)$ fm bei Berücksichtigung aller Ergebnisse und einen Wert von 7,25(7) fm, wenn nur die präziseren $^{203}\text{TlCl}$ -Messungen einbezogen werden. Für das Isotop ^{205}Tl und $^{\text{nat}}\text{Tl}$ ergeben sich entsprechend mittlere Werte von $b_c(^{205}\text{Tl}) = 9,41(15)$ fm und $b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}) = 8,69(11)$ fm, so dass die älteren Werte nach Mughabghab^[119], die auch in der vielfach verwendeten Tabelle von Sears^[18] aus dem Jahr 1992 enthalten sind, basierend auf den hier durchgeführten Untersuchungen als zutreffender angesehen werden müssen.

Der aus der natürlichen Zusammensetzung und den erhaltenen Streulängen für ^{203}Tl und ^{205}Tl berechnete Wert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}_{\text{calc.}}) = 8,69(11)$ fm stimmt genau mit dem verfeinerten Wert überein, der etwas geringer als der eingangs genannte Referenzwert von $b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}) = 8,776(5)$ fm ausfällt, jedoch im Rahmen der Unsicherheit liegt. Unter Verwendung des etwas höheren Wertes $b_c(^{203}\text{Tl}) = 7,25(7)$ fm aus den präziseren $^{203}\text{TlCl}$ -Bestimmungen ergibt sich ein berechneter Wert $b_c(^{\text{nat}}\text{Tl}_{\text{calc.}}) = 8,78(11)$, der wiederum sehr gut mit dem bekannten Wert von $^{\text{nat}}\text{Tl}$ übereinstimmt.

Eine nähere Betrachtung der Werte für ^{205}Tl und auch $^{\text{nat}}\text{Tl}$ zeigt, dass deren Bestimmungsgenauigkeit im Vergleich zu anderen einfachen Strukturen wie LiF oder MgO geringer ausfällt. Zwar liegen die Standardunsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse weitgehend bei einem Prozent des Wertes, jedoch ist dieser Wert hier zum einen eher die obere als die untere Grenze und zum anderen ist die tatsächliche Streuung der Werte in beiden Fällen noch einmal größer.

Aufgrund der für TlBr bekannten Ionenleitfähigkeitseigenschaften^{[135]; [136]} lohnt sich ein Blick auf die thermischen Auslenkungsfaktoren, in denen ein entsprechendes Verhalten im Zuge der Verfeinerungen Ausdruck findet. Ihre verfeinerten Werte sind in *Tabelle 39* aufgelistet, wobei die Ergebnisse der drei verwendeten Verfeinerungsmodi zur besseren Übersichtlichkeit bereits gemittelt wurden.

Tabelle 39: Verfeinerte thermische Auslenkungsfaktoren B von Thallium und Brom in der Verbindung $^{iso}\text{TlBr}$ bei verschiedenen Neutronenwellenlängen. (*) Bei $\lambda = 154,20(7)$ pm wurde $^{203}\text{TlCl}$ gemessen, womit es sich um den B -Faktor von Cl handelt.

E / meV	λ / pm	$^{203}\text{TlBr}$		$^{205}\text{TlBr}$		$^{nat}\text{TlBr}$		\emptyset	
		$B / 10^{-20} \text{ m}^2$		$B / 10^{-20} \text{ m}^2$		$B / 10^{-20} \text{ m}^2$		$B(^{iso}\text{Tl})$	$B(^{nat}\text{Br})$
		$B(^{iso}\text{Tl})$	$B(^{nat}\text{Br})$	$B(^{iso}\text{Tl})$	$B(^{nat}\text{Br})$	$B(^{iso}\text{Tl})$	$B(^{nat}\text{Br})$	$B(^{iso}\text{Tl})$	$B(^{nat}\text{Br})$
168,10(5)	69,76(1)	3,2(2)	1,8(1)	2,8(2)	2,2(1)	3,1(2)	2,1(2)	3,0(3)	2,0(2)
44,30(5)	135,88(4)	2,9(3)	2,7(3)	3,2(1)	2,2(1)	3,1(1)	2,3(1)	3,0(2)	2,4(3)
34,40(6)	154,20(7)	3,0(1)	1,9(2)*	2,8(4)	1,9(1)	2,8(3)	1,9(1)	2,9(3)	1,9(1)
23,50(2)	186,57(3)	2,8(4)	2,8(5)	3,4(1)	2,2(1)	3,2(1)	2,1(1)	3,1(3)	2,3(4)
\emptyset		3,0(3)	2,3(5)	3,0(3)	2,1(1)	3,0(2)	2,1(2)	<u>3,0(3)</u>	<u>2,2(3)</u>

Die erhaltenen Auslenkungen erweisen sich im Vergleich zu anderen binären Verbindungen mit leichteren Kernen wie LiF (vgl. Abschnitt 5.2.1) tatsächlich als vergleichsweise hoch, wobei ein direkter Vergleich mit anderen chemischen Verbindungen aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und -stärken oft nur beschränkte Aussagekraft hat. Auffälliger ist hier jedoch, dass die im Vergleich zu ^{nat}Br deutlich schwereren Tl-Kerne stärker ausgelegt sind, wobei sowohl Verhältnis der Auslenkung als auch ihre absolute Größe für alle drei TlBr-Proben weitgehend einheitlich ausfallen.

Um zu überprüfen, ob es dennoch einen systematischen Einfluss auf die Verfeinerungsergebnisse der kohärenten Streulängen gibt, wurden diese gegen die jeweils verfeinerten Auslenkungsfaktoren aufgetragen, wobei jedoch weder eine Abhängigkeit von den B -Faktoren der Tl-Lagen noch von denen der Br-Lagen zu Tage tritt, wie aus *Abbildung 119* ersichtlich wird.

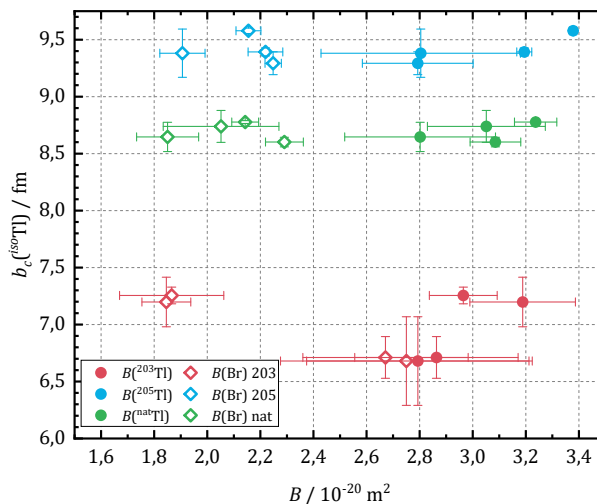


Abbildung 119 Verfeinerte kohärente Neutronenstreulängen b_c von ^{203}Tl , ^{205}Tl und ^{nat}Tl aufgetragen gegen die jeweils verfeinerten thermischen Auslenkungsfaktoren B von Thallium und Brom.

Leicht signifikant unterschiedliche Streulängenwerte finden sich zudem sowohl unter Ergebnissen verschiedener Verfeinerungsmodi am selben Datensatz, als auch zwischen den Datensätzen verschiedener Wellenlängen, so dass die eigentliche Quelle der erhöhten Streuung nicht klar zu identifizieren ist und diese bis auf Weiteres als statisch behandelt werden muss.

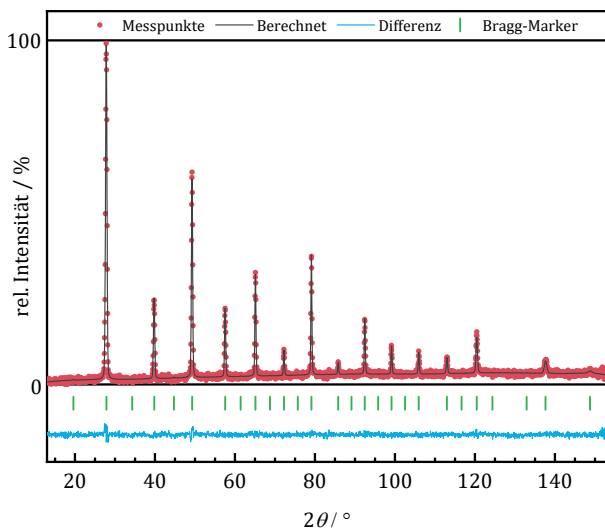


Abbildung 120 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{203}\text{TlBr}$ -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 135,88(4)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker TlBr ($Pm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,34$, $R_{wp} = 10,3$ %, $R_F = 9,61$ %.

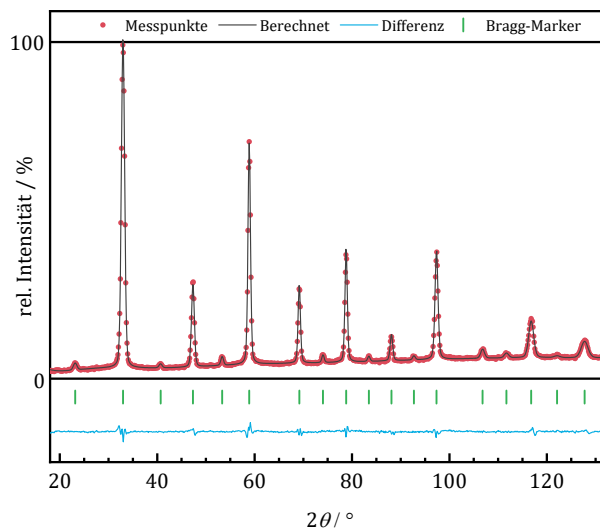


Abbildung 121 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{203}\text{TlBr}$ -Probe, gemessen auf Wombat bei $\lambda = 154,20(7)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker TlCl ($Pm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 2,78$, $R_{wp} = 3,48$ %, $R_F = 2,02$ %.

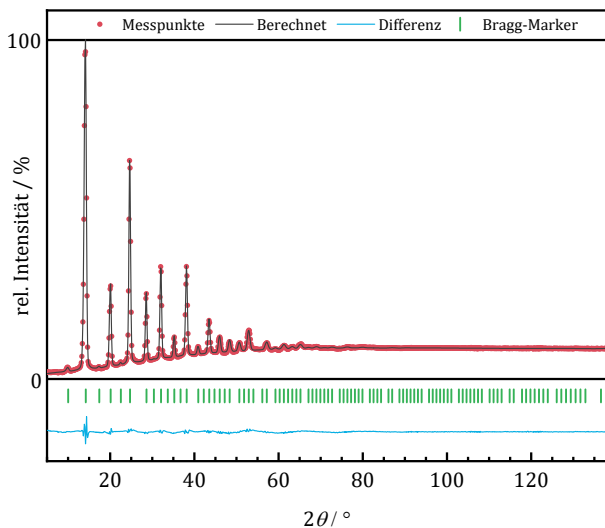


Abbildung 122 (links): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{\text{nat}}\text{TlBr}$ -Probe, gemessen auf D4 bei $\lambda = 69,76(1)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker TlBr ($Pm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 17,8$, $R_{wp} = 2,18$ %, $R_F = 17,6$ %.

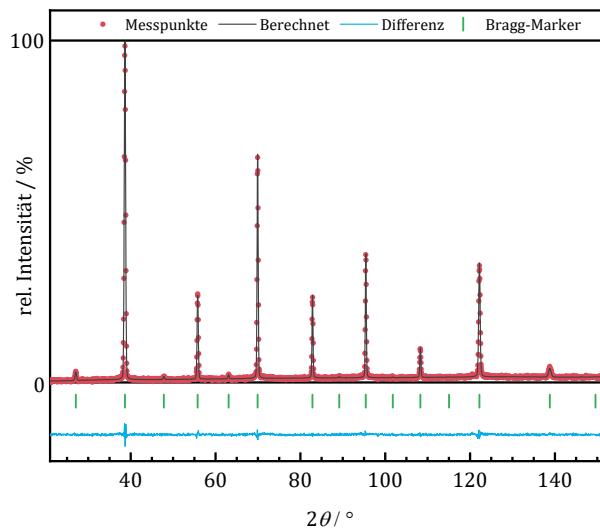


Abbildung 123 (rechts): Neutronenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Analyse (FP-TCH) einer $^{205}\text{TlBr}$ -Probe, gemessen auf D20 bei $\lambda = 186,57(3)$ pm. Experimentelle Werte (rot), Berechnung auf Basis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz), Differenz (blau) und Bragg-Marker TlBr ($Pm\bar{3}m$). Gütefaktoren: $\chi^2 = 1,38$, $R_{wp} = 8,06$ %, $R_F = 4,64$ %.

Die *Abbildung 120 - 123* zeigen beispielhaft Diffraktogramme mit Rietveld-Analysen der Proben $^{203}\text{TlBr}$, $^{203}\text{TlCl}$, $^{\text{nat}}\text{TlBr}$ und $^{205}\text{TlBr}$ für die im Einzelfall, ungeachtet der vergleichsweise hohen Streuung aller Werte, gute, bis sehr gute Profilanpassungen erzielt werden konnten.

Wie bei allen Proben die der Skalenfaktor-Problematik unterliegen lassen sich auch im Fall von $^{203}\text{TlBr}$ sehr gute Beschreibungen der Reflexintensitäten und entsprechend glatte Differenzkurven erhalten. Auffallend ist hier jedoch das verhältnismäßig geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der vergleichsweise hohe R_F -Wert als Indikator für die Übereinstimmung von berechnetem und beobachtetem Strukturfaktor. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen von $^{203}\text{TlCl}$ und $^{205}\text{TlBr}$ fallen auch die Reflexe mit ungerader hkl -Summe auf, die bei $^{203}\text{TlBr}$ in Folge der nahezu gleichen Streukraft auf beiden Lagen des Strukturtyps fast keine Intensität besitzen.

Durch die hohe Symmetrie der Verbindung sind auch bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda = 69,76(1)$ pm die Reflexe allgemein noch gut voneinander getrennt, wie das Beispiel von $^{\text{nat}}\text{Tl}$ zeigt, jedoch sind ab einem Beugungswinkel von etwa $60^\circ 2\theta$ kaum noch Reflexe zu erkennen, was vermutlich auf die geringe Auflösung des Instruments bei hohen Winkeln in Kombination mit den hohen Auslenkungsfaktoren zurückzuführen ist.

6 Neutroneninterferometrie

6.1 Theoretische Einführung

Wie im vorigen Kapitel 5 gezeigt werden konnte, ist die erreichbare relative Präzision bei der Streulängenbestimmung mittels Bragg-Pulverbeugung auch unter nahezu optimalen Voraussetzungen auf 0,5 – 1,0 % begrenzt. Mittels Neutroneninterferometrie sind hingegen Unsicherheiten von 0,1 % und weniger möglich und, wie in *Kapitel 2* dargelegt, auch schon vielfach praktisch erreicht worden. Auf der anderen Seite ist die präzise Interferometrie anfälliger für systematische Fehler, da z. B. sehr genaue Kenntnisse über Zusammensetzung und Dimension der Probe oder, je nach Messanordnung, auch der Wellenlänge notwendig sind. Der Grundgedanke an dieser Stelle ist daher, die Werte, die zuvor aus der Bragg-Beugung gewonnen wurden, als Leitplanken zu nutzen, diese durch interferometrische Messungen zu reproduzieren und im besten Fall ihre Genauigkeit zusätzlich zu steigern.

Das Grundprinzip der Interferometrie besteht darin, ein Wellenpaket durch einen Strahlteiler, z. B. einen Kristall, auf zwei Strahlengänge I und II aufzuteilen und anschließend wieder kohärent zu überlagern, so dass es zu Quantenselbstinterferenz kommt. Um hierdurch eine Neutronenstreulänge zu ermitteln muss die optische Weglänge $L = nD$ der Strahlengänge durch eine rechteckige Probe der Dicke D und mit dem Brechungsindex für thermische Neutronen n modifiziert werden, so dass sich eine Phasendifferenz für das aufgespaltenen Wellenpaket ergibt^[46]:

$$\psi = e^{ikx} \rightarrow \psi_0 e^{i(n-1)kD} \quad (57)$$

Der Brechungsindex berechnet sich unter Vernachlässigung seines Imaginärteils in guter Näherung zu^[46]

$$n \simeq 1 - \frac{\lambda^2 N \bar{b}_c}{2\pi} \quad (58)$$

, wodurch die mittlere kohärente Streulänge \bar{b}_c der Probe zugänglich wird und mit der Dichte der Streuzentren N ist $N\bar{b}_c$ die Streulängendichte. Mit Hilfe des Wellenvektors $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ lässt sich dann eine Phasenverschiebung ϕ (in Radianten) des Wellenpaketes in Abhängigkeit der Streulängendichte $N\bar{b}_c$, der Neutronenwellenlänge λ und der Schichtdicke D definieren:

$$\phi = (n - 1)kD = -\lambda N \bar{b}_c D \quad (59)$$

Diese Phasenverschiebung erzeugt schließlich eine messbare Intensitätsmodulation an den Detektoren^[46]:

$$I_0 \propto |\psi_0^I + \psi_0^{II}|^2 \propto (1 + \cos \lambda N \bar{b}_c D) \quad (60)$$

Es gibt verschiedene Messanordnungen und Vorgehensweisen, um aus den zu messenden Intensitätsverläufen die gesuchte Phasenverschiebung zu rekonstruieren, die wiederum auf verschiedenen Formen monolithischer Interferometer-Kristalle mit spezifischen Vor- und Nachteilen basieren können. Zudem können grundsätzlich sowohl Gase, Flüssigkeiten als auch Feststoffe als Probe

dienen, wodurch sich eine Fülle von Variationsmöglichkeiten ergibt, die hier nicht näher erläutert werden sollen, jedoch in der Literatur weitergehend diskutiert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten interferometrischen Messungen basieren technisch und apparativ im Wesentlichen auf einem Experiment für die Bestimmungen der kohärenten Streulängen von ^{17}O und ^{18}O durch Fischer et al.^[26] und werden im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

6.2 Messvorgang und Probenpräparation

Die Messungen, die nachfolgend vorgestellt werden sollen, wurden am S18-Instrument, *Institut Laue-Langevin*, Grenoble, Frankreich, unter Verwendung eines Siliciumeinkristall-Interferometers mit schräg versetzten Si(220)-Lamellen durchgeführt.

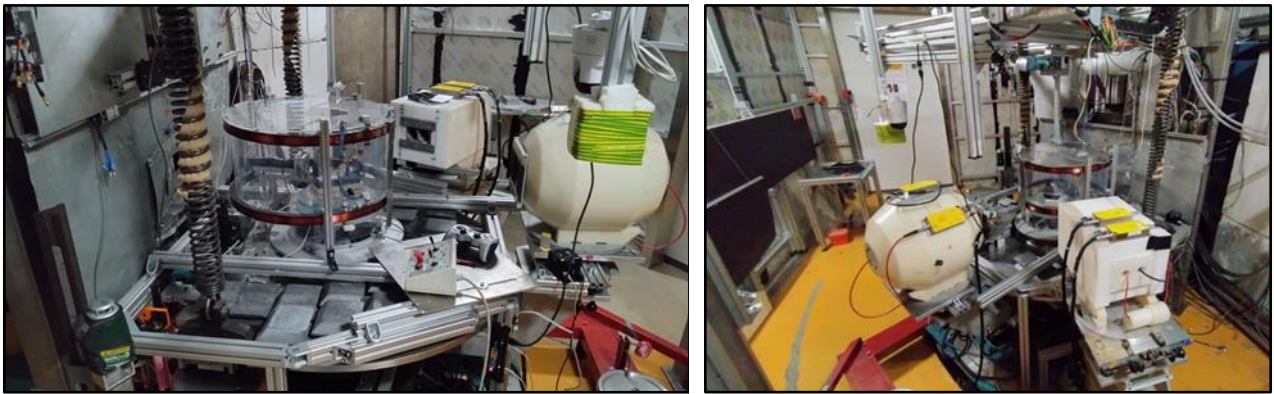


Abbildung 124 (links): Draufsicht auf die optische Bank des S18-Interferometers. Der Interferometer-Kristall aus einkristallinem Silicium befindet sich in der Mitte, geschützt vor Luftzug durch eine Kunststoffeinhäusung, wobei das montierte Helmholtzspulenpaar für das hier vorgestellte Experiment ohne Funktion ist. Gut zu erkennen sind die beiden Detektoren O und H .

Abbildung 125 (rechts): Wie linke Abbildung, jedoch aus entgegengesetzter Blickrichtung. Das Interferometer befindet sich in einem abgeschirmten Raum, der zudem klimatisiert ist, um thermische Schwankungen und Veränderungen der Luftfeuchte zu vermeiden.

Es wurde hierbei eine differenzielle Messanordnung gewählt, die in *Abbildung 126* schematisch gezeigt ist und bei der der in die Pfade I und II unterteilte Neutronenstrahl jeweils eine Probe A und B in orthogonaler Richtung durchläuft, dabei eine Phasenverschiebung ϕ_I bzw. ϕ_{II} erfährt, erneut überlagert wird und schließlich durch die Detektoren „O“ und „H“ mit der differentiellen Phasenverschiebung $\Delta\phi$ bzw. $\Delta\phi + \pi$ registriert wird.

$$\Delta\phi = \phi_I - \phi_{II} \quad (61)$$

Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ kann dabei ermittelt werden, in dem durch Rotation einer Phasenschieberplatte (hier aus Kieselglas) ein zusätzlicher Phasenschub hervorgerufen und der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des Phasenschieberrotationswinkels gemessen wird.

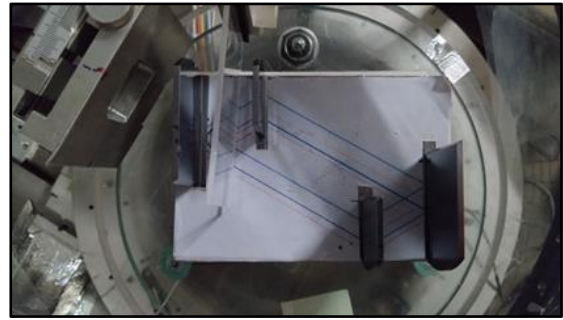
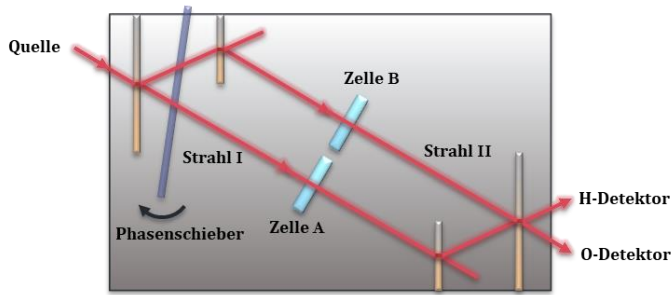


Abbildung 126 (links): Schematische Darstellung des Strahlengangs im Interferometer, wie es für die folgend gezeigten b_c -Bestimmungen verwendet wurde. Die Längsseite ist ca. 15 cm lang und die Si-Lamellen sind ca. 3 mm dick. Der Strahl wird an der ersten Lamelle durch Transmission und Beugung in I und II aufgespalten, diese beiden Strahlen durch eine zweite Lamelle parallelisiert und nach Transmission der Probenzellen durch eine dritte Lamelle wiedervereinigt, um entsprechend Interferenzen an der finalen Lamelle hervorzurufen, deren resultierende Intensität dann durch die Detektoren O und H erfasst wird. Durch die Rotation des Phasenschiebers kann ein zusätzlicher Phasenschub induziert werden, um $\Delta\phi$ zu bestimmen.

Abbildung 127 (rechts): Fotografische Abbildung des realen Interferometer-Kristalls aus monolithisch geformtem einkristallinem Silicium, inklusive Phasenschieberplatte, aber ohne Probenzellen. Der Strahlengang ist zusätzlich auf ein Papier eingezeichnet, das auf die Basisfläche des Kristalls gelegt wurde.

Da die Wellenlängen der beiden Strahlen notwendigerweise identisch sind, ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (63 und (65 auf einfache Weise die Differenz der Streulängendichten der beiden Proben, sofern deren Schichtdicken D_A und D_B identisch gewählt wurden:

$$\Delta\phi = \lambda\Delta(N\bar{b}_c)D \quad (62)$$

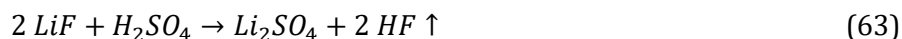
Idealerweise ist auch die Streuzentrendichte N identisch, was vor allem dann der Fall ist, wenn sich die beiden Proben nur in ihrer isotopischen Zusammensetzung unterscheiden. Sind weiterhin alle übrigen Stoffmengenverhältnisse und Streulängen bekannt, lässt sich so die gesuchte kohärente Streulänge eines Isotops in Relation zu einem zweiten Isotop oder auch der natürlichen Mischung bekannter Streulängen bestimmen, was letztendlich analog zu der relativen b_c -Bestimmung durch Bragg-Beugung ist.

Der Erfolg dieses Ansatzes wurde durch die bereits erwähnten interferometrischen Bestimmungen von ^{13}C , ^{17}O und ^{18}O durch Fischer et al.^{[25]; [26]} eindrucksvoll gezeigt, wobei die Flüssigkeiten $^{13}\text{CS}_2$ und H_2^{17}O bzw. H_2^{18}O gegen natCS_2 bzw. $\text{H}_2^{\text{nat}}\text{O}$ gemessen wurden. Im Gegensatz zu nichtmetallischen Elementen wie C, H, O oder S, ist es jedoch für die meisten metallischen Elemente, wie z. B. auch Li, aus chemischer Sicht nicht möglich, stabile, homogene, flüssige Verbindungen herzustellen, die den Ansprüchen an eine interferometrische Messung genügen würden. Neben dem Einsatz von Schmelzen oder fester Werkstücke, wie z. B. Metallbleche, die zu Problemen durch thermische Strahlung, ungleichmäßige Schichtdicken oder Oxidation führen können und daher besondere apparative Maßnahmen erfordern, ist eine vergleichsweise einfache Möglichkeit die Herstellung konzentrierter Salzlösungen der entsprechen Elemente und ihrer Isotope. Dies ist ein ein Ansatz, der auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurde und dessen praktische Tauglichkeit entsprechend validiert werden soll.

Hierfür wurde das Isotopensystem natLi - ^6Li - ^7Li ausgewählt. Lithium besitzt mit ^6Li und ^7Li nur zwei natürlich vorkommende Isotope, deren kohärente Streulängen durch die Diffraktionsmessungen bereits in präziser Weise bestimmt wurden und die für das Projekt in ausreichender Menge zur Verfügung

standen. Darüber hinaus hat Lithium durch seine Verwendung in modernen Batteriematerialien auch eine anwendungsbezogene Bedeutung, was den Wert genauer Bestimmungen weiter steigert.

Wie in *Abschnitt 3.1* erläutert, stand angereichertes Material der Isotope ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ als Lithiumfluorid LiF zur Verfügung. Während dieses durch seine strukturelle Natur für die Bestimmungen mittels Bragg-Beugung nahezu ideal geeignet war, ist es mit seiner geringen Wasserlöslichkeit von ca. $1,3 \text{ g/L}^{[137]}$ nicht geeignet Lösungen mit einer Konzentration herzustellen, die signifikante Änderungen der Phasenschübe untereinander ermöglichen. Auch eine nennenswerte Löslichkeit in anderen geeigneten Lösungsmitteln ist nicht gegeben. Um das Experiment dennoch durchführen zu können, wurde eine gewisse Menge der entsprechend angereicherten Proben von LiF , sowie LiF mit natürlicher Zusammensetzung in das erheblich besser wasserlösliche Lithiumsulfat-Monohydrat Li_2SO_4 umgewandelt. Hierzu wurden etwa drei 3 g feinkristallines LiF in einem Becher aus Polytetrafluorethen PTFE mit ca. 5 ml konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 (~97 w-%) für zwei Stunden erhitzt, um die Fluoridionen als gasförmiges HF auszutreiben:



Da es nicht möglich war, aus dem resultieren gallertartigen Gemisch aus Lithiumsulfat und Schwefelsäure reines, vollständig säurefreies Li_2SO_4 zu erhalten, wurde der Reaktionsrückstand in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung Lithiumsulfat-Monohydrat mit Hilfe von Isopropanol, Aceton und Essigsäureethylester als schneeweißer, voluminöser Niederschlag ausgefällt, der durch vorsichtiges Trocknen bei Raumtemperatur von Lösemittelrückständen befreit wurde, um schließlich reines kristallines $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer Ausbeute von ca. 90 %, bezogen auf das eingesetzte LiF , zu erhalten.

Um die Reinheit und die Gleichartigkeit soweit wie möglich zu bestätigen, wurden die drei so gewonnenen ${}^{6/7}/\text{nat}\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Proben mittels Röntgendiffraktometrie, Raman-Spektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie (Kerne ${}^7\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$) auf Anzeichen von Fremdphasen und Unterschiede zwischen den Proben untersucht, wobei keine Auffälligkeiten gefunden werden konnten.

Tabelle 40: Wassergehalte der hergestellten $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Proben gemäß Karl-Fischer-Titration. Der theoretische Erwartungswert für die angegebene Stöchiometrie ist 14,07 w-%. Die Messungen wurden von Jonas Haag, Institut für Anorganische Chemie und Kristallografie, Universität Leipzig, durchgeführt.

		${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{natLi}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Messung 1	m(ges.)	41,9 mg	33,5 mg	29,9 mg
	m(H_2O)	6,14 mg	4,55 mg	4,29 mg
	w-%(H_2O)	14,7 %	13,6 %	14,3 %
Messung 2	m(ges.)	31,1 mg	37,7 mg	33,4 mg
	m(H_2O)	4,45 mg	5,37 mg	4,51 mg
	w-%(H_2O)	14,3 %	14,2 %	13,5 %
Messung 3	m(ges.)	51,5 mg	31,5 mg	42,8 mg
	m(H_2O)	7,03 mg	4,38 mg	5,73 mg
	w-%(H_2O)	13,7%	13,9 %	13,4 %
Ø w-%(H_2O)		14,2(5) %	13,9(3) %	13,7(5) %

Alle Röntgendiffraktogramme ließen sich durch die Zielphase vollständig beschreiben und die $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -NMR-Spektren zeigten zwei Signale, wie es für die beiden kristallografischen Positionen des Lithiums zu erwarten ist. Zur Bestätigung des genauen Wassergehaltes wurde zudem eine Karl-Fischer-Titration durchgeführt (s. Tabelle 40), die den theoretisch zu erwartenden Wassergehalt von 14,07 % im Rahmen der Unsicherheit für alle drei Proben bestätigt, wobei durch die mäßige Löslichkeit in der Methanol-Titrationslösung und entsprechend lange Mischzeiten eine genauere Bestimmung erschwert wurde.

Aus den zuvor erhaltenen Pulvern wurden dann jeweils zwei Lösungen hergestellt, eine mit einer Li^+ -Konzentration von 5,00(2) mol/l (im Folgenden 5M) und eine mit einer Li^+ -Konzentration von 2,50(1) mol/l (im Folgenden 2,5M). Hierzu wurden die jeweiligen Pulver entsprechend der Angabe in Tabelle 41 in Maßkolben mit einem Volumen von $10,00 \pm 0,04$ ml eingewogen und diese anschließend mit gereinigtem deionisiertem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Nach intensivem Schütteln und einer Ruhezeit von etwa 30 min wurden so insgesamt sechs klare, homogene Lösungen ohne sichtbare Partikel oder Schlieren erhalten.

Zur Berechnung der tabellierten Einwaagen wurden die molaren Massen in Bezug auf die isotopische Zusammensetzung der einzelnen Li-Proben (s. Tabelle 9) korrigiert. Die Unsicherheiten durch Molmasse, Isotopenanalyse und Wägevorgang sind um mindestens eine Größenordnung kleiner als der volumetrische Fehler, der durch die herstellerseitige Toleranzangabe des Maßkolbens entsteht. Die Sicherheit in der Li^+ -Konzentration ist daher durch diesen Wert limitiert.

Tabelle 41: Einwaagen von Lithiumsulfat-Monohydrat mit unterschiedlicher Li-Isotopenzusammensetzung zur Herstellung der wässrigen Lösungen für die interferometrischen Messungen mit Li^+ -Konzentration von 5,00(2) und 2,50(1) mol/l.

Verbindung	Einwaage / g für 5M-Lösung	Einwaage / g für 2,5M-Lösung
$^6\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,15567(5)	1,57783(5)
$^7\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,20273(5)	1,60137(5)
$^{\text{nat}}\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,19945(5)	1,59973(5)

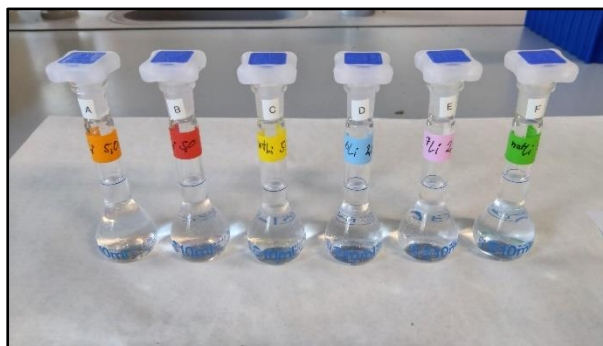


Abbildung 128: Hergestellte wässrige Lösungen von $^{\text{iso}}\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{iso} = 6, 7, \text{nat}$) jeweils in den Konzentration 5,00(2) und 2,50(1) mol/l.

Für die Messungen wurden die Lösungen mit Hilfe einer Pipette unter Vermeidung von Luftblasen in rechteckige Glaszellen des Herstellers *Hellma* aus reinem Quarzglas überführt, die anschließend mit PTFE-Stopfen verschlossen wurden, um Verdunstung von Wasser oder Verunreinigung mit Fremdstoffen während der Messung zu vermeiden (s. Abbildung 128). Die innere Dicke der Zellen und somit die Schichtdicke der Proben ist mit $D = 1,00(1)$ mm angegeben, die innere Höhe und Breite beträgt etwa 30,0 mm bzw. 18,5 mm. Der Neutronenstrahl wurde so dimensioniert, dass er vollständig innerhalb der Zellen lag.

Nach der Montage jeweils zweier Zellen an einem beweglichen Probenhalterarm (s. Abbildung 130), der das Herein- und Herausfahren der Proben in den Strahlengang ermöglichte, wurden die Intensitäten an den Detektoren „O“ und „H“ bei 31 verschiedenen Phasenschieberpositionen im Bereich von 109,3 –

114,7° für je 30 s gemessen; jeweils mit und ohne die Zellen im Strahlengang. Die zusätzliche Messung der Phasenverschiebung des leeren Interferometers, d. h. mit herausgefahrenen Probenzellen, bei jeder Phasenschieberstellung ermöglicht hierbei eine Echtzeitkorrektur von ggf. auftretenden Phasenverschiebungen durch auftretende äußere Störungen während der Messreihe.

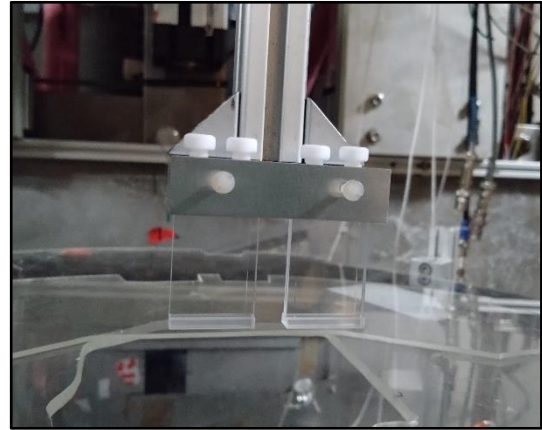


Abbildung 129 (links): Hellma-Zellen aus Quarzglas mit PTFE-Stopfen verschlossen und gefüllt mit Li_2SO_4 -Lösung. Die Schichtdicke der Lösung beträgt 1,00(1) mm.

Abbildung 130 (rechts): Hellma-Zellen mit Probelösung, montiert am Probenhalter des Interferometers. Der Halterarm kann die Zellen automatisch in den Strahlengang des Interferometers rein- und wieder herausfahren.

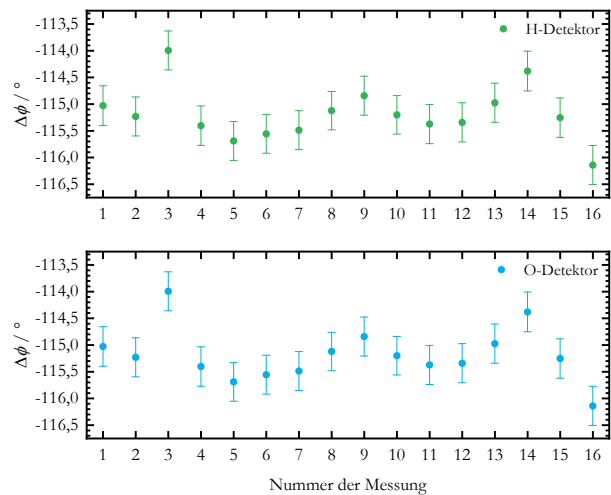
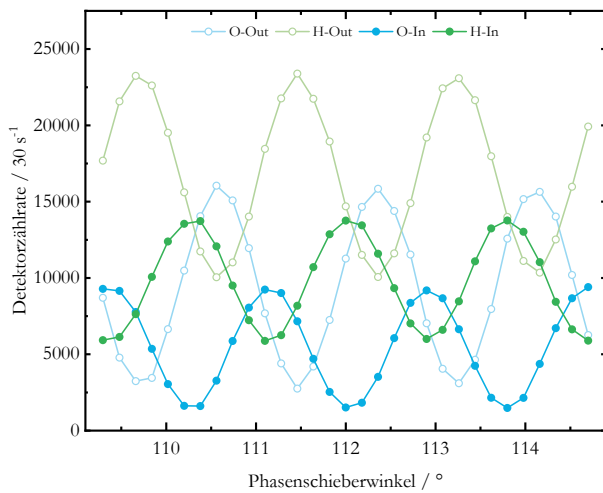


Abbildung 131 (links): Typische Interferogramme als Funktion des Phasenschieberwinkels, gemessen mit $5\text{M}^{-6}\text{Li}$ -Lösung und einer $5\text{M}^{-7}\text{Li}$ -Lösung als Proben. Die Datenpunkte repräsentieren die Anzahl der Zählereignisse am O-Detektor (blau) und H-Detektor (grün) bei eingefahrenen Proben (Punkte) und herausgefahrenen Proben (Kreise). Die beiden Detektoren zählen immer genau um 180° phasenverschoben, da die Wahrscheinlichkeit, dass Neutronen am einem der beiden Detektoren zu finden sind, 100 % betragen muss. Gut zu erkennen ist zudem die erniedrigte Gesamtzählrate bei eingefahrenen Proben durch Streuung und Absorption.

Abbildung 132 (rechts): Die Phasenschübe $\Delta\phi$ als Ergebnisse der Auswertungen aus 16 der in *Abbildung 131* gezeigten Interferogramme, die hintereinander als Messreihe in einem Zeitraum von ca. 30 min je Messung aufgezeichnet wurden. Wie zu erwarten liefern die Auswertung von O- und H-Detektor quasi identische Ergebnisse und es ist keine klare Drift in eine Richtung zu erkennen, weshalb angenommen werden kann, dass es sich um statistische Schwankungen handelt.

Die Messungen führen schließlich zu vier Interferogrammen, wie sie in *Abbildung 131* beispielhaft gezeigt sind und aus denen dann per mathematischer Fit-Funktion die gesuchte Phasenverschiebung $\Delta\phi$ ermittelt wird. Um die statistische Aussagekraft dieser Bestimmungen zu erhöhen, wurde oben beschriebener Messvorgang je Probenkonfiguration 10 – 20 Mal wiederholt (*vgl. Abbildung 132*). Der Mittelwert aller Ergebnisse solch einer Messreihe ist dann die zu bestimmende Phasenverschiebung aus der sich die kohärenten Streulängen ermitteln lassen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung der Phasenschübe und damit der kohärenten Streulängen von Lithium und seinen Isotopen wurden nun die Probenpaare ${}^6\text{Li} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$, ${}^7\text{Li} \leftrightarrow \text{natLi}$ und ${}^6\text{Li} \leftrightarrow \text{natLi}$, jeweils in der 5M- und der 2,5M-Konzentration gegeneinander gemessen, wobei jedes Probenpaar einmal mit der Zelle A in dem Strahlengang I und einmal in dem Strahlengang II gemessen wurde, um strahlbezogene Effekte auf die Phasenverschiebung zu berücksichtigen. Zusätzlich wurden die ${}^6\text{Li}$ - und die ${}^7\text{Li}$ -Lösungen der höheren Konzentration $c(\text{Li}^+) = 5,00(2) \text{ mol/l}$ noch gegen Schwefelsäure (Maßlösung, *Carl Roth*) der Konzentration $c(\text{H}^+) = 5,000(1) \text{ mol/l}$ gemessen, so dass sich insgesamt 16 Bestimmungen von Phasenschüben ergeben, die in *Tabelle 42* zusammengefasst und bereits bezüglich der Phasenschübe der leeren Zellen von $-24,8(1)^\circ$ für die Konfiguration $A_I \leftrightarrow B_{II}$ und $26,7(2)^\circ$ für die Konfiguration $B_I \leftrightarrow A_{II}$ korrigiert sind.

Tabelle 42: Tabellarische Zusammenfassung der Messergebnisse des hier vorgestellten Interferometrie-Experiments. Folgende Daten sind enthalten: **Spalte 1:** Die variable Komponente zweier vergleichbarer Probenlösungen, die gegeneinander gemessen wurden. **Spalte 2:** Die zu erwartenden Phasenschübe für die in Spalte 1 genannten Probenpaare unter Verwendung von *Gleichung (66)* und *Tabelle 43*. **Spalte 3 - 5:** Die gemessenen Phasenschübe für die in Spalte 1 genannten Probenpaare in den Konfigurationen $A_I \leftrightarrow B_{II}$ und $B_I \leftrightarrow A_{II}$ und der resultierende Mittelwert der Beträge. **Spalte 6:** Die Streulängendifferenzen, berechnet aus den mittleren Phasenschüben (Spalte 5) und *Gleichung 60*. **Spalte 7:** die aus den Streulängendifferenzen berechneten Streulängen der einzelnen Li-Komponenten unter Verwendung der Ergebnisse aus den Diffraktionsexperimenten (*s. Tabelle 43*) als Referenz.

Probe	$\Delta\phi_{\text{calc.}} / ^\circ$	$+\Delta\phi_{\text{exp.}} / ^\circ$ $A_I \leftrightarrow B_{II}$	$-\Delta\phi_{\text{exp.}} / ^\circ$ $B_I \leftrightarrow A_{II}$	$\overline{\Delta\phi_{\text{exp.}}} / ^\circ$	$ \Delta b_c / \text{fm}$	$b_c({}^6\text{Li}) / \text{fm}$	$b_c({}^7\text{Li}) / \text{fm}$	$b_c(\text{natLi}) / \text{fm}$
$c(\text{Li}^+) = 5,00(2) \text{ mol/l}$								
$\text{natLi} \leftrightarrow {}^6\text{Li}$	$\pm 130,3$	$+128,8(2)$	$-130,7(2)$	$+129,8(3)$	$3,94(5)$	$1,99(5)$	-	$-1,93(5)$
$\text{natLi} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$	$\pm 10,9$	$-12,6(2)$	$+11,7(2)$	$-12,2(3)$	$0,369(9)$	-	$-2,32(2)$	$-1,91(2)$
${}^7\text{Li} \leftrightarrow {}^6\text{Li}$	$\pm 141,1$	$+142,8(3)$	$-141,7(2)$	$+142,3(3)$	$4,32(5)$	$2,04(5)$	$-2,31(5)$	-
${}^6\text{Li} \leftrightarrow \text{natH}^+$	$\pm 189,2^*$	$-189,2(2)$	$+189,3(2)$	$-189,3(3)$	$5,75(7)$	$2,01(7)$	-	-
${}^7\text{Li} \leftrightarrow \text{natH}^+$	$\pm 48,2^*$	$+26,5(2)$	$+27,1(5)$	$+26,8(5)$	$0,815(18)$	-	$-2,93(3)$	-
$c(\text{Li}^+) = 2,50(1) \text{ mol/l}$								
$\text{natLi} \leftrightarrow {}^6\text{Li}$	$\pm 65,2$	$+64,9(2)$	$-66,9(2)$	$+65,9(2)$	$4,01(5)$	$2,06(5)$	-	$2,00(5)$
$\text{natLi} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$	$\pm 5,5$	$-5,3(2)$	$+2,9(2)$	$-4,1(3)$	$2,49(2)$	-	$-2,20(3)$	$2,03(3)$
${}^7\text{Li} \leftrightarrow {}^6\text{Li}$	$\pm 70,7$	$+70,6(2)$	$-70,9(2)$	$+70,8(2)$	$4,30(5)$	$2,02(5)$	$-2,29(5)$	-

Eine Auswertung der gemessenen Phasenschübe kann mit *Gleichung 60* aus *Abschnitt 6.2* erfolgen, die sich unter Annahme indischer N -, λ - und D -Werte für beide Proben zu

$$\Delta\phi = \lambda N \Delta b_c D \quad (64)$$

vereinfacht und der Phasenwinkel in Einheiten von Radianten gegeben ist. Wie bereits erwähnt ist λ intrinsisch identisch, da es sich bei beiden Strahlen um dasselbe Wellenpaket handelt. Für das hier verwendete Zellenpaar A und B wurde in einem früheren Experiment mit Hilfe einer interferometrischen Messung von $^2\text{H}_2\text{O}$ der Unterschied in ihrer inneren Dicke zu $\Delta D = 0,3(1) \mu\text{m}$ bestimmt^[26], wobei dieser Wert so klein ist, dass im Rahmen dieser Auswertung in sehr guter Näherung von $D_A = D_B = D$ ausgegangen werden kann. Bei der Herstellung der Proben wurde schließlich darauf geachtet, dass auch ihre Anzahldichten N sowie ihre chemischen Zusammensetzungen ebenfalls möglichst identisch sind. Unter diesen Annahmen sollte die Streulängendifferenz zweier ^{iso}Li -Lösungen dann nur von der unterschiedlichen Streukraft ihrer Lithiumkomponente abhängig sein. Bildlich gesprochen bedeutet dies, dass das Wasser und die Sulfationen als nicht vorhanden angenommen werden und der resultierende Phasenschub lediglich eine Konsequenz von N Li-Kernen entlang der Strecke D ist.

Tabelle 43: Parameter für die Bestimmung der gesuchten kohärenten Streulängen $b_c(^{iso}\text{Li})$ aus den gemessenen Phasenschüben mit Hilfe von *Gleichung (66)*.

Parameter	Wert	Rel. Unsicherheit
N_{5M}	$3,011(12) \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	0,4 %
$N_{2,5M}$	$1,506(6) \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	0,4 %
D	$1,00(1) \cdot 10^{-3} \text{ m}$	1 %
λ	$1,907(7) \cdot 10^{-10} \text{ m}$	0,4 %
$b_c^{diff} (^6\text{Li})$	$2,01(2) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	1 %
$b_c^{diff} (^7\text{Li})$	$-2,28(2) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	0,9 %
$b_c^{diff} (\text{natLi})$	$-1,95(2) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	1 %
$b_c(\text{natS})$	$2,847(1) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	0,04%
$b_c(\text{natO})$	$5,805(4) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	0,07%
$b_c(\text{natH})$	$3,7405(9) \cdot 10^{-15} \text{ m}$	0,02 %

Um diese zuvor gemachten Annahmen durch das Experiment zu bestätigen, wurde im ersten Schritt eine Berechnung der Phasenschübe, basierend auf den gemachten Annahmen und den kohärenten Streulängen der Lithiumisotope $b_c^{diff} (^6\text{Li})$, $b_c^{diff} (^7\text{Li})$, $b_c^{diff} (\text{natLi})$ aus den Diffraktionsmessungen (*Abschnitt 5.2.1*), durchgeführt. Es handelt sich hierbei um die effektiven Streulängen der gemessenen gemischtisotopischen Proben und nicht um jene der reinen Isotope, da ja auch ebendiese Mischungen in den interferometrischen Messungen untersucht worden sind. Ein allgemeiner Vergleich der erhaltenen Phasenschübe (*Tabelle 42, Spalte 1 - 5*) zeigt in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung, sowohl zwischen den berechneten und den gemessenen Mittelwerten, als auch zwischen den Werten, die jeweils für eine Konfiguration von Strahl und Probe erhalten wurden, was die

grundsätzliche Integrität von Proben und experimenteller Durchführung zunächst bestätigt. Eine Ausnahme bildet hier das Paar $^{\text{nat}}\text{Li}$ gegen ^7Li , worauf später noch eingegangen wird.

Das Vorzeichen des differentiellen Phasenschubs $\Delta\phi$ zeigt an, ob die Probe A optisch dicker oder dünner ist als die Referenzprobe B, weshalb es sich zum einen beim Austausch von A und B zwischen den zwei Strahlengängen I und II, als auch beim Austausch einer Probe mit positiver Streulänge durch eine mit negativer Streulänge stets ändert; seine absolute Wahl ist im Prinzip jedoch beliebig. Die zu beobachtenden absoluten Differenzen liegen in der Größenordnung von einem Grad, wodurch für kleinere Winkel naturgemäß eine höhere relative Abweichung als für große entsteht, da letztendlich die absolute Bestimmungsgenauigkeit des Winkels nicht von seiner Größe abhängt.

Im zweiten Schritt können aus den im ersten Schritt betrachteten gemessenen Phasenschüben durch Umstellung von *Gleichung* (64) nach Δb_c die Streulängendifferenzen jeweils zweier Lösungen berechnet werden, die unter den zuvor gemachten Annahmen gerade den Streulängendifferenzen der betreffenden Li-Spezies entsprechen. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 42, Spalte 6* zu finden und führen durch einfache Subtraktion bzw. Addition der Streulänge der jeweils anderen Li-Spezies zum gesuchten Wert. Im Idealfall, wie z. B. bei den erwähnten Bestimmungen von ^{13}C und ^{17}O , handelt es sich bei einer der Proben um eine Referenzprobe mit genau definierter Streulänge, was in der Regel das natürliche Isotopengemisch ist. Im vorliegenden Fall von Lithium sind jedoch alle drei kohärenten Streulängen aus den zuvor vorgestellten Diffraktionsexperimenten mit etwa gleicher Genauigkeit bekannt, weshalb aus jedem Paar zunächst mit der jeweils korrespondierenden Li-Streulänge aus *Tabelle 43* als Referenz zwei Werte berechnet wurden, die die letzten drei Spalten in *Tabelle 42* bilden. Somit ergeben sich für jedes Isotop ^6Li , ^7Li und $^{\text{nat}}\text{Li}$ vier Werte, deren Mittelwerte bei 2,03(3), -2,28(5) und -1,97(5) fm liegen. Diese Werte sind vergleichbar mit denen der Diffraktion von 2,01(2), -2,28(2) und -1,95(2) fm, womit sich jeweils einer dieser Werte aus den beiden anderen grundsätzlich durch interferometrische Messungen reproduzieren lässt. Auffallend ist jedoch der etwa doppelt so große Toleranzbereich der neuen Werte, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, dass es ein Ziel der interferometrischen Messungen war, ihre Präzision zu erhöhen.

Um dieser Tatsache auf den Grund zu gehen, ist es sinnvoll sich die Beiträge der einzelnen Komponenten näher anzuschauen. Die ermittelte neue Streulänge ist eine Summe aus der gemessenen Streulängendifferenz und einer Referenzstreulänge, womit ihre absolute Präzision allenfalls so gut wie die absolute Präzision einer ihrer Summanden sein kann. Im vorliegenden Fall von Lithium sind alle drei jeweils möglichen Referenzstreulängen (*s. Tabelle 43*) bisher zu einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,02$ fm bekannt, wodurch die Bestimmungsgenauigkeit ohne elementfremde Referenzen zunächst auf diesen Wert beschränkt bleibt. Tatsächlich liegen sie jedoch für die ermittelten Werte im Bereich von 0,02 - 0,05 fm, was etwa 1 - 3 % relativer Unsicherheit entspricht, da die zweite Komponente, die gemessenen Differenzen (*s. Tabelle 42, Spalte 6*), hier den limitierenden Parameter darstellt. Ihre angebenen Unsicherheiten ergeben sich aus einer einfachen Fortpflanzungsrechnung gemäß,

$$u(\Delta b_c) = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial \Delta\phi} \cdot u(\Delta\phi)\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial N} \cdot u(N)\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial D} \cdot u(D)\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \cdot u(\lambda)\right)^2} \quad (65)$$

da die individuellen Unsicherheiten in den zu Grunde liegenden Parametern $\Delta\phi$, N , D und λ (s. Tabelle 43) als unabhängig betrachtet werden können. Interessant ist nun, welche dieser Parameter bei den einzelnen Messungen, jeweils die Quelle größter Unsicherheit ist und somit die Gesamtunsicherheit dominiert, um herauszufinden, wie die Präzision ggf. gesteigert werden kann.

Die *Abbildung 133* zeigt die relativen Anteile der einzelnen quadratischen Terme (s. Gleichung (65)) an der Gesamtunsicherheit $u(\Delta b_c)$. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Unsicherheit in der Zelldicke D immer dann der dominierende Anteil ist, wenn Phasenschübe gemessen werden, die wie im Fall von ${}^6\text{Li}$ gegen ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ und ${}^6\text{Li}$ gegen ${}^7\text{Li}$ deutlich größer als 20° sind. Im Falle kleinerer Phasenschübe wie bei ${}^7\text{Li}$ gegen ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ ist die Gesamtbestimmungsgenauigkeit hingegen durch die Messung des Winkels $\Delta\phi$ limitiert, was im Fall der niedriger konzentrierten 2,5M-Lösung besonders deutlich wird. Wie die *Abbildung 134* veranschaulicht, liegt die relative Unsicherheit in Δb_c in diesem Fall bei über 7 %, während sie für die 5M-Lösung immerhin noch bei 2,5 % liegt. Die zuvor erwähnten D -dominierten Messungen liegen hingegen unabhängig von der Konzentration der genutzten Lösungen nur bei ca. 1 %, was gerade der relativen Unsicherheit in der Schichtdicke D entspricht (s. Tabelle 43).

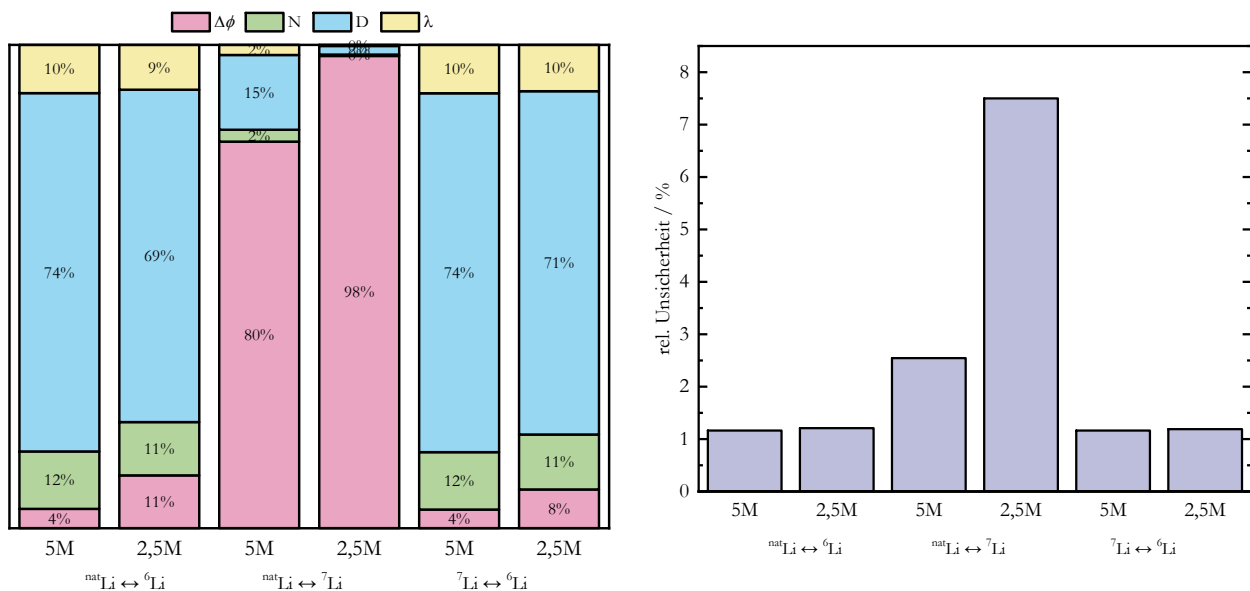


Abbildung 133: Relative Anteile der quadratischen Unsicherheiten der einzelnen Parameter an der Gesamtunsicherheit bei der Berechnung der Streulängendifferenzen für die einzelnen Probenpaare ausgehend von den gemessenen Phasenschüben unter Verwendung von Gleichung (64).

Abbildung 134 (rechts): Relative Gesamtunsicherheit bei der Berechnung der Streulängendifferenzen für die einzelnen Probenpaare ausgehend von den gemessenen Phasenschüben unter Verwendung von Gleichung (64).

Nach diesen Überlegungen mag es zunächst verwunderlich erscheinen, dass bei der Untersuchung der Sauerstoffisotope durch Fischer et al.^[26] deren kohärente Streulängen in erheblich besserer Präzision bestimmt wurden, obwohl dieselben Probenzellen verwendet wurden. Der Grund hierfür liegt jedoch in der differenziellen Messweise und kann an einem Beispiel leicht nachvollzogen werden. Die dortige Streulängendifferenz $\Delta b_c({}^{18}\text{O} - {}^{\text{nat}}\text{O})$ ist mit 0,204(3) fm und die Referenzstreulänge $b_c({}^{\text{nat}}\text{O})$ mit 5,805(4) fm gegeben. Durch einfache Addition ergibt sich die gesuchte Streulänge $b_c({}^{18}\text{O})$ zu 6,009(5) fm. Im hier betrachteten Experiment beträgt die Streulängendifferenz $\Delta b_c({}^6\text{Li} - {}^7\text{Li})$ hingegen

4,32(5) fm und die Referenzstreulänge $b_c({}^7\text{Li}) = -2,28(2)$ fm. Hier ergibt die Addition 2,04(5) fm. Schaut man jetzt auf die jeweiligen relativen Unsicherheiten, beträgt diese für die Δb_c -Werte, wie erwartet, in beiden Fällen gut 1 %. Durch den zweiten Schritt der Summation übertragen sich jedoch die Unsicherheiten in absoluter Weise und es kommt zu stark unterschiedlichen Bestimmungsgenauigkeiten der jeweiligen Werte von 0,08 % für ${}^{18}\text{O}$ und 2,5 % für ${}^6\text{Li}$.

Ausgehend von diesen Überlegungen erscheint es daher sinnvoll, Proben mit kleiner Streulängendifferenz zu wählen, wobei darauf geachtet werden muss, dass hierdurch die zu messenden Phasenverschiebungen wie im Fall von ${}^7\text{Li}$ gegen ${}^{\text{nat}}\text{Li}$ nicht derart klein werden, dass ihre Bestimmungsgenauigkeit beeinträchtigt ist. Um dies zu erreichen, müsste gemäß *Gleichung (64)* entweder die Neutronenwellenlänge λ , die Streuzentrendichte N oder die Schichtdicke D erhöht werden. Wird λ im konkreten Fall als geräteabhängige, zunächst unveränderliche Konstante gesehen und davon ausgegangen, dass eine dickere Zelle auch mit einer proportional größeren Unsicherheit in D behaftet ist, bleibt als einzige zugängliche Möglichkeit die Variation der Streuzentrendichte N , die für Experimente mit wässrigen Salzlösungen durch die Löslichkeit des entsprechenden Salzes in Wasser limitiert ist. Im konkreten Fall von Lithium könnte beispielsweise durch den Einsatz von sehr gut löslichem Lithiumchlorid mit einer Löslichkeit etwa 832 g/l bei 20°C hypothetisch eine Li-Konzentration von ~ 20 mol/l erreicht werden. Unter ansonsten identischen Rahmenbedingungen würde so eine Phasenverschiebung von $\sim 43^\circ$ erreicht, die dann groß genug wäre, um die Gesamtbestimmung nicht durch ihre eigene Unsicherheit zu beeinträchtigen. Es sei darauf hingewiesen, dass die entsprechende Li-Streulängendichte von $\sim 10^{28}$ m $^{-3}$ in diesem Fall immer noch etwa eine Größenordnung unter der O-Streuzentrendichte von $\sim 10^{29}$ (25°C) in Wasser liegt.

Auch im Fall einer Präzisionsverbesserung der bestimmten Streulängendifferenzen durch die zuvor erwähnten Maßnahmen, wäre die Präzision der daraus abgeleiteten Streulängen für alle Li-Bestimmungen immer noch auf $\pm 0,02$ fm und damit etwa 1 % relative Unsicherheit begrenzt, da für Lithium wie bereits erwähnt keine genauere Referenzstreulänge vorliegt. Um eine Möglichkeit zu evaluieren, diese Beschränkung im Rahmen des verwendeten Messaufbaus zu umgehen, wurden zusätzlich zu den reinen Li-Messungen auch die bereits erwähnten Messungen von Li_2SO_4 -Lösungen gegen H_2SO_4 -Lösungen gleicher Konzentration für die beiden Isotope ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ durchgeführt, um die sehr genau bekannte Streulänge von ${}^{\text{nat}}\text{H}$ (*s. Tabelle 43*) als Referenz nutzen zu können. Beachtet werden muss dabei jedoch, dass diese Lösungen dann chemisch nicht mehr gleichartig sind und daher unterschiedliche Gesamtstreuzentrendichten N_A und N_B und, durch das veränderte Verhältnis von Lösungsmittel zu gelostem Stoff, auch eine unterschiedliche mittlere Streukraft \bar{b}_{cA} und \bar{b}_{cB} aufweisen. Die *Gleichung 60* zur Ermittlung der Streulängendifferenzen Δb_c muss daher entsprechend erweitert werden,

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_B = \lambda D(N_A \bar{b}_{cA} - N_B \bar{b}_{cB}) \quad (66)$$

womit nun die Streulängendichteunterschiede der gesamten Lösungen betrachtet werden. Um diese zu bestimmen, ist es zweckmäßig, die Gesamtstreuzentrendichten $N_{ges}(A)$ und $N_{ges}(B)$ in partielle Streuzentrendichten $N(\text{Li}^+/\text{H}^+)$, $N(\text{S})$, $N(\text{O})$ und $N(\text{H})$ aufzuteilen, die sich wiederum aus den einzelnen Bestandteilen der genutzten Lösungen ermitteln lassen. Die gesuchten Mengen an Li^+ und H^+ , sowie SO_4 -

Ionen lassen sich leicht aus den Einwaagen an ${}^{6/7}\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. Tabelle 41) bzw. der Konzentration von H_2SO_4 und den entsprechenden Molmassen berechnen.

Zur Bestimmung der Wassermenge konnte im Fall der Li-Lösungen, einfach das zum Auffüllen des Kolbens bis zum Eichstrich verwendete Wasser gewogen werden, während im Fall der bereits fertigen Schwefelsäuremaßlösung der Wasseranteil über die Massendichte zurückgerechnet werden musste. Für die Li-Lösungen ergab sich dabei eine zugesetzte Wassermasse von 8,8206 g, die unter Berücksichtigung des Kristallwassers des Lithiumsulfats eine Gesamtwassermasse von 9,2710 g ergab³³. Für die Schwefelsäurelösung ergab sich durch dreifache Befüllung und Wägung einer der bereits verwendeten 10-ml-Maßkolben eine Dichte von $\rho = 1,143(4) \text{ g/cm}^3$ (20°C)³⁴, die wiederum zu einer Wassermasse von 8,97(3) g führt.

Tabelle 44: Auflistung der kohärenten Streulängen b_c , der partiellen Streuzentrendichten N_x ($x = \text{Li}^+/\text{H}^+$, S, O, H) und der Beitrag a_x dieser Streuzentrendichten zu der Gesamtstreuzentrendichte N_{ges} für die verschiedenen Elemente in den verwendeten Probenlösungen von H_2SO_4 und ${}^{6/7}\text{Li}_2\text{SO}_4$, sowie die durchschnittlichen Streulängen dieser Lösungen pro Streuzentrum \bar{b}_c . Als Streulängen für die Lithiumisotope wurden zunächst die aus der Diffraktion (s. Tabelle 43) bekannten Werte eingesetzt.

Probe	H+ / Li+			S		
	b_c / fm	N_x / m^{-3}	Beitrag a_x zu N_{ges} %	b_c / fm	N_x / m^{-3}	Beitrag a_x zu N_{ges} %
5M- H_2SO_4	-3,7405(9)	$3,01 \cdot 10^{27}$	3,0	2,847(1)	$1,51 \cdot 10^{27}$	1,5
5M- ${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4$	2,01(2)		2,9			1,4
5M- ${}^7\text{Li}_2\text{SO}_4$	-2,28(2)		2,9			1,4

O			H			N_{ges}	\bar{b}_c
b_c / fm	N_x / m^{-3}	Beitrag a_x zu N_{ges} %	b_c / fm	N_x / m^{-3}	Beitrag a_x zu N_{ges} %	m^{-3}	fm
5,805(4)	$3,60 \cdot 10^{28}$	35,8	-3,7405(9)	$6,00 \cdot 10^{28}$	59,7	$1,005(4) \cdot 10^{29}$	-0,222(2)
	$3,70 \cdot 10^{28}$	35,7		$6,20 \cdot 10^{28}$	59,9	$1,035(4) \cdot 10^{29}$	-0,064(2)
							-0,189(2)

³³ Die zugesetzten Wassermassen für die Herstellung der tatsächlichen Proben wurden nicht bestimmt, da zum Zeitpunkt der Herstellung nicht klar war, dass diese Werte benötigt werden. Um die notwendige Wassermenge zu bestimmen, wurde daher nachträglich eine separate Lösung aus ${}^{\text{nat}}\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Für eine prinzipielle Betrachtung ist dieses Vorgehen jedoch ausreichend.

³⁴ Ebenfalls möglich ist eine Interpolation der Dichte aus gängigen ρ -Tabellen für Schwefelsäure, ein signifikant genauerer Wert für die vorliegende Konzentration und Temperatur konnte dadurch allerdings nicht erreicht werden.

Die *Tabelle 44* zeigt die partiellen Streuzentrendichten, die aus diesen Bestimmungsergebnissen berechnet wurden und deren Anteil an der Gesamtstreuzentrendichte N_{ges} , sowie die durchschnittlichen Streulängen \bar{b}_c , die sich zusammen mit den Streulängen der einzelnen Kerne ergeben. Da die mittels Wägen und Molmasse bestimmten Stoffmengen bzw. Atomanzahlen um ein Vielfaches genauer sind, als die Bestimmung des Volumens, hängt die Unsicherheit in der Gesamtstreuzentrendichte N_{ges} in guter Näherung nur von Präzision des Maßkolbens von $\pm 0,4\%$ ab und die Unsicherheiten in den Mengenverhältnissen der einzelnen Kerne können zunächst vernachlässigt werden, womit die Unsicherheiten in \bar{b}_c dann lediglich von den Unsicherheiten der kohärenten Streulängen der einzelnen Kerne abhängen. Für den Wassergehalt der Schwefelsäure gilt dies streng genommen nicht, da dieser letztendlich auch über eine volumetrische Messung bestimmt wurde. Die Auswirkungen auf die Unsicherheit des Endergebnisses sollen hier jedoch nicht quantitativ behandelt werden.

Um schließlich mit Hilfe der in *Tabelle 43* dargestellten Daten und den gemessenen Phasenverschiebungen $\Delta\phi$ der ${}^6\text{Li} \leftrightarrow \text{natH}^+$ - und ${}^7\text{Li} \leftrightarrow \text{natH}^+$ -Messungen (*Tabelle 42, Spalte 5*) die gesuchten kohärenten Streulängen $b_c({}^6\text{Li})$ und $b_c({}^7\text{Li})$ zu ermitteln, wird zunächst *Gleichung (66)* nach Streulänge \bar{b}_{cA} umgeformt, um die jeweiligen mittleren Streulängen zu erhalten

$$\frac{\Delta\phi}{\lambda DN_A} + \frac{N_B}{N_A} \bar{b}_{cB} = \bar{b}_{cA} \quad (67)$$

Diese betragen für die ${}^6\text{Li}$ -Lösung $-0,048(3)$ fm und für die ${}^7\text{Li}$ -Lösung $-0,192(2)$ fm. Unter Berücksichtigung der Streulängen der übrigen Elemente S, O und H und deren Anteile a_x an der Gesamtstreuzentrendichte können dann die kohärenten Streulängen $b_c({}^6\text{Li})$ und $b_c({}^7\text{Li})$ wie folgt berechnet werden

$$b_c(\text{Li}) = \frac{\bar{b}_{cA} - [b_c(\text{S}) \cdot a_S + b_c(\text{O}) \cdot a_O + b_c(\text{H}) \cdot a_H]}{a_{\text{Li}}} \quad (68)$$

und ergeben sich zu $b_c({}^6\text{Li}) = 2,57(9)$ fm und $b_c({}^7\text{Li}) = -2,37(7)$ fm bzw. $b_c({}^6\text{Li}) = 2,88(9)$ fm und $b_c({}^7\text{Li}) = -2,37(7)$ fm, wenn man die Anreicherung der Proben (*s. Tabelle 9*) berücksichtigt und auf die reinen Isotope umgerechnet wird.

Während das Ergebnis für ${}^7\text{Li}$ im Rahmen der Unsicherheiten durchaus mit dem des Diffraktionsexperiments von $b_c({}^7\text{Li}) = -2,28(2)$ fm vergleichbar ist und daher das gewählte Vorgehen grundsätzlich erst einmal bestätigt, weicht das Ergebnis für ${}^6\text{Li}$ deutlich von den Erwartungen ab, was bereits an den gemessenen Phasenschüben (*s. Tabelle 42*) zu erkennen ist und daher vermutlich einen physikalischen Ursprung hat. Der genaue Grund hierfür ist bis zum jetzigen Zeitpunkt unklar, da auf der einen Seite dieselben Zellen, Lösungen und Messkonditionen wie bei den übrigen Experimenten verwendet wurden, auf der anderen Seite aber das Vertauschen der Zellen im Strahlengang sehr konsistente Ergebnisse liefert (*vgl. Tabelle 42*). Die auffallend gute Übereinstimmung des experimentell bestimmten und des berechneten Phasenschubs unter Vernachlässigung unterschiedlicher Streuzentrendichten, muss nach jetzigem Kenntnisstand als zufälliges Ereignis betrachtet werden.

Zusammenfassend betrachtet konnten durch das vorgestellte Interferometrieexperiment die kohärenten Streulängen von Lithium und seinen Isotopen ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ im Einklang mit den Ergebnissen aus der Diffraktion bestimmt, die Genauigkeit der Werte jedoch nicht gesteigert werden, was vor allem auf folgende einschränkende Parameter zurückgeführt werden kann:

- Die statistische Unsicherheit in N , bedingt durch die volumetrischen Messungen und die mögliche systematische Differenz zwischen N_A und N_B , bedingt durch die tatsächlichen Streuzentrendichten der individuellen Lösungen (letzterer Effekt berücksichtigt).
- Die statistische Unsicherheit in der Dicke der Zellen D von 1 % in Kombination mit großen Streulängendifferenzen.
- Die begrenzte Löslichkeit von Li-Salzen.
- Das Fehlen einer sehr genau bekannten Referenzstreulänge.

Hierbei stellen insbesondere die Unsicherheiten in den tatsächlichen Streuzentrendichten der einzelnen Lösungen und die beschränkte Löslichkeit von Salzen eine allgemeine Limitierung bei der Verwendung von Salzlösungen als Proben dar, die bei auch bei anderen Elementen zu ähnlichen Unsicherheiten führen kann. Im besonderen Fall einer fehlenden Referenzstreulänge ist eine Referenzierung über eine chemisch nicht identische Lösung zwar grundsätzlich möglich, jedoch mit weiteren Unsicherheiten, insbesondere in Bezug auf die Streuzentrendichteverhältnisse, verbunden, die den Vorteil genau bekannter Streulängen, wie am Beispiel Li^+ gegen H^+ gezeigt, nivellieren können.

Ein Ausweg zur Bestimmung einer Li-Referenzstreulänge mit interferometrischen Methoden könnte die Messung einer festen, reinen LiF-Probe wie z.B. eines LiF-Kristalls oder auch eines amorphen Werkstücks aus LiF definierter Dicke gegen ein Werkstück aus einkristallinem Silicium definierter Dicke oder auch gegen Luft im leeren Interferometerarm sein. Unter Berücksichtigung aller Bedingungen müssen jedoch zum jetzigen Zeitpunkt die Ergebnisse der Diffraktionsmessungen als genauer angesehen werden.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit sind die vier Themenbereiche

- Synthese und Aufarbeitung von isotonenangereicherten Verbindungen
- Systematische Einflüsse bei der Bestimmung kohärenter Neutronenstreu­längen mittels Neutronenpulverdiffraktometrie
- Neubestimmung ausgewählter kohärenter Neutronenstreu­längen mittels Neutronenpulverdiffraktometrie
- Eignung der Neutroneninterferometrie zur Bestimmung kohärenter Streulängen anhand von Salzlösungen

aufeinander aufbauend und anhand diverser Beispiele untersucht und diskutiert worden. Im Folgenden wird ein zusammenfassender Überblick zu den gewonnenen Erkenntnissen und Weiterentwicklungsmöglichkeiten in den einzelnen Bereichen gegeben:

Synthese und Aufarbeitung

Ziel der hier vorgestellten chemischen Arbeiten war es, verlässliche effiziente Syntheserouten zu entwickeln, um aus dem verfügbaren isotonenangereicherten Material geeignete Verbindungen für die möglichst genaue Bestimmung von kohärenten Neutronenstreu­längen mittels Pulverdiffraktometrie herzustellen. Hierbei kamen auf der einen Seite einige altbekannte, etablierte Techniken wie die Trocknung von Chlorid-Hydraten mit Hilfe Thionylchlorid oder der Aufschluss von schwerlöslichen oxidischen Verbindungen mit Fluorwasserstoffsäure zum Einsatz. So konnte z. B. reines ^{25}MgO aus $^{25}\text{MgSiO}_3$ -Glas in nahezu vollständiger Ausbeute zurückgewonnen werden und reines $^{114}\text{CdF}_2$ aus $^{114}\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Auf der anderen Seite konnten aber auch neuartige Ansätze entwickelt werden, wie die direkte Darstellung von Thallium(I)-halogeniden aus Tl_2O_3 und den entsprechenden Ammoniumchloriden oder die Umsetzung trockener Lanthanoidchloride mit metallischem Lithium unter Stickstoffatmosphäre zu den Lanthanoidmononitriden. Letztere Methode konnte dabei für alle Lanthanoide außer La, Pm und Ce durchgeführt werden.

Zusammen mit der einfachen Umsetzung der Chloride zu den Oxidchloriden konnten so die drei verschiedenen Verbindungen LnCl_3 , LnOCl und LnN für die Messung der Streulängen der Lanthanoide und ihrer Isotope etabliert werden.

Eine zuverlässige, hinreichend genaue quantitative Stickstoffanalytik konnte für die Lanthanoidnitridproben im Rahmen dieser Arbeit bislang nicht etabliert werden, jedoch konnten für Ca_3N_2 mit Hilfe der Formol-Titration präzise Ergebnisse erzielt werden, die sehr gut mit einer Besetzungsanalyse aus Neutronenpulverdaten übereinstimmen. Auch wenn diese Analyse für die Ergebnisse dieser Arbeit zunächst an Bedeutung verloren hat, da keine klaren systematischen Abweichungen im Fall der Nitride im Vergleich zu den anderen Lanthanoidverbindungen festgestellt werden konnten, kann die Etablierung einer solchen Methode weiterhin von Interesse sein und wird auch weiterverfolgt werden. Unabhängig von der Stickstoffanalytik ist es ein weiteres Ziel die Verbindungen LaN und CeN in analoger Weise herzustellen.

Systematische Einflüsse bei der Neutronenpulverdiffraktometrie

Um, auch mit Blick auf zukünftige Bestimmungen, möglichst optimale Probenverbindungen und Messbedingungen zu erreichen und methodische Fehler zu erkennen, wurden nicht nur die kohärenten Streulängen individueller Nuklide neu bestimmt, sondern die Ergebnisse auch in systematischer Weise analysiert. Dies beinhaltet zum einen instrumentelle Parameter und zum anderen Korrelationen von Parametern bei den Rietveld-Verfeinerungen.

Im instrumentellen Bereich konnten dabei weder in Bezug auf Diffraktometer, noch Wellenlänge, noch Neutronenquelle allgemeine Abhängigkeiten festgestellt werden, wobei jedoch gerade für kleinere Proben solche Instrumente mit großem Neutronenfluss wie D4 oder D20 am ILL zu empfehlen sind. Auch in Bezug auf die genutzten unterschiedlichen Rietveld-Verfeinerungsprogramme *FullProf* und *GSAS-II* konnten über alle Proben hinweg keine systematischen Abhängigkeiten festgestellt werden. Bei der Verwendung von Proben mit Reflexen im niedrigen Winkelbereich wie z. B. bei den Lanthanoidchloriden wird jedoch unbedingt eine Profildfunktion mit Beschreibung der axialen Asymmetrie empfohlen, da es sonst zu systematisch erhöhten Ergebnissen kommt. In Summe betrachtet haben beide Programme ihre Vor- und Nachteile und es kann keine allgemeine Empfehlung ausgesprochen werden, sondern es sollte vielmehr der individuelle Datensatz betrachtet werden.

Im Bereich der Korrelationsanalyse wurden die Parameter Skalenfaktor, thermische Auslenkungsfaktoren, Atomlageparameter und Untergrund näher untersucht. Eine besondere Rolle spielte hier die Korrelation des Skalenfaktors mit dem Besetzungsfaktor bei einfachen, kommutativen, kubischen Verbindungen. Es konnte ermittelt werden, dass die sich die zu untersuchende Streulänge und Referenzstreulänge um über 30 % unterscheiden sollten, um die Präzision der Bestimmung nicht signifikant zu beeinträchtigen. In Bezug auf die thermischen Auslenkungsparameter konnte zwar eine merkliche Korrelation dieser mit dem Besetzungsfaktor bestätigt werden, jedoch konnten keine allgemeinen Belege dafür gefunden werden, dass die Bestimmung der Streulängen tatsächlich durch diese korrelative Kopplung negativ beeinträchtigt wird. Eine anisotrope Behandlung von Auslenkungsfaktoren bei nicht-kubischen Verbindungen führte zu leicht, jedoch nicht signifikant erhöhten Ergebnissen für die jeweilige Streulänge und allgemein zu einer besseren Übereinstimmung mit allen Ergebnissen für ein Nuklid. Die Atomlageparameter stellten sich generell als unkritisch in Bezug auf ihren Einfluss auf die Streulängenbestimmung dar. Bei der Wahl des Untergrundes konnte ein signifikanter Einfluss ermittelt werden, der jedoch durch eine ausreichende Parametrisierung auf ein unkritisches Maß reduziert werden konnte.

Zusammenfassend betrachtet ergibt sich daraus, dass mit den eingangs als optimal angesehenen parameterarmen kubischen Verbindungen zum Beispiel des NaCl-Typs zwar unter Idealbedingungen weiterhin die präzisesten Bestimmungen möglich sind, sie aber nicht allgemeingültig als optimale Verbindungen zur Streulängenbestimmung angesehen werden können. Vor allem bei unbekanntem Streulängenverhältnissen, z. B. bei Erstbestimmungen ist daher die Verwendung geringfügig komplexerer binärer oder ternärer Verbindungen ratsam und auch nach Möglichkeit die Aufnahme mehrerer unabhängiger Datensätze.

Dank dieser Maßgaben konnten die Streulängen der meisten untersuchten Nuklide wie zuvor prognostiziert und mit einer relativen Genauigkeit von etwa einem Prozent bestimmt werden. In vielen Fällen stimmten weiterhin die Standardunsicherheiten der einzelnen Verfeinerungsergebnisse mit der

tatsächlichen Streuung der Ergebnisse gut überein, was als Anzeichen für die weitgehende Abwesenheit systematischer Beeinträchtigung durch die zuvor diskutierten Einflussfaktoren gewertet werden kann.

Insgesamt können die gewonnenen Erkenntnisse zu folgenden Richtlinien für eine genaue und zuverlässige Bestimmung kohärenter Streulängen mittels Pulverbeugung zusammengefasst werden:

- Einfache binäre oder ternäre Verbindungen sind empfehlenswert; bei kommutativen Strukturtypen ist unbedingt auf ein ausreichend großes Verhältnis von Referenz- zu Untersuchungstreulänge zu achten.
- Wenn möglich, ist Einsatz verschiedenartiger Verbindungen und/oder Messung bei verschiedenen Wellenlängen zu wählen.
- Durchführung der Messungen bei Raumtemperatur mit einem Minimum an Neutronenoptiken.
- Im Allgemeinen und insbesondere bei kleinen Proben ist ein hoher Neutronenfluss einer guten Auflösung vorzuziehen.
- Je nach Instrument und Neutronenfluss sollten die Probenmengen mindestens zwischen 1 und 10 mmol liegen.
- Die Messung des Untergrundes (leerer Probencontainer, leeres Instrument etc.) ist immer empfehlenswert, aber bei hinreichend großen Proben nicht notwendig.
- Es sollten die allgemeinen Grundsätze für eine gute Rietveld-Verfeinerung beachtet werden; nicht notwendige Kopplungen von Parametern sollten vermieden und der Untergrund mit einer Polynomfunktion größer sechsten Grades beschrieben werden. Eine Verfeinerung anisotroper Auslenkungsparameter ist in der Regel unproblematisch.

Neubestimmung ausgewählter Streulängen

Als Kernstück dieser Arbeit konnten die gebundenen kohärenten Neutronenstreulängen von etwa 30 Nukliden bzw. Elementen neu bestimmt werden, darunter einige, die zuvor nie experimentell bestimmt wurden wie die Streulängen von ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{147}Sm , ^{148}Sm und ^{150}Sm , solche deren Genauigkeit merklich verbessert werden konnte wie im Fall von ^{25}Mg und solche, deren Werte sich erheblich von den zuvor bekannten unterscheiden wie z. B. die Streulängen von ^6Li , ^{114}Cd und ^{174}Yb . Eine Übersicht aller Ergebnisse findet sich in *Tabelle 45*.

Aufgrund der beschränkten finanziellen und zeitlichen Möglichkeiten für ein einzelnes Forschungsprojekt wie dieses, stellen diese durchgeführten Bestimmungen natürlich nur eine Auswahl dar und weitere Streulängen können und sollten untersucht werden, darunter z. B. einige bislang unbekannte Streulängen der Gd-Isotope in Anlehnung an die hier durchgeführten Bestimmungen der Nd- und Sm-Isotope sowie die Streulängen vieler Edelgasisotope. Eine Möglichkeit, um dieses basierend auf der Methodik dieser Arbeit zu realisieren, wäre z. B. der Einsatz von $^{136}\text{XeF}_2$.

Wie das Beispiel von ^{174}Yb oder der Tl-Isotope zeigt, kann auch die Überprüfung von scheinbar genau bestimmten Werten zu überraschenden Ergebnissen führen, so dass sich auch hier weitere Untersuchungen anbieten.

Darüber hinaus können mittels Pulverbeugung auch inkohärente Streuquerschnitte bestimmt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt wurde, jedoch bei der Konzeption und Durchführung vieler der hier durchgeführten Messungen berücksichtigt wurde, so dass die Bestimmung auf Basis der aufgenommenen Daten für ausgewählte Proben zu einem späteren Zeitpunkt denkbar ist.

Neutroneninterferometrie

Allgemein ist es gute wissenschaftliche Praxis, die Ergebnisse einer Bestimmungsmethode, sofern möglich, mit einer zweiten, physikalisch möglichst unabhängigen Methode zu überprüfen. Als vierter ergänzender Bestandteil wurden daher beispielhaft an dem System ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -natLi interferometrische Untersuchungen auf Basis von wässrigen Li_2SO_4 -Lösungen durchgeführt. Ziel war es hier, die Robustheit der Beugungsbestimmungen mit der Präzision interferometrischer Messungen zu einem genauen und zuverlässigen Ergebnis zu kombinieren und die Tauglichkeit von Salzlösungen als Probe zu erproben, da diese Methodik auch für Bestimmung der Streulängen von Lanthanoid-Nukliden in Erwägung gezogen wurde.

Im Ergebnis konnten die zuvor bekannten Werte aus den Diffraktionsmessungen zwar im Rahmen der Unsicherheiten reproduziert, ihre Genauigkeit jedoch nicht gesteigert werden, da keine chemisch identische Referenzsubstanz mit hinreichend genau bekannter Streulängendichte existiert. Der Einsatz einer H_2SO_4 -Lösung als Referenzsubstanz führte aufgrund ihrer anderen Beschaffenheit zu systematischen Fehlern, die den Effekt der hier genau bekannten Streulängendichte nivellieren.

Allgemein ist der Einsatz von Salzlösungen aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Salzen in Lösungsmitteln für Bestimmungen hoher Präzision nur eingeschränkt zu empfehlen, da letztendlich nur ein kleiner Teil der Probe die eigentliche Information beinhaltet, was insbesondere bei chemisch nicht identischen Proben zu größeren statistischen und systematischen Unsicherheiten führen kann.

In einem eventuell weiteren Interferometrie-Experiment ist daher geplant eine stabile Lithiumverbindung, wie LiF in Form eines festen Werkstücks definierter Größe einzusetzen und gegen ein anderes Werkstück bekannter Streulängendichte wie Silicium zu messen.

Tabelle 45: Liste der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten kohärenten Streulängen b_c im Vergleich mit den zuvor tabellierten Werten. Zum Vergleich mit weiteren literaturbekannten Werten s. *Kapitel 5.2.* (*) Nur der Realteil b'_c ; bei den Einträgen zu ^{nat}Cd , ^{nat}Sm und ^{nat}Eu sind diese jeweils nur für die Wellenlängen $\lambda = 49,77(4)$, $49,77(4)$ bzw. $69,6976(1)$ pm gültig.

Element	Isotop	Basierend auf		b_c / fm Diese Arbeit 2024	Zuvor bekannter Wert b_c / fm	
		Anzahl der unabhängigen Datensätze	Anzahl der Verfeinerungs- ergebnisse		Sears ^[18] 1992	Mug ^[20] 2018
Li	6	6	18	*2,27(2)	*2,00(11)	*2,2(1)
	7	6	18	-2,28(2)	-2,22(2)	-2,22(2)
	nat	6	18	-1,95(2)	-1,90(2)	-1,95(3)
Mg ³⁵	25	2	6	3,72(1)	3,62(14)	3,64(14)
	nat	2	6	5,29(4)	5,375(4)	5,376(20)
Cd	114	3	9	*5,69(3)	7,5(1)	7,48(5)
	nat	1	3	7,88(10)	λ -abhängig	
Te	123	2	6	*-0,09(7)	*-0,05(25)	*-0,05(25)
Pr	141 = nat	14	28	4,44(4)	4,58(5)	4,58(5)
Nd	142	2	4	7,24(4)	7,7(3)	7,7(3)
	143	2	4	17,51(6)	14(2)	17(1)
	144	2	4	3,06(7)	2,8(3)	2,8(3)
	145	2	4	10,40(12)	14(2)	8,6(4)
	146	2	4	8,56(9)	8,7(2)	8,7(2)
	148	2	4	4,44(13)	5,7(3)	5,8(4)
	150	2	4	6,87(5)	5,3(2)	5,28(20)
	nat	13	26	7,87(11)	7,69(5)	7,72(5)
Sm ³⁶	147	5	10	6,68(5)	14(3)	6,1(6)
	148	5	10	6,67(7)	-3(4)	5,9(4)
	150	3	6	10,05(10)	14(3)	12,1(2,9)
	152	5	10	-6,14(12)	-5,0(6)	-5,0(6)
	154	3	6	9,34(9)	9,3(1,0)	9,25(1,0)
	nat	5	10	5,29(5)	λ -abhängig	
Eu	153	4	8	8,33(11)	8,22(12)	8,22(12)
	Nat	3	6	5,84(5)	λ -abhängig	
Ho	165 = nat	20	40	8,38(11) ³⁷	8,01(8)	8,03(3)
Yb	170	1	2	4,83(3)	6,77(10)	6,8(1)
	174	1	2	22,0(1)	19,3(1)	19,2(1)
Tl	203	4 / 1	12 / 3	6,96(35) / 7,25(7)	6,99(16)	8,51(8)
	205	4	12	9,41(15)	9,52(7)	8,87(7)
	nat	4	12	8,69(11)	8,776(5)	8,776(5)

³⁵ Werte bereits fachzeitschriftlich publiziert s. Mohamadi et al.^[110]

³⁶ Werte unter Verwendung der Streulängen von ^{149}Sm nach Lynn et al.^[120], für Diskussion s. *Abschnitt 5.2.6.*

³⁷ Keine Raumtemperaturmessungen durchgeführt, bitte Diskussion in *Abschnitt 5.2.8* beachten

Literaturverzeichnis

- [1] J. Chadwick, *Nature* **1932**, *129*, 312. DOI: 10.1038/129312a0.
- [2] E. Amaldi, E. Fermi, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 899–928. DOI: 10.1103/PhysRev.50.899.
- [3] E. Fermi, L. Marshall, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 666–677. DOI: 10.1103/PhysRev.71.666.
- [4] L. Meitner, O. R. Frisch, *Nature* **1939**, *143*, 239–240. DOI: 10.1038/143239a0.
- [5] O. Hahn, F. Strassmann, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 11–15. DOI: 10.1007/BF01488241.
- [6] O. Hahn, F. Strassmann, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 89–95. DOI: 10.1007/BF01488988.
- [7] W. K. Pang, V. K. Peterson, N. Sharma, J.-J. Shiu, S. Wu, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2318–2326. DOI: 10.1021/cm5002779.
- [8] D. Mohanty, J. Li, D. P. Abraham, A. Huq, E. A. Payzant, D. L. Wood, C. Daniel, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6272–6280. DOI: 10.1021/cm5031415.
- [9] D. Petz, M. J. Mühlbauer, A. Schökel, K. Achterhold, F. Pfeiffer, T. Pirling, M. Hofmann, A. Senyshyn, *Batter. Supercaps* **2021**, *4*, 327–335. DOI: 10.1002/batt.202000178.
- [10] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggelert, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, V. Trounov, *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, 7963–7976. DOI: 10.1088/0953-8984/6/39/017.
- [11] M. Field, C. S. Knee, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 237–244. DOI: 10.1006/jssc.2002.9650.
- [12] V. A. Trounov, T. Y. Kaganovich, A. I. Kurbanov, A. V. Matveev, A. E. Sovestnov, A. W. Hewat, P. Fischer, O. Antson, R. M. A. Maayouf, *Physica C* **1992**, *194*, 415–424. DOI: 10.1016/S0921-4534(05)80023-1.
- [13] F. G. Kondev, M. Wang, W. J. Huang, S. Naimi, G. Audi, *Chin. Phys. C* **2021**, *45*, 30001. DOI: 10.1088/1674-1137/abddae.
- [14] R. L. Workman, V. D. Burkert, V. Crede, E. Klempt, U. Thoma, L. Tiator, K. Agashe, G. Aielli, B. C. Allanach, C. Amsler, M. Antonelli, E. C. Aschenauer, D. M. Asner, H. Baer, S. Banerjee, R. M. Barnett, L. Baudis, C. W. Bauer, J. J. Beatty, V. I. Belousov, J. Beringer, A. Bettini, O. Biebel, K. M. Black, E. Blucher, R. Bonventre, V. V. Bryzgalov, O. Buchmuller, M. A. Bychkov, R. N. Cahn, M. Carena, A. Ceccucci, A. Cerri, R. S. Chivukula, G. Cowan, K. Cranmer, O. Cremonesi, G. D'Ambrosio, T. Damour, D. de Florian, A. de Gouvêa, T. DeGrand, P. de Jong, S. Demers, B. A. Dobrescu, M. D'Onofrio, M. Doser, H. K. Dreiner, P. Eerola, U. Egede, S. Eidelman, A. X. El-Khadra, J. Ellis, S. C. Eno, J. Erler, V. V. Ezhela, W. Fetscher, B. D. Fields, A. Freitas, H. Gallagher, Y. Gershtein, T. Gherghetta, M. C. Gonzalez-Garcia, M. Goodman, C. Grab, A. V. Gritsan, C. Grojean, D. E. Groom, M. Grünewald, A. Gurtu, T. Gutsche, H. E. Haber, M. Hamel, C. Hanhart, S. Hashimoto, Y. Hayato, A. Hebecker, S. Heinemeyer, J. J. Hernández-Rey, K. Hikasa, J. Hisano, A. Höcker, J. Holder, L. Hsu, J. Huston, T. Hyodo, A. Ianni, M. Kado, M. Karliner, U. F. Katz, M. Kenzie, V. A. Khoze, S. R. Klein, F. Krauss, M. Kreps, P. Križan, B. Krusche, Y. Kwon, O. Lahav, J. Laiho, L. P. Lellouch, J. Lesgourgues, A. R. Liddle, Z. Ligeti, C.-J. Lin, C. Lippmann, T. M. Liss, L. Littenberg, C. Lourenço, K. S. Lugovsky, S. B. Lugovsky, A. Lusiani, Y. Makida, F. Maltoni, T. Mannel, A. V. Manohar, W. J. Marciano, A. Masoni, J.

- Matthews, U.-G. Meißner, I.-A. Melzer-Pellmann, M. Mikhasenko, D. J. Miller, D. Milstead, R. E. Mitchell, K. Mönig, P. Molaro, F. Moortgat, M. Moskovic, K. Nakamura, M. Narain, P. Nason, S. Navas, A. Nelles, M. Neubert, P. Nevski, Y. Nir, K. A. Olive, C. Patrignani, J. A. Peacock, V. A. Petrov, E. Pianori, A. Pich, A. Piepke, F. Pietropaolo, A. Pomarol, S. Pordes, S. Profumo, A. Quadt, K. Rabbertz, J. Rademacker, G. Raffelt, M. Ramsey-Musolf, B. N. Ratcliff, P. Richardson, A. Ringwald, D. J. Robinson, S. Roesler, S. Rolli, A. Romaniouk, L. J. Rosenberg, J. L. Rosner, G. Rybka, M. G. Ryskin, R. A. Ryutin, Y. Sakai, S. Sarkar, F. Sauli, O. Schneider, S. Schönert, K. Scholberg, A. J. Schwartz, J. Schwiening, D. Scott, F. Sefkow, U. Seljak, V. Sharma, S. R. Sharpe, V. Shiltsev, G. Signorelli, M. Silari, F. Simon, T. Sjöstrand, P. Skands, T. Skwarnicki, G. F. Smoot, A. Soffer, M. S. Sozzi, S. Spanier, C. Spiering, A. Stahl, S. L. Stone, Y. Sumino, M. J. Syphers, F. Takahashi, M. Tanabashi, J. Tanaka, M. Taševský, K. Terao, K. Terashi, J. Terning, R. S. Thorne, M. Titov, N. P. Tkachenko, D. R. Tovey, K. Trabelsi, P. Urquijo, G. Valencia, R. van de Water, N. Varelas, G. Venanzoni, L. Verde, I. Vivarelli, P. Vogel, W. Vogelsang, V. Vorobyev, S. P. Wakely, W. Walkowiak, C. W. Walter, D. Wands, D. H. Weinberg, E. J. Weinberg, N. Wermes, M. White, L. R. Wiencke, S. Willocq, C. G. Wohl, C. L. Woody, W.-M. Yao, M. Yokoyama, R. Yoshida, G. Zanderighi, G. P. Zeller, O. V. Zenin, R.-Y. Zhu, S.-L. Zhu, F. Zimmermann, P. A. Zyla, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2022**, 2022. DOI: 10.1093/ptep/ptac097.
- [15] W. C. Röntgen, *Nature* **1896**, 53, 274–276. DOI: 10.1038/053274b0.
- [16] T. Aoyama, T. Kinoshita, M. Nio, *Atoms* **2019**, 7, 28. DOI: 10.3390/atoms7010028.
- [17] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, 3. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2012**. ISBN: 9781139107808.
- [18] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26–38. DOI: 10.1080/10448639208218770.
- [19] L. Koester, H. Rauch, E. Seymann, *Atom. Data Nucl. Data* **1991**, 49, 65–120. DOI: 10.1016/0092-640X(91)90012-S.
- [20] S. F. Mughabghab, *Atlas of Neutron Resonances. Resonance Properties and Thermal Cross Sections Z= 1-60 & 61-102*, 6. Aufl., Elsevier Science, San Diego, **2018**. ISBN: 978-0-444-63769-7.
- [21] A. Aleksejevs, S. Barkanova, J. Tambergs, T. Krasta, W. Waschkowski, K. Knopf, *Z. Naturforsch. A* **1998**, 53, 855–862. DOI: 10.1515/zna-1998-10-1109.
- [22] zu finden unter <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>. Zuletzt geprüft: 31.07.2024.
- [23] zu finden unter <http://www.ati.ac.at/~neutropt/scattering/table.html>. Zuletzt geprüft: 31.07.2024.
- [24] A. C. Hannon, A. S. Gibbs, H. Takagi, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, 51, 854–866. DOI: 10.1107/S1600576718006064.
- [25] H. E. Fischer, J. Neuefeind, J. M. Simonson, R. Loidl, H. Rauch, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 45221. DOI: 10.1088/0953-8984/20/04/045221.
- [26] H. E. Fischer, J. M. Simonson, J. C. Neuefeind, H. Lemmel, H. Rauch, A. Zeidler, P. S. Salmon, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 505105. DOI: 10.1088/0953-8984/24/50/505105.

- [27] H. Kohlmann, C. Hein, R. Kautenburger, T. C. Hansen, C. Ritter, S. Doyle, *Z. Kristallogr.* **2016**, *231*, 517–523. DOI: 10.1515/zkri-2016-1984.
- [28] B. J. Kennedy, M. Avdeev, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 1701–1703. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.06.020.
- [29] P. E. Mason, L. Tavagnacco, M.-L. Saboungi, T. Hansen, H. E. Fischer, G. W. Neilson, T. Ichiye, J. W. Brady, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10807–10813. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08422.
- [30] V. F. Sears, *Phys. Rep.* **1986**, *141*, 281–317. DOI: 10.1016/0370-1573(86)90129-8.
- [31] F. Fernandez-Alonso (Hrsg.) *Experimental methods in the physical sciences, Vol. 44*, Academic Press, Amsterdam, Heidelberg, **2013**. ISBN: 978-0-12-398374-9.
- [32] L. Koester, W. Waschkowski, A. Klüver, *Physica B* **1986**, *137*, 282–292.
- [33] R. Machleidt, *Nucl. Phys. A* **2001**, *689*, 11–22. DOI: 10.1016/S0375-9474(01)00814-4.
- [34] V. F. Sears, *Phys. Rep.* **1982**, *82*, 1–29. DOI: 10.1016/0370-1573(82)90151-X.
- [35] H. G. Smith, S. W. Peterson, *J. Phys. France* **1964**, *25*, 615–617. DOI: 10.1051/jphys:01964002505061500.
- [36] W. Engel, B. Dennis, D. W. Engel, T. F. Koetzle, *Acta Cryst.* **1984**, *40*, 99–102. DOI: 10.1107/S0108767384000222.
- [37] R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **1926**, *12*, 547. DOI: 10.1364/JOSA.12.000547.
- [38] G. Breit, E. Wigner, *Phys. Rev.* **1936**, *49*, 519–531. DOI: 10.1103/PhysRev.49.519.
- [39] A. Deur, S. J. Brodsky, G. F. d. Teramond, *Rep. Prog. Phys.* **2019**, *82*, 76201. DOI: 10.1088/1361-6633/ab0b8f.
- [40] L. Koester, W. Waschkowski, L. V. Mitsyna, G. S. Samosvat, P. Prokofjevs, J. Tambergs, *Phys. Rev. C Nucl. Phys.* **1995**, *51*, 3363–3371. DOI: 10.1103/PhysRevC.51.3363.
- [41] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, B. T. M. Willis in *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: E. Prince, H. Fuess, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, M. G. Rossmann et al.), International Union of Crystallography, Chester, England, **2006**, 554–595. ISBN: 978-1-4020-5259-0.
- [42] G. Reiner, W. Waschkowski, L. Koester, *Z. Phys. A* **1990**, *337*, 221–228.
- [43] A. Ioffe, M. Vrana, *Phys. Lett. A* **1997**, *231*, 319–324. DOI: 10.1016/S0375-9601(97)00334-4.
- [44] J. R. Granada, J. R. Santisteban, J. Dawidowski, R. E. Mayer, *Physcs. Proc.* **2012**, *26*, 108–116. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.015.
- [45] L. Koester, K. Knopf, *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 391–399. DOI: 10.1515/zna-1971-0308.
- [46] H. Rauch, D. Tuppinger, *Z. Phys. A* **1985**, *322*, 427–432. DOI: 10.1007/BF01412077.
- [47] H. Glättli, J. Coustham, A. Malinovski, M. Pinot, *Eur. Phys. J. A* **1987**, *327*, 149–155. DOI: 10.1007/BF01292403.
- [48] C. G. Shull, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 527–535. DOI: 10.1103/PhysRev.81.527.
- [49] L. Koester, W. Nistler, *Eur. Phys. J. A* **1975**, *272*, 189–196. DOI: 10.1007/BF01408146.

- [50] W. M. Snow, J. Apanavicius, K. A. Dickerson, J. S. Devaney, H. Drabek, A. Reid, B. Shen, J. Woo, C. Haddock, E. Alexeev, M. Peters, *Phys. Rev. D* **2020**, *101*. DOI: 10.1103/PhysRevD.101.062004.
- [51] H. Yukawa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **1955**, *1*, 1–10. DOI: 10.1143/PTPS.1.1.
- [52] S. Abbas, A. G. Wagh, R. Loidl, H. Lemmel, H. Rauch, A. B. Garg, R. Mittal, R. Mukhopadhyay in *AIP Conference Proceedings*, AIP, **2011**, 501–502.
- [53] S. Abbas, A. G. Wagh, H. Lemmel, T. Potocar, H. Rauch in *AIP Conference Proceedings*, AIP, **2012**, 479–480.
- [54] A. G. Wagh, S. Abbas, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **2005**, *110*, 237–240. DOI: 10.6028/jres.110.031.
- [55] H. Lemmel, A. G. Wagh, *Phys. Rev. A* **2010**, *82*. DOI: 10.1103/PhysRevA.82.033626.
- [56] A. T. Boothroyd, *Principles of neutron scattering from condensed matter*, Oxford University Press, New York, **2020**. ISBN: 9780198862314.
- [57] R. E. Lapp, *Bull. At. Sci.* **1956**, *12*, 261–264. DOI: 10.1080/00963402.1956.11453741.
- [58] D. Kramer, *Phys. Today* **2018**, *71*, 29–31. DOI: 10.1063/PT.3.3919.
- [59] L. Koester, K. Knopf, *Z. Phys. A* **1986**, *323*, 367–371. DOI: 10.1007/BF01283795.
- [60] H. C. Manjunatha, K. N. Sridhar, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2018**, *877*, 349–354. DOI: 10.1016/j.nima.2017.10.019.
- [61] "The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. Fundamental Physical Constants: classical electron radius", zu finden unter <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?re>. Zuletzt geprüft: 18.07.2024.
- [62] H. E. Fischer, A. C. Barnes, P. S. Salmon, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 233–299. DOI: 10.1088/0034-4885/69/1/R05.
- [63] B. J. Kennedy, M. Avdeev, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 119–121. DOI: 10.1071/CH10310.
- [64] H. E. Fischer, G. J. Cuello, P. Palleau, D. Feltin, A. C. Barnes, Y. S. Badyal, J. M. Simonson, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2002**, *74*, s160-s162. DOI: 10.1007/s003390101087.
- [65] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 3. Aufl., Springer, Wiesbaden, **2013**. ISBN: 978-3-8348-1219-3.
- [66] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92. DOI: 10.1002/andp.19133480105.
- [67] I. Waller, *Eur. Phys. J. A* **1923**, *17*, 398–408. DOI: 10.1007/BF01328696.
- [68] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.
- [69] H. M. Rietveld, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 545–547. DOI: 10.1524/zkri.2010.1356.
- [70] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. de Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 293–306. DOI: 10.1515/pac-2015-0503.
- [71] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1979**, *292*, 95–103. DOI: 10.1007/BF01434635.
- [72] R. Kieffer, P. Ettmayer, S. Pajakoff, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 1285–1298. DOI: 10.1007/BF00904513.

- [73] F. Natali, B. J. Ruck, N. O. V. Plank, H. J. Trodahl, S. Granville, C. Meyer, W. R. L. Lambrecht, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 1316–1360. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.002.
- [74] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1976**, *277*, 77–82. DOI: 10.1007/BF01547505.
- [75] J. C. Fitzmaurice, A. Hector, A. T. Rowley, I. P. Parkin, *Polyhedron* **1994**, *13*, 235–240. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86597-3.
- [76] J. Kutscher, A. Schneider, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, *7*, 815–819. DOI: 10.1016/0020-1650(71)80253-2.
- [77] M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387–391. DOI: 10.1016/0022-1902(62)80034-7.
- [78] J. H. Freeman, L. M. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224–227. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80073-1.
- [79] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 564–569. DOI: 10.1107/S0567740879004167.
- [80] J. Lee, J. Hori, K. Nakajima, T. Sano, S. Lee, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2017**, *54*, 1046–1057. DOI: 10.1080/00223131.2017.1344575.
- [81] T. S. Lin, J. Nriagu, *J. Air Waste Manag.* **1998**, *48*, 151–156. DOI: 10.1080/10473289.1998.10463658.
- [82] E. A. Secco, *Therchim. Acta* **1999**, *342*, 161–166. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00304-4.
- [83] H. E. Fischer, P. Palleau, D. Feltin, *Physica B* **2000**, *276&278*, 93–94. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)01256-9.
- [84] T. C. Hansen, P. F. Henry, H. E. Fischer, J. Torregrossa, P. Convert, *Meas. Sci. Technol.* **2008**, *19*, 34001. DOI: 10.1088/0957-0233/19/3/034001.
- [85] A. W. Hewat, *Mater. Sci. Forum* **1986**, *9*, 69–80. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.9.69.
- [86] A. J. Studer, M. E. Hagen, T. J. Noakes, *Physica B* **2006**, *385-386*, 1013–1015. DOI: 10.1016/j.physb.2006.05.323.
- [87] E. R. Jette, F. Foote, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 605–616. DOI: 10.1063/1.1749562.
- [88] V. T. Deshpande, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 794. DOI: 10.1107/S0365110X61002357.
- [89] M. M. Korsukova, T. Lundström, V. N. Gurin, L.-E. Tergenius, *Z. Kristallogr. -Cryst. Mater.* **1984**, *168*, 299–306. DOI: 10.1524/zkri.1984.168.14.299.
- [90] G. Courbion, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 426–431. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90239-3.
- [91] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [92] B. H. Toby, R. B. von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 544–549. DOI: 10.1107/S0021889813003531.
- [93] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83. DOI: 10.1107/S0021889887087090.
- [94] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892–900. DOI: 10.1107/S0021889894004218.

- [95] J. F. Berar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1–5. DOI: 10.1107/S0021889890008391.
- [96] M. Heuer, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 271–279. DOI: 10.1107/S0021889801002898.
- [97] P. P. Ewald, *Phys. Z.* **1913**, *14*, 465–472.
- [98] P. P. Ewald, *Acta. Cryst. A* **1969**, *25*, 103–108. DOI: 10.1107/S0567739469000155.
- [99] D. H. Gregory, P. M. O'Meara, A. G. Gordon, J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2063–2070. DOI: 10.1021/cm010718t.
- [100] R. C. Brown, N. J. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2507–2514. DOI: 10.1016/0022-1902(74)80462-8.
- [101] R. C. Brown, N. J. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2287–2290. DOI: 10.1016/0022-1902(74)80271-X.
- [102] R. J. Gambino, T. R. McGuire, H. A. Alperin, S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 933–934. DOI: 10.1063/1.1659030.
- [103] B. J. Ruck, F. Natali, N. Plank, B. Do Le, M. Azeem, M. Alfheid, C. Meyer, H. J. Trodahl, *Physica B* **2012**, *407*, 2954–2956. DOI: 10.1016/j.physb.2011.08.004.
- [104] S. P. L. Sørensen, *Biochem. Z.* **1907**, *7*, 45–101.
- [105] F. L. Ribe, *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 741–748. DOI: 10.1103/PhysRev.103.741.
- [106] A. Pappalardo, M. Barbagallo, L. Cosentino, C. Marchetta, A. Musumarra, C. Scirè, S. Scirè, G. Vecchio, P. Finocchiaro, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2016**, *810*, 6–13. DOI: 10.1016/j.nima.2015.11.114.
- [107] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1983**, *312*, 81–88. DOI: 10.1007/BF01411662.
- [108] R. Calder, W. Cochran, D. Griffiths, R. Lowde, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 621–632. DOI: 10.1016/0022-3697(62)90522-X.
- [109] A. A. Khail, F. A. Amin, A. Al-Naimi, A. Al-Saji, G. Y. Al-Shahery, V. F. Petrunin, M. G. Zemlyanov, *Acta Cryst.* **1972**, *A28*, 473. DOI: 10.1107/S0567739472001251.
- [110] H. Mohammadi, R. Da Mendes Silva, A. Zeidler, L. V. D. Gammond, F. Gehlhaar, M. de Oliveira, H. Damasceno, H. Eckert, R. E. Youngman, B. G. Aitken, H. E. Fischer, H. Kohlmann, L. Cormier, C. J. Benmore, P. S. Salmon, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 214503. DOI: 10.1063/5.0125879.
- [111] K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1995**, *352*, 449–455. DOI: 10.1007/BF01299763.
- [112] B. J. Kennedy, Q. Zhou, M. Avdeev, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2987–2993. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.08.028.
- [113] H. D. Bartunik, *Acta. Cryst. A* **1978**, *34*, 747–750. DOI: 10.1107/S0567739478001539.
- [114] M. B. Chadwick, M. Herman, P. Obložinský, M. E. Dunn, Y. Danon, A. C. Kahler, D. L. Smith, B. Pritychenko, G. Arbanas, R. Arcilla, R. Brewer, D. A. Brown, R. Capote, A. D. Carlson, Y. S. Cho, H. Derrien, K. Guber, G. M. Hale, S. Hoblit, S. Holloway, T. D. Johnson, T. Kawano, B. C. Kiedrowski, H. Kim, S. Kunieda, N. M. Larson, L. Leal, J. P. Lestone, R. C. Little, E. A. McCutchan, R. E. MacFarlane, M. MacInnes, C. M. Mattoon, R. D. McKnight, S. F. Mughabghab, G. Nobre, G. Palmiotti, A. Palumbo, M. T. Pigni, V. G. Pronyaev, R. O. Sayer, A. A. Sonzogni, N. C. Summers, P. Talou, I. J. Thompson, A.

- Trkov, R. L. Vogt, S. C. van der Marck, A. Wallner, M. C. White, D. Wiarda, P. G. Young, *Nucl. Data Sheets* **2011**, *112*, 2887–2996. DOI: 10.1016/j.nds.2011.11.002.
- [115] W. C. Koehler and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 597–599. DOI: 10.1103/PhysRev.91.597.
- [116] L. Koester in *Springer Tracts in Modern Physics* (Hrsg.: L. Koester, A. Steyerl), Springer-Verlag, Berlin, **1977**, 1–55. ISBN: 978-3-540-08022-0.
- [117] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 67–70. DOI: 10.1154/1.2179804.
- [118] J. X. Boucherle, J. Schweizer, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 2745–2746. DOI: 10.1107/S0567740875008746.
- [119] S. F. Mughabghab, M. S. F., *Neutron cross sections. V.1. Neutron resonance parameters and thermal cross sections. Part B: Z=61-100. Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections Part B: Z=61-100*, Academic Press, Orlando, Fla, **1984**. ISBN: 9780125097116.
- [120] J. E. Lynn, P. A. Seeger, *Atom. Data Nucl. Data* **1990**, *44*, 191–207.
- [121] M. S. Basunia, R. B. Firestone, Z. Révay, H. D. Choi, T. Belgya, J. E. Escher, A. M. Hurst, M. Krtička, L. Szentmiklósi, B. Sleaford, N. C. Summers, *Nucl. Data Sheets* **2014**, *119*, 88–90. DOI: 10.1016/j.nds.2014.08.025.
- [122] S. Baba, S. Ichikawa, K. Gunji, T. Sekine, H. Baba, T. Komori, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1983**, *34*, 891–892. DOI: 10.1016/0020-708X(83)90149-7.
- [123] J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, W. Kunnmann, L. Passell, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 741–744. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.741.
- [124] J. X. Boucherle, S. Quezel, J. Schweizer, F. Tcheou, *Acta. Cryst. A* **1979**, *35*, 818–820. DOI: 10.1107/S0567739479001844.
- [125] J. X. Boucherle, U. Kischko, J. Schweizer, *Acta Crystallogr. A* **1985**, *41*, 589–590. DOI: 10.1107/S0108767385001283.
- [126] K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1997**, *357*, 297–302. DOI: 10.1007/s002180050246.
- [127] G. Busch, P. Junod, F. Levy, A. Menth, O. Vogt, *Phys. Lett.* **1965**, *14*, 264–266.
- [128] H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 922–931. DOI: 10.1103/PhysRev.131.922.
- [129] M. Matas, J. Houska, *Comput. Mater. Sci.* **2023**, *230*, 112537. DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112537.
- [130] W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 37–40. DOI: 10.1103/PhysRev.110.37.
- [131] d. P. Schumacher, W. E. Wallace, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1563–1567. DOI: 10.1021/ic50043a021.
- [132] Y. Ebina, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, *18*, 189–194. DOI: 10.1143/JPSJ.18.189.
- [133] H. P. Beck, E. Gladrow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 178–184. DOI: 10.1002/zaac.19835020724.
- [134] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, *Z. Phys. A* **1986**, *323*, 359–365. DOI: 10.1007/BF01283794.

- [135] I. M. Gazizov, M. V. Kuznetsov, I. S. Lisitsky, V. M. Zaletin in *IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference*, IEEE, **2010**, 3732–3738. **ISBN:** 978-1-4244-9106-3.
- [136] S. R. Bishop, W. Higgins, A. Churilov, G. Ciampi, H. Kim, L. Cirignano, V. Biteman, J. Tower, K. Shah, H. Tuller, *ECS Trans.* **2010**, *28*, 333–338. **DOI:** 10.1149/1.3495857.
- [137] B. C. Stubblefield, R. O. Bach, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 491–492. **DOI:** 10.1021/je60055a017.

Anhang

Tabelle A1: Übersicht über die im Rahmen dieses Projektes bislang erfassten Datensätze, eingeteilt nach Element, Isotop und chemischer Verbindung. Es sind nur Datensätze gelistet, die primär zur Bestimmung der Streulänge eines in der Probe enthaltenen Nuklids dienen. Zusätzliche technische Messungen wie Standard- oder Referenzmessungen sind nicht erfasst.

In dieser Arbeit diskutiert			In dieser Arbeit nicht diskutiert z. T. wegen fehlender Parameter wie Isotopenzusammensetzung					Datensatz unbrauchbar		Keine Messung	
Institution →			ILL					ANSTO		PSI	
Diffraktometer →			D4		D20		D2B	D20		Wombat	HRPT
Element	Isotop	Verbindung	50 pm	70 pm	106 pm	136 pm	159 pm	187 pm	154 pm	154 pm	
Li	nat	LiF	X	X		X	X	X	X	X	
	6	LiF	X	X		X	X	X	X		
	7	LiF	X	X	X	X	X	X	X		
Mg	nat	MgO	X	X							
	25	MgO	X	X							
K	40	KCl	X		X	X		X			
Cd	nat	CdF ₂	X								
	114	CdF ₂	X	X					X		
Se	77	PbSe	X								
Te	123	TeO ₂		X					X		
Pr	141	PrN	X	X		X		X	X		
		PrCl ₃	X	X	X	X		X	X		
		PrOCl	X			X		X	X		
Nd	nat	NdN	X	X		X		X	X		
		NdCl ₃	X	X		X		X	X		
		NdOCl	X	X					X	X	
	142	NdOCl	X	X						X	
	143	NdOCl	X							X	
	144	NdOCl	X	X						X	
	145	NdOCl	X	X						X	
	146	NdOCl	X	X						X	
	148	NdOCl	X	X						X	
150	NdOCl	X	X						X		
Sm	nat	SmN	X	X							
		SmCl ₃	X	X							
		SmOCl	X								
		SmOBr	X								
	147	SmN	X	X							

		SmCl ₃	X	X						
		SmOCl	X							
	148	SmN	X	X						
		SmCl ₃	X	X						
		SmOCl	X							
	150	SmN	X	X						
		SmCl ₃	X	X						
		SmOBr	X							
	152	SmN	X	X						
		SmCl ₃	X	X						
		SmOCl	X							
	154	SmN	X	X						
SmCl ₃		X	X							
SmOBr		X								
Eu	nat	EuN		X	X					
		EuCl ₃		X						
		Eu ₂ O ₃ (mono)		X						
	153	Eu ₂ O ₃ (mono)		X		X	X	X		
Gd	158	Gd ₂ O ₃	X							
	160	Gd ₂ O ₃	X							
Ho	165	HoN			X	X		X		
		Ho ₂ O ₃			X	X		X		
		HoCl ₃				X		X		
Yb	170	Yb ₂ O ₃	X							
	174	Yb ₂ O ₃	X							
Hf	174	HfO ₂				X		X		
	176	HfO ₂				X		X		
	177	HfO ₂				X		X		
	179	HfO ₂				X		X		
	180	HfO ₂				X		X		
Tl	nat	TlBr		X		X		X	X	
		TlCl							X	
	203	TlBr		X		X		X		
		TlCl							X	
	205	TlBr		X		X		X	X	

Tabelle A2: DOIs zu den Originaldaten der genutzten Diffraktometer, zu den Ein- und Ausgabedateien der durchgeführten Verfeinerungen und zu allen in dieser Arbeit gezeigten Grafiken in hoher Auflösung.

	DOI	Bemerkung
D4	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-48	1-10-48
	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-50	1-10-50
D20	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-46	1-10-46
	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-48	1-10-18
	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.5-31-2991	5-31-2991 Temperaturabhängige Messungen
D2B	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-46	1-10-46
WOMBAT	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-46	Kein Zugriff über separate DOI, die Daten werden in dem Verzeichnis des Experiments 1-10-46 hinterlegt
HRPT	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-46	Kein Zugriff über separate DOI, die Daten werden in dem Verzeichnis des Experiments 1-10-46 hinterlegt
S18	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.3-16-11	3-16-11
Verfeinerungen und Graphiken	http://doi.ill.fr/10.5291/ILL-DATA.1-10-46	Kein Zugriff über separate DOI, die Daten werden in dem Verzeichnis des Experiments 1-10-46 hinterlegt

Tabelle A3: Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole.

Standardsprachliche Abkürzungen	
bzw.	beziehungsweise
d. h.	das heißt
ggf.	gegebenenfalls
s.	siehe
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
Fachsprachliche Abkürzungen	
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung e. V.</i>
DOI	digital object identifier
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
NMR	Nuclear magnetic resonance
konz.	konzentriert, bezieht sich hier auf den Gehalt von Lösungen
PDF	Paarverteilungsfunktion, von englisch: pair distribution function
PND	Neutronenpulverdiffraktometrie, von englisch: powder neutron diffractometry
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie, von englisch: powder x-ray diffractometry
ref.	Referenz, bezieht sich hier auf den Referenzkern in einer untersuchten Verbindung
RT	Raumtemperatur, in der Regel 20 – 25 °C
SOF	Besetzungsfaktor einer kristallographischen Lage, von englisch: site occupation factor
Symbole	
a	Freie Neutronenstreuungslänge
b	Gebundene Neutronenstreuungslänge (Neutron-Kern-Streuung)
b_i	Gebundene inkohärente Neutronenstreuungslänge
b_c	Gebundene kohärente Neutronenstreuungslänge
b'_c	Realteil der gebundenen kohärenten Neutronenstreuungslänge
b''_c	Imaginärteil der gebundenen kohärenten Neutronenstreuungslänge
$b_+; b_-$	Eigenwerte des Neutronenstreuungslängenoperators
\hat{b}	Neutronenstreuungslängenoperator
\bar{b}	Mittlere gebundene Neutronenstreuungslänge
b_e	Neutron-Elektron-Streuungslänge
r_e	Klassischer Elektronenradius
$f(\vec{q})$	Atomformfaktor
$b_c(\vec{q})$	Impulstransferabhängige gebundene kohärenten Neutronenstreuungslänge
\vec{q}	Impulstransfervektor
σ_T	Wirkungsquerschnitt der Thomson-Streuung
σ_a^0	Neutronenabsorptionsquerschnitt bei einer mittleren Neutronengeschwindigkeit von 2200 m/s
σ_a	Neutronenabsorptionsquerschnitt
σ_c	Wirkungsquerschnitt der kohärenten Neutronenstreuung
σ_i	Wirkungsquerschnitt der inkohärenten Neutronenstreuung

σ_s	Wirkungsquerschnitt der gesamten Neutronenstreuung
$V(\vec{r})$	Abstandsabhängiges Potential, hier speziell Fermi-Pseudopotential
$\delta(\vec{r})$	Delta-Dirac-Funktion
\hbar^2	Quadriertes reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
R	Potentialstrelänge
E_r, E_0	Energetische Lage einer Resonanz
Γ_r	Gesamtbreite der Resonanz
Γ_n	Neutronenbreite der Resonanz
Γ_γ	Spektrale Breite der Resonanz
\vec{s}, s	Spin, hier speziell der Neutronenspin
\vec{i}, I	Kernspin
m_K	Masse des Kerns
m_n	Masse des Neutrons
A	Nukleonen- oder Massezahl
Z	Kernladungszahl- oder Ordnungszahl
d	Netzebenenabstand
n	Variable für eine natürliche Zahl, bei der Bragg-Gleichung insbesondere die Beugungsordnung
\vec{k}, k	Wellenvektor, Wellenzahl
\vec{k}_i, \vec{k}_s	Wellenvektor der einfallenden und der gestreuten Wellenfront
Ψ_i, Ψ_s	Wellenfunktion der einfallenden und der gestreuten Wellenfront
\vec{r}, r	Richtungsvektor der gestreuten Wellenfront
\vec{z}, z	Richtungsvektor der einfallenden Wellenfront
I_0	Primärintensität
I_{hkl}	Integralintensität des Reflexes hkl
F_{hkl}	Strukturfaktor des Reflexes hkl
$\lambda, \lambda(n)$	Neutronenwellenlänge, kann wie Wellenvektor mit der Indizierung „i“ und „s“ versehen sein
$E(n), E_n$	Kinetische Neutronenenergie
$v(n), v_n$	Neutronengeschwindigkeit
$\theta; 2\theta$	Glanzwinkel und Beugungswinkel
$\overline{u^2}$	Mittlere quadratische thermische Auslenkung
B	Thermische Auslenkungsfaktoren
T	Absolute Temperatur
Δ	Differenz, im Zusammenhang mit chemischen Reaktionen Zufuhr von Wärme

Titelseite für die

Kurzfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

Die Bestimmung kohärenter Neutronenstreuungslängen

mittels Neutronenpulverbeugung

(Titel der Arbeit)

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

vorgelegt von

M. Sc. Chemie, Florian Gehlhaar

im *August 2024*

(Einreichungsmonat, Jahr)

Angefertigt im Institut für *Anorganische Chemie und Kristallographie*

Text der Kurzfassung

Kurzfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse (Thesen) zur Dissertation

„Die Bestimmung kohärenter Neutronenstreulängen mittels Neutronenpulverbeugung“

von

M. Sc. Chemie Florian Gehlhaar

Motivation, Zielsetzung und Grundlagen

Neutronenstreulängen sind fundamentale physikalische Größen, denn sie quantifizieren die Wechselwirkungsstärke zwischen Neutronen und Atomkernen. Im weitreichenden Bereich der Strukturuntersuchung und -aufklärung mit Neutronenstrahlung ist vor allem die gebundene kohärente Neutronenstreulänge b_c von Bedeutung. Ihre Werte können nach aktuellem Stand nicht in hinreichender Genauigkeit aus anderen bekannten Größen berechnet werden und müssen für jedes Nuklid experimentell bestimmt werden. Diese Aufgabe wurde von verschiedensten Wissenschaftlern in den letzten 70 Jahren durchgeführt und die Werte in einer Reihe von Tabellenwerken zusammengefasst^{[1]; [2]; [3]}, die die Grundlage für die heutige neutronennutzende Gemeinschaft bilden. Bis heute sind jedoch eine Reihe von Werten entweder gar nicht bestimmt worden, oder nur mit einer geringen Genauigkeit, die den modernen analytischen Anforderungen nicht mehr gerecht wird. Hauptziel der Arbeit ist es daher, die kohärenten Streulängen ausgesuchter Nuklide und Elemente mit Hilfe moderner Instrumentierung neu zu bestimmen, nach Möglichkeit im Präzisionsbereich von einem Prozent des Wertes.

Für diese Bestimmungen steht eine Reihe von verschiedenen Methoden zur Verfügung, die durch verschiedene Vor- und Nachteile in Bezug auf Parameter wie Zuverlässigkeit, Präzision und Anwendbarkeit gekennzeichnet sind. Bekannte Methoden sind z. B. die Neutroneninterferometrie, die Schwerkraftrefraktometrie, die Christiansen-Filtertechnik sowie die Bragg-Beugung an polykristallinen Pulverproben. Letztere wurde aus folgenden Gründen als primäre Methode für diese Arbeit ausgewählt:

- Etablierte Standardmethode mit einer breiten Verfügbarkeit an verschiedenen Neutronenquellen; einzelne Messungen dauern in der Regel einige Minuten bis wenige Stunden.
- Proben lassen sich aus nahezu allen chemischen Elementen herstellen.

- Die Streulängenbestimmungen basieren auf der Analyse relativer Intensitätsverhältnisse, so dass fehleranfällige Absolut-Bestimmungen von Parametern, wie Intensität, Probenabmessungen oder exakten Neutronenwellenlängen entfallen.

Der erste Punkt ist dabei deshalb von Interesse, da neben der bloßen Bestimmung einzelner Streulängen auch systematische Abhängigkeiten der Methode in Bezug auf die Verwendung verschiedener Diffraktometer, Neutronenwellenlängen und Probenzusammensetzungen untersucht werden sollten. In Ergänzung wurde im Rahmen dieser Arbeit zudem ein interferometrisches Experiment an wässrigen Salzlösungen durchgeführt.

Funktionsweise der b_c -Bestimmung mittels Bragg-Beugung

Trifft die Front einer Neutronenwelle die Atome einer Probe wird an dem Potential der starken Kernkraft. Da der tatsächliche Potentialverlauf unbekannt ist, wird es durch ein punktförmiges Pseudopotential $V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \cdot b \cdot \delta(\vec{r})$ mit der Streulänge b als Wechselwirkungsstärke beschrieben. Die Streuung kann dabei als isotrop angesehen werden, da die Atomkerne klein im Vergleich zur Wellenlänge der üblicherweise verwendeten Neutronen sind. Ist die Probe ein periodisch geordneter Festkörper kommt es immer dann zu konstruktiver Interferenz kohärent gestreuter Neutronenwellen, wenn die Laue-Bedingung $\vec{G} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \vec{q}$ bzw. die dazu äquivalente Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin(\theta)$ erfüllt ist.

Die Intensität der resultierenden Beugungsmaxima, den sog. Bragg-Reflexen mit den Indizes hkl ist im Fall von kinematischer Beugung proportional zum Betragsquadrat seines Strukturfaktors $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Der Strukturfaktor $F_{hkl} = \sum_j b_c(j) \cdot \text{SOF}(j) \cdot e^{-2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$ kann wiederum ausgedrückt werden über kohärente Streukraft $b_c(j)$ eines Nuklids j , der relativen Positionen des Nuklids, d. h. seiner kristallographischen Lage xyz , zur Ebene (hkl) und der Wahrscheinlichkeit SOF (= site occupation factor), dieses Nuklid dort anzutreffen, aufsummiert über alle Nuklide.

Die Extraktion der gesuchten Streulänge $b_c(j)$ unter Verwendung des Strukturfaktors aus den Intensitäten der Bragg-Reflexe eines aufgenommenen Pulverdiffraktogramms kann mit Hilfe der Rietveld-Methode geschehen, indem ausgehend von einem Strukturmodell, einer parametrisierten Profildfunktion und weiteren Korrekturparametern ein Pulverdiffraktogramm simuliert und durch Variation der Parameter möglichst gut mit dem gemessenen in Einklang gebracht wird.

Da es hierbei zu Korrelation verschiedener Parameter, auch innerhalb des Strukturmodells, kommen kann, wurden für die Bestimmungen zunächst Proben mit einfachen Strukturtypen wie dem NaCl-Typ angestrebt, die möglichst wenige freie Strukturparameter besitzen.

Experimentelle Aspekte und Methoden

Auswahl der Nuklide, chemische Synthese und Analytik

Da die kommerzielle Beschaffung von angereichertem Material, das für die Bestimmungen notwendig ist, kostspielig und teils mit rechtlichen und organisatorischen Hürden verbunden ist, erfolgte die Auswahl der zu untersuchenden Nuklide nicht nur rein nach der Notwendigkeit einer b_c -Neubestimmung, sondern auch nach Anschaffungskosten und Verfügbarkeit. So wurden neben Anschaffung neuen Materials auch alte Proben aus vergangenen Experimenten, die bereits zur Verfügung standen, wiederaufbereitet und in geeignete Verbindungen überführt. Es wurden z. B. $^{114}\text{CdF}_2$ und ^{25}MgO durch HF-Aufschluss aus $^{114}\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ bzw. $^{25}\text{MgSiO}_3$ -Glas zurückgewonnen und $^{123}\text{TeO}_2$ aus einer Tellursäurelösung. Auch neues Material wurde für die Messungen in der Regel chemisch bearbeitet. So wurden die Isotope ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{150}Sm und ^{152}Sm , erhältlich als monoklines Sm_2O_3 , in die strukturell weniger parameterreichen Verbindungen SmN , SmCl_3 und SmOCl überführt. Alle synthetisierten Verbindungen wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie und teils Festkörper-NMR-Spektroskopie vorcharakterisiert. Eine Übersicht, welche Nuklide in welcher chemischen Verbindung untersucht werden konnten, bietet Tabelle 1.

Da der Anreicherungsgrad des gewünschten Nuklids in der Regel signifikant unter 100 % liegt, bei kommerziell erhältlichen Proben oft 90 – 99 %, ist eine genaue Isotopenanalyse von großer Bedeutung, um aus dem Ergebnis einer Messung auf die kohärente Streulänge eines Nuklids zu schließen. Ebenso kann es ratsam sein zu überprüfen, ob eine Probe vermeintlich natürlicher Isotopenzusammensetzung tatsächlich die erwartete Zusammensetzung aufweist. Daher wurde die Isotopenzusammensetzung aller Proben für diese Arbeit mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) bestimmt. Die Analysen wurden extern im Rahmen einer Kooperation an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Diffraktometer und Auswertung

Um das Ziel zu erreichen, nicht nur dedizierte Einzelmessungen für einzelne Proben zu generieren, sondern auch systematische Effekte experimentell abbilden zu können, wurde angestrebt, jedes Nuklid in unterschiedlichen chemischen Verbindungen auf unterschiedlichen Neutronendiffraktometern bei unterschiedlichen Wellenlängen zu untersuchen. Aufgrund der Verfügbarkeit von Proben auf der einen Seite und Diffraktometern sowie Messzeit auf der anderen Seite, konnte dies jedoch nicht für alle Proben im gleichen Maßstab gewährleistet werden. Ein Überblick über die Anzahl der Datensätze zur Auswertung befindet sich in Tabelle 1.

Genutzt wurden die Instrumente D20 ($\lambda \approx 187, 136$ und 106 pm), D4 ($\lambda \approx 50$ und 70 pm), D2B ($\lambda \approx 159$ pm) am Institut Laue-Langevin (ILL), das HRPT ($\lambda \approx 149$ pm) am Paul-Scherrer-Institut (PSI) und das Diffraktometer WOMBAT ($\lambda \approx 154$ pm) der Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO). Gemessen wurde, mit Ausnahme eines Experiments zur Untersuchung zum Einfluss der thermischen Auslenkungsfaktoren auf die Streulängenbestimmung bei Raumtemperatur mit dünnwandigen Vanadiumzylindern als Probencontainer. Zur besseren Erfassung des Untergrundes wurde in der Regel auch ein leerer Probencontainer gemessen. Für das zusätzlich durchgeführte Interferometrieexperiment das Neutroneninterferometer S18 am ILL genutzt.

Für die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen wurden die Programme *FullProf*^[4] und *GSAS-III*^[5] genutzt, wobei jeder Datensatz mit jedem der beiden Programme analysiert wurde, um einen Einfluss des Verfeinerungsprogramms untersuchen zu können. Verwendet wurde bei beiden Programmen eine Pseudo-Voigt-Profilfunktion nach Thomson, Cox und Hastings^[6], sowie bei *Fullprof* in einigen Fällen zusätzlich eine einfache Pseudo-Voigtfunktion. Der Untergrund wurde jeweils mit einem Chebychev-Polynom zwölften Grades simuliert, auf Kopplungen einzelner Parameter während der Verfeinerungen wurde soweit wie möglich verzichtet. Temperaturfaktoren wurden anisotrop verfeinert.

In beiden Programmen kann die Streulänge nicht direkt verfeinert werden, weshalb sie grundsätzlich über den Besetzungsfaktor der Lage(n) mit dem zu untersuchenden Nuklid verfeinert wird. Implementierte Streulänge und verfeinerter Besetzungsfaktor ergeben dann in Multiplikation den neuen Wert der Streulänge für die angereicherte Isotopenmischung. Idealerweise sind so viele Messungen mit jeweils angereicherten Proben verfügbar, wie das betreffende Element Isotope hat, um ein lösbares Gleichungssystem zu erhalten. Andernfalls müssen bereits bekannte Werte genutzt, oder die fehlenden Angaben abgeschätzt werden.

Ergebnisse im Überblick

Chemische Synthese

Ziel der chemischen Synthesen in dieser Arbeit war es, verlässliche effiziente Syntheserouten zu entwickeln, um aus dem verfügbaren isopenangereicherten Material geeignete Verbindungen für die möglichst genaue Bestimmung von kohärenten Neutronenstreu­längen mittels Pulverdiffraktometrie herzustellen. Hierbei kamen auf der einen Seite einige altbekannte, etablierte Techniken wie die Trocknung von Chlorid-Hydraten mit Hilfe Thionylchlorid oder der Aufschluss von schwerlöslichen oxidischen Verbindungen mit Fluorwasserstoffsäure zum Einsatz. So konnte z. B. reines ^{25}MgO aus $^{25}\text{MgSiO}_3$ -Glas in nahezu vollständiger Ausbeute zurückgewonnen werden und reines $^{114}\text{CdF}_2$ aus $^{114}\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Auf der anderen Seite konnten aber auch neuartige Ansätze entwickelt werden, wie die direkte Darstellung von Thallium(I)-halogeniden aus Tl_2O_3 und den entsprechenden Ammoniumchloriden oder die Umsetzung trockener Lanthanoidchloride mit metallischem Lithium unter Stickstoffatmosphäre zu den Lanthanoidmononitriden. Letztere Methode konnte dabei für alle Lanthanoide außer La, Pm und Cer durchgeführt werden.

Zusammen mit der einfachen Umsetzung der Chloride zu den Oxidchloriden konnten so die drei verschiedenen Verbindungen LnCl_3 , LnOCl und LnN für die Messung der Streulängen der Lanthanoide und ihrer Isotope etabliert werden.

Systematische Abhängigkeiten

Im instrumentellen Bereich konnten weder in Bezug auf Diffraktometer, noch Wellenlänge noch Neutronenquelle allgemeine Abhängigkeiten festgestellt werden, wobei jedoch gerade für kleinere Proben solche Instrumente mit großem Neutronenfluss wie D4 oder D20 am ILL zu empfehlen sind. Auch in Bezug auf die genutzten unterschiedlichen Rietveld-Verfeinerungsprogramme *FullProf* und *GSAS-II* konnten über alle Proben hinweg keine systematischen Abhängigkeiten festgestellt werden. Generell haben beide Programme ihre Vor- und Nachteile und es kann keine allgemeine Empfehlung ausgesprochen werden, es sollte vielmehr der individuelle Datensatz betrachtet werden

Im Bereich der Korrelationsanalyse wurden die Parameter Skalenfaktor, thermische Auslenkungsfaktoren, Atomlageparameter und Untergrund näher untersucht. Eine besondere Rolle spielt hier die Korrelation des Skalenfaktors mit dem Besetzungsfaktor bei einfachen, kommutativen, kubischen Verbindungen. Es konnte ermittelt werden, dass sich die zu

untersuchende Streulänge und die Referenzstreulänge um über 30 % unterscheiden sollten, um die Präzision der Bestimmung nicht signifikant zu beeinträchtigen. In Bezug auf die thermischen Auslenkungsparameter konnte zwar eine merkliche Korrelation dieser mit dem Besetzungsfaktor bestätigt werden, jedoch konnten keine allgemeinen Belege dafür gefunden werden, dass die Bestimmung der Streulängen tatsächlich durch diese korrelative Kopplung negativ beeinträchtigt wird. Eine anisotrope Behandlung von Auslenkungsfaktoren bei nicht-kubischen Verbindungen führte zu leicht, jedoch nicht signifikant erhöhten Ergebnissen für die jeweilige Streulänge und allgemein zu einer besseren Übereinstimmung mit allen Ergebnissen für ein Nuklid. Die Atomlageparameter stellten sich generell als unkritisch dar in Bezug auf ihren Einfluss auf die Streulängenbestimmung. Bei der Wahl des Untergrundes konnte ein signifikanter Einfluss ermittelt werden, der jedoch durch eine ausreichende Parametrisierung auf ein unkritisches Maß reduziert werden konnte.

Insgesamt können die gewonnenen Erkenntnisse zu folgenden Richtlinien für eine genaue und zuverlässige Bestimmung kohärenter Streulängen Mittels Pulverbeugung zusammengefasst werden:

- Einfache binäre oder ternäre Verbindungen, bei kommutativen Strukturtypen ist unbedingt auf ein ausreichend großes Verhältnis von Referenz- zu Untersuchungsstreulänge zu achten.
- Wenn möglich Einsatz verschiedenartiger Verbindungen und/oder Messung bei verschiedenen Wellenlängen.
- Durchführung der Messungen bei Raumtemperatur mit einem Minimum an Neutronenoptiken.
- Im Allgemeinen und insbesondere bei kleinen Proben ist ein hoher Neutronenfluss einer guten Auflösung vorzuziehen.
- Je nach Instrument und Neutronenfluss sollten die Probenmengen mindestens zwischen 1 und 10 mmol liegen.
- Die Messung des Untergrundes (leerer Probencontainer, leeres Instrument etc.) ist immer empfehlenswert, aber bei hinreichend großen Proben nicht notwendig.
- Es sollten die allgemeinen Grundsätze für eine gute Rietveld-Verfeinerung beachtet werden; nicht notwendige Kopplungen von Parametern sollten vermieden und der Untergrund mit einer Polynomfunktion größer sechsten Grades beschrieben werden. Eine Verfeinerung anisotroper Auslenkungsparameter ist in der Regel unproblematisch.

Ermittelte b_c -Werte für einzelne Nuklide und Elemente

Als Kernstück dieser Arbeit konnten die gebundenen kohärenten Neutronenstreu­längen von etwa 30 Nukliden bzw. Elementen neu bestimmt werden, darunter einige, die zuvor nie experimentell bestimmt wurden wie die Streulängen von ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{147}Sm , ^{148}Sm und ^{150}Sm , solche deren Genauigkeit merklich verbessert werden konnte wie im Fall von ^{25}Mg und solche, deren Werte sich erheblich von den zuvor bekannten unterscheiden wie z. B. die Streulängen von ^6Li , ^{114}Cd und ^{174}Yb . Übersicht aller Ergebnisse und Vergleich mit zuvor tabellierten Werten findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Liste der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten kohärenten Streulängen b_c im Vergleich mit den zuvor tabellierten Werten. (*) Nur der Realteil b'_c ; bei den Einträgen zu $^{\text{nat}}\text{Cd}$, $^{\text{nat}}\text{Sm}$ und $^{\text{nat}}\text{Eu}$ sind diese jeweils nur für die Wellenlängen $\lambda = 49,77(4)$, $49,77(4)$ bzw. $69,6976(1)$ pm gültig.

Element	Isotop	Basierend auf		b_c / fm Diese Arbeit 2024	Zuvor bekannter Wert b_c / fm	
		Untersucht in Verbindung	Anzahl der unabhängigen Datensätze		Sears ^[1] 1992	Mug ^[3] 2018
Li	6	LiF	6	*2,27(2)	*2,00(11)	*2,2(1)
	7	LiF	6	-2,28(2)	-2,22(2)	-2,22(2)
	nat	LiF	6	-1,95(2)	-1,90(2)	-1,95(3)
Mg	25	MgO	2	3,72(1)	3,62(14)	3,64(14)
	nat	MgO	2	5,29(4)	5,375(4)	5,376(20)
Cd	114	CdF ₂	3	*5,69(3)	7,5(1)	7,48(5)
	nat	CdF ₂	1	7,88(10)	λ-abhängig	
Te	123	TeO ₂	2	*-0,09(7)	*- 0,05(25)	*- 0,05(25)
Pr	141 = nat	14	14	4,44(4)	4,58(5)	4,58(5)
Nd	142	NdOCl	2	7,24(4)	7,7(3)	7,7(3)
	143	NdOCl	2	17,51(6)	14(2)	17(1)
	144	NdOCl	2	3,06(7)	2,8(3)	2,8(3)
	145	NdOCl	2	10,40(12)	14(2)	8,6(4)
	146	NdOCl	2	8,56(9)	8,7(2)	8,7(2)
	148	NdOCl	2	4,44(13)	5,7(3)	5,8(4)
	150	NdOCl	2	6,87(5)	5,3(2)	5,28(20)
nat	NdN, NdCl ₃ , NdOCl	13	7,87(11)	7,69(5)	7,72(5)	
Sm	147	SmN, SmCl ₃ , SmOCl	5	6,68(5)	14(3)	6,1(6)

Tabelle 1 Fortsetzung						
	148	SmN, SmCl ₃ , SmOCl	5	6,67(7)	-3(4)	5,9(4)
	150	SmN, SmCl ₃ , SmOBr	3	10,05(10)	14(3)	12,1(2,9)
	152	SmN, SmCl ₃ , SmOCl	5	-6,14(12)	-5,0(6)	-5,0(6)
	154	SmN, SmCl ₃ , SmOBr	3	9,34(9)	9,3(1,0)	9,25(1,0)
	nat	SmN, SmCl ₃ , SmOCl	5	5,29(5)	λ-abhängig	
Eu	153	Eu ₂ O ₃	4	8,33(11)	8,22(12)	8,22(12)
	Nat	EuN, EuCl ₃ , Eu ₂ O ₃	3	5,84(5)	λ-abhängig	
Ho	165 = nat	HoN, HoCl ₃ , Ho ₂ O ₃	20	8,38(11)	8,01(8)	8,03(3)
Yb	170	Yb ₂ O ₃	1	4,83(3)	6,77(10)	6,8(1)
	174	Yb ₂ O ₃	1	22,0(1)	19,3(1)	19,2(1)
Tl	203	TlBr, TlCl	4 / 1	6,96(35) / 7,25(7)	6,99(16)	8,51(8)
	205	TlBr	4	9,41(15)	9,52(7)	8,87(7)
	nat	TlBr	4	8,69(11)	8,776(5)	8,776(5)

Neutroneninterferometrie

An dem System ⁶Li-⁷Li-^{nat}Li wurden zusätzlich zu den Beugungsmessungen interferometrische Untersuchungen auf Basis von wässrigen Li₂SO₄-Lösungen durchgeführt, die auf dem Unterschied der Streulängendichten zweier Proben basiert. Ziel war es hier die Robustheit der Beugungsbestimmungen mit der Präzision interferometrischer Messungen zu einem genauen und zuverlässigen Ergebnis zu kombinieren und die Tauglichkeit von Salzlösungen als Probe zu erproben, da diese Methodik auch für Bestimmung der Streulängen von Lanthanoid-Nukliden in Erwägung gezogen wurde.

Im Ergebnis konnten die zuvor bekannten Werte aus den Diffraktionsmessungen zwar im Rahmen der Unsicherheiten reproduziert, ihre Genauigkeit jedoch nicht gesteigert werden, da keine chemisch identische Referenzsubstanz mit hinreichend genau bekannter Streulängendichte existiert. Der Einsatz einer H₂SO₄-Lösung als Referenzsubstanz führte aufgrund ihrer anderen Beschaffenheit zu systematischen Fehlern, die den Effekt der hier genau bekannten Streulängendichte nivellieren.

Allgemein ist der Einsatz von Salzlösungen aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Salzen in Lösungsmitteln für Bestimmungen hoher Präzision nur eingeschränkt zu empfehlen, da letztendlich nur ein kleiner Teil der Probe die eigentliche Information beinhaltet, was insbesondere bei chemisch nicht identischen Proben zu größeren statistischen und systematischen Unsicherheiten führen kann.

Fazit

Zusammenfassend konnten folgende Projektziele erreicht werden:

- Neubestimmung der kohärenten Neutronenstreu­längen einer Reihe von Nukliden und Elementen, darunter einige dessen Streulängen noch nie experimentell bestimmt oder zu signifikant anderen Werten bestimmt wurden.
- Systematische Analyse der Neutronenpulverbeugung zur Bestimmung von kohärenten Neutronenstreu­längen und die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen für die Durchführung
- Chemische Umwandlung von isoto­penangereicherten Verbindungen, insbesondere der Lanthanoide mit dem Ziel verlässlicher Syntheserouten, hoher Ausbeuten und guter Reinheit.

Oft, jedoch nicht immer erreicht wurde das Ziel, eine relative Genauigkeit von einem Prozent oder weniger zu erzielen, zum Teil, da für die Bestimmung ungünstige Verbindungen gewählt wurden, oder da nicht genug Probe zur Verfügung stand. Ebenfalls konnten nicht in allen Fällen Nuklide in verschiedenen Proben oder auf verschiedenen Diffraktometern gemessen werden und in einigen Fällen konnten Isotope eines Elements aufgrund von Nicht-Verfügbarkeit oder ihren physikalischen Eigenschaften wie Absorptionsquerschnitt nicht untersucht werden. Im Fall des Interferometrieexperiments konnte die Genauigkeit zwar nicht gesteigert werden, jedoch wichtige Erkenntnisse für den Einsatz von Salzlösungen als Proben generell gewonnen werden.

Ein natürlicher Ansatz für weitere Forschung in diesem ist die Bestimmung auf weitere Nuklide auszudehnen, deren Streulängen nicht oder nur unzureichend bekannt sind, darunter z. B. einige Isotope des Gadoliniums oder des Xenons, aber auch weitere Nuklide zu überprüfen, bei denen es Hinweise auf Unstimmigkeiten geben könnte.

Eigene Publikation

zum Publikationsthema:

H. Mohammadi, R. Da Mendes Silva, A. Zeidler, L. V. D. Gammond, F. Gehlhaar, M. de Oliveira, H. Damasceno, H. Eckert, R. E. Youngman, B. G. Aitken, H. E. Fischer, H. Kohlmann, L. Cormier, C. J. Benmore, P. S. Salmon, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 214503. DOI: 10.1063/5.0125879.

weitere Publikationen:

M. Schmidt, S. Zahn, F. Gehlhaar, A. Prager, J. Griebel, A. Kahnt, W. Knolle, R. Konieczny, R. Gläser, A. Schulze, *Polymers* **2021**, *13*. DOI: 10.3390/polym13111849.

F. Gehlhaar, S. Keilholz, H. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 740–745. DOI: 10.1002/zaac.201900323.

F. Gehlhaar, R. Finger, N. Zapp, M. Bertmer, H. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11851–11854. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01780.

Literaturverweise

- [1] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, *3*, 26–38. DOI: 10.1080/10448639208218770.
- [2] L. Koester, H. Rauch, E. Seymann, *Atom. Data nucl. Data* **1991**, *49*, 65–120. DOI: 10.1016/0092-640X(91)90012-S.
- [3] S. F. Mughabghab, *Atlas of Neutron Resonances. Resonance Properties and Thermal Cross Sections Z= 1-60 & 61-102*, 6. Aufl., Elsevier Science, San Diego, **2018**. ISBN: 978-0-444-63769-7.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [5] B. H. Toby, R. B. von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 544–549. DOI: 10.1107/S0021889813003531.
- [6] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83. DOI: 10.1107/S0021889887087090.