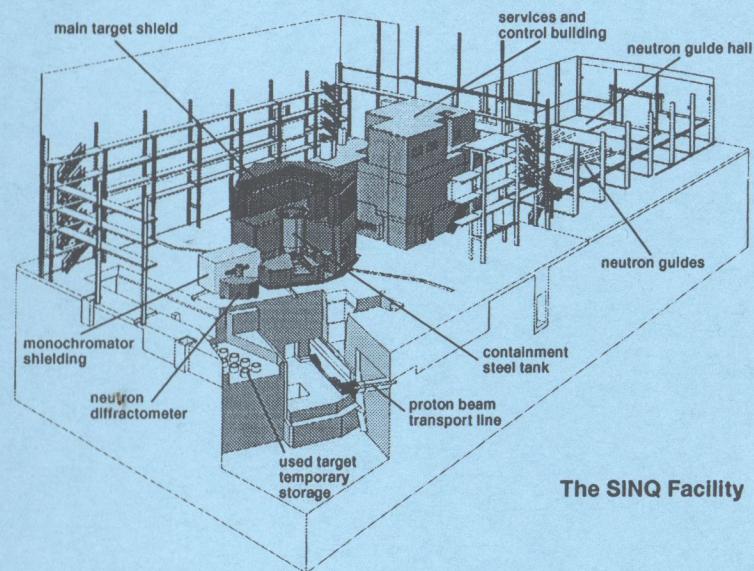


Number 5
June 1994

SWISS NEUTRON NEWS



The SINQ Facility

Schweizerische Gesellschaft für Neutronenstreuung
Société Suisse pour la Diffusion des Neutrons
SGN / SSDN

Umschlagbild

Fig. 4.1: Partial cut-away view of the SINQ facility located in the neutron target hall. The proton beam line partially shown in the foreground allows injection into the target from below. The target shielding is shown partially sectioned to display the space where the atmospheric containment is inserted, and to show the penetrations for neutron beam ports and cold source. Located adjacent to the target shielding and above the neutron guide shielding bunker is the target service building, completely within the target hall. Seven neutron guides, six of which are visible, lead into the neutron guide hall (from User's Guide for Accelerator Facilities at Paul Scherrer Institut).

Impressum:

Herausgeber:	Schweizerische Gesellschaft für Neutronenstreuung
Vorstand:	Präsident: Prof. Dr. A. Furrer, ETH Zürich Vizepräsident: Prof. Dr. K. Yvon, Univ. de Genève Beisitzer: Prof. Dr. H.U. Güdel, Univ. Bern Sekretär: Dr. P. Böni, PSI Villigen
Ehrenmitglieder:	Prof. Dr. W. Hälg, ETH Zürich Prof. Dr. K.A. Müller, IBM Rüschlikon und Univ. Zürich
Rechnungsrevisoren:	Dr. P. Fischer, ETH Zürich Dr. P. Schobinger, ETH Zürich
Korrespondenzadresse:	Schweiz. Ges. für Neutronenstreuung Laboratorium für Neutronenstreuung ETHZ & PSI CH-5232 Villigen PSI Tel.: 056 / 99 25 18
Postcheck-Konto:	50-70723-6
Herstellung:	Druckerei PSI
Erscheint ca. 2 mal pro Jahr	

Abdruck nur nach Konsultation mit den Autoren

Mitteilungen

zum diesjährigen
Neutronenstreuungskongress
in Zürich vom 20. bis 22. Juni 1994

Informations

zum diesjährigen
Neutronenstreuungskongress
in Zürich vom 20. bis 22. Juni 1994

Inhaltsverzeichnis

	Seite
• Editorial A. Furrer	2
• Mitteilungen	3
• Generalversammlung 1994 A. Furrer	5
• Jahresrechnung der SGN/SSDN 1993 P. Böni	6
• Situation Saphir A. Furrer	7
• Sommerschule in Zuoz 1994	9
• Towards a European Federation of Neutron Scattering Communities G. Bauer	10
• Adressen von Neutronenstreuzentren, Proposal Deadlines P. Böni	11
• Konferenzen P. Böni	13
• Wissenschaftlicher Beitrag	
- The Hydration of Lanthanide(III) Ions in Aqueous Solution: A Neutron Scattering First Order Difference Study L. Helm, D.H. Powell, and A.E. Merbach	16
• Anmeldeformular Schweizerische Gesellschaft für Neutronenstreuung	21

Editorial

Experimente mit Neutronen- und Synchrotronstrahlen bezeichnet man gemeinhin als "little science". In der Tat erhält man am Brookhaven National Laboratory für einen US Dollar 10^9 Neutronen oder 10^{14} Röntgenquanten (Quelle: John Axe), die typisch pro Minute am Ort der Probe anfallen. Eigentlich recht günstig, aber: insbesondere Neutronenstreuexperimente dauern oft Tage oder gar Wochen; den entsprechenden Kostenmultiplikator können Sie selber ausrechnen! Unter dem Strich gehören Neutronen- und Synchrotronquellen klar in die Kategorie "big science". Zukünftige Quellen der dritten Generation übersteigen die Möglichkeiten eines einzelnen Landes, internationale Kollaboration ist unerlässlich.

Das Megascience Forum der OECD (Dezember 1993, Risø; Juli 1994, Paris) ist diesem Thema gewidmet. Die von Experten erarbeiteten Papiere bringen interessante Zahlen und Fakten. Beispielsweise gibt es heute weltweit ca. 4000 Benutzer von Neutronen- und ca. 11000 Benutzer von Synchrotronquellen. Die Tendenz ist steigend: Für das Jahr 2000 wird eine Verdoppelung der Benutzergemeinschaft erwartet. Die Schweiz nimmt in diesen Statistiken eine Spitzenstellung ein: 35 Neutronenstreuer pro Million Einwohner, gefolgt von Grossbritannien mit 21; der Durchschnitt liegt weltweit wesentlich unter 10!

Die Verbreitung der Neutronenstreuung in der Schweiz ist nicht zufällig; sie profitiert von der Existenz einer "home base" am PSI in Würenlingen/Villigen, von der wissenschaftlichen Beteiligung der Schweiz am ILL, und - das sagt der OECD Megascience Report im Klartext: "The Swiss users group (i.e., the SGN) has been an important factor in establishing the, per capita, world's strongest national (neutron) research community." Im weiteren wird die Bedeutung der SGN als "pressure group" gegenüber den zuständigen Behörden und Institutionen hervorgehoben. Diese Aussagen zeigen einmal mehr, wie wichtig es ist, dass wir in der SGN formell organisiert sind. Wir dürfen heute mit Genugtuung feststellen, dass für Schweizerische Forschergruppen auch weiterhin - trotz der nun definitiven Stilllegung des Reaktors Saphir am PSI - gute Voraussetzungen und Randbedingungen für die Neutronenstreuung bestehen. Diesen Stand zu halten oder gegebenenfalls auszubauen wird auch in Zukunft eines der Hauptziele der SGN bleiben.

Albert Furrer
Präsident der SGN

Mitteilungen

Vorstandssitzung vom 16. Mai 1994

1. Der Vorstand ist erfreut über die wachsende Zahl neuer Mitglieder; momentan zählt die SGN 127 Mitglieder.
2. Die Traktanden der GV vom 21. Okt. 1994 werden vorbesprochen. U.a. soll beantragt werden, die Förderung junger Wissenschaftler neu in den Zweckartikel der Statuten (Art. 2) aufzunehmen.
3. Die SGN wird sich an der Organisation der Sommerschule Zuoz 1994 beteiligen und einen finanziellen Beitrag leisten.
4. Nach dem nunmehr zweijährigen Bestehen wird die SGN ein Aufnahmegeruch in die Schweiz. Akademie der Naturwissenschaften (SANW) stellen.
5. Es werden Schweizer Mitglieder für die wissenschaftlichen Komitees des ILL zu Handen des BBW nominiert.
6. Der Vorstand begrüßt die Bildung einer europäischen Dachorganisation der nationalen Gesellschaften und Komitees für Neutronenstreuung. Siehe dazu den Spezialbericht auf Seite 10.

Erweiterte Vorstandssitzung vom 16. Mai 1994

Die Themenkreise Saphir, SINQ, ILL werden unter Bezug des PSI-Direktors (Prof. M. K. Eberle), des Vizedirektors des BBW (Dr. P. Zinsli), der Abt. II des Schweiz. Nationalfonds (Dr. P. Burkhard) sowie von Vertretern der Schweizer Hochschulen (Prof. G. Chapuis, Prof. G. Kostorz, Prof. W. Steurer) diskutiert. Die Absichten und Strategien der PSI-Direktion, die in Absprache mit den Benützern zustande gekommen sind, werden klar unterstützt:

- Verzicht auf die Nachrüstung des Reaktors Saphir.
- Erste Neutronen an der SINQ Ende 1995.
“Einfahren” der Anlage im Jahre 1996.
Regulärer Benutzerbetrieb ab 1997.
- Für die Überbrückung der “neutronenlosen” Zeit stellt das PSI Mittel für die Bildung sog. “Collaborative Research Groups” (CRG) am ILL zur Verfügung.

Siehe dazu den Spezialbericht auf Seite 7.

Neue Mitglieder

Folgende “Neutronenstreuer” sind seit 1.1.94 neu als Mitglieder in die SGN aufgenommen worden:

- Ch. Bärlocher
- B. Hellebrand
- J. Samseth
- W. Stark
- T. Vogt

Leider war die Liste der neuen Mitglieder des Jahres 1993 unvollständig (Swiss Neutron News Nr. 4): Am 18.8.93 ist auch

- W. Schäfer

der SGN beigetreten. Wir entschuldigen uns für diesen Fehler!

Gratulation

Unser Mitglied Peter Allenspach wurde als Preisträger des ETH-TIT Award 1994 ausgewählt (TIT = Tokyo Institute of Technology). Herzliche Gratulation!

Reservieren Sie sich das Datum

Freitag, 21. Oktober 1994

für folgende Anlässe:

- **Benützerversammlung Neutronenstreuung 1994**
(Orientierungen über SINQ, ILL, etc.)

- **Generalversammlung der SGN / SSDN**
(Traktanden gemäss Statuten)

- **10 Jahre Laboratorium für Neutronenstreuung**
(1984 - 1994)

Festkolloquium über das Thema
“Resonanzmethoden in der Festkörperforschung”

Referenten:

Prof. Dr. R.R. Ernst, ETH Zürich,
Nobelpreisträger für Chemie 1991:
“Magnetische Kernresonanz”

Prof. Dr. F. Mezei, HMI Berlin,
Direktor des Berliner Neutronenstreu-Zentrums:
“Neutronen-Spinecho”

Diese Anlässe finden im Auditorium PSI-West statt.
Detaillierte Programme werden im September 1994 versandt.

Jahresrechnung der SGN/SSDN 1993
P. Böni

Vermögen 1.1.1993 663.65

	Einnahmen SFr	Ausgaben SFr
Mitgliederbeiträge	830.-	
Apero, Zuoz		383.60
Taxen für Postcheck		22.00
Zins	20.65	
Verrechnungssteuer		7.25
Total	850.65	412.85
Einnahmen 1993		437.80

Bilanz 31.12.1993

	Aktiven SFr	Passiven SFr
Postcheckkonto	1012.70	
Kasse		88.75
Vermögen am 1.1.1994		1101.45

Bericht der Revisoren

Die Rechnungsrevisoren haben die Belege, die Abrechnung und die Bilanz für das Jahr 1993 überprüft und in Ordnung befunden.

Die Rechnungsrevisoren der SGN/SSDN:

Dr. P. Schobinger, ETHZ

Dr. P. Fischer, ETHZ



PAUL SCHERRER INSTITUT

Information/PR
 Würenlingen und Villigen
 CH-5232 Villigen PSI
 Telefon direkt 056/99 27 18
 Telefax zentral 056/99 21 99

Villigen, 17. Mai 1994

Forschungsreaktor SAPHIR abgestellt.

Der Forschungsreaktor SAPHIR am PSI wird, nachdem er Ende des letzten Jahres zur Nachrüstung abgestellt worden ist, in Absprache mit der Benutzerschaft als Neutronenquelle nicht wieder in Betrieb genommen. Er hatte in den vergangenen Jahren vor allem Neutronen für die Festkörper- und Materialforschung produziert. Die im Bau stehende Spallationsneutronenquelle SINQ wird ab 1996 diese Funktion des SAPHIRs übernehmen. Um die "neutronenlose" Zeit am PSI bis zur Inbetriebnahme der SINQ zu überbrücken, unterstützt das PSI die Forscherinnen und Forscher beim Zugang zu ausländischen Neutronenquellen.

Am PSI ist eine Neutronenquelle - die Spallationsneutronenquelle SINQ - im Bau, die ab 1996 für die sogenannte Neutronenstreuung zur Verfügung stehen wird. Die Neutronenstreuung ist eine Methode für die Strukturuntersuchung von Materie in der Material- und Festkörperforschung, in der Chemie und der Biologie. Bisher hat der Forschungsreaktor SAPHIR als Neutronenquelle für diese Forschungsarbeiten gedient. Dieser Reaktor, den das PSI jetzt in Absprache mit der Benutzerschaft der Neutronenstreuung abgestellt hat, wurde im Jahre 1957 im Zusammenhang mit Entwicklungsarbeiten in der Kerntechnik als erster Reaktor in der Schweiz in Betrieb genommen. Der Reaktor diente während seiner 37-jährigen Betriebszeit für Bestrahlungsexperimente auf den Gebieten der Naturwissenschaften und der Kerntechnik, für die Produktion von Isotopen für die Nuklearmedizin und in den letzten 10 Jahren vor allem als Neutronenquelle für die oben erwähnte Neutronenstreuung.

Der Reaktor war seit Jahren ohne sicherheitstechnische Probleme in Betrieb. Aufgrund des Alters der Anlage entsprach das elektronische Schutzsystem aber nicht mehr dem neuen Stand der Technik. Deshalb erlosch die Betriebsbewilligung des Reaktors Ende 1993. Es war vorgesehen, den Reaktor nochmals gemäss Auflagen der Sicherheitsbehörde HSK in der ersten Hälfte dieses Jahres der heutigen Technik anzupassen und ihn erst Ende 1996 abzustellen, wenn die SINQ voraussichtlich voll in Betrieb sein wird. So hätte die Benutzerschaft der Quelle noch weitere 2 1/2 Jahre am SAPHIR arbeiten können. Die Nachrüstungsarbeiten zeigten sich aber als wesentlich aufwendiger und komplexer als ursprünglich gedacht, weshalb sich das PSI entschlossen hat, die Anlage in Anbetracht der kurzen noch vorgesehenen Betriebsphase nicht wieder als Neutronenquelle in Betrieb zu setzen. Die laufenden Anpassungen an der Gebäudestruktur werden soweit notwendig planmäßig abgeschlossen, da die Einrichtung bis auf weiteres im Sinne des Gesetzes als nukleare Anlage gilt.

Zur Überbrückung der "neutronenlosen" Zeit am PSI bis zur Inbetriebnahme der SINQ in ca. 2 Jahren erhalten die Forscherinnen und Forscher vom PSI die notwendige Unterstützung, um an ausländischen Neutronenquellen vermehrten Zugang für ihre Experimente zu bekommen.

Paul Scherrer Institut
Information/PR

Unmittelbar nach diesem Entscheid der PSI-Direktion wurden Verhandlungen mit der ILL-Direktion aufgenommen mit dem Ziel, das **Pulverdiffraktometer D1A** sowie das **Dreilachsenspektrometer IN3** ab Spätsommer 1994 im Rahmen einer "Collaborative Research Group" (CRG) zu Gunsten der Schweizer Benutzer zu betreiben. Momentan werden die entsprechenden Verträge ausgearbeitet. Wir werden Sie rechtzeitig über die Modalitäten der Strahlzeitallokation orientieren. Die sich daraus ergebenden Mobilitätskosten (Reise, Aufenthalt) können bei bewilligten NF-Projekten über Zusatzanträge für Feldspesen geltend gemacht werden. Das PSI wird ebenfalls einen massvollen Mobilitätskredit bereitstellen.



Second Summer School on Neutron Scattering

NEUTRON SCATTERING
FROM HYDROGEN IN MATERIALS

14-20 August 1994, Lyceum Alpinum, Zuoz, Switzerland

The main purpose of the Summer School is to give participants an introduction to the basic principles of neutron scattering and its application to the study of hydrogen in materials. The lectures will cover both theoretical and experimental aspects, with particular emphasis on the future utilisation of the instrumentation now under construction at the spallation neutron source SINQ at PSI. No previous knowledge of the subject is required, but an honours degree in natural sciences (equivalent to the diploma) is essential. Besides the invited lectures the programme will include a special session on instrumental aspects as well as seminars and eventually poster sessions in which the participants can present their own results in the field of neutron scattering from hydrogen in materials.

Invited Speakers:

I.S. ANDERSON, Grenoble:	The dynamics of hydrogen in metals
W. BRÖNGER, Aachen:	Synthesis and structure of new metal hydrides
W. BÜHRER, Zürich:	Hydrogen in superionic conductors
B. DORNER, Grenoble:	Introduction to neutron scattering
J. FELSCHE, Konstanz:	OH and H ₂ O bonds in non metallic oxide materials
E.M. GRAY, Nathan:	Neutron scattering studies of LaNi ₅ -D
R. HEMPELMANN, Saarbrücken:	Jump diffusion of hydrogen in metals
S.W. LOVESEY, Didcot:	Neutron Compton scattering
J. PANNETIER, Grenoble:	In situ neutron studies of proton insertion in electrodes
J. PENFOLD, Didcot:	Neutron reflection from H/D containing materials
W. PRESS, Kiel:	Rotational dynamics of molecular groups
H. RAUCH, Wien:	Hydrogen detection by neutron optical methods
M. TOMKINSON, Didcot:	The neutron spectroscopy of hydrogen bonds
G. VOGL, Wien:	Comparison between fast metal and hydrogen diffusion
K. YVON, Genève:	Localization of H in metal hydrides (x-rays & neutrons)

Organization of the School: W.E. Fischer (Chairman), R. Bercher (Secretary), Villigen.

Program Committee: Chairman: A. Furrer, Zürich. - Members: I. Anderson, Grenoble; G. Bauer, Villigen; W. Bührer, Zürich; P. Fischer, Zürich; R. Hempelmann, Saarbrücken; H. Rauch, Wien; J. Schefer, Villigen; L. Schlapbach, Fribourg; T. Schucan, Villigen; G. Vogl, Wien; K. Yvon, Genève.

Residential accommodation will be available at the Lyceum Alpinum in Zuoz (costs: 480 Swiss Francs, including full board, excursion, banquet, and Proceedings). The number of participants will be limited to 100. The language of the School is English. Closing date for applying is 30 June 1994. For further information and application form, write to Mrs. Renate Bercher, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Tel.: +41-56-99 34 02, Fax: +41-56-99 32 94.

Towards a European Federation of Neutron Scattering Communities

by G. S. Bauer

Thirty scientists from eight European countries met at PSI to decide on the foundation of an umbrella organization for national neutron user associations.

Users of major neutron sources are, if at all, organized in different ways in the various European countries. The Swiss Society for Neutron Scattering (SGN), founded almost three years ago, and the -somewhat younger- corresponding Italian society, for example, are open to anyone for personal or corporate membership. By contrast, a "Kommittee für Forschung mit Neutronen" (KFN) is elected in Germany by a procedure in which every neutron user has a vote. In some other countries only loose connections exist through "general assemblies" or neutron source user groups.

The links between KFN and SGN had been close for some time. Besides inviting a regular Swiss observer to their meetings, the KFN supported a proposal by Prof. R. Hempelmann from the Saarbrücken University to construct a high resolution time of flight spectrometer at SINQ, funded mainly by the German Ministry for Research and Development, -not an easy decision in these days of tight money and at a time, where SINQ has yet to demonstrate its performance! Furthermore, in order to manifest their interest in the progress of SINQ and in close ties with the SGN, KFN requested to hold their regular meeting on May 16, 1994 at PSI, a proposal which was warmly welcomed by SGN. This offered an opportunity to give some thought also to the European dimension of access to neutron sources and their continuing support.

KFN and the extended management of SGN had separate meetings in the morning of May 16, discussing their special business (-not an easy one for SGN, since it had to accept the final shutdown of SAPHIR). A joint session took place in the afternoon in which also representatives from other European countries participated. The main topic of the 30 scientists present was a discussion on the pros and cons of forming a European umbrella organization for the various national bodies representing neutron users, the main incentive being the fact that neutron sources are increasingly used by an international community and most likely new ones will have to be planned and built in international collaboration. One example is the 'European Spallation Source' (ESS), for which a feasibility study is presently carried out. This study is partly funded by the EU under its Human Capital and Mobility programme and is carried out in a collaboration of twelve laboratories and universities from five European countries, including PSI. The status of the project was presented by Prof. H. Lengeler, the project leader. Not surprisingly, the need for an extremely powerful and highly performing neutron source for research in the next millennium, as illustrated by the "Science Coordinator", Prof. J. Finney, remained uncontested among the experts present. No doubts existed that projects of this scale (1 Billion SFr) will stand a chance of being realized only with unanimous and sustained support from those interested in their use. In order to create a better forum to lobby for such interests, a scope group was nominated to work out terms on which such a European association could operate. The Swiss neutron scatterers will be represented in this group by Prof. A. Furrer, the present chairman of the SGN. The group will have its first meeting in Grenoble on September 5, 1994.

Adressen von Neutronenstreuzentren Proposal Deadlines

P. Böni

BENSC Scientific Secretary

Hahn-Meitner-Institut

Postfach 39 01 28

D-14109 Berlin, Deutschland

Deadline for submission of proposals: Sept. 12 1994

Laboratoire Léon Brillouin

CEN-Saclay

F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Labor für Neutronenstreuung

ETH & PSI

CH-5232 Villigen / PSI, Switzerland

SCAPRO

Institut Laue-Langevin

156 X Centre de tri

F-38042 Grenoble Cedex, France

Deadline for submission of proposals: Aug. 15 1994

ISIS University Liaison Secretariat

Building R3

Rutherford Appleton Laboratory

Chilton

Didcot OX11 0QX, United Kingdom

Deadline for submission of proposals: Oct. 16 1994

Solid State Physics Department
 Risø National Laboratory
 DK-4000 Roskilde, Denmark
Deadline for submission of proposals: July 1 1994

The Studsvik Neutron Research Laboratory
 University of Uppsala
 Studsvik
 S-61182 Nyköping, Sweden

Interfaçultair Reactor Instituut
 Delft University of Technology
 Mekelweg 15
 2629 JB Delft, The Netherlands

HFBR Program Advisory Committee
 Physics Building 510A
 Brookhaven National Laboratory
 Upton, New York 11973, USA

Manuel Lujan Jr
 Neutron Scattering Center
 LANSCE
 Los Alamos National Laboratory
 Los Alamos, New Mexico 87545, USA

IPNS
 Argonne National Laboratory
 9700 South Cass Avenue
 Argonne, Illinois 60439, USA

Solid State Division
 Oak Ridge National Laboratory
 Oak Ridge, Tennessee 37830, USA

Calendar of Forthcoming Meetings 1994

- | | |
|-------------------------|---|
| 03 - 08 July | Synchrotron Radiation in Materials Sci.: 1st European Conf. Chester, U.K.; Tel. +44-925 60 33 35, Fax: +44-925 60 31 74 |
| 04 - 09 July | Materials & Mechanisms of Superconductivity - High-Temperature Superconductors (M2S-HTSC) Grenoble, France; Tel. +33-76-88 12 30, Fax: +33-76-88 12 95 |
| 10 - 23 July | Physics & Materials Sci. of High T_c Superconductivity: NATO ASI, Porto Carras, Greece |
| 17 - 22 July | XIII ICEM, 13th International Congress on Electron Microscopy , Paris, France: Société Française de Microscopie Electronique, 67 rue Maurice-Gunsbourg, F-94205 Ivry s/Seine cedex, France |
| 18 - 22 July | Synchrotron Radiation Instrumentation: 5th Int. Conf. (SRI-94) Stony Brook, NY, U.S.A. |
| 27 July - 01 August | Superconductivity: 4th Int. Conf. Orlando, FL, U.S.A. |
| 06 - 11 August | 16th European Crystallographic Meeting (ECM-16) Lund, Sweden, Å. Oskarsson, Dept. of Inorganic Chem., 1, Chemical Centre, Lund Univ., POB 124, S-221 00 Lund |
| 14 - 20 August | 2nd Summer School on Neutron Scattering: Neutron Scattering from Hydrogen Materials , Zuoz, Switzerland: Mrs. R. Bercher, Paul Scherrer Inst., CH-5232 Villigen PSI, Switzerland; Tel. +41-56-99 34 02, Fax: +41-56-99 32 94 |
| 15 - 18 August | Strongly Correlated Electron Systems: Int. Conf. (SCES'94) Amsterdam, The Netherlands |
| 22 - 26 August | Superlattices, Microstructures & Microdevices: 7th Int. Conf. (ICSM-7) Banff, Alberta, Canada |
| 22 - 26 August | International Conference on Magnetism , Warsaw, Poland. RIC News, XXVIII, [3] 2 (1993) |
| 22 - 26 August | Applied Crystallography: 16th Conf. Cieszyn, Poland; Tel.: +48-32-59 69 29, Fax: +48-32-59 96 05 |
| 23 - 26 August | Quantitative Surface Analysis: 8th Int. Conf. (QSA-8) Guildford, U.K. |
| 27 - 31 August | Jahn-Teller Effekt: 12th Symp. Tartu, Estonia, V. Hizhnyakov, Physics Inst., 142 Riaa Str., EE-2400 Tartu; +372(34)281 64/722 27; hizh@park.tartu.ee; Ab: 15 May 94/PP |
| 28 August - 2 September | Kristallographie: Fachtagung (15th European Crystallographic Meeting - ECM-15) Dresden, Germany; Tel.: +37-351-463 3378, Fax: +37-351-463 7109 |

29 August - 1 September	Stark korrelierte Elektronensysteme: Heraeus Seminar, Schloss Ringberg, Germany; c: Heraeus
29 August - 2 September	Magnetic Films & Surfaces: 14th Int. Coll. (ICMFS'94) + Magnetic Ultrathin Films, Multilayers & Surfaces: EMRS Symp., Düsseldorf, Germany, E. Kisker, Inst. f. Angewandte Physik, Univ. Düsseldorf, Universitätstrasse 1, D-40225 Düsseldorf; +49(211)311 25 74 / 311 31 17; A: 15 May 94 / NP / 300 / ~ DM 350.-
29 August - 2 September	Structure of Non-Crystalline Materials: 6th Int. Conf. (NCM-6), Prague, Czech Republic
01 - 07 September	Symmetry & Structural Props. of Condensed Matter: 3rd Int. Summer School on Theo. Physics (SSPCM'94) Poznan, Poland, S. Walcerz, Mathematical Physics Div. IF UAM, ul. Jana Matejki 48/49, PL-60-769 Poznan; +48(61)66 86 51/65 89 62, sspcm@plpuam11.amu.edu.pl; A: 1 Jun 94 / Ab: 15 Apr 94 / PP / 80/\$US 300.-; 275.- IOM's, 150.- students; incl. board, lodge; incl. proc.
01 - 06 September	Anharmonic Properties of High-T_c Cuprates: Int. Workshop Bled, Slovenia, D. Mihailovic, Inst. Jozef Stefan, Jamova 39, SI-61111 Ljubljana, Slovenia; +386(61)125 91 99/21 93 85; PP/<90/inv./incl. board, lodge; incl. proc.
01 - 10 September	High-Temp. Superconductivity: 2nd Int. Symp. Donetsk, Ukraine
05 - 07 September	X-Ray Topography & High-Resolution Diffraction: 2nd European Symp. Berlin, Germany; Tel. +49-30-2036 6233/244, Fax: +49-30-200 4536
06 - 09 September	Low-Temperature Physics: Int. Conf. Dubna, Russia; c: JINR
11 - 14 September	2nd International Symposium on Metallic Multilayers, Cambridge, U.K.: Tel. +44-223 337 436, Fax: +44-223 350 266
11 - 15 September	Thirteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications and Eight International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, Birmingham, U.K.
12 - 14 September	Large Facilities in Physics: European Phys. Soc. Conf. Lausanne, Switzerland; c: EPS PP/inv.
12 - 16 September	Polymers, Membranes, Soft Matter: Heraeus Seminar Bad Honnef, Germany; c: Heraeus
17 - 21 September	Dynamical Props. of Solids - Phonons in Solids & Near Surfaces: European Res. Conf. in Physics, Castelvecchio Pascoli, Italy; c: ERC; A: 15 Jun 94/im.
18 - 22 September	Aperiodic Crystals: Int. Conf. Les Diablerets, Switzerland; Tel. +41-21-692 2350 Fax: +41-21-692 2307

21 - 22 September	SGK/SKM Annual Meeting, Les Diablerets, Switzerland: Inst. of Crystallography, U. of Lausanne, BSP, CH-1015 Lausanne, BSP, CH-1015 Lausanne, Switzerland. Tel. +41-21-692 2350, Fax: +41-21-692 2307
23 - 28 September	2nd University Euroconference on Spectroscopic Studies of Advanced Materials: Tel. +3061-997452-3, Fax: +3061-991980
25 - 28 September	5th International Symposium on Chiral Discrimination, Stockholm, Sweden: Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences, P.O.Box 1136, S-11181 Stockholm, Sweden; Tel. +46-8-245 085, Fax: +46-8-205 501
26 - 29 September	Micro- & Nano-Engineering: Conf. (MNE'94) Davos, Switzerland
03 - 07 October	Nanostructured Materials: 2nd Int. Conf. Stuttgart, Germany; R. Würschum, Inst. f. Theo. u. Angewandte Physik, Univ. Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-70550 Stuttgart: +49(711)685 52 71; PP/DM 340.-- (460.- after 1 July 94)
04 - 08 October 06 - 07 October	Jahresversammlung der SANW in Aarau, Switzerland Schweizerische Physikalische Gesellschaft, Fachsitzungen in Aarau, Switzerland
05 - 07 October	Neutron Scattering at High Pressure: Int. Sem. Dubna, Russia, B.N. Savenko, Frank Lab. of Nuclear Phys., JINR, 141980 Dubna, Moscow Region, Russia; +7(09621)624 98/(095)924 39 14; savenko@nfsun1.jinr.dubna.su
11 - 14 October	Neutron Scattering: Int. Conf. (ICNS'94) Sendai, Japan
21 October	Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Neutronenstreuung: siehe Beitrag in dieser Ausgabe
03 - 08 November	Cross-Over Phenomena in Solid-State Physics - From Weak to Strong Coupling in Electronic Systems: Eurocon, Turin, Italy, Inst. for Sci. Exchange, Villa Gualino, Viale Vittorio Severo, 65, I-10133 Turin; +39(11)660 30 90/660 00 49; A: 15 Jul 94 / Ab: 15 Aug 94 / <100
28 November - 02 Dec.	Neutron Scattering in Materials Science, Materials Research Society, Symposium BB, Boston, MA, U.S.A.
20 - 22 December	Cond. Matter & Materials Physics Conf., (CMMMP'94), Warwick, U.K.; Tel. +44-71 259 6002

For more details see *Europhysics News*, Nov. 1993 and March 1994.

THE HYDRATION OF LANTHANIDE(III) IONS IN AQUEOUS SOLUTION:
A NEUTRON SCATTERING FIRST ORDER DIFFERENCE STUDY

L. Helm, D.H. Powell, A.E. Merbach
Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne, BCH, 1015-Lausanne

Introduction.

A large number of attempts have been made in the last twenty years to determine the coordination number (hereafter CN) of tripositive lanthanide ions, Ln^{3+} , in aqueous solution using partial molar volumes,¹ nuclear magnetic resonance,² X-ray diffraction,³ EXAFS,⁴ fluorescence lifetimes,⁵ and neutron diffraction.⁶ It was, however, unclear from these results what the value of CN is, and whether it changes across the lanthanide series. For example, the different X-ray studies agreed on the assignment of a CN of eight for the late, small lanthanide ions, but disagreed for the earlier, larger ions in the series, for which values of nine and eight are assigned.^{3h} The results of these studies may be affected by experimental problems associated with the use of highly concentrated chloride solutions (possible ion-pairing) and with the use of difference techniques based on isomorphic substitution of ions (imperfect isomorphism).

The developments in the neutron scattering first order difference technique with *isotopic* substitution allow one to obtain specific structural information on the first coordination sphere of cations even at relatively low salt concentrations. Two isotopes of a given cation may have very different neutron scattering properties, but they are perfectly isomorphous, so that the problems associated with isomorphous substitution are avoided. In order to solve the controversy concerning the CN of lanthanide ions in aqueous solution we studied the hydration of four representatives well spread over the series using the non-coordinating perchlorate anion. The results for Dy^{3+} and Yb^{3+} , leading to CN of eight, are published in an earlier paper.⁷

Neutron Scattering Measurements.

The neutron diffraction experiments were performed at room temperature (between 294K and 297K) on the D4B diffractometer on the steady state source of the ILL, Grenoble. The neutron wavelengths and detector efficiencies were determined by standard procedures.⁸ The neodymium and the ytterbium samples were studied with a wavelength, $\lambda = 0.704\text{\AA}$, whereas for the samarium and the dysprosium samples a shorter wavelength of $\lambda = 0.498\text{\AA}$ was used in order to reduce neutron absorption from the samarium-149 isotope and from the dysprosium-164 present in the samples. A 8 mm i.d., 9.4 mm o.d. Zr-Ti alloy cell was used for all samples. The raw data were corrected for contributions due to background, empty cell, attenuation and multiple scattering, and were normalised with respect to a vanadium standard.

Data Treatment and Results

Equations used in the Difference Technique.

The neutron first order difference technique as applied to ionic solutions has been described in detail in the literature.^{9,10} For convenience, the basic equations will be repeated here. Diffraction experiments are performed on at least two heavy water solutions, identical in all respects except the

isotopic composition of one sort of ion (the cation for the results presented here). The mean scattered intensity $I(k)$ per atom obtained after all corrections and normalisation is given by Eq. 1,

$$I(k) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 + F(k) \quad (1)$$

$$F(k) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(k) - 1] \quad (2)$$

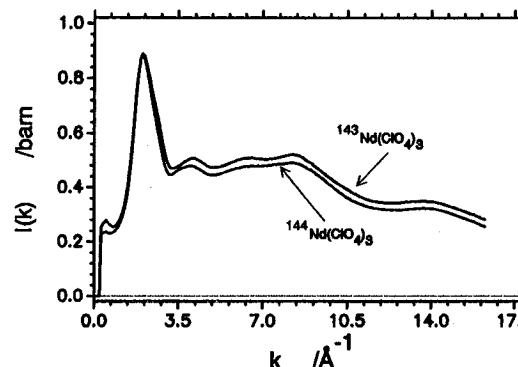


Figure 1 Scattering intensities for two neodymium solutions, differing only by the isotopic composition of the cation

$$\Delta I(k) = c_M (\bar{b}_M^2 - \bar{b}'_M^2) + \Delta_M(k) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_M(k) &= F_M(k) - F'_M(k) \\ &= A[S_{MO}(k) - 1] + B[S_{MD}(k) - 1] + C[S_{MX}(k) - 1] + D[S_{MM}(k) - 1] \end{aligned} \quad (4)$$

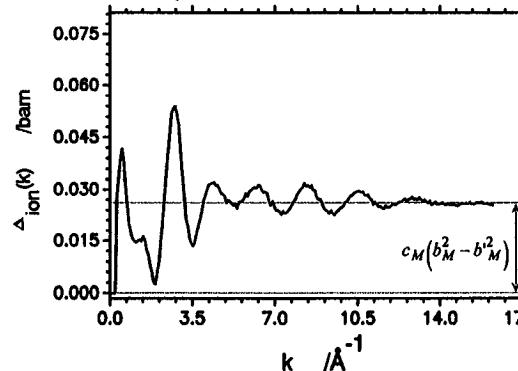


Figure 2 Difference scattering function for the samples ^{¹⁴³}Nd(ClO₄)₃ - ^{¹⁴⁴}Nd(ClO₄)₃; [Nd(ClO₄)₃] 1m

where k is the modulus of the scattering vector and c_{α} and \bar{b}_{α}^2 are the atomic fraction and the mean squared neutron scattering length respectively of species α . $F(k)$ is the weighted sum of all the partial structure factors, $S_{\alpha\beta}(k)$, for the solution studied (Eq. 2), where b_{α} is the mean coherent scattering length of species α .

For a solution of MX_3 in D_2O there are ten partial structure factors. The algebraic difference, $\Delta I(k)$, of the corrected intensities of two solutions differing only in the isotopic composition of the metal ion is given by Eqs. 3 and 4

$$(3)$$

where the factors A , B , C and D are given by Eq. 5 and \bar{b}_M^2 and \bar{b}'_M^2 and b_M and b'_M are the mean squared neutron scattering lengths and the mean coherent neutron scattering lengths of the metal with the two isotopic compositions.

$$\begin{aligned} A &= 2c_{MO}b_O(b_M - b'_M) \\ B &= 2c_{MD}b_D(b_M - b'_M) \\ C &= 2c_{MX}b_X(b_M - b'_M) \\ D &= c_M^2(b_M^2 - b'_M^2) \end{aligned} \quad (5)$$

The difference method thus allows the separation of the four terms that relate to the cation. Since $\Delta_M(k)$ tends

Table - Results of Gaussian fitting of the pair correlation functions (the ratio of the areas due to oxygen and deuterium was kept constant at 2.2994, corresponding to a D:O ratio of 2.0).

difference	CN ^{a)}	r_{MO} /Å ^{b)}	FWHH /Å	r_{MD} /Å	FWHH /Å
$^{143}\text{Nd} - ^{144}\text{Nd}$ (1m)	8.9 ₈	2.50 ₇	0.302 ₁	3.14 ₇	0.43 ₂
$^{144}\text{Nd} - ^*\text{Nd}$ (1 m)	9.0 ₀	2.50 ₉	0.29 ₂	3.14 ₂	0.40 ₆
$^{143}\text{Nd} - ^{144}\text{Nd}$ (0.3 m)	8.8 ₆	2.52 ₀	0.284	3.15 ₀	0.41 ₀
$^{143}\text{Nd} - ^{144}\text{Nd}$ (1 m) ^{c)}	5.9 ₉ 2.9 ₉	2.46 ₂ 2.59 ₇	0.24 0.19	3.08 ₈ 3.28 ₀	0.33 0.30
$^{154}\text{Sm} - ^{152}\text{Sm}$ (1m)	8.5 ₄	2.46 ₇	0.31 ₄	3.11 ₉	0.43 ₀
Dy (1.0 m)	7.9 ₉	2.38 ₆	0.26	3.03 ₂	0.36
Dy (0.3 m)	7.9 ₆	2.39 ₉	0.25	3.03 ₂	0.35
Yb (1.0 m)	7.9 ₄	2.32 ₈	0.24	2.98 ₁	0.33

a) errors on CN have been estimated previously to be around 0.2; for the concentrated Lu solutions the errors are certainly much smaller; b) errors on r_{MO} and r_{MD} have been estimated to be around 0.02 Å; c) a fit with water molecules at two different distances from the metal ion (see text); the ratio of these two sites was fixed to 2:1;

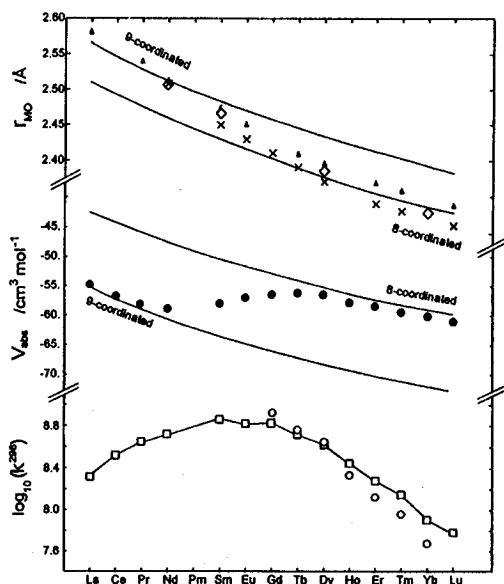


Figure 4 Comparison of Ln^{3+} -O distances in aq. solution measured by n-diffraction (○), x-ray diffraction (Δ) and EXAFS (\times) with values calculated on the basis of ionic radii; comparison of measured absolute partial molar volumes with calculated values; comparison of water exchange rates on the Ln^{3+} aqua ions (○) with interchange rates of an inner sphere water molecule with a SO_4^{2-} ion already in an outer sphere complex (\square).

A comparison of the CN measured for the four Ln^{3+} ions studied by the neutron diffraction first order difference method with isotopic substitution in 1m perchlorate solutions shows unambiguously a decrease of the number of water molecules in the first coordination sphere from nine to eight on going from the light cation Nd^{3+} to the heavy cations Dy^{3+} and Yb^{3+} . A changeover of CN from nine to eight was already predicted from a comparison of measured partial molar volumes of the lanthanide aqua ions¹ with calculated values for the ennea aqua and octa aqua ions¹¹ (see Figure 4). An equilibrium between ennea aqua and octa aqua ions is expected to occur for the ions between Nd^{3+} and Gd^{3+} . The CN of 8.5 found for Sm^{3+} indicates, therefore, an equilibrium of approximately equal amounts of nine-coordinated and eight-coordinated Sm^{3+} ions. The change of CN is also reflected in the ion-water distances. Figure 4 shows the Ln^{3+} -O distances in aqueous solution obtained by

towards zero for large k , a limiting value of $\Delta I(k \rightarrow \infty) = c_M(b_M^2 - b_M'^2)$ should be found. The real-space distribution function, $\Delta G_M(r)$, is obtained by Fourier transformation of $\Delta_I(k)$. $\Delta G_M(r)$ is the weighted average of the radial distribution functions, $g_{\alpha\beta}(r)$, concerning the metal ion (Eq. 6).

$$\Delta G_M(r) = A[g_{MO}(r) - 1] + B[g_{MD}(r) - 1] + C[g_{MO}(r) - 1] + D[g_{MM}(r) - 1] \quad (6)$$

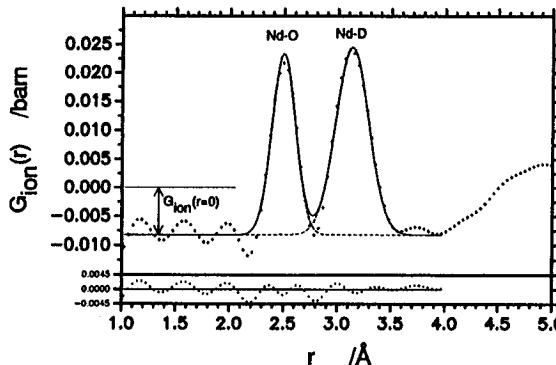


Figure 3 Experimental (crosses) and fitted(full line) $\Delta G_M(r)$ for the difference $^{143}\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 - ^{144}\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$; the dashed lines represent two Gaussians corresponding to Nd-O and Nd-D interactions

r_2 . Since, however, there is normally some overlap of $g_{MO}(r)$ and $g_{MD}(r)$, it is often more convenient to calculate CN from the areas of Gaussians fitted to $r^2 \Delta G_M(r)$.

Discussion

Within experimental error, we find nine water molecules in the first coordination sphere of Nd^{3+} and 8.5 in that of Sm^{3+} (see Table). The value of CN for Nd^{3+} is higher than that found in an earlier study by Narten et al. (CN=8.5).⁶ Such a difference between our studies and these early neutron diffraction first order difference studies was also noted for Dy^{3+} .⁷ This discrepancy may well be due to the presence of ion-pairing in the early studies, since very high concentrations (2.85 M) were necessary and chloride was chosen as the anion. In a recent study Yamaguchi et al.^{6e} measured a CN of 10±1 for the couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, which they consider to be isomorphic. They estimate a relatively high error of ±1, which they attribute to uncertainty in the correction procedures for absorption and multiple scattering necessary for neutron scattering experiments on a pulsed neutron source. Their data also show signs that the isomorphous approximation may not be justified for these couples. The CN of 8.5 for Sm^{3+} is the first obtained from a neutron scattering study. Earlier values obtained from X-ray diffraction and EXAFS vary between 8.0 and 9.3.

$$n = 4\pi\rho_0 c_\beta \int r^2 g_{M\beta}(r) dr \quad (7)$$

The distribution function $\Delta G_M(r)$ is dominated by $g_{MO}(r)$ and $g_{MD}(r)$ so that CN of oxygen and deuterium may be obtained by choosing appropriate radii r_1 and

neutron diffraction, X-ray diffraction³ and EXAFS⁴, compared to the values expected for the octa aqua and ennea aqua species on the basis of ionic radii. These data also indicate a changeover from nine-coordinate light lanthanide ions to eight-coordinate heavy lanthanide ions, with a changeover in the same region as suggested by the partial molar volumes.

Acknowledgements

We are indebted to the ILL for providing the experimental and computing facilities for the neutron scattering experiments. We thank Dr. Pierre Chieux for assistance with the experiments and the H. H. Wills Physics Laboratory in Bristol for the Ti-Zr cell and for the programs used for the data treatment. This work was financially supported by the Swiss National Science Foundation (Grant No. 3948393).

References

- (a) Spedding F.H., Pikal M.J., Ayers B.O., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 2440. (b) Spedding F.H., Cullen P.F., Habenschuss A., *ibid.*, 1974, **78**, 1106. (c) Spedding F.H., Shiers L.E., Brown M.A., Derer J.L., Swanson D.L., Habenschuss A., *J. Chem. Eng. Data*, 1975, **20**, 81.
- (a) Fratiello A., Kubo V., Peak S., Sanchez B., Schuster R.E., *Inorg. Chem.*, 1971, **11**, 2552. (b) Fratiello A., Kubo V., Vidulich G.A., *ibid.*, 1973, **12**, 2066. (c) Shcherbakov V.A., Golubovskaya O.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 1976, **21**, 314.
- (d) Reiley C.N., Good B.W., Allendoerfer R.D., *Anal. Chem.*, 1976, **48**, 1446. (e) Brücher E., Glaser J., Grenthe I., Puigdomènech I.; *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **109**, 111.
- (a) Smith L.S., Wertz D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 2365.
- (b) Steele M.L., Wertz D.L., *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1225.
- (c) Habenschuss A., Spedding F.H., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 2797.
- (d) Habenschuss A., Spedding F.H., *ibid.*, 1979, **70**, 3758.
- (e) Habenschuss A., Spedding F.H., *ibid.*, 1980, **73**, 442.
- (f) Johansson G., Niiström L., Wakita H., *Acta Chem. Scand.*, 1985, **A39**, 359.
- (g) Johansson G., Wakita H., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3047.
- (h) Rizkalla E.M., Choppin G., in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" Vol. 15, eds. Gschneider, K.A., Eyring, L., Elsevier, North-Holland, 1991.
- (i) Yamaguchi T., Nomura M., Wakita H., Ohtaki H., *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5153.
- (j) Horrocks Jr W.D.W., Sudnick D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 334.
- (k) Barthélémy P.P., Choppin G.R., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3354.
- (l) Narten A.H., Hahn R.L., *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3193.
- (m) Biggin S., Enderby J.E., Hahn R.L., Narten A.H., *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 3634.
- (n) Annis B.K., Narten A.H., *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 2086.
- (o) Hahn R.L., Narten A.H., Annis B.K., *J. Less. Common Met.*, 1986, **122**, 233.
- (p) Yamaguchi T., Tanaka S., Wakita H., Misawa M., Okada I., Soper A.K., Howells, W.S., *Z. Naturforsch.*, 1991, **46a**, 84.
- (q) Cossy C., Barnes A.C., Enderby J.E., Merbach A.E., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3254.
- ⁸ Barnes A.C., Chieux P., personal communication.
- Soper A.K., Neilson G.W., Enderby J.E., Howe R.A., *J. Phys.*, 1977, **C10**, 1793.
- Enderby J.E., Neilson G.W., in "Water, a comprehensive treatise" ed. Franks F., Plenum Press, New York, 1979.
- Swaddle T.W., *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, 1983, **2**, 95.

Schweizerische Gesellschaft für Neutronenstreuung (SGN) Société Suisse pour la Diffusion des Neutrons (SSDN)

Anmeldeformular

Name:.....

Vorname:.....

Akad. Titel:.....

Geschäftsadresse:.....

Telefon:.....

Telefax:.....

Telex:.....

E-Mail:.....

Privatadresse:.....

Telefon:.....

Zustelladresse: Geschäft/Privat ? (Nichtzutreffendes streichen)

Datum:.....

Unterschrift:.....

Bitte senden an:

Sekretariat SGN, c/o Laboratorium für Neutronenstreuung, 5232 Villigen PSI

(Jahresbeitrag: Fr. 10.--)