

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

РЗ-85-805

Ж.А. Козлов, Ю.В. Лисичкин,* И.Пэдуреану,
С.Рапеану, Г.Ротареску, В.А.Семенов*

СПЕКТР ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА
В ГИДРИДЕ ЦИРКОНИЯ

* Физико-энергетический институт, Обнинск

1985

ВВЕДЕНИЕ

Исследования водородосодержащих веществ и, в частности, гидридов циркония методом неупругого рассеяния нейтронов занимают особое место. Интерес к ним связан как с практическим применением гидридов в реакторной технологии, так и с решением ряда научных интересов¹⁻¹⁰. К настоящему времени проведено большое число экспериментов по изучению гидрида циркония с использованием различных установок. Непрерывное совершенствование последних позволяет обнаруживать в спектре рассеянных нейтронов все новые особенности, что в свою очередь ведет к усложнению модели спектра колебаний атомов кристаллической решетки.

Использованная на первом этапе исследований эйнштейновская модель независимых осцилляторов удовлетворительно описывала положение уровней, отвечающих оптическим колебаниям атома водорода в решетке гидрида циркония. Вместе с тем она не учитывала акустических колебаний и не объясняла большой ширины оптического уровня, наблюдаемой в эксперименте.

В более совершенной феноменологической модели типа "Дебай плюс гауссиан"^{1, 2} спектр колебаний водорода был представлен двумя отдельными полюсами акустических и оптических частот. Полоса акустических частот описывалась распределением Дебая, оптических - гауссианом.

Позднее, в работе⁴, на основе метода Борна-Кармана расчетным путем была получена динамическая модель спектра частот ZrH_2 , в которой спектры полос оптических и акустических колебаний имеют сложную структуру, и лишь в грубом приближении могут быть описаны гладкими распределениями. Расчеты в⁴ были выполнены для ГЦК-решетки в предположении центрального характера сил между атомами $Zr-Zr$, $Zr-H$ и вторыми и третьими ближайшими соседями $H-H$ атомов.

Экспериментально детальная структура в оптической части спектра рассеянных нейтронов для гидрида циркония впервые наблюдалась в измерениях на спектрометре с вращающимся кристаллом⁶. Детальная структура спектра акустических колебаний была обнаружена в работе⁷. Измерения были выполнены на спектрометре ДИН-1М реактора ИБР-30 при температуре образца 573 К. Обнаруженная детальная структура в спектре оптических и акустических колебаний гидрида циркония хорошо подтверждается измерениями на спектрометрах КДСОГ и КДСОГ-М¹⁰ соответственно.

Исследованию гидрида циркония с различным содержанием водорода и при разных температурах были посвящены работы^{8,9}.

С пуском нового спектрометра ДИН-2ПИ¹¹ на реакторе ИБР-2 появилась возможность измерить детальную структуру обобщенного

спектра частот /ОСЧ/ водорода в гидриде циркония одновременно во всей области колебаний /акустических и оптических/, не прибегая к нагреванию образца.

В данной работе приводятся результаты измерений, выполненных на спектрометре ДИН-2ПИ для образцов $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 при комнатной температуре.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на гидридах циркония проводились на реакторе ИБР-2 с использованием спектрометра ДИН-2ПИ [1]. В качестве образцов использовался порошкообразный гидрид циркония ZrH_x при комнатной температуре с содержанием водорода $x = 1,60$ и $2,00$. Исследуемый порошок был засыпан в контейнер из алюминиевой фольги. Размеры образца $160 \times 160 \times 1$ мм³. Углы рассеяния нейтронов составляли $42 \div 134^\circ$. Энергия нейтронов, падающих на образец, равнялась 12 мэВ. Для учета фона проводились измерения с пустым контейнером. Отношение эффекта к фону в области оптической частоты составляло 30/1. Энергетическое разрешение спектрометра, рассчитанное при двух скоростях вращения прерывателя $\omega = 50$ и 100 Гц, представлено на рис.1. Расчеты

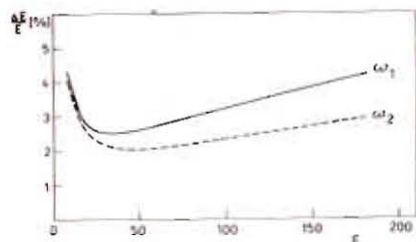


Рис.1. Разрешающая способность спектрометра ДИН-2ПИ при двух скоростях оборотов ротора механического прерывателя $\omega_1 = 50$ Гц и $\omega_2 = 100$ Гц; E - энергия в единицах мэВ.

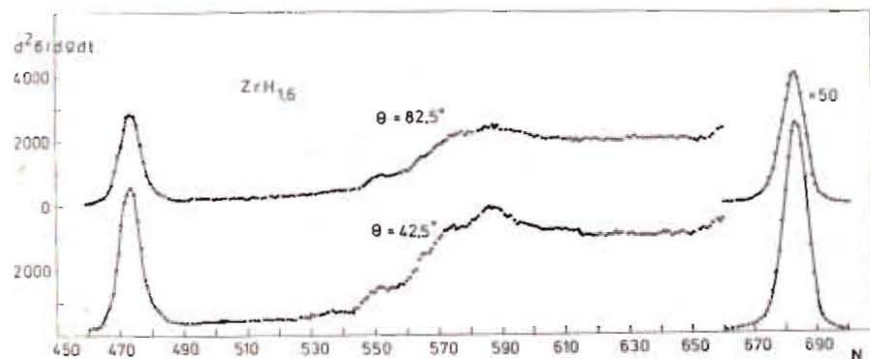


Рис.2. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов для $ZrH_{1,6}$ в относительных единицах.

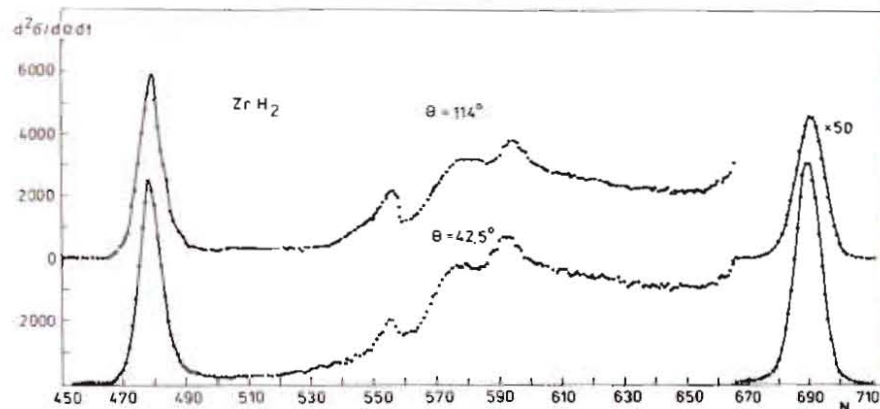


Рис.3. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов для ZrH_2 в относительных единицах.

Рис.4. Оптические части спектров дважды дифференциальных сечений рассеяния нейтронов для $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 . Ширина канала 8 мкс.

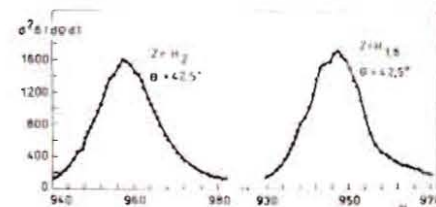
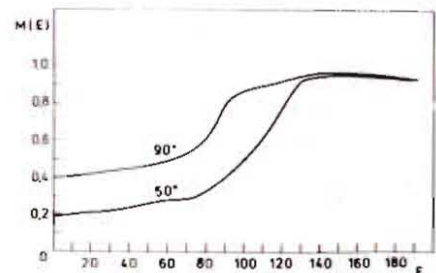


Рис.5. Зависимость эффекта многократного рассеяния нейтронов в образце $ZrH_{1,6}$ от энергии нейтронов для углов рассеяния $\theta = 50^\circ$ и 90° . $M(E) = -I_1(E) \cdot [I_1(E) + I_2(E)]$, где $I_1(E)$ - интенсивность однократного, а $I_2(E)$ - двукратного рассеяния нейтронов; E - энергия в единицах мэВ.



выполнены с учетом параметров спектрометра и ширины импульса мощности реактора [2]. В области упругого и квазиупругого рассеяния нейтронов разрешение в основном определяется шириной импульса мощности реактора и длиной первой пролетной базы спектрометра /18м/, а в области неупругого рассеяния нейтронов - параметрами прерывателя и длиной второй пролетной базы /7 м/.

Измеренные дважды дифференциальные сечения рассеяния нейтронов в относительных единицах для $ZrH_{1,6}$ при углах рассеяния $\theta = 42,5$ и $82,5^\circ$ представлены на рис.2, а для ZrH_2 при $\theta = 42,5$ и 114° - на рис.3. Экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов в области оптических колебаний при $\theta = 42,5^\circ$ от-

дельно приведены на рис. 4. Из измеренных данных вычтен коррелированный и некоррелированный фон ^{13/}. Кроме того, спектры исправлены на эффективность детекторов и на поглощение нейтронов в образце.

Вклад многократного рассеяния нейтронов рассчитывался методом Монте-Карло ^{14,15/} для различных углов рассеяния. Из-за трудоемкости расчетов оценивался лишь вклад двукратных процессов. Отношение однократного рассеяния к суммарному показано на рис. 5. Как можно убедиться, эффект многократного рассеяния важен при малых углах рассеяния и малых передачах энергии. Поэтому вклад процессов многократного рассеяния наиболее существен в области акустических колебаний и уменьшается в области оптических возбуждений. Обсуждение эффекта многократного рассеяния нейтронов проводилось также в работе ^{16/}.

Измеряемое дважды дифференциальное сечение рассеяния медленных нейтронов $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon}$ в некогерентном приближении, хорошо применимо к гидриду циркония, связано с обобщенным спектром частот $g(\hbar\omega)$ соотношениями:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{\sigma_B}{4\pi} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1/2} S(Q, \hbar\omega), \quad /1/$$

где

$$S(Q, \hbar\omega) = e^{-2W} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2W)^n}{n!} G_n(\hbar\omega), \quad /2/$$

$G_n(\hbar\omega)$ можно написать в виде свертки

$$G_n(\hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_1(\hbar\omega - \hbar\omega') G_{n-1}(\hbar\omega') d(\hbar\omega'), \quad /3/$$

где $\hbar\omega = E - E_0$; $Q = k - k_0$; $2W$ - фактор Дебая-Валлера, k_B - постоянная Больцмана, M - масса ядра.

$$G_1(\hbar\omega) = \frac{g(\hbar\omega)}{2\hbar\omega \gamma(0) \operatorname{sh} \left| \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right|},$$

$$\gamma(0) = \int \frac{g(\hbar\omega)}{\hbar\omega} \coth \left| \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right| d(\hbar\omega), \quad /4/$$

$$2W = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \int \frac{g(\hbar\omega)}{\hbar\omega} \coth \left| \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right| d(\hbar\omega).$$

В /2/ член с $n = 1$ описывает однофоновые процессы, а с $n > 1$ - многофоновые.

Исходное приближение $g(\hbar\omega)$ было получено из экспериментального спектра неупруго рассеянных нейтронов, исправленного на эффект многократного рассеяния, по формуле сечения однофонового рассеяния с приобретением энергии:

$$\frac{d^2\sigma_{1F}}{d\Omega d\epsilon} = \frac{\sigma_B}{4\pi} g(\hbar\omega) \cdot e^{-2W} \frac{\sqrt{\frac{E}{E_0}} \frac{E + E_0 - 2\cos\theta \sqrt{EE_0}}{\epsilon (e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1)}}, \quad /5/$$

где $\epsilon = \hbar\omega$.

Затем для учета вклада процессов многофонового рассеяния применялась итерационная процедура с использованием соотношений /1/ - /5/ до достижения заданной точности β , где

$$\sum_1 |g_{n+1}(\hbar\omega_1) - g_n(\hbar\omega_1)|^2 \leq \beta. \quad /6/$$

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обобщенные спектры частот для $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 представлены на рис. 6 и 7. Как видно из рисунков, ОСЧ обоих гидридов имеют тонкую структуру в оптической и акустической частях спектра. При этом для ZrH_2 она выражена более резко. Следует отметить, что в отличие от предыдущих измерений тонкую структуру оптической и акустической частей спектра гидрида циркония удалось наблюдать одновременно в одном эксперименте.

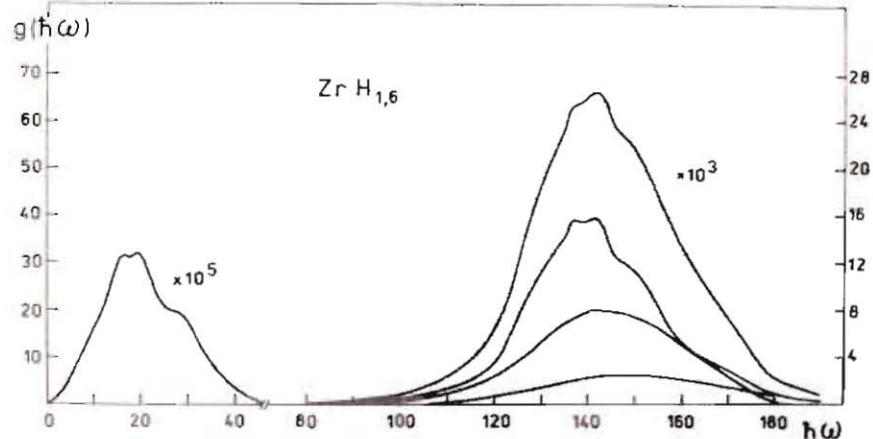


Рис. 6. ОСЧ для $ZrH_{1,6}$, полученный из экспериментальных данных в рамках некогерентного приближения, и эффекты вклада однофонового, двухфонового и трехфонового процессов в единицах мэВ^{-1} , $\hbar\omega$ - в единицах мэВ.

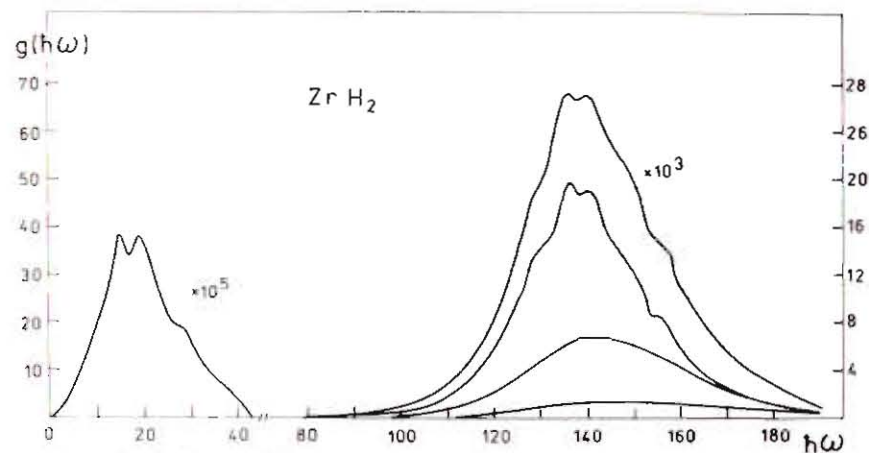


Рис. 7. ОСЧ для ZrH_2 , полученный из экспериментальных данных в рамках некогерентного приближения, и эффекты вклада однофононных, двухфононных и трехфононных процессов в единицах meV^{-1} . $h\omega$ - в единицах meV .

Данные о положении максимумов и ширин акустической и оптической полос приведены в таблице.

Таблица
Положение пиков и ширина акустической и оптической полос в ZrH_x .

Образец	Ширина оптической полосы, meV	Ширина акустической полосы, meV	Положение пиков в оптической области, meV	Положение пиков в акустической области, meV
$ZrH_{1,6}$	30 ± 1	21 ± 1	137 142 152	16 20, 29
ZrH_2	27 ± 1	18 ± 1	129, 137, 141, 152, 157	15, 20, 29
			Ошибка ± 2	Ошибка ± 1

Приведенные в таблице величины были получены после вычитания вклада многофононных процессов¹⁵, которые составляют около 40% в области оптических колебаний и практически не дают вклада в акустические колебания.

Полученные результаты в основном согласуются с ранее опубликованными данными. Некоторая неоднозначность имеет место в области оптических колебаний для переходов с энер-

гией 129 и 157 meV . Переход с $\epsilon \sim 157$ meV наблюдался ранее в измерениях с этим же образцом на спектрометре КДСОГ¹⁰, но не был обнаружен в работе⁶. И, наоборот, переход с $\epsilon \sim 130$ meV наблюдался в⁶, но для гидридов циркония с более низким содержанием водорода /0,54 и 1,03 H/Zr /.

Кроме того, в области акустических колебаний значения энергии перехода, полученные для $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 при комнатной температуре, несколько выше по величине, чем для $ZrH_{1,84}$ при температуре 573 K ⁷.

Для $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 в акустической части спектра наблюдаются практически одинаковые положения пиков, но в случае $ZrH_{1,6}$ эти пики проявляются не так резко, как для ZrH_2 . В то же время ширина акустической полосы частот с увеличением концентрации несколько уменьшается.

Структура оптической части спектра оказывается более сложной и зависит от концентрации водорода. С увеличением концентрации водорода от 1,6 до 2,0 H/Zr детальная структура оптической полосы частот становится более выраженной, а ее ширина уменьшается примерно на 10%. Подобные эффекты для оптических колебаний наблюдались и в работе⁶.

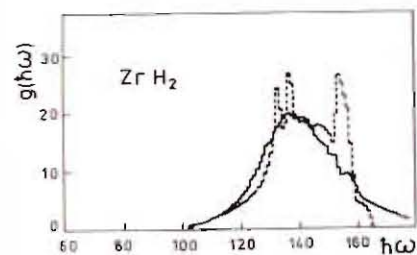


Рис. 8. Сравнение оптической части ОСЧ для ZrH_2 с теорией¹⁸. Сплошная кривая - эксперимент, пунктирная - теория.

Возбуждения при энергиях 137 meV и /141-142/ meV наблюдаются в $ZrH_{1,6}$ и в ZrH_2 . Вероятно, эти колебания носят общий

характер для подобных гидридов. Так, в работе¹⁷ при исследовании $TiH_{1,96}$ методом неупругого рассеяния нейтронов также наблюдались два максимума при энергиях 135 и 146 meV .

Следует отметить, что в нашем эксперименте "плечо" при энергии 152 meV проявилось для обоих образцов, $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 .

Полученные в данной работе результаты для оптической полосы спектра частот согласуются с выводами работы⁶. Как указывалось выше, первые теоретические предсказания о тонкой структуре в ZrH_2 были опубликованы в⁴. Эти расчеты проводились по модели центральных сил в приближении ГЦК решетки для ZrH_2 , т.е. не учитывались значительные искажения решетки за счет тетрагональности структуры, составляющие примерно 12% при комнатной температуре. Аналогично, в¹⁸ была разработана усовершенствованная модель центральных сил для гидрида циркония, но также без учета тетрагональности. На рис. 8 результаты настоящей ра-

боты для ZrH_2 сравниваются с данными работы [18]. Имеющиеся различия, возможно, объясняются тем, что расчеты сделаны при высокой симметрии модельного кристалла, без учета тетрагональных искажений. В настоящее время ведутся работы, учитывающие эти факторы.

В заключение авторы выражают благодарность Е.Л.Ядровскому, А.Ф.Павлову, А.Г.Новикову, Б.К.Блинову, А.И.Кошелеву за большую помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pan S.S., Moore W.E., Yeater M.L. Trans.Am.Nucl.Soc., 1966, 9, p.495.
2. Young J.C., Young J.A. Houghton G.K., Trimble G.D., Beyster J.R. Nucl.Sci. Engr., 1964, 19, p.230.
3. Koppel J.W. GA-7055, U.S.AEC, 1966.
4. Sloggie E.L. J.Phys.Chem.Solids, 1968, 29, p.923.
5. Whittemore W.L. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Vienna, 1965, v.2, p.305.
6. Couch J.G., Harling O.K., Clune L.C. Phys.Rev. B, 1971, 4, p.267.
7. Semenov V.A., Lisichkin Yu.V. Solid State Physics (U.S.S.R), 1982, 24, p.3573.
8. Padureanu I., Repeanu S., Rotarescu Gh, Craciun C. IRNE-151, Pitesti, 1982.
9. Repeanu S., Padureanu I., Rotarescu Gh, Craciun C., Ion M, Vascoveanu I., St.Cern.Fis., 1983, 35, p.753.
10. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-245, Дубна, 1984.
11. Парфенов В.А. и др. Neutron Inelastic Scattering, IAEA, Vienna, 1977, v.1, p.87.
12. Royston R.J. Nucl.Inst. and Meth., 1964, 30, p.184.
13. Глазков Ю.Ю. и др. Препринт ФЭИ-1347, Обнинск, 1982.
14. Padureanu I. et al. Rev.Roum.Phys., 1983, 28, p.431.
15. Padureanu I. et al. IRNE-131, Pitesti, 1978.
16. Лисичкин Ю.В., Семенов В.А. Препринт ФЭИ-1608, Обнинск, 1984.
17. Землянов М.Г. и др. ОИЯИ, P14-11625, Дубна, 1978.
18. Filip V. et al. Thermal Reactor Benchmark Calculations Techniques, BNL, Upton, 1983, p.285.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 ноября 1985 года.

Козлов Ж.А.

P3-85-805

Спектр частот колебаний водорода
в гидриде циркония

Представлены результаты исследования $ZrH_{1,6}$ и ZrH_2 методом неупругого рассеяния нейтронов на реакторе ИБР-2. Обнаружена детальная структура обобщенного спектра частот колебания водорода в акустической и оптической областях. Анализ результатов проводится на основе некогерентного приближения. Учтены эффекты многократного и многофононного рассеяния. Оптическая часть спектра частот сравнивается с теоретической моделью центральных сил.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Kozlov Zh.A. et al.

P3-85-805

Hydrogen Vibrating Spectrum
in Zirconium Hydride

The results on $ZrH_{1,6}$ and ZrH_2 investigation using inelastic neutron scattering method on the IBR-2 reactor are presented. A fine structure of generalized frequency spectrum of hydrogen vibration in the acoustic and optical regions are measured. The analysis of results was performed on the basis of the incoherent approximation. A special attention was paid to the multiphonon scattering effects. The optical part of frequency spectrum is compared with the theoretical results of the central force model.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985