

金属氢化物 $ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 的热中子非弹性散射

阮景辉 成之绪 陈桂英 李竹起 陆挺 吴善令

(中国科学院原子能研究所)

摘 要

本文报导了用 Be 过滤探测器谱仪对金属氢化物 $ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 的非弹性散射中子能谱的测量结果, 以及根据 A. Sjölander 公式用叠代法计算出的声子谱。两种氢化物的光学支类似高斯分布, 能级位置与国外公认的数值一致, 而能级宽度比国外已有的未经过多声子校正的结果窄。两种氢化物的声学支既非德拜谱型也非高斯谱型, 而呈现双驼峰的结构。另外, 在光学支和声学支之间还测量出一些新的结构峰, 估计是无序度造成的定域模。

一、前 言

热中子非弹性散射方法已经广泛地应用于研究固体、液体和气体的许多物理现象, 它与新材料的研制十分有关。近几年来已开始化学和生物领域加以应用, 可望此种方法的应用将进一步扩大。

金属氢化物分布于十分宽的领域, 它正在不断地引起人们注意^[1]。除了氢化锆是一种良好的反应堆慢化剂而外, 还有许多有价值的材料, 例如许多金属氢化物可望做成蓄存氢的新型燃料; 钯氢系统(如 Pd-Cu-H) 是目前正在探讨的超导物质等等。我们知道这些物质性质是与金属氢化物中原子(或分子)的动力学相关的, 其中它们的声子谱就是重要特性之一。

氢化锆和氢化钛是两种物理性质相近的金属氢化物, 它们的声子谱一般认为具有声学和光学两分支。到目前为止国外对全声子谱(声学支和光学支之总和)的测量结果报导很少, 我们仅仅看到 W. gläser^[3] 引出了 G. Ehret 未公开发表的 ZrH_2 的全声子谱, 迄今为止还未看到氢化钛的声学支的测量结果。我们在 Be 过滤探测器谱仪上测定了 $ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 的非弹性散射中子能谱, 并推算出两种氢化物中氢的权重声子谱。

二、实验装置和测量方法

实验测量是在中国科学院原子能研究所重水堆旁的 Be 过滤探测器谱仪上进行的、整

个谱仪的简单结构如图1所示。

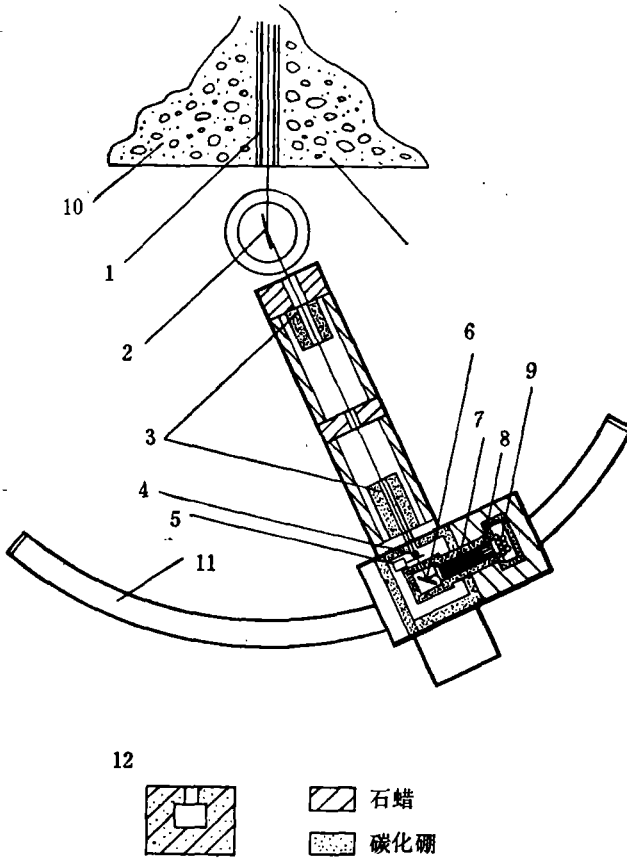


图1 Be 过滤探测器谱仪

1. 第一准直器; 2. 单晶(Ge 或 NaCl); 3. 第二准直器; 4. 显示器(BF₃ 计数器); 5. 長闸; 6. 样品; 7. Be 块(直径8厘米,长18厘米); 8. 第三准直器; 9. 探测器(7支BF₃ 计数管); 10. 反应堆防护墙; 11. 滑轨; 12. 捕捉器

从反应堆水平孔道出来的中子经第一准直器后(~ 2.9 分),由单晶(锗或氯化钠)选取单色中子,经过第二准直器后(~ 86 分)投射到待测样品上,样品产生的非弹性散射中子经Be过滤器(圆柱形状,直径8厘米,长18厘米)消除大于5毫电子伏的中子,从Be过滤器透射出能量小于5毫电子伏的中子再通过第三准直器(7度10分)由三氟化硼中子计数管探测。为了减少本底中子,在第二准直器、样品室、Be过滤器和探测器周围安置了B、C和石蜡防护层。样品室的入口处安放了一支小型三氟化硼计数管作为显示器(直径 ~ 1 厘米,长 ~ 5 厘米)。在显示器与样品之间有一長闸,可以自动地移进或移出中子束的位置。第二准直器、样品室和Be过滤探测器固定在一个可绕晶体轴转动的大臂上,通过调节晶体和大臂转角(满足布拉格反射条件),从而改变投射到样品上的中子束的能量。测量中样品与入射中子束方向成 45° ,探测器安置在与入射中子束方向成 90° 的散射角。

当其能量为 E_0 的入射中子在样品上发生非弹性散射,只有能量小于5毫电子伏的非弹性中子才能通过Be过滤器,其透射中子的平均能量 $\bar{E} = 3.4$ 毫电子伏。从而中子的能

量转移 ΔE 为:

$$\Delta E = E_0 - \bar{E} = E_0 - 3.4 \text{ (毫电子伏)}.$$

只有当 ΔE 与样品中原子或分子的运动状态(例如振动、转动……等)的某一能量 $\hbar\omega$ 相当, 探测器才有中子计数。如果 ΔE 远离运动状态的任何一能量, 则探测器没有中子计数。测量中每改变一次入射中子能量 E_0 , 在相同监视器计数条件下, 对镉闸挡住和离开中子束位置的两种情况, Be 过滤探测器分别测量散射中子强度。因此实际的散射中子强度为镉闸移出中子束位置时探测器的计数减去镉闸挡中子束时探测器的计数。考虑到监视器的效率是反比于中子动量 K_0 , 因而测出的散射强度是正比于双微分散射截面倍乘 K 之积。

我们采用的氢化锆和氢化钛样品是北京有色金属研究院提供的。含氢量是通过称重和化学分析两种方法定出的, 它们的化学组成为 $ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 。在中子能量为 140 毫电子伏时两类样品的透射率皆在 80% 以上。为了检验样品的多次散射影响, 对透射率为 66% 的氢化锆样品也进行了测量。

测量两种样品的光学支, 其单色器是氯化钠单晶 (200), 其余能区的测量是用锆单晶 (111)。当其入射中子能量 E_0 为 140 毫电子伏时谱仪的分辨率为 $\sim 5\%$, E_0 为 20 毫电子伏时为 $\sim 17\%$ 。

三、数据处理

我们采用了非相干近似的单原子公式, 即 A. Sjölander 公式^[8]。从散射中子谱导出多原子系统的声子谱, 通常的方法只能得到所谓的“通用的”声子谱, 即各原子的权重声子谱之和。由于金属氢化物中金属的原子质量比氢大得多, 而散射截面又比氢的小得多, 即金属原子声子谱的权重因子很小, 相对于氢原子来说可忽略不计。因而从散射中子谱按 A. Sjölander 公式导出的声子谱, 即为金属氢化物中氢的声子谱。

A. Sjölander 理论推出的中子散射双微分散射截面为:

$$\frac{d^2\sigma}{dQdE} = \frac{\sigma_{\text{incoh}} K}{4\pi K_0} \exp\{-2W(Q)\} \cdot \left[\delta(\hbar\omega) + \frac{Q^2}{2M} \frac{Z(\omega)}{\omega} \{1 + n(\omega)\} + \frac{1}{\hbar\Delta} \exp\left\{\frac{\omega}{\Delta^2 r(0)}\right\} F(x, y) \right], \quad (1)$$

式中: K_0 为入射中子的动量, K 为散射中子的动量, σ_{incoh} 为非相干散射截面, M 为散射原子的质量, K_B 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度, Q 为中子的动量转移, $\Delta E = \hbar\omega$, 为中子的能量转移, 其中 \hbar 为普朗克常数, ω 为振动的圆频率。 $n(\omega) = 1/(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)$, $2W(Q) = \frac{\hbar Q^2}{2M} r(0)$, $Z(\omega)$ 为单声子谱,

$$r(0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} n(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} \frac{1 + e^{-\hbar\omega/K_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/K_B T}},$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} d\omega Z(\omega) \hbar\omega \left\{ n(\omega) + \frac{1}{2} \right\} = \frac{3\hbar}{4} \int_0^{\infty} d\omega Z(\omega) \omega \frac{1 + e^{-\hbar\omega/K_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/K_B T}},$$

$$\Delta^2 = \frac{4\varepsilon}{3\hbar r(0)} - \frac{1}{r^2(0)},$$

$$x = \omega/\Delta, \quad y = 2W(Q)\exp\left\{\frac{-1}{2\Delta^2 r^2(0)}\right\}$$

$$F(x, y) = \sum_{p=2}^{\infty} \frac{1}{p! \sqrt{2\pi p}} y^p \exp\left\{-\frac{x^2}{2p}\right\}.$$

(1) 式中第一项为弹性散射项, 能量转移 $\hbar\omega = 0$. 第二项为单声子项, 第三项为多声子项. 当其仅仅考虑非弹性散射时, 第一项消失. 将(1)式进一步整理为:

$$\frac{d^2\sigma}{dQdE} = \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} \frac{K}{K_0} \exp[-2W(Q)] \frac{Q^2}{2M} \frac{1}{\omega(1 - e^{-\hbar\omega/K_B T})} G(\omega), \quad (2)$$

其中:

$$G(\omega) = Z(\omega) + Z_M(\omega). \quad (3)$$

$$Z_M(\omega) = \frac{2M\omega}{Q^2\hbar\Delta} (1 - e^{-\hbar\omega/K_B T}) \exp\left\{\frac{\omega}{\Delta^2 r^2(0)}\right\} F(x, y), \quad (4)$$

$Z_M(\omega)$ 为多声子贡献.

我们用叠代法从实验测定的散射谱中扣除多声子贡献, 并分析出单声子谱. 其基本过程为: 用(2)式从散射谱计算出 $G(\omega)$, 首先忽略 $Z_M(\omega)$ 的贡献, 通过归一化条件

$$\int d\omega Z(\omega) = 1$$

后, 从而得到零级近似下的 $Z(\omega)$. 然后用零级近似的 $Z(\omega)$ 从(4)式计算 $Z_M(\omega)$, 并代入(2)式, 从而获得校正后的 1 级近似的 $Z(\omega)$. 再用新得到的 $Z(\omega)$ 从(4)式计算 $Z_M(\omega)$, \dots , 过程如此往返直至(3)式基本自治为止. 整个叠代计算过程是在 ELLIOT 803 电子计算机上用 FSP-3 程序完成的.

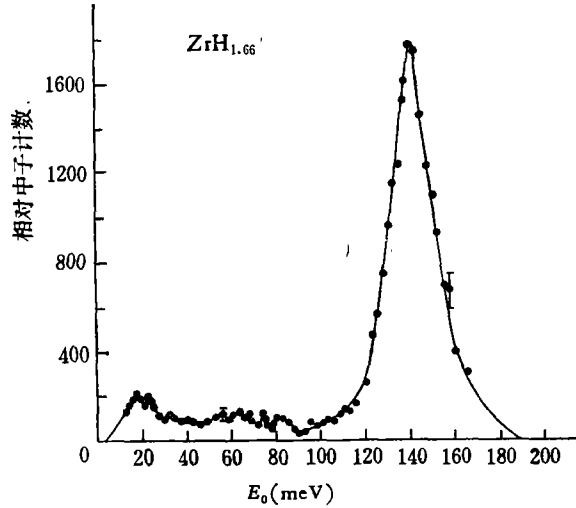
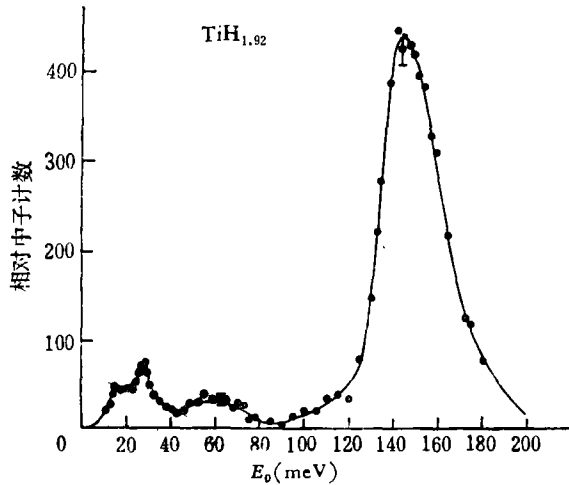
四、结果和讨论

图 2 和 3 分别表示实验直接测出并经单晶级次污染校正后的 $\text{ZrH}_{1.66}$ 和 $\text{TiH}_{1.92}$ 的非弹性散射中子谱, 纵坐标为相同监视器计数条件下 Be 过滤探测器测出的相对中子强度, 横坐标为入射中子能量 E_0 (毫电子伏), 从 E_0 的各值减去 3.4 毫电子伏后就为 中子能量转移 ($\hbar\omega$), 或为声子的能量.

尽管锆单晶无偶次污染, 并且 Be 过滤器又大大地减少了级次污染的程度, 然而在 16 毫电子伏附近, 其三次中子能量为 ~ 140 毫电子伏, 它激发两种氢化物的光学支的几率都较大, 因而对 14—20 毫电子伏区域的散射中子谱有一定影响. 校正的结果表明在此能区内其贡献在 1—30% 之内.

对于氢化锆的散射谱预先进行了分辨率校正, 其结果表明校正前后的散射谱没有明显的畸变, 校正值一般在实验的误差范围之内, 例如光学支的半宽度校正后减小约 1 毫电子伏.

样品的多次散射影响仅仅做了实验比较, 我们选取了透射率分别为 81% 和 66% 两种厚度的氢化锆样品, 测定了光学支的散射能谱, 其结果表明厚样品 (66%) 的半宽度比

图 2 $ZrH_{1.66}$ 的散射中子谱图 3 $TiH_{1.92}$ 的散射中子谱

薄样品(81%)的半宽度增加约 2 毫电子伏。我们正式测量所用样品的透射率都大于 80%，估计多次散射对谱形不会有明显影响。

为了检验金属氢化物中金属原子的相干散射在低能区的贡献，我们分别测定了与金属氢化物相同厚度的纯锆和纯钛样品的散射谱，实验结果表明此贡献可忽略不计。

图(4)和(5)表示从实验的散射谱转化出的单声子谱 $Z(\beta)$, $\beta = \hbar\omega/K_B T$ 。横坐标为入射中子能量 E_0 (毫电子伏), E_0 各值减去 3.4 毫电子伏后则为中子的能量转移 ($\hbar\omega$)。从图(2)至(5)看出, 两种金属氢化物的谱型类似, $ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 的光学支分别在 137 和 142 毫电子伏, 声学支在 40 毫电子伏以下, 并有双峰结构。在声学支和光学支之间还有一些新的振动状态。各支的振动峰的位置和分支比参看表(1)和表(2)。

$ZrH_{1.66}$ 和 $TiH_{1.92}$ 皆属 δ —面心立方结构, 金属原子占据晶胞长度为 a 的面心立方

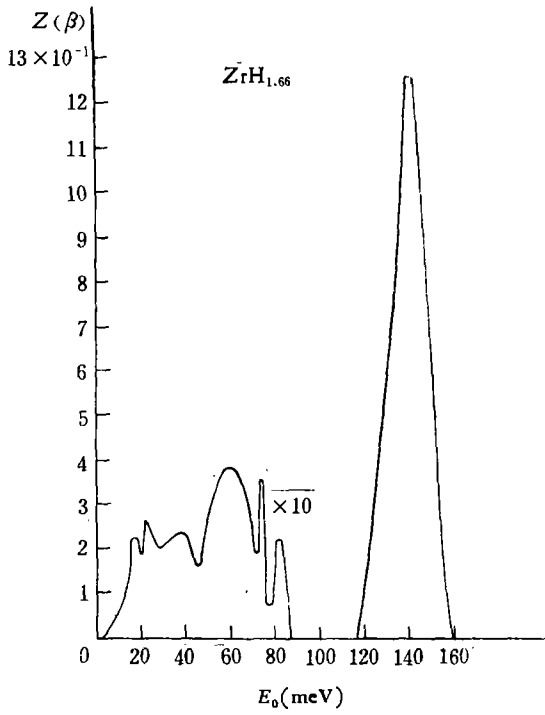


图4 ZrH_{1.66} 的声子谱 $\rho(\beta)$

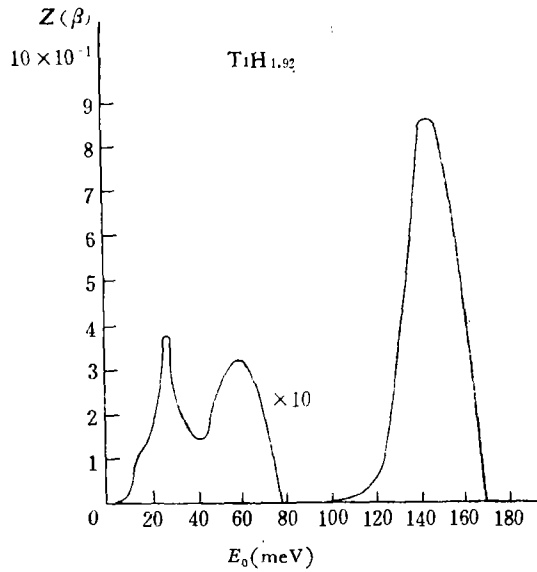


图5 TiH_{1.92} 的声子谱 $\rho(\beta)$

表1 各支的位置(单位: 毫电子伏)

样品	分支	声学支		定域模			
		光学支	声学支				
TiH _{1.92}	142	12	24	57			
ZrH _{1.66}	137	14	19	35	57	70	78

表2 各支的分支比值

样品 \ 分支	$Z_{\text{声}}(\beta)$	$Z_{\text{光}}(\beta)$	$Z_{\text{定}}(\beta)$
$TiH_{1.92}$	0.945	0.022	0.033
$ZrH_{1.66}$	0.932	0.014	0.054

晶格的位置, 氢原子形成一个长度为 $\frac{a}{2}$ 的立方体, 在金属原子立方体的内部。每一个氢原子有四个最邻近的金属原子, 形成一个氢原子处于中心的四面体(金属原子处于四个顶角)。当其仅考虑氢原子与最邻近金属原子的相互作用, 并忽略氢原子位移的高次项情况下, 其相互作用位能近似为位移的球面对称函数, 从而氢原子的运动可以近似认为具有单一频率 ω_0 的谐振动, 即所谓爱因斯坦近似。资料 [2—4] 已经证实氢化锆的 1 至 4 光学能级基本上是等间距的, 这说明氢化锆的光学振动反映了爱因斯坦谐振的特性。另外实验上也证实光学能级具有一固有宽度, 并且 J. G. Couch^[5] 的精细测量又表明光学支存在独特的结构, 这些现象都不能用简单的谐振模型加以解释的。E. L. Slaggie^[6] 用中心力模型考虑到 H-H 和 Zr-Zr 原子间的相互作用后基本上反映出这些特性。

我们没有仔细地去观察光学支的结构现象, 因为在我们的实验装置上需要长时间的积累数据。表 3 和表 4 列出了两种金属氢化物第一光学能级位置和半宽度的国外数据^[3,4,7], 表中最后一行为我们测量的结果, 标记星号的半宽度为经过多声子校正后的数

表3 氢化锆第一光学能级位置和半宽度^[3,4]

组成	$ZrH_{0.5}$	$ZrH_{1.5}$	$ZrH_{1.5}$	ZrH_2	ZrH_2	ZrH_2	$ZrH_{1.66}$
T(C°)	27	20	393	27	20	20	20
$\hbar\omega$ (meV)	140—145	130	130±5	140—145	137	140	137
半宽度 (meV)	18	29.5	31	26	29	26.4	24 18*

表4 氢化钛第一光学能级位置和半宽度^[7]

$\hbar\omega$ (meV)	129±7	143±1.5	142±6	142
半宽度 (meV)		38	39	32 28*

值。从两表的数据看出, 我们测出的两种金属氢化物的光学能级位置与国外的数据是一致的, 然而半宽度比国外的数据小, 特别是经过多声子校正后的数值更小。我们知道多声子效应和谱仪的分辨率效应皆会增大中子谱的宽度, 然而国外的结果一般没有进行多声子校正, 有的结果甚至于对谱仪分辨率效应也未能校正, 这必然导致半宽度加宽。另外, 样品的多次散射也可致使谱线的加宽, 然而从我们以及 S. S. Pan 等^[7] 的试测表明, 当其样品的透射率大于 70% 时, 多次散射效应不会引起谱形的明显畸变, 况且一般采用透射率在 80% 以上的薄样品。

反映金属氢化物中金属原子和氢原子的同向振动的声学支, 一般采用德拜谱型或高斯谱型。我们的结果表明 $TiH_{1.92}$ 和 $ZrH_{1.66}$ 的声学支皆呈现有双峰结构, 第一个峰的位置

分别在 12 和 14 毫电子伏处,第二个峰的位置分别在 24 和 19 毫电子伏处。这种双峰结构与 E. L. Slaggie^[6] 用中心力模型计算出 ZrH_2 的声子谱型相似。由于实验测定声学支极其困难,直到现在我们还没有看到氢化钛声学支的国外实验测定结果。对于氢化锆的声学支, W. Gläser^[9] 报导了一个精度很差的结果,没有显示出任何双峰的迹象。另外, W. Gläser 在另一篇文章^[3]中引出了 G. Ehret 未公开发表的全声子谱结果,这也是我们看到的国外唯一的全声子谱的实验结果,然而它的声学支谱形仍然没有显示出双峰结构。这种双峰结构与其它一些物质(例如 V、Pb、Nb···)的声学支谱形相似,它们反映出声学支横向和纵向振动的特性。

两种金属氢化物在声学支和光学支之间都出现一些新的峰,看图 2—5 和表 1。在能量从~40 至~80 毫电子伏区域内,氢化钛只有一个很宽的峰,峰的位置在 57 毫电子伏处,而氢化锆劈裂成四个峰,其中最大的一个峰其位置也在 57 毫电子伏处。这些新的结构峰可能是金属氢化物中由原子排列无序所产生的定域模(Local modes),例如在正常情况下的金属氢化物结构中可能存在空穴,或者金属原子和氢原子相互取代等。

从表 2 中声子谱分支比值看出,氢化钛的声学支和定域模的分量相当,而氢化锆的定域模为声学支的三倍。定域模的引进可能会在低温比热的数值中反映出来。G. Ehret^[3]和 W. Gläser^[9] 测得的氢化锆声学支的分支比分别为 ~0.6% 和百分之几,我们的结果介于两者之间。氢化钛声学支的分支比,国外没有测量结果,我们的结果其值近似为氢化锆的 1.6 倍,这反映出金属氢化物的声学振动几率反比于金属原子质量。

在我们的工作中,吴享南等同志在样品制备方面做了很多工作;萨本豪和施义晋同志在定域模的分析等过程中进行了有益的讨论。特此致谢。

参 考 资 料

- [1] G. Alefeld, "Comments on solid state physics", 6 (1975), 53.
- [2] W. L. Whittemore "Proceedings series inelastic scattering of neutrons", (Held at Bombay, 1964) Vol. 2, p. 305.
- [3] W. Glaser, "In symposium on neutron thermalisation and reactor spectra", (I. A. E. A. Vienna 1968). Vol. 1, p. 235.
- [4] S. N. Purohit, et al., "In symposium on neutron thermalisation and reactor spectra", (1968), Vol. 1, p. 407.
- [5] J. G. Couch, et al., *Phys. Rev.*, B4 (1971), 2675.
- [6] E. L. Slaggie, *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (1965), 923.
- [7] S. S. Pan and F. J. Wobb, *Nucl. Sci. and Eng.*, 23 (1965), 194.
- [8] W. Marshall and W. Lovesey, "Theory of thermal neutron scattering", (1971), 97.
- [9] W. Gläser, et al., [3] [2] Vol. II (1964). 167.

INELASTIC SCATTERING OF THERMAL NEUTRONS BY METAL HYDRIDES $ZrH_{1.66}$ AND $TiH_{1.92}$

RUAN JING-HUI CHENG ZHI-SHIUH CHEN GUI-YING

LI ZHU-CHI LU TING WU SHAN-LING

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

ABSTRACT

Inelastic scattered neutron spectra of metal hydrides $ZrH_{1.66}$ and $TiH_{1.92}$ have been measured by beryllium filter detector spectrometer and their phonon spectra have been deduced from the neutron spectra according to the A. Sjölander formula by iterative method. The optical branches of the two samples thus obtained are approximately Gaussian distributions and their positions are in agreement with other works, while their FWHM are smaller than the value uncorrected for multiphonons effect reported elsewhere. Their acoustic branches obtained are of neither Debye nor Gaussian type but show a double-numped configurations. Some new configurations have been observed between the optical and acoustic branches which may be attributed to localized modes as a result of disorder.