

EUR 522.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

INELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN VANADIUMHYDRID

von

R. RUBIN, W. KLEY und J. PERETTI

1964



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Reaktorphysik
Experimentelle Neutronenphysik

Vortrag gehalten auf der Diskussionstagung über Neutronenphysik
Karlsruhe (Deutschland) 8.-10. Oktober 1963

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen:

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von bfrs. 40,— verkauft.
Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES
EUROPEENNES - 98, Chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung :

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence
Ma Campagne) - Brüssel - Konto Nr. 964.558;
- an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST
COMPANY - New York - Konto Nr. 121.86;
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10, Moorgate -
London E.C.2.

als Bezug ist anzugeben : „EUR 522.d - Inelastische Streuung
kalter Neutronen an Vanadiumhydrid“.

Gedruckt von E. Guyot s.a.,
Brüssel, März 1964.

EUR 522.d

INELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN VANADIUM-HYDRID von R. RUBIN, W. KLEY und J. PERETTI.

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Gemeinsame Kernforschungsstelle - Forschungsanstalt Ispra (Italien)
Hauptabteilung Reaktorphysik - Experimentelle Neutronenphysik
Vortrag gehalten auf der Diskussionstagung über Neutronenphysik
Karlsruhe (Deutschland) 8.-10. Oktober 1963
Brüssel, März 1964, 14 Seiten, 6 Abb.

Die inelastische Streuung von kalten Neutronen wurde an VHn mit verschiedenen H-Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Spektren zeigen die lokalisierten Schwingungszustände des Wasserstoffs in VHn. In der α -Phase befindet sich das Maximum der Energieverteilung bei 118 meV und in der α - + β -Phase bei 48 meV. Bei sehr niedrigen Energien nimmt die Intensität mit abnehmender Energie zu, was durch ein DEBYE-Spektrum nicht beschrieben wird.

EUR 522.d

INELASTIC SCATTERING OF COLD NEUTRONS MEASURED ON VANADIUMHYDRIDE by R. RUBIN, W. KLEY and J. PERETTI.

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Reactor Physics Department - Experimental Neutronics
Paper presented at the Neutron Physics Conference
Karlsruhe (Germany) 8-10 October 1963
Brussels, March 1964, 14 pages, 6 figures.

The inelastic scattering of neutrons was measured on vanadium hydride of varying H-concentrations and at different temperatures. The spectra show the localized oscillation states of hydrogen in vanadium hydride. In the α -phase, the peak energy distribution stands at 118 meV and in the α - + β phase at 48 meV. At very low energies, the intensity rises in inverse proportion to the energy, which is not described by a DEBYE spectrum.

EUR 522.d

INELASTIC SCATTERING OF COLD NEUTRONS MEASURED ON VANADIUMHYDRIDE by R. RUBIN, W. KLEY and J. PERETTI.

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Reactor Physics Department - Experimental Neutronics
Paper presented at the Neutron Physics Conference
Karlsruhe (Germany) 8-10 October 1963
Brussels, March 1964, 14 pages, 6 figures.

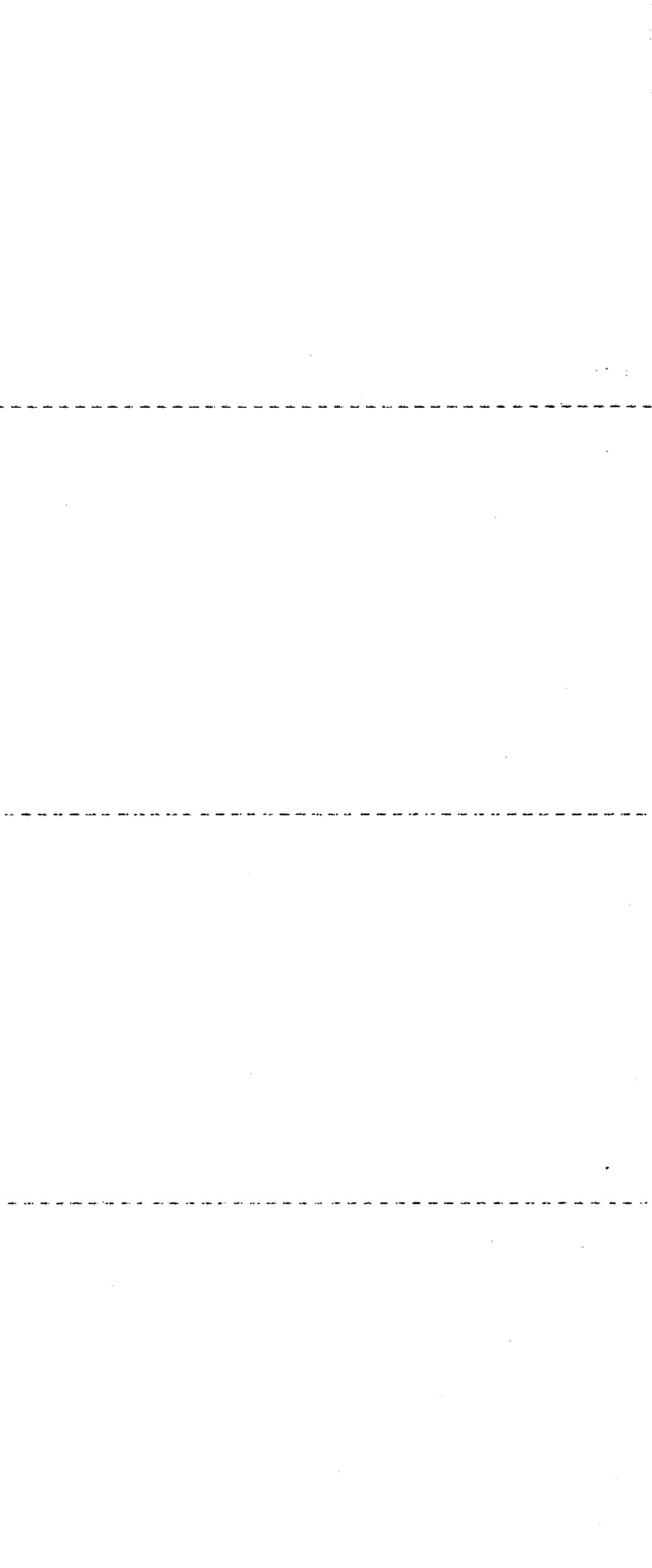
The inelastic scattering of neutrons was measured on vanadium hydride of varying H-concentrations and at different temperatures. The spectra show the localized oscillation states of hydrogen in vanadium hydride. In the α -phase, the peak energy distribution stands at 118 meV and in the α - + β phase at 48 meV. At very low energies, the intensity rises in inverse proportion to the energy, which is not described by a DEBYE spectrum.

EUR 522.d

INELASTIC SCATTERING OF COLD NEUTRONS MEASURED ON VANADIUMHYDRIDE by R. RUBIN, W. KLEY and J. PERETTI

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Reactor Physics Department - Experimental Neutronics
Paper presented at the Neutron Physics Conference
Karlsruhe (Germany) 8-10 October 1963
Brussels, March 1964, 14 pages, 6 figures.

The inelastic scattering of neutrons was measured on vanadium hydride of varying H-concentrations and at different temperatures. The spectra show the localized oscillation states of hydrogen in vanadium hydride. In the α -phase, the peak energy distribution stands at 118 meV and in the α - + β phase at 48 meV. At very low energies, the intensity rises in inverse proportion to the energy, which is not described by a DEBYE spectrum.



EUR 522.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

INELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN VANADIUMHYDRID

von

R. RUBIN, W. KLEY und J. PERETTI

1964



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Reaktorphysik
Experimentelle Neutronenphysik

Vortrag gehalten auf der Diskussionstagung über Neutronenphysik
Karlsruhe (Deutschland) 8.-10. Oktober 1963

INELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN VANADIUMHYDRID

1 — EINLEITUNG

Eine Reihe von theoretischen Arbeiten (1-8) haben sich mit dem Problem der Dynamik von idealen Gittern mit Störstellen befasst. Fremdatome als Störstellen in idealen Gittern geben Anlass zu:

1. Streuung von Phononen, und
2. lokalisierten Schwingungen.

Diese Schwingungen treten im wesentlichen nur dann auf, wenn die Masse des Fremdatoms kleiner ist als die der übrigen Atome, bzw. wenn die Kraftkonstanten zwischen Fremdatomen und den Gitteratomen grösser sind. Die Frequenzen dieser lokalisierten Schwingungen sind grösser als die Maximal-Frequenz des Gastgitters. Ihre Grösse hängt von der relativen Massenänderung und von der relativen Änderung der Kraftkonstanten ab.

Die inelastische Streuung subthermischer Neutronen erlaubt den direkten experimentellen Nachweis dieser Effekte. Für unsere Untersuchungen wählten wir das System VH_n aus folgenden Gründen:

1. Der Streuquerschnitt von Vanadium ist nahezu ausschliesslich inkohärent. Für diesen Fall lässt sich das Frequenzspektrum unmittelbar durch die inelastische Streuung subthermischer Neutronen bestimmen (9).
2. Die Grösse des Wasserstoff-Streuquerschnittes ermöglicht den experimentellen Nachweis der lokalisierten Schwingungen bei sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen.

Die physikalischen Eigenschaften von Vanadiumhydrid sind verhältnismässig wenig bekannt. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Gitterkonstanten mit Röntgenbeugung als Funktion der Wasserstoffkonzentration und der Temperatur wurde das Phasendiagramm bestimmt (10-11), Fig. 1. Dem Phasendiagramm zufolge existieren unterhalb Temperaturen von 200°C und H-Konzentrationen von weniger als 40 % (Atom) zwei reine Phasen, α und β , und ein Gebiet einer Mischphasenzone von α und β . In der α -Phase liegt eine kubisch raumzentrierte Struktur vor, gleich der des Vanadiums. Die β -Phase hat eine tetragonale raumzentrierte Struktur. Ausserdem lässt die Breite der magnetischen Kernresonanzlinie des Protons in VH_n auf eine Beweglichkeit des Wasserstoffs schliessen.

2 — EXPERIMENTELLE METHODE

Die Hydrierung des Vanadiums erfolgte in einem Hochvakuum-Quarz-Ofen. Dabei wurde das Vanadium zunächst auf 800°C im Hochvakuum erhitzt. Bei dieser Temperatur lässt sich eine vollständige Dehydrierung erreichen. Die Hydrierung wurde bei 800°C begonnen und bei 400°C beendet. Die Wasserstoffkonzentrationen wurde volumetrisch und durch Wiegen bestimmt. Die

Reinheit des verwendeten Wasserstoffs war 99.998 und wurde zusätzlich durch eine N₂-Kühlfalle verbessert. In Tabelle 1 ist die Analyse des verwendeten Vanadiums angegeben. Hergestellt wurden Proben mit 4 %, 9 % und 20 % (Atom). Bei der Hydrierung wurden 2 mm starke Vanadiumbleche verwendet.

Die Neutronenstreuungsmessungen wurden mit dem Flugzeitspektrometer für kalte Neutronen (9) am Reaktor Ispra I gemacht. Der Flugkanal war 5,4 m und die Zeitauflösung war 20 $\mu\text{sec}/\text{m}$. Die Probe befand sich im Vakuum um die Luftstreuung zu unterdrücken. Vor und nach der Messung wurde der Wasserstoffgehalt durch Wiegen ermittelt. Innerhalb der Messgenauigkeit waren keine Verluste an Wasserstoff festzustellen über einen Zeitraum von 8 Wochen, was mit Literaturangaben übereinstimmt.

Als Monitor für den einfallenden Neutronenstrahl wurde ein BF₃-Zählrohr mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit benutzt.

3 — ERGEBNISSE

Fig. 2-5 zeigen die inelastischen Neutronenspektren von Vanadium und Vanadiumhydrid mit 4 %, 9 % und 20 % Wasserstoff und bei Temperaturen zwischen 33° C und 150° C. Die Spektren von VH_n unterscheiden sich von dem des Vanadiums durch das Auftreten zusätzlicher breiter Intensitätsbanden bei Energien grösser als der Maximalenergie des Vanadium-Spektrums. Die Intensitätsmaxima entsprechen einem Energiegewinn der Neutronen von 49 und 103 Milli eV. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der nieder-energetischen Bande zu Gunsten der hoch-energetischen ab. Die Abnahme der nieder-energetischen Intensität erfolgt langsamer bei höheren Konzentrationen. Bei sehr kleinen Energien, von der Grössenordnung einiger Milli eV, ist eine Intensitätszunahme zu beobachten, im völligen Gegensatz zum Vanadium. Die ursprüngliche Form des Vanadiumspektrums bleibt bei allen Proben in etwa erhalten. Die Lage des Doppelmaximums hat sich um 4 meV nach tieferen Energien verschoben.

Mit Hilfe des Phasendiagrammes lassen sich die Banden bei 49 und 103 meV der β - und α -Phase zuordnen. Fig. 6 zeigt die relative Intensität bei 103 meV normiert auf Monitor und Boltzmannfaktor. Die relative Intensität nimmt innerhalb des Temperaturbereiches der Mischphase für die 9 % und 20 % Probe zu. In der α -Phase bleibt sie konstant. Das Verhältnis der relativen Intensitäten der 9 % und 20 % Probe bei 30° C entspricht innerhalb der Messgenauigkeit dem Verhältnis der α -Phasen-Anteile bei Annahme einer linearen Abhängigkeit derselben von der Wasserstoffkonzentration.

Aus den Messwerten von Fig. 4 und 5 erkennt man besonders, dass die Intensität bei sehr kleinen Energien (Grössenordnung einige meV) mit dem Anteil der α -Phase zunimmt. Damit lässt sie sich eindeutig der α -Phase zuordnen, d.h. diese nieder-energetische Bande tritt gleichzeitig mit der Intensitätsbande bei 103 meV auf.

Die Be-Kante des elastischen Spektrums besitzt in allen Fällen eine Neigung, die innerhalb der Messgenauigkeit der Zeitauflösung entspricht. Das heisst, es tritt keine Verbreiterung des Eingangsspektrums auf.

4 — DISKUSSION

Die vorliegenden theoretischen Arbeiten (1-8) befassen sich hauptsächlich mit der Substitution von Gitteratomen durch Isotope, d.h. mit geringer relativer Massenänderung und keiner Änderung der Kraftkonstanten. In beiden Punkten unterscheidet sich das VH_n, da das Massenverhältnis 51:1 und der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen ist. Damit ist es nicht möglich, die bisherigen theoretischen Resultate unmittelbar zur Interpretation unserer Messergebnisse heranzuziehen.

Bisherige Messergebnisse (12, 13, 14, 15) an ZrH_2 und YH_n ($1 < n < 3$) (stöchiometrische Verbindungen) ergaben innerhalb der Zeitauflösung scharfe Linien bei Energien von 132 meV und 142 meV. In diesen Fällen handelt es sich vermutlich um optische Schwingungen der ZrH_2 und YH_2 Gitter.

Messungen von WOODS et al (16) an $ZrH_{1.8}$ zeigen eine gewisse experimentell ungeklärte Linienbreite, die der Energieverteilung der optischen Schwingungen zugeordnet wird. Die Ergebnisse von temperaturabhängigen Messungen schliessen eine Dopplerverbreiterung aus. Das von SAUNDERSON und COCKING gemessene γ -Titanhydrid zeigte eine 20 %-ige Linienverbreiterung der optischen Schwingungen des Titanhydridgitters. (17)

Die vorliegenden Messungen an VH_n unterscheiden sich wesentlich von den bisherigen Messungen an Metallhydriden (ZrH_2 , YH_2 , TiH_2 , stöchiometrische Verbindungen) durch den geringen Wasserstoffgehalt der verwendeten Proben ($VH_{0.04}$, $VH_{0.09}$ und $VH_{0.2}$). Die beobachteten Linienbreiten bei VH_n -Systemen sind viel grösser und betragen mehr als 100 % der Energie der Intensitätsmaxima. Im Gegensatz zu dem System VH_a zeigen die Metallhydride (ZrH_2 , YH_2 und TiH_2) keinen Intensitätsanstieg im Bereich einiger meV.

Die Grösse der Linienbreiten und die geringen verwendeten Wasserstoffkonzentrationen lassen die Annahme zu, dass die Intensitätsbanden durch lokalisierte Schwingungszustände erzeugt werden. Ein zusätzlicher Hinweis ergibt sich aus der Zunahme der Intensität im Energiebereich einiger meV, was den Frequenzverteilungen von idealen Gittern widerspricht. Versuche der quantitativen Erklärung unserer Ergebnisse werden in folgende Richtungen unternommen: erstens Anwendung des von LENGELER und LUDWIG (7) benutzten Verfahrens auf den Fall von Zwischengitteratomen als Störstellen; zweitens Bändertheorie für den Fall des Protons. Eine Bändertheorie würde bereits eine qualitative Deutung der beobachteten Frequenzverteilung erlauben. Die hoch-energetische Frequenzverteilung würde durch Übergänge aus relativ breiten Bändern erzeugt. Der nieder-energetische Teil (einige meV) entspräche den Übergängen innerhalb eines Bandes.

Folgende weitere Messungen sind vorgesehen:

1. $VH_{0.4}$, $VH_{0.5}$ (reine β -Phase)
2. VD_n
3. Genaue Untersuchung des elastischen Spektrums, um die Form der nieder-energetischen Bande (einige meV) zu bestimmen.

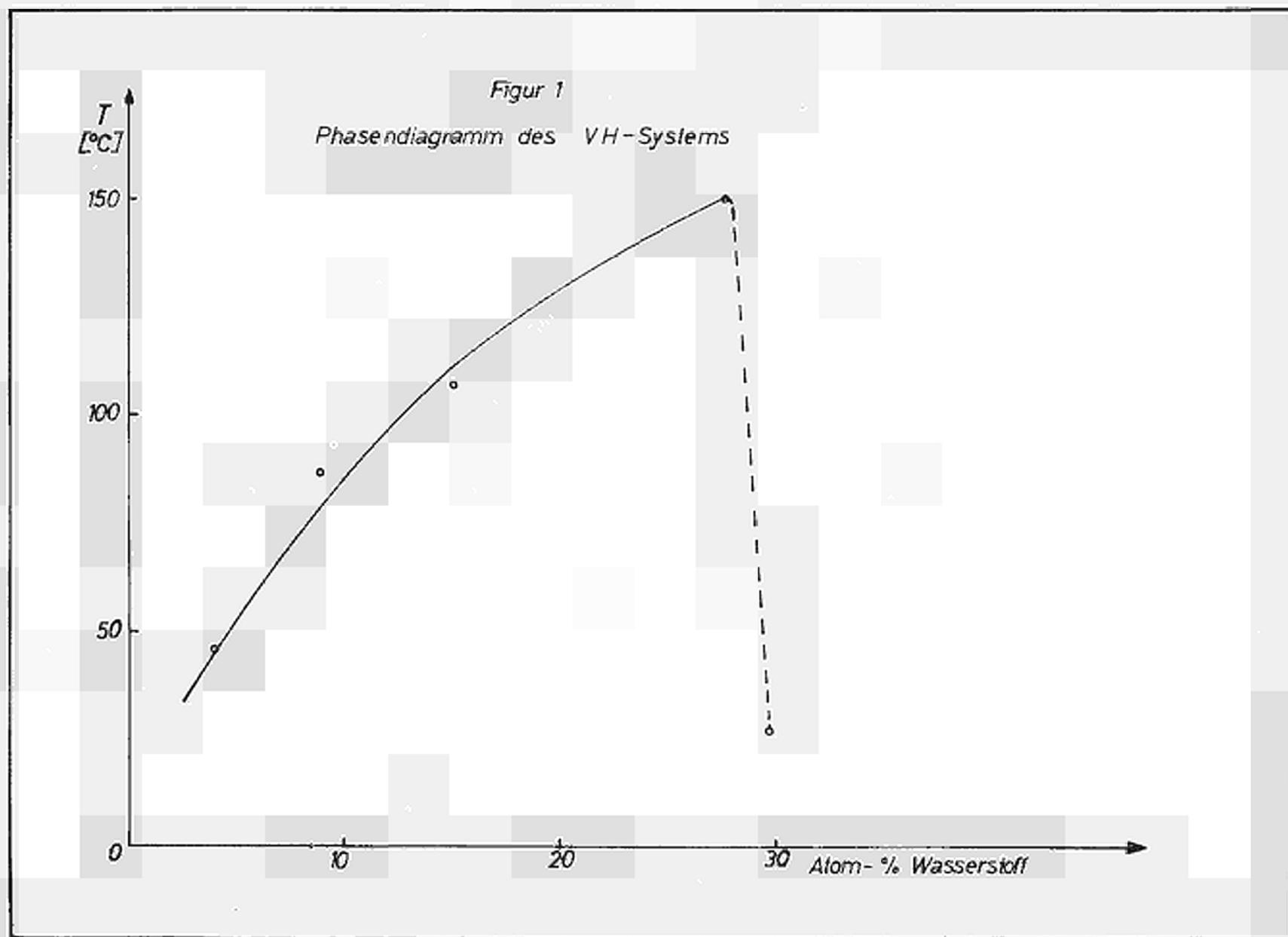
Für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dr. K. KREBS und Herrn Diplom-Physiker H. PETRI.

TABELLE I

Elemente	O	N	H	Fe	Na, Cu, Zn, Hg, Ca, Pd, Mn, Mg, Al, Si, Cd
Gehalt in ppm	$728 \pm 1 \%$	$308 \pm 1 \%$	$8.1 \pm 1 \%$	mehrere 100	einige ppm

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1 — E.W. MONTROLL und R.B. POTTS. — Phys. Rev. **100**, 525 (1955), **102**, 72 (1956).
- 2 — A.A. MARADUDIN, P. MAZUR, E.W. MONTROLL und G.H. WEISS. — Rev. Mod. Phys. **30**, 175 (1958).
- 3 — J. MAHANTY, A.A. MARADUDIN und G.H. WEISS. — Progr. Theor. Phys. **24**, 648 (1960)
- 4 — LIFSIC, I.M. — Supp. Nuovo Cim. **3**, 716 (1956).
- 5 — G.F. NARDELLI. — Phys. Rev. 126, May 15, 1962.
- 6 — Sh. TAKENO. — Progr. of Theoretical Physics, Vol. 28, No. 1, July 1962.
- 7 — B. LENGELER und W. LUDWIG. — Zeitschrift für Physik, Band 171, 1. Heft, S. 273.
- 8 — Supplement of the Progress of Theoretical Physics, No. 23, 1962.
- 9 — R. HAAS, W. KLEY, K.H. KREBS und R. RUBIN. — Chalk River Conference, vol. II, p. 145.
- 10 — R. ZANOWICK und W.E. WALLACE. — Journal of Chemical Physics, April 15, 1962, p. 2059
- 11 — P. KOFSTAD und W.E. WALLACE. — Journal of Physical Chemistry, Oct. 5, 1959, p. 5019.
- 12 — I. PELAH, C.M. EISENHAEUER, D.J. HUGHES und H. PALEVSKY. — Phys. Rev. **108**, (1957), 1091-1092.
- 13 — A. ANDRESON, A.W. McREYNOLDS, M.S. NELKIN, M.N. ROSENBLUTH und W.L. WHITTEMORE. — Phys. Rev. **108** (1957), 1092-1093.
- 14 — A.W. McREYNOLDS, M.S. NELKIN, M.N. ROSENBLUTH und W.L. WHITTEMORE. — Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE **16** (1958), 297-313.
- 15 — W. KLEY. — nicht veröffentlichte Ergebnisse, Brookhaven 1958.
- 16 — WOODS et al. — Vienna Conference on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, 1960, p. 487.
- 17 — D.H. SAUNDERSON und S.J. COCKING. — Chalk River Conference on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, 1962. p. 265.



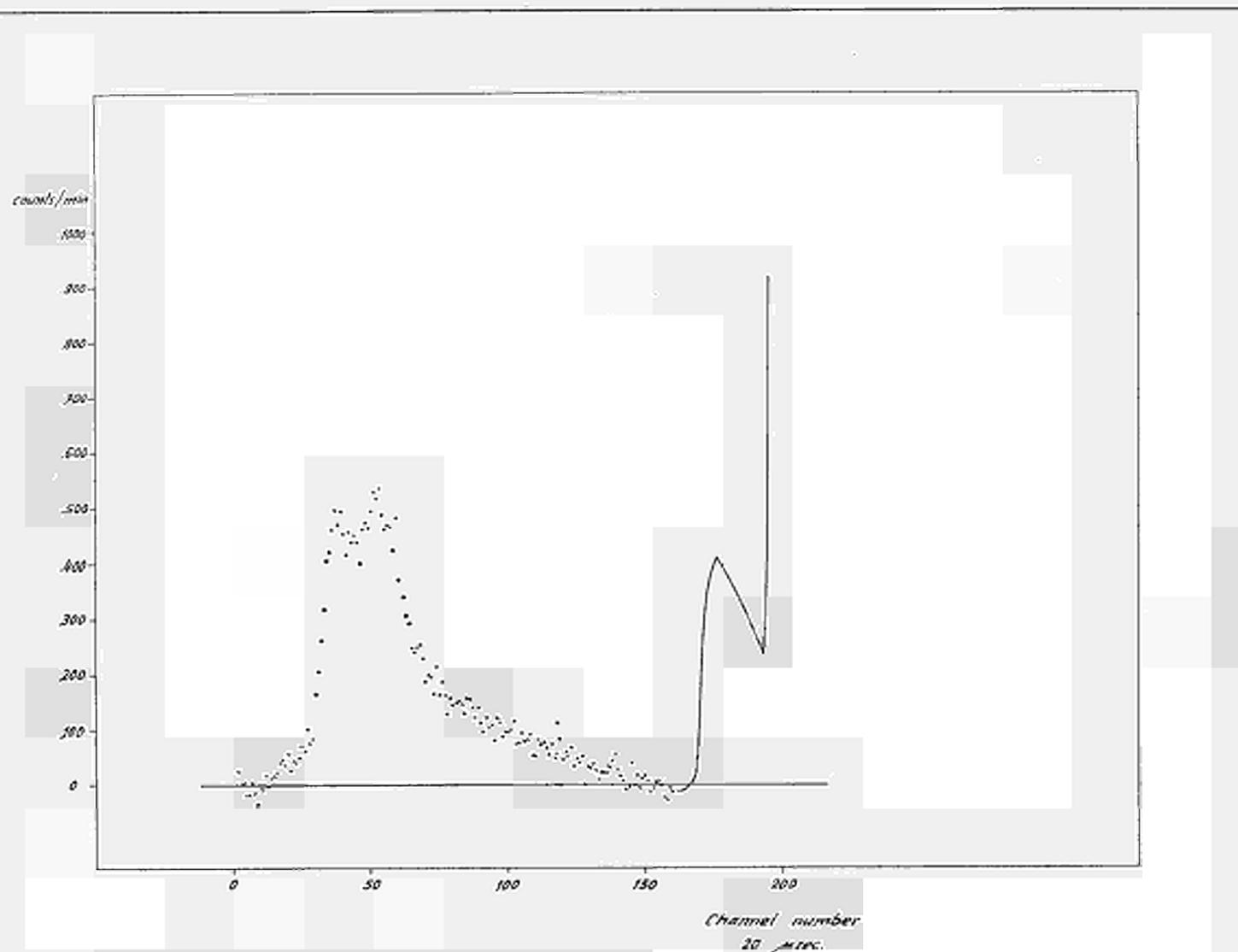
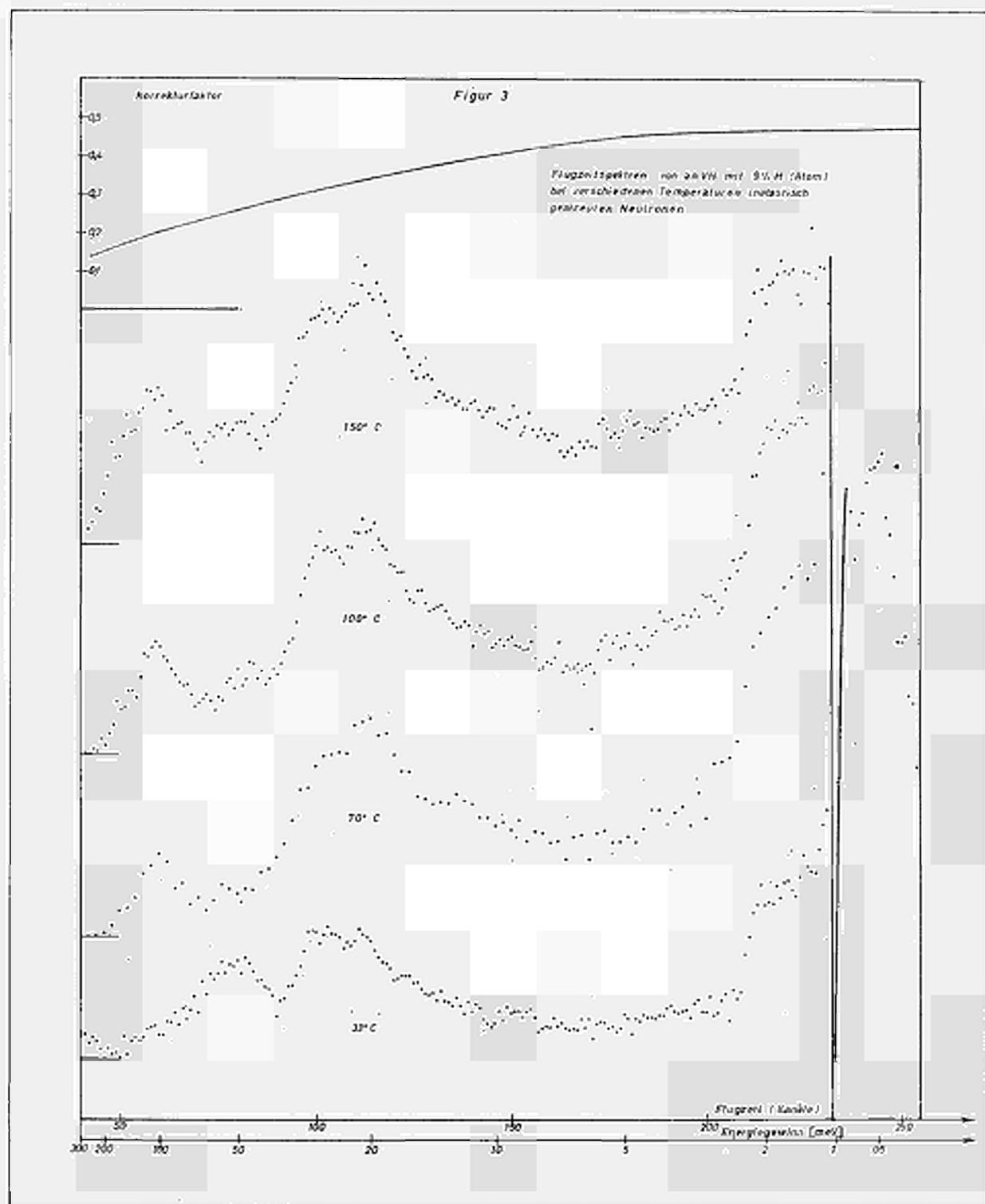


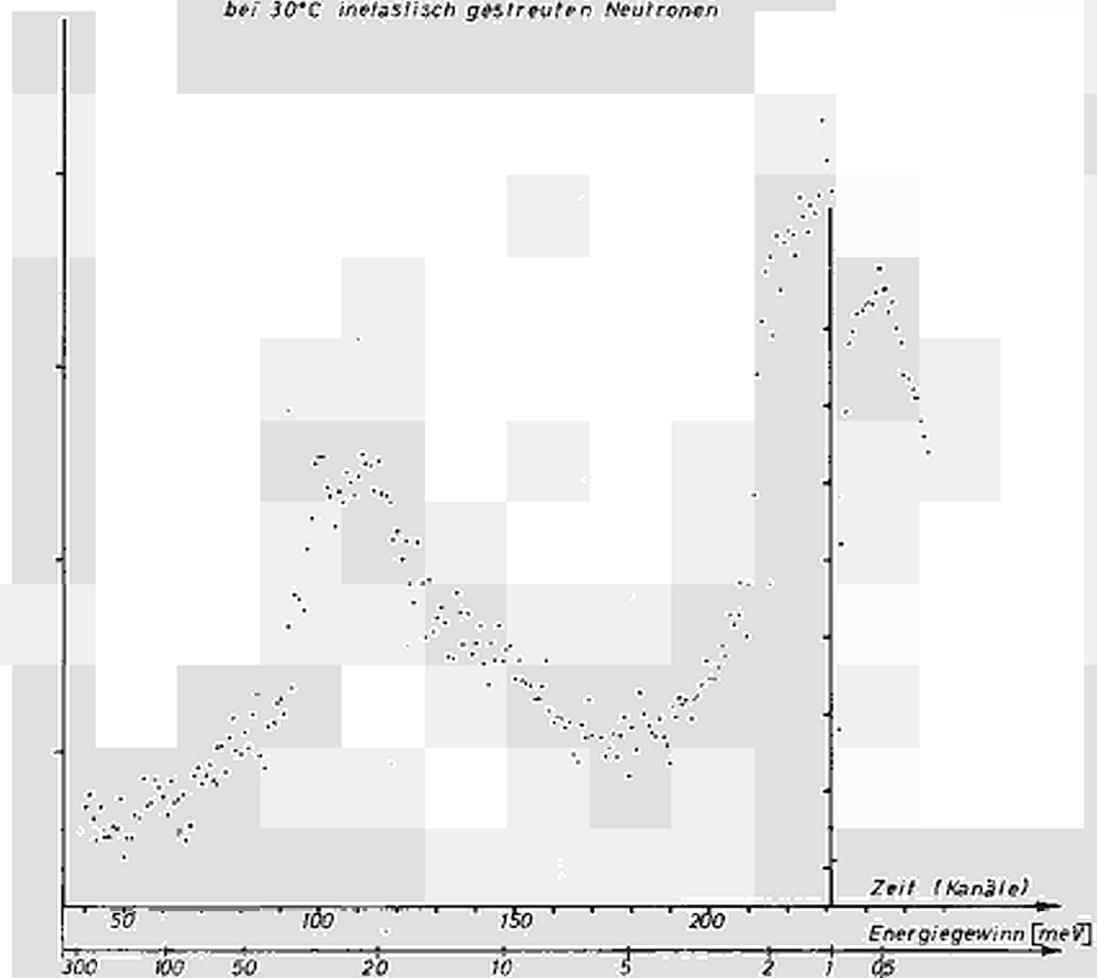
Fig. 2 *The time of flight spectrum of inelastically scattered neutrons after subtraction of background and frame overlap (about 20% of the double peak intensity).*





Figur 5

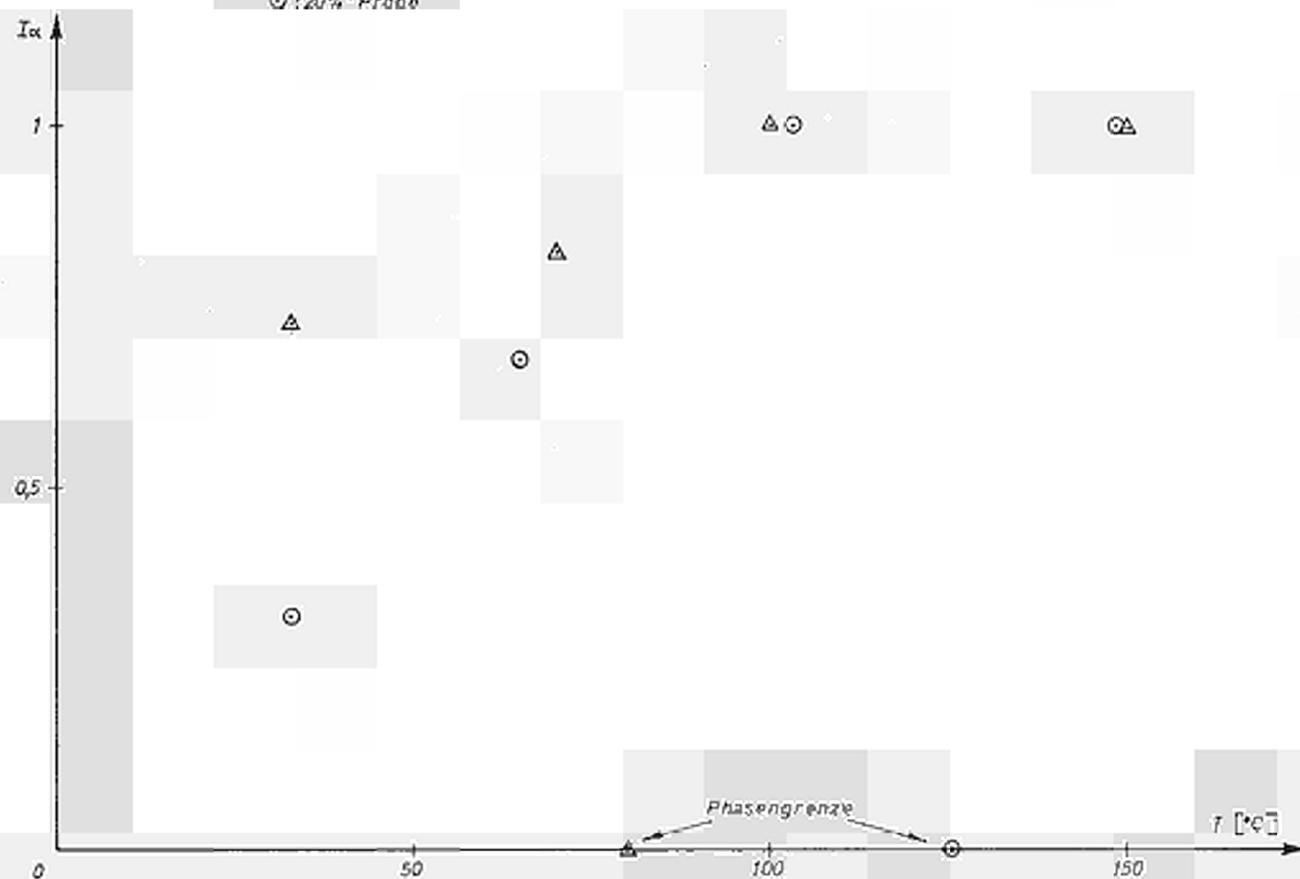
Flugzeitspektrum von an VH mit 4% H (Atom)
bei 30°C inelastisch gestreuten Neutronen



Figur 6

Relative Intensität des hochenergetischen Maximums, nach Normierung auf Monitorintensität und Boltzmannfactor als Funktion der Temperatur.

Δ : 9% Probe
 \odot : 20% Probe



14

CDNA00522DEC