

УДК 539.27

©1993

## ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ В $\text{ThO}_2$ И $\text{UO}_2$

*Ж.А.Козлов, И.Пэдуреану,<sup>1</sup> С.Рапеану,<sup>1</sup> Г.Ротареску,<sup>1</sup> В.А.Семенов*

Представляются результаты экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов в  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$ . Приводятся функции распределения частот колебаний атомов  $g(\hbar\omega)$  для  $\text{UO}_2$  при комнатной температуре и для  $\text{ThO}_2$  при температурах 293, 778 и 1278 К. Эксперименты были выполнены на спектрометре ДИН-2ПИ на реакторе ИБР-2.

Знание физических свойств двуокисей тория ( $\text{ThO}_2$ ) и урана ( $\text{UO}_2$ ) важно как с научной точки зрения, так и в связи с той ролью, которую играют эти материалы в приложении к ядерной энергетике. Несмотря на широкое применение  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  в реакторной технологии, число публикаций по неупругому рассеянию нейтронов в этих материалах ограничено. Ряд предшествующих работ [1-4] был связан с измерением дисперсионных соотношений колебательных мод для различных направлений кристаллической решетки  $\text{UO}_2$  с помощью однофононного когерентного рассеяния медленных нейтронов, интерпретацией результатов этих измерений в рамках силовых моделей взаимодействия между атомами и использованием этих моделей для вычислений различных термодинамических величин. Для  $\text{UO}_2$  закон рассеяния измерен в работе [4], спектр частот получен методом экстраполяции к пределу нулевой передачи волнового вектора. Для  $\text{ThO}_2$  определены полные нейтронные сечения [5], измерены фононные дисперсионные кривые [6].

$\text{UO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  имеют кристаллическую структуру типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Она состоит из трех взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток с  $\text{Th(U)}$  ионами в начале координат и кислородными ионами в положениях  $\pm(1/4, 1/4, 1/4)a$  и т.д., где  $a$  — сторона куба (для  $\text{UO}_2$   $a = 5.468\text{Å}$ , для  $\text{ThO}_2$   $a = 5.586\text{Å}$ ).

В данной работе представляются результаты экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов в  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$ . Приводятся функции распределения частот колебаний атомов  $g(\hbar\omega)$  для  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  при комнатной температуре. Получены также данные о функциях  $g(\hbar\omega)$  для  $\text{ThO}_2$  при температурах 778 и 1278 К.

<sup>1</sup> Институт атомной физики, Бухарест

# 1. Эксперимент

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов в  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  были выполнены на времяпролетном спектрометре ДИН-2ПИ на реакторе ИБР-2 в Дубне. Характеристики спектрометра описаны в работах [7,8]. В качестве образцов использовались порошки  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$ , которые засыпались в цилиндрические контейнеры из алюминия в измерениях при комнатной температуре и из нержавеющей стали при высоких температурах. Высокотемпературные эксперименты велись с помощью термостата, специально созданного для измерений до 1500 К [9].

Измерения спектров рассеянных нейтронов проводились в интервале углов  $4^\circ \leq \theta \leq 134^\circ$  при двух энергиях падающих нейтронов  $E_0 = 7.4$  и  $10.34$  мэВ, что соответствует области передач энергии  $\epsilon = \hbar\omega$  и волнового вектора  $Q$ , расположенной между кривыми  $a$  и  $b$  на рис. 1.

При обработке измеренных спектров вводились поправки на фоны от контейнера и термостата, эффективность детекторов, самоэкранировку в образце, многофононное и многократное рассеяние нейтронов. Методики введения поправок подробно описаны в работах [8,10].

Спектры неупругого рассеяния нейтронов в  $\text{ThO}_2$  по времени пролета при различных углах  $\theta$  показаны на рис. 2 при  $E_0 = 10.34$  мэВ. Данные, полученные на угле  $4^\circ$ , не показаны из-за больших ошибок, связанных с измерением фона. Дважды дифференциальные сечения рассеяния нейтронов  $d^2\sigma/d\Omega dE$  нормировались с помощью ванадия.

## 2. Определение функции распределения фононов по энергиям

Функция  $g(\omega)$  для некоторых кристаллов может быть получена методом некогерентного приближения с использованием результатов эксперимента по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов. Однако в большинстве случаев необходимо учитывать вклад когерентного рассеяния. В нашем случае когерентное рассеяние нейтронов является преобладающим ( $\sigma_{\text{cohTh}} = 12.17$ ,  $\sigma_{\text{incTh}} \approx 0$ ,  $\sigma_{\text{cohU}} = 8.882$  барн,  $\sigma_{\text{incU}} \approx 0$ ) [11].

В ряде работ [12-16] были рассмотрены возможности определения функции  $g(\omega)$  из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на поликристаллических образцах.

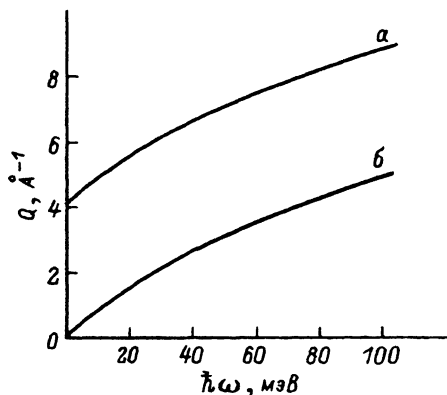


Рис. 1. Область использования  $(Q, \hbar\omega)$  в данной работе.

$Q_{\text{max}}, \theta = 134^\circ$  (а);  $Q_{\text{min}}, \theta = 4^\circ$  (б).

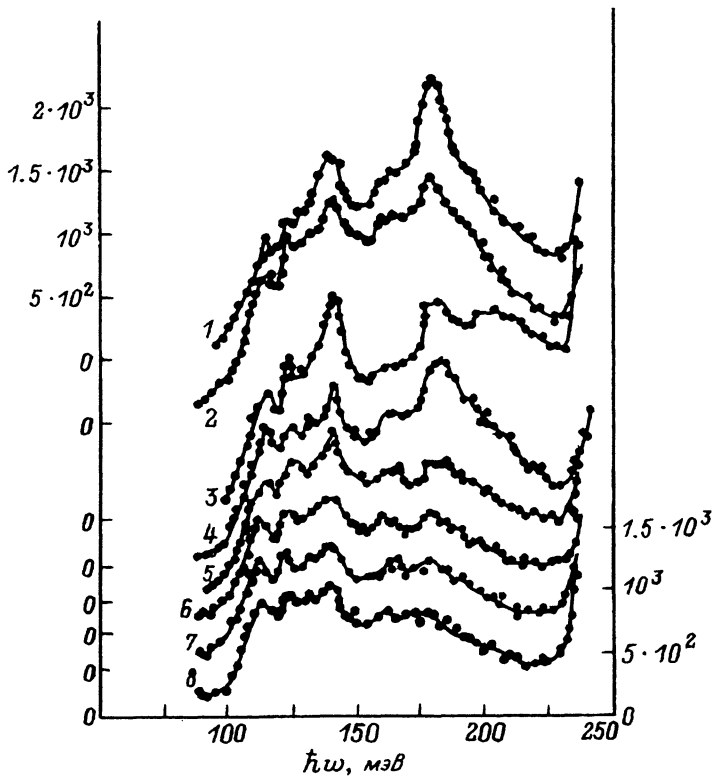


Рис. 2. Экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов для  $\text{ThO}_2$  при комнатной температуре.  $E_0 = 10.34$  мэВ.

$\theta$ , град: 1 — 134, 2 — 114, 3 — 86, 4 — 71, 5 — 43, 6 — 28, 7 — 21, 8 — 11.

В нашей работе принят вариант получения спектра частот из измерений на поликристаллическом образце, который обеспечивает равномерное распределение векторов  $Q$  по направлениям, а изменение длины вектора  $Q$  имеет место в пределах

$$|Q_{\min}| = (k_0^2 + k^2 - 2k_0k \cos \theta_{\min})^{1/2}, \quad (1)$$

$$|Q_{\max}| = (k_0^2 + k^2 - 2k_0k \cos \theta_{\max})^{1/2} \quad (2)$$

за счет изменения величины  $k$  и вариации направлений конечных волновых векторов нейтронов (при  $|k| = \text{const}$ ) в телесный угол, ограниченный углами рассеяния  $\theta_1$  и  $\theta_2$  и ширины  $\Delta\varphi$ .

Дважды дифференциальное сечение когерентного рассеяния нейтронов на поликристаллических образцах дается выражением [12]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\hbar}{8\pi} \frac{k}{k_0} \frac{a^2 \text{coh}}{M} e^{-2W} \sum_s \int \frac{dq \delta(\varepsilon - \hbar\omega_{s,q})}{\omega_{s,q} (e^{\hbar\omega_{s,q}/k_b T} - 1)} \times \\ \times \sum_{\tau} \int \delta(Q - |q - 2\pi\tau|) |\xi_{s,q}^{(q-2\pi\tau)}|^2 p(Q) dQ, \quad (3)$$

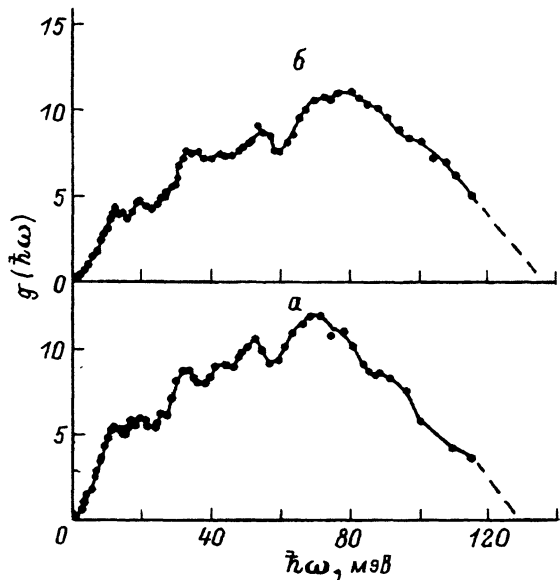


Рис. 3. Функция распределения фононов по энергиям для  $\text{ThO}_2$  при комнатной температуре.  $E_0 = 7.4$  (а) и  $10.34$  мэВ (б).

где  $d\Omega$  — элемент телесного угла в направлении рассеяния нейтронов,  $E$  — энергия рассеянного нейтрона,  $k_0$  и  $k$  — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов,  $a_{\text{кор}}$  — амплитуда когерентного рассеяния нейтрона на закрепленном ядре,  $M$  — масса рассеивающего ядра,  $\exp(-2W)$  — фактор Дебая-Валлера,  $\omega_{s,q}$  и  $\xi_{s,q}$  — частота и вектор поляризации фонона колебательной ветви  $s$  с волновым вектором  $q$ ,  $\xi_{s,q}^{(q-2\pi\tau)}$  — проекция  $\xi_{s,q}$  на направление вектора  $q - 2\pi\tau$ ,  $\tau$  — вектор обратной решетки,  $Q = k - k_0$  и  $\varepsilon = E - E_0$  — передачи волнового вектора и энергии при рассеянии нейтрона соответственно. При этом пренебрегалось зависимостью фактора Дебая-Валлера от  $Q$  и интегрирование велось по всем возможным значениям  $Q$  при  $\varepsilon = \text{const}$  с весом  $p(Q)$ . Полученные дважды дифференциальные сечения  $d^2\sigma/d\Omega dE$  были проинтегрированы в интервале углов  $4 - 134^\circ$ .

Окончательно имеем [13]

$$\left(\frac{d\sigma}{dE}\right)_{\theta_1, \theta_2, \Delta\varphi} = \frac{\hbar^2 \Delta\varphi a_{\text{кор}}^2 e^{-2W} (Q_2^4 - Q_1^4) g(\varepsilon/\hbar)}{8k_0^2 M \varepsilon (e^{\varepsilon/k_b T} - 1)}. \quad (4)$$

Эта формула получена в предположении, что фактор  $e^{-2W}$  изотропен и не зависит от  $Q$  при  $\varepsilon = \text{const}$ , а сумма

$$\sum_{\tau} \int |\xi_{s,q}^{(q-2\pi\tau)}|^2 \delta(Q - |q - 2\pi\tau|) p(Q) dQ = \frac{V}{3V_b} p(Q), \quad (5)$$

где  $V$  — объем шарового пояса, ограниченного сферами с радиусами  $Q_{\text{min}}$  и  $Q_{\text{max}}$ ;  $V_b$  — объем зоны Бриллюэна;  $p(Q) = \Delta\varphi/kk_0$ .

Оценить точность полученной функции  $g(\omega)$  можно экспериментально с помощью двух измерений в разных условиях. В нашем эксперименте,

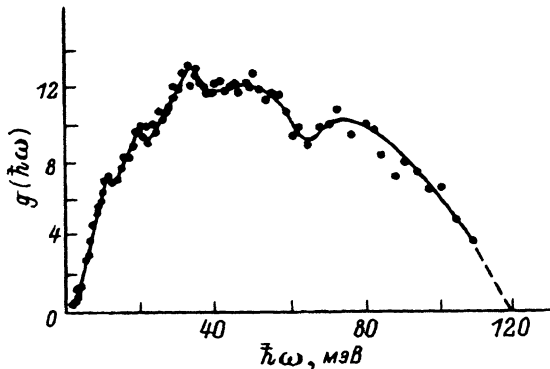


Рис. 4. Функция распределения фононов по энергиям для  $\text{UO}_2$  при комнатной температуре.  $E_0 = 10.34$  мэВ.

использующем времяпролетную технику, измерения были проведены при двух начальных энергиях нейтронов  $E_0 = 7.4$  и  $10.34$  мэВ.

На рис. 3 показаны функции распределения фононов по энергиям для  $\text{ThO}_2$  при комнатной температуре, полученные из экспериментальных спектров с энергией падающих нейтронов  $E_0 = 7.4$  и  $10.34$  мэВ. Нетрудно убедиться, что спектры хорошо согласуются между собой как по структуре, так и по положению максимумов.

На рис. 4 представлена функция  $g(\hbar\omega)$  для  $\text{UO}_2$  при комнатной температуре и  $E_0 = 10.34$  мэВ. В таблице приведены положения пиков в спектрах фононов для  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  при комнатной температуре, а также теоретические оценки для  $\text{UO}_2$  [1].

Сравнение полученных нами спектров частот для  $\text{ThO}_2$  и  $\text{UO}_2$  с теоретическими расчетами дает основание считать, что максимумы при энергиях 12, 20 и 34 мэВ относятся к осцилляциям  $\text{Th}(\text{U})$ , в то время как пики при энергиях 50 и 75 мэВ — к колебаниям атомов кислорода. Таким образом, имеет место хорошее согласие между величинами  $g(\hbar\omega)$  из двух разных экспериментов, с одной стороны, и теоретическими и экспериментальными положениями максимумов в спектре  $g(\hbar\omega)$  — с другой. Это позволяет заключить, что метод, предложенный в работах [12,13], является хорошей теоретической основой для извлечения фононных спектров из экспериментов по когерентному неупругому рассеянию нейтронов на поликристаллах. Наблюдаемое различие между экспериментальными и теоретическими результатами может быть связано, в частности, с ограниченным числом независимых волновых векторов внутри зоны Бриллюэна, использованных в расчете, и с разрешением в эксперименте. Эффект улучшения разрешения, например, был нами замечен при исследовании

Положение пиков (в мэВ)

Образец	Эксперимент			Теория [1]		
$\text{ThO}_2$	12.5 ± 0.5,	19.5 ± 0.5,	34.0 ± 1			
	53.0 ± 1,	72.5 ± 1.5				
$\text{UO}_2$	12.0 ± 0.5,	20.0 ± 0.5,	34.0 ± 1	12.5,	20.0,	35.0
	50.0 ± 1,	75.0 ± 1.5		54.0,	75.0	

ThO<sub>2</sub> при комнатной температуре с  $E_0 = 7.4$  мэВ и шириной временного канала  $\tau = 8$  мкс [17].

Статистические ошибки измерений находятся в пределах от 3% при малых передачах энергии до 5% при больших. Спектры частот по площади отнормированы на единицу, значения по оси ординат на рисунках нужно разделить на  $10^{-3}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

В работе [1] измерялись дисперсионные соотношения  $\omega_j(q)$  на монокристалле UO<sub>2</sub> методом однофонового когерентного рассеяния медленных нейтронов. Измеренные  $\omega_j(q)$  описывались различными теоретическими моделями. Полученные результаты показывают, что модель жестких ионов кристалла с аксиально-симметричными силами между ближайшими соседними ионами с учетом поляризуемости ионов (оболочечная модель [2,3]) дает количественное согласие с измеренными дисперсионными кривыми и диэлектрическими величинами. Как видно из рис. 2, 3 и таблицы, функция  $g(\hbar, \omega)$ , рассчитанная на основе такой модели, дает поразительное совпадение между расчетными и экспериментальными положениями всех пиков. Аналогичным образом спектр частот для UO<sub>2</sub> был получен в работе [15] с использованием оболочечной модели и силовых констант, определенных из экспериментальных данных. Рассчитаны также взвешенные спектры частот урана и кислорода.

Совпадение максимумов в спектрах частот для ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> между собой и хорошее согласие с теорией [15] позволяют по аналогии с UO<sub>2</sub> сделать заключение, что взаимодействие между атомами в ThO<sub>2</sub> состоит из двух частей, как если бы это был чистый ионный кристалл: дальнедействующие кулоновские силы плюс силы отталкивания. Поляризационные эффекты при этом могут быть учтены исходя из электронной структуры атомов ThO<sub>2</sub>.

В серии статей [16] авторы проводят оценку точности метода, предложенного в работах [12,13]. В их формулировке сечение однофонового когерентного рассеяния для кубической решетки Бравэ дается выражением

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_1, \theta_2, \Delta\varphi} = \frac{\hbar^2 \Delta\varphi a_{\text{ког}}^2 e^{-2W} (Q_2^4 - Q_1^4) p(\varepsilon) g(\varepsilon/\hbar)}{8k_0^2 M \varepsilon (e^{\varepsilon/k_b T} - 1)}, \quad (6)$$

где

$$p(\varepsilon) = 3V_b A(q) |\xi_{s,q} \frac{Q}{|Q|}|^2 \frac{Q^3(\varepsilon)}{\pi(Q_2^4 - Q_1^4)}, \quad (7)$$

$$A(q) = \sum_{\tau} \delta(|Q| - |q - 2\pi\tau|). \quad (8)$$

Работы [16] отличаются от [13] введением фактора  $p(\varepsilon)$ , учет которого расчетным путем должен повысить точность результатов, полученных в эксперименте. Однако вычисления этого фактора даже для простых кристаллических решеток имеют определенную степень приближения. В данном эксперименте  $p(\varepsilon)$  не вычислялся, поскольку считаем, что для исследуемых материалов учет его проблематичен в смысле повышения точности результатов. Проведенные измерения при двух энергиях падающих нейтронов, охватывающие различные области  $(Q, \varepsilon)$ , дали одну и

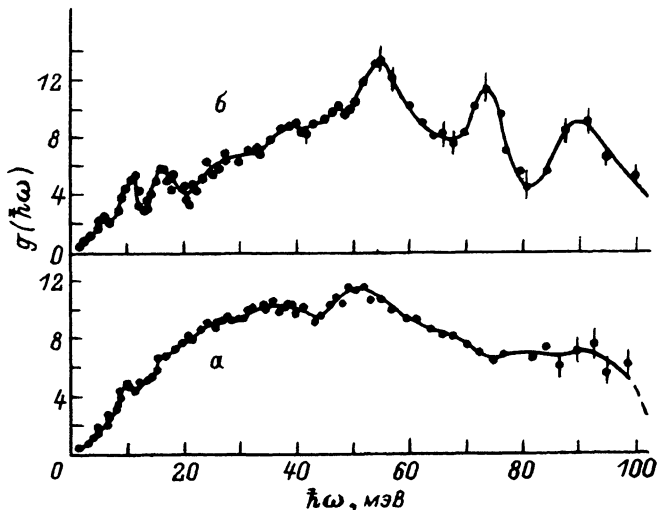


Рис. 5. Функция распределения фононов по энергиям для  $\text{ThO}_2$  при  $T = 778$  (а) и  $1278$  К (б).  $E_0 = 10.34$  мэВ.

ту же плотность фононных состояний  $g(\hbar\omega)$ . Несущественные различия, наблюдаемые при больших  $\hbar\omega$  в наших фононных спектрах, скорее всего связаны с экспериментальным разрешением. Поэтому метод, предложенный в работах [12,13], был нами использован для получения  $g(\hbar\omega)$ .

Плотность фононных состояний  $\text{ThO}_2$  при  $T = 778$  и  $1278$  К показана на рис. 5. При высоких температурах функция  $g(\hbar\omega)$  показывает серьезные изменения и в акустической, и в оптической частях спектра. Наблюдается заметное увеличение числа кислородных осцилляторов, а также модифицируется низкочастотная часть спектра [17].

Авторы выражают благодарность Ю.М.Останевичу и Е.Л.Ядровскому за весьма полезные обсуждения результатов и поддержку наших работ.

#### Список литературы

- [1] Dolling G., Comley R.A., Woods A.D.B. // Can. J. Phys. 1965. V. 43. N 8. P. 1397-1413.
- [2] Woods A.D.B., Cochran W., Brockhouse B.N. // Phys. Rev. 1960. V. 119. N 3. P. 980-999.
- [3] Cowley R.A., Cochran W., Brockhouse B.N., Woods A.D.B. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 3. P. 1030-1039.
- [4] Thorson I.M., Haywood B.C. // Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna: IAEA. 1963. V. 2. P. 213-223.
- [5] Beshai S.F. // AE-222. 1966. P. 1-14.
- [6] Clausen K., Hayes W., Macdonald J.E. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. N 7. P. 1109-1112.
- [7] Парфенов В.А., Клемышев П.С., Морозов И.Г., Павлов А.Ф. // Neutron Inelastic Scattering. Vienna: IAEA. 1978. V. 1. P. 87-123.
- [8] Козлов Ж.А., Лисичкин Ю.В., Пәдуреану И. и др. // Сообщение ОИЯИ РЗ-85-805. Дубна, 1985. С. 1-8.
- [9] Padureanu I., Rareanu S. // Rev. Roum. Phys. 1989. V. 34. P. 657-665.
- [10] Blech I.A., Averbach B.L. // Phys. Rev. 1965. V. 137. N 4A. P. 1113-1116.
- [11] Sears V.F. // AECL-8490. 1984. P. 1-35.
- [12] Бредов М.М., Котов Б.А., Окунева Н.М. и др. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 1. С. 287-293.
- [13] Оскотский В.С. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 2. С. 550-552.

- [14] Gompf F., Lau H., Reichardt W., Salgado J. // Neutron Inelastic Scattering. Vienna. IAEA. 1972. P. 137-147.
- [15] Young J.A. // Nucleonik. 1969. V. 12. N 5. P. 205-208.
- [16] Горбачев Б.И., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т. // УФЖ. 1972. Т. 17. № 1. С. 45-51; 1974. Т. 19. № 9. С. 1511-1517.
- [17] Козлов Ж.А., Пэдуреану И., Распеану С. и др. // Сообщение ОИЯИ Р3-91-392. Дубна, 1991. С. 1-15.

Объединенный институт  
ядерных исследований  
Дубна

Поступило в редакцию  
13 августа 1992 г.  
В окончательной редакции  
11 марта 1993 г.