

Самодиффузия в жидких литии и свинце из данных по когерентному квазиупругому рассеянию нейтронов

© Н.М. Благовещенский, А.Г. Новиков, В.В. Савостин

ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Россия

E-mail: blag@ipre.ru

Методом когерентного квазиупругого рассеяния нейтронов исследована температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого лития в температурном интервале (500–830) К. Получено хорошее согласие с результатами, извлекаемыми из традиционно используемых для этих целей экспериментов по некогерентному квазиупругому рассеянию, а также с соответствующими данными других источников. Получена также одна температурная точка (623 К) для коэффициента самодиффузии жидкого свинца, являющегося чисто когерентным рассеивателем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-08-00520-а и при финансовой поддержке Госкорпорации „Росатом“ по контракту № Д.4ф.43.90.13.1042.

1. Введение

В работах [1,2] методом нейтронного рассеяния мы исследовали микродинамику жидкого лития и расплава литий–водород, в том числе диффузионные и релаксационные процессы. При этом была проанализирована только некогерентная составляющая дваждыдифференциального сечения (ДДС) рассеяния расплавов. Однако представляется интересным воспользоваться полученными в тех же экспериментах данными по когерентному рассеянию в жидком литии и методом, предложенным в [3]: извлечь из этих данных информацию о коэффициенте самодиффузии (КСД) жидкого лития, сравнить ее с КСД, полученным нами ранее [1]. Такой подход применительно к рассеивателям, подобным литию с примерно равными амплитудами когерентного и некогерентного рассеяния, имеет определенные преимущества по сравнению с традиционными методами получения КСД из данных по некогерентной составляющей ДДС-рассеяния. Это преимущество состоит в том, что, имея дело с когерентным квазиупругим рассеянием в области главного максимума структурного фактора (передача волнового вектора нейтрона $Q \sim Q_0$), мы оказываемся в области существенно более высокой интенсивности нейтронного рассеяния, чем это имеет место в случае некогерентного рассеяния при $Q < Q_0$, и, как следствие, получаем искомые параметры с существенно лучшей статистической точностью.

Таким образом, целью настоящего сообщения является получение температурной зависимости КСД жидкого лития на основе экспериментальных данных по когерентному квазиупругому рассеянию, полученных ранее в работе [2].

2. Эксперимент

Подробности эксперимента, данные которого мы будем анализировать, уже описывались ранее [1,2]. Здесь

кратко напомним лишь, что эксперименты по нейтронному рассеянию на жидком литии проводились с использованием времяпролетного спектрометра ДИН-2ПИ [4], действующего на одном из нейтронных пучков импульсного реактора ИБР-2 (ЛНФ, ОИЯИ, Дубна). Начальная энергия нейтронов $E = 30$ meV, разрешение в упругом пике $\Delta E \sim 3.6$ meV. Образец жидкого металла, имеющий форму цилиндрического слоя толщиной 7.5 mm, наружным диаметром 80 mm и высотой 100 mm, был помещен в контейнер из ниобиевой фольги толщиной ~ 0.15 mm. Измерения были выполнены при четырех температурах образца: 500, 670, 748 и 830 К.

3. Обработка экспериментальных данных

Для выделения из экспериментального ДДС-рассеяния его квазиупругой когерентной составляющей был использован программный комплекс SLOWN [5], позволяющий модельно рассчитывать отдельные компоненты экспериментального ДДС-рассеяния. На рис. 1 в качестве примера приведена одна из экспериментальных кривых и вклады в нее различных парциальных процессов рассеяния: многократного, неупругого и квазиупругого некогерентного, причем два последних вклада рассчитывались на основе данных, полученных ранее при анализе некогерентной составляющей ДДС-рассеяния на жидком литии [2].

Как следует из этого рисунка, высокая интенсивность когерентного квазиупругого рассеяния благоприятствует выделению и удалению из экспериментальных кривых парциальных вкладов других компонентов рассеяния.

После выделения из экспериментального ДДС-рассеяния его квазиупругой когерентной составляющей она переводилась в форму закона рассеяния $S(Q, \varepsilon)$ в энергетической шкале и представлении $Q = \text{const}$. На рис. 2 показаны две такие кривые для двух температур и

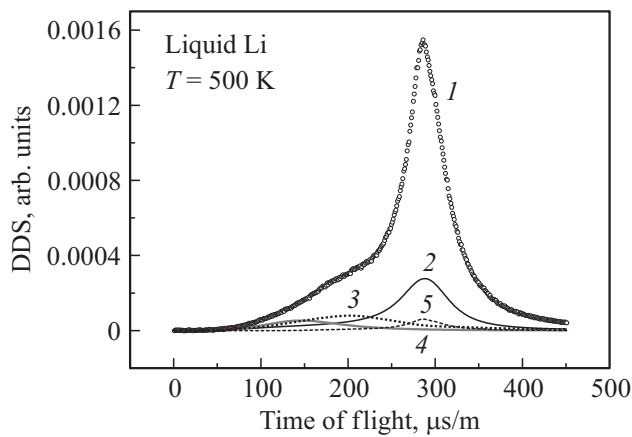


Рис. 1. Экспериментальное ДДС-рассеяние на жидком литии, $T = 500$ К, $E_0 = 30$ meV, угол рассеяния $\theta = 25^\circ$. 1 — экспериментальная кривая; 2, 3 — некогерентное рассеяние (квазиупругое и неупругое); 4 — многофононное рассеяние; 5 — многократное рассеяние.

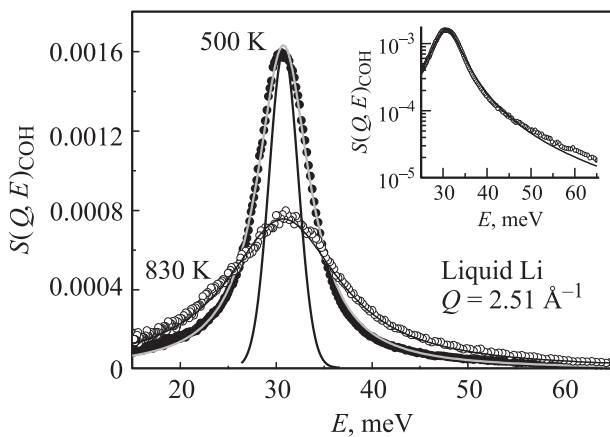


Рис. 2. Закон квазиупругого когерентного рассеяния нейтронов $S(Q, E)_{\text{coh}}$ на жидком литии при $Q = 2.51 \text{ \AA}^{-1}$ для двух температур $T = 500$ и 830 К. Точки — эксперимент, жирными линиями показано описание.

$Q = 2.51 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует положению главного максимума структурного фактора жидкого лития при $T = 500$ К.

4. Результаты и их обсуждение

Экспериментальная ширина (на полувысоте, FWHM) пиков когерентного квазиупругого рассеяния в жидком литии в области $Q \sim Q_0$ при $T = 500$ К после удаления из нее эффектов разрешения показана на рис. 3. Там же приведены расчеты этой величины для некоторых моделей, а также экспериментальные результаты, полученные нами ранее при анализе некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов на жидком литии-7 [1]. Из формы полученных кривых $\Gamma(Q)$ следует очевидный

и ожидаемый вывод: наиболее упорядоченная структурная организация, соответствующая области $Q \sim Q_0$, замедляет диффузионные процессы в жидкости, что отчетливо демонстрируется ярко выраженным уменьшением ширины квазиупругого пика (сужение де Жена [6]).

На рис. 3 приведена полученная нами при $T = 500$ К экспериментальная полуширина (на половине высоты) пиков квазиупругого когерентного рассеяния в окрестностях главного максимума $S(Q)$, а также расчет этой характеристики по некоторым из существующих моделей.

При использовании модели [7] для нахождения необходимых для этого параметров (τ , ω_0 , ω_1) мы исходили из экспериментальных данных работы [10] и их представлении в форме, предложенной в [11]. Полученный по [7] закон когерентного рассеяния посредством двухлоренцовского разложения представлялся как суперпозиция неупругой и квазиупругой составляющих.

В работе [12] дается связь между шириной пика квазиупругого когерентного рассеяния в окрестности максимума структурного фактора $S(Q_0)$ и КСД для жидкости твердых сфер D_E

$$\Gamma_{\text{coh}}/2 = \text{HWHM}_{\text{coh}}(Q) = \frac{D_E Q^2}{S(Q)} d(Q\sigma), \quad (1)$$

где $d(Q\sigma)[1 - j_0(Q\sigma) + 2j_2(Q\sigma)]^{-1}$ — комбинация сферических функций Бесселя нулевого и второго порядка, а σ — диаметр твердой сферы.

Коэффициент самодиффузии (Enskog) D_E в теории жидкости из твердых сфер [13] связан с КСД реальной жидкости D соотношением, содержащим фактор упаковки

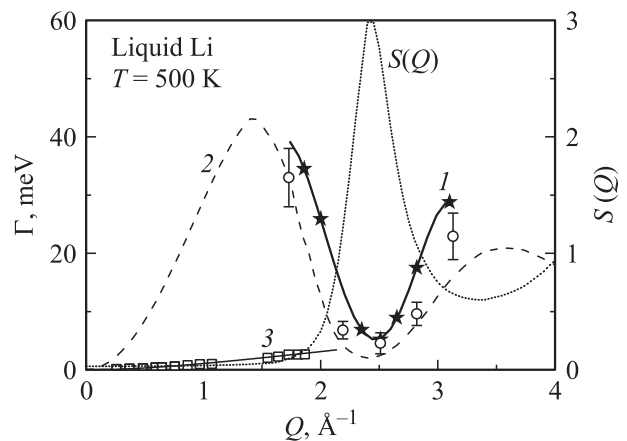


Рис. 3. Ширина (на половине высоты) пиков когерентного квазиупругого рассеяния как функция передачи волнового вектора нейтрона Q в окрестности главного максимума структурного фактора $S(Q_0)$. Кружки — экспериментальные ширины после удаления из них эффектов разрешения; 1 — ширина, рассчитанная по модели [7]; 2 — ширина, рассчитанная по модели [8]; $\Gamma(Q) = 2DQ^2/S(Q)$; 3 — ширина пика некогерентного квазиупругого рассеяния, полученная в [1]. Для наглядности показан структурный фактор жидкого лития $S(Q)$ при $T = 500$ К [9].

Температурная зависимость ρ , σ_0 , σ , V_0/V , D_E , $K(V_0/V)$, $D(T)$

T, K	500	670	748	830
$\rho, g/cm^3$	0.511	0.496	0.488	0.481
$\sigma_0, \text{Å}$	3.15	3.183	3.195	3.206
$\sigma, \text{Å}$	2.78	2.748	2.737	2.725
V_0/V	0.664	0.627	0.613	0.596
$D_E \cdot 10^{-5} cm^2/s$	12.4	19.45	22.9	28.3
$K(V_0/V)$	0.639	0.840	0.904	0.896
$D \cdot 10^{-5} cm^2/s$	7.9 ± 0.9	16.5 ± 1.0	20.7 ± 1.0	25.4 ± 1.0

ки V_0/V [12]

$$D = D_E \left[1 + 0.05403 \left(\frac{V_0}{V} \right) + 6.3556 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 - 10.9425 \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \right], \quad (2)$$

где $V_0/V = n\sigma^3 3/\sqrt{2}$ — фактор упаковки, V_0 — удельный объем плотноупакованной жидкости (в нашем случае вблизи точки плавления T_m). Для того чтобы воспользоваться выражениями (1) и (2) для нахождения $D(T)$, необходимо иметь в распоряжении температурные зависимости входящих в них параметров (см. таблицу). Температурная зависимость плотности жидкого лития была взята нами из [9]. В качестве температурной зависимости диаметра твердых сфер использовалось выражение, предложенное в [14]

$$\sigma_T = \sigma_0 [1 - 0.112(T/T_m)^{1/2}], \quad (3)$$

где σ_0 — величина, соответствующая минимуму потенциала межчастичного взаимодействия. Рекомендованное в [14] ее значение при температуре плавления $(\sigma_0)_m = 3.15 \text{ Å}$, что по (3) дает в точке плавления $\sigma_m = 2.80 \text{ Å}$. Близкую оценку этой величины мы получим, если воспользуемся потенциалом, предложенным для жидкого лития в [15] и методикой оценки σ_m , по Хафнеру [16]. Температурная зависимость $\sigma_0(T)$ находилась в соответствии с данными по плотности жидкого лития [9], температурная зависимость формы $S(Q)$ бралась из [17].

Температурные характеристики всех упомянутых величин и полученных по выражениям (1) и (2) КСД жидкого лития $D_E(T)$ и $D(T)$ представлены в таблице и на рис. 4.

Данные рис. 4 (построены в полулогарифмическом масштабе) свидетельствуют об аррениусовском (активационном) характере процесса самодиффузии в жидком литии с энергией активации E_A , постоянной в исследованном нами температурном интервале $[\sim (1.1 - 1.8)T_m]$

$$D(T) = D_0 \exp(-E_A/kT), \quad (4)$$

причем $D_0 = 144.0 \cdot 10^{-5} cm^2/s$, а $E_A = 124.4 meV$, что близко к известным ранее соответствующим значениям [9].

При исследовании диффузионных характеристик жидкого свинца при $E_0 = 3 meV$ было учтено влияние на спектры квазиупругого рассеяния нейтронов дополнительно обнаруженной нами [19] ветви неупругого рассеяния, также имеющей в области де Жена минимум энергии и FWHM (рис. 5). Многократное рассеяние было оценено как несущественное.

Обработка, как и в случае лития, велась с использованием формул (1) и (2). Фактор упаковки составлял $V_0/V = 0.634$ при $\sigma = 2.7 \text{ Å}$ и $n = 0.03098 \text{ Å}^{-3}$.

К сожалению, экспериментальные результаты по $D(T)$ для свинца немногочисленны [20–22]. Есть теоретиче-

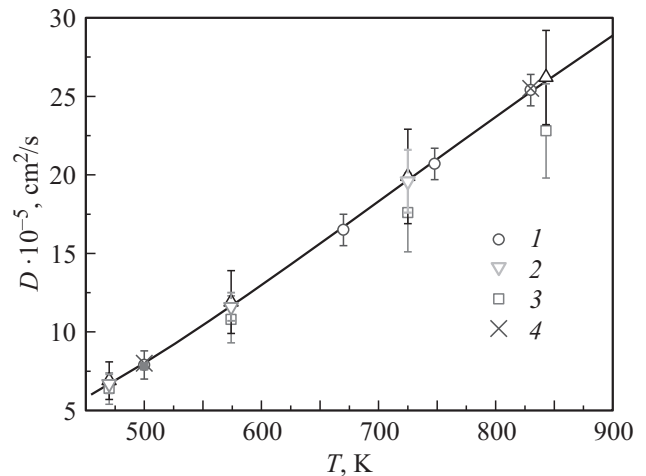


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидком литии: 1 — настоящая работа; 2 — Ref. 39 и 40 работы [18]; 3 — Ref. 2 работы [18]; 4 — [1]; линия — табличная зависимость $D(T)$ [9].

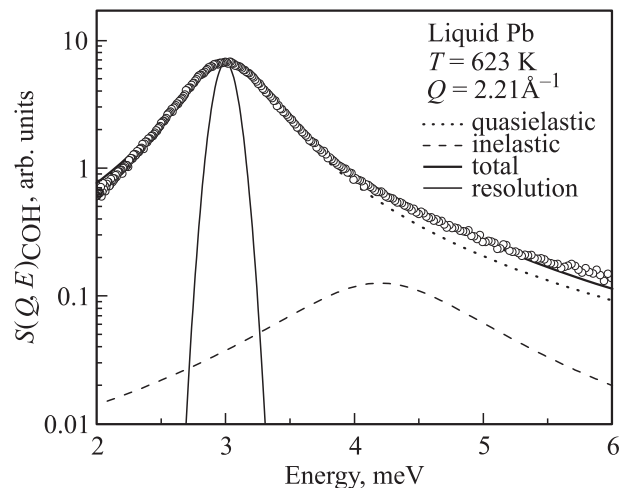


Рис. 5. Квазиупругий пик рассеяния нейтронов с $E_0 = 3 meV$ на жидком свинце при $T = 623 K$ с некоторой асимметрией формы, обусловленной наличием при $E = 4.2 meV$ неупругого пика, исследованного в [19] (пунктир); линией из точек показано Лоренц-описание собственно квазиупругого пика; жирной линией показана суммарная картина рассеяния; тонкой линией показана функция разрешения. Импульс $Q = 2.21 \text{ Å}^{-1}$ соответствует области де Жена вблизи максимума $S(Q)$.

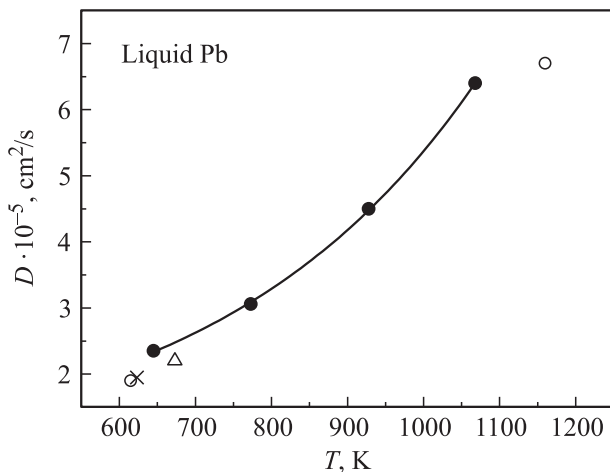


Рис. 6. $D(T)$ для свинца. Темные кружки — работа [20], светлые кружки — работа [21], треугольник — [22]; крестик — результат настоящей работы. Экспериментальная погрешность — размер точки.

ские работы [14] по оценке $D(T)$ для свинца. Отмечается [20] сильный разброс в значениях. На рис. 6 показаны наиболее достоверные данные и одна температурная точка настоящего исследования. Наблюдается отличное согласие нашего результата с [21] и [22] и несколько худшее с [20].

5. Выводы

Температурные зависимости КСД жидкого лития, полученные нами из анализа данных нейтронного рассеяния как некогерентной, так и когерентной составляющих его сечения рассеяния, оказываются близки между собой и к тому, что было известно ранее из других источников. Это, во-первых, говорит о самосогласованности нашего эксперимента, а, во-вторых, означает, что представления о твердосферном характере межчастичного взаимодействия в жидких щелочных металлах и, в том числе и самом легком из них — литии, при описании диффузионных процессов оказываются адекватными.

Из полученных данных следует, что релаксация крупномасштабных флуктуаций в жидком литии представляет собой активационный процесс с энергией активации, постоянной в исследованном нами интервале температур.

В заключение следует отметить, что упомянутое во введении преимущество использования когерентной составляющей квазиупругого рассеяния по сравнению с некогерентной при нахождении КСД существенно нивелируется тем, что для его реализации кроме экспериментального квазиупругого когерентного спектра требуется еще ряд характеристик исследуемого вещества, получаемых экспериментально или модельно. В то же время извлечение КСД из данных некогерентного ква-

зиупругого рассеяния является прямой и не требующей никакой дополнительной информации процедурой.

В данной работе представилась возможность проверить методику извлечения $D(T)$ по нейтронным данным для жидкого лития, обладающего как когерентным, так и некогерентным сечением рассеяния, и затем представить уточняющее значение коэффициента диффузии для свинца, в случае которого нахождение $D(T)$ по данной методике представляется единственно возможным вследствие того, что свинец является чисто когерентным рассеивателем.

Список литературы

- [1] O.V. Sobolev, N.M. Blagoveshchenskii, V.A. Morozov, A.G. Novikov, M.A. Pashnev, V.V. Savostin, A.L. Shimkevich. *J. Phys.: Cond. Matter.* **20**, 104 211 (2008).
- [2] N.M. Blagoveshchenskii, V.A. Morozov, A.G. Novikov, M.A. Pashnev, V.V. Savostin, A.L. Shimkevich. *Crystallography Rep.* **52**, 460 (2007).
- [3] F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim, C. Morkel. *Phys. Rev. B* **84**, 014 307 (2011).
- [4] User Guide. Neutron Experimental Facilities for Condensed Matter Investigation at JINR / Ed. V. Sikolenko. JINR Press, Dubna (1997) P. 25.
- [5] A. Novikov, Yu. Lisichkin, N. Fomichev. *Russian J. Phys. Chem.* **60**, 1337 (1986).
- [6] P.G. de Gennes. *Physica* **25**, 825 (1959).
- [7] S.W. Lovesey. *J. Phys.C: Solid State Phys.* **6**, 1856 (1973).
- [8] K. Scold. *Phys. Rev. Lett.* **19**, 18, 1023 (1967).
- [9] Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. R.W. Ohse. Oxford, Blackwell (1985) 985 p.
- [10] P.H.K. de Jong, P. Verkerk, L.A. de Graaf. *J. Non-Crystall. Solids* **156–158**, 48 (1993).
- [11] J. Hubbard, J.L. Beeby. *Phys.Rev. C* **2**, 556 (1969).
- [12] E.G.D. Cohen, P. Westerhuijs, I.M. de Schepper. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2872 (1987).
- [13] J.J. Erpenbeck, W.W. Wood. *Phys. Rev. A* **43**, 8 4254 (1991).
- [14] P. Protopoulos, H.C. Andersen, N.A.D. Parlee. *J. Chem. Phys.* **59**, 1, 15 (1973).
- [15] M. Canales, J.A. Padro, L.E. Gonzalez, A. Giro. *J. Phys.: Cond. Matter* **5** 3095 (1993).
- [16] J. Hafner. *Phys. Rev. A* **16**, 1, 351 (1977).
- [17] P. Salmon, I. Petri, P.H.K. de Jong, P. Verkerk, H.E. Fisher, W.S. Howells. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, 195 (2004).
- [18] J. Casas, D.J. Gonzales, L.E. Gonzales, M.M. Alemany, L.J. Gallego. *Phys. Rev. B* **62**, 12 095 (2000).
- [19] Н.М. Благовещенский, В.А. Морозов, А.Г. Новиков, В.В. Савостин, А.Л. Шимкевич. *Поверхность* **6**, 10 (2006).
- [20] M. Tanigaki, Y. Toyota. *J. Chem. Eng. Jpn.* **16**, 2, 92 (1983).
- [21] R. Mentz-Stern, C. Hoheisel. *Phys. Rev. A* **40**, 8, 4558 (1989).
- [22] F.B. Canfield, L.E. Trimble. *Diffusion in Binary Liquid Metal Systems: Progress Report, Feb. 1967, CFSTI — Rep. No. N 67-29745 (ORO-3396-2).*