

ISOTOPE EFFECTS IN THE QUASIELASTIC MÖSSBAUER ABSORPTION OF ^{57}Fe in $\text{NbH}_{0.78}$ AND $\text{NbD}_{0.76}$

Wordel R*, Wagner F.E.

Physik-Department E 15, Technische Universität München, D-85747 Garching, Germany

Introduction

Diffusing interstitials in metal-hydrogen systems give rise to fluctuating lattice strains. The resulting motion of the metal atoms resembles diffusion within a cage, with a jump rate that reflects the jump rate of the neighbouring hydrogen atoms. When a Mössbauer atom executes such a cage motion, the coherence of the emission or absorption process of γ -rays is partly destroyed. This leads to the appearance of a quasielastic line in the Mössbauer spectrum [1]. The width of this line increases with the jump rate, while the fraction of the Mössbauer spectrum that is subject to the quasielastic broadening increases with the magnitude of the displacements of the Mössbauer atom. When the diffusion is very slow at low temperatures, the broadening vanishes and the whole spectrum becomes elastic. At high temperatures, in the limit of fast diffusion, the quasielastic line becomes so broad that it can no longer be distinguished from the nonresonant background. What then remains is the truly elastic fraction of the Mössbauer spectrum, which remains narrow even in the case of fast diffusion. The existence of a truly elastic fraction is typical of diffusion of the Mössbauer atom within a limited region of space. When the Mössbauer atom diffuses freely through the lattice, the whole spectrum broadens and eventually disappears [2].

Quasielastic Mössbauer absorption has mainly been observed in proteins (see, e. g., ref. [3]) and in metal-hydrogen systems [4–14]. In most of the experiments on hydrides, the existence of the quasielastic line has been deduced indirectly from the drop of intensity that ensues when the quasielastic line merges into the background. Only for ^{57}Fe in $\text{NbH}_{0.78}$ [9,13] and in $\text{VD}_{0.84}$ [10] has the broad line so far been observed directly by measuring spectra in a sufficiently wide velocity range and with the statistical accuracy needed when the intensity of the quasielastic line is smeared out over a wide velocity region.

Results and discussion

We now report on the direct observation of the quasielastic Mössbauer absorption line of ^{57}Fe in $\text{NbD}_{0.76}$. These experiments were undertaken in a search for isotope effects in the diffusion rates and displacements of the iron solutes in the Nb-H and Nb-D systems.

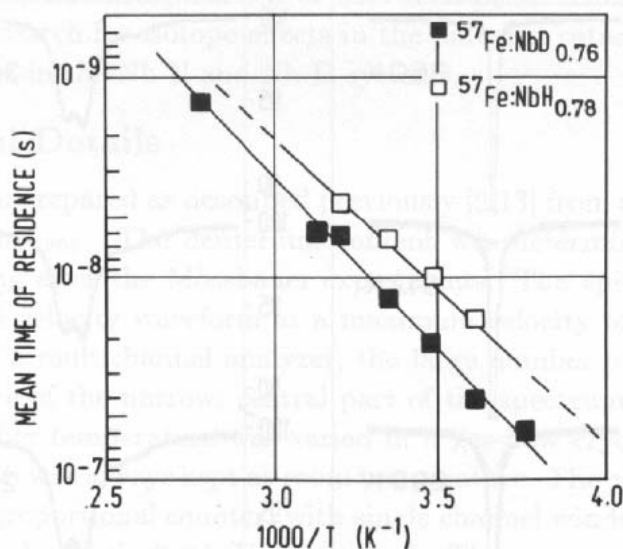


Fig. 1. Temperature dependence of the mean time of residence between cage jumps of the iron probes in $\text{NbH}_{0.78}$ (open symbols) and in $\text{NbD}_{0.76}$ (full symbols). The Arrhenius lines fitted to the data correspond to the parameters listed in Table 1.

The quasielastic Mössbauer absorption in $\text{NbH}_{0.78}$ and $\text{NbD}_{0.76}$ has been studied with dilute, substitutional ^{57}Fe probes. The quasielastic line can be observed within the region of the β -phases between about 260 K and 340 K. The spectra were evaluated on the basis of a model in which only nearest hydrogen neighbours are assumed to contribute to the displacements and hyperfine interactions of the Mössbauer atoms. This yields values for the displacements u_1 caused by a single nearest interstitial, and for the mean times of residence τ_{Fe} of the Mössbauer probes between

* Tel.: +49/(0)89/27774840

E-mail: Rainer_Wordel@macnews.de

diffusion-induced cage jumps. The temperature dependence of the latter follows Arrhenius' law with activation energies of $U = 0.30$ meV for the hydride and $U = 0.35$ meV for the deuteride, while the displacements are $u_1 = 0.019$ nm in the hydride and $u_1 = 0.016$ nm in the deuteride.

Table 1. Displacements u_1 of Fe probes in β -NbH_{0.78} and in β -NbD_{0.76}, caused by a single interstitial, as well as activation energies U and pre-exponential factors $\tau_{\text{Fe},0}$ of the cage diffusion jumps of the iron impurities.

	u_1 (nm)	U (meV)	$\log(\tau_{\text{Fe},0})^*$
NbH _{0.78} [9]	0.019±0.001	0.30±0.02	-1.4±0.6
NbD _{0.76}	0.016±0.001	0.35±0.02	-1.8±0.6

* $\tau_{\text{Fe},0}$ in units of 10^{-12} s.

References

- [1] Krivoglaz MA, Respektskii SP. Fiz. Tverd. Tela 1966; 8: 2908 {Engl. Transl.: Sov. Phys. - Solid State 1967: 8: 2325}.
- [2] Dattagupta S, Schroeder K. Phys. Rev. B 1987; 35: 1525.
- [3] Parak F, Heidemeier V, Nienhaus GU. Hyperfine Interactions 1988; 40: 147.
- [4] Blasius A, Preston RS, Gonser U. Z. Phys. Chem. Neue Folge 1979; 115: 187.
- [5] Probst F, Wagner FE, Karger M, J. Phys. F: Met. Phys. 1980; 10: 2081.
- [6] Wagner FE, Wordel R, Zelger M. J. Phys. F: Met. Phys. 1984; 14: 535.
- [7] Wordel R, Wagner FE. J. Less-Common Met. 1984; 101: 427.
- [8] Wagner FE, Probst F, Wordel R, Zelger M, Litterst FJ. J. Less-Common Met. 1984; 103: 135.
- [9] Wordel R, Litterst FJ, Wagner FE. J. Phys. F: Met. Phys. 1985; 15:2525.
- [10] Berneis M, Trager J, Wordel R, Zelger M, Wagner FE, Butz T. Z. Phys. Chem. Neue Folge 1985; 145:
- [11] Zelger M, Wordel R, Wagner FE, Litterst FJ. Hyperfine Interactions 1986; 28: 1009.
- [12] Wordel R, Wagner FE J. Less-Common Met. 1987; 129: 271.
- [13] Wordel R. Thesis, Technical University of Munich 1988.
- [14] Zelger M, Monitto DC, Rinser HJ, Wagner FE. Contribution to the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Stuttgart, FRG, September 4-9, 1988.

ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КВАЗИУПРУГОМ МЕССБАУЭРОВСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ АТОМАМИ ^{57}Fe в $\text{NbH}_{0.78}$ И $\text{NbD}_{0.76}$

Вордель Р.[†], Вагнер Ф.Э.

Physik-Department E 15, Technische Universität München, D-85747 Garching, Germany

Введение

Диффузия атомов внедрения в системах металл-водород вызывает флуктуацию напряжений в решетке. В результате, движение атомов металла напоминает диффузию в клетке со скоростью прыжков, отражающей скорость прыжков соседних атомов водорода. Когда мессбауэровский атом совершает такое “внутриклеточное” движение, когерентность процессов эмиссии или поглощения γ -квантов частично нарушается. Это приводит к появлению квазиупругой линии в мессбауэровском спектре [1]. Ширина этой линии возрастает со скоростью прыжков до тех пор, пока доля мессбауэровского спектра, испытывающая квазиупругое уширение, возрастает с амплитудой смещений мессбауэровского атома. Когда диффузия сильно замедляется при низких температурах, уширение исчезает, и весь спектр становится упругим. При высоких температурах, в пределе быстрой диффузии, квазиупругая линия становится такой широкой, что ее уже невозможно отличить от нерезонансного фона. То, что после этого остается, является истинно упругой частью мессбауэровского спектра, которая остается узкой даже в случае быстрой диффузии. Наличие в спектре истинно упругой части типично для диффузии мессбауэровского атома в ограниченной области пространства. Когда мессбауэровский атом свободно диффундирует по решетке, весь спектр уширяется и, в конечном счете, исчезает [2].

Квазиупругое мессбауэровское поглощение в основном наблюдается в протеинах (см., например, работу [3]) и в системах металл-водород [4–14]. В большинстве экспериментов с гидридами наличие квазиупругой линии было установлено непрямым методом по падению интенсивности, происходящем, когда квазиупругая линия сливается с фоном. Только для ^{57}Fe в $\text{NbH}_{0.78}$ [9,13] и $\text{VD}_{0.84}$ [10] широкая линия наблюдалась непосредственно при измерении спектров в достаточно широком интервале скоростей и статистической точностью,

необходимой, когда интенсивность квазиупругой линии расплывается на широкую область скоростей.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе представлены результаты прямого наблюдения линии квазиупругого мессбауэровского поглощения атомами ^{57}Fe в $\text{NbD}_{0.76}$. Эксперименты были предприняты для изучения изотопических эффектов в скоростях диффузии и смещениях атомов железа, растворенных в системах Nb-H и Nb-D.

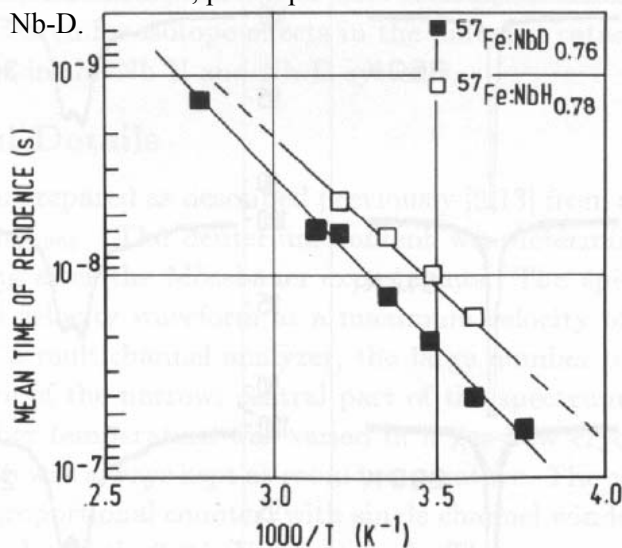


Рис. 1. Температурная зависимость среднего времени покоя между “внутриклеточными” прыжками атомов железа в $\text{NbH}_{0.78}$ (светлые значки) и $\text{NbD}_{0.76}$ (зачерненные значки). Линии Аррениуса, которыми аппроксимированы экспериментальные данные, соответствуют параметрам, приведенным в Табл. 1.

Квазиупругое мессбауэровское поглощение в $\text{NbH}_{0.78}$ и $\text{NbD}_{0.76}$ было исследовано на разбавленных растворах замещения ниобия атомами ^{57}Fe . Квазиупругая линия может наблюдаться в области β -фаз между примерно 260 К и 340 К. Спектры были проанализи-

[†] Тел.: +49/(0)89/27774840 E-mail: Rainer_Wordel@macnews.de

рованы на основе модели, в которой считалось, что только ближайшие соседние атомы водорода дают вклад в смещение и сверхтонкое взаимодействие мессбауэровских атомов. Это дает значения величины смещений u_1 , вызванных одним ближайшим атомом внедрения, и среднего времени покоя τ_{Fe} между индуцированными диффузией “внутриклеточными” прыжками мессбауэровских атомов. Температурная зависимость τ_{Fe} подчиняется закону Аррениуса с энергией активации $U = 0.30$ мэВ для гидрида и $U = 0.35$ мэВ для дейтерида, а смещения составляют $u_1 = 0.019$ нм для гидрида и $u_1 = 0.016$ нм для дейтерида.

Таблица 1. Смещения u_1 атомов Fe в β -NbH_{0.78} и β -NbD_{0.76}, вызванные одним атомом внедрения, а также активационные энергии U и предэкспоненциальные множители $\tau_{Fe,0}$ для “внутриклеточных” диффузионных прыжков примесных атомов железа.

	u_1 (нм)	U (мэВ)	$\log(\tau_{Fe,0})^*$
NbH _{0.78} [9]	0.019±0.001	0.30±0.02	-1.4±0.6
NbD _{0.76}	0.016±0.001	0.35±0.02	-1.8±0.6

* $\tau_{Fe,0}$ в единицах 10^{-12} сек.

Литература

[1] Krivoglaz MA, Respektskii SP. Fiz. Tverd. Tela 1966; 8: 2908 {Engl. Transl.: Sov. Phys. - Solid

State 1967: 8: 2325}.

[2] Dattagupta S, Schroeder K. Phys. Rev. B 1987; 35: 1525.

[3] Parak F, Heidemeier V, Nienhaus GU. Hyperfine Interactions 1988; 40: 147.

[4] Blasius A, Preston RS, Gonser U. Z. Phys. Chem. Neue Folge 1979; 115: 187.

[5] Probst F, Wagner FE, Karger M, J. Phys. F: Met. Phys. 1980; 10: 2081.

[6] Wagner FE, Wordel R, Zelger M. J. Phys. F: Met. Phys. 1984; 14: 535.

[7] Wordel R, Wagner FE. J. Less-Common Met. 1984; 101: 427.

[8] Wagner FE, Probst F, Wordel R, Zelger M, Litterst FJ. J. Less-Common Met. 1984; 103: 135.

[9] Wordel R, Litterst FJ, Wagner FE. J. Phys. F: Met. Phys. 1985; 15: 2525.

[10] Berneis M, Trager J, Wordel R, Zelger M, Wagner FE, Butz T. Z. Phys. Chem. Neue Folge 1985; 145:

[11] Zelger M, Wordel R, Wagner FE, Litterst FJ. Hyperfine Interactions 1986; 28: 1009.

[12] Wordel R, Wagner FE. J. Less-Common Met. 1987; 129: 271.

[13] Wordel R. Thesis, Technical University of Munich 1988.

[14] Zelger M, Monitto DC, Rinser HJ, Wagner FE. Contribution to the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Stuttgart, FRG, September 4-9, 1988.