

核物理主题数据: 实验、理论与应用专题

硼氢化物的热中子散射机理*

任文昭¹⁾ 宋红州^{2)†} 叶涛^{2)‡} 郭海瑞²⁾ 应阳君²⁾

1) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100088)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

(2025年9月23日收到; 2025年11月24日收到修改稿)

硼氢化物 (XBH_4 , $X = \text{Li, Na, K}$) 具有“元素协同”(硼吸收截面高、氢的慢化能力好) 效应, 可以视为良好的中子屏蔽材料. 但是, 目前国际评价数据库中缺少硼氢化物实验和评价热散射数据, 不利于该材料的屏蔽和慢化性能评估. 本文基于密度泛函的第一性原理计算了晶格参数、电子结构和声子态密度等材料性质, 并研制了相应的 $S(\alpha, \beta)$ 数据和热中子散射截面. 模拟得到的晶格参数与实验符合较好, 对比了 XBH_4 的电子结构和声子态密度, 给出了硼氢化物中阳离子 X, B, H 对应的相干弹性散射截面、非相干弹性散射截面和非弹性散射截面, 结果表明, 由于阳离子 X 的不同, 硼氢化物 XBH_4 中各核素的热中子截面存在明显差异. 为评估硼氢化物热散射数据对中子屏蔽效应的影响, 本文采用简化聚变源模型, 使用 OpenMC 程序对比了不同物理模型下的泄漏中子能谱. 结果显示, 自由气体模型 (FGM) 由于忽略了晶格束缚效应, 对中子的慢化能力描述不准确, 此外, 由于氢元素较大的非相干散射截面, 各核素相干弹性散面对中子能谱的影响较小. 本文的研究结果填补了硼氢化物热中子截面数据的缺失, 为进一步研究硼氢化物作为中子屏蔽材料的应用奠定了基础. 本文数据集可在科学数据银行数据库 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00219> 中访问.

关键词: 硼氢化物, 第一性原理, 声子谱, 热中子散射截面

DOI: 10.7498/aps.75.20251314

CSTR: 32037.14.aps.75.20251314

1 引言

热中子与物质的相互作用是中子科学技术的基石之一, 其精确表征在反应堆物理、凝聚态物质研究等领域的广泛应用至关重要. 近年来国内外基于第一性原理和分子动力学模拟开展了多种材料的热中子散射数据研究^[1-3], 并持续更新国际核评价数据库^[4]. 然而, 核数据库中的热中子截面数据经过多年发展, 仍在某些材料体系存在显著空白, 这为工程设计带来了不确定性^[5,6]. 特别是对于那些包含强吸收体(如硼)和强慢化体(如氢)的复杂化合物.

碱金属硼氢化物 ($X = \text{Li, Na, K}$) 正是此类材料的典型代表. 对硼氢化物的实验研究是困难的, 因为轻元素在 X 射线衍射中具有较弱的衍射能力, 同时氢的非相干散射和天然硼高吸收截面使得中子衍射受限^[7], 因此开展理论研究十分重要. LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 作为极具潜力的化学储氢介质和固体电解质已基于密度泛函理论的第一性原理方法开展了广泛的理论研究^[8-10], 此外, 硼氢化物独特的元素组成可被视为潜在的中子屏蔽材料, Lotfalian 等^[11] 的研究表明, 掺入 LiBH_4 会提高屏蔽效率, 特别是对于快中子, 相较于单纯使用碳化硼屏蔽效果要更好, 然而该工作中未考虑热中子散射效应. 目前, 硼氢化物体系的热中子截面缺乏

* 国家自然科学基金 (批准号: 12135019, 11705009) 和工程物理研究院院长基金 (批准号: YZJJZQ2023022) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: song_hongzhou@iapcm.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: ye_tao@iapcm.ac.cn

实验数据与理论评估. 本文在得到电子结构与声子态密度的基础上, 通过 NJOY/LEAPR 程序和 NCrystal 程序 [12,13], 给出了硼化物的热散射数据. 为评估数据合理性并揭示其物理特性, 同时与 ^7LiH 进行了分析比较.

热中子核反应堆中, 能量低于 1 eV 的中子的波长与原子间距数量级相当, 而能量与晶格振动的数量级相当, 散射截面与散射核的晶格束缚效应相关. 最简单的热散射模型是忽略了晶格束缚效应的自由气体模型, 准确描述的热散射模型采用热散射律 $S(\alpha, \beta)$ 来表示热中子截面, 其分布特性由散射介质的声子态密度决定, 因此制作精确的热中子散射截面数据需要声子态密度和可靠的热中子截面处理方法 [14,15].

2 热中子散射理论

热中子的相干与非相干散射包含弹性和非弹性散射过程. 由于热中子能量与晶格振动能级相近, 其弹性散射可视为整个晶格的集体作用, 有效靶核质量很大, 因此散射过程中中子能量保持不变. 非弹性散射会引起中子能量的变化, 主要机制是激发声子的发射或吸收. 该过程虽不引起靶核内能级的改变, 但是会改变分子或晶体中原子的振动态 [16].

从中子散射角分布公式出发, 相干弹性散射双微分截面的计算公式为

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{coh}}(E \rightarrow E', \mu, T) = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{E} \sum_{E_i < E} f_i \delta(\mu - \mu_i) \delta(E' - E) e^{-4WE_i}, \quad (1)$$

$$\mu_i = 1 - 2E_i/E, \quad (2)$$

$$W = \frac{1}{Ak_B T} \int_0^{\beta_{\text{max}}} \frac{1}{\beta_s} \coth\left(\frac{\beta_s}{2}\right) \rho(\beta_s) d\beta_s, \quad (3)$$

其中, σ_{coh} 为相干散射截面, E 和 E' 为入射中子、出射中子能量, E_i 为布拉格边缘阈值, f_i 为材料结构因子, μ 为散射角余弦, μ_i 为晶格平面的散射余弦, W 为 Debye-Waller 系数. 相应的相干弹性散射积分截面公式为

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{coh}}(E) = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{E} \sum_{E_i < E} f_i e^{-4WE_i}, \quad (4)$$

非相干弹性散射截面计算公式为

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{inc}}(E \rightarrow E', \mu, T) = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \delta(E - E') e^{[-2E(1-\mu)W]}, \quad (5)$$

相应的相干弹性散射积分截面公式为

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{inc}}(E) = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4WE} (1 - e^{-4WE}), \quad (6)$$

其中, σ_{inc} 为非相干散射截面, μ 为实验室系下中子散射角余弦值. 同时, 散射中子的角分布情况为

$$\mu_i = 1 + \frac{1}{2WE} \ln \left[\frac{1}{N} (1 - e^{-4WE}) + e^{-2WE(1-\mu_{i-1})} \right], \quad (7)$$

式中, μ_i 为等概率区间的散射余弦上限, N 是等概率区间的个数.

一般在相干效应比较弱的情况下, 可以忽略相干散射项中的相互散射律部分, 即采用非相干近似方法. 此时非相干弹性散射截面为

$$\sigma_{\text{inc}}(E \rightarrow E', \mu, T) = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{E'}{E}} [\sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}] S_s(\alpha, \beta, T), \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{E' + E - 2\sqrt{E'E} \cos \theta}{AkT}, \quad (9)$$

$$\beta = (E' - E)/(kT), \quad (10)$$

其中, A 是靶核质量与中子质量之比, T 是材料温度, k 为玻尔兹曼常数, α 为入射中子的动量转移量, β 为入射中子的能量转移量. 热中子散射律 $S_s(\alpha, \beta, T)$ 为

$$S_s(\alpha, \beta, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\beta\hat{t}} e^{-\gamma(\hat{t})} d\hat{t}, \quad (11)$$

式中 $\hat{t} = (kT/\hbar)t$, $\gamma(\hat{t})$ 表示为

$$\gamma(\hat{t}) = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\beta)}{2\beta \sinh(\beta/2)} \left[1 - e^{-i\beta\hat{t}} \right] e^{-\beta/2} d\beta. \quad (12)$$

当 α 和 $|\beta|$ 值较大时, 截面计算就需要引入短时间碰撞近似 (SCT), 此时热散射律为

$$S^{\text{SCT}}(\alpha, \beta, T) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha T_{\text{eff}}/T}} \times \exp \left\{ - \left[\frac{(\alpha - |\beta|)^2 T}{4\alpha T_{\text{eff}}} + \frac{|\beta|}{2} \right] \right\}. \quad (13)$$

“短时间碰撞”下的双微分截面为

$$\sigma^{\text{SCT}}(E, E', \mu) = \frac{\sigma_{\text{b}}}{2kT} \frac{\sqrt{E'/E}}{\sqrt{4\pi\alpha T_{\text{eff}}/T}} \times \exp \left\{ - \frac{(\alpha - |\beta|)^2 T}{4\alpha T_{\text{eff}}} - \frac{\beta + |\beta|}{2} \right\}, \quad (14)$$

其中有效温度 T_{eff} 为

$$T_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \rho(\omega) d\omega. \quad (15)$$

3 计算方法与建模

衍射结果表明: LiBH_4 常温常压下相结构的空间群为 $Pnma$, NaBH_4 和 KBH_4 在常温常压下相结构的空間群为 $Fm\bar{3}m$ [17-19], 因为晶体对称性导致每个 B 原子周围存在 8 个等效位置, 而在瞬时的局域结构中, 仅有其中 4 个位置被实际占据, 氢原子的占据率为 50%, 从而形成完整的 $[\text{BH}_4]^-$ 四面体. 由于 $[\text{BH}_4]^-$ 基团存在快速的取向无序运动, 衍射实验所反映的结果为这些等效位置的平均分布效应, 表现为氢原子在各等效位置上的部分占据. Filinchuk 等 [7] 通过研究发现, 采用 $F\bar{4}3m$ 空间群的计算结果与实验结果符合很好, 因此, NaBH_4 和 KBH_4 的结构我们采用 $F\bar{4}3m$ 空间群. 选取的晶格结构如图 1 所示.

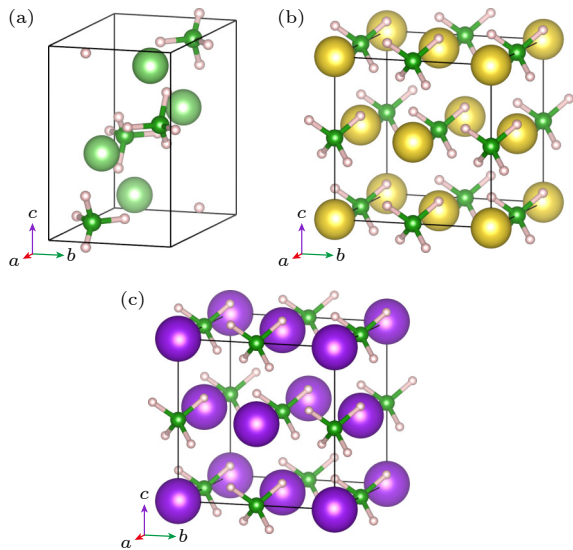


图 1 各材料的晶格结构 (a) LiBH_4 ; (b) NaBH_4 ; (c) KBH_4
 Fig. 1. Lattice structures of the materials: (a) LiBH_4 ; (b) NaBH_4 ; (c) KBH_4 .

本文的声子态密度基于密度泛函理论第一性原理, 用 VASP 程序结合 Phonopy 程序得到 [20-22]. 交换-相关泛函用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA) 来求解 Kohn-Sham 方程. 通过弛豫离子位置和晶胞体积来优化结构, 电子基态的收敛精度设为 10^{-5} eV, 最大原子力的收敛标准为 0.02 eV/Å, 平面波基组的能量截止值设为 400 eV.

布里渊区的 k 点采用 Monkhorst-Pack 方法取样. 针对不同的结构, 选取的 k 点网格为: 计算

LiBH_4 结构时取 $2 \times 4 \times 2$; 计算 NaBH_4 结构时取 $3 \times 3 \times 3$; 计算 KBH_4 结构时取 $2 \times 2 \times 2$. LiBH_4 , NaBH_4 和 KBH_4 结构均取 $2 \times 2 \times 2$ 的超原胞, 对应为 192 个原子.

获得声子态密度后, 通过 NJOY/LEAPR 制作热散射数据. 在天然硼 (含 20% ^{10}B) 中, ^{10}B 的热中子吸收截面 (3837 b) 远远大于 ^{11}B (0.005 b); 同时, 在天然锂 (含 7.6% ^6Li) 中, ^6Li 的热中子吸收截面 (944 b) 同样大于 ^7Li (0.045 b), 因此本文选择吸收截面较小的 ^7Li 和 ^{11}B 核素. 对于 Na 和 K 元素, 选择丰度较大的核素 ^{23}Na 和 ^{39}K . 表 1 所列为各核素原子以及各自束缚核的相干和非相干散射截面 [23].

表 1 各核素束缚核的不同反应截面
 Table 1. Cross sections of different bound isotopes.

原子	$\sigma_{\text{coh}}/\text{b}$	$\sigma_{\text{inc}}/\text{b}$	$\sigma_{\text{b}}/\text{b}$	$\sigma_{\text{free}}/\text{b}$
^7Li	0.67	0.60	1.27	0.97
^{23}Na	1.86	1.90	3.76	3.45
^{39}K	1.87	0.27	2.14	2.04
^{11}B	5.59	0.18	5.77	4.84
^1H	1.76	80.05	81.81	20.44

从表 1 可以看出, ^7Li 和 ^{23}Na 的束缚核相干截面与非相干截面大致相当, 而对于 ^{39}K 和 ^{11}B , 相干截面明显大于非相干截面, 对于 ^1H 非相干截面要远大于相干截面, 在 NJOY 的 LEAPR 模块中仅可以对部分材料进行相干弹性散射的计算, 因此对于相干弹性散射截面, 本文采用 NJOY+NCrystal 进行计算.

4 计算结果与讨论

4.1 晶格参数的比较

表 2 是硼氢化物体系结构优化计算后得到的晶体结构参数, 与实验值吻合 [24-27], 为后面的声子态密度的准确计算提供了保障.

表 2 硼氢化物晶体结构参数的计算值和实验值
 Table 2. Comparison of calculated and experimental crystal structure parameters of borohydrides.

材料	计算值/Å	实验值/Å
LiBH_4	$a = 7.16, b = 4.39,$ $c = 6.61$	$a = 7.18, b = 4.44,$ $c = 6.80$
NaBH_4	$a = b = c = 6.00$	$a = b = c = 6.15$
KBH_4	$a = b = c = 6.57$	$a = b = c = 6.73$

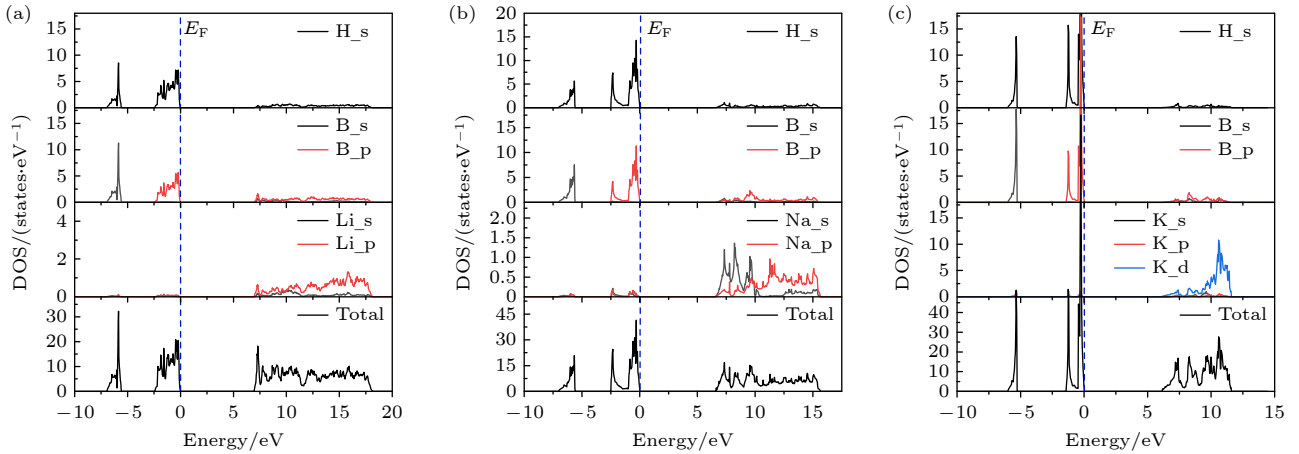

 图 2 LiBH₄ (a), NaBH₄ (b), KBH₄ (c) 的总、分波电子态密度

 Fig. 2. The total and projected electronic density of states (DOS) of LiBH₄ (a), NaBH₄ (b), and KBH₄ (c).

4.2 电子结构和热容

LiBH₄, NaBH₄, KBH₄ 中总电子态密度与分波态密度如图 2 所示. 图 2(a) 为 LiBH₄ 的电子态密度图, 从图中可以看到导带与价带间的禁带宽度为 6.991 eV, 显示为绝缘体特征, 与其他理论结果吻合 [28]. 价带部分有两组明显的成键峰: 低能区 (-6.904 — -5.609 eV) 成键峰主要由 H-1s 轨道电子, B-2s 轨道电子组成, 高能区 (-2.424—0 eV) 成键峰主要来自 H-1s, B-2p 轨道电子贡献. 它们的成键性质主要由一个硼原子与周围四个 H 原子发生 sp³ 杂化形成共价键, 成键过程不足的电子由 Li⁺ 离子来补偿. 导带部分主要来自 Li-2p 轨道电子的贡献, 来自 H, B 原子的贡献较小. 由此可以得出, LiBH₄ 体系中共价键占主要成分.

图 2(b) 为 NaBH₄ 的电子态密度, 从图中可以看到导带与价带间的禁带宽度为 6.598 eV, 与其他理论结果吻合 [29]. 价带部分可分为两个区域, 价带低能区 (-6.983 — -5.618 eV) 主要由 B-2s 和 H-1s 态组成, 而价带高能区 (-2.468 — 0 eV) 主要是由 B-2p 态和 H-1s 态杂化成键, 硼原子与氢原子直接形成共价键. 费米能级以上导带部分主要是由 Na 的 s, p 态组成, 这与 Na⁺ 与 [BH₄]⁻ 基团之间的离子结合一致.

图 2(c) 为 KBH₄ 的电子态密度, 从图中可以看到导带与价带间的禁带宽度为 6.178 eV, 与其他理论结果吻合 [30]. 价带部分可分为两个区域, 价带低能区 (-5.968 — -5.303 eV) 主要是由 B-2s 和 H-1s 态组成, 而价带高能区 (-1.383 — 0 eV) 主要是由 B-2p 态和 H-1s 态杂化成键, 硼原子与氢原子直接

形成共价键. 费米能级以上导带部分主要是由 K 的 s, p 和 d 反键态组成, 这与 K⁺ 与 [BH₄]⁻ 基团之间的离子结合相一致.

图 3 展示了 LiBH₄, NaBH₄ 和 KBH₄ 在 0—1000 K 温度范围内的定容热容 (C_V) 随温度的变化规律, LiBH₄ 热容的计算结果与参考文献符合很好 [18], 具体见图 A6. 由图 3 可以看出, 在低温区 ($T < 200$ K), 三种硼氢化物的热容随温度迅速增加符合德拜模型的 T^3 定律, 其中 NaBH₄ 与 KBH₄ 的 C_V 显著高于 LiBH₄, 这主要源于较大碱金属阳离子 (Na, K) 引入的低频声子模对热容的贡献更为显著. 随着温度升高至中温区 (200—600 K), 三者的热容增长逐渐趋缓, NaBH₄ 与 KBH₄ 的热容非常接近, 并始终略高于 LiBH₄, 表明此时体系的热容主要由 [BH₄]⁻ 四面体的振动主导, 阳离子类型对热容的影响逐渐减弱. 在高温区 ($T > 600$ K), 三者的热容逐渐收敛, 并在 1000 K 附近趋近于

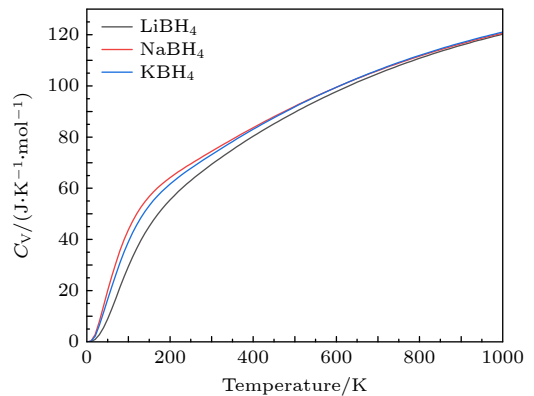

 图 3 LiBH₄, NaBH₄, KBH₄ 的定容热容

 Fig. 3. The constant-volume heat capacities (C_V) of LiBH₄, NaBH₄, and KBH₄.

124.7 J·mol⁻¹·K⁻¹, 说明其振动自由度已被充分激发. 另一方面, 电子态密度分析表明, 这三种硼氢化物均表现为宽带隙绝缘体, 电子激发对热容的贡献可以忽略, 因此热容的温度依赖性主要由声子激发决定.

4.3 声子态密度的比较

图 4 展示了 LiBH₄, NaBH₄, KBH₄ 和 ⁷LiH 的分波声子态密度. 该图是理解硼氢化物热中子散射行为物理基础的关键, 因为它直接决定了材料的热中子散射律 $S(\alpha, \beta)$. 在声子态密度中, 较低的分支为声子项, 较高的分支为光子项, 低频的声学支主要是体系的整体运动, 光学支是原子间的相互运动. 图 4(a) 为阳离子 X 的声子态密度比较, 三个硼氢化物中的阳离子 (Li, Na, K) 的声子态密度主要集中在中低频区域 (0—0.1 eV). 这与它们的原子质量直接相关: 质量最大的 K, 其分波态密度的峰最靠左 (频率最低); 质量最轻的 Li, 其峰最靠右 (频率最高). 较重的原子振动更缓慢, 因此贡献了更多的低频声子模式. 通过比较 LiBH₄ 中的 Li 与 ⁷LiH 中的 Li 的分波声子态密度可以发现, ⁷LiH 中的 Li 的分波声子态密度更加尖锐且局域, 而 LiBH₄ 中的 Li 的分波声子态密度分布更宽. 这表明在 LiBH₄ 中, Li⁺ 离子的振动与 [BH₄]⁻ 基团的振动存在更强的耦合, 而非像 ⁷LiH 中那样是相对简单的离子晶格振动. 图 4(b) 为 B 的分波声子态密度比较, 从图中可以看出, B 原子的分波声子态密度分布范围较广. 它在低频区域 (声学支) 有显著的峰, 说明 B 原子参与了晶格的集体振动; 同时, 它在高频区域 (光学支) 也有一定的贡献, 这对应于 [BH₄]⁻ 四面体内部的弯曲和伸缩振动模式. 图 4(c) 为 H

的分波声子态密度比较, 由于 H 原子质量最轻, 硼氢化物中 H 分波声子态密度在高频区域存在显著的峰. 这些高频峰主要来源于 [BH₄]⁻ 基团内部 B—H 键的伸缩振动和 H—B—H 键的弯曲振动. 与 ⁷LiH 相比, 硼氢化物中 H 的分波声子态密度分布范围更广, 由于分散在更宽的频率区间, 其态密度要绝对值低于 ⁷LiH 中的 H.

4.4 热中子散射律、Debye-Waller 积分和 T_{eff}

LiBH₄ 中 Li, B 和 H 的 $S(\alpha, \beta)$ 随 β 的变化如图 5 所示, 图中每条曲线表示 1 个 α 值下 $S(\alpha, \beta)$ 随 β 的变化, 可以看到, 在 α 很小时, $S(\alpha, \beta)$ 随 β 的变化明显, 曲线上出现了几个峰值, 证实了 LiBH₄ 内的振动运动. 随 α 增大, $S(\alpha, \beta)$ 分布变宽, 曲线振荡减弱, 与之对应的是 β 的范围增大, 这说明在动量转移较大时, β 的取值范围要尽可能大一些. 由图 5(a)—(c) 的对比可以发现, 随着原子质量的增加, $S(\alpha, \beta)$ 振荡特性减弱, 这是因为原子质量增大, 散射中的最大能量损失减小. NaBH₄ 和 KBH₄ 中各元素的 $S(\alpha, \beta)$ 随 β 的变化与 LiBH₄ 中各元素的情况类似, 如图 A4 和图 A5 所示.

为对比截面差异, 给出了 LiBH₄, NaBH₄ 以及 KBH₄ 在 300 K 下的热散射截面, 同时计算了 ⁷LiH 在 300 K 时的热散射截面, 该截面与 ENDF/B-VIII.1 中的数据符合较好, 具体见附录图 A2. 非相干非弹性散射与自由气体模型比较如图 6 所示, 自由气体模型是最简化粗糙的热散射模型, 由图 6 可以看出, 由于忽略了晶格束缚效应, 采用自由气体模型时, 在热能区会高估截面. Na 和 K 的对比结果同样如此, 具体见附录图 A3. 由图 6(a) 可以

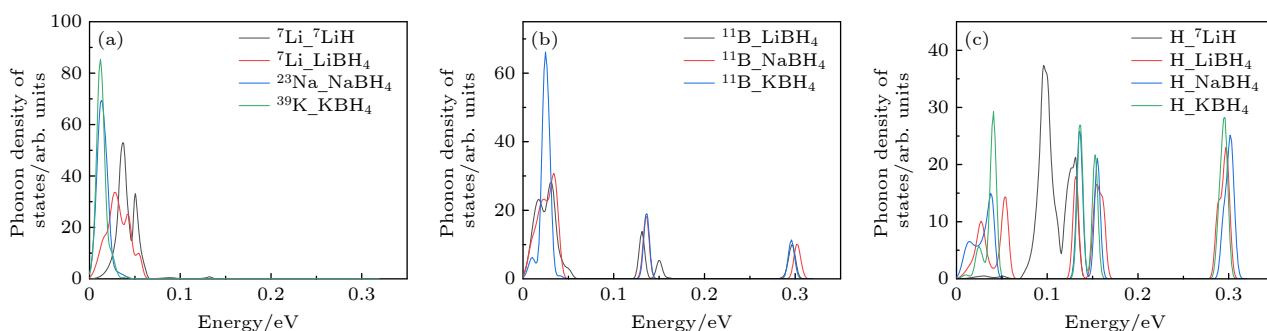


图 4 计算的声子态密度的比较 (a) 阳离子 X 的分波声子态密度; (b) B 的分波声子态密度; (c) H 的分波声子态密度

Fig. 4. Comparison of the calculated phonon density of states: (a) Partial phonon density of states of cation X; (b) partial phonon density of states of B; (c) partial phonon density of states of H.

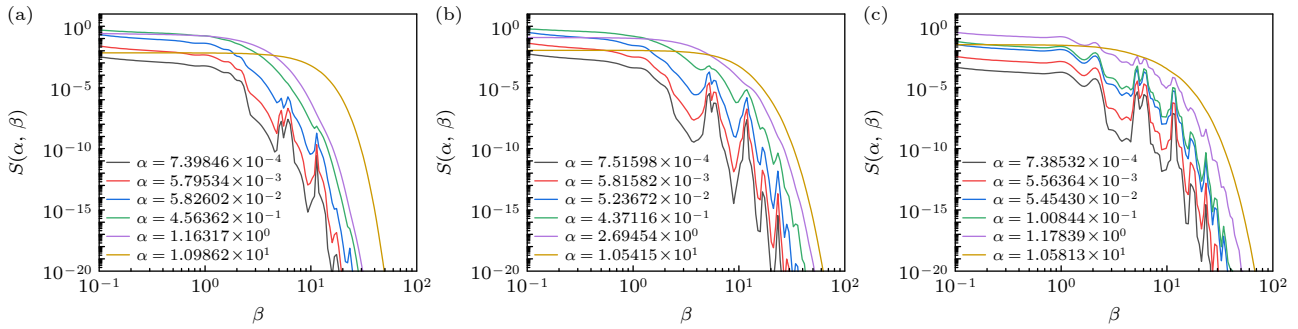


图 5 (a) LiBH₄ 中 Li 的 $S(\alpha, \beta)$; (b) LiBH₄ 中 B 的 $S(\alpha, \beta)$; (c) LiBH₄ 中 H 的 $S(\alpha, \beta)$

Fig. 5. (a) $S(\alpha, \beta)$ of Li in LiBH₄; (b) $S(\alpha, \beta)$ of B in LiBH₄; (c) $S(\alpha, \beta)$ of H in LiBH₄.

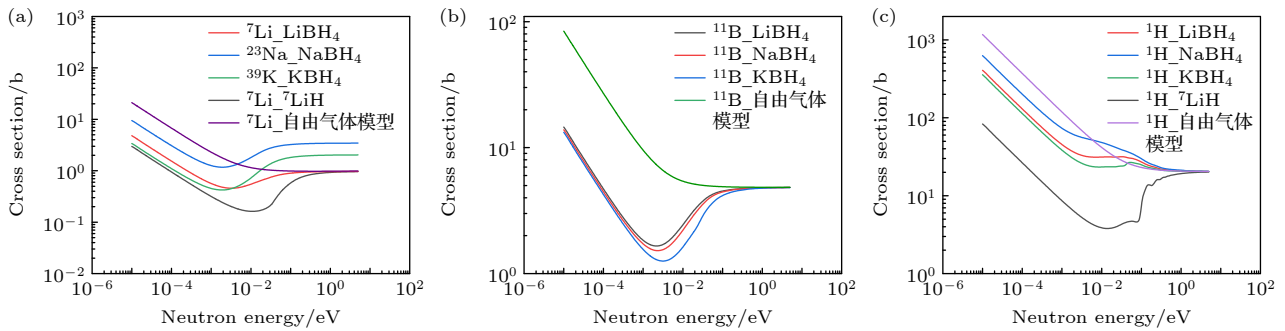


图 6 300 K 温度下不同材料中对应核素的非相干非弹性散射截面比较及与自由气体模型比较 (a) 阳离子 X 的非相干非弹性散射截面; (b) B 的非相干非弹性散射截面; (c) H 的非相干非弹性散射截面

Fig. 6. Comparison of incoherent inelastic scattering cross sections for the corresponding nuclei in different materials at 300 K, along with results from the free-gas model: (a) Incoherent inelastic scattering cross section of cation X; (b) incoherent inelastic scattering cross section of B; (c) incoherent inelastic scattering cross section of H.

看出, 在相同温度下, 硼氢化物中阳离子 X 的非弹性散射截面均大于 ${}^7\text{LiH}$ 中的 Li, 其中 Na 的非弹性散射截面最大, 由图 6(b) 可以看出, 在硼氢化物中, LiBH₄ 中 B 的非弹性散射截面最大, 由图 6(c) 可以看出, NaBH₄ 中 H 的非弹性散射截面最大, 且硼氢化物中 H 的截面相较于 ${}^7\text{LiH}$ 中的 H, 高出 4—7 倍. 相干弹性散射的计算结果如图 7 所示, 可以看出, 相干弹性散射截面由材料中的原子排布 (晶体结构) 决定. 非相干弹性散射的计算结果如图 8 所示, 从图 8(a) 可以看出, 在 0.5 eV 以下, Na 的非相干弹性散射截面最大, 0.5 eV 以上 ${}^7\text{LiH}$ 中 Li 的非相干弹性散射截面最大. 由图 8(b) 可以看出, 与非弹性散射相反, 此时 B 的非相干弹性散射截面为 LiBH₄ 中的 B 最小. 在图 8(c) 中, ${}^7\text{LiH}$ 中 H 的截面最大, NaBH₄ 中 H 的截面最小.

当中子入射能量超出了 $S(\alpha, \beta)$ 范围后, 需要引入短时间碰撞近似 (SCT), 热中子的非弹性散射由 T_{eff} 决定, 由 (13) 式可以得到, 非相干弹性散射截面由 Debye-Waller 积分 $\gamma(0)$ 决定. 表 3 给出各

材料中各核素的 Debye-Waller 积分和 T_{eff} 数值, 从表 3 可以看出有效温度要略高于实际温度.

表 3 Debye Waller 积分和 T_{eff}
Table 3. Debye Waller integral and T_{eff} parameters.

材料	核素	德拜积分/ eV^{-1}	有效温度 T_{eff}/K
LiBH ₄	${}^7\text{Li}$	33.92	342.77
	${}^{11}\text{B}$	31.96	533.77
	${}^1\text{H}$	45.63	968.26
NaBH ₄	${}^{23}\text{Na}$	39.77	309.51
	${}^{11}\text{B}$	27.47	531.61
	${}^1\text{H}$	117.47	964.06
KBH ₄	${}^{39}\text{K}$	23.41	308.03
	${}^{11}\text{B}$	17.84	527.18
	${}^1\text{H}$	31.40	956.06

4.5 简化聚变源模型计算

采用简化的聚变源模型 [31], 评估了制作的硼氢化物的热散射数据对 neutron 屏蔽效应的影响, 模型示于图 9, 模型由内层的贫化铀球壳和外层的屏蔽

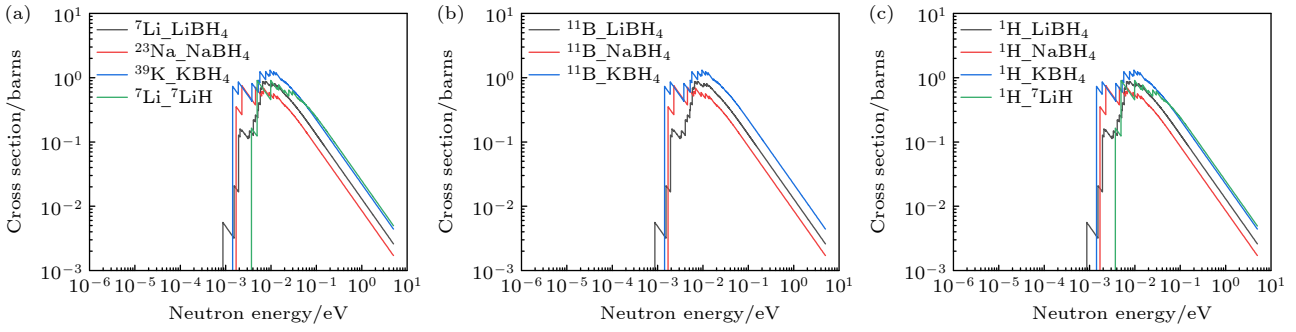


图 7 300 K 温度下不同材料中对应核素的相干弹性散射截面比较 (a) 阳离子的相干弹性散射截面; (b) B 的相干弹性散射截面; (c) H 的相干弹性散射截面

Fig. 7. Comparison of the coherent elastic scattering cross sections of corresponding nuclides in different materials at 300 K: (a) Coherent elastic scattering cross section of cations; (b) coherent elastic scattering cross section of B; (c) coherent elastic scattering cross section of H.

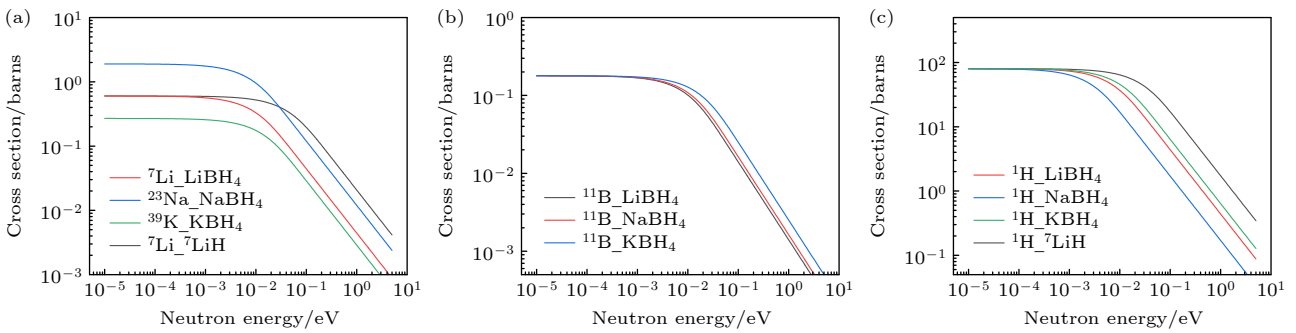


图 8 300 K 温度下不同材料中对应核素的非相干弹性散射截面比较 (a) 阳离子的非相干弹性散射截面; (b) B 的非相干弹性散射截面; (c) H 的非相干弹性散射截面

Fig. 8. Comparison of the incoherent elastic scattering cross sections of corresponding nuclides in different materials at 300 K: (a) Incoherent elastic scattering cross section of cations; (b) incoherent elastic scattering cross section of B; (c) incoherent elastic scattering cross section of H.

材料球壳组成, 内层贫化铀球壳内径为 4.0 cm, 外径为 13.1 cm, 密度为 18.8 g/cm^3 . 外层为硼氢化物材料 (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4), 其几何尺寸参照原实验中的 LiH 层设定, 外径延伸至 30.0 cm, 其中, LiBH_4 的密度为 0.67 g/cm^3 [24], NaBH_4 和 KBH_4 的密度分别为 1.074 g/cm^3 和 1.178 g/cm^3 [26]. 中子源选取各向同性的 D-D 中子源置于球体中心, 能量为 2.45 MeV. 利用 OpenMC 程序, 分别基于三种截面库统计了泄漏中子能谱: 1) 自由气体模型 (FGM); 2) 不包含相干弹性散射的 $S(\alpha, \beta)$ 数据 (NJOY); 3) 使用 NJOY 结合 NCrystal 制作的完整 $S(\alpha, \beta)$ (NJOY+NCrystal). LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 的泄漏中子能谱结果如图 10 所示, 首先, 在 1 eV 以上的能区, 三种模型的计算结果符合较好, 这是因为在高于化学键束缚能的能量范围内, 靶核可视为自由气体, 晶格束缚效应对中子运输的影响可忽略不计. 在 1 eV 以下的热能区, 不同模型之

间存在差异, 由此可以看出, 由于自由气体模型忽略了氢原子在硼氢化物晶格束缚效应及晶格振动能级, 导致其对中子的慢化能力描述不准确, 这表明在针对硼氢化物的中子屏蔽设计中, 需要引入正确的热散射截面数据, 以减小计算偏差; 而不考虑

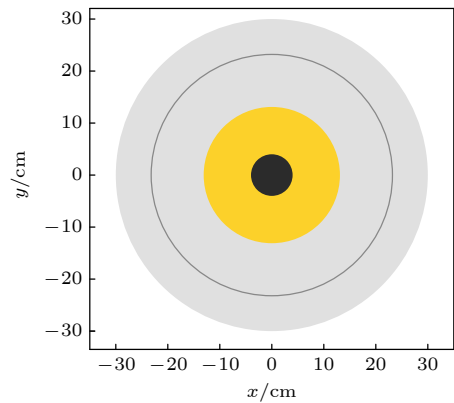


图 9 简化聚变源模型示意图

Fig. 9. Schematic diagram of the simplified fusion source model.

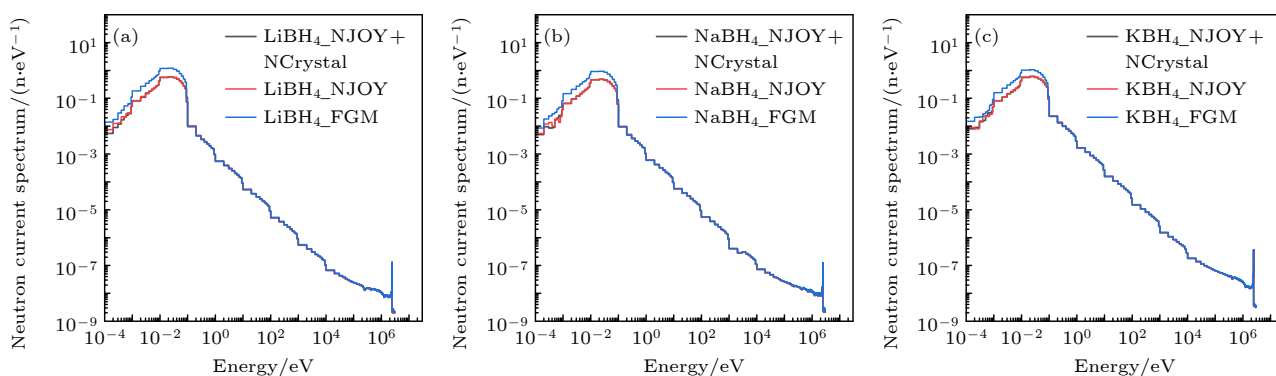


图 10 三种硼氢化物在不同散射模型下的泄漏中子能谱对比 (a) LiBH_4 ; (b) NaBH_4 ; (c) KBH_4

Fig. 10. Comparison of neutron leakage energy spectra of three borohydrides under different scattering models: (a) LiBH_4 ; (b) NaBH_4 ; (c) KBH_4 .

相干弹性散射的热散射模型与完整的热散射模型的相对偏差较小, 表 1 表明, 氢元素的非相干散射截面 (80 b) 大于其相干散射截面 (1.76 b) 以及其他核素的相干截面, 因此较大的非相干散射截面主导了中子的散射行为, 相干弹性散射的影响较小.

5 结 论

本文基于密度泛函第一性原理计算了硼氢化物 XBH_4 ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 电子结构性质、热力学性质、声子态密度, 并采用热中子散射理论制作分析了 LiBH_4 , NaBH_4 和 KBH_4 在热中子能区的散射截面, 填补了硼氢化物在热能区数据的缺失. 计算的晶格参数与实验值吻合, 验证了模拟方法的可靠性. 通过将热散射截面与传统慢化剂 ^7LiH 进行分析比较发现, 阳离子 ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 不同对硼氢化物的热中子散射行为具有显著影响. 具体而言: 硼氢化物中的阳离子 X 的非弹性散射截面均大于 ^7LiH 中的 Li , 其中 Na 的非弹性散射截面最大, 并且硼氢化物中的 H 的非弹性散射截面相较于 ^7LiH 中的 H 高出 4—7 倍. 基于简化聚变源模型的计算表明, 晶格束缚效应对硼氢化物的中子屏蔽性能评估具有关键影响. 使用自由气体模型 (FGM) 会导致其对中子的慢化能力描述不准确, 证实了在硼氢化物屏蔽设计中引入正确的热散射律 (TSL) 数据的必要性, 同时, 氢元素较大的非相干束缚截面在散射过程中占据主导地位, 相干弹性散射的贡献较小.

由于硼氢化物 (XBH_4 , $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 的“元

素协同”(如硼吸收截面高、氢的慢化能力好) 效应, 硼氢化物是很好的中子屏蔽材料, 同时考虑到 ^6Li 和 ^{10}B 的热中子吸收截面较高, LiBH_4 尤其适合作为中子屏蔽材料, 因而具有良好的应用前景, 本工作计算的热散射数据, 可以为其屏蔽和慢化性能评估提供参考.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行 <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00219> 中访问获取.

附录 A

将计算的 ^7LiH 的分波声子态密度与 ENDF 中制作 ^7LiH 热散射数据使用的声子态密度进行比较, 如图 A1 所示. 在声子态密度中, 较低的分支为声子项, 较高的分支为光子项, 低频的声学支主要是体系的整体运动, 光学支是原子间的相互运动, 因此可以看出 ^7LiH 中声学支和光学支分隔明显, 声学支部分主要由 H 贡献, 光学支部分主要由 H 贡献, 并且, 计算所得的声子态密度与 ENDF 使用的相差不大.

为了验证 ^7LiH 结果的正确性, 分别将 293.6 K 温度下 ^7LiH 中 ^7Li 和 ^1H 与 ENDF 中的结果进行了对比, 如图 A2 所示. 其中 Li 的非相干非弹性散射截面、非相干弹性散射截面和相干弹性散射截面与 ENDF 中的数据符合得很好, H 的非相干弹性散射截面和相干弹性散射同样符合得很好, 非相干非弹性散射截面在 0.1—0.01 eV 的能量区间内与 ENDF 稍有差异. 总体来说, 本文的计算是正确的.

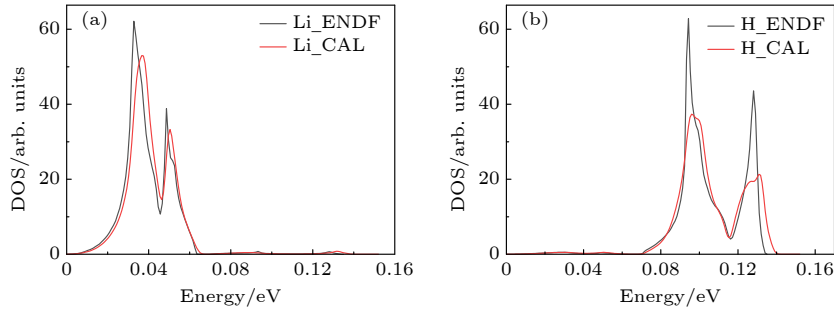


图 A1 计算的声子态密度与 ENDF 使用的声子态密度的比较 (a) ${}^7\text{LiH}$ 中 Li 的分波声子态密度; (b) ${}^7\text{LiH}$ 中 H 的分波声子态密度
Fig. A1. Comparison of the calculated phonon density of states with that used in ENDF: (a) Phonon spectrum of Li in ${}^7\text{LiH}$; (b) phonon spectrum of H in ${}^7\text{LiH}$.

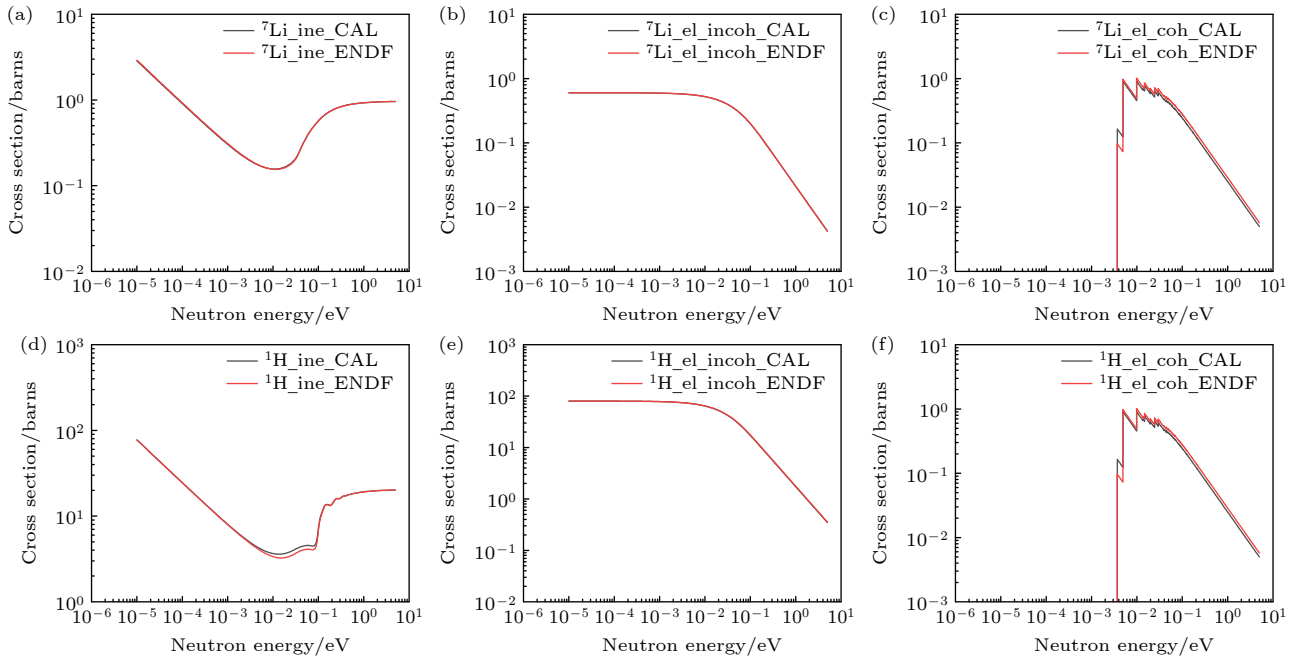


图 A2 293.6 K 温度下计算结果与 ENDF 的比较 (a) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^7\text{Li}$ 的非相干非弹性散射截面; (b) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^7\text{Li}$ 的非相干弹性散射截面; (c) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^7\text{Li}$ 的相干弹性散射截面; (d) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^1\text{H}$ 的非相干非弹性散射截面; (e) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^1\text{H}$ 的非相干弹性散射截面; (f) ${}^7\text{LiH}$ 中 ${}^1\text{H}$ 的相干弹性散射截面
Fig. A2. Comparison between the calculated results at 293.6 K and the ENDF evaluations: (a) Incoherent inelastic scattering cross section of ${}^7\text{Li}$ in ${}^7\text{LiH}$; (b) incoherent elastic scattering cross section of ${}^7\text{Li}$ in ${}^7\text{LiH}$; (c) coherent elastic scattering cross section of ${}^7\text{Li}$ in ${}^7\text{LiH}$; (d) incoherent inelastic scattering cross section of ${}^1\text{H}$ in ${}^7\text{LiH}$; (e) incoherent elastic scattering cross section of ${}^1\text{H}$ in ${}^7\text{LiH}$; (f) coherent elastic scattering cross section of ${}^1\text{H}$ in ${}^7\text{LiH}$.

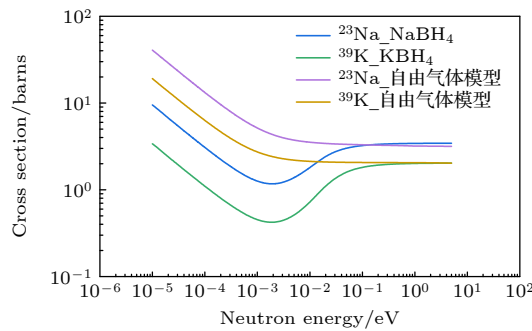


图 A3 NaBH_4 和 KBH_4 中 Na 和 K 的非弹性散射截面与自由气体模型比较

Fig. A3. Comparison of the incoherent inelastic scattering cross sections of Na in NaBH_4 and K in KBH_4 with those predicted by the free-gas model.

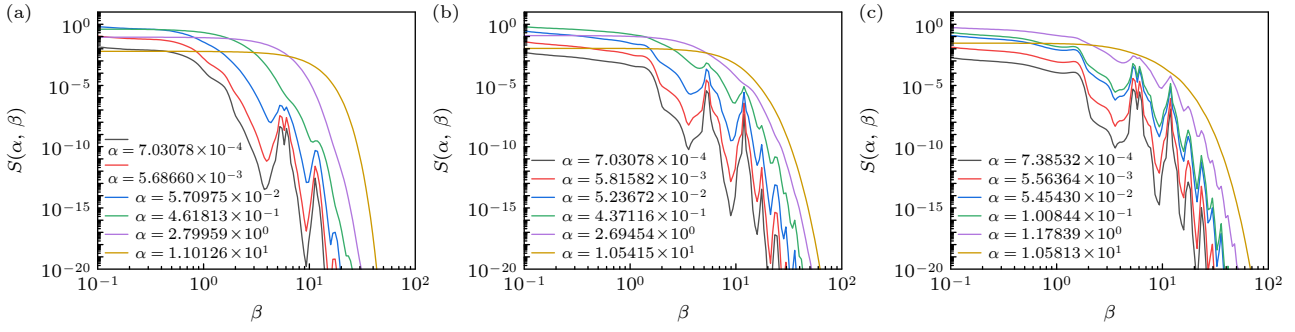


图 A4 (a) NaBH₄ 中 Na 的 $S(\alpha, \beta)$; (b) NaBH₄ 中 B 的 $S(\alpha, \beta)$; (c) NaBH₄ 中 H 的 $S(\alpha, \beta)$
 Fig. A4. (a) $S(\alpha, \beta)$ of Na in NaBH₄; (b) $S(\alpha, \beta)$ of B in NaBH₄; (c) $S(\alpha, \beta)$ of H in NaBH₄.

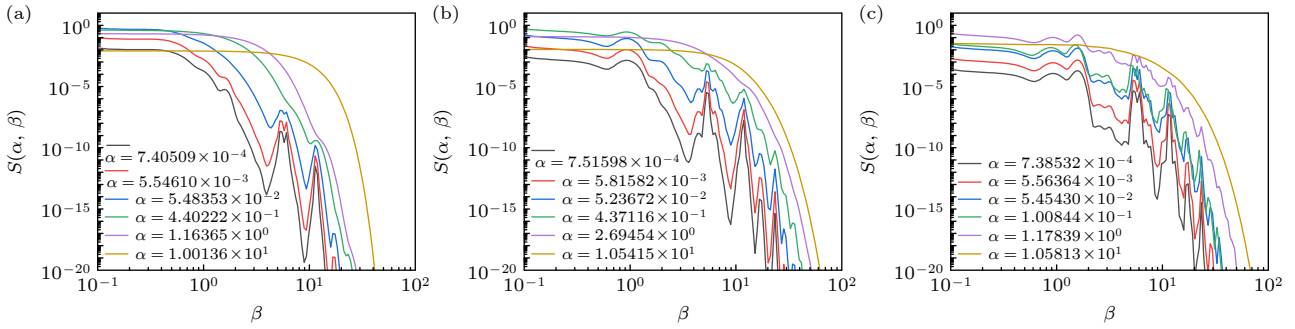


图 A5 (a) KBH₄ 中 K 的 $S(\alpha, \beta)$; (b) KBH₄ 中 B 的 $S(\alpha, \beta)$; (c) KBH₄ 中 H 的 $S(\alpha, \beta)$
 Fig. A5. (a) $S(\alpha, \beta)$ of K in KBH₄; (b) $S(\alpha, \beta)$ of B in KBH₄; (c) $S(\alpha, \beta)$ of H in KBH₄.

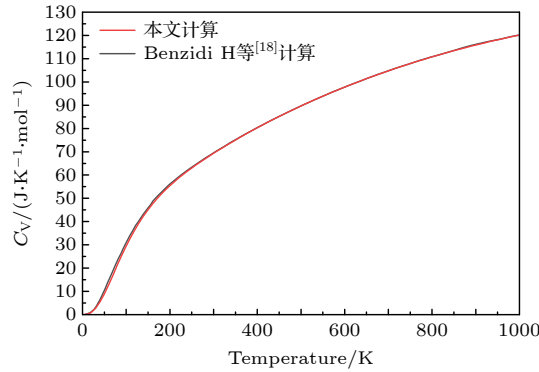


图 A6 本文计算的 LiBH₄ 的定容热容与参考文献的对比

Fig. A6. Comparison of the calculated constant volume heat capacity of LiBH₄ with the reference literature.

参考文献

- [1] Wormald J L, Hawari A I 2017 *Prog. Nucl. Energy* **101** 461
- [2] Crozier J, Hawari A 2023 *EPJ Web Conf.* **284** 17005
- [3] Chapman C W, Arbanas G, Brown J, Ramić K, Cheng Y Q, Lin J, Abernathy D L, Kolesnikov A I, Stone M B, Daemen L, Cuesta A R, Hu X X 2023 *EPJ Web Conf.* **284** 17004
- [4] El Barbari M, El Bardouni T, El Yaakoubi H, Boulaich Y, Lahdour M, Ziani H, Berriban I 2022 *Appl. Radiat. Isot.* **187** 110313
- [5] Romano P K, Nelson A G 2023 *EPJ Web Conf.* **284** 17011
- [6] Zheng L, Feng Z Y, Wang K 2021 *EPJ Web Conf.* **247** 09012
- [7] Filinchuk Y, Chernyshov D, Nevidomskyy A, Dmitriev V 2008 *Angew. Chem.* **120** 539
- [8] Nakano S, Fujihisa H, Yamawaki H, Kikegawa T 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3911
- [9] Urganji J, Torres F J, Palumbo M, Baricco M 2008 *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 3111
- [10] Kumar R S, Kim E, Cornelius A L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8452
- [11] Lotfalian M, Allaf M A, Mansouri M 2024 arXiv: 2406.03640 v1 [physics.atm-clus]
- [12] Macfarlane R E, Muir D W, Boicourt R M, Kahler A C, Conlin J L, Haack W 2017 *The NJOY Nuclear Data Processing System* (Version 2016) (Los Alamos: Los Alamos National Lab) pp654–721
- [13] Ramić K, Damian J I M, Kittelmann T, Di Julio D D, Campi D, Bernasconi M, Gorini G, Santoro V 2022 *Nucl. Instrum.*

Methods Phys. Res. A **1027** 166227

- [14] Hawari A 2014 *Nucl. Data Sheets* **118** 172
- [15] Zhang Z C, Hu J F, Chen J G, Cai X Z 2023 *Nucl. Tech.* **46** 070605 (in Chinese) [张志成, 胡继峰, 陈金根, 蔡翔舟 2023 核技术 **46** 070605]
- [16] Wang L P, Jiang X B, Wu H C, Fan H Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 202801 (in Chinese) [王立鹏, 江新标, 吴宏春, 樊慧庆 2018 物理学报 **67** 202801]
- [17] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 97
- [18] Benzidi H, Garara M, Lakhal M, Abdalaoui M, Benyoussef A, Louilidi M, Hamedoun M, Mounkachi O 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 6625
- [19] Marizy A, Geneste G, Garbarino G, Loubeyre P 2021 *RSC Adv.* **11** 25274
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Togo A, Chaput L, Tadano T, Tanaka I 2023 *J. Phys.: Condens. Matter* **35** 353001
- [22] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [23] Mughabghab S F 2006 *Atlas of Neutron Resonances: Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Z = 1–100* (Fifth Edition) (Amsterdam: Elsevier) pp154–249
- [24] Soulié J P, Renaudin G, Černý R, Yvon K 2002 *J. Alloys Compd.* **346** 200
- [25] Kumar R S, Cornelius A L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261903
- [26] Abrahams S C, Kalnajs J 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 434
- [27] Tomaszewski P E 1992 *Phase Transit.* **38** 127
- [28] Miwa K, Ohba N, Towata S, Nakamori Y, Orimo S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245120
- [29] Araújo C M, Ahuja R, Talyzin A V, Sundqvist B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054125
- [30] Wu D H, Wang H C, Shao L, Wei L T, Tang B Y 2015 *Chem. Phys. Lett.* **620** 88
- [31] Wang X H, Zheng P, Liu R, Yang X F, Yang J 2011 *Nucl. Tech.* **34** 750 (in Chinese) [王新华, 郑普, 刘荣, 杨小飞, 阳剑 2011 核技术 **34** 750]

SPECIAL TOPIC—Thematic data in nuclear physics: Experimental, theoretical and applied research

Investigation of thermal neutron scattering mechanisms in borohydrides*

REN Wenzhao¹⁾ SONG Hongzhou^{2)†} YE Tao^{2)‡}

GUO Hairui²⁾ YING Yangjun²⁾

1) (*Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China*)

2) (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

(Received 23 September 2025; revised manuscript received 24 November 2025)

Abstract

Borohydrides (XBH_4 , $X = \text{Li, Na, K}$) exhibit an “elemental synergy” effect, characterized by the high neutron absorption cross-section of boron and the excellent moderation capability of hydrogen, making them promising candidates for neutron shielding materials. However, the current lack of experimental and evaluated thermal scattering data for borohydrides in international nuclear data libraries hinders the accurate assessment of their shielding and moderation performance. In this study, material properties including lattice parameters, electronic structures, and phonon densities of states are calculated based on first-principles density functional theory. Subsequently, the corresponding $S(\alpha, \beta)$ data and thermal neutron scattering cross-sections are developed. The simulated lattice parameters show good agreement with the experimental data. By comparing the electronic structures and phonon densities of states of XBH_4 , the coherent elastic, incoherent elastic, and inelastic scattering cross-sections for the cations X , B , and H are obtained. The results indicate that the thermal neutron cross-sections of the constituent nuclides in XBH_4 exhibit significant differences depending on the cation X . To evaluate the impact of thermal scattering data on neutron shielding effects, a simplified fusion source model is employed using the OpenMC code to compare the leaked neutron energy spectra under different physical models. The results demonstrate that the Free Gas Model (FGM) provides an inaccurate description of neutron moderation due to its neglect of lattice binding effects. Furthermore, owing to the large incoherent scattering cross-section of hydrogen, the coherent elastic scattering cross-sections of the various nuclides have a negligible impact on the neutron energy spectrum. This research fills the gap in thermal neutron cross-section data for borohydrides and lays a foundation for further investigations into their application as neutron shielding materials. The datasets presented in this paper are openly available at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00219>.

Keywords: borohydrides, first-principles calculations, phonon spectrum, thermal neutron scattering cross section

DOI: [10.7498/aps.75.20251314](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251314)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251314](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251314)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12135019, 11705009) and the Presidential Foundation of the China Academy of Engineering Physics (Grant No. YZJJZQ2023022).

† Corresponding author. E-mail: song_hongzhou@iapcm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ye_tao@iapcm.ac.cn