

К 40-ЛЕТИЮ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Времяпролетная нейтронная дифрактометрия

В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров

Времяпролетная нейтронная дифрактометрия, в которой сканирование по длине волны осуществляется измерением времени пролета нейтронов в дифрактометре, является развивающимся эффективным методом современной нейтронографии и имеет большие перспективы в связи с созданием новых высокопоточных источников нейтронов как импульсных, так и с непрерывным потоком. Рассмотрены специфические возможности времяпролетной дифрактометрии для структурных исследований. Особое внимание уделено направлениям, сформировавшимся в последнее время: корреляционной нейтронной дифрактометрии, исследованиям кинетических процессов, применениям внешних электрических и магнитных полей, а также высоких давлений.

PACS number: 61.12.Gz

Содержание

1. Введение (955).
2. Современные источники нейтронов (957).
 - 2.1. Источники с непрерывным потоком.
 - 2.2. Импульсные источники.
 - 2.3. Сравнение источников.
3. Особенности времяпролетной дифрактометрии (961).
 - 3.1. Времяпролетные дифрактометры.
 - 3.2. Определение структурных факторов.
 - 3.3. Учет поправок при переходе к структурному фактору.
 - 3.4. Разрешение времяпролетного дифрактометра.
4. Нейтронная фурье-дифрактометрия (967).
 - 4.1. Прерыватель Фурье и обратный метод времени пролета.
 - 4.2. Нейтронный фурье-дифрактометр высокого разрешения.
5. Исследования монокристаллов на времяпролетных дифрактометрах (972).
 - 5.1. Структурный анализ на времяпролетном дифрактометре.
 - 5.2. Непрерывное сканирование обратного пространства.
6. Структурные исследования поликристаллических веществ на времяпролетных дифрактометрах (974).
 - 6.1. Метод Ритвельда.
 - 6.2. Примеры структурных исследований.
 - 6.3. Эксперименты с микрообразцами при высоких давлениях.
7. Исследования необратимых переходных процессов в кристаллах (976).
 - 7.1. Времяпролетный дифрактометр для исследований переходных процессов.
 - 7.2. Примеры исследований.
 - 7.3. Предельные возможности для РТ-экспериментов на импульсном источнике нейтронов.

8. Исследования переходных процессов во внешних полях (979).

- 8.1. Изучение "медленных" обратимых переходных процессов под действием электрического поля.
- 8.2. Изучение "быстрых" и "очень быстрых" обратимых переходных процессов.

9. Внутренние механические напряжения (982).

10. Заключение (983).

Список литературы (984).

1. Введение

Для понимания на микроскопическом уровне свойств вещества в конденсированном состоянии необходимо в первую очередь ответить на вопрос, как организованы элементы, составляющие твердые тела и жидкости. Ответ на этот вопрос заключается в определении атомно-молекулярной структуры, для чего используют дифракцию волн, длина которых сравнима с межатомными расстояниями. Наиболее широко применяется рентгеновская дифрактометрия, методика применения которой находится на высоком уровне развития и доступна многим исследовательским лабораториям. Бурное развитие в последние годы источников синхротронного излучения еще больше увеличило возможности этого метода.

В то же время в кристаллографии существуют задачи, решение которых методами рентгеноструктурного анализа связано с большими трудностями, а иногда и вообще невозможно на современном уровне техники эксперимента. В первую очередь к ним относятся определение положений легких атомов в окружении тяжелых, изучение распределения элементов с близкими атомными номерами, исследование процессов изотопного замещения и магнитных структур. Эти задачи не решаются и электронной дифрактометрией.

В таких (и ряде других) случаях весьма эффективными оказываются тепловые нейтроны [1–4], взаимодействие которых с веществом имеет другую, нежели в случае рентгеновских лучей и электронов, природу. Нейтроны

В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров. Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия
Тел. (095) 924-39-14
Факс (221) 65-085
E-mail: aksenov@nf.jinr.ru; bala@nf.jinr.ru

Статья поступила 29 мая 1996 г.

в веществе взаимодействуют как с ядрами, так и с электронами (спиновое взаимодействие) атомов. Амплитуда ядерного рассеяния определяется свойствами ядерных сил; она не спадает с увеличением переданного импульса, как амплитуда рассеяния рентгеновских лучей или электронов, что позволяет проводить измерения до больших его значений и, соответственно, более точно определять положение ядер. Кроме того, амплитуда рассеяния для нейтронов не зависит от атомного номера таким регулярным образом, как для рентгеновских лучей и электронов. Легкие элементы, например водород, имеют относительно большую амплитуду рассеяния, что позволяет нейтронам эффективнее "высвечивать" их в структуре. Наконец, нейтронная амплитуда может быть существенно разной (в том числе и разного знака) для изотопов одного элемента, что невозможно для фотонов и электронов. Это дает уникальную возможность изотопного контрастирования исследуемого образца, т.е. такого подбора изотопов, составляющих структуру кристалла, который позволяет выделить или, наоборот, нивелировать рассеяние от отдельных ее фрагментов.

Большим преимуществом нейтрона при изучении конденсированных сред является присущее ему взаимодействие с магнитными моментами атомов. Использование магнитного рассеяния нейтронов и особенно поляризованных пучков в настоящее время служит основным источником знаний о магнитных структурах.

Важно отметить, что взаимодействие тепловых нейтронов с веществом как ядерное, так и магнитное относительно слабо: нейтроны не нарушают структуру и не изменяют химические свойства вещества, как это происходит, например при фотоэмиссии, поэтому при вычислении сечения рассеяния достаточно ограничиться первым порядком теории возмущений. Слабое взаимодействие обуславливает и большую глубину проникновения нейтронов в образец (в отличие от рентгеновских лучей и электронов), что позволяет исследовать объемные структурные и динамические эффекты.

Перечисленные свойства дополняются тем, что длина волны тепловых и холодных нейтронов ($\lambda = 1 \div 10 \text{ \AA}$) и их энергия ($E_n = 1 \div 100 \text{ мэВ}$) соответствуют типичным межатомным расстояниям в твердых телах и жидкостях и характерным энергиям возбуждений. Таким образом, один и тот же источник нейтронов дает возможность исследовать и структуру, и динамику вещества.

Отмеченные особенности взаимодействия нейтронов с веществом послужили широкому распространению нейтронных методов и в первую очередь нейтронной дифрактометрии, использование которой сегодня обязательно при исследовании любого нового соединения. Вместе с тем следует заметить, что современные источники нейтронов — довольно дорогие устройства. Поэтому их используют в тех случаях, когда особые свойства нейтрона дают возможность получить информацию, недостижимую другими методами. Более того, перед тем, как выполнять нейтронный эксперимент, проводят аттестацию образца, т.е. измеряют его характеристики всеми другими доступными методами и прежде всего проводят структурный анализ на рентгеновских установках.

Дифракция нейтронов была продемонстрирована вскоре после открытия нейтрона: в 1936 г. появилось сразу три публикации на эту тему. Однако низкая интен-

сивность источников не позволяла использовать это явление на практике. В 1943 г. в Ок-Ридже (США) начал работать ядерный графитовый реактор с непрерывным потоком нейтронов, на котором Е. Воллан и К. Шалл с сотрудниками выполнили в 1947–1948 гг. первые структурные исследования, что послужило основой для развития структурной нейтронографии. В 1994 г. К. Шалл вместе с Б. Брокхаузом был удостоен Нобелевской премии по физике "за пионерский вклад в развитие методов рассеяния нейтронов для изучения вещества в конденсированном состоянии" в период с 1947-го по 1960 гг.

С самого начала нейтронная дифрактометрия развивалась по подобию рентгеновской, поскольку дифракционные законы являются общими. Однако со временем возникли и различия в принципах экспериментальных методов. В соответствии с уравнением Брэгга–Вульфа существуют две возможности получения отражений от определенной атомной плоскости: при постоянной длине волны с разверткой спектра по углу отражения (метод постоянной длины волны или монохроматического пучка) и при постоянном угле отражения с разверткой спектра по длине волны (метод постоянного угла или белого пучка).

В первом случае, который в основном реализуется на источниках нейтронов с непрерывным потоком, постановка эксперимента такая же, как в рентгеновской дифрактометрии [1, 2]. Во втором случае сравнительно небольшая величина скорости тепловых нейтронов дала возможность развить новый метод, в котором развертка по длине волны сведена к развертке по времени пролета нейтронов. Действительно, зная время пролета нейтроном определенного расстояния, можно определить его длину волны, используя соотношение де Бройля. Аналогом времяпролетной нейтронной дифрактометрии является использование в дифракционных экспериментах с рентгеновскими лучами или синхротронным излучением детекторов, чувствительных к энергии падающих γ -квантов. В нейтронной дифрактометрии метод времени пролета наиболее эффективно удается использовать на импульсных источниках нейтронов.

Метод времени пролета начал применяться в нейтронной спектроскопии с 1935 г., когда был сооружен первый механический прерыватель нейтронного потока [5]. Идея использования этого метода для исследования кристаллических структур была высказана, по-видимому, впервые П. Эгельстафом в докладе на Всемирном конгрессе кристаллографов в 1954 г. и затем в более подробном виде в [6]. Эта идея была развита в [7, 8]. Попытка ее реализации была предпринята в 1963 г. на реакторе мощностью 2 МВт в Сверке (Польша) [9], хотя было ясно, что для времяпролетной дифрактометрии наиболее адекватными являются импульсные источники нейтронов. Один из первых в мире таких источников для физических исследований — пульсирующий реактор ИБР был введен в действие в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне (Московская обл.) в 1960 г., и метод времени пролета использовался с самого начала его работы [10]. Эксперименты по времяпролетной дифрактометрии на реакторе ИБР были начаты в 1963 г. и, по существу, явились первыми реальными экспериментами в этой области, показавшими работоспособность метода [11–14].

Вскоре после первых экспериментов в Сверке и Дубне времяпролетная дифрактометрия начала быстро

распространяться в мире [15]. В 1964 г. времяпролетный дифрактометр был установлен на стационарном реакторе с прерывателем Ферми в Ризо, Дания [16]. Их начали использовать на импульсных источниках нейтронов на базе электронных ускорителей: в 1966 г. в США [17], в 1968 г. в Японии [18], в 1969 г. в Великобритании [19]. Дифрактометры на этих импульсных источниках так же, как и первый дифрактометр на пульсирующем реакторе ИБР, были значительным продвижением по сравнению с комбинацией стационарный реактор – прерыватель Ферми, однако они не могли конкурировать с более светосильными в то время классическими двухосными дифрактометрами на стационарных реакторах.

В то же время времяпролетная методика имела ряд очевидных достоинств, например, фиксированную геометрию рассеяния, поэтому шел поиск возможностей применения этого метода на стационарных реакторах без существенной потери в величине потока нейтронов. Этому условию мог удовлетворить предложенный в 1968 г. в США метод с использованием быстрого фурье-прерывателя [20]. Возникшие технические проблемы восстановления дифракционного спектра в методе с фурье-прерывателем были решены финскими физиками, разработавшими обратный метод времени пролета [21, 22] и реализовавшими его в макетном варианте на реакторе VTT в 1975 г. Первый фурье-дифрактометр для структурных исследований на стационарном реакторе был создан в 1984 г. в ПИЯФ РАН в Гатчине (Ленинградская обл.) [23]. Этот опыт был повторен в 1988 г. на реакторе GKSS в Геестхахте (ФРГ) [24]. Появление обратного метода времени пролета и фурье-дифрактометров ознаменовали собой новое направление в нейтронной дифрактометрии.

Ситуация с времяпролетной дифрактометрией кардинально изменилась после создания в 80-х годах сразу в нескольких лабораториях импульсных источников нейтронов второго поколения, интенсивность которых на 1–2 порядка выше интенсивности их предшественников. Можно говорить о втором рождении времяпролетной дифрактометрии в середине 80-х годов. За прошедшее десятилетие на всех новых источниках нейтронов построено по несколько времяпролетных дифрактометров, которые не только не уступают дифрактометрам на стационарных реакторах, но зачастую и превосходят их по целому ряду параметров.

Следующим этапом развития времяпролетной дифрактометрии стало создание в 1992 г. на высокопоточном пульсирующем реакторе ИБР-2 в Дубне фурье-дифрактометра высокого разрешения [25–27], который в настоящее время является одним из лучших в мире. Опыт использования этого первого на импульсном источнике фурье-дифрактометра показывает, что перед нейтронной дифрактометрией открываются новые возможности, особенно в связи с перспективами создания импульсных источников нейтронов с длинным импульсом.

Времяпролетная нейтронная дифрактометрия, пройдя определенные этапы развития, зарекомендовала себя весьма эффективным методом современной нейтронографии. Дальнейшее ее совершенствование связано с созданием высокопоточных источников нейтронов следующего поколения.

Настоящий обзор посвящен современному состоянию метода с учетом перспектив развития. Обзор ориентирован на исследователей из различных областей

естествознания: физиков, химиков, биологов, материаловедов, использующих или желающих использовать нейтроны для структурных исследований. Основное внимание уделяется методическим вопросам, не нашедшим достаточного освещения в существующих монографиях и обзорах. Для ознакомления с основами нейтронной дифрактометрии мы отсылаем читателя к монографиям [1–3].

2. Современные источники нейтронов

Для получения интенсивных пучков нейтронов используют ядерные реакции деления тяжелых ядер, а также фотонейтронные и испарения [28]. Реакция деления происходит в радиоактивных веществах, например ^{235}U , с выходом $2 \div 3$ нейтронов на акт деления и выделением $100 \div 200$ МэВ нейтрон $^{-1}$ энергии. Фотонейтронная реакция происходит при тормозном излучении быстрых электронов в тяжелой мишени, например вольфраме, с выходом одного нейтрона на 20 электронов с энергией 100 МэВ и выделением энергии 2000 МэВ нейтрон $^{-1}$. В реакции испарения в тяжелой мишени рождается 40 каскадных и испарительных ($> 85\%$) нейтронов на один релятивистский протон с энергией 1000 МэВ, и выделяется энергия около 50 МэВ нейтрон $^{-1}$. Таким образом, с точки зрения производства нейтронов и отвода тепла с мишени, наиболее выгодной является реакция испарения.

Однако исторически первыми интенсивными источниками нейтронов были ядерные реакторы, в которых непрерывный поток нейтронов генерировался в процессе самопроизвольного деления урана (стационарные реакторы). До сих пор они остаются основными интенсивными источниками нейтронов для физических исследований, хотя еще в 50-х годах было предложено использовать ускорители для этой цели [29]. Первый ядерный реактор был создан под руководством Э. Ферми в 1942 г. в Чикаго (США); интенсивные импульсные источники нейтронов на базе электронных ускорителей начали создаваться в Харуэле (Великобритания) в 50-е годы [30].

С точки зрения производства нейтронов нет каких-либо весомых преимуществ реакторов перед ускорителями, но разрыв в 10 лет и бурное развитие реакторной техники именно в то время определили путь развития базы для нейтронных исследований.

С начала 90-х годов число реакторов неуклонно уменьшается и в начале следующего столетия оно может достигнуть уровня 60-х годов. В то же время за последние 30 лет наблюдался большой прогресс в развитии ускорительной техники, которая имеет большие перспективы. Поэтому очевидно, что следующий этап в создании интенсивных источников нейтронов связан с использованием ускорителей, преимущественно протонных.

В то же время развитие реакторных источников сохраняет свою актуальность по ряду причин. Во-первых, протонные синхротроны с необходимыми параметрами являются достаточно сложными и дорогими машинами. Во-вторых, практическая реализация мишенных устройств высокой мощности сталкивается с типичными реакторными проблемами, такими, как отвод тепла и радиационная стойкость конструкции, определяемая плотностью потока быстрых нейтронов в зоне мишени.

И, наконец, в настоящее время имеется еще достаточно много работающих реакторов, имеющих перспективы развития.

2.1. Источники с непрерывным потоком

Наибольшее число стационарных реакторов было создано в период с 1955-го по 1960 г. Это были реакторы первого поколения, которые создавались для облучений и радиационных исследований. После 1960 г. началось создание реакторов второго поколения, которые уже предназначались как для радиационных исследований, так и для исследований на нейтронных пучках. Первый реактор с непрерывным потоком третьего поколения, т.е. реактор, предназначенный только для пучковых исследований, был создан в 1965 г. в Брукхейвене, через 5 лет после создания пульсирующего реактора ИБР в Дубне, который с самого начала предназначался только для пучковых исследований. Примерно до 1960 г. увеличение потока нейтронов происходило в той же степени, что и увеличение мощности реакторов, затем дальнейшее увеличение потока нейтронов стало опережать увеличение мощности реакторов [31]. Это опережение особенно сильно проявилось в начале 70-х годов, когда стали эффективно использоваться реакторы третьего поколения, такие как HFR в Институте Лауэ – Ланжевена (ИЛЛ) (Гренобль, Франция), ORPHEE в Лаборатории Леона – Бриллоэна (Сакле, Франция), ИР-8 в Российском научном центре "Курчатовский институт" — РНЦ КИ (Москва, Россия), ИБР-2 ОИЯИ (Дубна, Россия) и др.

В настоящее время в мире работает около 50 исследовательских реакторов, на которых проводятся пучковые исследования. При этом большинство из них — это реакторы, проработавшие более 30 лет, что близко к естественному времени жизни реактора, т.е. большинство реакторов нуждаются в модернизации или замене на новые.

В конечном счете эффективность работы исследовательского реактора определяется работой экспериментальных установок. В таблице 1 приведены примеры стационарных реакторов третьего поколения и частично второго, наиболее эффективно используемых для пучковых исследований. (Более полная таблица работающих исследовательских реакторов имеется в [31].) Экспериментальные установки разделены согласно общепринятой классификации на пять типов: дифрактометры для упругого брэгговского и упругого диффузного рассеяния, спектрометры для малоуглового рассеяния, рефлектометры, спектрометры для неупругого рассеяния и другие приборы. Последние включают в себя все, что не входит в предыдущие четыре категории. Установки для облучений и активационного анализа здесь не рассматриваются.

Как видно из табл. 1, наиболее эффективными по всем показателям являются реактор HFR среди реакторов высокой мощности и реактор ORPHEE — среди реакторов средней мощности. Реактор HFR имеет наибольший абсолютный и удельный (приведенный к мощности) поток нейтронов и наиболее развитую инфраструктуру для проведения экспериментов. Реактор ORPHEE так же, как и реактор ИР-8, является, по-видимому, оптимальным для реакторов средней мощности.

Кроме технических характеристик, весьма существенным показателем является стоимость. Стоимость реактора в значительной мере определяется его средней мощностью, поэтому условной характеристикой, определяющей стоимость производимого нейтрона, можно считать отношение средней мощности к плотности потока. Чем больше на реакторе число экспериментальных установок, тем выше эффективность его использования, тем дешевле один произведенный нейтрон. Из таблицы 1 видно, что по этому параметру из всех реакторов выделяются реакторы HFR и ORPHEE.

Таблица 1. Высокопоточные источники нейтронов с непрерывным потоком и используемые приборы для экспериментов по рассеянию

Страна	Город	Реактор	Год создания	Мощность, МВт	Поток $\times 10^{14}$, $n \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	Нейтронные каналы	Замедлители (X — холодный, Г — горячий)	Приборы для рассеяния нейтронов *					
								Д	М	Р	Н	П	Всего
Венгрия	Будапешт	WWR	1992	10	1	8	—	2	1	1	3	3	10
Германия	Юлих	FRJ-2	1962/72	23	2	8	X	4	3	1	7	3	18
Германия	Берлин	BER-II	1973/91	10	1	9	X	6	1	1	5	1	14
Дания	Рисо	DR-3	1960	10	1,5	4	X	1	1	0	5	0	7
Индия	Бомбей	Dhruva	1985	100	2	13	X	3	1	0	8	1	13
Канада	Чок-Ривер	NRU	1957	125	3	6	X	3	1	0	2	0	6
Нидерланды	Петтен	HFR	1961/70	45	1	12	—	3	1	0	2	1	7
Россия	Гатчина	ВВР-М	1959	16	1	14	—	3	2	0	1	6	12
Россия	Москва	ИР-8	1981	8	1	12	X	2	0	0	3	5	10
Россия	Екатеринбург	ИБВ-2М	1966/83	15	2	6	—	4	1	0	1	0	6
Россия	Гатчина	ПИК	1998 (план)	100	45	до 50	2X, 2Г	—	—	—	—	—	до 50
США	Брукхевен	HFBR	1965	60	9	9	X	3	3	1	6	2	15
США	Ок-Ридж	HFIR	1966	100	30	4	—	4	1	0	5	0	10
США	Миссури	MURR	1966	10	1,2	6	—	3	2	1	2	6	14
США	Гайтесбург	NBSR	1969	20	4	5	X	2	0	0	6	1	9
Франция	Гренобль	HFR-ILL	1971/95	58	15	26	2X, 1Г	11	2	0	10	2	25
Франция	Сакле	ORPHEE	1980	14	2,5	20	2X, 1Г	10	4	1	7	0	22
Швейцария	Виллиген	SINQ	1996	1	1	19	1X, 1Г	3	1	2	3	3	12
Швеция	Студсвик	R-2	1960	50	4	8	X	6	0	0	2	0	8
Япония	Ибараки	JRR-3M	1990	20	2	26	X	4	1	0	10	5	20

* Д — дифрактометры для упругого брэгговского и упругого диффузного рассеяния, М — спектрометры для малоуглового рассеяния, Р — рефлектометры, Н — спектрометры для неупругого рассеяния, П — другие приборы

В целом, несмотря на весьма развившиеся в последние годы средства повышения эффективности использования реакторов: новые типы замедлителей, формирование пучков с помощью нейтронных волноводов, новые детекторные системы, число современных реакторов для физических исследований в мире явно недостаточно, поэтому во многих странах разрабатываются новые проекты [31].

Ядерные реакторы имеют ограничения для дальнейшего развития по получению более высоких выведенных потоков нейтронов, обусловленные технологическими причинами, связанными главным образом с отводом тепла [28]. В этом смысле реакторы типа HFR или строящийся ПИК достигают предела потока выведенных тепловых нейтронов для стационарных реакторов $4 \div 5 \times 10^{15}$ н см⁻² с⁻¹.

С целью достижения более высоких потоков в начале 60-х годов были предложены проекты источников на базе протонных ускорителей (испарительные источники) с непрерывным потоком нейтронов. При этом протонный пучок может быть как непрерывным, так и импульсным, но импульс имеет высокочастотную микроструктуру, которая несущественна для нейтронов, прошедших через замедлитель. Такого типа канадский проект ING [32] предполагал поток с поверхности замедлителя 10^{16} н см⁻² с⁻¹. В 1968 г. этот проект был закрыт из-за отсутствия соответствующего ускорителя.

В 1987 г. стационарный испарительный источник начал создаваться в Швейцарии, где было принято решение переделать изохронный циклотрон института Пауля–Шерера (Виллиген) с целью получения тока протонов 1,5 мА при энергии 600 МэВ. Источник нейтронов SINQ проектировался по подобию современных реакторов [33]. SINQ начнет работать в конце 1996 г. и будет иметь поток нейтронов 10^{14} н см⁻² с⁻¹, что соответствует большинству современных стационарных реакторов (см. табл. 1).

2.2. Импульсные источники

История импульсных источников нейтронов берет свое начало с 1945 г. со времен Манхэттенского проекта, в рамках которого в Лос-Аламосе был создан импульсный ядерный реактор самогасящего действия, или аperiodический импульсный реактор [34]. Таких реакторов в настоящее время в мире довольно много, но для физических исследований на выведенных пучках они практически не используются.

В 1955 г. в г. Обнинске в Физико-энергетическом институте начала обсуждаться идея принципиально нового импульсного реактора периодического действия — пульсирующего реактора [35, 36]. Эта идея была вызвана необходимостью использования прерывателей пучка на стационарных реакторах для формирования импульсного потока нейтронов при проведении экспериментов по ядерной физике. Эффективность использования стационарного реактора, которая и без того не высока, при этом уменьшалась еще сильнее.

Пульсирующий реактор ИБР начал сооружаться в Дубне в 1957 г., через год после образования ОИЯИ, под руководством Д.И. Блохинцева и был введен в эксплуатацию в 1960 г. Это был первый в мире реактор, в котором импульсы генерировались периодически с частотой 5 и 50 Гц за счет вращения части активной зоны [10, 37]. При средней мощности реактора всего

1 кВт поток нейтронов был выше, чем на стационарных реакторах с прерывателем мощностью 10 МВт.

Успешная работа реактора ИБР и его модификаций стимулировала дальнейшее развитие этого направления. В середине 60-х годов появилось несколько новых проектов. Первым было сообщение о пульсирующем реакторе SORA с подвижным отражателем и средней мощностью 1 МВт [38]. Реактор планировалось построить в исследовательском центре Евроатом в Испре (Италия). Мощный импульсный реактор периодического действия со средней мощностью до 30 МВт планировалось построить в Брукхейвенской национальной лаборатории (США) [39]. В 1964 г. в Дубне началась работа над проектом нового реактора ИБР-2. Принципиальным отличием ИБР-2 от серии первых реакторов ИБР стала модуляция реактивности подвижным отражателем, а также охлаждение активной зоны жидким натрием [34, 40]. Из всех предложений новых высокопоточных пульсирующих реакторов был реализован только проект реактора ИБР-2, что стало возможным благодаря опыту работ с такими системами в Дубне и Обнинске, а также активному участию Министерства среднего машиностроения СССР (теперь Министерство РФ по атомной энергии).

Пульсирующий реактор ИБР-2, принятый в эксплуатацию в 1984 г., в настоящее время имеет самый высокий в мире импульсный поток тепловых нейтронов равный 10^{16} н см⁻² с⁻¹. В то же время это исключительно экономичная установка: время эксплуатации активной зоны реактора составляет около 20 лет, подвижного отражателя — 7 лет. Особенностью реактора ИБР-2 является большая длительность нейтронного импульса: 320 мкс для тепловых нейтронов. До недавнего времени это считалось недостатком. Однако развитие техники эксперимента на реакторе ИБР-2 показывает, что создание современных приборов позволяет получить разрешение на уровне лучших импульсных источников как для упругого, так и неупругого рассеяния [41].

Первый импульсный источник на ускорителях был создан в Харуэлле с использованием линейного электронного ускорителя в начале 50-х годов, здесь же в 1959 г. была предложена и реализована идея бустера: системы ускоритель — размножающая мишень. Размножающая мишень представляет собой мишень из тяжелого металла, помещенную в подкритическую сборку. Фото-ядерные нейтроны инициируют цепную реакцию в сборке, что приводит к увеличению потока нейтронов в 10 ÷ 30 раз. Цепная реакция в подкритической сборке идет только при работающем ускорителе, в этом принципиальное отличие такой системы от реактора.

Хотя линейные электронные ускорители относительно просты в изготовлении, в настоящее время они используются мало (из-за низкой эффективности по сравнению с протонными ускорителями) и, в основном, в ядерной физике. Бустеры тоже не имеют широкого распространения. Насколько нам известно, в настоящее время только в Дубне работает бустер и создается новый [41]. Главная проблема состоит в настроении общественности против любых систем, содержащих делющиеся материалы. Однако логика развития источников нейтронов, по-видимому, приведет к более широкому использованию бустеров. В настоящее время имеется такой проект для Московской мезонной фабрики ИЯИ РАН в г. Троицке (Московская обл.) [42]. В определенном смыс-

ле этот процесс будет связан с успехом широко обсуждающегося в последнее время электроядерного способа производства энергии, в основе которого лежит бустерная система.

Протонные ускорители для импульсных источников нейтронов начали использоваться в начале 70-х годов [3, 43]. В 1973 и 1975 гг. были сконструированы прототипы ZING-P и ZING-P' в Аргонской национальной лаборатории США, где с 1981 г. работает источник IPNS. Аналогичные установки были построены в Лос-Аламосе в 1977 г., где с 1985 г. работает мощный источник LANSCE, недавно переименованный в MLNSC. В 1980 г. вступил в действие источник KENS в Национальной лаборатории высоких энергий (КЕК) в Японии. Все эти источники нейтронов второго поколения создавались на ускорителях, предназначенных для ядерной физики.

Первый импульсный испарительный источник нейтронов третьего поколения (ISIS), для которого главный ускоритель был построен специально, начал работать в 1985 г. в Лаборатории Резерфорда–Эшплтона (Великобритания). В настоящее время ISIS — наиболее интенсивный, наиболее оборудованный и удобный для использования импульсный источник нейтронов [44, 45].

Перечисленные испарительные источники нейтронов относятся к классу импульсных источников с малой длительностью нейтронного импульса — источники с коротким (порядка 10 мкс) импульсом (SPS — Short Pulse Source). В последнее время весьма активно обсуждается вопрос о создании источников с длинным, порядка нескольких сотен микросекунд импульсом (LPS — Long Pulse Source). Дело в том, что создание протонных накопителей с энергией несколько ГэВ, необходимых для повышения потока нейтронов, весьма дорого. Гораздо дешевле построить мощный линейный протонный ускоритель. Однако в этом случае длительность нейтронного импульса увеличивается. Опыт работы пульсирующего реактора ИБР-2 — первого LPS показал, что его возможности не уступают SPS-источникам. Этот опыт может быть использован при конструировании LPS на протонных ускорителях. Такого типа источ-

ник должен начать работать в 1996 г. на линейном ускорителе Московской мезонной фабрики [42]. Проект мощного LPS обсуждается в Лос-Аламосе.

В таблице 2 приведены интенсивные импульсные источники нейтронов, используемые для исследований конденсированных сред. Все указанные в табл. 2 лаборатории имеют проекты развития своих источников с целью увеличения мощности и, соответственно, потоков нейтронов. Кроме этого имеются новые проекты, наиболее продвинутыми из которых являются AUSTRON, JHP и ESS. AUSTRON — это источник типа ISIS для стран средней Европы; JHP — Японский адронный проект с интенсивным протонным ускорителем с энергией 1 ГэВ и средней мощностью, выделяемой на мишени равной 1 МВт; ESS — это проект Европейского испарительного суперисточника (European Spallation Source) следующего поколения со средней мощностью 5 МВт, т.е. в 30 раз большей, чем ISIS [46].

2.3. Сравнение источников

При сравнении различных типов источников необходимо учитывать много факторов [3]. У каждого типа источников есть свои преимущества и недостатки и только при сравнении результатов экспериментов можно сделать заключение о преимуществах того или иного типа. Более того, даже сравнивая скорость получения и точность, например дифракционных данных для одного и того же образца при стандартном уточнении структуры поликристалла, можно делать лишь качественные выводы, так как из-за разного наблюдаемого интервала межплоскостных расстояний d_{hkl} (h, k, l — индексы Миллера) и разного поведения функции разрешения $R(d)$ ситуация для позиционных и тепловых параметров атомов оказывается различной (см., например, [47], где проведено сравнение данных для Al_2O_3). Практика показывает, что на времяпрелетных и двухосных дифрактометрах одного класса, т.е. с примерно одинаковыми разрешением и полным потоком на образце, качество структурной информации оказывается также примерно одинаковым, тогда как некоторые детали могут различаться очень сильно.

Таблица 2. Импульсные источники нейтронов и используемые приборы для экспериментов по рассеянию

Страна, место	Источник, год издания	Мощность мишени, кВт	Энергия пучка, МВт	Поток $\times 10^{14}$, н см $^{-2}$ с $^{-1}$		Длит. имп., мкс	Частота имп., с $^{-1}$	Нейтронные каналы	Холодные замедлители	Приборы для рассеяния нейтронов*								
				импульсный	средний					Д	М	Р	Н	П	Всего			
Источники с коротким импульсом																		
Великобритания	ISIS, 1985	160	800	10	7×10^{-3}	20 ÷ 30	50	14	2	5	2	2	6	1	16			
Chilton																		
США	IPNS, 1981	7	450	3	2×10^{-3}	20 ÷ 30	30	12	1	5	1	2	3	0	11			
Argonne																		
США	MLNSC, 1985	50	800	7	5×10^{-3}	20 ÷ 30	20	16	—	3	1	1	2	—	7			
Los Alamos																		
Япония	KENS, 1980	3,5	500	1	7×10^{-4}	30 ÷ 35	15	15	1	4	2	—	7	2	15			
Tsukuba																		
Источники с длинным импульсом																		
Россия	ИБР-2, 1984	2000	2000	100	8×10^{-2}	320	5	14	1	5	1	2	3	1	12			
Дубна																		
Троицк	ИН-0,6, 1996 (план)	30	600	3,5	9×10^{-3}	50	50	4	—	1	—	—	1	—	2			

* Д — дифрактометры для упругого брэгговского и упругого диффузного рассеяния, М — спектрометры для малоуглового рассеяния, Р — рефлектометры, Н — спектрометры для неупругого рассеяния, П — другие приборы

Поэтому можно только утверждать, что для задач, требующих одного измерения при заданной длине волны, например измерения определенного брэгговского или фоннного пика, спектрометры с кристаллическими монохроматорами на источнике с непрерывным потоком сегодня наиболее эффективны. В остальных случаях, когда можно проводить измерения в широкой области длин волн нейтронов, а также, когда требуется фиксированная геометрия рассеяния, метод времени пролета является более предпочтительным.

Для экспериментов по рассеянию основной характеристикой источника является средний поток нейтронов, который определяет не только скорость проведения экспериментов, но и возможности увеличения точности измерений, изучения объектов малых размеров, а также сложных объектов и объектов с малым сечением рассеяния, проведения экспериментов с анализом поляризации нейтронов до и после рассеяния. Как видно из сравнения табл. 1 и табл. 2 по этой характеристике, существующие импульсные источники нейтронов уступают стационарным реакторам.

Однако, как показывает анализ условий проведения экспериментов по рассеянию на источниках с непрерывным потоком и на импульсных источниках [48], для идеально сконструированных приборов, требующих нейтронной монохроматизации, средний по времени поток на импульсном источнике эквивалентен пиковому потоку. Это означает, что в таких случаях даже на существующих импульсных источниках условия для проведения экспериментов могут быть лучше, чем на стационарном реакторе.

Для импульсных источников важными характеристиками являются частота повторения нейтронных импульсов и их длительность. Чем больше частота повторения, тем больше средний поток, но, с другой стороны, частота повторения не должна приводить к "перекрытию" нейтронов от соседних импульсов при их анализе по времени пролета. Оптимальная величина частоты импульсов зависит от длительности импульса и типа эксперимента. Чем больше длительность импульса и чем дальше прибор стоит от источника, тем меньше должна быть частота повторения. На источниках с высокой частотой повторения иногда приходится искусственно ее уменьшать с помощью специальных прерывателей. Так, на дифрактометре высокого разрешения HRPD на источнике ISIS на пролетной базе 100 м при частоте 50 с^{-1} для работы в диапазоне от 0,5 до 2,5 Å приходится пропускать четыре импульса из пяти.

Импульс нейтронов на всех источниках формируется замедлителями и его форма является сверткой импульса быстрых нейтронов, образующихся в активной зоне, и функции отклика замедлителя. Для испарительных источников длительность импульса быстрых нейтронов настолько мала (приблизительно 0,1 нс), что не влияет на конечный результат, все определяется замедлителем, который может быть оптимизирован либо по выходу нейтронов, либо по длительности импульса [49]. При получении тепловых нейтронов ($E < 0,5 \text{ эВ}$), которые используются в физике конденсированных сред, длительность импульса получается $\Delta t_0 > 10 \text{ нс}$.

В пульсирующем реакторе длительность импульса быстрых нейтронов велика (порядка 200 нс), при замедлении она еще увеличивается, т.е. пульсирующий реактор является источником с длинным импульсом.

В экспериментах по рассеянию нейтронов измеряют дважды дифференциальное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_2}{k_1} S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ — волновые векторы падающего и рассеянного нейтрона, $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ — вектор рассеяния,

$$h\omega = \frac{h^2}{2m} (k_1^2 - k_2^2)$$

— переданная энергия. Волновой вектор связан с длиной волны нейтрона соотношением $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$. На импульсных источниках нейтронов измеряется время пролета нейтрона t суммы расстояний от источника до образца L_1 и от образца до детектора L_2 . Для перехода от t к длине волны используется соотношение:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx \frac{4t}{L_1 + L_2}, \quad (2)$$

где v — скорость нейтрона в м с^{-1} , λ измеряется в Å, t — в мс, L — в м. Вся информация о свойствах образца содержится в функции рассеяния $S(\mathbf{Q}, \omega)$.

В экспериментах по упругому рассеянию нейтронов точность измерений (разрешение прибора) зависит от точности измерения переданного импульса, которая в свою очередь зависит от длительности импульса источника Δt_0 и от геометрических неопределенностей процесса рассеяния. В экспериментах по малоугловому рассеянию и рефлектометрии длительность нейтронного импульса не является определяющей из-за большого геометрического вклада [3], тогда как в дифракционных экспериментах оба вклада примерно одинаковы. Для улучшения разрешения на источниках с длинным импульсом приходится использовать специальные приемы и, как показывает сравнение результатов измерений одних и тех же образцов на реакторе ИБР-2 и на источнике ISIS, с их помощью удается получить примерно одинаковое разрешение, в том числе и для экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [41]. При этом происходит неизбежная потеря интенсивности, но более высокий средний поток нейтронов от ИБР-2 обеспечивает примерно одинаковую скорость набора информации.

Итак, чем более интенсивный источник, тем больше возможностей его применения в экспериментах по рассеянию.

3. Особенности времяпролетной дифрактометрии

3.1. Времяпролетные дифрактометры

Принципиальная схема стандартного времяпролетного дифрактометра показана на рис. 1. Нейтроны от импульсного источника после замедления до тепловых энергий пролетают первичную базу, где происходит их коллимация и монохроматизация, рассеиваются на образце и под некоторым фиксированным углом регистрируются детектором. Устройство анализа записывает в оперативную память спектр с разверткой по времени

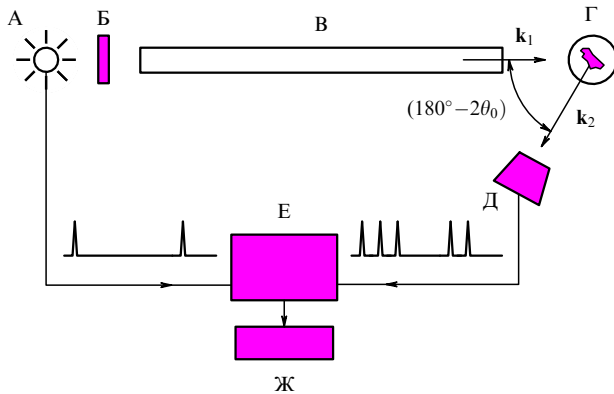


Рис. 1. Функциональная схема времяпролетного дифрактометра: А — импульсный источник, Б — замедлитель, В — первичная пролетная база, Г — образец, Д — детектор, Е — устройство анализа, Ж — оперативная память. k_1 и k_2 — волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов.

пролета нейтронов от замедлителя до детектора. Спектры от последовательных импульсов источника суммируются для накопления необходимой статистики. Синхронизация анализатора с импульсом мощности источника производится специальными стартовыми импульсами. Векторы k_1 и k_2 символизируют направления первичного и рассеянного пучков нейтронов, величина их модуля изменяется непрерывно в соответствии с временем пролета. Дифрактометры, работающие по этой схеме, в последнее время называют обычными времяпролетными дифрактометрами в отличие от недавно появившихся фурье-дифрактометров, также использующих метод времени пролета для развертки спектра. Далее мы будем сравнивать возможности времяпролетных дифрактометров (обычных и фурье) с двухосными дифрактометрами [1–4], работающими на стационарных реакторах с использованием монохроматического пучка нейтронов.

По схеме рис. 1 были сооружены первые дифрактометры [9, 11], предназначавшиеся для анализа поликристаллических веществ. С тех пор в этой схеме практически ничего не изменилось.

Для современного времяпролетного дифрактометра (для исследования поликристаллов) характерна сравнительно большая пролетная база от замедлителя до образца L_1 для обеспечения хорошего разрешения по времени пролета, которое всегда порядка $1/L_1$, и несколько детекторов большой площади. После замедлителя ставится прерыватель — фильтр, который устраняет из пучка фоновые нейтроны от источника, в том числе и нейтроны от одного или нескольких основных импульсов, если есть необходимость снизить их частоту. В качестве основного элемента для формирования пучка тепловых нейтронов почти всегда применяется зеркальный изогнутый нейтронотвод. С его помощью удается резко снизить потери в интенсивности из-за большой пролетной базы и, кроме того, он выполняет функции дополнительного фильтра, устраняя из пучка быстрые нейтроны и γ -лучи от источника. Основной детектор высокого разрешения располагается стационарно в позиции, соответствующей максимально возможному углу рассеяния. Дополнительные детекторы могут быть так-

же стационарными или размещаться на платформах, вращающихся вокруг центральной оси дифрактометра. На массивной центральной тумбе устанавливаются печи, криостаты и другие необходимые устройства, в которые помещается образец.

В настоящее время большинство из работающих времяпролетных дифрактометров предназначены для экспериментов с поликристаллами. Самый высокий поток нейтронов на образце (до 2×10^7 н см⁻² с⁻¹) имеет дифрактометр ДН-2 на реакторе ИБР-2 [50], самое высокое разрешение (до 5×10^{-4}) имеет дифрактометр HRPD на источнике ISIS [51].

По аналогичной схеме на времяпролетных дифрактометрах ведутся эксперименты с монокристаллами. Первый дифрактометр для монокристаллов с использованием одного детектора был сооружен еще в 1964 г. [52]. Но уже тогда было ясно, что в экспериментах с монокристаллами следует применять многосчетчиковые системы или позиционно-чувствительные детекторы, так как это позволяет охватывать плоскость или объем в обратном пространстве (рис. 2).

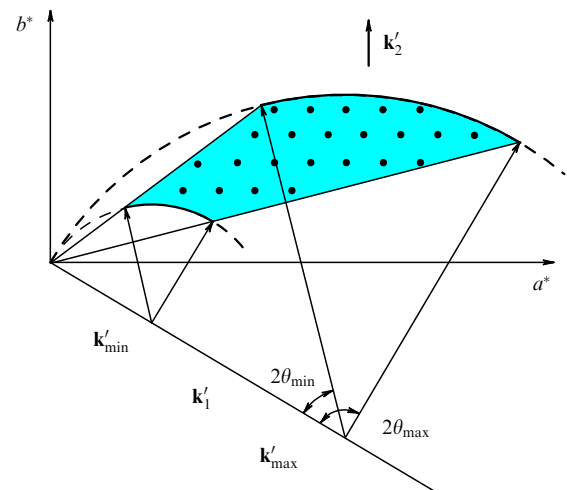


Рис. 2. Область обратного пространства наблюдаемая на времяпролетном дифрактометре в случае применения однокоординатного ПЧД. (a^*, b^*) — сечение обратной решетки; k'_1 — направление первичного пучка, k'_2 — среднее направление рассеянного пучка. Регистрация ведется в интервале углов рассеяния от $2\theta_{\min}$ до $2\theta_{\max}$ и в интервале волновых векторов нейтронов от k'_{\min} до k'_{\max} . Точками обозначены узлы решетки, попавшие в наблюдаемую область. Штрихи у волновых векторов означают, что их величины разделены на 2π .

Однокоординатные (линейные) позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД-детекторы) были использованы в начале 80-х годов в Дубне [53] и Японии [54]. Именно позиционный детектор в сочетании с разверткой дифракционного спектра по длине волны позволил кардинально модернизировать схему эксперимента и реализовать так называемую "многомерную дифрактометрию". На самом деле многомерность сводится к двух- или трехмерному случаю, если используется, соответственно, одно- или двухкоординатный ПЧД. При этом одной координатой всегда является время пролета, и развертка по времени соответствует сканированию обратного пространства кристалла вдоль радиус-вектора H . Другими координатами являются позицион-

ные группы детектора, что в обратном пространстве соответствует сканированию в плоскости, перпендикулярной \mathbf{H} .

В настоящее время в мире насчитывается около десяти обычных времяпролетных дифрактометров, предназначенных для экспериментов с монокристаллами. Для проведения структурных работ с монокристаллами достаточно иметь поток нейтронов на уровне 10^6 н см⁻² с⁻¹ и среднее разрешение порядка 10^{-2} . Определяющим для качества дифракционного эксперимента является наличие современного ПЧД с хорошим пространственным разрешением.

В начале 80-х годов сформировалось еще одно направление в развитии времяпролетных дифрактометров — нейтронная дифрактометрия с применением методов корреляционного анализа. Отличие от обычной схемы состоит в постановке после замедлителя (Б на рис. 1) специального прерывателя (фурье- или псевдостатистического) и в применении методов корреляционного анализа для получения экспериментального дифракционного спектра. Эти два новых момента заметно усложняют стандартную схему и требуют более подробного рассмотрения, что мы сделаем в следующем разделе. В настоящее время работают два фурье-дифрактометра на стационарных реакторах [23, 24] и один на импульсном источнике ИБР-2 [25]. Они полностью соответствуют требованиям современной нейтронографии порошков, так как имеют высокую интенсивность нейтронов (до 10^7 н см⁻² с⁻¹) и очень высокое разрешение (до 5×10^{-4}).

Переход к непрерывному спектру и применению метода времени пролета для развертки дифракционной картины по длине волны имеет ряд преимуществ. Наиболее важным преимуществом является многократное увеличение коэффициента использования нейтронов от источника. В результате, несмотря на то, что средний по времени поток нейтронов на существующих импульсных источниках значительно меньше, чем на стационарных, скорость накопления дифракционных данных оказывается сравнимой, а для некоторых специальных типов экспериментов она может быть во много раз выше на времяпролетном дифрактометре.

Диапазон используемых на времяпролетном дифрактометре длин волн может быть очень широким. Обычно это $0,9 \div 8$ Å, хотя реально используются как очень малые (до 0,5 Å), так и очень большие (вплоть до 20 Å) длины волн. Это позволяет с помощью небольшого числа детекторов перекрывать широкий диапазон по межплоскостным расстояниям. Действительно, всего два детектора, поставленные под углами рассеяния 20° и 160° , при работе в диапазоне $0,9 \text{ Å} \leq \lambda \leq 8 \text{ Å}$ дают возможность наблюдать интервал d_{hkl} от 0,46 до 23 Å (в соответствии с уравнением Брэгга–Вульфа $d = \lambda / (2 \sin \theta)$).

На времяпролетном дифрактометре легко реализуется двух- или трехмерная дифрактометрия обратного пространства кристалла. Время пролета дает развертку радиус-вектора обратной решетки, а позиционные группы одно- или двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора — в поперечных направлениях.

Разрешающая способность времяпролетного дифрактометра $\Delta d/d$ для поликристаллов легко может быть доведена до 0,003, в специальных случаях — до 0,0005, причем она слабо или совсем не зависит от d_{hkl} .

Традиционно отмечаемыми преимуществами являются также возможность вести измерения в фиксированной геометрии, что важно, например при работе с камерами высокого давления, и импульсный характер облучения образца пучком нейтронов. Последнее позволяет и внешнее воздействие на образец реализовать в импульсном режиме, за счет чего можно резко увеличить амплитуду этого воздействия.

Существенным недостатком времяпролетного дифрактометра является обычно меньшая, чем в случае двухосного дифрактометра, прецизионность получаемых данных. Это связано с необходимостью вводить большое число зависящих от длины волны поправок при переводе измеренных интенсивностей дифракционных пиков в структурные факторы. Наиболее важная из них — эффективный спектр падающих на образец нейтронов, включающий пропускание на пролетных базах и эффективность детектора. Эта поправка может различаться в десятки раз в зависимости от длины волны; методы ее определения пока нельзя признать безупречными, и именно она в основном определяет точность экспериментальных значений структурных факторов кристаллов.

3.2. Определение структурных факторов

Основной экспериментально определяемой величиной, используемой в структурном анализе, является структурный фактор $F_{\mathbf{H}}$ [1, 2], связанный с измеряемой в дифракционном эксперименте интенсивностью отражения (интенсивностью дифракционного пика) I . Как и в случае дифракции рентгеновских лучей, в кинематическом приближении I можно представить в виде произведения падающего потока Φ , квадрата модуля структурного фактора кристалла $|F|^2$ и некоторой функции Q_L (иногда называемой фактором Лоренца), учитывающей геометрические и поправочные множители:

$$I = \Phi |F|^2 Q_L. \quad (3)$$

Общий вид структурного фактора одинаков для разных типов излучения:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j^N b_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{R}_j) \exp(-W_j), \quad (4)$$

где \mathbf{H} — вектор обратной решетки кристалла, \mathbf{R}_j — радиус-вектор j -го атома в элементарной ячейке кристалла, $\exp(-W_j)$ — фактор Дебая–Валлера, учитывающий тепловые колебания j -го атома; сумма берется по всем атомам элементарной ячейки. Зависимость структурного фактора от типа излучения определяется величинами b_j . Для рентгеновских лучей — это атомные формфакторы, в случае дифракции нейтронов — когерентные длины рассеяния, которые могут учитывать как ядерное, так и магнитное рассеяние нейтронов. Основные отличия нейтронного структурного анализа от рентгеновского связаны именно с различием в природе величин b_j .

С самого начала развития нейтронографии особенно широко использовалась возможность определения координат легких атомов и прежде всего водорода. В последнее время широкое распространение получил и метод изотопного контрастирования.

Так же как в рентгеновском структурном анализе нейтронный структурный фактор связан фурье-преобразованием с рассеивающей плотностью, т.е. с плотностью распределения когерентной длины рассеяния в элементарной ячейке:

$$b(\mathbf{R}) = \sum_{hkl} F(\mathbf{H}_{hkl}) \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{R}), \quad (5)$$

где под \mathbf{H}_{hkl} подразумевается дискретный набор векторов обратной решетки кристалла, \mathbf{R} — любой вектор в элементарной ячейке. Построение карт рассеивающей плотности является наиболее общей задачей анализа структуры кристалла и, как видно из (5), в нейтронографии она может быть решена стандартным образом. Специфической особенностью, возникающей на этом этапе, является отсутствие положительной определенности $b(\mathbf{R})$, имеющейся при анализе дифракции рентгеновских лучей. В отдельных случаях это обстоятельство может затруднить анализ, однако именно эта особенность дает возможность провести детальное рассмотрение распределения в ячейке ядерной плотности атомов водорода, так как когерентная длина рассеяния водорода отрицательна и резко контрастирует с плотностью распределения других атомов.

В нейтронографии принято связывать структурный фактор с когерентным сечением рассеяния нейтронов единичным объемом кристалла, которое получается из (1) при упругом рассеянии [1, 2]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma(\mathbf{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{V_c} |F(\mathbf{H}_{hkl})|^2 \varphi(\mathbf{Q} - 2\pi \mathbf{H}_{hkl}), \quad (6)$$

где V_c — объем элементарной ячейки, φ определяет форму и размер узлов обратной решетки. Функция φ зависит, например, от размеров и распределения ориентаций мозаичных блоков, составляющих кристалл, дисперсии межплоскостных расстояний и т.д. В случае идеального кристалла φ можно считать δ -функцией.

Когерентное сечение рассеяния, в свою очередь, связано с экспериментально измеряемой интенсивностью дифракционного пика I , которая в общем случае является трехмерной функцией переданного импульса, интегралом типа свертки

$$I(\mathbf{Q}_0) = \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0) \sigma(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}, \quad (7)$$

где R — трехмерная функция разрешения дифрактометра, под \mathbf{Q}_0 здесь понимается переданный импульс нейтронов, на регистрацию которых настроен дифрактометр. Обычным методом определения $|F(\mathbf{H}_{hkl})|^2$ является интегрирование $I(\mathbf{Q}_0)$ по всем \mathbf{Q}_0 , дающим вклад в интенсивность пика. Эта процедура позволяет избавиться от зачастую неизвестной функции разрешения, так как

$$\begin{aligned} \int I(\mathbf{Q}_0) d\mathbf{Q}_0 &= \iint R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0) \sigma(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} d\mathbf{Q}_0 = \\ &= \int \sigma(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} = \text{const}. \end{aligned} \quad (8)$$

Константа в (8) определяется условиями сканирования обратного пространства и для времяпролетного дифрактометра (неподвижный кристалл, развертка по длине

волны) связь интегральной интенсивности дифракционного пика и его структурного фактора записывается в следующем виде:

$$I_{\text{int}} = \int I(\mathbf{Q}_0) d\mathbf{Q}_0 \sim \Phi(\lambda_0) Q_L |F(\mathbf{H}_{hkl})|^2 A(\lambda_0, \theta_0) y(\lambda_0, \theta_0), \quad (9)$$

где λ_0 и θ_0 — длина волны нейтронов и угол рассеяния, при которых наблюдается дифракционный пик с индексами Миллера (h, k, l) ; $\Phi(\lambda_0)$ — спектральная плотность потока нейтронов на образце, A — фактор поглощения, y — коэффициент экстинкции, $Q_L = \lambda_0^4 / (2 \sin^2 \theta_0)$ — фактор Лоренца. Итак, измерив $I(\mathbf{Q}_0)$, рассчитав или измерив $\Phi(\lambda_0)$, $A(\lambda_0, \theta_0)$ и $y(\lambda_0, \theta_0)$, можно с помощью (9), являющейся более подробной записью (3), определить $|F(\mathbf{H}_{hkl})|^2$. Определяя далее фазы (или для centrosymmetric структуры знаки) структурных факторов, можно провести уточнение координат и тепловых факторов атомов структуры, используя метод наименьших квадратов, или с помощью (5) построить распределение рассеивающей плотности.

Другой распространенной задачей структурного анализа кристаллов является анализ формы узлов обратной решетки, т.е. измерение $\sigma(\mathbf{Q})$. В этом случае желательно иметь как можно более узкую функцию разрешения, в пределе δ -образную, чтобы выполнялось условие $I(\mathbf{Q}) \sim \sigma(\mathbf{Q})$. Для измерения $\sigma(\mathbf{Q})$ необходимо варьировать аргумент функции φ , т.е. должно быть проведено сканирование обратного пространства. На времяпролетном дифрактометре сканирование может осуществляться с помощью изменения длины волны нейтрона и направлений векторов \mathbf{k}_2 и \mathbf{H} . Например, если для регистрации рассеянных нейтронов применяется двухкоординатный ПЧД, то автоматически осуществляется сканирование по длине волны и направлению \mathbf{k}_2 . Выбор конкретной области обратного пространства для сканирования достигается соответствующей ориентацией кристалла (направлением вектора \mathbf{H} относительно \mathbf{k}_1).

В случае анализа поликристаллического вещества сечение рассеяния (6) должно быть усреднено по ориентациям вектора \mathbf{H} , что позволяет записать измеренный дифракционный спектр в виде параметрической функции в шкале межплоскостных расстояний d ($d = 1/H$):

$$I(d) \sim \Phi(d) A(d) \sum_{hkl} j_{hkl} |F(\mathbf{H}_{hkl})|^2 Q_L \varphi(d_{hkl} - d), \quad (10)$$

где A и Q_L — по-прежнему факторы поглощения и Лоренца, (hkl) — тройка индексов Миллера, j — фактор повторяемости. Параметрами функции (10) могут быть координаты и тепловые факторы атомов, факторы заполнения кристаллографических позиций, а также параметры элементарной ячейки кристалла. Уточнение этих величин ведется методом наименьших квадратов. В (10) возможен еще учет экстинкции и текстурированности образца. Основное отличие (9) и (10) от соответствующих формул для случая монохроматического излучения, т.е. когда развертка ведется по углу рассеяния, сводится к возникновению зависимостей функций Φ , A и y от длины волны нейтрона, корректный учет которых чрезвычайно важен в прецизионных структурных экспериментах. Рассмотрим подробнее эти зависимости.

3.3. Учет поправок при переходе к структурному фактору

3.3.1. Учет эффективного спектра нейтронов. Под функцией Φ в (3), (9), (10) подразумевается эффективный спектр нейтронов Φ_{eff} , т.е. спектральная плотность потока в первичном пучке с учетом пропускания нейтронов на пролетных базах до и после рассеяния η и эффективности детектора μ :

$$\Phi_{\text{eff}}(\lambda) = \Phi(\lambda)\eta(\lambda)\mu(\lambda).$$

Если Φ_{eff} определяется в стандартной для дифракционного эксперимента геометрии с тем же детектором, то независимые измерения Φ , η и μ не требуются. Наиболее распространенным методом измерения Φ_{eff} является применение некогерентного рассеивателя, чаще всего ванадия, дифференциальное упругое некогерентное сечение рассеяния которого σ_{inc} рассматривается как изотропное и не зависящее от длины волны нейтрона. На самом деле, слабые зависимости σ_{inc} и от угла рассеяния, и от λ существуют и, в принципе, их надо учитывать. Для этого в [55] была разработана специальная процедура, которая сводится к введению дополнительного поправочного фактора ξ , зависящего от λ и θ . Для случая, когда $L_1 \gg L_2$, L_1 и L_2 — пути нейтрона до и после рассеяния (что обычно выполняется), эта поправка в широком диапазоне длин волн не превышает 10%. Однако случай малых λ и больших θ требует специального рассмотрения.

Рассеяние на ванадии реально может быть применено для калибровки до длин волн порядка 8 Å; далее отношение эффекта к фону становится слишком малым. Для увеличения этого предела можно использовать дифракцию на поликристалле, имеющем дифракционные пики в области больших длин волн, а при $\lambda > 12$ Å спектр можно измерить по отражению нейтронов от зеркала. На дифрактометре ДН-2 в Дубне для этой цели использовались поликристалл $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ и зеркало из Ni. Спектры рассеяния на ванадии и зеркале, поликристалле при совместной обработке позволяют охватить весь необходимый интервал длин волн от 0,7 до 22 Å [55].

3.3.2. Учет поглощения и экстинкции. Исходные выражения для этих поправок ничем не отличаются от случая двухосного дифрактометра. Для фактора поглощения считается интеграл по объему образца

$$A(\lambda, \theta) = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu x) dV, \quad (11)$$

где $\mu = \mu(\lambda)$ — зависящий от длины волны нейтрона линейный коэффициент ослабления, x — путь нейтрона в образце. Для всех элементов, кроме водорода и нескольких сильно поглощающих нейтроны изотопов (^{113}Cd , ^{149}Sm , ^{155}Gd , ...), от длины волны зависит только сечение поглощения:

$$\mu(\lambda) = \sum_i n_i \left(\sigma_{\text{inc}} + \sigma_{\text{abs}} \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)_i, \quad (12)$$

где n_i — число атомов сорта i в единице объема, σ_{inc} и σ_{abs} — сечения некогерентного рассеяния и поглощения, сумма берется по всем атомам в элементарной ячейке,

λ_0 — длина волны, при которой взято значение сечения поглощения. Некогерентное упругое сечение рассеяния нейтронов водородом $\sigma_{\text{H,inc}}$, как известно, изменяется от 20 до 80 б в зависимости от силы связи его в структуре и энергии налетающего нейтрона. В [56] для него предложена следующая аппроксимация:

$$\sigma_{\text{H,inc}} \approx 35,2 + 12(\lambda - 1) \text{ б}, \quad (13)$$

где λ берется в Å. Эта зависимость хорошо выполняется в интервале длин волн от 0,7 до 3,0 Å для органических соединений и гидратов. В других случаях приходится вводить эмпирическую поправку на поглощение в образце, содержащем водород.

Для перечисленных выше изотопов, имеющих сильный резонанс в тепловой области энергий, кроме поглощения, от длины волны зависит и когерентная длина рассеяния, причем резонансным образом (см., например, [57]), и это необходимо специально учитывать.

Анализ, проведенный в [58], показал, что для коррекции измеренных на времяпролетном дифрактометре интенсивностей на эффект экстинкции не требуется переформулировать широко применяемые в случае двухосного дифрактометра алгоритмы Захариазена, Купера–Роуза или Беккера–Копенса. Нет сомнений, что и наиболее современный алгоритм, развитый в [59] и устраняющий некоторые неточности метода Беккера–Копенса, может быть использован.

Наиболее простым из них, и к тому же с явно выраженной зависимостью коэффициента экстинкции от длины волны, является алгоритм Захариазена [60], который, например для случая проявления только вторичной экстинкции, приводит к выражению

$$y(\lambda, \theta) = \left[1 + \frac{2rQ_0T}{\lambda} \sqrt{1 + \left(\frac{r}{\lambda g} \right)^2} \right]^{-1/2}, \quad (14)$$

где $Q_0 = \lambda^3 F^2 / (V_c^2 \sin 2\theta)$, T — средний путь нейтрона в образце, r и g — параметры, соответствующие радиусу мозаичных блоков кристалла и степени их разориентации ($g = 1/(2\sqrt{\pi}\eta)$), где η — мозаичность образца). Для двух предельных типов кристаллов — I, когда $r \gg g\lambda$, и II, когда $r \ll g\lambda$, для $y(\lambda, \theta)$ можно получить выражение:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad y(\lambda, \theta) &= (1 + 2gQ_0T)^{-1/2}, \\ \text{(II)} \quad y(\lambda, \theta) &= \left(1 + \frac{2rQ_0T}{\lambda} \right)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Видно, что всегда коэффициент экстинкции быстро уменьшается с ростом длины волны.

В типичных случаях из функций Φ , A и y наиболее сильно от длины волны зависит эффективный спектр нейтронов, изменения которого в рабочем интервале длин волн могут составлять сто и более раз. Следует отметить, однако, что вследствие плавного изменения этих величин с длиной волны, возможная некорректность их учета при переходе от интенсивностей к структурным факторам довольно слабо сказывается на определяемых координатах атомов кристалла, но значения тепловых параметров атомов могут искажаться значительно.

3.4. Разрешение времяпролетного дифрактометра

Разрешающая способность дифрактометра является одной из его наиболее важных характеристик, которая во многом определяет возможность решения той или иной дифракционной задачи и поэтому требует специального рассмотрения. В общем случае разрешение есть трехмерная функция $R(\mathbf{Q})$, весьма сложным образом зависящая от переданного импульса. В принципе, она может быть рассчитана, если известны отдельные распределения вероятностей, влияющие на форму дифракционного пика. В большинстве случаев R может быть записана только в форме многократных интегралов, которые нельзя вычислить аналитически и единственный путь — измерение независимых распределений и численный расчет. Иногда возможны упрощения, позволяющие получить поддающиеся анализу выражения для практически важных случаев наблюдения двумерных и одномерных профилей дифракционных пиков. Рассмотрим коротко эти случаи, учитывая сразу и мозаичность кристалла, которая хотя и не входит в собственно функцию разрешения, но сильно влияет на форму дифракционных пиков.

Упрощенная схема дифракционного эксперимента во времени пролета представлена на рис. 3. Для не очень больших углов рассеяния ($\tan \theta_0 \ll 2/\phi^2$, где ϕ — вертикальная расходимость нейтронного пучка) достаточно рассмотреть проекцию нейтронных путей на горизонтальную плоскость и учесть распределения: $P(\gamma_1)$ — плотность вероятности попадания нейтрона на образец под углом γ_1 к направлению \mathbf{k}_{10} , $W(\gamma_2)$ — плотность числа мозаичных блоков, ориентированных под углом γ_2 к среднему направлению \mathbf{H}_0 и $Z(\varepsilon)$ — форма импульса нейтронов, вылетающих из замедлителя. Векторы \mathbf{k}_{10} и \mathbf{k}_{20} на рис. 3 обозначают средние направления от источника на образец и от образца на детектор. Переменные γ_1 и γ_2 связаны друг с другом через условия:

$$k \sin \theta = \pi H, \quad \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi \mathbf{H}, \quad k_1 = k_2. \quad (16)$$

Плотность вероятности регистрации детектором нейтрона с волновым вектором \mathbf{k}_2 есть $G_s \sim P(\gamma_1)W(\gamma_2)$, причем из (16) с учетом малости углов γ_1 и γ_2 следует

$$\gamma_1 + \gamma = 2\gamma_2, \quad \gamma_1 - \gamma = 2\xi \tan \theta_0, \quad (17)$$

где γ — угол между векторами \mathbf{k}_{20} и \mathbf{k}_2 , $\xi = (k - k_0)/k_0$ — относительное отклонение модуля \mathbf{k} от его среднего

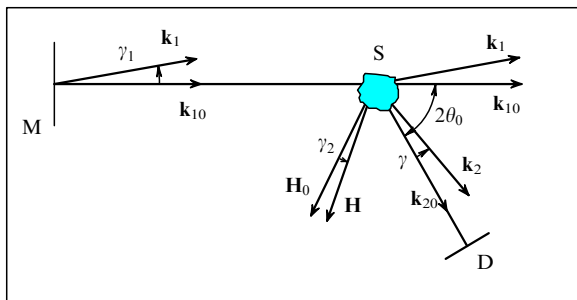


Рис. 3. Схема эксперимента на времяпролетном дифрактометре. Нейтроны из источника М попадают на монокристалл S по направлению \mathbf{k}_1 , рассеиваются на мозаичном блоке с ориентацией \mathbf{H} в направлении \mathbf{k}_2 и регистрируются детектором D.

значения $k_0 = k_{10} = k_{20}$. Решая систему (17) относительно γ_1 и γ_2 , для G_s получаем

$$G_s(\gamma, \xi) \sim P(\gamma + 2\xi \tan \theta_0)W(\gamma + \xi \tan \theta_0). \quad (18)$$

Учет вкладов в (18) от случайных переменных, некоррелирующих с ξ и γ , проводится вычислением соответствующих сверток. Например, $Z(\varepsilon)$ учитывается переходом от G_s к

$$G'_s(\gamma, \xi) \sim \int G_s(\gamma, \xi - \varepsilon)Z(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (19)$$

Функция $G'_s(\gamma, \xi)$ описывает форму двумерных дифракционных пиков и для монокристалла с малой мозаичностью совпадает с проекцией функции разрешения дифрактометра $R(\mathbf{Q})$ на плоскость рассеяния.

Вместо точного задания плотности вероятности тех или иных распределений часто для оценок достаточно их аппроксимации гауссианами с соответствующими дисперсиями. Двухмерное распределение $G'_s(\gamma, \xi)$ при этом выглядит как эллипс, некоторым образом повернутый относительно осей координат γ и ξ . В этом случае легко получить дисперсии по переменным γ и ξ как для полного распределения $G'_s(\gamma, \xi)$, так и для его проекций на оси γ и ξ :

$$D_\gamma = \gamma_0^2 + 4\eta^2, \quad D_\xi = D_t + \frac{\gamma_0^2 + \eta^2}{\tan^2 \theta_0}, \quad (20)$$

где γ_0^2, η^2 и D_t — дисперсии распределений $P(\gamma_1), W(\gamma_2)$ и $Z(\varepsilon)$, соответственно.

В случае анализа поликристаллического вещества функция разрешения становится одномерной и ее принято выражать в виде $R(d) = \Delta d/d$, где Δd — полная ширина на половине высоты распределения для межплоскостного расстояния:

$$R(d) = \frac{\Delta d}{d} = (R_t^2 + R_\theta^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{\Delta t_0}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \theta_0}{\tan \theta_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (21)$$

где через $R_t = \Delta t_0/t$ обозначена, зависящая от времени пролета часть $R(d)$, Δt_0 — ширина импульса нейтронов от источника, t — время пролета нейтронами полного пути L от замедлителя до детектора; в геометрический член $R_\theta = \Delta \theta_0/\tan \theta_0$ включены все угловые неопределенности процесса рассеяния, связанные с расходимостью первичного пучка нейтронов, размерами образца, коллимацией рассеянного пучка и др. Типичный вид $R(d)$ для дифрактометра по времени пролета для случаев, когда Δt_0 не зависит от t (дифрактометр HRFD на реакторе ИБР-2 в Дубне) и когда Δt_0 почти строго пропорционально t (дифрактометр HRPD на источнике ISIS), показаны на рис. 4.

Выражения для геометрических членов в (20) и (21) справедливы, если характерные размеры замедлителя и детектора невелики, а их поверхности перпендикулярны средним путям в первичном и рассеянном пучках. В противном случае возникают члены, содержащие $\Delta L/L$ и изменяющие $\Delta t_0/t$. Как следствие, может быть реализовано так называемое условие временной фокусировки, состоящее в том, что если углы наклона замедлителя α_1 и детектора α_1 и расстояния L_1 от замедлителя до образца

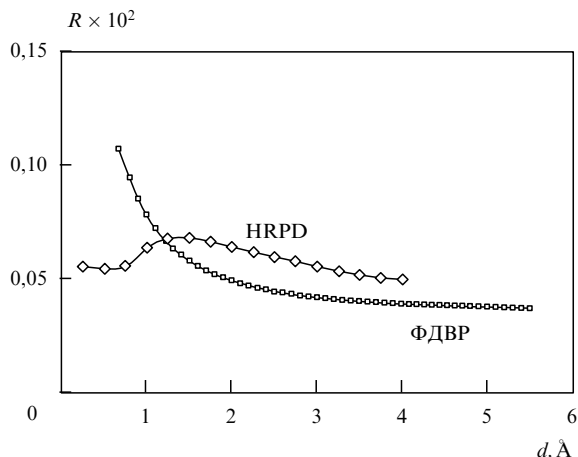


Рис. 4. Расчетная функция разрешения $R(d) = \Delta d/d$ для двух времяпролетных дифрактометров, предназначенных для анализа поликристаллических веществ. ФДВР — фурье-дифрактометр на реакторе ИБР-2; ширина импульса Δt_0 определяется скоростью вращения прерывателя и не зависит от длины волны нейтрона. HRPD — дифрактометр на источнике ISIS; Δt_0 определяется процессом замедления нейтронов и в первом приближении пропорциональна длине волны.

и L_2 от образца до детектора удовлетворяют уравнениям

$$2 \frac{L_1}{L} \tan \alpha_1 \tan \theta_0 = 1, \quad 2 \frac{L_2}{L} \tan \alpha_2 \tan \theta_0 = 1, \quad (22)$$

то в первом приближении геометрический член исключается из (20) и (21). Условия (22) соответствуют тому, что полное время пролета нейтрона зависит от произведения $L \sin \theta$, которое подбором углов α_1 и α_2 может быть сделано постоянным для нейтронов с разной длиной волны.

Метод временной фокусировки на времяпролетных дифрактометрах был независимо и почти одновременно предложен Дж. Карпентером [61] и А. Холасом [62] и впервые реализован в Дубне на реакторе ИБР [63]. В экспериментах с поликристаллами этот метод позволяет существенно (приблизительно в 5 раз) увеличить светосилу дифрактометра без заметного ухудшения разрешающей способности и до настоящего времени продолжает широко использоваться. Если применяется детектор большой площади, то вместо линейных условий (22) для нахождения фокусирующей поверхности используется дифференциальное уравнение

$$\frac{dL}{L} + \frac{d\theta}{\tan \theta} = 0.$$

С появлением позиционно-чувствительных детекторов с хорошим пространственным разрешением и многоэлементных детекторных систем начала применяться временная "электронная фокусировка", состоящая в независимой регистрации дифракционных спектров отдельными детекторными элементами с последующим суммированием отсчетов с необходимым сдвигом по временной координате.

Временная фокусировка нейтронов, испытавших дифракцию на кристалле, позволяет существенно уменьшить вклад геометрического члена в функцию разрешения и тем самым улучшить разрешающую способность времяпролетного дифрактометра, но она не затрагивает

R_t . Для уменьшения этой части полной функции разрешения существуют два пути, которые очевидны из выражения для R_t :

$$R_t = \frac{\Delta t_0}{t} = \frac{\Delta t_0}{252,778 L \lambda}, \quad (23)$$

где Δt_0 — по-прежнему ширина импульса источника нейтронов (в мкс), L — пролетное расстояние (в м), λ — длина волны нейтрона (в Å), число 252,778 является отношением массы нейтрона к постоянной Планка. Уменьшая Δt_0 или увеличивая пролетное расстояние, можно уменьшить R_t . Оба эти фактора были учтены при создании установки HRPD на источнике ISIS в Великобритании, одного из лучших современных времяпролетных дифрактометров [51]. Малая ширина импульса быстрых нейтронов от источника ISIS и специальная конструкция замедлителя позволили иметь ширину импульса тепловых нейтронов около $15 \text{ мкс } \text{Å}^{-1}$, что при $L \sim 100 \text{ м}$ дало возможность довести R_t до 0,0006. Нейтронный дифрактометр с таким высоким разрешением по межплоскостному расстоянию лишь незначительно уступает лучшим установкам на современных синхротронных источниках.

К сожалению, изложенный способ улучшения временного разрешения времяпролетного дифрактометра приводит к значительной потере светосилы. Коэффициент потерь, который складывается из неполного замедления нейтронов в тонком замедлителе, устранения нескольких импульсов источника для предотвращения рецикличности нейтронов на большом пролетном расстоянии и потерь в телесном угле, достигает $15 \div 20$.

Для источников с длинным импульсом такой путь достижения высокого разрешения просто неприемлем. Так, например, на реакторе ИБР-2 для получения разрешения $\Delta d/d = 0,001$ пришлось бы иметь пролетное расстояние более 1 км. В этом случае весьма эффективным оказалось применение методов корреляционного анализа прежде всего нейтронной фурье-дифрактометрии.

4. Нейтронная фурье-дифрактометрия

Фурье-дифрактометрия относится к корреляционным методам анализа спектра рассеянных на образце нейтронов. В этих методах не проводится измерение времени пролета для каждого зарегистрированного нейтрона, как обычно, а регистрируется лишь вероятность, с которой зарегистрированные нейтроны распределены по временам пролета. Оба известных корреляционных метода (кроме фурье-метода известен еще псевдостатистический) были предложены почти одновременно, и их развитие происходило параллельно. Технические и методические проблемы реализации корреляционных методов долгое время не позволяли им на равных конкурировать с традиционным методом, хотя в нескольких работах было продемонстрировано, что в некоторых специальных случаях, прежде всего в условиях сильного статистического фона, их применение приводит к интересным результатам. После работ финских физиков по развитию обратного метода времени пролета и реализации дифрактометра СФИНКС в Гатчине стало ясно, что только фурье-метод способен давать результаты на уровне лучших существующих дифрактометров как в отношении разрешающей способности, так и светосилы. Именно существенно большая, чем у псевдостатистиче-

ского, светосила фурье-метода предопределила его успешное развитие и в настоящее время уже существуют четыре действующих фурье-дифрактометра и есть планы создания еще нескольких. По этой причине в настоящем обзоре из корреляционных методов, применяемых во времяпролетной нейтронной дифрактометрии, рассматривается только фурье-метод.

4.1. Прерыватель Фурье и обратный метод времени пролета

Фурье-прерыватель нейтронного пучка представляет собой быстро вращающийся диск, по периметру которого равномерно расположены прозрачные для нейтронов щели, разделенные непрозрачными промежутками. Такой прерыватель генерирует поток нейтронов в виде периодических коротких (до 7 мкс) импульсов. В отличие от других прерывателей, например прерывателя Ферми с одной щелью, фурье-прерыватель приводит лишь к умеренному уменьшению потока, однако при этом возникает эффект рецикличности, приводящий к почти полному перекрытию регистрируемых спектров. Проблема расшифровки перекрывающихся дифракционных спектров решается с помощью отказа от требования знать точное время пролета каждого зарегистрированного нейтрона и переходу к требованию знать распределение вероятностей, с которым происходит регистрация нейтронов. Это второе условие является значительно более мягким, чем первое, что и позволяет, получив дополнительную степень свободы, решить проблему.

Технически проблема сводится к замене регистрации времени прилета нейтрона в детектор на определение вероятности, с которой он мог покинуть источник какое-то время тому назад, пройти через прерыватель и попасть в детектор. Эта схема, впервые введенная в [21] в 1972 г., получила название обратного метода времени пролета. Для его иллюстрации рассмотрим функциональную схему фурье-дифрактометра на импульсном источнике (рис. 5а). Его основными узлами являются

источник нейтронов с замедлителем, фурье-прерыватель, детектор и система накопления данных, в которой осуществляется корреляционный анализ сигналов от источника нейтронов, прерывателя и детектора. На рисунке 5 схематично представлены временные диаграммы нейтронных импульсов от источника (рис. 5б) и треугольной функции пропускания фурье-прерывателя (рис. 5в) вместе с моделирующими их бинарными последовательностями сигналов.

Оказывается, что, проводя регистрацию при непрерывно меняющейся по определенному закону скорости прерывателя и занося в память анализатора только события с большой вероятностью регистрации, можно получить распределение упруго рассеянных нейтронов по времени пролета от прерывателя до детектора, т.е. обычный времяпролетный дифракционный спектр. Возможность сортировки обеспечивается формированием опорных (*pick-up*) сигналов, совпадающих с моментами "открытого" состояния реактора и прерывателя и управляющих работой быстрого сдвигового регистра, через который идет накопление детекторных сигналов.

Отличие такого режима работы от ситуации без фурье-прерывателя состоит в следующем:

1) зарегистрированный спектр имеет в четыре раза меньшую интенсивность (пропускание прерывателя составляет приблизительно 25 %);

2) ширина дифракционных пиков примерно равна обратной величине максимальной частоты модуляции пучка;

3) возникает эффект коррелированности дисперсий соседних точек спектра.

Необходимо подчеркнуть, что только фурье-метод обеспечивает столь радикальное улучшение разрешения (приблизительно в 40 раз) при незначительной потере в светосиле. Действительно, если бы улучшения добывались за счет увеличения пролетного расстояния источник – образец, то светосила упала бы более чем в 100 раз.

Математическое обоснование метода дано в [64–66]. Здесь мы только кратко сформулируем основные выводы, сравнивая ситуации, возникающие в случаях обычного времяпролетного дифрактометра и фурье-дифрактометра на стационарном и на импульсном источниках нейтронов.

В общем случае зависимость регистрируемой детектором интенсивности упруго рассеянных на образце нейтронов (одномерный времяпролетный спектр) от времени можно записать в виде двух слагаемых:

$$I(t) \simeq \int R_s(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau + B(t), \quad (24)$$

где σ — сечение рассеяния (для поликристалла — это сумма δ -образных распределений, отвечающих брэгговским дифракционным пикам), R_s — функция разрешения дифрактометра, B — фоновая интенсивность. Во всех трех предполагаемых к рассмотрению случаях $R_s(t)$ является сверткой некоторого набора распределений, которые учитывают уширение дифракционного пика, связанное как с временными, так и геометрическими (угловыми) неопределенностями процесса рассеяния. Однако для наглядности сравнения будем пока предполагать, что геометрический вклад мал, и рассмотрим только временную часть функций разрешения.

Для времяпролетного дифрактометра на импульсном источнике $R_s(t)$ является сверткой функции, описы-

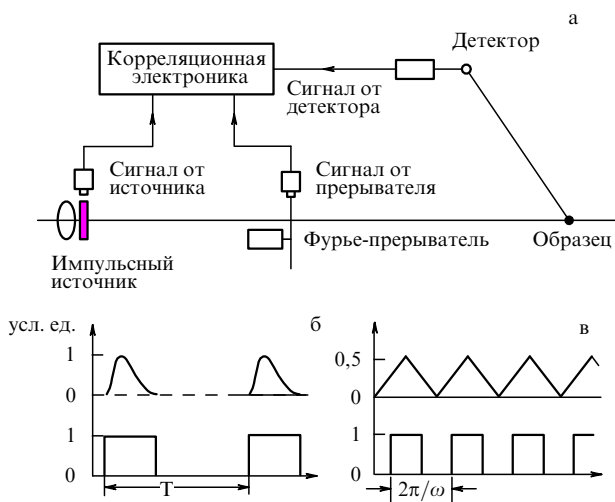


Рис. 5. Функциональная схема фурье-дифрактометра на импульсном источнике нейтронов (а), временные диаграммы для нейтронных импульсов от источника (б), испускаемых с периодом T и функции пропускания прерывателя (в), вращающегося с частотой ω . Для корреляционного анализа нейтронный импульс и функция пропускания описываются последовательностями бинарных сигналов.

вающей импульс быстрых нейтронов, с функцией отклика замедлителя и, например, для ИБР-2 представляет собой близкое к гауссиану слегка асимметричное распределение с шириной на половине высоты 320 мкс. Для когерентно рассеивающих образцов фоном можно пренебречь, и тогда форма дифракционного пика может быть записана в виде

$$I(t) \propto R_s(t) \propto \exp\left(-\frac{t^2}{2D}\right), \quad (25)$$

где D — дисперсия ($D^{1/2} \approx 136$ мкс). Статистическая ошибка счёта во временном канале полностью определяется величиной $I(t)$ и равна $I^{1/2}$.

Для фурье-дифрактометра на источнике с непрерывным потоком соотношение для измеряемой интенсивности выглядит следующим образом:

$$I(t) \propto \int R_c(t - \tau)\sigma(\tau) d\tau + c \int \sigma(\tau) d\tau + B(t), \quad (26)$$

где форма дифракционных пиков (первый интеграл) теперь определяется функцией разрешения фурье-прерывателя R_c , а второй интеграл представляет собой так называемый корреляционный фон, являющийся в этом случае суммой всех зарегистрированных нейтронов. В первом приближении [64]

$$R_c(t) \simeq \int_0^{\Omega} g(\omega) \cos \omega t d\omega, \quad (27)$$

где $g(\omega)$ — функция распределения частоты вращения прерывателя, а Ω — максимальная частота модуляции потока нейтронов фурье-прерывателем. Очевидно, что ширина $R_c(t)$ в основном определяется значением Ω . Для частотного распределения по Блэкману

$$g(u) = 1 + p \cos \pi u + q \cos 2\pi u \quad (28)$$

(где $u = \omega/\omega_m$, $p = 1,03$ и $q = 0,08$) при $\Omega = 150$ кГц $R_c \sim 7$ мкс, т.е. ширина дифракционных пиков будет примерно в 46 раз меньше, чем в первом случае.

Ситуация для фурье-дифрактометра на импульсном источнике является комбинацией двух рассмотренных случаев. Для $I(t)$ можно написать

$$I(t) \approx \pm \int R_s(t - \tau)R_c(t - \tau)\sigma(\tau) d\tau + c \int R_s(t - \tau)\sigma(\tau) d\tau + B(t), \quad (29)$$

где первое слагаемое определяет форму узких ($W \approx 7$ мкс) дифракционных пиков, а второе является корреляционным фоном, имеющим форму широких максимумов ($W \approx 320$ мкс).

Знак \pm перед первым членом возникает благодаря возможности управления фазой сигнала от фурье-прерывателя. При параллельном накоплении функций $I(t)_+$ и $I(t)_-$ можно провести их вычитание и получить дифракционный спектр высокого разрешения без присутствия широких максимумов от источника (рис. 6). При этом сумма $I(t)_+$ и $I(t)_-$ дает с хорошей точностью дисперсию отсчетов в спектре высокого разрешения.

Существенной отличительной чертой фурье-дифрактометра на импульсном источнике нейтронов от фурье-4 УФН, т. 166, № 9

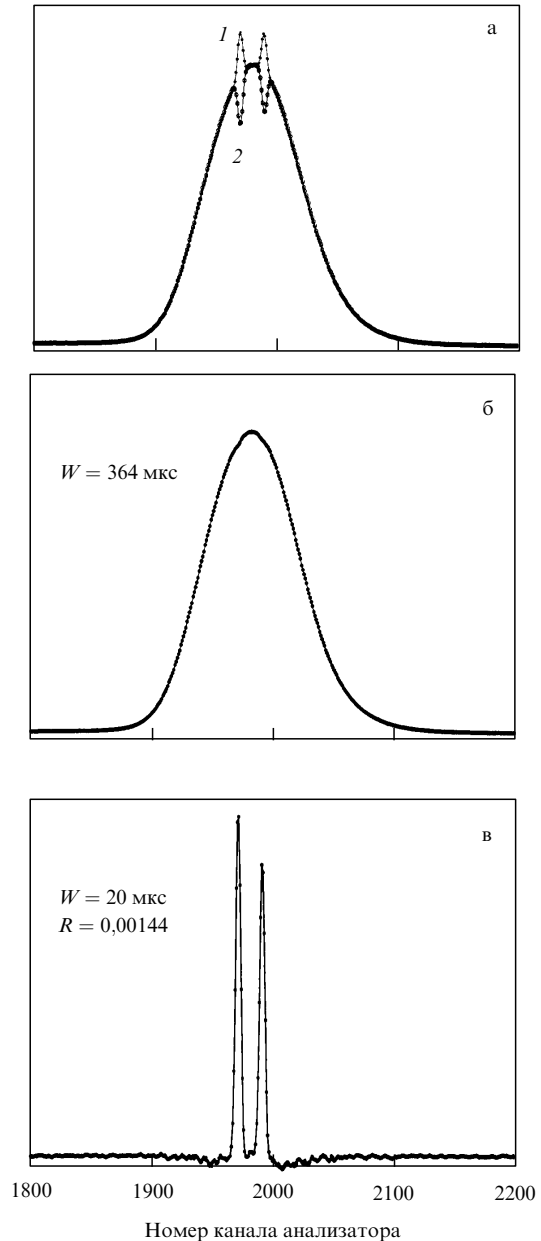


Рис. 6. Участок нейтронограммы от La_2CuO_4 в интервале времен пролета, соответствующем интервалу d от 1,273 до 1,427 Å с двумя близко расположенными пиками, измеренный на фурье-дифрактометре. Показаны спектры, измеренные параллельно двумя анализаторами и состоящие из широкого и узких максимумов (а). Сумма отсчетов анализаторов дает дисперсию для спектра высокого разрешения, который образуется при вычитании спектра (2) из спектра (1). Ширина пика в спектре дисперсий (б) примерно соответствует ширине импульса источника нейтронов, ширина пиков высокого разрешения (в) — функции разрешения дифрактометра, которая в данном случае составляла 0,00144.

дифрактометра на стационарном источнике является вид корреляционного фона, который, как уже говорилось выше, представляет собой дифракционные максимумы с шириной близкой к ширине нейтронного импульса от источника. На стационарном источнике нейтронов корреляционный фон фурье-дифрактометра в каждой точке спектра примерно равен полному числу нейтронов, сосчитанных за время регистрации, т.е. не зависит от времени пролета функционально. Для сравнения ситуа-

ции с корреляционным фоном в случаях стационарного и импульсного источников можно воспользоваться следующим рассуждением. При максвелловской форме спектра нейтронов от реактора и отсутствии какой-либо дополнительной фильтрации на стационарном реакторе, корреляционный фон равен

$$B_{\text{cp}} = \text{const} \sim S_{\text{tot}} \sim \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} 2\Phi_0 \frac{\lambda_0^4}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right) d\lambda = \Phi_0, \quad (30)$$

где Φ_0 — полный поток нейтронов, $\lambda_0 = 1,8 \text{ \AA}$ — характерная длина волны. Корреляционный фон на импульсном реакторе можно записать как

$$B_{\text{ип}} = B(\lambda) \simeq \int_{\Delta\lambda} \Phi(\lambda) d\lambda = 2\Phi_0 \frac{\lambda_0^5}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}, \quad (31)$$

где интервал интегрирования $\Delta\lambda$ определяется шириной функции разрешения $R_s(t)$ и составляет около $0,02\lambda_0$. При прочих равных условиях величина

$$G \simeq \left(\frac{B_{\text{cp}}}{B_{\text{ип}}}\right)^{1/2} \simeq 5 \left(\frac{\lambda^5}{\lambda_0^5} \exp\left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)\right)^{1/2} \quad (32)$$

определяет выигрыш в статистической ошибке вследствие импульсности источника нейтронов. Т.е. отношение эффекта (интенсивности пиков высокого разрешения) к фону существенно выше на фурье-дифрактометре, действующем на импульсном источнике нейтронов, особенно в малоинтенсивных областях первичного спектра нейтронов (при длинах волн вдали от максимума первичного, обычно близкого к максвелловскому, распределения нейтронов по λ). По этой причине использование фурье-дифрактометрии для прецизионных измерений имеет больше перспектив на импульсных источниках. С другой стороны при исследовании образцов "средней сложности" фурье-дифрактометрия на источниках с непрерывным потоком имеет дополнительные возможности по сравнению с другими методами, обусловленные преимуществами метода времени пролета [67–69].

Для импульсных источников нейтронов фурье-дифрактометрия открывает совершенно новые возможности: на источниках с длинным импульсом — это путь к высокопоточной дифрактометрии высокого разрешения, на источниках с коротким импульсом — возможность оптимизации замедлителя по интенсивности нейтронного пучка и резкого сокращения пролетного расстояния.

Перспективность применения фурье-дифрактометрии для разных источников нейтронов представлена в табл. 3. Кроме кристаллографических задач, перспективным представляется исследование внутренних напряжений в материалах. Уникальные возможности метода были продемонстрированы на специализированном фурье-дифрактометре, FSS (Fourier Stress Spectrometer) для исследования внутренних напряжений [24, 70]. Первые эксперименты в этом направлении были проведены и на фурье-дифрактометре высокого разрешения на реакторе ИБР-2 [71, 72].

Недавно были начаты исследования возможностей фурье-метода и для нейтронной спектроскопии [73]. Это весьма интересная область для отдельного обсуждения.

Таблица 3. Перспективность применения фурье-дифрактометрии на разных источниках нейтронов (LPS — источник с длинным импульсом; SPS — источник с коротким импульсом)

Источник	Дифракция	
	Кристаллография	Внутренние напряжения
Стационарный	Перспективно Разрешение $\sim 0,003$ Исследования структур средней сложности	Очень перспективно Разрешение $0,003 \div 0,005$
LPS	Очень перспективно Разрешение $\leq 0,001$ Исследования структур средней и низкой симметрии	Очень перспективно Разрешение $0,003 \div 0,005$
SPS	Перспективно в некоторых случаях	Не перспективно

4.2. Нейтронный фурье-дифрактометр высокого разрешения

Рассмотрим фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР) на реакторе ИБР-2, на примере которого можно проследить все возможности метода. Кроме того, это рассмотрение даст представление об устройстве современной установки для исследования рассеяния нейтронов.

ФДВР создавался коллаборацией ОИЯИ–ПИЯФ РАН и VTT (Финляндия) с учетом опыта работы первого фурье-дифрактометра СФИНКС на стационарном реакторе ВВР-М в Гатчине [23]. В начале 1992 г. был сформирован нейтронный пучок и в июне 1992 г. проведено измерение первых дифракционных спектров высокого разрешения [25] (рис. 7).

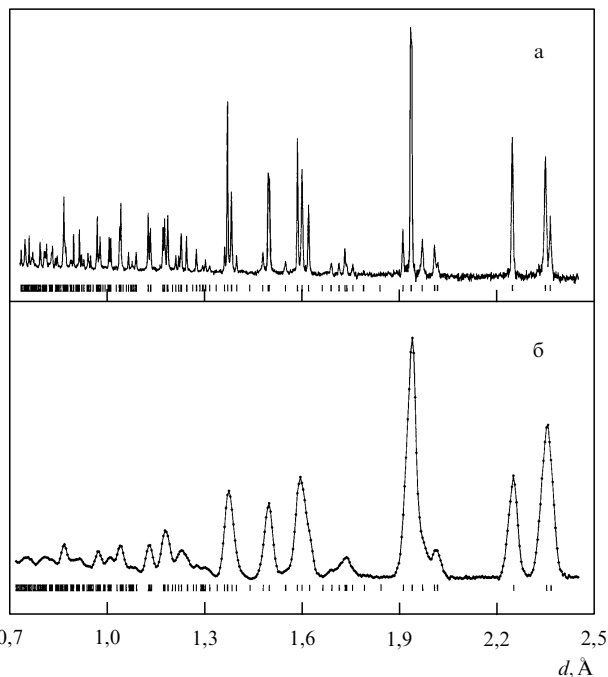


Рис. 7. Сравнение нейтрограмм порошка $\text{YBa}_2(\text{Cu,Fe})_3\text{O}_{6,3}$ (Y123), измеренных в режиме высокого разрешения на ФДВР (а) и с обычным для дифрактометра на ИБР-2 разрешением (б). Штрихами обозначены расчетные положения дифракционных пиков.

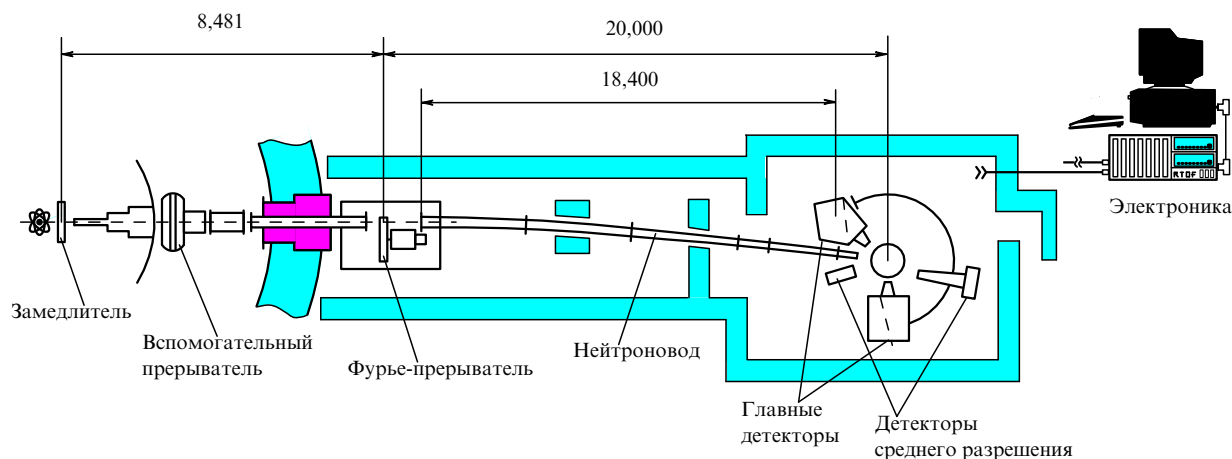


Рис. 8. Схема ФДВР на реакторе ИБР-2. Расстояния даны в мм.

ФДВР (рис. 8) расположен на пучке N5 реактора ИБР-2, оборудованном водяным гребенчатым замедлителем. Сразу за биологической защитой реактора расположены механический прерыватель-фильтр, подавляющий фон от быстрых нейтронов и γ -лучей между импульсами мощности реактора, вспомогательный металлический нейтронный волновод и участок прямого зеркального нейтронного волновода с сечением окна 30×200 мм.

Фурье-прерыватель, расположенный за второй стеной биологической защиты, состоит из диска ротора диаметром 540 мм, закрепленного на оси двигателя и пластины статора, установленной на платформе неподвижно. Диск и пластина выполнены из Ti-Zr сплава с нулевой когерентной длиной рассеяния. На периферии диска имеются 1024 радиальные щели, заполненные Gd_2O_3 , длиной 60 мм и шириной в середине 0,7 мм. Аналогичные щели сделаны на пластине статора. Прерыватель приводится во вращение асинхронным двухполюсным двигателем, на оси которого закреплен также инкрементный оптический кодирующий датчик для измерения скорости и ускорения диска и формирования *pick-up* сигнала, поступающего на временной анализатор. Питание двигателя осуществляется от управляющего привода со встроенным микрокомпьютером, на который поступает информация о скорости и ускорении диска.

Нейтронный пучок на образце формируется изогнутым зеркальным нейтронным волноводом, выполненным из высококачественного стекла толщиной 30 мм, покрытого изотопом ^{58}Ni . Нейтронный волновод сделан сходящимся в обеих, вертикальной и горизонтальной, плоскостях с поперечным сечением окна 30×200 мм и 10×100 мм на входе и на выходе, соответственно, и полной длиной 19 м. Пролетное расстояние между диском фурье-прерывателя и местом образца составляет 20000 мм.

Детекторная система ФДВР состоит в настоящее время из сцинтилляционного 6Li -детектора высокого разрешения, расположенного под средним углом рассеяния 152° и соединенного с корреляционной электроникой, и двух 3He -детекторов. Основной детектор построен с использованием принципа временной фокусировки при дифракции. Он состоит из 6 детекторных элементов, каждый из которых содержит призму-световод и ФЭУ,

расположенный за призмой. Призмы содержат 4 или 6 граней, на которые наклеены 6Li -стекла толщиной 1 мм типа NE 912. Линейные размеры стекол составляют от 100 до 150 мм. Полный телесный угол детектора равен 0,08 ср. Вклад от детектора в геометрический член функции разрешения при надлежащей юстировке не превышает 0,0003 [74]. Дополнительные 3He -детекторы работают в режиме обычного разрешения. Один из них является линейным позиционно-чувствительным детектором с высокоомной анодной нитью. Он помещен на поворотную платформу, может быть использован в интервале углов рассеяния от 0° до 45° и применяется для регистрации дифракционных максимумов с большими d_{hkl} ($> 10 \text{ \AA}$).

Электроника накопления спектров высокого разрешения состоит из трех анализаторов, выполненных на специально разработанных полярных корреляторах. Один анализатор (1024 канала) предназначен для регистрации автокорреляционной функции, два других (по 8196 канала каждый) — для регистрации дифракционных спектров с положительной и отрицательной фазами *pick-up* сигнала от фурье-прерывателя (подробнее см. в работе [75]). Анализаторы соединены с PC/AT-386 последовательным интерфейсом в стандарте VITBUS. Электроника накопления дифракционных спектров от 3He -детекторов так же, как и управление температурой, шаговыми двигателями и другими механизмами ФДВР выполнена в стандарте SAMAC.

Одним из наиболее сложных вопросов при работе на ФДВР является описание формы дифракционных пиков. Она зависит от частотного распределения $g(\omega)$, от настройки фазы *pick-up* сигнала фурье-прерывателя, т.е. от соответствия фронта сигнала моменту прохождения щелей ротора относительно щелей статора, и от корреляционных явлений, связанных с регистрацией информации [76]. Одним из эффектов, связанных с корреляцией отсчетов в соседних каналах анализатора, является появление небольших отрицательных провалов в спектре высокого разрешения. Для их учета при обработке спектров по методу Ритвельда (см. раздел 6.1) применяется двухзнаковая модель формы пика. Как правило, в качестве модели выбирается измеренный с хорошей статистикой одиночный дифракционный пик из

спектра изучаемого образца или из спектра от стандартного поликристалла.

Для ФДВР первое слагаемое $R_t = \Delta t_0/t$ в выражении для функции разрешения (21) определяется эффективной шириной импульса от фурье-прерывателя и пролетным расстоянием от прерывателя до детектора. Его можно записать в виде $R_t = 6/(Vd)$, где V — скорость вращения фурье-прерывателя в об мин^{-1} , d — межплоскостное расстояние в Å . При стандартном режиме работы $V = (4000 \div 6000)$ об мин^{-1} и при $d = 1 \text{ Å}$, $R_t = 0,0010 \div 0,0015$. Геометрическая компонента $R_\theta = \Delta\theta/\tan\theta$ функции разрешения определяется расходимостью первичного пучка, размерами образца, условиями фокусировки детектора и при работе без коллиматора перед образцом, диаметре образца цилиндрической формы 6 мм и его высоте 60 мм составляет около 0,0010. Вклад в функцию разрешения, связанный с толщиной диска фурье-прерывателя, эффективной толщиной образца, толщиной детектирующих элементов по величине не превышает 0,0003. Полная функция разрешения ФДВР измерялась с помощью дифракции на стандартных порошках высокого качества (Ge, Si, Al_2O_3) и по дифракции на монокристаллах. Ее зависимость от межплоскостного расстояния хорошо соответствует расчетной кривой.

Регистрация дифракционного спектра на ФДВР производится с постоянной шириной канала временного анализатора, обычно равной 4 мкс. Имеющиеся в анализаторе 8196 каналов соответствуют при этом интервалу $\Delta d_{hkl} = 3,16 \text{ Å}$, что при задержке по времени в 6000 мкс от импульса реактора позволяет параллельно регистрировать дифракционный спектр в интервале d_{hkl} от 0,58 до 3,74 Å .

Аттестация дифрактометра проводилась по стандартным образцам. В частности, калибровка величины $L \sin \theta_0$, определяющей абсолютные значения параметров элементарной ячейки изучаемых кристаллов, проводилась по порошку окиси алюминия SRM-676 производства Национального института стандартов и технологии (США) с параметрами: $a = (4,75919 \pm 0,00044) \text{ Å}$, $c = (12,99183 \pm 0,000174) \text{ Å}$. Полученные при этом структурные характеристики $z(\text{Al}) = 0,35224(6)$, $x(\text{O}) = 0,30621(9)$, $B_T(\text{Al}) = 0,24(1) \text{ Å}^2$, $B_T(\text{O}) = 0,28(1) \text{ Å}^2$, $\chi^2 = 1,75$, $R(F^2) = 0,054$ находятся в хорошем согласии с литературными данными [77, 78].

Сравнивая светосилу фурье-дифрактометров и обычных времяпролетных дифрактометров, необходимо учитывать влияние корреляционного фона. Введем дополнительный фактор k_f в выражение для светосилы J , которое принято записывать как произведение полного потока нейтронов на образце в рабочем интервале длин волн Φ_0 , возможной "полезной" площади сечения пучка S и телесного угла детекторной системы Ω_d : $J = \Phi_0 S \Omega_d$. Корреляционный фактор зависит от соотношения ширины импульса и разрешения дифрактометра, от конкретного образца и от некоторых параметров эксперимента. Из опыта работы существующих фурье-дифрактометров следует, что $k_f \approx 0,01 \div 0,1$ при работе на стационарном реакторе и $k_f \approx 0,1 \div 1$ при работе на ИБР-2.

Основные характеристики ФДВР перечислены в табл. 4 в сравнении с дифрактометрами такого же класса на других источниках нейтронов.

Таблица 4. Характеристики дифрактометров высокого разрешения на различных источниках нейтронов

Параметры*	D2B ILL Франция	HRPD RAL Велико- британия	СФИНКС ПИЯФ РАН Россия	FSS GKSS Германия	ФДВР ОИЯИ Россия
λ	1,4 ÷ 5,7	0,8 ÷ 4	0,9 ÷ 4	0,9 ÷ 4	0,9 ÷ 12
Φ	10^7	2×10^6	1×10^7	1×10^6	1×10^7
S	5	2	5	5	2
Ω	0,008	0,1	0,1	0,11	0,08
$R \times 10^4$	5	5	20	20	5

* λ , Å — рабочий интервал длин волн; Φ , н $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ — нейтронный поток в месте расположения образца; S , см^2 — максимальное "полезное" сечение образца; Ω , ср — телесный угол детекторной сборки; $R = \Delta d/d$ — максимальное разрешение дифрактометра

5. Исследования монокристаллов на времяпролетных дифрактометрах

Задачи, решаемые на монокристалльных времяпролетных дифрактометрах, условно можно разбить на два типа: классический анализ атомной или магнитной структуры кристалла и эксперименты по анализу формы узлов обратной решетки и диффузной интенсивности, распределенной в межузельном пространстве. В первом случае измеряются интегральные интенсивности большого числа дифракционных пиков и дальнейший анализ ведется на уровне I_{int} , определяемой (9). Во втором случае необходимо непрерывное сканирование обратного пространства, которое именно на времяпролетном дифрактометре может быть выполнено наиболее эффективно.

5.1. Структурный анализ на времяпролетном дифрактометре

Структурные работы с монокристаллами на времяпролетных дифрактометрах развивались медленнее, чем другие типы исследований, хотя первые попытки были сделаны еще в конце 60-х годов. Первые эксперименты носили тестовый характер, в основном в них проверялись процедуры определения I_{int} и введения в них необходимых поправок для перехода к модулям структурных факторов.

В [79], выполненной на импульсном источнике в Харуэлле со средней мощностью 1 кВт, исследовалась структура Mn_5Ge_3 . Из-за низкого потока нейтронов размеры использованного монокристалла были довольно велики ($8,3 \times 3,8 \times 2,7 \text{ мм}^3$), что привело к сильной экстинкции. Не найдя способа ее корректного учета, авторы предпочли провести измерение одних и тех же структурных факторов при нескольких углах рассеяния и, соответственно, при разных длинах волн. После ввода поправок на эффективный спектр нейтронов и поглощение была проведена линейная экстраполяция экспериментальных значений структурных факторов F_{exp} к нулевой длине волны. Полученные величины оказались в согласии с расчетными значениями. Более подробное, но в целом аналогичное, исследование было выполнено в [80] на монокристаллах дейтеронафталина C_{10}D_8 на импульсном реакторе ИБР. В этой работе была предложена и реализована специальная процедура учета эффективного спектра нейтронов, экстинкция учитывалась в приближении Захариазена. Экспериментальные структурные факторы C_{10}D_8 сравнивались с F_{cal} , рассчи-

танними по опубликованным в работе [81] данным. Их соответствие оценивалось по обычному R -фактору:

$$R_F = \frac{\sum |F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}, \quad (33)$$

где суммы берутся по всем измеренным наборам индексов Миллера. Всего в работе [80] было измерено около 100 рефлексов, R_F для которых составил вполне приемлемую величину 5,2%, что позволило авторам работы сделать вывод о способности развитого метода давать значения F_{exp} достаточно точные для решения широкого круга задач структурного анализа кристаллов.

По-видимому, первое исследование монокристаллов, выполненное на времяпролетном дифрактометре, в котором удалось получить новую структурную информацию, было проведено в Дубне [82]; анализировалась структура дейтерированного лантан-магниевого нитрата $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$ (LMN) и были уточнены координаты и изотропные тепловые факторы атомов дейтерия. Сравнение с имевшимися данными рентгеноструктурного анализа показало закономерное изменение всех водородных связей, связанное со смещением центра тяжести электронного облака водорода (дейтерия) к атому, с которым он связан (в среднем на 0,2 Å). О прецизионности полученных данных можно судить по рис. 9, где показана найденная в структуре LMN раздвоенная водородная связь.

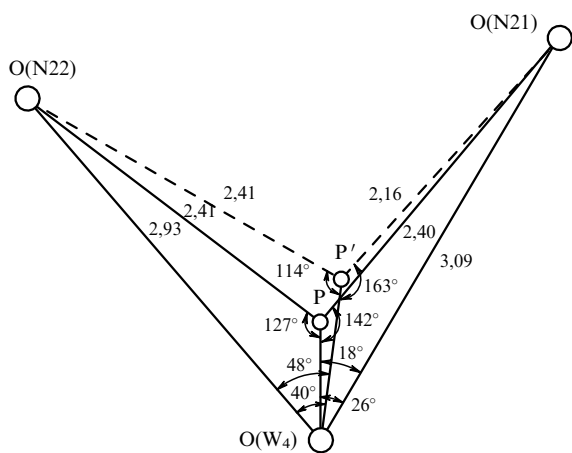


Рис. 9. Окружение одного из атомов водорода структуры LMN. Положение P соответствует его рентгеновским координатам, положение P' — нейтронным координатам. O — положения ближайших атомов кислорода. Расстояния даны в Å.

За прошедшее время структурные исследования монокристаллов на времяпролетных дифрактометрах существенно продвинулись вперед как по уровню светосилы эксперимента, так и по прецизионности получаемых данных. Например, в [83] на светосильном дифрактометре ДН-2 на реакторе ИБР-2 от монокристалла $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+\gamma}$ с размерами $1,5 \times 1,0 \times 0,03$ мм³ удалось получить необходимый массив данных и уточнить причину модуляции структуры — внедрение дополнительного атома кислорода в слой BiO.

Как было показано выше, эффективность процесса измерения рефлексов от монокристалла на времяпролетном дифрактометре растет пропорционально

объему элементарной ячейки кристалла. Поэтому следует ожидать, что основной структурной задачей для монокристалльных дифрактометров может стать анализ органических и биологических кристаллов с большими V_c . Дифрактометры с монохроматическим пучком используются для исследования макромолекулярных кристаллов, например, белковых кристаллов миоглобина [84], трипсина [85] и др. Однако время, требуемое для получения данных (около 10^3 часов для набора 10^4 рефлексов, необходимых для пространственного разрешения порядка 2 Å) находится на границе разумной продолжительности одного эксперимента. Простые оценки показывают, что на современном времяпролетном дифрактометре это время можно сократить по крайней мере в 10 раз. Примеры того, как за приемлемое время удается измерить несколько тысяч дифракционных пиков, уже появились [86].

5.2. Непрерывное сканирование обратного пространства

Необходимость анализа формы узлов обратной решетки кристалла и интенсивности, распределенной в межузельном пространстве, возникает во многих дифракционных задачах, решаемых на монокристаллах. Прежде всего следует назвать такие явления как трансформационное двойникование кристалла, возникновение несоразмерно модулированных структур, образование спиралевидных магнитных структур, диффузное рассеяние, возникающее из-за дефектности структуры или вследствие коррелированного теплового движения атомов. Остановимся на эксперименте с кристаллом — ферроэластиком, хорошо иллюстрирующем особенности такого рода задач и возможности времяпролетного дифрактометра.

Трансформационное двойникование кристаллов сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков при их переходе в низкосимметричную фазу в общем случае можно описать как образование составной обратной решетки кристалла [87], которое в дифракционном эксперименте проявляется как расщепление пиков на компоненты. Определение характеристик компонент позволяет получить количественную информацию о геометрических параметрах двойников (доменов), а также об изменениях доменной структуры под действием внешних полей. Если расщепление пиков происходит в какой-то плоскости обратного пространства, то совокупное распределение интенсивности вблизи исходного узла обратной решетки можно представить как сумму нескольких функций типа (8) со сдвигами по осям ξ и γ :

$$I_s(\xi, \gamma) = \sum_i r_i I(\xi - \xi_i, \gamma - \gamma_i), \quad (34)$$

где I_s — измеряемая интенсивность, r_i — весовые множители, связанные с долей i -го типа доменов в образце, (ξ_i, γ_i) — положение i -й компоненты. Найденные из эксперимента положения компонент могут быть связаны с координатами точек в обратном пространстве, т.е. могут быть определены угол спонтанного сдвига, линейная деформация решетки и т.д.

Например, в [88] таким методом были исследованы характеристики доменной структуры кристаллов KD_2PO_4 (DKDP), которые при температуре около 214 К испытывают фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую, причем $\Delta a = -\Delta b \approx 0,055$ Å. Этот переход можно представить и как возникновение моноклинной

ячейки за счет сдвигов по координатным направлениям. Параметром перехода в этом случае является угол спонтанного сдвига u_{xy} . В соответствии со схемой образования составной обратной решетки рефлексы типа $[h00]$ расщепляются на три, а любые другие рефлексы — на четыре компоненты, и измеренное распределение интенсивности в окрестности узла (220), показанное на рис. 10, подтверждает это предположение. По величине расщепления легко может быть рассчитан угол спонтанного сдвига (для DKDP он оказался равен 31,3 угл. мин) или изменения параметров ячейки при переходе, а интенсивность отдельных компонент узла характеризует относительное количество доменов с той или иной ориентацией.

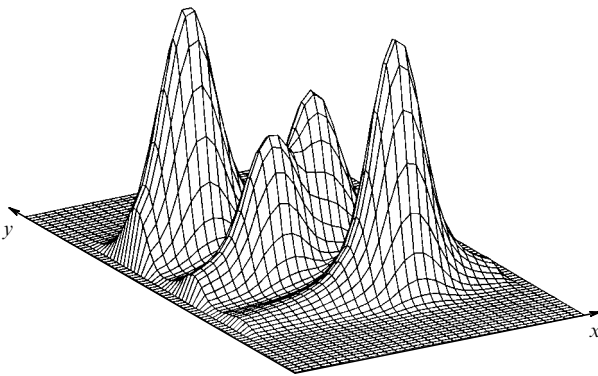


Рис. 10. Экспериментальное распределение интенсивности в узле (220) кристалла KD_2PO_4 при температуре $T = 80$ К. При этой температуре кристалл находится в низкосимметричной фазе, при переходе в которую узлы обратной решетки расщепились на компоненты вследствие двойничкования кристалла. Ось x соответствует времени пролета нейтронов (каналам временного анализатора), ось y — углу рассеяния (позиционным группам однокоординатного ПЧД). Все распределение интенсивностей получено методом параллельных измерений.

Объем обратного пространства, в котором распределено I_s , т.е. который необходимо проанализировать, обычно легко наблюдается на времяпролетном дифрактометре с детектором, линейные размеры которого не превышают 50 см. Поскольку все распределение измеряется методом параллельной регистрации, то очевиден огромный выигрыш во времени по сравнению с точечным сканированием, если учесть, что число точек, подлежащих измерению, достигает нескольких тысяч. Кроме того, важным фактором оказывается неизменность ориентации кристалла при съемке, что резко упрощает анализ данных.

Пример того, как времяпролетный дифрактометр может быть использован для изучения диффузного рассеяния, содержится в [89], где получены данные по тепловому рассеянию, распределенному вблизи узлов обратной решетки, в кристаллах $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN- x) и $(CH_3NHCH_2COOH)_3 \cdot CaCl_2$. Кристаллы SBN- x были кроме того изучены с точки зрения возникновения в них несоизмеримо модулированной структуры при фазовом переходе ($T_c \approx 350$ К при $x = 0,7$) в сегнетоэлектрическую фазу [90]. В обоих случаях именно параллельный метод регистрации рассеянных нейтронов привел к успеху в решении поставленных задач.

6. Структурные исследования поликристаллических веществ на времяпролетных дифрактометрах

На дифрактометре для поликристаллов сложность решаемых структурных задач и прецизионность получаемых результатов определяется прежде всего достигнутым уровнем разрешения по межплоскостному расстоянию. Если $R(d) \approx 0,01$, то речь может идти только об уточнении координат атомов не очень сложных структур. Иногда удается уточнить факторы заселенности и изотропные тепловые параметры отдельных атомов. Уровень $R(d) \approx 0,003$ позволяет вести независимое уточнение координат, факторов заселенности и изотропных тепловых параметров атомов. Наконец, если $R(d) \leq 0,001$, то как сложность структуры, так и точность результата становятся сравнимыми с данными, полученными в случае эксперимента с монокристаллом, и почти всегда превышают уровень исследования поликристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Общепринятым методом анализа дифракционных данных для поликристаллов в настоящее время является метод Ритвельда, сформулированный в конце 60-х годов [91].

6.1. Метод Ритвельда

В методе Ритвельда [92] вводится параметрическое описание интенсивности измеренного дифракционного спектра, которое позволяет применить метод наименьших квадратов или любые другие методы минимизации функционалов для определения интересующих исследователя характеристик кристалла. Функционал от параметров обычно записывается в виде

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{\text{exp},i} - I_{\text{cal},i})^2, \quad (35)$$

где ω_i — вес i -й точки, I_{exp} — измеренная и откорректированная на эффективный спектр и поглощение в образце интенсивность, I_{cal} — рассчитанное значение интенсивности; сумма берется по точкам измеренного спектра в каком-либо интервале межплоскостных расстояний d_i . Расчет I_{cal} ведется по формуле, аналогичной (10):

$$I_{\text{cal}}(d_i) = C \sum_{hkl} j_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^4 \varphi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (36)$$

где C — нормирующая постоянная, d_{hkl}^4 — величина, пропорциональная фактору Лоренца, φ — функция, описывающая форму дифракционных пиков, I_b — фоновая интенсивность. Все характеристики атомов кристалла входят в структурные факторы F_{hkl} , которые в изотропном по тепловым колебаниям приближении рассчитываются в соответствии с (4):

$$F_{hkl} = \sum_j^N b_j r_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-\frac{B_j}{8d_{hkl}^2}\right), \quad (37)$$

где b_j — когерентные длины рассеяния, r_j — фактор, определяющий количество атомов сорта j в ячейке (он же при необходимости является параметром, учитывающим заполнение позиции), $(x, y, z, B)_j$ — относительные координаты и тепловой параметр j -го атома. Параметрами, уточняемыми при минимизации функционала (35),

являются наборы $(r_j, x_j, y_j, z_j, B_j)$, фоновая интенсивность (обычно она описывается многочленом степени не выше четвертой) и параметры элементарной ячейки кристалла, которые входят в выражение для $d_{hkl} = 1/H_{hkl}$.

Практика структурного анализа дифракционных данных от поликристаллов с применением метода Ритвельда показывает, что если R слабо зависит от d_{hkl} , то число пиков, которые имеет смысл включать в рассмотрение, составляет приблизительно $(3R)^{-1}$ для структур со средним уровнем симметрии. Предполагая необходимым пятикратное превышение числа пиков над числом уточняемых параметров, получим, что при $R = 0,001$ одновременно можно уточнять до 70 структурных параметров, т.е. координат, факторов заселенности и тепловых параметров атомов.

6.2. Примеры структурных исследований

Качество извлекаемых на времяпролетном дифрактометре высокого разрешения структурных данных можно оценить из следующего примера [93]. Структура дейтерированного бензола C_6D_6 (пространственная группа $P6_3ca$, $a = 7,3551(3) \text{ \AA}$; $b = 9,3712(4) \text{ \AA}$; $c = 6,6694(3) \text{ \AA}$; $V = 461,75 \text{ \AA}^3$) была уточнена по нейтронограмме, измеренной на дифрактометре HRPD (ISIS). Измерение выполнено при $T = 4,2 \text{ K}$ на образце объемом 5 см^3 за 9 часов. Обработывался участок спектра в диапазоне d_{hkl} от $0,606 \text{ \AA}$ до $1,778 \text{ \AA}$, состоящий из 5382 точек и содержащий 1040 дифракционных пиков. Уточнялись 18 позиционных и 36 анизотропных тепловых параметров атомов. Среднеквадратичные отклонения координат составили $(1 \div 2) \times 10^{-4}$, что соответствует абсолютным погрешностям в длинах связей C–C и C–D от $0,002$ до $0,003 \text{ \AA}$. Как позиционные, так и тепловые параметры оказались в очень хорошем соответствии с данными, полученными при исследовании монокристалла этого соединения. При этом следует учитывать, что трудоемкость эксперимента с поликристаллом была как минимум на порядок меньше, чем в случае с монокристаллом.

Примерами структурных исследований, выполненных на фурье-дифрактометрах, являются [67, 69, 94]. В [94] на ФДВР анализировалась структура высокотемпературного сверхпроводника Y123 с 10% замещением атомов Cu на Zn. Эксперимент был выполнен на двух идентичных образцах, один из которых содержал изотоп ^{65}Cu с обогащением 99%. Прецизионность полученной структурной информации и совместный анализ данных от двух образцов позволил с высокой точностью определить факторы заселенности атомами Zn позиций меди в цепочках Cu–O и плоскостях CuO_2 структуры Y123 и получить указания о переходе небольшого положительного заряда из цепочек в плоскости при замещении Cu на Zn.

Принципиальным следствием высокой разрешающей способности современных времяпролетных дифрактометров для поликристаллов является возможность получения реалистических значений большого числа экспериментальных структурных факторов, что в свою очередь дает возможность построения сечений синтезов рассеивающей плотности в соответствии с (5). Это является особенно важным при определении малозаселенных позиций, т.е. в случаях, когда метод Ритвельда может давать искаженную информацию из-за неизбежного присутствия систематических погрешностей.

Например, уточнение структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201) с помощью стандартного метода Ритвельда давало указания на присутствие дополнительного сверхстехиометрического атома кислорода, располагавшегося около середины ребра ртутной плоскости. В эксперименте, выполненном на ФДВР в Дубне был уверенно определен достаточно большой набор экспериментальных структурных факторов и построены карты рассеивающей плотности Hg-1201 [95]. На рисунке 11 показана карта рассеивающей плотности для одного из сечений элементарной ячейки соединения. Амплитуда пика, соответствующего атому кислорода O3 с концентрацией $\delta = 0,12$, в 5 раз выше, чем амплитуды фоновых пиков. Это означает, что атомы с близкой к кислороду когерентной длиной рассеяния (например, углерод) были бы обнаружены при концентрации порядка 3%.

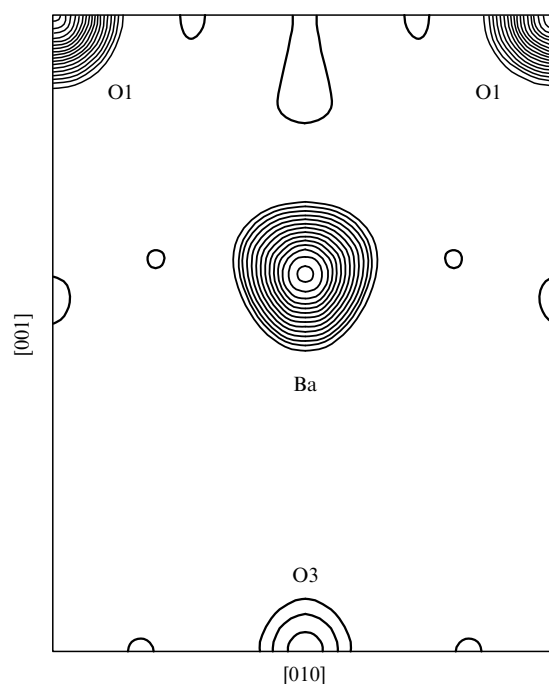


Рис. 11. Синтез рассеивающей плотности в сечении $(x = 0,5, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0,5)$ элементарной ячейки $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с $\delta \approx 0,12$, выполненный по экспериментальным F_{hkl} . Пик O3 отвечает заполненной с вероятностью 12% позиции атома кислорода в центре базисной плоскости структуры. Амплитуды фоновых пиков примерно в 5 раз меньше, чем амплитуда пика O3.

6.3. Эксперименты с микрообразцами при высоких давлениях

До последнего времени область применения нейтронных методов при исследовании поведения вещества при высоких давлениях, как правило, ограничивалась диапазоном до нескольких ГПа, что связано с использованием относительно больших объемов образца (порядка 1 см^3) в ячейках давления типа поршень – цилиндр. Применение для достижения больших давлений алмазных или сапфировых наковален, широко используемых на источниках рентгеновского или синхротронного излучения, казалось совершенно невозможным из-за малых ($1 \div 10^{-2} \text{ мм}^3$) объемов вещества и относительной слабости потоков от нейтронных источников. Однако на протяжении последнего десятилетия был развит метод нейтронных исследо-

ваний при высоких давлениях, основанный на сочетании техники алмазных и сапфировых наковален и светосильной низкофоновой нейтронной дифрактометрии, позволившей расширить диапазон давлений в этих экспериментах до нескольких десятков ГПа [96]. Опыт постановки таких экспериментов в РНЦ КИ был перенесен на ИБР-2 и в 1994 г. на дифрактометре ДН-12 были проведены первые эксперименты. Тщательная проводка нейтронного пучка, оригинальная конструкция детекторной системы позволили получить результаты, близкие к рекордным в мире по минимальному объему образца и уровню достижимых давлений [97]. На рисунке 12 показан один из измеренных дифракционных спектров от образца, объем которого составлял всего $0,027 \text{ мм}^3$. За короткий срок на ДН-12 была выполнена серия интересных экспериментов, в частности со сверхпроводником $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [98], с молекулярным кристаллом NH_4Cl [99] и др.

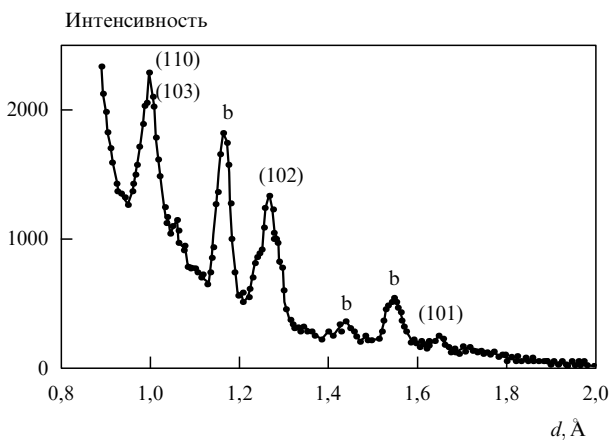


Рис. 12. Дифракционный спектр порошка $^{164}\text{DyD}_3$ в алмазных наковальнях, измеренный за 24 часа. Объем образца — $0,027 \text{ мм}^3$, давление — 9,5 ГПа. Указаны индексы Миллера дифракционных пиков от DyD_3 и фоновые пики от камеры высокого давления (b).

Другой подход был реализован в работах франко-английской группы на импульсных источниках ISIS и LANSCE [100], в котором для задания давления применяется малогабаритный 250-тонный пресс с тороидальной ячейкой из карбида вольфрама. Этой группе удалось достичь давлений до 12 ГПа при объеме образца 100 мм^3 и даже 26 ГПа, если объем образца уменьшался до 35 мм^3 и использовалась ячейка из спеченного алмаза. В настоящее время аналогичная камера, предложенная в [101], готовится для проведения дифракционных экспериментов на реакторе ИБР-2.

С учетом того, что указанные давления достижимы в широком интервале температур и имеются значительные возможности дальнейшего совершенствования уже созданных установок, следует заключить, что дифракционные исследования при высоких давлениях на импульсных источниках нейтронов оставили далеко позади соответствующие работы на стационарных реакторах.

7. Исследования необратимых переходных процессов в кристаллах

Специфические особенности нейтронографии делают ее исключительно мощным методом изучения переходных

процессов в конденсированных средах. Целенаправленные, систематические эксперименты такого типа (в литературе они получили название RT (real time)-эксперименты) начались буквально в последние годы, но уже можно сказать, что сформировалась новая ветвь нейтронографии — дифрактометрия в реальном времени, под которой понимается наблюдение с помощью рассеяния нейтронов перестройки структуры вещества на атомном уровне непосредственно в ходе измерения. В общем случае имеется в виду как дифракция нейтронов, так и их малоугловое или диффузное рассеяние, хотя в большинстве экспериментов регистрируются только дифракционные спектры, являющиеся наиболее интенсивной компонентой процесса рассеяния. По сравнению с дифракцией рентгеновского или синхротронного излучений, также широко применяемых для наблюдения переходных процессов, нейтронография в реальном времени сохраняет все достоинства, присущие нейтронам — прежде всего способность "видеть" легкие атомы вблизи тяжелых и различать изотопы элементов. Часто при постановке экспериментов в реальном времени немаловажным фактором является высокая проникающая способность нейтронов.

Масштаб характерных времен, доступных для изучения, существенно различается в зависимости от того, является процесс воспроизводимым или нет. В случае необратимого процесса, например, такого, как химическая реакция, его наблюдаемость определяется условием $t_s \ll \tau$, где τ — характерное время процесса, t_s — время измерения одного спектра с достаточным для целей эксперимента уровнем статистики. Естественно, что дифрактометрия в реальном времени может рассматриваться как отдельный метод, если τ не слишком велико. Величина t_s зависит от потока нейтронов в первичном пучке, площади и рассеивающей способности образца и для наиболее светосильных нейтронных дифрактометров на стационарных реакторах составляет $5 \div 15$ мин. На некоторых импульсных источниках нейтронов (ISIS, LANSCE) достигнуты примерно такие же времена. На реакторе ИБР-2, обладающем рекордным импульсным потоком, имеются возможности для анализа необратимых процессов в кристаллах с временным разрешением 1 мин или лучше. Например, уже в одном из первых проведенных экспериментов [102] по исследованию процесса гидратации одной из составляющих цемента (трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) t_s составляло $10 \div 40$ с, что позволило получить существенно новую информацию о начальной стадии реакции по сравнению с более ранними экспериментами, выполненными в ILL с $t_s = 6 \div 12$ мин.

Рассмотрим постановку эксперимента и примеры исследований необратимых переходных процессов, преимущественно выполненных на ИБР-2.

7.1. Времяпролетный дифрактометр для исследований переходных процессов

В эксперименте по рассеянию число регистрируемых детектором в единицу времени нейтронов ориентировочно можно записать, как

$$I = \Phi_0 S \frac{\Omega_d}{4\pi} \delta, \quad (38)$$

где Φ_0 — полный поток нейтронов на образце в рабочем диапазоне длин волн, S — площадь образца, δ — его

рассеивающая способность. Поток нейтронов на дифрактометрах на реакторе ИБР-2 составляет 10^7 н см⁻² с⁻¹, телесный угол детекторной системы нетрудно довести до 0,1 ст. При площади образца 5 см² и его рассеивающей способности $\delta \approx 0,1$ получаем, что полная скорость счета может достигать 5×10^5 н с⁻¹. Это очень большая величина, вполне обеспечивающая измерения с временным разрешением t_s на уровне одной минуты и даже секунд, и вопрос состоит в том, насколько зарегистрированные нейтроны являются полезными, т.е. какова информативность измеряемых нейтронных спектров. Этот фактор связан прежде всего с тем, насколько велик (или достаточен) диапазон одновременно регистрируемых d_{hkl} и каково разрешение дифрактометра.

Для большого класса переходных процессов, изучение которых возможно с помощью нейтронографии, таких, как химические реакции в твердой фазе, гидратация и дегидратация биомолекул, изотопный обмен в веществе и многие другие, вполне достаточно умеренного разрешения дифрактометра на уровне $\Delta d/d \approx 0,005 \div 0,01$. Большой диапазон d_{hkl} наоборот оказался весьма важным параметром. Как было показано в работах [103, 104] именно времяпролетный дифрактометр обеспечивает оптимальное выполнение указанных требований: умеренное разрешение достигается на сравнительно коротких пролетных расстояниях ($10 \div 20$ м), что позволяет увеличить поток нейтронов на образце, а необходимый диапазон по d_{hkl} легко обеспечивается несколькими детекторами, расположенными под разными углами рассеяния. Более того, постановка дополнительных детекторов под малыми (порядка $1^\circ \div 3^\circ$) углами дает возможность параллельно с дифракционными регистрировать спектры малоуглового рассеяния нейтронов, дающих информацию об эволюции крупномасштабных неоднородностей рассеивающей способности объекта исследования.

Чаще всего эксперимент в реальном времени проводится при изменении какого-либо внешнего параметра, например, температуры. В этом случае оси времени и температуры совпадают, осуществляется непрерывное дифракционное слежение за температурными изменениями структуры. Если отслеживание структурой изменений температуры происходит существенно более быстро, чем измерение дифракционных спектров, то временное разрешение наблюдения за структурными изменениями полностью определяется величиной t_s — временем набора необходимого уровня статистики. В таком режиме удобно наблюдать фазовые превращения в системе в результате структурных фазовых переходов или химических реакций. Для изучения кинетики процессов и определения характерных констант (времени релаксации, энергии активации и др.) используется режим скачкообразного изменения внешних условий.

7.2. Примеры исследований

7.2.1. Химическая реакция в твердой фазе. В случае простых реакций с малым числом промежуточных фаз достаточно проследить за эволюцией во времени нескольких дифракционных пиков, измеренных при фиксированном угле рассеяния. Значительно более сложный анализ потребовался в РТ-эксперименте по синтезу соединения $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) из исходных компонент Y_2O_3 , $VaCO_3$ и CuO на воздухе [105]. Образец помещался в муфельную печь с большим внутренним объемом и с

широкими входным и выходным окнами, закрытыми прозрачными для нейтронов экранами. Размеры окон позволяли установить несколько детекторов при больших и малых углах рассеяния, которые регистрировали дифракционные спектры в диапазоне межплоскостных расстояний от 1 до 30 Å. Образец представлял собой стехиометрическую для Y123 смесь исходных компонент в контейнере из платиновой фольги. Его исходный вес составлял около 10 г. Приведенные в [105] результаты получены в режиме задания максимального значения ($940^\circ C$) температуры и плавного выхода на него. После достижения $940^\circ C$, температура в течение 6 ч поддерживалась при этом значении, затем было проведено постепенное (за ~ 3 ч) охлаждение образца до $160^\circ C$. Обработка нейтронограмм включала несколько этапов: идентификацию дифракционных пиков, прослеживание их эволюции, определение интегральных интенсивностей пиков и структурный анализ по методу Ритвельда. Было показано, что в ходе реакции синтеза Y123 можно выделить три стадии: распад исходных компонент, образование промежуточных фаз и формирование конечной фазы. Анализ кинетики идущей реакции показал, что она хорошо описывается уравнением реакции, идущей на двухмерных границах раздела фаз.

7.2.2. Изотопный обмен в липидной мембране. Зависимость вероятности рассеяния от изотопного состава среды является одной из наиболее существенных особенностей взаимодействия нейтронов с веществом. Особенно ярко это проявляется при взаимодействии с водородом и дейтерием — когерентные длины рассеяния для этих изотопов b_H и b_D равны, соответственно, $-0,374$ и $0,665$ в единицах 10^{-12} см. Примером кинетического эксперимента, основанных на большой разнице между b_H и b_D , являются наблюдения замещения H_2O на D_2O и обратно в мультиламеллярных липидных структурах [106]. В этой работе было показано, что процесс замещения с одновременным изменением уровня влажности состоит из нескольких стадий, различающихся постоянными времени. Начальную, самую быструю, стадию в первых экспериментах наблюдать не удалось, была лишь дана оценка, что ее постоянная времени близка к 1 мин. Две последующие стадии протекали с характерными временами $3 \div 4$ мин и $10 \div 30$ мин. Их конкретная величина зависела от начального и конечного уровней влажности.

В [103] удалось наблюдать и начальную стадию процесса. Образец в виде нанесенных на стекло (24×24 мм²) ориентированных слоев смеси фосфатидилхолина-фосфатидилглицерина (ФХ:ФГ, стехиометрия 1:1) находился в герметичной камере с окнами из алюминиевой фольги. Влажность в камере задавалась помещением в нее кюветы с тканью, смоченной в тяжелой или легкой воде. Замена одной кюветы на другую происходила в течение приблизительно 1 с без сообщения с внешней средой. Можно предположить, что изменение количества D_2O в образце в процессе замены $H_2O \rightarrow D_2O$ (или H_2O при обратном процессе) будет происходить по экспоненциальному закону, т.е.

$$m(t) = M \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (39)$$

где t — время, прошедшее с начала процесса, M соответствует массе воды в насыщенном состоянии, τ —

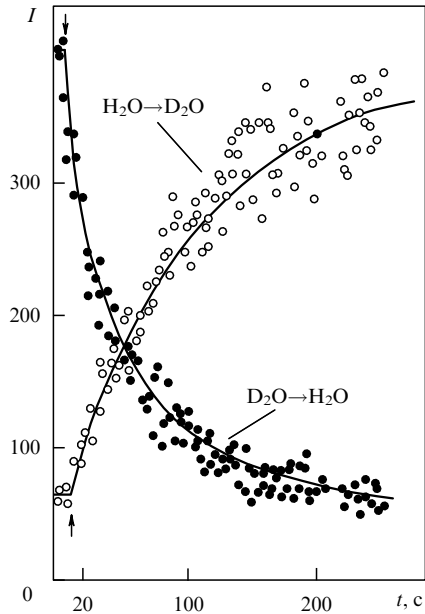


Рис. 13. Зависимости $I(t)$ от времени для процессов замены H_2O на D_2O и обратно. Стрелки указывают время начала процессов. Оба процесса хорошо соответствуют экспоненциальным зависимостям с постоянными времени 92 и 71 с.

характерное время процесса. Поскольку полный структурный фактор липидного бислоя можно представить в виде суммы $F_T = F_L + F_W$, где F_L и F_W — структурные факторы липидной и водной частей, и $F_W \propto m(t)$, то зависимость F_T от времени должна быть также экспоненциальной:

$$F_T(t) = F_\infty + F_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (40)$$

где F_∞ и F_1 — некоторые константы. При отсутствии эффектов экстинкции $F_T \propto I^{1/2}$, где I — интенсив-

ность дифракционного пика, т.е. зависимость $y(t) = \ln|F(t) - F_\infty|$ должна быть линейной во времени.

В эксперименте наблюдалась зависимость от времени интенсивности первого порядка отражения от липидного мультислоя ($d \approx 40 \text{ \AA}$) с $t_s = 2 \text{ с}$ в течение первых 250 с процесса. На рисунке 13 показаны полученные для обоих процессов зависимости $m(t)$, которые позволяют определить величины $\tau(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ и $\tau(\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O})$, которые оказались равными 92 и 71 с, соответственно.

7.2.3. Фазовый переход в тяжелом льду. В [107] при отогреве льда из закаленной фазы высокого давления VIII наблюдался переход в аморфную фазу низкой плотности lda , которая затем переходила в кубический лед lc и при дальнейшем нагреве в обычный гексагональный лед lh . Было предположено, что фаза с низкой плотностью образуется из фазы с высокой плотностью hda , но наблюдать этот процесс экспериментально не удавалось.

В [108] на ИБР-2 превращения тяжелого льда из закаленной фазы VIII при нагревании от 94 до 290 К наблюдались в РТ-эксперименте с разрешением $t_s = 2 \text{ мин}$. Образец (99% D_2O) весом 0,3 г при комнатной температуре сдавливался до 2,6 ГПа, выдерживался 1 час для установления равновесия и охлаждался до 90 К, после чего давление снижалось до атмосферного. На рисунке 14 приведена последовательность нейтрограмм, измеренных в ходе процесса. Их анализ позволил выявить следующее. Исходная фаза VIII льда высокого давления сохранялась до 130 К. В интервале 130 ÷ 135 К дифракционные пики, соответствующие этой фазе, полностью исчезают и появляются два широких максимума при $d \approx 3,65 \text{ \AA}$ и $d \approx 3,01 \text{ \AA}$ с особенностью при $d \approx 3,85 \text{ \AA}$. Эти значения практически точно соответствуют величинам d , найденным ранее для аморфной фазы высокой плотности, пику (111) кубической фазы льда и аморфной фазы низкой плотности, т.е. возникла смесь аморфных фаз hda и lda и зародышей фазы lc . Это состояние сохранялось до 150 ÷ 160 К, после чего проис-

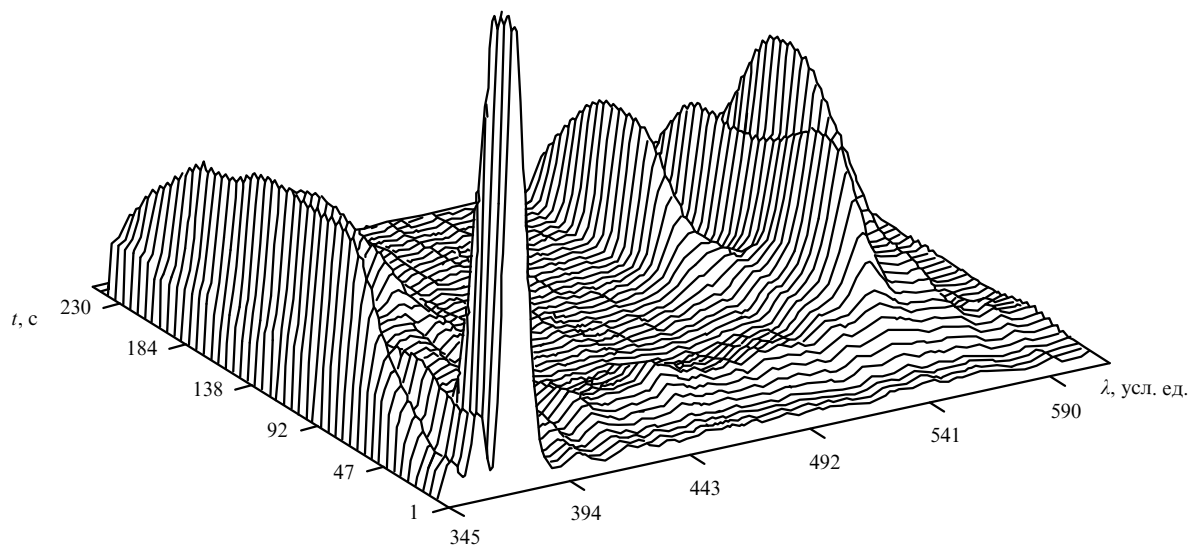


Рис. 14. Последовательность нейтрограмм, измеренная в ходе нагревания тяжелого льда от 94 К (начало шкалы времени) до 290 К (конец шкалы времени). Шкала длин волн (в произвольных единицах) соответствует межплоскостным расстояниям. Интенсивный пик в начале шкалы отвечает исходной фазе VIII, которая переходит в аморфные фазы lda и hda , затем возникают пики кубической фазы lc , переходящей в гексагональную фазу lh .

ходил полный переход в кубическую фазу Ic , а при $T \approx 230$ К — в гексагональную фазу Ih . Оказалось к тому же, что переход $Ic \rightarrow Ih$ носит сложный характер: сначала возникает пик (100), т.е. происходит упорядочение молекул в базисной плоскости гексагональной решетки, и лишь затем плоскости упорядочиваются относительно друг друга.

Таким образом, в проведенном эксперименте, в котором собственно измерения дифракционных спектров проводились в течение всего 6 часов, удалось зафиксировать целую серию фактов: впервые наблюдался фазовый переход льда VIII в аморфный лед hda , обнаружена возможность сосуществования аморфных фаз высокой и низкой плотности (т.е. переход $hda \rightarrow Ida$, который, если он имеет место, является переходом первого рода), выявлен сложный характер образования гексагональной фазы.

7.3. Предельные возможности для РТ-экспериментов на импульсном источнике нейтронов

В рассмотренных примерах РТ-экспериментов время измерения одной нейтронограммы составляло от нескольких секунд до минут, т.е. информация набиралась за 10 и больше импульсов реактора ИБР-2 (период повторения 0,2 с). Оптимизация условий эксперимента позволяет провести набор необходимой статистики от одного импульса мощности, что подтверждает результат модельного эксперимента [109], показанный на рис. 15. Из сравнения нейтронограмм, представленных на рис. 15, видно, что хотя статистическая точность в спектре, измеренном от одного импульса мощности реактора, невелика, все характерные особенности

дифракционной картины фиксируются достаточно надежно. На импульсном источнике LANSCE был проведен похожий модельный эксперимент [110], в котором в спектре пропускания поликристаллического железа за один импульс источника были зарегистрированы брэгговские скачки.

Эти результаты говорят о том, что при изучении необратимых процессов временное разрешение $20 \div 200$ мс (периоды повторения импульсов от источников) уже достижимо, хотя еще недавно казалось совершенно нереальным для нейтронографии. Однако ситуация, когда одной вспышки оказывается достаточно для набора статистики, в принципе позволяет (в геометрии рассеяния) продвинуться существенно дальше, используя прием, предложенный в [109]. В соответствии с уравнением Брэгга – Вульфа при изменении угла рассеяния на $\Delta\theta$ дифракционный пик сместится по длине волны на $\Delta\lambda = 2d \cos\theta \Delta\theta$, что, например, для дифрактометра ДН-2 на ИБР-2 эквивалентно сдвигу по времени на $\Delta t = 17,8\Delta\theta$ мс при $d = 2$ Å и $2\theta = 90^\circ$. Это означает, что несколько детекторов, поставленных в области углов рассеяния 90° со сдвигом $\Delta\theta \approx 3^\circ$ будут регистрировать один и тот же дифракционный пик со сдвигом по времени $\Delta t \approx 1$ мс.

Величина $\Delta t \approx 1$ мс, по-видимому, близка к предельному временному разрешению в нейтронографии необратимых процессов на импульсных источниках нейтронов. Она сравнима с величинами, достигнутыми на сверхярких источниках синхротронного излучения и существенно меньше, чем пределы, достижимые на стационарных реакторах. На реакторе мощностью 150 МВт можно надеяться достичь разрешения на уровне 0,1 с, хотя существуют проекты стационарных реакторов на 100 и даже 300 МВт, их реализация в ближайшие годы маловероятна.

8. Исследования переходных процессов во внешних полях

Уже в первых нейтронографических работах [12, 13], выполненных на импульсном реакторе ИБР-1, особо отмечался импульсный характер облучения образца пучком нейтронов, что позволяет и внешнее воздействие на образец реализовать в импульсном режиме синхронно с импульсами источника. В зависимости от длительности импульса поля (магнитного или электрического) и условий синхронизации можно наблюдать его воздействие на весь спектр, на несколько дифракционных пиков или на один пик. Импульсность воздействия позволяет резко увеличить его амплитуду и получить величину поля, не достижимую в стационарном режиме. Временное разрешение в экспериментах такого типа существенно зависит от того, является процесс обратимым или нет и, кроме того, еще и от параметров источника и организации эксперимента.

Условия наблюдения необратимых процессов были рассмотрены в предыдущем разделе. Изучаемые обратимые процессы при работе на конкретном импульсном источнике могут быть условно разделены на "медленные", "быстрые" и "очень быстрые", причем мерой быстроты являются период повторения импульсов источника и некоторые параметры дифрактометра. Ниже рассматриваются два возможных способа организации эксперимента при исследовании обратимых пере-

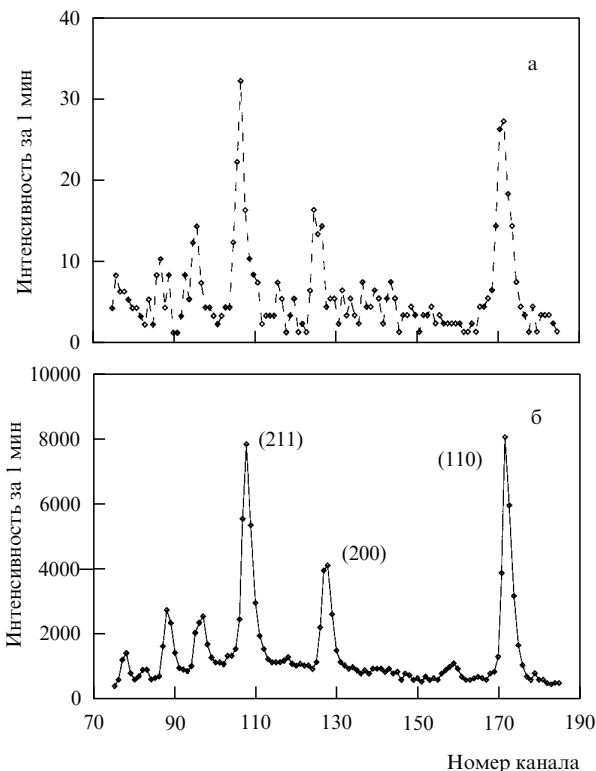


Рис. 15. Нейтронограммы от образца поликристаллического молибдена, измеренные на ИБР-2 за 0,2 с (один импульс реактора) (а) и за 1 мин (300 импульсов реактора) (б).

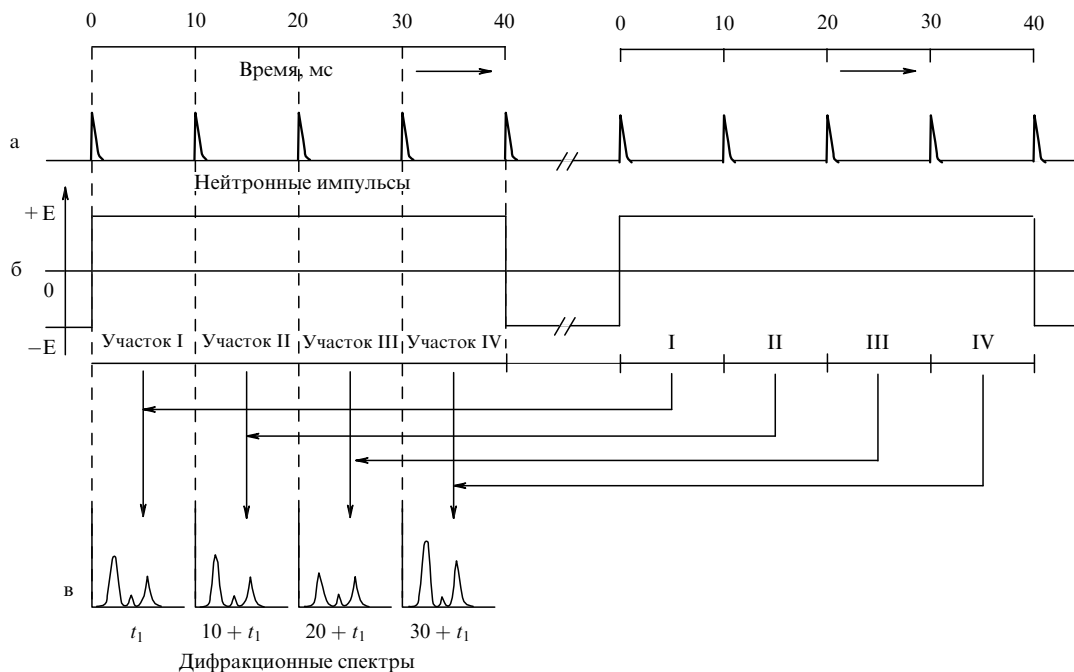


Рис. 16. Временная диаграмма нейтронных импульсов от источника (а), импульсов электрического поля (б) и дифракционных спектров (в) при измерении процесса с постоянной времени большей периода импульсов от источника.

ходных процессов, и в качестве примеров приводятся результаты изучения воздействия электрического поля на сегнетоэлектрик NaNO_2 и импульсного магнитного поля большой амплитуды на некоторые магнитные кристаллы.

8.1. Изучение "медленных" обратимых переходных процессов под действием электрического поля

Если постоянная времени изучаемого процесса больше, чем частота повторения импульсов источника, то возможно организовать эксперимент в соответствии со схемой, приведенной на рис. 16. Синхронно с одним из импульсов мощности источника на образец подается электрическое поле с напряженностью, достаточной для поляризации образца. При изучении сегнетоэлектрических кристаллов эта напряженность зависит от коэрцитивного поля образца, но обычно не превышает нескольких kV cm^{-1} . Дифракционные спектры, образующиеся от последовательных импульсов источника, анализируются по методу времени пролета и записываются в отдельные участки памяти. Число независимых участков памяти N определяется из условия $NT \geq \tau$, где T — период повторения импульсов источника, τ — характерное время процесса. После заполнения всех участков памяти восстанавливается исходное состояние образца и процесс повторяется столько раз, сколько необходимо для набора статистики. Ясно, что в этом случае временное разрешение равно периоду T , а на кривой зависимости какого-то параметра образца от времени будет поставлено N точек; т.е. для источника с $T = 10$ мс ($\nu = 100$ Гц) процессы с $\tau \geq 50$ мс можно рассматривать как "медленные".

Именно по такой схеме был проведен один из первых экспериментов по изучению переполаризации кристалла сегнетоэлектрика NaNO_2 под действием электрического поля [111]. Кристаллы NaNO_2 находятся в сегнетофазе ниже 164°C , радикалы NO_2 лежат в плоскости (100), а их

дипольные моменты направлены вдоль оси [010]. При переполаризации кристалла полем, наложенным вдоль оси [010], вращение групп NO_2 возможно вокруг [001] или вокруг [100] направлений, и обе возможности рассматривались в литературе. Дифракционный эксперимент, проведенный на импульсном источнике нейтронов Университета Тохоку (Япония), работавшим на частоте повторения 100 Гц, позволил определить правильную модель процесса. Результаты эксперимента показаны на рис. 17,

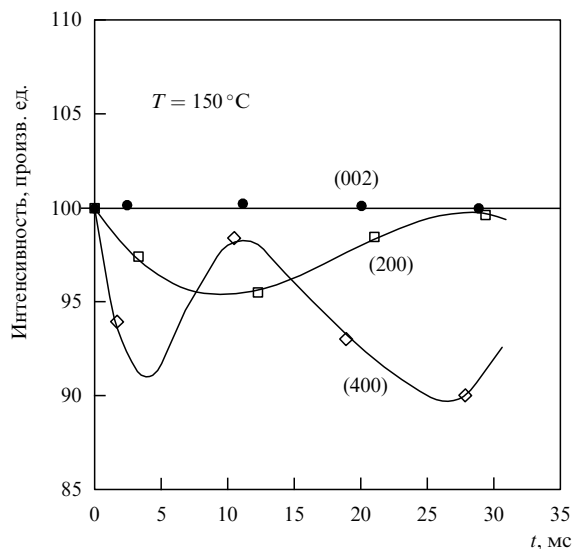


Рис. 17. Зависимость от времени интегральных интенсивностей некоторых дифракционных пиков при переполаризации кристалла NaNO_2 электрическим полем. Интенсивности пиков (200) и (400) заметно изменяются в ходе процесса, тогда как интенсивность пика (002) неизменна. Это подтверждает гипотезу о вращении групп NO_2 вокруг оси [001] при переполаризации кристалла.

из которого видно, что интенсивности пиков типа (h00) от монокристалла NaNO_2 изменяются во времени, тогда как интенсивности пиков типа (00l) остаются постоянными. Простой расчет структурных факторов кристалла показывает, что эта картина полностью соответствует постепенному повороту групп NO_2 вокруг направления [001] за время около 40 мс.

8.2. Изучение "быстрых" и "очень быстрых" обратимых переходных процессов

Успеху эксперимента, рассмотренного в предыдущем разделе, способствовал сравнительно малый период повторения импульсов источника (10 мс), что позволило организовать эксперимент весьма просто. На источниках с периодом повторения большим, чем τ , исследования аналогичных процессов также возможны, но с несколько измененной схемой эксперимента по сравнению с рис. 16. Импульс поля подается на кристалл с определенной задержкой T_0 относительно импульса источника, регистрируется дифракционная информация. В конце периода повторения импульсов источника на кристалл подается импульс поля, восстанавливающий исходное состояние кристалла, после чего процесс повторяется необходимое для набора статистики число раз. Измерение, выполненное с фиксированной задержкой импульса поля относительно нейтронного импульса источника, соответствует получению одной экспериментальной точки на зависимости какого-то параметра кристалла от времени. Для определения всей кривой необходимо провести измерения с различными T_0 .

По сравнению со схемой для измерения "медленных" процессов, в этом методе реполяризация образца происходит внутри интервала времени между импульсами источника и, кроме того, более жесткие требования предъявляются к крутизне фронта импульсов поля, а именно, они должны быть меньше или сравнимы с шириной нейтронного импульса от источника. Именно ширина импульса ограничивает снизу достижимое временное разрешение при такой организации эксперимента, т.е. в этом случае характерные времена изучаемых ("быстрых") процессов могут быть < 1 мс.

Еще более быстрые переходные процессы могут изучаться, если ведется анализ изменения не полной интенсивности дифракционных пиков при наложении на кристалл внешнего поля, как в двух предыдущих случаях, а их формы. Временное разрешение Δt ограничено при этом неопределенностями в величине поля в конкретный момент времени и угловыми неопределенностями в процессе дифракции нейтронов на монокристалле [112]:

$$\Delta t = cL_2 \left[\left(\frac{cL_1}{\tau_s} \right)^2 + \left(\frac{\tan \theta}{\lambda \Delta \theta} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (41)$$

где $c = 252,778$ — константа перевода \AA в мкс, если расстояния измеряются в м, L_1 и L_2 — пролетные расстояния от источника до образца и от образца до детектора, τ_s — ширина импульса от источника, $\Delta \theta$ — угловые неопределенности эксперимента, связанные с коллимацией первичного пучка и мозаичностью образца, θ и λ — угол Брэгга и длина волны, при которых измеряется дифракционный пик. В условиях эксперимента, которые реализованы на спектрометре СНИМ на реакторе ИБР-2 [113], предназначенном для проведения исследований монокристаллов в сильных импульс-

ных магнитных полях, удается достичь временного разрешения на уровне $2 \div 4$ мкс.

Импульс магнитного поля на установке СНИМ имеет форму отрезка синусоиды с шириной от 500 до 2000 мкс и амплитудой до 200 кЭ. Это достигается формированием импульса тока с амплитудой до 50 кА (предельные возможности составляют 150 кА) и подачей его в специальный импульсный магнит. Еще одна действующая в настоящее время импульсная магнитная установка [114] на источнике KENS в Японии предоставляет примерно такие же возможности по амплитуде магнитного поля как и СНИМ, но сильно уступает по интенсивности из-за малой импульсной мощности источника и большой частоты повторения импульсов.

Примерами исследований явлений в магнитных кристаллах, индуцированных сильным внешним импульсным полем, выполненных на спектрометре СНИМ за последнее время, являются исследование гистерезисных явлений при спин-флоп переходе в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [115], кинетики спин-флоп перехода в Cr_2O_3 [116], индуцированного слабого антиферромагнетизма в YFeO_3 и HoFeO_3 [117, 118] и др.

Кинетика реориентационного спин-флоп перехода в монокристаллах Cr_2O_3 с ромбоэдрической структурой изучалась при воздействии поля амплитудой до 150 кЭ и длительностью 1 мс. Изменения ориентации магнитных моментов атомов определялись из относительных изменений интенсивности дифракционных пиков под действием поля (рис. 18). Одним из важных и неожиданных результатов исследований стало заключение о когерентности происходящего процесса реориентации моментов во всем объеме образца ($\sim 1 \text{ см}^3$). Это наблюдение противоречит стандартным представлениям о кинетике фазового перехода 1-го рода, идущего путем образования зародышей новой фазы. Очевидно, что в этом случае необходима разработка новых моделей и проведение численных расчетов.

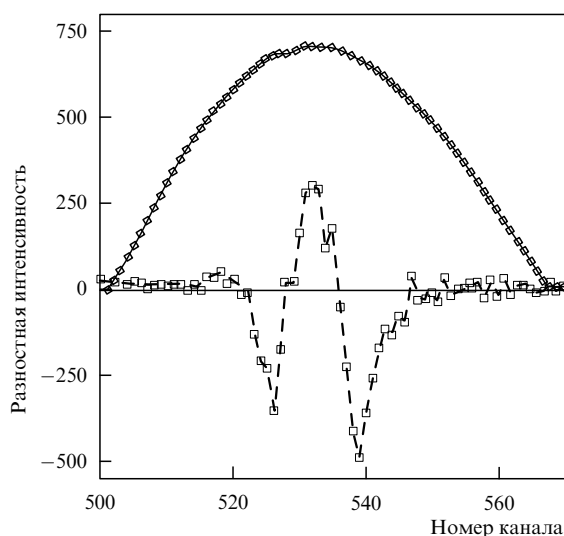


Рис. 18. Разностный спектр (интенсивность пика без наложенного поля минус интенсивность пика после наложения поля) измеренный от плоскости (224) монокристалла Cr_2O_3 при $T = 130$ К. Верхние точки показывают, как изменялось магнитное поле на образце. Его амплитуда составила 78,8 кЭ.

9. Внутренние механические напряжения

В результате механических и тепловых операций при изготовлении промышленных изделий внутри материалов могут возникать механические напряжения, которые сильно влияют на прочность конструкций, поскольку они способствуют, в частности, распространению трещин. Остаточные напряжения появляются и при деформации изделия, если некоторые его части деформировались пластически, тогда как другие испытали упругую деформацию [119, 120]. Такие напряжения могут возникать в макроскопических областях как, например, в постоянно изогнутых трубах, где области вблизи поверхности деформированы пластически, а внутренние области деформированы упруго.

Для инженеров особый интерес представляют неразрушающие методы контроля поведения деталей конструкций и конструкционных материалов, в том числе при внешних воздействиях. Для неразрушающего контроля внутренних напряжений используют различные физические методы: дифракцию рентгеновских лучей, ультразвуковое сканирование, магнитные измерения [121]. В последние годы все большее распространение получает метод нейтронной дифракции, который пока в основном используется как калибровочный и как метод, позволяющий ответить на некоторые специальные вопросы. Прежде всего — это вопросы, связанные с диагностикой внутренних напряжений глубоко в объеме (нейтроны могут проникать в стали на глубину до 4 см, в алюминий — до 10 см), и вопросы анализа многофазных материалов (композиты, армированные материалы, керамики, сплавы), где нейтронная дифракция может дать информацию о распределении напряжений для каждой компоненты отдельно. Более того, именно с помощью нейтронной дифрактометрии возможно получить наиболее полную информацию о микроструктуре изделия. Действительно, из смещения положений дифракционных пиков определяются величины деформаций и затем высчитываются макронапряжения; анализ уширения пиков позволяет определить так называемые напряжения 3-го рода, связанные микронапряжениями в кристаллических зернах; наконец, анализируя интенсивности пиков, удается выяснить распределение ориентаций кристаллитов (текстуру изделия).

Использование нейтронной дифрактометрии для анализа внутренних механических напряжений началось в 1981 г. [122]. Для такого анализа необходим не только высокий поток, но и высокое разрешение, поскольку величина деформации кристаллической решетки (макродеформация)

$$e_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}}, \quad (42)$$

где d_{hkl} и d_{0hkl} (межплоскостные расстояния для деформированной и недеформированной решеток) обычно имеют порядок $10^{-3} \div 10^{-4}$. Поэтому такого рода исследования начались после создания дифрактометров высокого разрешения. Большинство экспериментов проводится на двухосных дифрактометрах, однако уже накопленный опыт использования дифрактометров на высокопоточных импульсных источниках с коротким импульсом [123–125] и фурье-дифрактометров [126–128] показывает, что времяпролетная дифрактометрия имеет замет-

ные преимущества при изучении внутренних напряжений. Прежде всего это связано с возможностью работать в фиксированной геометрии и с одновременным измерением нескольких дифракционных пиков. Особенно удобной оказалась геометрия рассеяния на углы $\pm 90^\circ$, которая позволяет наилучшим образом выделить определенный объем рассеяния и вести измерение напряжений сразу в двух направлениях.

В общем случае деформации и напряжения имеют шесть компонент и представляются в виде тензоров. Если мы определим оси $Oxyz$ внутри образца и определим тензор деформаций ε в точке в этой системе координат, то деформация, измеренная вдоль вектора с направляющими косинусами (lmn) относительно $Oxyz$, определяется соотношением [129]:

$$e(lmn) = l^2\varepsilon_{xx} + m^2\varepsilon_{yy} + n^2\varepsilon_{zz} + 2lm\varepsilon_{xy} + 2mn\varepsilon_{yz} + 2nl\varepsilon_{xz}. \quad (43)$$

Для определения всех компонент тензора ε требуется по крайней мере 6 измерений величины $e(lmn)$, однако увеличение числа измерений улучшает точность. Имея ε , с помощью диагонализации можно найти главные оси и главные деформации ε^d . В рамках упругой изотропной модели главные внутренние напряжения связаны с макроскопическим модулем Юнга E и отношением Пуассона ν соотношением

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{bmatrix} = \frac{E}{1+\nu} \begin{bmatrix} e_{x^d} & & \\ & e_{y^d} & \\ & & e_{z^d} \end{bmatrix} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} (e_{x^d} + e_{y^d} + e_{z^d}) \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Предположение упругой изотропии используется во многих случаях, хотя его надо рассматривать лишь как первое приближение. В общем случае модули Юнга и отношения Пуассона в (44) зависят от индексов Миллера, что является проявлением анизотропии кристаллов. Учет текстуры при определении напряжений в поликристаллах представляет собой довольно сложную задачу. В упругой области можно использовать модели [129, 130], в которых напряжение или деформация рассматриваются непрерывными при переходе границы кристаллов, или более реалистичную модель [131], в которой частично учитывается взаимодействие граней. Законченной теории развития напряжений на уровне взаимодействия между кристаллами в упруго-пластическом домене пока не существует. Хотя надо отметить весьма интересный подход, основанный на применении идеи калибровочных теорий в упругой среде [132].

В качестве примера дифрактометрии остаточных напряжений рассмотрим результаты исследований труб аустенитной стали с наваренным ферритовым покрытием [133]. Такое покрытие труб является весьма эффективным способом защиты от коррозии, в том числе, в химически активных средах. Однако некоторым сдерживающим фактором развития этой техники является довольно сложное неконтролируемое распределение остаточных напряжений. Поэтому актуальной является задача анализа внутренних напряжений вдоль поверхности, разделяющей ферритовый слой от аустенитной стали. Наиболее распространенным способом такого

анализа до недавнего времени был механический способ измерения деформаций при постепенном стачивании образца. Более информативным и полезным для оптимизации технологии является неразрушающий способ нейтронной дифрактометрии.

Образец представлял собой трубу из аустенитной стали (γ -фаза) с внутренним радиусом 148 мм, толщиной 15 мм, с покрытием из семи слоев ферритовой стали (α -фаза) типа 2NiMo 1VP со 135 наварными швами на общей длине 1100 мм. Для исследований был взят сегмент этой трубы, показанный на рис. 19.

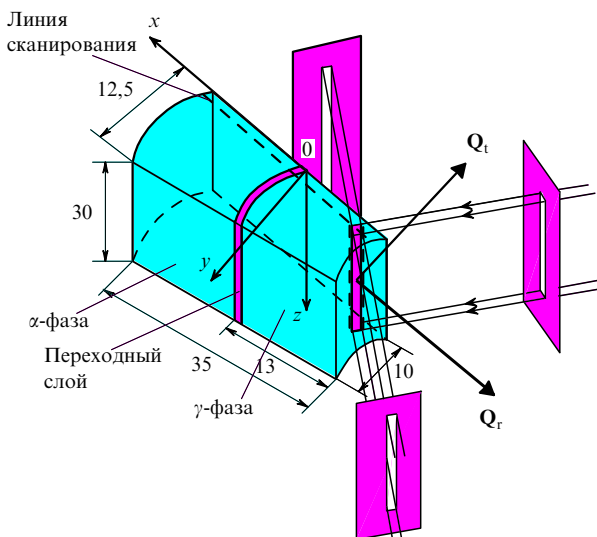


Рис. 19. Образец, вырезанный из трубы с наваренным ферритовым слоем. Показаны диафрагмы, ограничивавшие апертуры входного и рассеянного пучков.

Эксперименты проводились на дифрактометре ФДВР на реакторе ИБР-2 с использованием двух 90° -детекторов, которые дают разрешение $0,4 \div 0,5 \%$. Такая геометрия позволяет одновременно измерять поперечные и продольные компоненты деформации. С помощью диафрагм на выходе нейтронновода и перед детекторами объем сканирования образца устанавливался $2,1 \times 4,5 \times 19,4$ и $2,1 \times 2,6 \times 19,4$ мм³ для первого и второго детекторов, соответственно. Измерения вдали от переходного слоя показали, что образец имел заметно выраженную текстуру в γ -фазе (интенсивность одного из брэгговских пиков была приблизительно в 8 раз больше вычисленного значения для случайно ориентированных кристаллитов). В α -фазе текстурирование не было обнаружено.

Для рассматриваемого образца можно полагать, что x , y и z — оси, показанные на рис. 19, являются главными осями тензора напряжений. Тогда для модели упругой среды компоненты тензора напряжений могут быть вычислены по (44). Аксиальные компоненты в данном эксперименте не измерялись, поэтому была определена разность

$$\sigma_t - \sigma_r = \frac{E}{1 + \mu} (\varepsilon_t - \varepsilon_r), \quad (45)$$

где t , r — продольное и поперечное направления вектора рассеяния. На рисунке 20 показана зависимость этой разности от расстояния от центра сварного шва. На

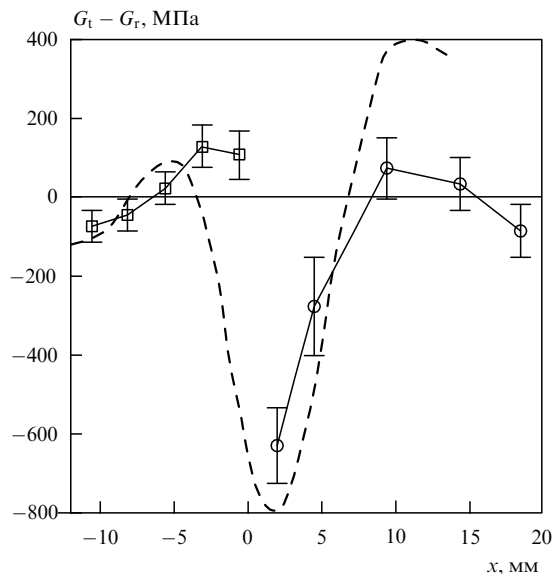


Рис. 20. Разность тангенциальной и радиальной компонент внутренних напряжений в трубе, показанной на рис. 19, измеренная в дифракционном эксперименте (\square , \circ) и полученная методом разрушающего контроля (пунктирная кривая).

этом же рисунке сплошной линией показаны результаты механического (разрушающего) контроля. Видно, что в целом имеется хорошее качественное согласие. Отличие в γ -фазе, по-видимому, связано с необходимостью учета текстуры в обработке дифракционных данных.

В целом можно сказать, что времяпролетная дифрактометрия имеет большие возможности для анализа довольно сложных промышленных изделий и дальнейшее ее развитие может дать хорошие перспективы для развития методов неразрушающего контроля. В то же время, имеется еще много до конца невыясненных методических моментов. Например, определение межплоскостных расстояний в недеформированной решетке (в реальном материале она всегда деформирована), учет нелинейных эффектов в зависимости напряжений от ориентаций, учет текстуры и др. Поэтому нейтронная дифрактометрия как неразрушающий метод контроля промышленных изделий требует еще довольно много внимания со стороны физиков.

10. Заключение

Сформулируем кратко основные отличительные черты времяпролетной дифрактометрии. К ним можно отнести следующие:

1) фиксированная геометрия рассеяния, позволяющая легко устанавливать дополнительные устройства на место образца (криостаты, печи, камеры давления, магниты) для проведения экспериментов в изменяющихся внешних условиях;

2) параллельное накопление информации в секторе или объеме обратного пространства кристалла, что необходимо, например, при анализе несоизмеримо модулированных структур и диффузного рассеяния, связанного с дефектностью структуры кристалла;

3) существенно большие возможности, чем в случае двухосных дифрактометров, по достижению высокого разрешения и, особенно, высокой светосилы;

4) импульсное облучение образца пучком нейтронов, позволяющее эффективно использовать импульсные внешние поля.

Эти свойства времяпролетной дифрактометрии позволяют проводить эксперименты с различными образцами и при различных внешних условиях. Уже сформировавшийся круг задач представлен в табл. 5 и частично отражен в данном обзоре. Приведенная классификация носит весьма условный характер и отражает современную ситуацию, "усредненную" по возможностям существующих дифрактометров.

Таблица 5. Основные задачи, решаемые методом дифракции нейтронов на двухосных и времяпролетных дифрактометрах (+ — решение задачи возможно, ++ — метод имеет определенные преимущества, +++ — применение метода очень перспективно)

Тема/ Дифрактометр	Двухосный	Времяпролетный
Структурный анализ монокристаллов	+++	++
Ab initio определение структуры	++	+++
Структурный анализ биокристаллов	++	+++
Модулированные структуры	+	+++
Неупорядоченные структуры	++	+++
Автоиндексация ячейки поликристалла	+	++
Уточнение структуры поликристалла	++	+++
Высокие давления	+	+++
Фазовые переходы	++	+++
Магнитные структуры	+++	++
Микрообразцы (0,1 мм ³)	+++	++
Фазовый анализ состава	++	+++
Жидкости и аморфные вещества	+	+++
Внутренние напряжения	++	+++
Текстура	+	+++
Необратимые переходные процессы	++	+++
Обратимые переходные процессы в полях	+	+++

В последнее десятилетие времяпролетная дифрактометрия развилась в мощный метод структурных исследований в физике конденсированных сред, биологии, химии, материаловедении. Возможности у времяпролетных дифрактометров уже сейчас во многих отношениях шире, чем у двухосных дифрактометров на стационарных источниках нейтронов, как в отношении экспериментов на поликристаллах, так и на монокристаллах. Они будут еще увеличиваться по мере создания новых высокопоточных импульсных источников нейтронов.

Авторы признательны В.А. Соменкову и Ю. Шрайберу за полезные замечания.

Список литературы

1. *Нейтроны и твердое тело* (Под ред. Р П Озерова): Т. 1 Нозик Ю З, Озеров Р П, Хенниг К *Структурная нейтронография* (М.: Атомиздат, 1979); Т. 2 Изюмов Ю А, Найш В Е, Озеров Р П *Нейтронография магнетиков* (М.: Атомиздат, 1981); Т. 3 Изюмов Ю А, Черноплёков Н А *Нейтронная спектроскопия* (М.: Энергоатомиздат, 1983)
2. Bacon G E *Neutron Diffraction* (Oxford: Clarendon Press, 1975)
3. Уиндзор К *Рассеяние нейтронов от импульсных источников* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
4. Аксенов В Л *Природа* 2 (1966) 3 (1996)
5. Dunning J et al. *Phys. Rev.* **48** 704 (1935)
6. Egelstaff P A, in *Proc. of the Symposium on Neutron TOF Method* (Saclay, France, 1961) p. 70
7. Buras B *Nucleonika* **8** 259 (1963)
8. Buras B, in *RCN Report RCN-239 Proc. of the Neutron Diffraction Conf.* (Petten: RCN, 1975) p. 307
9. Buras B, Leciejewicz J *Nucleonika* **8** 75 (1963)

10. Франк И М *Проблемы физики элементарных частиц и атомного ядра* **2** 805 (1972)
11. Нитц В В и др. *ФТТ* **6** (5) 1369 (1964)
12. Нитц В В, Сосновска И, Сосновски Е *Сообщения ОИЯИ* № 1614 (Дубна: ОИЯИ, 1964)
13. Buras B et al., in *Proc. Third Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 31 August–9 September 1964* Vol. VII (New York: United Nations, 1965) p. 447
14. Нитц В В и др. *Сообщения ОИЯИ* № 2081 (Дубна: ОИЯИ, 1965)
15. Buras B, in *Fifty Years of Neutron Diffraction* (Ed. G E Bacon) (Bristol: Adam Hilger, 1986) p. 211
16. Buras B et al. *Phys. Status Solidi* **11** 567 (1965)
17. Moore M J, Kasper J S, Menzel J H *Nature* (London) **219** 848 (1968)
18. Kimura M et al. *Tohoku University Report TUEL-5* (Sendai: TU, 1968); *Nucl. Instrum. Methods* **71** 102 (1969)
19. Day D H, Sinclair R N J. *Phys. C* **2** 870 (1969); *Nucl. Instrum. Methods* **72** 237 (1969)
20. Colwell J F, Miller P H, Whittemore W L, in *Proc. Symp. on Neutron Inelastic Scatt., Copenhagen, 20–25 May 1968* Vol. II (Vienna: IAEA, 1968) p. 429
21. Hiismäki P, in *Proc. Symp. on Neutron Inelastic Scatt., Grenoble, 6–10 March 1972* (Vienna: IAEA, 1972) p. 803
22. Pöyry H, Hiismäki P, Virjo A *Nucl. Instrum. Methods* **126** 421 (1975)
23. Hiismäki P et al., in *Proc. Conf. on Neutron Scatt. in the Nineties, Jülich, Germany, 14–18 Jan. 1985* (Vienna: IAEA, 1985) p. 453
24. Schroder J et al. *Neutron Res.* **2** 129 (1994)
25. Akseonov V L et al. *Communications of JINR* No. E13-92-456 (Dubna: JINR, 1992)
26. Akseonov V L et al. *RAL Report, ICANS-XII Proc.* Vol. I No. 94-025 (Abingdon: RAL, 1993) p. 124
27. Balagurov A M *Material Science Forum* **166–169** 261 (1994)
28. Бать Г А, Коченов А С, Кабанов Л П *Исследовательские ядерные реакторы* (М.: Атомиздат, 1972)
29. Egelstaff P A *Atomic Energy Research Establishment* (AEREN/M60) (Harwell, 1953)
30. Firk F W K *Nucl. Instrum. Methods* **162** 539 (1979)
31. Akseonov V L, in *Large Facilities in Physics* (Eds M Jacob, H Schopper) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 273
32. *Report AECL-2600* (Eds G A Bartholomew, P R Tunnicliffe) (AECL, 1966)
33. Fisher E *PSI-Proc. 95-02* Vol. 1 (Villigen: PSI, 1995) p. 75
34. Шабалин Е П *Импульсные реакторы на быстрых нейтронах* (М.: Атомиздат, 1976)
35. Зубарев Т Н *Атомная энергия* **5** 605 (1958)
36. Бондаренко И И, Стависский Ю Я *Атомная энергия* **7** 417 (1959)
37. Блохин Г Е и др. *Атомная энергия* **10** 437 (1961)
38. Raievski V et al., in *Proc. Symp. on Pulsed Neutron Research, Karlsruhe, 10–14 May 1965* Vol. 2 (Vienna: IAEA, 1965) p. 533
39. Hendrie J M et al. *Report BNL 13208* (Brookhaven: BNL, 1969)
40. Ананьев В Д и др. *Сообщения ОИЯИ* № 13-4392 (Дубна: ОИЯИ, 1969)
41. Аксенов В Л *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **26** 1449 (1995)
42. Staviski Yu Ya *PSI-Proc. 95-02* Vol.1 (Villigen: PSI, 1995) p. 64
43. Carpenter J *CERN Courier* **36** (2) 4 (1996)
44. Finney J L *Europhys. News* **20** (9) 119 (1989)
45. Wilson C C *Neutron News* **6** (2) 27 (1995)
46. Lengeler H, in *Large Facilities in Physics* (Eds M Jacob, H Schopper) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 292
47. Jorgensen J D, Rotella F J J. *Appl. Crystallogr.* **15** 27 (1982)
48. Mezei F *Neutron News* **5** (3) 2 (1994)
49. Pictou D J, Ross D K, Taylor A D J. *Phys. D: Appl. Phys.* **15** 2369 (1982)
50. Balagurov A M *Physica B* **174** 542 (1991)
51. David W I F et al. *RAL Report No. RAL-88-108* (Didcot: RAL, 1988)
52. Buras B et al. *Nucl. Instrum. Methods* **77** 13 (1970)
53. Балагуров А М и др. *Сообщения ОИЯИ* № P13-80-440 (Дубна: ОИЯИ, 1980), Balagurov A M et al. *Nucl. Instrum. Methods* **193** 617 (1982)
54. Niimura N et al. *Nucl. Instrum. Methods* **173** 517 (1980)
55. Балагуров А М, Бескровный А И, Попа Н *Сообщения ОИЯИ* № P3-84-765 (Дубна: ОИЯИ, 1984)

56. Hubbard C R, Quicksall C O, Jacobson R A *Acta Crystallogr. Sect. A* **28** 236 (1972)
57. *Neutron Cross Sections* Vol. 1 (Eds S F Mughabghab, M Divadeeman, H E Holden) (New York: Acad. Press, 1981)
58. Tomiyoshi S, Yamada M, Watanabe H *Acta Crystallogr. Sect. A* **36** 600 (1980)
59. Popa N C *Acta Crystallogr. Sect. A* **43** 304 (1987)
60. Zachariassen W H *Acta Crystallogr.* **23** 558 (1967)
61. Carpenter J M *Nucl. Instrum. Methods* **47** 179 (1967)
62. Holas A *Nucleonika* **13** (8) 871 (1968)
63. Holas A et al. *JINR Commun.* No. E14-3759 (Dubna: JINR, 1968)
64. Hiismaki P, Poyry H, Virjo A *Acta Polytech. Scand.* (Finland) (96) 7 (1973)
65. Poyry H *Nucl. Instrum. Methods* **156** 499 (1978)
66. Hiismaki P, Poyry H, Tiitta A *J. Appl. Crystallogr.* **21** 349 (1988)
67. Antson O K et al. *Solid State Commun.* **64** 757 (1987)
68. Крутов Г А и др. *Сообщения ПИЯФ* № 1543 (Ленинград: ПИЯФ, 1989)
69. Trounov V A et al. *Physica C* **197** 123 (1992)
70. Priesmeyer H G, Schroder J *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 166 (Material Res. Society, 1990) p. 299
71. Balagurov A M, Simkin V G, Taran Yu V, in *Proc. of 3d Europ. Powder Diffr. Conf.* (Eds R Delnez, E J Mitemejer) (Switzerland: Trans. Tech. Publ., 1994) p. 257
72. Aksenov V L et al. *JINR Commun.* No. E14-95-37 (Dubna: JINR, 1995)
73. Hiismaki P *PSI-Proc. 95-02* Vol. 1 (Villigen: PSI, 1995) p. 228
74. Кудряшев В А и др. *Сообщения ПИЯФ* № 1562 (Ленинград: ПИЯФ, 1989)
75. Muratov V G, Zhuravlev V V, Tiitta A *JINR Commun.* No. E3-93-65 (Dubna: JINR, 1993)
76. Трунов В А и др. *Сообщения ПИЯФ* № 1277 (Ленинград: ПИЯФ, 1987)
77. Hewat A W, Bailey I *Nucl. Instrum. Methods* **137** 463 (1976)
78. Jorgensen J D et al. *J. Appl. Crystallogr.* **22** 321 (1989)
79. Day D H, Sinclair R N *Acta Crystallogr. B* **26** 2079 (1970)
80. Балагуров А М и др. *Кристаллография* **22** 718 (1977)
81. Pawley G S, Yeats E A *Acta Crystallogr. B* **25** 2009 (1969)
82. Balagurov A M et al. *Acta Crystallogr. Sect. A* **35** 131 (1979)
83. Beskrovnyi A I et al. *Physica C* **166** 79 (1990)
84. Hanson J C, Schoenborn B P *J. Mol. Biol.* **153** 117 (1981)
85. Kosiakoff A A, Spencer S A *Nature* **288** 414 (1980)
86. Howard J A K et al. *ISIS Ann. Report RAL-94-050* **2** A192 (1994)
87. Parry G S *Acta Crystallogr.* **15** 596 (1962)
88. Балагуров А М и др. *ФТТ* **22** 2735 (1980)
89. Prokert F, Savenko B N, Balagurov A M *Acta Crystallogr. A* **51** 124 (1995)
90. Balagurov A M, Prokert F, Savenko B N *Phys. Status Solidi A* **103** 131 (1987)
91. Rietveld H M *J. Appl. Crystallogr. (Internat.)* **2** 65 (1969)
92. David W I F, Jorgensen J D, in *The Rietveld Method* (Ed. R A Young) (Oxford: Oxford Scien. Publ., 1993) p. 197
93. Ibberson R M, Dawid W I F *School of Neutron Physics, Ahusha, D13,14- 91-154* Vol. II (Dubna, 1991) p. 74
94. Balagurov A M et al. *Physica C* **259** 173 (1966)
95. Балагуров А М и др. *Сообщения ОИЯИ* (Дубна: ОИЯИ, 1996)
96. Шильштейн С Ш и др. *ФТТ* **25** 3309 (1983)
97. Aksenov V L et al. *High Press. Res.* **14** (1–3) 181 (1995)
98. Aksenov V L et al. *High Press. Res.* **14** (1–3) 127 (1995)
99. Balagurov A M et al. *High Press. Res.* **14** (1–3) 55 (1995)
100. Besson J M et al. *High Press. Res.* **14** (1–3) 1 (1995)
101. Besedin S P et al. *High Press. Res.* **14** (1–3) 193 (1995)
102. Балагуров А М, Миронова Г М *Кратк. сообщ. ОИЯИ* **19–86** (Дубна: ОИЯИ, 1986) с. 50
103. Балагуров А М, Миронова Г М *Кристаллография* **36** 314 (1991)
104. Balagurov A M et al. *J. Appl. Crystallogr.* **24** 1009 (1991)
105. Балагуров А М, Миронова Г М *СФХТ* **3** 545 (1990)
106. Балагуров А М, Горделий В И, Ягужинский Л С *Биофизика* **31** 1004 (1986)
107. Klug D D et al. *J. Chem. Phys.* **90** 2390 (1989)
108. Балагуров А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **53** 30 (1991)
109. Миронова Г М *Сообщения ОИЯИ* № P13-88-326 (Дубна: ОИЯИ, 1988)
110. Bowman C D, Egelstaff P A, Priesmeyer H G *Proc. of ICANS-XI* (Tsukuba: KEK, 1990) p. 840
111. Niimura N, Muto M *Nucl. Instrum. Methods* **126** 87 (1975)
112. Нитц В В *Сообщения ОИЯИ* № 3-5372 (Дубна: ОИЯИ, 1970)
113. Георгиев Д и др. *Сообщения ОИЯИ* № P10-94-434 (Дубна: ОИЯИ, 1994)
114. Motokawa M et al. *Physica B* **155** 39 (1989)
115. Георгиев Д и др. *Сообщения ОИЯИ* № P14-92-401 (Дубна: ОИЯИ, 1992)
116. Георгиев Д и др. *Сообщения ОИЯИ* № P14-92-400 (Дубна: ОИЯИ, 1992)
117. Georgiev D, Krezhov K, Nietz V V *Solid State Commun.* **96** 535 (1995)
118. Vuyko S A et al. *J. Phys.: Cond. Matt.* **153** 127 (1996)
119. Noyan I C, Cohen J B *Residual Stress: Measurement by Diffraction* (New York: Springer, 1987)
120. Holden T M et al. *Tech. Suppl. CNS Bull.* **16** 1 (1995)
121. *Неразрушающий контроль* в 5 т. (Под ред. В В Сухорукова) (М.: Высшая школа, 1992)
122. Allen A et al. *NDT International* **14** (5) 249 (1981)
123. David W I F et al. *RAL Commun. No. 86-068* (Chilton: RAL, 1986)
124. Kupperman D S et al. *Neutron News* **2** 15 (1991)
125. Bourke M A M et al., in *Proc. NATO Advanced Research Workshop on Residual Stress* (Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 97
126. Priesmeyer H G, Larsen J, Meggers K J *Neutron Res.* **2** 31 (1994)
127. Aksenov V L et al. *JINR Commun.* No. E14-95-37 (Dubna: JINR, 1995)
128. Hutchings M T *Neutron News* **3** (3) 14 (1992)
129. Voigt W *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig, Berlin: Teubner, 1910)
130. Reuss A *Math. Mech.* **9** 49 (1929)
131. Kröner E *Z. Phys.* **151** 504 (1958)
132. Панин В Е и др. *Структурные уровни пластической деформации и разрушения* (Новосибирск: Наука, 1990)
133. Taran Yu V et al., in *Proc. Europe Conf. on Res. Str.* (France, 1996)

Neutron time-of-flight diffractometry

V.L. Aksenov, A.M. Balagurov

Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,

141980 Dubna, Moscow Region, Russia

Tel. (7-095) 924-39 14

Fax (7-09621) 65-085

E-mail: aksenov@nf.jinr.ru, bala@nf.jinr.ru

Neutron time-of-flight diffractometry provides an effective and rapidly developing method for current neutron diffraction studies. It holds great promise owing to the construction of new high-flux neutron sources producing either pulsed or continuous beams. The authors discuss specific potential of the method for structural studies. New lines of research, such as correlation neutron diffractometry, kinetic processes, high pressures, and external electric and magnetic fields, are given special attention.

PACS number: 61.12.Gz

Bibliography — 133 references

Received 29 May 1996