

ков (М.: Атомиздат, 1981)

Изюмов Ю. А., Черноплеков Н. А. *Нейтронная спектроскопия* (М.: Энергоиздат, 1983)

Изюмов Ю. А. *Дифракция длиннопериодических систем* (М.: Энергоатомиздат, 1987)

PACS number: 61.12.Gz

## Современные методы структурной нейтронографии

В.Л. Аксенов

### 1. Введение

В соответствии с уравнением Брэгга–Вульфа существуют две возможности получения отражений от отдельной атомной плоскости: при постоянной длине волны  $\lambda = \lambda_0$  и изменяющемся угле отражения  $\theta$  или при постоянном  $\theta = \theta_0$  и изменяющейся длине волны. В первом случае (*метод постоянной длины волны*), который реализуется, в основном, на источниках нейтронов с непрерывным потоком, постановка эксперимента такая же, как в рентгеновском дифрактометре. Во втором случае сравнительно небольшая скорость тепловых нейтронов позволяет определять длину волны, измеряя время пролета нейтронов от источника до детектора и используя соотношение де Бройля. Аналогом этого метода (*метода времени пролета*) является спектроскопия  $\gamma$ -квантов в дифракционных экспериментах с рентгеновскими лучами или синхротронном излучении. В нейтронной дифрактометрии метод времени пролета наиболее эффективно используется на импульсных источниках нейтронов. Недавно получил развитие новый метод — *обратный метод времени пролета*. Два последних метода в сочетании с современными высокопоточными источниками нейтронов являются наиболее перспективными для структурной нейтронографии.

### 2. Метод времени пролета

Первая попытка реализации метода времени пролета в нейтронной дифрактометрии была предпринята в 1963 г. на реакторе в Сверке (Польша), хотя было ясно, что для времяпролетной дифрактометрии наиболее адекватными являются импульсные источники. Поэтому в том же 1963 г. польскими и российскими физиками в Дубне в Объединенном институте ядерных исследований были начаты эксперименты на первом в мире пульсирующем реакторе ИБР [1], на котором метод времени пролета использовался с самого начала его работы в 1960 г. Эти эксперименты были, по существу, первыми реальными экспериментами по времяпролетной нейтронной дифрактометрии. Вскоре после первых экспериментов в Сверке и в Дубне метод времени пролета стал широко использоваться во многих научных центрах мира. К концу 60-х годов времяпролетные дифрактометры были сооружены в ведущих нейтронных центрах Дании, США, Японии, Великобритании.

Метод времени пролета имеет целый ряд особенностей, дающих ему преимущества перед методом постоянной длины волны [2]. К ним можно отнести фиксированный угол рассеяния, одновременное измерение большого числа рефлексов, большой интервал длин волн нейтронов, импульсный характер облучения, высокий поток нейтронов. Все это позволяет проводить исследования структуры с дополнительными устройствами для создания внешних воздействий: нагрева и охлаждения в широком интервале температур от сверхнизких до сверхвысоких, электриче-

ского и магнитного полей. Весьма эффективными оказались камеры высокого давления для исследования микрообразцов [3].

Однако полностью возможности времяпролетной дифрактометрии начали реализовываться в середине 80-х годов, когда появилось новое поколение высокопоточных импульсных источников нейтронов. Создание мощных источников на базе протонных ускорителей в Японии, в США (Аргонн — 1981 г. и Лос-Аламос — 1985 г.), в Великобритании (1985 г.), а также пульсирующего реактора ИБР-2 в Дубне (1984 г.) дало второе рождение времяпролетной дифрактометрии. За прошедшее десятилетие на всех этих источниках построено по несколько времяпролетных дифрактометров, которые превосходят дифрактометры на стационарных реакторах по целому ряду параметров.

### 3. Обратный метод времени пролета

Следующий этап развития времяпролетной дифрактометрии связан с развитием нового метода в нейтронной дифрактометрии — обратного метода времени пролета в сочетании с прерывателем Фурье (нейтронной фурье-дифрактометрии).

Идеи использования преобразований Фурье в нейтронной дифрактометрии появились в конце 60-х годов в США, в Брукхейвенской национальной лаборатории, как результат поиска путей повышения интенсивности времяпролетного дифрактометра на стационарном реакторе. Тогда было предложено использовать вместо обычного прерывателя Ферми с одной прозрачной для нейтронов щелью прерыватель с большим количеством щелей, модулирующий нейтронный пучок, так что при угловой частоте, соответствующей некоторой постоянной скорости вращения прерывателя, входящие и выходящие сигналы будут периодическими функциями угловой частоты (прерыватель Фурье). При таком способе модуляции пучка удастся почти полностью сохранить нейтроны, однако при этом возникает эффект рецикличности, приводящий к почти полному перекрытию регистрируемых спектров.

Проблема расшифровки перекрывающихся дифракционных спектров была в принципе решена физиками из Центра технических исследований в Финляндии в середине 70-х годов [4]. Решение выглядело весьма экзотически — предлагалось отказаться от требования точного знания времени пролета каждого зарегистрированного нейтрона и вместо этого рассматривать распределение вероятностей, с которым происходит регистрация нейтронов. Техническая проблема сводится к замене регистрации времени прилета нейтрона в детектор на определение вероятности, с которой он мог покинуть источник какое-то время назад, пройти через прерыватель и попасть в детектор. Эта схема получила название обратного метода времени пролета.

Первый фурье-дифрактометр на стационарном реакторе был создан в 1984 г. в ПИЯФ РАН в Гатчине, где была продемонстрирована работоспособность нейтронной фурье-дифрактометрии [5]. Вскоре стало ясно, что наиболее адекватным для эффективной реализации метода является источник нейтронов типа реактора ИБР-2. История как бы повторилась на новом этапе. У нового метода было мало сторонников — память о неудавшихся попытках в конце 60-х годов в известных центрах служила психологическим барьером для распространения этого математически непростого, но потенциально очень эффективного метода.

В 1989 г. Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка совместно с ПИЯФ РАН и Центром технических исследований Финляндии начала создание фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР) на

реакторе ИБР-2. С учетом опыта, полученного в предыдущие годы в Хельсинки и в Гатчине, удалось успешно завершить проект в середине 1992 г. — 11 июня были получены первые спектры. В сентябре этого же года в Дубне прошел Международный семинар по структурным исследованиям, посвященный запуску ФДВР.

В настоящее время ФДВР — один из четырех лучших в мире нейтронных дифрактометров, которые обладают наиболее высоким разрешением и потоком нейтронов на образце. ФДВР открывает широкие перспективы для структурных исследований в физике, химии, биологии, материаловедении. Особенно ярко возможности ФДВР проявляются при исследовании структурных особенностей сложных соединений [6, 7].

#### 4. Заключение

Итак, в настоящее время при структурных исследованиях вещества с помощью нейтронов используются три принципиально разных метода. Два из них впервые были реализованы в России.

Особое значение имеет развитие фурье-дифрактометрии и создание ФДВР. ФДВР — прибор нового типа для импульсных источников нейтронов. Он открыл совершенно новые возможности для реактора ИБР-2 и фактически вывел его в число лучших источников нейтронов в мире. В нескольких нейтронных центрах открыты проекты создания дифрактометров такого типа. Появился серьезный дополнительный аргумент в пользу источников нейтронов с длинным импульсом (типа ИБР-2). Это направление в настоящее время активно развивается.

#### Список литературы

1. Аксенов В Л *Природа* **2** (3) 966 (1996)
2. Аксенов В Л Балагуров А М *УФН* **166** 955 (1996)
3. Akkenov V L et al. *High Press. Res.* **14** 181 (1995)
4. Rõuру H, Hiismäki P, Virjo A *Nucl. Instr. Meth.* **126** 421 (1975)
5. Трунов В А и др. Препринт ЛИЯФ N 1277 (Л.: ЛИЯФ, 1987)
6. Балагуров А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **64** 254 (1996)
7. Аксенов В Л и др., Препринт ОИЯИ Р-14-96-266 (Дубна: ОИЯИ, 1996); *Phys. Rev. B* (in press)

PACS number: 61.12.Bt

### Физические основы магнитной нейтронографии

Ю.А. Изюмов

В основе магнитной нейтронографии лежит формула для матричного элемента  $V_{pp_0}$  рассеяния нейтрона на атоме с изменением его волнового вектора  $\mathbf{p}_0 \rightarrow \mathbf{p}$  [1]:

$$V_{pp_0} = r_0 \gamma F(\vec{s}) (\mathbf{s}_n - (\mathbf{e} \mathbf{s}_n) \mathbf{e}, \mathbf{S}). \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{s}_n$  — спин нейтрона,  $\mathbf{e}$  — единичный вектор рассеяния,  $\vec{s} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_0$ ,  $\mathbf{S}$  — спин атома,  $F(\vec{s})$  — его магнитный формфактор,  $\gamma$  — магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах, а  $r_0$  — электромагнитный радиус электрона. Матричный элемент рассеяния на кристалле получается суммированием выражения (1) по всем магнитным атомам, расположенным в узлах решетки с соответствующим фазовым фактором  $\exp(i\vec{s} \mathbf{R}_i)$ . Сечение упругого магнитного рассеяния неполяризованных нейтронов получается усреднением квадрата матричного элемента  $V_{pp_0}$  по ориентациям спина нейтрона в пучке и для магнитной структуры (МС) с

волновым вектором  $\mathbf{k}$  имеет вид [2, 3]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (r_0 \gamma)^2 (\mathbf{M}_{\vec{s}}^* \mathbf{M}_{\vec{s}}) \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\vec{s}, \mathbf{b} + \mathbf{k}}. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{b}$  — произвольный вектор обратной решетки кристалла, а  $\mathbf{M}_{\vec{s}}$  — фундаментальный вектор магнитного рассеяния, определяемый соотношениями

$$\mathbf{M}_{\vec{s}} = \mathbf{f}_{\vec{s}} - (\mathbf{f}_{\vec{s}} \mathbf{e}) \mathbf{e}, \quad (3)$$

$$\mathbf{f}_{\vec{s}} = \sum_i \exp(-i\vec{s} \mathbf{R}_i) F_i(\vec{s}) \mathbf{S}_{0i}. \quad (4)$$

Вектор  $\mathbf{f}_{\vec{s}}$  представляет структурный магнитный фактор, поскольку он составляется из магнитных моментов  $\mathbf{S}_{0i}$  атомов, принадлежащих примитивной ячейке кристалла.

Выражение (2) представляет собой основу магнитной нейтронографии как способа экспериментального определения МС. Сечение определяется фактором  $(r_0 \gamma)^2 \times 10^{-24} \text{ см}^2$ , так что сечение магнитного рассеяния имеет тот же порядок величины, что и ядерного, хотя обычно оно численно меньше.

Как следует из формулы (2), МС определяется в два этапа. Сначала по системе магнитных брэгговских пиков

$$\vec{s} = \mathbf{b} + \mathbf{k} \quad (5)$$

определяется волновой вектор структуры  $\mathbf{k}$ , а затем по интенсивностям магнитных рефлексов — ориентация магнитных атомных моментов в кристалле. На этом этапе варьированию в подгоночной процедуре измеренных и рассчитанных интенсивностей подлежат  $3s$  переменных (где  $s$  — число магнитных атомов в кристаллической ячейке) — процедура тем более сложная, чем больше  $s$ .

Оба этапа магнитной нейтронографии могут получить большую надежность, если использовать теорию симметрии кристалла в форме неприводимых представлений (НП) пространственных групп. Преимущество такого подхода состоит в том, что нет необходимости использовать группы магнитной симметрии такие, как шубниковские группы черно-белой симметрии или их обобщения — цветные группы. Вместо этого достаточно использовать аппарат НП пространственной группы кристалла  $G$ , универсальный для любых волновых векторов, как лежащих в симметричных точках зоны Бриллюэна, так и вне их, поэтому соизмеримые и несоизмеримые МС описываются в единой схеме.

Рассмотрим вначале вопрос о волновом векторе МС. При получении соотношения (2) использовалось следующее соотношение, связывающее атомный спин в  $n$ -й примитивной ячейке кристалла со спином в нулевой ячейке:

$$\mathbf{S}_{ni} = \exp(i\mathbf{k} \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{t}_n$  — соответствующий вектор трансляции. Следует отметить, что это соотношение, представляющее, по существу, определение волнового вектора МС, справедливо в строгом смысле только для однолучевой звезды волнового вектора  $\mathbf{k}$ . В общем случае звезда  $\{\mathbf{k}\}$  многолучевая и содержит совокупность лучей  $\mathbf{k}_L$ , получающихся из данного луча действием на него операций группы  $G$ . Поскольку эти лучи физически эквивалентны, в общем случае соотношение (6) должно быть заменено суперпозицией лучевых вкладов [2]:

$$\mathbf{S}_{ni} = \sum_L C_L \exp(i\mathbf{k} \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}^L. \quad (7)$$

Трансляционные свойства МС целиком определяются совокупностью отличных от нуля коэффициентов смешива-