



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. Ломоносова  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А. М. Балагуров

ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ  
ДЛЯ РЕШЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Учебное пособие

Москва  
2017

## Содержание

<b>Предисловие</b>	7
Литература к Предисловию	12
<b>Глава 1. Введение</b>	14
1.1. Историческая справка	14
1.2. Что такое нейтронография?	21
1.2.1. Приближения и методы	21
1.2.2. Составные части структурной нейтронографии	27
Литература к Главе 1	29
<b>Глава 2. Периодическая структура кристаллов</b>	30
2.1. Общие замечания	31
2.2. Кристаллическая решетка и элементарная ячейка	32
2.3. Ячейки Браве	36
2.4. Обратная решетка	38
2.5. Межплоскостное расстояние	39
2.6. Пространственная симметрия кристаллов	41
2.7. Точечные группы симметрии	44
2.8. Групповые свойства элементов симметрии	45
2.9. Матричное представление элементов симметрии	47
Литература к Главе 2	49
<b>Глава 3. Нейтроны в дифракционных исследованиях кристаллов</b>	50
3.1. Нейтроны низких энергий	50
3.2. Взаимодействие нейтронов низких энергий с веществом	53
3.2.1. Взаимодействие нейтрона с ядром	54
3.2.2. Взаимодействие нейтрона с магнитным моментом атома	57
3.3. Специфика дифракции нейтронов на кристалле	58
Литература к Главе 3	61
<b>Глава 4. Формализм описания дифракции нейтронов на кристаллах</b>	62
4.1. Условия возникновения дифракции	62
4.2. Рассеяние плоской волны на периодической структуре	65
4.2.1. Формула Вульфа – Брэгга	69
4.2.2. Структурный фактор и систематические погасания	71

4.3. Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры	74
4.3.1. Общие свойства фурье-преобразований	75
4.3.2. Фазовая проблема структурного анализа	79
4.3.3. Дифракционный предел и его преодоление	79
4.3.4. Разрешение в прямом пространстве	81
4.3.5. Форма узлов в обратном пространстве	83
4.3.5.1. Интерференционная функция Лауэ	83
4.3.5.2. Форма узла как фурье-образ формы кристалла	84
4.4. Квантовомеханическое рассмотрение дифракции нейтронов	85
4.4.1. Когерентное и некогерентное рассеяние нейтронов	88
4.4.2. Когерентное сечение рассеяния нейтронов на поликристалле	91
Литература к Главе 4	94
<b>Глава 5. Нейтронные источники и дифрактометры</b>	95
5.1. Современные исследовательские источники нейтронов	95
5.1.1. Стационарные нейтронные реакторы	96
5.1.2. Нейтронные источники на протонных ускорителях	98
5.1.3. Другие типы современных исследовательских источников нейтронов	100
5.2. Дифрактометры на разных типах нейтронных источников	102
5.2.1. Дифрактометр на стационарном источнике нейтронов	103
5.2.2. Дифрактометр на импульсном источнике нейтронов	105
5.2.3. Корреляционная техника для анализа дифракции нейтронов	107
5.2.3.1. Фурье-дифрактометр высокого разрешения	111
5.3. Специализация нейтронных дифрактометров	117
Литература к Главе 5	119
<b>Глава 6. Нейтронная дифрактометрия</b>	121
6.1. Геометрия дифракции на идеальной периодической структуре	122
6.2. Многомерная нейтронная дифрактометрия	124
6.3. Геометрические характеристики дифракционных пиков	127

6.4. Основные параметры нейтронного дифрактометра	131
6.5. Разрешающая способность нейтронных дифрактометров	133
6.5.1. Общее рассмотрение	134
6.5.2. ТОФ-дифрактометр для монокристаллов	136
6.5.3. $\lambda_0$ -дифрактометр для поликристаллов	138
6.5.4. $\lambda_0$ -дифрактометр для поликристаллов с фокусировкой	140
6.5.5. ТОФ-дифрактометр для поликристаллов	141
6.5.6. Нейтронный фурье-дифрактометр	144
6.5.7. Дифрактометры высокого разрешения для поликристаллов	145
6.6. Интенсивность дифракционных пиков	146
6.6.1. Фактор Дебая-Валлера (тепловой фактор)	149
6.6.2. Переход от интенсивности к структурному фактору	152
6.6.2.1. Фактор поглощения	152
6.6.2.2. Коэффициент экстинкции	154
6.6.2.3. Эффективный спектр нейтронов	155
6.6.2.4. Тепловое диффузное рассеяние нейтронов	162
6.7. Геометрия пропускания	165
Литература к Главе 6	168
<b>Глава 7. Задачи нейтронного структурного анализа</b>	<b>170</b>
7.1. Структурный анализ монокристаллов	171
7.1.1. Определение фаз структурных факторов	175
7.1.2. Непрерывное сканирование обратного пространства монокристалла	177
7.1.3. Совместный анализ данных рентгеновского и нейтронного структурного экспериментов	180
7.2. Структурный анализ поликристаллов	181
7.2.1. Метод Ритвельда в структурной нейтронографии	182
7.2.2. Профиль пика	187
7.2.2.1. Основные функции для описания профиля пика	188
7.2.2.2. Профиль пика для дифрактометров разного типа	190
7.3. Анализ переходных процессов	193
7.3.1. Обратимые процессы	195

7.3.2. Необратимые процессы (эксперименты в реальном времени)	200
7.3.3. Предельные возможности ТОФ-дифрактометра	206
7.4. Анализ локальной структуры	209
7.5. Анализ микроструктуры кристаллов	212
7.5.1. Формула Шеррера	215
7.5.2. Формула Стокса-Вильсона	216
7.5.3. Метод Вильямсона-Холла	217
7.5.4. Метод Уоррена-Авербаха	219
7.5.5. Метод WPPM	221
7.5.6. Анизотропное уширение дифракционных пиков	223
7.5.7. Антифазные домены и дисперсные кластеры	227
7.5.7.1. Профили пиков в модели антифазных доменов	228
7.5.7.2. Профили пиков в модели дисперсных кластеров	230
7.5.7.3. Пример экспериментального исследования	232
7.6. Одномерные длиннопериодные структуры	236
7.7. Несоразмерно модулированные кристаллические структуры	241
7.8. Эксперименты с высоким внешним давлением	247
7.9. Внутренние механические напряжения	249
Литература к Главе 7	257
<b>Глава 8. Магнитная нейтронография</b>	262
8.1. Магнитные свойства электрона, нейтрона, атома	263
8.2. Магнитные структуры кристаллов	265
8.3. Описание магнитных структур	268
8.4. Магнитное рассеяние нейтронов	271
8.5. Специфика исследования магнитной структуры	274
8.5.1. Нейтронный дифракционный эксперимент	274
8.5.2. Дополнительные экспериментальные методы	279
8.6. Анализ магнитной структуры кристалла	283
Литература к Главе 8	287
<b>Глава 9. Перспективы дифракции нейтронов</b>	290
Литература к Главе 9	294
<b>Приложение. Некоторые моменты развития структурной нейтронографии в ЛНФ ОИЯИ</b>	295

## Предисловие

В 2012 году исполнилось 100 лет открытию немецкими учеными М. фон Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Возник новый экспериментальный метод – дифракционный анализ атомной структуры, продемонстрировавший исключительную эффективность в самых различных областях исследований конденсированных сред и являющийся в настоящее время одним из наиболее распространенных среди всех физических методов исследования вещества.

Однако в структурном анализе кристаллов существуют задачи, решение которых с помощью дифракции рентгеновских лучей связано с большими трудностями, а иногда вообще невозможно на современном уровне техники эксперимента. К ним, например, относятся определение положений легких атомов в окружении тяжелых, изучение структур, содержащих элементы с близкими атомными номерами, анализ магнитной структуры кристаллов. В этих случаях (и ряде других) наиболее эффективным экспериментальным методом для решения структурной задачи оказывается рассеяние нейтронов низких энергий (их обычно называют “медленными”), взаимодействие которых с веществом имеет другую, чем у рентгеновских лучей, природу.

Развитие нейтронного структурного анализа или “*структурной нейтронографии*”, как этот метод называют в России, началось после появления в конце 1940-х годов достаточно мощных исследовательских источников нейтронов. Достоинства метода были быстро осознаны, и сегодня его применение является почти обязательным при исследовании кристаллических веществ. Вместе с тем доступность современных нейтронных спектрометров остается ограниченной, по крайней мере, она заметно меньше, чем для рентгеновских или синхротронных установок. Поэтому нейтроны используют только, если их особые свойства дают возможность получить информацию, не достижимую другими методами. Более того, перед тем, как выполнять нейтронный эксперимент, проводится всесторонняя аттестация образца, т.е. измерение его характеристик

всеми другими доступными методами, включая рентгеноструктурный анализ.

Ситуацию с русскоязычной литературой по структурной нейтронографии нельзя признать хорошей. Последние из написанных книг появились еще в самом начале 1980-х годов, т.е. им уже более 30 лет и значительная часть изложенного в них материала сильно устарела. Конечно, теория взаимодействия нейтронов с веществом, принципы дифракции излучения на кристаллах, основы структурного анализа к 1980-м годам вполне сформировались и их базовое изучение вполне возможно по книгам, изданным в то время. Более того, хотя бы конспективный просмотр этих книг очень важен для полноты усвоения материала. Но за прошедшие 35 лет радикально изменилась техника структурного эксперимента и появились совершенно новые возможности. Это вызвало, с одной стороны, возвращение к решению некоторых известных задач, но на совершенно другом уровне глубины и точности, и, с другой стороны, к резкому расширению круга изучаемых проблем. Еще одним важным моментом является то, что именно за последние 25 лет окончательно сформировалась нейтронная дифрактометрия с использованием метода времени пролета, а ее изложение фактически отсутствовало в ранее изданных книгах. В то же время, очевидная тенденция развития нейтронографии состоит во все более широком развитии мощных импульсных источников нейтронов, на которых использование метода времени пролета для постановки экспериментов по рассеянию является наиболее адекватным. Наконец, еще одним движущим мотивом при написании этой книги явилось значительное смещение акцентов в преподавании структурного анализа кристаллов – квантовомеханическая теория рассеяния лишь слегка затрагивается, тогда как внимание к некоторым математическим вопросам, особенно таким, как симметрия кристаллов (теория групп) и преобразования Фурье, заметно возросло.

Настоящую книгу, которая является учебным пособием для студентов и молодых специалистов по теме “дифракция нейтронов на кристаллах”, следует рассматривать в комплексе с другими имеющимися в настоящее время учебниками и монографиями. Одной из лучших книг по рассеянию медленных нейтронов является

монография [1]. В ней физические основы этого процесса рассмотрены на разных уровнях строгости, начиная с качественного изложения природы и особенностей взаимодействия медленных нейтронов с веществом и кончая строгой квантовомеханической теорией рассеяния нейтронов на кристаллах. Не менее строгое изложение теории рассеяния медленных нейтронов на кристаллах с четким выводом основных формул содержится в монографии [2], хотя эта книга в основном ориентирована на неупругое рассеяние нейтронов. Ситуация с применениями рассеяния нейтронов для исследований атомной и магнитной структуры и динамики кристаллов по состоянию на конец 1970-х годов с многочисленными примерами изложены в фундаментальном трехтомнике “Нейтроны и твердое тело” [3], первый том которого посвящен структурной, а второй – магнитной нейтронографии. Много интересных и полезных сведений о свойствах нейтрона, как квантовой частицы можно найти в монографии [4]. Для глубокого изучения темы “симметрия кристаллов” следует обратиться к 1-му тому четырехтомника “Современная кристаллография” [5], где дано ее наиболее последовательное и полное с математической точки зрения изложение. Весьма последовательное изложение основ структурного анализа и необходимого для него математического аппарата фурье-преобразований содержится в учебнике [6]. Еще одним прекрасным учебником по рентгеновскому структурному анализу с акцентом на изучение электронного строения монокристаллов является книга [7]. Такие темы как симметрия дифракционной картины или влияние теплового движения атомов на интенсивность дифракционных пиков фактически не зависят от типа излучения и их изучение по книге [7] необходимо и для специалистов по нейтронному структурному анализу. “Юбилейный” (к 100-летию открытия дифракции излучения на кристаллах) обзор этапов развития структурной нейтронографии содержится в статье [8]. Основные особенности ее реализации на импульсных источниках нейтронов с несколько разной степенью подробности рассмотрены в обзорах [9, 10], продолжением которых является обзор [11], в котором затронуты исторические аспекты становления метода дифракции по времени пролета и изложено

современное состояние с нейтронными источниками для исследований на выведенных пучках.

Из появившихся в последние годы англоязычных книг, относящихся к дифракции нейтронов и анализу структуры кристаллов с ее помощью, сошлемся на несколько из них. В фундаментальной книге [12] приведены все необходимые сведения по структурному анализу кристаллов с сильно нарушенным порядком и с подробным изложением основ анализа локальной структуры с использованием метода PDF (pair-distribution function). Книга [13] написана в стиле учебника и очень полезна для начального чтения. Наконец, в книге [14] дано изложение современной ситуации с использованием рассеяния нейтронов для исследования конденсированных сред с описанием большинства существующих методик, источников нейтронов, их регистрации и т.д.

Для понимания современного состояния исследований атомной и магнитной структуры кристаллов с помощью дифракции нейтронов, необходимо владеть несколькими темами. Среди них: основы кристаллографии, свойства нейтронов низких энергий и их взаимодействие с веществом, методические особенности нейтронного дифракционного эксперимента на разных типах источников, основы анализа атомной структуры, специфика анализа магнитной структуры кристаллов. Именно эти вопросы являются основными в настоящей книге. При изложении научных задач учтено то, что рассеяние нейтронов все более широко используется в смежных с физикой областях науки – химии, биологии, геологии, инженерном материаловедении и т.д. Поскольку современная тенденция развития нейтронографии состоит в развитии мощных импульсных источников нейтронов и использованию времени пролета для регистрации дифракционных спектров, то именно этому методу уделено особое внимание.

Слово “*спектр*”, появившееся в предыдущем предложении, очень многозначное. Поначалу оно использовалось в оптике для обозначения распределения цветов, возникающих при разложении белого света на компоненты с разными длинами волн. С возникновением рассеяния нейтронов, как экспериментального метода, появилась нейтронная спектроскопия – исследование

зависимости сечения взаимодействия нейтронов с атомными ядрами от энергии нейтронов. Соответственно, в нейтронной физике спектром стали называть зависимость интенсивности рассеянных или поглощенных нейтронов от энергии. По аналогии, зависимость дифракционной интенсивности от длины волны нейтрона, измеренную на дифрактометре с использованием метода времени пролета, назвали дифракционным спектром. В англоязычной литературе дифракционную картину (*дифрактограмму*), измеренную на дифрактометре любого типа, т.е. с разверткой по углу рассеяния или по длине волны, называют, как правило, “diffraction pattern”. Российским эквивалентом является часто применяемое слово “*нейтронограмма*”.

Однако, поскольку сейчас очень часто в качестве переменной для представления дифракционной интенсивности используется не угол рассеяния и не длина волны нейтрона, а переданный импульс или межплоскостное расстояние, то не так уж важно каким методом измерено исходное распределение интенсивности. Потому для простоты и определенности, вместо термина нейтронограмма, далее будет использоваться сочетание *дифракционный спектр* независимо от того, как он получен.

Примеры, которыми иллюстрируется изложение, взяты, в основном, из публикаций сотрудников Лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка, работающих на одном из лучших исследовательских нейтронных источников в мире – на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна). Их немногочисленность обусловлена тем, что интернет сделал вполне доступными большинство оригинальных работ, и нет нужды подробно пересказывать их содержание.

Нумерация литературных ссылок, рисунков и формул отдельная в каждой главе. Ссылки (в квадратных скобках) приводятся после каждой главы, соответственно, некоторые из них повторяются в разных главах.

Автор выражает глубокую благодарность заведующему кафедрой нейтронографии Физфака МГУ проф. В.Л.Аксенову за многолетнее сотрудничество и поддержку написания этого труда и всем своим коллегам по работе в ЛНФ ОИЯИ и МГУ имени

М.В.Ломоносова. Особенно важными для меня были совместные ранние эксперименты на импульсных реакторах ЛНФ с А.И.Бескровным, В.И.Горделием, Г.М.Мироновой и Б.Н.Савенко, а в последние годы с Г.Д.Бокучавой, И.А.Бобриковым, М.А.Киселевым, В.Ю.Помякушиным, Н.Ю.Рябовой, В.В.Суминым, Ю.В.Тараном и Д.В.Шептяковым, а также совместная работа с Е.В.Антиповым и сотрудниками его лаборатории на Химфаке МГУ. Особая благодарность Д.В.Шептякову за внимательное прочтение рукописи и исправление большого числа неточностей и опечаток.

На заключительном этапе работы над книгой важной была финансовая поддержка Российского научного фонда в рамках проекта 14-12-00896 “*Real time - in situ* нейтронный структурный анализ материалов и процессов в малогабаритных источниках электрического тока”

## Литература к Предисловию

1. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов “Физика нейтронов низких энергий” М., Наука 1965.
2. В.Ф. Турчин “Медленные нейтроны” М., Госатомиздат, 1963.
3. Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хениг “Структурная нейтронография” М., Атомиздат, 1979. Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров “Нейтронография магнетиков” М., Атомиздат, 1981. Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков “Нейтронная спектроскопия” М., Атомиздат, 1983. Под общей редакцией Р.П. Озерова.
4. Ю.А. Александров “Фундаментальные свойства нейтрона” М., Атомиздат, 1976.
5. Б.К. Вайнштейн “Современная кристаллография”, т.1, М., Наука, 1979.
6. Г.С. Жданов, А.С. Илюшин, С.В. Никитина “Дифракционный и резонансный структурный анализ” М., Наука, 1980.
7. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников “Основы теории дифракции рентгеновских лучей” М., Изд. МГУ, 1985.
8. А.М. Балагуров “Нейтронография: задачи и способы решения” Природа, **7** (2012) 14-25.
9. А.М. Балагуров “Современная структурная нейтронография на импульсных источниках нейтронов” ЭЧАЯ, **23** (1992) 1088-1143.
10. В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров “Времяпролетная нейтронная дифрактометрия” УФН, **166** (1996) 955-986.

11. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров “Дифракция нейтронов на импульсных источниках” УФН, **186** (2016) 293-320.
12. T. Egami, S.J.L. Billinge “Underneath the Bragg Peaks” Pergamon, 2003.
13. V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials” Springer, 2009.
14. A. Furrer, J. Mesot, T. Strassle “Neutron Scattering in Condensed Matter Physics” World Scientific, 2009.

## Глава 1. Введение

### 1.1. Историческая справка

Существование новой элементарной частицы – нейтрона было обосновано в 1932 году Дж. Чедвиком (**Рис. 1-1**) по результатам экспериментов, в которых мишени из различных веществ облучались  $\alpha$ -частицами. Открытие нейтрона сразу было признано фундаментальным – ведь именно оно позволило рационально интерпретировать многочисленные факты, касающиеся строения атомных ядер. Кроме того, быстро было понято, что рассеяние нейтронов может стать исключительно мощным экспериментальным методом изучения свойств вещества на атомном уровне.



Рис. 1-1. Джеймс Чедвик (Sir James Chadwick, 1891 - 1974). Лауреат Нобелевской премии по физике 1935 года “За открытие нейтрона”.

Ко времени открытия нейтрона идея о наличии у материальных частиц волновых свойств уже прочно вошла в физику. В виде гипотезы она была высказана Луи де Бройлем в 1924 г. и подтверждена экспериментально в 1927 г. в опытах с электронами. Квантовая или волновая механика, предложенная Э. Шредингером в 1926 г., оперировала с волновой функцией (“волнами” материи) и к 1932 году уже вполне оформилась как рабочий инструмент физики. Поэтому в некоторой степени даже странно, что мысль о дифракции нейтронов на кристаллах была в явной форме высказана только в 1936 году [1-1] и только после этого проведены первые эксперименты, в

которых удалось наблюдать дифракционные эффекты при рассеянии нейтронов на кристаллах. Статьи, содержащие описание этих и других первых экспериментов по дифракции нейтронов, приведены в юбилейном сборнике [1-2]. По-видимому, задержка была связана с тем, что нейтроны в то время получали только с помощью радиоактивных источников, и энергия частиц оказывалась в среднем больше  $10^6$  эВ. Простые вычисления показывают: подобные нейтроны не могут испытывать дифракцию на кристаллах, так как длина волны де Бройля для них оказывается слишком малой ( $\lambda \approx 0.0002 \text{ \AA}$ ). Но в 1934 г. Э.Ферми с сотрудниками открыли процесс замедления нейтронов в водородосодержащих веществах, и стало понятно, что если окружить радиоактивный источник нейтронов парафином, то количество нейтронов с энергиями меньшими, чем 1 эВ, становится достаточно большим и их дифракция на кристаллах может быть обнаружена. Именно так и было сделано в первых экспериментах, выполненных в 1936 году.

Таким образом, формально, демонстрация возможности дифракции нейтронов на кристаллах произошла на 24 года позднее открытия дифракции рентгеновских лучей. Однако реальная задержка оказалась намного большей. Это связано с тем, что интенсивность нейтронов, получаемых от радиоактивных источников, оказалась достаточной для демонстрационных экспериментов, но совершенно недостаточной для исследовательской работы. И только 10 лет спустя, после того как были построены первые ядерные реакторы, оказалось возможным провести “настоящие” нейтронные дифракционные эксперименты, т.е. отставание от рентгеновских работ составило более 30 лет. Тем не менее, благодаря тому, что общие принципы дифракции рентгеновских лучей и нейтронов на кристаллах практически одинаковы, удалось быстро адаптировать весь накопленный в рентгеновском структурном анализе опыт.

В самом конце 1940-х годов центром нейтронных дифракционных исследований стал Ок-Ридж (Oak Ridge, США), где был создан специализированный ядерный реактор для работы на выведенных пучках нейтронов. Именно в экспериментах, выполненных в Ок-Ридже, в основном будущим лауреатом Нобелевской премии Клиффордом Шаллом (Рис. 1-2) были впервые

наблюдены [1-3] изотопические эффекты в дифракции нейтронов (Рис. 1-3) и подтверждена [1-4] гипотеза о существовании антиферромагнитного упорядочения в кристаллах. Несколько позже были проведены и первые эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов (В.Брокхауз, 1952 г.) с целью изучения атомной динамики в кристаллах и жидкостях, после чего стало окончательно ясно, что рассеяние нейтронов является исключительно мощным экспериментальным методом изучения свойств вещества на атомном уровне.

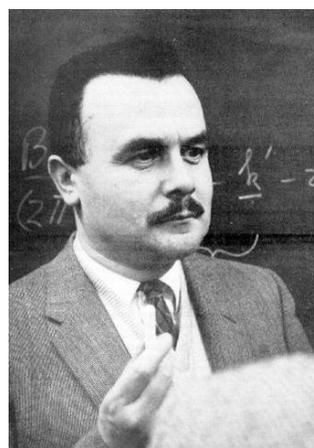


Рис. 1-2. Клиффорд Шалл (Clifford Shull, 1915 – 2001) и Бертрам Брокхауз (Bertram Brockhouse, 1918 – 2003). Лауреаты Нобелевской премии 1994 года “За новаторские работы по развитию методов рассеяния нейтронов для изучения конденсированных сред”.

Почти одновременно с работами по дифракции нейтронов в Ок-Ридже начались исследования на реакторе ВЕРО в Харуэлле (Англия), который был одним из первых реакторов, введенных в эксплуатацию (в 1948 г.) за пределами США. В Харуэлле выполнил свои первые работы один из классиков в области дифракции нейтронов Дж.Е. Бейкон (G.E. Bacon), который сосредоточился на исследованиях монокристаллов. Им в 1950 г. был построен “*двухкристальный спектрометр*” специально предназначенный для исследований монокристаллов и написан (вместе с К. Lonsdale) первый обзор по дифракции нейтронов [1-5]. В этом обзоре содержалась, в частности, таблица с данными по когерентным длинам рассеяния почти для всех элементов таблицы Менделеева и для нескольких десятков изотопов, а также формулы для расчета интенсивностей дифракционных пиков от

моно- и поликристаллов, т.е. справочный материал, необходимый для практической работы по структурному анализу кристаллов.

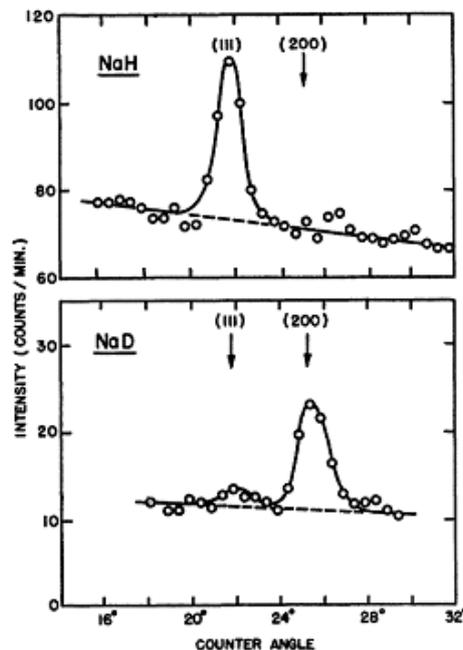


Рис. 1-3. Первая демонстрация нейтронных дифракционных изотопических эффектов при замене водорода на дейтерий (рисунок из работы [1-3]). Соединение NaH (и NaD) имеет структуру типа NaCl, в которой интенсивности дифракционных пиков (111) и (200) пропорциональны  $(b_{\text{Na}} - b_{\text{H}})^2$  и  $(b_{\text{Na}} + b_{\text{H}})^2$ , соответственно, где  $b$  – когерентная длина рассеяния нейтронов элементом. Поскольку  $b_{\text{Na}}$  и  $b_{\text{D}} > 0$ , а  $b_{\text{H}} < 0$ , причем  $b_{\text{Na}} \approx -b_{\text{H}}$ , то пик (111) сильный, а пик (200) слабый при дифракции нейтронов на NaH, и, наоборот, пик (111) слабый, а пик (200) сильный при дифракции нейтронов на NaD.

В России начало применения рассеяния нейтронов для исследований конденсированных сред относится к концу 1950-х годов, когда были введены в строй нейтронные реакторы ИРТ в Москве (Курчатовский институт) в 1957 году и ВВР-М в Гатчине (Петербургский институт ядерной физики) в 1959 году, поскольку на первом нейтронном реакторе в СССР (Ф-1, 1946 г.), Москва, Курчатовский институт) выведенных пучков нейтронов не было предусмотрено. О ранних этапах развития дифракции нейтронов в мире и в Советском Союзе можно прочитать в историческом обзоре Р.П. Озерова [1-6].

Руслан Павлович Озеров (Рис. 1-4) по праву считается одним из основоположников нейтронографии в СССР. Сам термин “нейтронография”, которым сейчас в русскоязычной литературе принято называть совокупность экспериментальных методов исследования структуры и динамических свойств конденсированных сред на атомном уровне с помощью рассеяния нейтронов низких энергий, появился в его первых обзорах по дифракции нейтронов, опубликованных в журнале “Успехи физических наук” с 1949 по 1952 год. Ему же принадлежит идея написания первых русскоязычных монографий по рассеянию нейтронов, среди которых особо выделяется трехтомник “Нейтроны и твёрдое тело”.



Рис. 1-4. Р.П. Озеров (справа) с проф. Х. Фуссом (Германия) во время школы по нейтронной физике (Дубна, 1982 г.)

Сейчас термин *нейтронография* используется для обозначения любых приложений рассеяния нейтронов для исследования конденсированных сред, включая прикладные материаловедческие задачи. Эквивалентного англоязычного термина нет, как правило, говорится просто о *neutron scattering* или *neutron diffraction*. Примерно до начала 1980-х годов основными нейтронографическими методами оставались дифракция нейтронов и нейтронная спектроскопия. Постепенно сформировались многие другие экспериментальные методики, такие как малоугловое рассеяние, рефлектометрия, техника спинового эха и другие, в настоящее время уже широко применяемые.

Первые исследования с помощью рассеяния нейтронов проводились только на стационарных ядерных реакторах. Постановка на них нейтронного структурного эксперимента мало чем отличалась от рентгеновского, а именно, использовался монохроматический пучок нейтронов и развертка дифракционного спектра по углу рассеяния. В 1960-х – 1970-х годах в мире было создано большое число (>200) исследовательских ядерных реакторов, предназначенных для проведения нейтронных экспериментов, прежде всего, в области конденсированных сред. В частности, в СССР они были построены в нескольких столицах Союзных Республик (Киев, Рига, Тбилиси, Алма-Ата, Ташкент), в Обнинске и Екатеринбурге. В дальнейшем, ближе к концу прошлого века, строительство новых исследовательских ядерных реакторов практически прекратилось. Более того, начался процесс вывода из эксплуатации выработавших свой ресурс реакторов.

Помимо классического варианта работы с монохроматическим пучком нейтронов, в нейтронографии есть возможность существенно другой организации эксперимента, а именно, с использованием непрерывного по энергии спектра от пульсирующего источника и метода времени пролета (Time-of-Flight, TOF-метод) для определения энергии нейтрона. Скорость тепловых нейтронов невелика, и измеряя время пролета нейтроном определенного расстояния, нетрудно определить его энергию или длину волны используя соотношение де Бройля.

Идея использования TOF-метода для исследования кристаллических структур была высказана П. Эгельстафом в докладе на Всемирном конгрессе кристаллографов в 1954 г. и затем развита Б. Бурасом с сотрудниками [1-7]. Сначала была сделана попытка его реализации на реакторе мощностью 2 Мвт в Сверке (Польша), но светосила оказалась достаточной лишь для демонстрации правильности идеи. В 1963 г. эксперименты были перенесены в ОИЯИ (Дубна, Россия), где в 1960 году был введен в действие пульсирующий реактор ИБР, и, по существу, явились первыми реальными экспериментами, показавшими работоспособность метода [1-8].

Вскоре после первых экспериментов в Сверке и Дубне метод дифракции нейтронов по времени пролета начал быстро распространяться в мире. Этому способствовало создание в конце 1960-х годов импульсных источников нейтронов на базе электронных ускорителей в США, Японии и Великобритании. Полученный опыт позволил к середине 1980-х годов создать мощные импульсные источники нового поколения, основанные уже на протонных ускорителях с мишенью из тяжелого металла (они получили название Spallation Neutron Sources, SNS). А в ОИЯИ (Дубна) вместо первых моделей импульсного реактора со средней мощностью не более 15 кВт, в 1984 году был построен высокопоточный импульсный реактор ИБР-2, работающий на средней мощности 2 МВт. Экспериментальные возможности на SNS и на ИБР-2 были не хуже, а в чем-то и лучше, чем на мощных стационарных реакторах, и нейтронная дифрактометрия по времени пролета окончательно утвердилась в качестве одного из основных методов изучения структуры вещества на атомном уровне. Более подробно исторические аспекты развития нейтронного TOF-метода рассмотрены в обзоре [1-9].

В настоящее время в мире насчитывается около 50 нейтронных центров, в которых на регулярной основе действуют стационарные или импульсные исследовательские источники нейтронов и в обязательном порядке ведутся структурные дифракционные эксперименты. Запросы на получение времени для дифракционного эксперимента, особенно на наиболее современных, светосильных источниках нейтронов (их число не превышает 15), как правило, в несколько раз больше, чем имеющиеся возможности. Можно констатировать, что за примерно 60 лет своего развития дифракция нейтронов превратилась в мощный и очень востребованный экспериментальный метод, без использования которого наши знания об атомной и магнитной структуре кристаллов были бы далеко не так полны.

Долгое время традиционными научными темами для нейтронографических исследований оставались атомная структура кристаллов, содержащих легкие атомы (гидриды, оксиды), структура сплавов, магнитная структура кристаллов, атомная и магнитная динамика колебательных движений атомов и магнитных моментов,

диффузионные движения атомов в жидкостях. Новое поколение высокопоточных нейтронных источников и технический прогресс в создании элементов нейтронных спектрометров позволили взяться за решение задач, которые еще недавно казались недоступными. К традиционным исследованиям добавились такие темы, как, например, многослойные структуры, конформация макромолекул в растворах, липидные структуры, кинетика необратимых процессов в кристаллах (твердофазные химические реакции, изотопный обмен), многочисленные инженерные приложения. Резко расширились и границы диапазона внешних воздействий на исследуемый образец, в рамках которых возможны нейтронографические эксперименты: по температуре – это от тысячных долей кельвина до нескольких тысяч К, по магнитному полю – до нескольких десятков тесла, по давлению – до нескольких десятков ГПа.

## **1.2. Что такое нейтронография?**

### **1.2.1. Приближения и методы**

Итак, в русскоязычной литературе *нейтронографией* принято называть всю совокупность экспериментальных методов исследования структуры и динамических свойств конденсированных сред на атомном или молекулярном уровне с помощью рассеяния нейтронов низких энергий (характерная энергия  $\sim 0.02$  эВ, длина волны  $\sim 2$  Å). В зависимости от вида взаимодействия нейтронов с веществом и способа организации эксперимента выделяют тот или иной раздел нейтронографии. Разнообразие научной тематики и экспериментальных подходов в нейтронографии связано с двумя обстоятельствами – с наличием нескольких существенно различных видов взаимодействия нейтронов со средой и, во-вторых, с необходимостью создания специализированных нейтронных спектрометров для изучения тех или иных типов структурной организации и динамики конденсированных сред.

Общее квантовомеханическое рассмотрение взаимодействия нейтронов с ансамблем рассеивающих центров показывает [1-10], что

сечение рассеяния может быть связано со структурой ансамбля двойным преобразованием Фурье:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \sim \iint e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt. \quad (1.1)$$

Здесь  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  – так называемый *закон рассеяния*, который напрямую связан с дважды дифференциальным сечением рассеяния,  $\mathbf{Q}$  и  $\omega$  – переданные в процессе рассеяния импульс и энергия ( $E = \hbar\omega$ ),  $G(\mathbf{r}, t)$  – пространственно-временная *корреляционная функция*. В общем случае  $G(\mathbf{r}, t)$  комплексная функция и физический смысл вещественной и мнимой ее частей существует, но не является простым. В классическом пределе, т.е. при пренебрежении мнимой частью  $G(\mathbf{r}, t)$ , эта функция определяет вероятность нахождения какого-либо атома в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ , если какой-то исходный атом в начальный момент времени  $t = 0$  находился в начале координат.

Согласно свойствам фурье-преобразования особенности поведения функции  $G(\mathbf{r}, t)$  при малых значениях переменных  $\mathbf{r}$  и  $t$  проявляются в поведении функции  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  при больших значениях переменных  $(\mathbf{Q}, \omega)$  и наоборот. С некоторой долей условности можно написать, что характерные расстояние  $r_0$  и время  $t_0$  в ансамбле центров в сечении рассеяния нейтронов на этом ансамбле проявятся при  $Q_0 \approx 2\pi/r_0$  и  $\omega_0 \approx 2\pi/t_0$ . Эти соотношения позволяют связать диапазоны изменения переменных. Например, при регистрации упругого рассеяния комбинация дифрактометра и спектрометра малоуглового рассеяния нейтронов позволяет регистрировать какие-то особенности в сечении рассеяния в диапазоне переданных импульсов  $\Delta Q = (10^{-3} - 60) \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует диапазону расстояний, в котором могут наблюдаться какие-то структурные особенности в диапазоне  $\Delta r = (0.1 - 6 \cdot 10^3) \text{ \AA}$ .

В этом месте следует сделать замечание об используемой терминологии. В классической и квантовой механике под *упругим рассеянием* частицы понимается ее взаимодействие со средой, происходящее с передачей импульса, но при сохранении кинетической энергии системы, и без изменения внутреннего состояния частиц, рождения новых частиц, выделения или поглощения тепла. Т.е., например, столкновение бильiardных шаров

считается упругим, в том числе, если происходит полная передача энергии от одного шара другому. В случае рассеяния нейтронов на кристалле упругим рассеянием называется только такой процесс, при котором обмен кинетической энергией происходит между налетающим нейтроном и всем кристаллом, точно так же, как это происходит с  $\gamma$ -лучами в случае эффекта Мессбауэра. При этом величина переданной энергии очень мала – относительное изменение энергии нейтрона  $\Delta E/E$  составляет по порядку величины  $m/M$ , где  $m$  – масса нейтрона,  $M$  – масса кристалла, т.е. около  $10^{-24}$ . Если же обмен энергией происходит между нейтроном и каким-то отдельным атомом или нейтроном и какой-то коллективной модой колебаний атомов, то  $\Delta E/E$  может быть  $\sim 1$  и в этом случае рассеяние называется *неупругим*.

Итак, в процессе рассеяния нейтрона кристаллом обязательно происходит передача импульса, т.е. меняется направление движения нейтрона, а передача энергии может быть (при неупругом рассеянии) или не быть, если мы пренебрегаем передачей энергии всему кристаллу и считаем, что при упругом рассеянии  $\Delta E = 0$ .

Формула (1.1) помогает понять еще один важный момент, который иногда следует принимать во внимание. Собственно упругому рассеянию соответствует измерение величины  $S(\mathbf{Q}, 0)$ , которая, как следует из (1.1), есть

$$S(\mathbf{Q}, 0) \sim \iint G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} dt = \int \langle G(\mathbf{r}) \rangle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

где  $\langle G(\mathbf{r}) \rangle$  есть среднее от  $G(\mathbf{r}, t)$  по  $\infty$  интервалу времени. Т.е. измеряя интенсивность рассеяния на спектрометре настроенном только на события с  $\omega = 0$ , можно определить  $\langle G(\mathbf{r}) \rangle$ , делая обратное преобразование Фурье от  $S(\mathbf{Q}, 0)$ .

Однако, как правило, эксперимент по упругому рассеянию ставится таким образом, что анализ по энергии не производится, т.е. регистрируются нейтроны не только с  $\omega = 0$ , но и все другие нейтроны с произвольной передачей энергии. Математически это соответствует тому, что измеряется функция:

$$\int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega \sim \iiint e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt d\omega = \iint e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) \delta(t) d\mathbf{r} dt = \int e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

т.е. фурье-образ функции  $G(\mathbf{r}, 0)$ , которая есть пространственная парная корреляционная функция для фиксированного момента времени, т.е. функция, связанная с мгновенным распределением рассеивающих центров в пространстве. Хотя выражения (1.2) и (1.3) выглядят существенно разными, для систем без диффузионных движений отдельных частиц  $S(\mathbf{Q}, 0) \approx \int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$ .

Нейтрон, проникая в среду, испытывает несколько различных взаимодействий, но основными являются *сильное* и *электромагнитное*. Первое из них проявляется, если нейтрон взаимодействует с ядром, поэтому оно еще называется *ядерным*. Магнитное дипольное взаимодействие возникает между магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома, складывающимся из спиновых и орбитальных моментов электронов. Кроме рассеяния вследствие ядерного или магнитного взаимодействия, возможно *поглощение* (абсорбция) нейтрона ядром с последующим испусканием  $\gamma$ -квантов или нейтрона с начальной или измененной энергией с последующими ядерными превращениями (распадами). Этот тип взаимодействия также используется на практике, являясь основой абсорбционной нейтронной радиографии, которая позволяет получить информацию о внутренней структуре материала или изделия с разрешением до 0.1 мм и лучше.

Как говорилось выше, рассеяние нейтронов может быть упругим или неупругим, а каждый из этих типов рассеяния еще и когерентным или некогерентным. Наличие в сечениях рассеяния когерентной и некогерентной компонент связано со спецификой ядерного взаимодействия нейтронов с изотопами элементов и с ядром, находящимся в различных спиновых состояниях, которая будет обсуждаться позже. Схематическое изображение основных типов взаимодействия медленных нейтронов с веществом представлено на **рис. 1-5**.

Эффекты, возникающие при ядерном, упругом, когерентном рассеянии нейтронов на кристалле, принято называть *брегговской дифракцией*. С ее помощью можно получить информацию о расположении атомов в пространстве и соответствующий метод называют *структурной нейтронографией*. Он аналогичен рентгеновскому структурному анализу, но имеет многочисленные

особенности, определяемые спецификой взаимодействия нейтронов низких энергий с ядрами атомов. Если рассеяние нейтронов происходит вследствие магнитного взаимодействия, то может быть получена информация о типе и симметрии магнитной структуры кристалла, а также о направлении и величине магнитных моментов атомов (*магнитная нейтронография*).



Рис. 1-5. Основные типы взаимодействия тепловых нейтронов с веществом. Для получения информации об атомной или магнитной структуре кристалла следует использовать ядерное или магнитное, когерентное, упругое рассеяние.

Как особые темы при использовании упругого когерентного рассеяния в нейтронографии принято выделять малоугловое рассеяние нейтронов и нейтронную рефлектометрию. Под *малоугловым рассеянием* понимается дифракция нейтронов на крупномасштабных неоднородностях среды, например, на белковых макромолекулах в растворе. Неоднородностями являются любые включения в однородную среду, отличающиеся от нее средней величиной сечения рассеяния в большую или меньшую сторону. В том числе неоднородностями являются, например, нерассеивающие поры в кристаллической матрице. Из теории дифракции известно, что

если  $R$  есть характерный размер неоднородности, то интервал углов, в котором сосредоточена интенсивность рассеянного излучения, составляет  $\Delta\theta \approx \lambda/R$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения. Соответственно, если размеры неоднородностей лежат в пределах от 100 до 1000 Å, а  $\lambda = 5$  Å, то нейтроны будут рассеиваться на углы от 0 до 3° или до 0.3°, соответственно. Малоугловое рассеяние относится к дифракции низкого разрешения, т.е. с его помощью может быть получена информация о каких-то геометрических характеристиках неоднородностей (размер, форма), тогда как положения отдельных атомов остаются неопределенными.

*Нейтронная рефлектометрия* – сравнительно новая область применения рассеяния нейтронов, формирование которой активно продолжается. Переходя из среды в среду, нейтроны ведут себя во многом аналогично отражению света от зеркала или его преломлению на границе раздела сред с разными показателями преломления. Для медленных нейтронов также можно ввести понятия показателя преломления, который, однако, в отличие от случая света лишь немного отличается от единицы и поэтому возможные углы полного отражения составляют, как правило, несколько угловых минут.

Суть этого метода – в измерении зависимости коэффициента отражения нейтронов, падающих под малым углом на плоскую границу раздела сред, от переданного импульса. Это позволяет восстановить профиль ядерного или магнитного потенциала, связанного с соответствующими амплитудами рассеяния, вдоль нормали к поверхности на глубину до  $\sim 10^3$  Å. Основным достоинством нейтронной рефлектометрии является возможность изучения магнитных сред. Для этого часто используется отражение поляризованных пучков нейтронов (с одинаковым направлением их магнитного момента), что дает возможность изучить поведение вектора локальной намагниченности по глубине слоя. Объектами изучения методом нейтронной рефлектометрии являются поверхности массивных тел (твердых и жидких), внутренние (скрытые) границы в системах жидкость – твердое тело и т.д., тонкие пленки, нанесенные на подложки, или многослойные тонкопленочные структуры. Интересное отличие отражения нейтронов от отражения света связано с тем, что вакуум для нейтронов формально является более плотной

(по отношению к рассеянию) средой, чем большинство веществ и поэтому полное отражение происходит при падении нейтронов из вакуума на поверхность вещества.

Методы нейтронографии, основанные на использовании любых видов неупругого рассеяния нейтронов, объединяются общим названием *нейтронная спектроскопия*. Когерентное ядерное неупругое рассеяние нейтронов на монокристалле позволяет измерить дисперсионные соотношения, т.е. зависимость частот коллективных мод (фононов) от волнового вектора. Соответствующее магнитное рассеяние дает возможность получить информацию о дисперсионных соотношениях для магнонов, т.е. коллективных возбуждениях магнитной (спиновой) системы вещества. Некогерентное неупругое рассеяние позволяет определить плотность фононных состояний (фононный спектр), если рассеяние происходит на поликристаллическом веществе, или диффузионные движения атомов, если изучается жидкость.

В нейтронографию включают и разнообразные *материаловедческие аспекты* применения рассеяния нейтронов. Некоторые из них основаны на малом поглощении нейтронов большинством элементов. Соответственно глубина проникновения нейтронов в вещество без существенного ослабления пучка во много раз превышает аналогичную величину для рентгеновских лучей. С помощью дифракции можно измерять остаточные или динамические внутренние напряжения в объемных изделиях из основных конструкционных материалов на глубине до нескольких сантиметров. Это же свойство нейтронов используется при изучении крупноблочной текстуры, например, в образцах горных минеральных пород и в нейтронной радиографии (интроскопии, как ее стали называть в последнее время).

### **1.2.2. Составные части структурной нейтронографии**

Основными объектами изучения с помощью структурной нейтронографии являются кристаллы. Соответственно, грамотное применение этого метода требует знания основ *кристаллографии*. Однако кристаллография в ее традиционном понимании и изложении

– наука весьма обширная и вопросы ею охватываемые выходят далеко за пределы, необходимые для выполнения структурных исследований. Например, ее изложение в четырехтомнике [1-11] включает разделы о внешней форме кристаллических многогранников, способах роста кристаллов, макроскопических физических свойствах кристаллов, применении тензорного анализа для их описания, которые практически никак не связаны со структурным анализом. Разделы кристаллографии, безусловно, важные для структурного анализа и обсуждаемые в этой книге, – все, что связано с трансляционной симметрией кристаллов, с их внутренней (пространственной) симметрией, групповыми свойствами элементов симметрии и обратной решеткой кристалла. Математика, необходимая для их понимания, включает векторный анализ, минимальные сведения из теории групп, операции с матрицами.

Вторая важная тема внутри структурной нейтронографии – *дифракция нейтронов*, которая, в свою очередь, включает основы нейтронной физики, формализм дифракции излучения на периодических структурах, специфику дифракции нейтронов на кристаллах и экспериментальную реализацию метода. Понимание этой темы невозможно без владения анализом Фурье, поскольку с математической точки зрения рассеяние излучения на системе центров представляется как фурье-преобразование структуры, образованной этими центрами.

Следующая (и последняя) основная тема в рамках структурной нейтронографии – собственно *структурный анализ*. Его предметом являются методы получения структурной информации из измеренных дифракционных спектров от кристалла. Подход к преобразованию исходных экспериментальных данных в структурные сильно зависит от исходной постановки задачи, конкретного объекта исследований, выбранного экспериментального метода. От задачи зависит и выбор математики, необходимой для ее решения. Это может быть анализ Фурье, теория групп, параметрическая минимизация функционалов.

Конечно же, выделение трех составных частей структурной нейтронографии в значительной степени схематично. Они связаны между собой, пересекаются и зависят друг от друга. Например, понятие обратной решетки не менее естественным образом, чем при

рассмотрении кристаллического пространства, возникает в теории дифракции излучения на кристалле. Тем не менее, именно по такой схеме изложения построена настоящая книга.

## Литература к Главе 1

1. W.M. Elsasser “The Diffraction of Slow Neutrons by Crystalline Substances” *Comptes Rendus, Acad.-Sci. Paris*, **202** (1936) 1029.
2. “Fifty years of neutron diffraction” Ed. G.E. Bacon, Adam Hilger, Bristol, 1986.
3. C.G. Shull, C.E. Wollan, G.A. Morton et al. “Neutron Diffraction Studies of NaH and NaD” *Phys. Rev.*, **73** (1948) 842-847.
4. C.G. Shull, J.S. Smart “Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction” *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1256-1257.
5. G.E. Bacon, K. Lonsdale “Neutron Diffraction” *Rep. Prog. Phys.*, **16** (1953) 1-61.
6. Р.П. Озеров “История нейтронографии и тенденции ее развития” *УФН*, **167** (1997) 541-545.
7. B. Buras, J. Leciejewicz “A time-of-flight method for neutron diffraction crystal structure investigations” *Nucleonika*, **8** (1963) 75-77.
8. В.В. Нитц, З.Г. Папулова, И. Сосновска, Е. Сосновски “Исследование структур методом дифракции нейтронов на импульсном быстром реакторе (ИБР)” *ФТТ*, **6** (1964) 1370.
9. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров “Дифракция нейтронов на импульсных источниках” *УФН*, **186** (2016) 293-320.
10. L. Van Hove “Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles” *Phys. Rev.*, **95** (1954) 249-262.
11. “Современная кристаллография”, т.1 - 4, редакторы Б.К.Вайнштейн, А.А.Чернов, Л.А.Шувалов, М., Наука, 1979 - 1981.

## Глава 2. Периодическая структура кристаллов

Вопросы кристаллографии с разной степенью подробности и сложности изложены в огромном числе монографий и учебников. Показательными в этом смысле являются книги [2-1] и [2-2], первая из которых содержит максимально подробное и строгое рассмотрение всего, что относится к симметрии кристаллов, а вторая является сравнительно просто и ясно написанным учебником с акцентом на применения кристаллов в технике. В “физических” книгах по дифракции излучения кристаллографические аспекты либо затрагиваются очень кратко и схематично, либо не рассматриваются вообще или выносятся в приложения.

Как уже отмечалось во Введении, для структурного анализа кристаллов важны только некоторые кристаллографические темы, которые и изложены в этой главе. Важнейшими из них являются понятия дальнего порядка, кристаллической и обратной решеток и именно они рассмотрены подробно, тогда как остальные – конспективно. Строгое определение кристалла, приведенное в [2-1], гласит: “*Кристаллами* называются твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой”. Здесь все слова правильные, но они относятся к некоторому идеальному объекту, в действительности не существующему, хотя бы потому, что в реальных кристаллах строгой периодичности не бывает. Нарушения 3D-периодичности естественно влияют на процесс дифракции, и эти эффекты будут рассмотрены в других главах. Здесь же предполагается идеальное кристаллическое пространство бесконечное в трех измерениях без каких-либо нарушений атомной структуры.

По терминологии, рекомендованной Международным союзом кристаллографов, определение кристаллического вещества напрямую связывается с возможностью дифракции на нем, а именно: “Материал является кристаллом, если от него можно получить достаточно хорошо выраженную дифракционную картину, т.е. такую картину, в которой дифракционная интенсивность сосредоточена в относительно узких брэгговских пиках”. Что такое брэгговские пики и в каких

случаях их можно считать достаточно узкими, также будет рассмотрено в других главах.

## 2.1. Общие замечания

Определить атомную структуру вещества в полном смысле, т.е. расположение атомов в пространстве, характеристики их теплового движения, факторы заполнения позиций и т.д., можно только, если дифракционный эксперимент выполнен на кристалле. Три наиболее важных, характерных признака кристаллов, отличающих их от многих других состояний вещества, – *симметрия, анизотропия и внутренняя периодичность*.

Периодичность позволяет ввести особый элемент симметрии – *трансляцию*, под которой понимают возможность параллельного переноса структуры на определенное расстояние (период) без каких-либо изменений ее свойств. Структура кристалла может не содержать никаких других элементов симметрии (центра инверсии, зеркальных плоскостей, поворотных осей и т.д.), но это не мешает структурному анализу, в худшем случае несколько затруднит его. Отсутствие же периодичности или, как часто говорят, *дальнего порядка*, исключает структурный анализ, т.е. определение структуры с точностью, достаточной для локализации отдельных атомов (с пространственным разрешением лучше 1 Å).

Все тела ограничены в пространстве, поэтому строгая периодичность обязательно нарушается. Для появления вполне определенных дифракционных эффектов достаточно, чтобы более-менее строгая корреляция положений атомов или ориентации их магнитных моментов сохранялась на расстояниях  $\sim 100$  Å и более. Именно в этом случае говорят, что в кристалле есть дальний порядок: атомный или магнитный.

Когда говорят об атомной симметрии кристаллов, то всегда подразумевают *геометрическую симметрию*, т.е. свойство кристаллического пространства с как-то расположенными в нем атомами совмещаться с самим собой путем геометрических преобразований. Так же как и периодичность, симметрия – понятие абстрактное, т.е. реализующееся только в некоторой идеальной

ситуации. Кроме того, симметрия – понятие дискретное, т.е. симметрия либо есть, либо ее нет. Не бывает симметрии на 75%. В то же время, вполне имеет смысл говорить о реализации симметрии в среднем, т.е. при усреднении реальных конфигураций по некоторому объему или по некоторому интервалу времени. Более того, строго говоря, симметрия кристаллов это всегда симметрия в среднем, хотя бы потому, что атомы не стоят на месте, а более-менее хаотически колеблются. Если бы можно было сделать мгновенный снимок распределения атомов при любой конечной температуре, то никакой симметрии и, в частности, строгой периодичности их расположения, увидеть не удалось бы.

Под анизотропией кристаллической среды понимается зависимость ее макроскопических физических свойств (тепло- и электропроводности, механической упругости и т.д.) от конкретного направления. Соответственно, их описание требует привлечения аппарата тензорного анализа. На проведении структурного анализа анизотропия кристаллов не сказывается.

Еще одно общее замечание, заключается в том, что кристаллография, как наука, развивавшаяся в течение нескольких веков и не являющаяся замкнутой, содержит множество условностей, разных обозначений одного и того же и других особенностей, относящихся к проявлению традиций и привычек. Например, кристаллографы, занимающиеся структурным анализом, предпочитают систему Германа-Могена для обозначений точечных и пространственных групп, тогда как физики-теоретики и кристаллографы, занимающиеся физическими свойствами кристаллов, используют систему Шенфлиса. “Структурщики” и физики по-разному определяют длины векторов в обратном пространстве и по-разному используют множитель  $2\pi$  в показателях экспонент. Эти особенности следует иметь в виду при сравнении материала из разных книг.

## **2.2. Кристаллическая решетка и элементарная ячейка**

Трехмерная периодичность (*трансляционная симметрия, трансляционная инвариантность*) кристалла позволяет выбрать три

периода в качестве некопланарных базисных векторов и построить на них параллелепипед, называемый элементарным параллелепипедом или *элементарной ячейкой*. Очевидно, что такими ячейками пространство заполняется без промежутков. Элементарная ячейка полностью определена, если задан базис  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$  (рис. 2-1), т.е. длины базисных векторов и углы между ними:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , и, согласно общепринятой договоренности,  $\alpha = \angle(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ ,  $\beta = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ ,  $\gamma = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ . Кроме того, при выборе элементарной ячейки, как правило, используется правая система векторов, то есть порядок присвоения символов координатным осям таков, что скалярное произведение вектора  $\mathbf{c}$  и векторного произведения векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  является положительным числом. Часто удобно вместо разных букв ввести индекс, т.е. задать базис  $\{\mathbf{a}_i\}$ : длины  $a_i$  и углы  $\alpha_i$ , где  $i = 1, 2, 3$ .

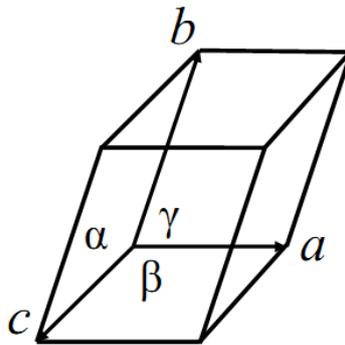


Рис. 2-1. Элементарная ячейка в виде параллелепипеда, заданная правым базисом  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ . Углы между векторами по традиции обозначаются как  $\alpha = \angle(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ ,  $\beta = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ ,  $\gamma = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ .

Вершины элементарных ячеек (пересечения ребер, узлы) образуют трехмерную *пространственную (кристаллическую) решетку*. Все узлы кристаллической решетки эквивалентны, любой из них может быть принят за начало координат, из которого в любой другой узел может быть проведен вектор  $\mathbf{T}$ , называемый вектором трансляции. Очевидно, что для любого  $\mathbf{T}$  справедливо

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 = \sum_i n_i\mathbf{a}_i = n_i\mathbf{a}_i, \quad (2.1)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  - некоторые целые числа,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  - периоды трансляций (базисные вектора). В этой формуле (и везде далее) использовано

стандартное правило, согласно которому по повторяющемуся индексу предполагается суммирование от 1 до 3.

Математически наличие трансляционной симметрии означает, что  $\Phi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R} + \mathbf{T})$ , где  $\Phi$  - любое свойство кристалла, например, электронная плотность,  $\mathbf{R}$  - вектор в кристалле. Стоит заметить, что понятие *трансляция* является многозначным. В разных контекстах оно может означать: 1) параллельный перенос по заданному направлению на заданное расстояние, 2) минимальную величину переноса, т.е. период, 3) элемент или операцию симметрии на решетке. Очевидно, что идеальная реализация трансляционной инвариантности возможна только у бесконечного объекта.

Одним из свойств решетки является возможность произвольного выбора базиса  $\{\mathbf{a}_i\}$  (рис. 2-2), причем объем элементарной ячейки будет один и тот же, если она не содержит узлов внутри себя. Очевидно, что расположение атомов в новой ячейке будет другим, чем в исходной. Важно понять, что элементарная ячейка, ее ребра, плоскости, узлы (пространственная кристаллическая решетка) являются *воображаемыми объектами*, не связанными жестко с конкретной кристаллической структурой.

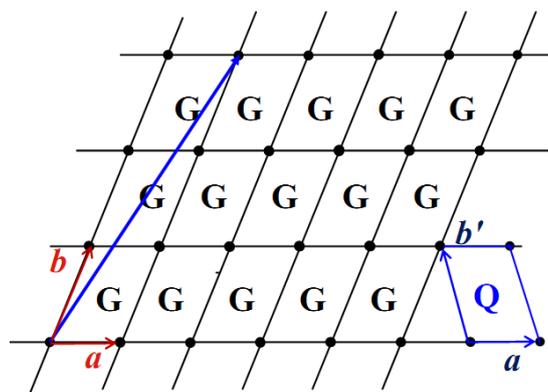


Рис. 2-2. Иллюстрация кристаллической решетки на плоскости, образованной пересечением ребер элементарных ячеек, заданных базисом  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$ . Содержание ячейки (одинаковое для всех) условно обозначено как  $\mathbf{G}$ . Показан вектор трансляции  $\mathbf{T} = 1\mathbf{a} + 3\mathbf{b}$ . Другая возможная ячейка задана базисом  $\{\mathbf{a}', \mathbf{b}'\}$ . Ее содержание условно обозначено как  $\mathbf{Q}$ .

Как правило, хотя и не обязательно, в узлах решетки находится один из атомов структуры, но другие или такие же атомы

располагаются в объеме элементарной ячейки, причем, если каждая ячейка образована всего восемью узлами решетки, то число атомов в ней произвольно. Например, элементарная ячейка кристаллов глобулярных белков может содержать тысячи атомов. Пример атомной структуры одного из сложных оксидов показан на **рис. 2-3**. Он характерен тем, что ни один из атомов не находится в узлах элементарной ячейки при данном выборе базиса. Конечно, базис может быть выбран и иначе, например, так, что атомы Mn окажутся расположенными в узлах решетки.

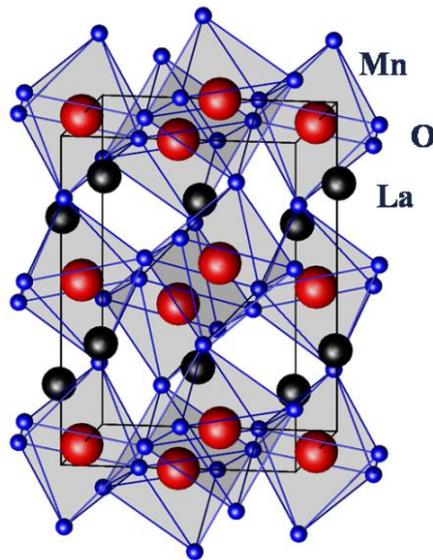


Рис. 2-3. Пример атомной структуры оксида  $\text{LaMnO}_3$ , состоящей из октаэдров  $\text{MnO}_6$  (закрашены серым, атомы Mn – большие шары, O – малые шары) и La (средние шары) между ними. Обозначена элементарная ячейка в виде параллелепипеда. Она выбрана так, что ни один из атомов не находится в узлах элементарной ячейки.

В общем случае базис  $\{\mathbf{a}_i\}$  не является ортонормированным, т.е. вектора  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  не обязательно перпендикулярны друг другу, а их длины не обязательно равны друг другу. Рассматривая различные возможности, кристаллографы остановились на 7 вариантах построения базиса  $\{\mathbf{a}_i\}$ , которые принято называть *системами решетки* (или *сингониями*) и которые исчерпывают все возможные виды метрики кристаллографических систем координат в 3D пространстве. Существуют четкие правила выбора направлений векторов базиса для каждой из кристаллографических систем (см., [2-2]). Некоторая неоднозначность имеется только в случае

моноклинной решетки, для которой используются две разные установки. По историческим причинам чаще применяется 2-я установка, в которой перпендикулярно плоскости, содержащей моноклинный угол, направляется ось  $a_2$ .

### 2.3. Ячейки Браве.

Наличие в структуре кристалла трансляций позволяет ввести трансляционные группы или *ячейки Браве* (1848 г.). Семь из них являются ячейками, построенными на базисных векторах трансляций соответствующих систем, не содержат узлов внутри себя и называются *примитивными*. Остальные образуются путем, так называемого, *центрирования*, т.е. введения дополнительного узла (или узлов) в центре объема ячейки или центре ее граней. Любую центрированную ячейку можно свести к примитивной изменив выбор базисных векторов и, например, в теоретических расчетах свойств кристаллов зачастую удобнее использовать именно примитивные ячейки. Но в структурном анализе намного удобнее использовать центрированные решетки, прежде всего в силу их более высокой симметрии.

Ячейки Браве представляются в виде параллелепипедов, и именно они используются в структурном анализе кристаллов. В описании физических свойств кристаллов иногда удобнее использовать другой тип элементарной ячейки, а именно, *ячейку Вигнера-Зейтца*, которая всегда примитивная и представляется в виде правильного многогранника (например, как усеченный октаэдр), которыми, также как ячейками Браве, можно заполнить все пространство без разрывов [2-3].

Для устранения неоднозначности в выборе элементарной ячейки, на ячейку Браве достаточно наложить три условия:

- симметрия ячейки должна соответствовать симметрии кристалла,
- ячейка должна содержать максимальное число прямых углов или равных углов и ребер,
- ячейка должна иметь минимальный объем.

Условия выполняются последовательно, т.е. 1-е важнее 2-го, 2-е важнее 3-го. Эти правила с учетом возможности центрирования позволяют отобрать 14 ячеек (таблица 2-1), каждая из которых относится к какой-либо сингонии, а внутри сингонии различаются по типу центрирования.

Таблица 2-1. Кристаллографические сингонии, системы координат и решетки Браве. В колонке “характерная симметрия” цифрой указан порядок поворотной оси, буквой *m* – наличие плоскости зеркального отражения. В колонке “ячейка Браве” приведены обозначения типа ячейки: *P*, *I*, *F*, *C*, *R* - примитивная, объемцентрированная, гранецентрированная, базоцентрированная, ромбоэдрическая. В этой таблице знак  $\neq$  не означает обязательное условие, т.е. его следует читать как «не обязано быть равно».

Сингония	Система координат	Характерная симметрия	Ячейка Браве	Число узлов
кубическая	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	четыре оси 3	<i>P</i>	1
			<i>I</i>	2
			<i>F</i>	4
тетрагональная	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	ось 4	<i>P</i>	1
			<i>I</i>	2
гексагональная (тригональная)	$a=b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ,$ $\gamma=120^\circ$	ось 6 (ось 3)	<i>P</i>	1
ромбоэдрическая	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$	ось 3	<i>R</i>	1
ромбическая	$a\neq b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	три оси 2 или плоскости <i>m</i>	<i>P</i>	1
			<i>C</i>	2
			<i>I</i>	2
			<i>F</i>	4
моноклинная	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$ или $a\neq b\neq c, \alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	ось 2 или <i>m</i>	<i>P</i>	1
			<i>C</i>	2
триклинная	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	ось 1	<i>P</i>	1

Элементарное геометрическое рассмотрение позволяет понять, почему нет необходимости вводить базоцентрированную тетрагональную ячейку (ее можно свести к тетрагональной же ячейке меньшего объема) или почему нет объемноцентрированной моноклинной ячейки. В примитивных ячейках на одну ячейку

приходится 1 узел (ячейку определяют 8 узлов, каждый из которых принадлежит 8 соседним ячейкам, т.е. одной ячейке узел принадлежит с весом  $1/8$  и полное число узлов в ячейке  $N = 8 \cdot 1/8 = 1$ ). В объемноцентрированной ячейке центральный узел принадлежит только одной ячейке, т.е. полное число узлов  $N = 8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$ . Из аналогичного рассмотрения следует, что на базоцентрированную ячейку приходится 2 узла, а на гранецентрированную – 4 узла. Вся совокупность узлов ячейки описывается набором векторов  $t_i$ , проведенных в центрирующие узлы (иногда этот набор называют базисом ячейки Браве). Соответственно любая точка  $R$  в ячейке имеет эквивалентные точки  $R'_i = R + t_i$ , которые необходимо принимать во внимание при построении полной совокупности эквивалентных точек ячейки. Под эквивалентностью в данном случае понимается расположение в точках  $R'_i$  одинаковых атомов. Для центрированных ячеек типа  $A, B, C, I$  базис, кроме вектора  $(0, 0, 0)$ , включает вектор  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$  или  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , соответственно. Для гранецентрированной ячейки базис состоит из четырех векторов:  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ .

## 2.4. Обратная решетка

При рассмотрении дифракции излучения на кристалле исключительно полезным математическим образом является *обратная решетка* кристалла. Введенная выше трехмерная решетка в обычном пространстве, построенная на трансляциях  $\{a_i\}$  называется *кристаллической (атомной)* или иногда *прямой*. Сопряженная с ней решетка, построенная на трансляциях  $\{b_i\}$ , которые определены формулами:

$$b_1 = [a_2 a_3] / V_c, \quad b_2 = [a_3 a_1] / V_c, \quad b_3 = [a_1 a_2] / V_c, \quad (2.2)$$

называется *обратной*. В (2.2)  $[a_i a_j]$  - векторное произведение,  $V_c = a_1 [a_2 a_3]$  - объем кристаллической ячейки, переход от  $b_1$  к  $b_2$  и т.д. осуществляется циклической перестановкой индексов при  $a_i$ . Формулы (2.2) эквивалентны шести соотношениям  $(a_i, b_j) = \delta_{ij}$ , где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера,  $\delta_{ij} = 1$ , если  $i = j$ ,  $\delta_{ij} = 0$ , если  $i \neq j$ . Легко видеть, что вектор

$\mathbf{b}_1$ , например, перпендикулярен векторам  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  и т.д. Пространство, в котором определена обратная решетка, называется *обратным пространством*, размерность длин в нем [см<sup>-1</sup>]. Очевидно, что прямая и обратная решетки сопряжены взаимно, т.е. во всех формулах можно  $\mathbf{a}$  поменять на  $\mathbf{b}$ , и наоборот. Размерности величин  $\{\mathbf{a}_i\}$  и  $\{\mathbf{b}_i\}$  взаимно обратны, причем  $\mathbf{a}_i$  обычно выражаются в Å или нанометрах ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см} = 0.1 \text{ нм}$ ),  $\mathbf{b}_i$  – в Å<sup>-1</sup> или нм<sup>-1</sup> ( $1 \text{ Å}^{-1} = 10^8 \text{ см}^{-1} = 10 \text{ нм}^{-1}$ ). Часто для трансляций прямой решетки,  $\mathbf{a}_i$ , и обратной решетки,  $\mathbf{b}_i$ , используются обозначения:  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , соответственно. Нетрудно убедиться, что для ортогональных систем координат  $b_i = 1/a_i$ , а направления векторов  $\mathbf{a}_i$  и  $\mathbf{b}_i$  совпадают.

Вектор  $\mathbf{H} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 = h_i\mathbf{b}_i$ , где  $h_1, h_2, h_3$  – целые числа, называется *вектором обратной решетки*. Другим часто используемым видом записи является  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ . Тройки целых чисел  $(h_1h_2h_3)$  или  $(hkl)$  называются *индексами Миллера*. Из соотношений  $(\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j) = \delta_{ij}$ , следует, что для любого вектора  $\mathbf{H}$  обратной решетки и вектора трансляции  $\mathbf{T}$  прямой решетки их скалярное произведение  $(\mathbf{H}\cdot\mathbf{T}) = m$ , где  $m$  – некоторое целое число.

Следует заметить, что, как правило, в курсах физики твердого тела по чисто историческим причинам в формулы (2.2) вводится множитель  $2\pi$ , т.е. все длины векторов в обратном пространстве оказываются в  $2\pi$  раз длиннее.

## 2.5. Межплоскостное расстояние.

Полезность введения обратной решетки проявляется в основном при анализе геометрии дифракционной картины (об этом речь пойдет позже). Есть, однако, еще одно обстоятельство, демонстрирующее ее полезность. В кристаллографии и в дифрактометрии широко используются понятия плоскости и *межплоскостного расстояния*. Через любые три узла решетки кристалла можно провести плоскость, которую принято называть *кристаллографической*. Уравнение плоскости в отрезках записывается как  $x/p + y/q + z/r = 1$ , где  $p, q, r$  – отрезки, отсекаемые плоскостью по осям координат, причем это уравнение справедливо и в косоугольной системе координат. В кристаллографии принято характеризовать плоскость не числами  $p, q,$

$r$ , а индексами Миллера, для перехода к которым необходимо взять обратные к  $p, q, r$  величины и привести их к целым числам. Например, для плоскости параллельной оси  $z$  и отсекающей по осям  $x$  и  $y$  отрезки 3 и 2 получаем:  $x/3 + y/2 + z/\infty = 1$ , обратные величины:  $1/3:1/2:1/\infty$ , умножаем на общий множитель 6 и получаем: (2, 3, 0). Это и есть индексы Миллера плоскости. Для плоскости, отсекающей отрезки  $4a, 3b, 2c$ , обратные величины  $1/4:1/3:1/2$ , умножая на 12, получаем ее индексы Миллера: (3,4,6). Индексы Миллера координатных плоскостей есть (100) для плоскости ( $y,z$ ), (010) для плоскости ( $x,z$ ), (001) для плоскости ( $x,y$ ).

Следует отметить, что определенные таким образом кристаллографические плоскости являются, также как кристаллическая решетка, понятием вспомогательным, воображаемым. Как правило, они не имеют никакого отношения к расположению атомов в структуре кристалла. Только в простейших случаях, например, структур типа  $Cu$  или  $NaCl$ , кристаллографические плоскости совпадают с плоскостями, проведенными через конкретные атомы, и в этом случае можно рассуждать о связи некоторых физических процессов, например, скольжения или деформации, с кристаллографическими плоскостями.

Межплоскостное расстояние определяется как длина перпендикуляра, проведенного между соседними параллельными плоскостями, т.е. плоскостями, отсекающими на координатных осях отрезки  $(p, q, r)$  и  $(2p, 2q, 2r)$ . Важнейшим свойством обратной решетки является то, что вектор в обратном пространстве  $\mathbf{H}_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$  перпендикулярен плоскости  $(hkl)$  в прямом пространстве, а его абсолютная величина  $H_{hkl} = 1/d_{hkl}$ , где  $d_{hkl}$  есть межплоскостное расстояние (доказательство см. в [2-2]). Отсюда, в частности, следует, что  $a^* = 1/d_{100}$ ,  $b^* = 1/d_{010}$ ,  $c^* = 1/d_{001}$ . Для нахождения межплоскостного расстояния для произвольного набора индексов Миллера и в произвольной симметрии решетки надо найти модуль вектора  $\mathbf{H}_{hkl}$ , т.е.  $|\mathbf{H}_{hkl}| = [(ha^* + kb^* + lc^*)(ha^* + kb^* + lc^*)]^{1/2}$ , а затем его обратную величину. Нетрудно убедиться, что эта процедура намного проще, чем вычисление длины перпендикуляра между параллельными плоскостями, произвольно расположенными в косоугольной системе координат. Фактически это связано с тем, что

введением обратной решетки набору плоскостей в прямом пространстве приведен во взаимно-однозначное соответствие набор точек – узлов обратной решетки. Конечно, выполнять какие-либо операции с точками (или соответствующими им векторами) удобнее, чем с плоскостями.

## 2.6. Пространственная симметрия кристаллов

В расположении атомов в элементарной ячейке кристалла, как правило, удастся найти некоторые симметричные связи. Анализ показывает, что геометрических элементов симметрии, совместимых с трансляционной инвариантностью структуры кристалла, совсем немного. Полный набор *элементов (операций) симметрии* включает: центр симметрии (или центр инверсии, обозначается  $\Gamma$ ), плоскость отражения ( $m$ ), оси симметрии  $n$ -го порядка ( $N$ ), инверсионные оси симметрии  $n$ -го порядка ( $N_n$ ), плоскости скользящего отражения ( $a, b, c, n, d$ ), винтовые оси ( $N_n$ ). Подробное описание их действия содержится в любой книге по кристаллографии (см., напр., [2-2]).

Элементы симметрии принято разделять на конечные (*точечные*), при действии которых хотя бы одна точка пространства или фигуры остается на месте, и бесконечные (*пространственные*), при действии которых на месте не остается ни одна точка. Конечными элементами симметрии являются  $\Gamma$ ,  $m$ ,  $N$  и  $N_n$ . Бесконечные элементы симметрии являются комбинациями конечных элементов и трансляций на какую-то часть периодов кристаллической решетки. Можно показать, что в кристаллах возможны поворотные оси симметрии (простые, инверсионные и винтовые) только порядка 1, 2, 3, 4 и 6. Это означает, что элементарные углы поворота могут составлять только  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  или  $2\pi/6$ . Вытекает это утверждение из невозможности совмещения поворотов, других, чем вокруг осей 1, 2, 3, 4 и 6, с трансляционной симметрией кристалла.

Винтовые оси могут быть правыми (вращение по часовой стрелке) и левыми (вращение против часовой стрелки) и обозначаются цифрой с индексом. Цифра означает порядок оси, индекс характеризует величину трансляции вдоль оси, т.е.  $N_n$  означает ось порядка  $N$  с переносом вдоль оси на  $n/N$  ( $n < N$ ) периода по этому

направлению. Следует также отметить, что инверсионная ось 1-го порядка одновременно является центром симметрии (откуда и обозначение центра симметрии как  $\Gamma$ ), а операция  $\bar{2}$  тождественна  $m$ , если плоскость перпендикулярна оси.

Для фиксации направления оси и расположения плоскости обычно используют индексы осей координат. Например,  $2_x$  означает ось второго порядка, идущую вдоль координатного направления  $a$ ,  $m_y$  означает плоскость отражения перпендикулярную координатному направлению  $b$ ,  $n_x$  означает отражение в плоскости, перпендикулярной направлению  $a$ , с последующей трансляцией на вектор  $(b + c)/2$ .

Существует несколько систем обозначений элементов симметрии и их комбинаций, наиболее популярными из которых являются обозначения *Германа-Могена*, называемые также международными, и *Шенфлиса*. Выше и далее применяются только международные обозначения. Для обозначения комбинаций элементов симметрии в этой системе применяются несколько правил:

$nm$  – ось  $n$  и  $n$  зеркальных плоскостей  $m$ , проходящих через нее,

$n/m$  – ось  $n$  и зеркальная плоскость  $m$ , ей перпендикулярная,

$n2$  – ось  $n$  и  $n$  осей  $2$ , перпендикулярных ей,

$n/mn$  – ось  $n$  и плоскости  $m$ , перпендикулярные ей и проходящие через нее.

В курсах кристаллографии для комбинаций элементов симметрии доказывается ряд теорем. Например, линия пересечения двух плоскостей симметрии, расположенных под углом  $\alpha$  есть ось симметрии с углом поворота  $2\alpha$ , а точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью отражения есть центр инверсии.

В 1890-94 гг. практически одновременно Е.С.Федоровым (Россия) и А.Шенфлисом (Германия) (рис. 2-4) было доказано, что существует 230 различных комбинаций перечисленных выше элементов симметрии. Каждая из этих комбинаций образует группу (в математическом смысле) и все вместе они называются *пространственными* (или *федоровскими*) *группами*. Международным союзом кристаллографов издаются “Международные таблицы” (International Tables) [2-4], в которых для всех 230 групп приведены

элементы симметрии, правильные системы точек и координаты эквивалентных точек.



Рис. 2-4. Слева: Евграф Степанович Федоров (1853 – 1919), кристаллограф (Россия). Основной труд “Симметрия правильных систем фигур” (1890). Справа: Артур Мориц Шенфлис (Artur Moritz Schönflies, 1853 – 1928), математик, Германия). Основной труд “Kristallsysteme Und Kristallstruktur” (1891).

Символ пространственной группы записывается по определенным для каждой сингонии правилам. Всего в символе может быть 4 позиции. На 1-й всегда стоит тип решетки Браве, т.е.  $P$ ,  $A$  ( $B$ ,  $C$ ),  $R$ ,  $F$  или  $I$ . При некотором навыке символ пространственной группы позволяет выявить всю или большую часть необходимой информации о группе. При расшифровке символа необходимо учитывать теоремы о сочетании элементов симметрии, правила кристаллографической установки и порядок записи символов. Например,  $R3m$  означает, что есть ось 3 и три плоскости, проходящие вдоль нее, сингония кристалла – тригональная, а установка системы координат – ромбоэдрическая. Для кристаллов кубической сингонии на третьем месте в символе обязательно стоит цифра три, символизирующая четыре оси 3-го порядка, идущие вдоль телесных диагоналей куба, т.е.  $Pm\bar{3}$  означает примитивную кубическую решетку, в которой координатные плоскости являются плоскостями зеркального отражения.

Эквивалентные позиции, приведенные для каждой пространственной группы в Международных таблицах, связаны каким-либо элементом симметрии группы и, следовательно, в них находятся одинаковые атомы. Их количество варьируется от одной (каждая позиция уникальна) до 192 в некоторых высокосимметричных кубических группах.

## 2.7. Точечные группы симметрии.

Если из элементов симметрии пространственных групп убрать трансляции, т.е. заменить винтовые оси на обычные, а плоскости скользящего отражения заменить на зеркальные плоскости, то 230 групп сведутся к 32 группам, которые принято называть *точечными* (при этой процедуре необходимо еще перенести все элементы симметрии так, чтобы они пересекались в одной точке). Точечные группы симметрии широко применяются при описании формы кристаллических многогранников и при анализе макроскопических физических свойств кристаллов: механических, электрических, оптических и т.д. Отнесение кристалла к той или иной точечной группе обычно является одним из первых шагов при анализе его структуры.

В таблицах точечных групп (см., [2-2]) приводятся существенные физические признаки группы и так называемый Лауэ класс. Из физических признаков особенно важными являются полярность и centrosимметричность. *Полярным* называется направление, концы которого не могут быть совмещены имеющимися элементами симметрии. Свойства кристаллов, характеризующиеся полярным вектором, т.е. вектором, не меняющим направление при отражении в проходящем через него зеркале (в отличие от аксиального вектора, меняющего при этой операции свое направление), могут проявляться только в полярных классах симметрии. Таким является, например, явление пьезоэлектричества - возникновение спонтанной электрической поляризации при нагревании. В centrosимметричных группах не может быть свойств, характеризующихся полярным вектором. *Лауэвские классы* образуются добавлением центра инверсии, если его не было. Они применяются

при анализе распределения интенсивности дифракционной картины, т.к. дифракционное изображение кристалла всегда центросимметрично.

## 2.8. Групповые свойства элементов симметрии.

Трансляционные, точечные и пространственные группы не случайно называют *группами*. Дело в том, что с математической точки зрения набор элементов симметрии той или иной кристаллографической группы, образует множество, которое подчиняется групповым свойствам. Множество элементов  $a, b, c, \dots$  образуют группу  $G$ , если

- 1)  $a \in G$  и  $b \in G$ , то есть элемент  $c = ab$ , причем  $c \in G$  (определена операция “умножения”),
- 2)  $a(bc) = (ab)c$  (выполняется ассоциативный закон),
- 3) существует единичный элемент  $1 \in G$ , причем  $1a = a1 = a$ ,
- 4) для каждого  $a \in G$  существует обратный элемент  $a^{-1} \in G$ , причем  $a^{-1}a = aa^{-1} = 1$ .

Слово “умножение” взято в кавычки, т.к. это действие является правилом (*законом композиции*), по которому двум элементам группы ставится в соответствие третий элемент. В качестве единичного элемента в точечных и пространственных группах выбирается поворотная ось 1-го порядка (для трансляционных групп – нулевая трансляция). В качестве обратных элементов для центра симметрии и зеркальных плоскостей служат они сами, а для поворотных осей – эти же оси с обратным вращением.

Выпишем, например, элементы симметрии для точечной группы  $2/m$  и проверим, что они действительно образуют математическую группу  $2/m$ , символ которой означает, что есть ось 2 и перпендикулярная ей плоскость  $m$ . Выберем 2-ю установку в этой моноклинной сингонии, тогда  $2 = 2_y, m = m_y$ . По теореме о четной оси и перпендикулярной ей плоскости на их пересечении образуется центр инверсии, т.е. набор элементов симметрии таков:  $1, 2_y, m_y, \bar{1}$ . Для проверки групповых аксиом составляется так называемая таблица умножения (таблица Кейли).

При составлении таблицы умножения можно было для начала ограничиться элементами  $1$ ,  $2_y$  и  $m_y$ , т.е. не вспоминать о теореме. Но т.к. при последовательном действии  $2_y$  и  $m_y$  возникает центр инверсии, то он должен быть добавлен в список элементов группы. В группе **222** элементами симметрии являются оси 2-го порядка, идущие по координатным направлениям. При составлении ее таблицы умножения можно начинать с любой комбинации  $(1, 2_x, 2_y)$  или  $(1, 2_x, 2_z)$  и т.д.

Таблицы Кейли для точечных групп  $2/m$  и **222**. Элементы симметрии группы выписаны в 1-й строке и 1-м столбце. На пересечениях указан результат последовательного действия (умножения) элементов из столбца и строки.

<b>2/m</b>	1	$2_y$	$m_y$	$\bar{1}$	<b>222</b>	1	$2_x$	$2_y$	$2_z$
1	1	$2_y$	$m_y$	$\bar{1}$	1	1	$2_x$	$2_y$	$2_z$
$2_y$	$2_y$	1	$\bar{1}$	$m_y$	$2_x$	$2_x$	1	$2_z$	$2_y$
$m_y$	$m_y$	$\bar{1}$	1	$2_y$	$2_y$	$2_y$	$2_z$	1	$2_x$
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$m_y$	$2_y$	1	$2_z$	$2_z$	$2_y$	$2_x$	1

Порождающие группу операции называются генераторами. Для  $2/m$  это  $2_y$  и  $m_y$ , или  $2_y$  и  $\bar{1}$ , или  $m_y$  и  $\bar{1}$ . Для **222** это  $2_x$ ,  $2_z$ , или  $2_x$ ,  $2_y$ , или  $2_y$ ,  $2_z$ . Группы  $2/m$  и **222** имеют симметричные относительно главной диагонали таблицы умножения. Это признак того, что все операции в группе коммутативны, и группа называется коммутативной. С точки зрения геометрических преобразований коммутативность означает, что результат не зависит от порядка выполнения операций. Это не так, например, при последовательном выполнении операций  $2_x$  и  $4_z$  – результат будет разным в зависимости от порядка их выполнения.

При анализе атомной структуры кристаллов аппарат теории групп практически не используется. Наоборот, при анализе их физических свойств и магнитных структур (Глава 8), а также в теории фазовых переходов 2 рода принадлежность кристалла к определенной

точечной или пространственной группе оказывается исключительно важным обстоятельством. Как правило, групповые свойства комбинаций элементов симметрии позволяют резко упростить решение задачи, а иногда применение теории групп оказывается единственно возможным путем.

## 2.9. Матричное представление элементов симметрии

Действие элемента симметрии на структуру приводит к переходу каждой точки структуры в какое-то новое положение. Математически это удобно выражать с помощью матричных операций (*операций симметрии*), которые связывают эквивалентные точки пространства или фигуры до и после действия операции. При действии некоторой операции симметрии точка, описываемая вектором  $\mathbf{R}$ , переходит в точку  $\mathbf{Q}$ , что можно выразить как  $\mathbf{Q} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{R}$ , где  $\mathbf{C}$  – матрица, соответствующая этой операции. Вектора  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{Q}$  могут быть разложены по кристаллографическому базису  $\{\mathbf{a}\}$ , т.е.  $\mathbf{R} = R_i \mathbf{a}_i$ ,  $\mathbf{Q} = Q_i \mathbf{a}_i$ , где  $Q_i$  и  $R_i$  – координаты векторов  $\mathbf{Q}$  и  $\mathbf{R}$ . В координатах преобразование записывается как  $Q_i = C_{ij} R_j$ , суммирование по индексу  $j$  от 1 до 3.

Матрицы для всех конечных элементов симметрии приведены в [2-2], но их легко получить самостоятельно. Например, при действии центра инверсии  $\mathbf{Q} = -\mathbf{R}$ , т.е.  $Q_i = -R_i$ , и легко сообразить, что  $C_{ij}$  при  $i = j$  равны  $-1$ , а при  $i \neq j$  равны  $0$ . Для плоскости симметрии, перпендикулярной оси  $x$ ,  $m \perp x$  (или  $m_x$ ),  $C_{11} = -1$ ,  $C_{22} = C_{33} = 1$ , остальные  $C_{ij} = 0$ . Для осей симметрии 2-го порядка, т.е. совмещающих фигуру с собой при повороте на  $180^\circ$ : для  $2 \parallel x$  ( $2_x$ ):  $C_{11} = 1$ ,  $C_{22} = C_{33} = -1$ , для  $2 \parallel y$  ( $2_y$ ):  $C_{22} = 1$ ,  $C_{11} = C_{33} = -1$ , для  $2 \parallel z$  ( $2_z$ ):  $C_{33} = 1$ ,  $C_{11} = C_{22} = -1$ .

С помощью матриц легко вычислить результат последовательного действия операций симметрии. Действительно, если  $\mathbf{Q} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}$ , а  $\mathbf{G} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}$ , то  $\mathbf{G} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}$ , или в явном виде:  $Q_i = A_{ij} R_j$ ,  $G_k = B_{ki} Q_i$  т.е.  $G_k = C_{kj} R_j$ , где  $C_{kj} = B_{ki} A_{ij}$ . Известно, что произведение матриц в общем случае не обладает свойством перестановочности, т.е. некоммутативно. Естественно, что если матрицы, соответствующие двум каким-то элементам симметрии некоммутативны, то выполнение

этих операций симметрии в разном порядке приведет к разному результату.

Действие элемента симметрии с трансляцией на вектор  $\mathbf{R}$  может быть записано как  $\mathbf{Q} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{T}$ , где  $\mathbf{C}$  – матрица соответствующего элемента симметрии без трансляции (поворотной оси или зеркальной плоскости),  $\mathbf{T}$  – вектор трансляции. Последовательное действие элементов симметрии с трансляциями  $\mathbf{B} = (\mathbf{G}_B, \mathbf{T}_B)$  и  $\mathbf{A} = (\mathbf{G}_A, \mathbf{T}_A)$  записывается в следующем виде:  $\mathbf{Q} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{T}$ , где  $\mathbf{C} = \mathbf{G}_A \cdot \mathbf{G}_B$ ,  $\mathbf{T} = \mathbf{G}_A \mathbf{T}_B + \mathbf{T}_A$ . Т.е. можно записать, что  $\mathbf{AB} = (\mathbf{G}_A \cdot \mathbf{G}_B, \mathbf{G}_A \mathbf{T}_B + \mathbf{T}_A)$ . Например, пусть  $\mathbf{G}_A = 2_{1z}$ , т.е.  $A_{11} = -1, A_{22} = -1, A_{33} = 1 + (0,0,1/2)$ ,  $\mathbf{G}_B = a_z$ , т.е.  $B_{11} = 1 + (1/2,0,0), B_{22} = 1, B_{33} = -1$ . Тогда  $\mathbf{C} = \mathbf{G}_A \cdot \mathbf{G}_B = 2_{1z} \cdot a_z$ ,  $\mathbf{T} = 2_{1z} \cdot (1/2,0,0) + (1/2,0,0)$ , т.е.  $C_{11} = -1, C_{22} = -1, C_{33} = -1, \mathbf{T} = (1/2,0,1/2)$ .

При записи матриц для центра инверсии, поворотной оси и т.д. предполагалось, что эти элементы проходят через начало системы координат. Действие элемента симметрии, смещенного из начала координат, соответствует его действию при расположении в начале координат с добавлением некоторого вектора смещения (рис. 2-5). Действительно, если элемент симметрии  $\mathbf{C}$  находится в точке  $\mathbf{t}$ , то для записи его матрицы следует сместить начало системы координат в эту точку. При этом все вектора  $\mathbf{R}$  изменятся на  $\mathbf{R} - \mathbf{t}$ . После действия  $\mathbf{C}$  на вектор  $\mathbf{R} - \mathbf{t}$ , в результате чего получится вектор  $\mathbf{CR} - \mathbf{Ct}$ , следует вернуть начало координат в исходную точку, т.е. добавить вектор  $\mathbf{t}$ . Итак,  $\mathbf{C}'\mathbf{R} = \mathbf{CR} + (\mathbf{1} - \mathbf{C})\mathbf{t}$ , где  $\mathbf{C}'$  – элемент симметрии смещенный из начала координат,  $\mathbf{1}$  – единичная матрица. В случае ситуации, изображенной на рис. 2-5, вектор  $\mathbf{R} = (x, y, z)$  перейдет в вектор  $\mathbf{R} = (-x + 2t, y, -z)$ .

В принципе, любая точка элементарной ячейки может служить началом системы координат, но, как правило, его выбирают или в центре инверсии, или, если центр инверсии отсутствует, в точке пересечения каких-либо элементов симметрии. Другие элементы симметрии при этом могут оказаться смещенными из начала координат, и при рассмотрении их действия следует руководствоваться изложенными правилами. В Международных кристаллографических таблицах [2-4] для каждой из 230 пространственных групп есть четкие указания по выбору начала координат.

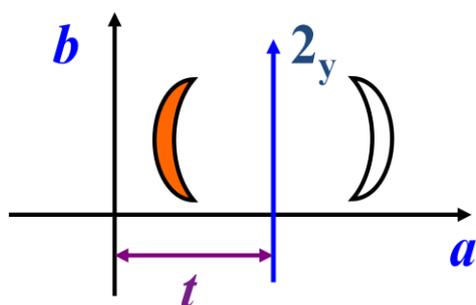


Рис. 2-5. Элемент симметрии, смещенный из начала координат вдоль вектора  $a$  в точку  $t_x$ . Для рассмотрения его действия на фигуру следует сначала сдвинуть начало координат в точку  $t_x$ , провести действие матрицы  $2_y$  на фигуру, вернуть начало координат в исходную точку.

## Литература к Главе 2

1. Б.К. Вайнштейн “Симметрия кристаллов”, “Современная кристаллография”, т. 1, М., Наука, 1979.
2. М.П. Шаскольская “Кристаллография” М., Высшая школа, 1976.
3. Н. Ашкрофт, Н. Мермин “Физика твердого тела” т. 1. М.: Мир, 1979, с. 85.
4. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-group symmetry. Ed. by Th. Hahn, IUCr, 2006.

## Глава 3. Нейтроны в дифракционных исследованиях кристаллов

### 3.1. Нейтроны низких энергий

У нейтрона, как у элементарной частицы, есть несколько фундаментальных свойств. Нейтрон относится к *барионам*, т.е. к сильно взаимодействующим частицам. Он примерно в 1840 раз тяжелее электрона и входит в состав атомных ядер, определяя их массовое число. В свободном состоянии нейтрон распадается на протон, электрон и электронное антинейтрино ( $\beta$ -распад) с постоянной времени близкой к 15 мин. Считается, что электрический заряд нейтрона равен нулю – прямые измерения дают величину  $q_n \leq 3 \cdot 10^{-21}$  заряда электрона. Нейтрон является *фермионом*, т.е. частицей с полуцелым спином. Его магнитный момент отличен от нуля, что связывается с наличием у нейтрона внутренней электромагнитной структуры. Экспериментально установленные значения величин, характеризующих нейтрон, собраны в **таблице 3-1**. Подробное изложение экспериментов, в которых были установлены фундаментальные свойства нейтрона, содержатся в книге [3-1] и обзоре [3-2].

На исследовательских источниках можно получать пучки нейтронов в очень широком интервале их энергий; от так называемых быстрых ( $E > 10^5$  эВ) до ультрахолодных ( $E \sim 10^{-7}$  эВ). Для изучения структуры и динамики конденсированных сред используются нейтроны низких энергий (“медленные”), в основном, тепловые и холодные нейтроны. Слово “тепловые” здесь не случайно. Если поставить в соответствие энергии нейтрона температуру, для  $E = 0.0253$  эВ получится  $T \approx 293$  К = 20°C, т.е. температура тела, находящегося в тепловом равновесии со средой при комнатной температуре. Медленные нейтроны могут быть получены из быстрых нейтронов в процессе замедления. В простейшем варианте замедлитель представляет собой слой воды толщиной 3 – 5 сантиметров. Расчеты и практика показывают, что после нескольких соударений с молекулами воды (в основном с атомами водорода) средняя энергия нейтронов сравнивается с энергией молекул воды.

**Таблица 3-1.** Основные характеристики нейтрона как элементарной частицы и некоторые полезные соотношения. Использовались следующие значения констант:  $\hbar = h/2\pi = 1.0546 \cdot 10^{-27}$  эрг·с – приведенная постоянная Планка,  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-16}$  эрг/град =  $8.617 \cdot 10^{-5}$  эВ/град – постоянная Больцмана. В последних 4-х строках приведена (условная) классификация медленных нейтронов по энергии.

Масса, $m$	939.565360 (81) МэВ
или	$1.6749485 \times 10^{-24}$ г
или	1.00866491560 (55) а.е.м.
Спин	$\hbar/2$ (фермион)
Время жизни в свободном состоянии	885.7 (0.8) с
Магнитный момент, $\mu_n$	-1.91304273 (45) ядерного магнетона
Длина волны, $\lambda$	$\lambda=2\pi/k$ , $k$ – волновой вектор
Импульс	$p=\hbar k=mv$ , $v$ – скорость
Энергия	$E=\hbar^2 k^2/2m$ ; $E(\text{эВ})=0.0818048/[\lambda(\text{Å})]^2$
Температура нейтронного газа	$T=E/k_B$ ; $T(\text{К})=949.34/[\lambda(\text{Å})]^2$
Время пролета расстояния $L$	$t=(m/h) \cdot L\lambda$ ; $t(\text{мкс})=252.778 \cdot L(\text{м}) \cdot \lambda(\text{Å})$
При $T = 293$ К	$E=0.0253$ эВ, $\lambda=1.798$ Å
Ультрахолодные нейтроны	$E < 0.2$ мкэВ, $T < 0.003$ К, $v < 7$ м/с, $\lambda > 600$ Å
Холодные нейтроны	$E < 0.005$ эВ, $T < 60$ К, $v < 990$ м/с, $\lambda > 4$ Å
Тепловые нейтроны	$E \approx 0.025$ эВ, $T \approx 290$ К, $v \approx 2200$ м/с, $\lambda \approx 1.8$ Å
Эпитепловые нейтроны	$E > 1$ эВ, $T > 10500$ К, $v \approx 13200$ м/с, $\lambda < 0.3$ Å

При полной термализации, т.е. при выравнивании средних кинетических энергий вещества замедлителя и прошедшего сквозь него пучка нейтронов, распределение нейтронов по энергии становится максвелловским:

$$\Phi(E) = \Phi_0 \cdot (E/E_0)^2 \cdot \exp(-E/E_0), \quad (3.1)$$

здесь  $\Phi(E)$  – плотность потока нейтронов, т.е. количество нейтронов с  $1 \text{ см}^2$  замедлителя в 1 с, в единичном интервале энергий,  $\Phi_0$  – полный поток нейтронов, т.е. интеграл распределения (3.1) по всем энергиям, от 0 до бесконечности,  $E_0$  – параметр распределения, связанный с температурой замедлителя соотношением  $E_0 = k_B T$ , где  $k_B$  –

постоянная Больцмана. Полный поток  $\Phi_0$  измеряется в н/см<sup>2</sup>/с, соответственно  $\Phi(E)$ , как правило, измеряется в н/см<sup>2</sup>/с/эВ.

Наряду с энергией для характеристики медленных нейтронов используется длина волны де Бройля ( $\lambda$ ), которую можно связать с энергией посредством соотношений:  $E = p^2/2m_n$ ,  $p$  – импульс нейтрона,  $p = \hbar k$  ( $\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-27}$  эрг·с – приведенная постоянная Планка),  $k = 2\pi/\lambda$  – волновой вектор нейтрона. Отсюда следует, что

$$E = (2\hbar^2\pi^2/m_n)/\lambda^2 = 0.081805/\lambda^2, \quad (3.2)$$

если энергия измеряется в эВ, а длина волны в Å. Для  $E = 0.0253$  эВ,  $\lambda = 1.798$  Å. Из связи энергии с температурой и длиной волны легко получить, что  $T = 949.34/\lambda_0^2$ , если  $T$  в градусах Кельвина, а  $\lambda$  - в Å. Скорость нейтронов с  $E = 0.0253$  эВ составляет около 2200 м/с.

$\Phi(E)$  можно перевести в распределение по длине волны для чего надо заменить  $E$  на  $\lambda$  и дифференциал  $dE$  на  $d\lambda$ , вычисленные в соответствии с формулой (3.2):

$$\Phi(\lambda) = 2\Phi_0(\lambda_0^4/\lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0^2/\lambda^2). \quad (3.3)$$

Максвелловское распределение для плотности потока нейтронов при трех разных температурах замедлителя, пересчитанное в шкалу длин волн, показано на **рис. 3-1**. Из рисунка **3-1** видно, что положение максимума,  $\lambda_{\max}$ , не совпадает с параметром распределения  $\lambda_0$ . Действительно, вычисляя из (3.3) первую производную  $\Phi(\lambda)$  и приравнявая ее нулю, легко найти, что  $\lambda_{\max} = (2/5)^{1/2}\lambda_0 \approx 0.63 \cdot \lambda_0$ , и, например, для  $\lambda_0 = 1.78$  Å,  $\lambda_{\max} = 1.12$  Å.

Энергия  $E = 0.025$  эВ и дебройлевская длина волны  $\lambda = 1.8$  Å тепловых нейтронов *идеально соответствуют характерным энергиям тепловых движений атомов и межатомным расстояниям в кристаллах*. Именно это свойство тепловых нейтронов позволяет детально изучать с их помощью динамику и структуру на атомном уровне, и уже в классических работах конца 1940-х годов оно совершенно справедливо было объявлено главным достоинством метода рассеяния нейтронов как инструмента для исследования свойств конденсированных сред.

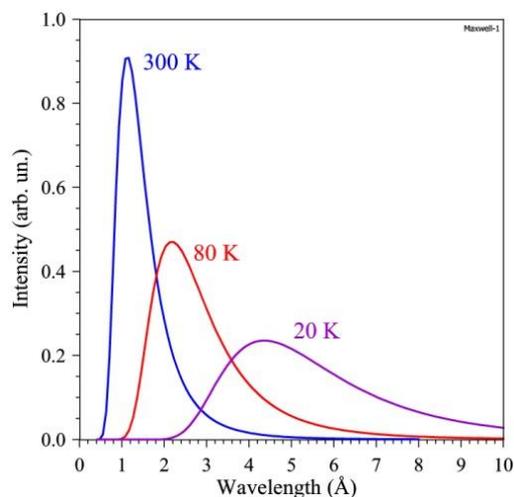


Рис. 3-1. Сравнение распределений Максвелла для трех температур замедлителя. Переменной является длина волны нейтрона  $\lambda$ . Параметры распределений для этих трех температур составляют  $\lambda_0 = 1.78 \text{ \AA}$ ,  $3.44 \text{ \AA}$  и  $6.89 \text{ \AA}$ . Площади под кривыми одинаковы.

Широкий (максвелловский) спектр нейтронов от источника и возможность смещать его максимум, изменяя температуру замедлителя, позволяют в экспериментах использовать как очень малые (начиная с  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ), так и очень большие (до  $\sim 20 \text{ \AA}$ ) длины волн нейтронов. Специальным разделом нейтронной физики является изучение взаимодействия с веществом нейтронов предельно малых энергий. Скорость таких нейтронов, получивших название “ультрахолодных”, составляет всего около  $7 \text{ м/с}$ , их длина волны превышает  $600 \text{ \AA}$ . Особым свойством таких нейтронов является их способность с вероятностью близкой к 1 отражаться от поверхности вещества при любых углах падения, что дает возможность сохранять их в замкнутых сосудах в течение нескольких минут.

### 3.2. Взаимодействие нейтронов низких энергий с веществом

Основными видами взаимодействий медленных нейтронов с веществом, которые достаточно учитывать при исследовании конденсированных сред с помощью рассеяния нейтронов являются *сильное* взаимодействие с атомными ядрами (его часто называют *ядерным*) и *магнитное дипольное* взаимодействие магнитных

моментов нейтрона и электронов. В некоторых специальных случаях приходится учитывать взаимодействие нейтрона с электростатическим полем ядер (*взаимодействие Швингера*) и с электрическим зарядом электрона (*n-e взаимодействие*). Первое из них связано с наличием у нейтрона магнитного момента и проявляется только на очень малых углах рассеяния. *n-e* взаимодействие имеет двойное происхождение – есть некоторый релятивистский вклад (*взаимодействие Фолди*) и, кроме того, вклад от электростатического взаимодействия заряда электрона со сложным пространственным распределением заряда нейтрона. Для большинства ядер *n-e* взаимодействие составляет доли процента от сильного взаимодействия и, как правило, не влияет на измеряемые эффекты. Эти “нестандартные” взаимодействия нейтрона со средой подробно обсуждены в книге [3-1].

### 3.2.1. Взаимодействие нейтрона с ядром

При сильном взаимодействии нейтронов с ядрами возможно их *рассеяние* или *поглощение*. В нейтронной физике эти процессы принято описывать соответствующими сечениями – рассеяния и поглощения. Поскольку длина волны медленных нейтронов в  $\sim 10^5$  раз больше характерного размера ядер, который составляет около  $10^{-13}$  см, то в разложении сечения рассеяния на ядрах по сферическим гармоникам можно учитывать только первый член, так называемое *s*-рассеяние, которое не зависит от угла рассеяния, т.е. является изотропным. В этом случае дифференциальное сечение рассеяния на свободном атоме в единицу телесного угла можно записать в виде  $d\sigma/d\Omega = |f(E)|^2$ , где  $f$  – величина, называемая амплитудой рассеяния, в общем случае комплексная, зависящая от энергии нейтрона и от взаимной ориентации спинов нейтрона и ядра. В простейшем случае рассеяния на ядре без спина и с только одним существенным резонансным уровнем амплитуду  $f(E)$  принято записывать в следующем виде (формула Брейта-Вигнера):

$$f(E) = f_p + (\Gamma_n/2k)/[(E - E_0) + i\Gamma/2], \quad (3.4)$$

где первое слагаемое  $f_p$  отвечает за так называемое *потенциальное* рассеяние, а второе – за *резонансное* рассеяние. Во втором слагаемом  $E_0$  – энергия уровня,  $\Gamma_n$  и  $\Gamma$  – нейтронная и полная ширины уровня,  $k$  – волновой вектор нейтрона. Из (3.4) видно, что  $f(E)$  комплексная величина, реальную и мнимую части которой можно записать, как

$$\operatorname{Re}(f) = f_p + (\Gamma_n/2k) \cdot (E - E_0) / [(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4], \quad \operatorname{Im}(f) = (\Gamma\Gamma_n/4k) / [(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4]. \quad (3.5)$$

Вид зависимости  $\operatorname{Re}(f)$  и  $\operatorname{Im}(f)$  от энергии показан на **рис. 3-2**.

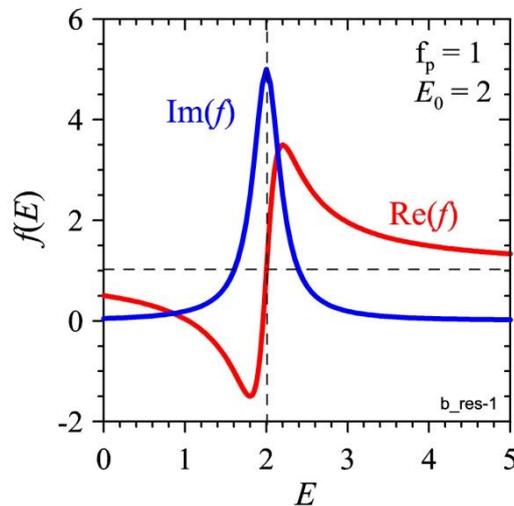


Рис. 3-2. Схематическое изображение зависимости вещественной и мнимой частей амплитуды рассеяния от энергии ( $E_0 = 2$  – энергия резонанса в условных единицах).

Для медленных нейтронов  $E \ll E_0$ ,  $\Gamma_n \sim k$ ,  $\Gamma \ll E_0$  и можно написать, что

$$f = f_p - \Gamma_n / (2kE_0) = \text{const}, \quad (3.6)$$

т.е. амплитуда рассеяния *не зависит* от энергии нейтрона. Для большинства изотопов условия, приводящие к формуле (3.6), выполняются с хорошей точностью. Исключение составляют несколько изотопов, у которых первый резонансный уровень лежит близко к энергиям медленных нейтронов, например,  $^{113}\text{Cd}$  ( $E_0 = 0.178$  эВ),  $^{149}\text{Sm}$  ( $E_0 = 0.098$  эВ),  $^{157}\text{Gd}$  ( $E_0 = 0.031$  эВ),  $^{155}\text{Gd}$  ( $E_0 = 0.027$  эВ).

Для этих ядер следует пользоваться формулой (3.4) и учитывать, что амплитуда зависит от энергии и является *комплексной величиной*.

Из (3.6) видно, что амплитуда рассеяния может быть как больше, так и меньше нуля в зависимости от величины слагаемых. Эксперименты показали, что для большинства элементов и изотопов  $f < 0$  и для удобства записи в нейтронной физике принято пользоваться не амплитудой рассеяния, а величиной  $b = -f$ , которая получила название *длина рассеяния*.

Амплитуда рассеяния имеет размерность длины, и обычно указывается в справочниках в единицах  $10^{-12}$  см или  $10^{-13}$  см. Величина  $10^{-13}$  см получила название *ферми*, т.е.  $1 \text{ Ф} = 10^{-13}$  см. Для большинства элементов значения длин рассеяния лежат в пределах (2 – 10) Ф, хотя есть изотопы как с меньшими ( $b = 0.4 \text{ Ф}$  для  $^{51}\text{V}$ ), так и с большими ( $b = 25 \text{ Ф}$  для  $^{36}\text{Ar}$ ) длинами рассеяния. Полное сечение рассеяния, т.е. дифференциальное сечение, проинтегрированное по всем углам рассеяния, есть  $\sigma = 4\pi b^2$  и, как правило, составляет величину несколько *барн* (1 барн = 1 б =  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>). Величины длин рассеяния (и других важных характеристик) нейтронов для элементов и изотопов приведены, например, в обзоре [3-3]. Их (с некоторыми поправками) можно также найти по ссылке [3-4].

Поглощение нейтронов связано с захватом нейтрона ядром и образованием промежуточного возбужденного состояния, которое затем распадается с испусканием  $\gamma$ -кванта или заряженных частиц (протона,  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц). Сечение поглощения медленных нейтронов зависит от структуры конкретного ядра (расположению и “силе” резонансов) и для многих изотопов не превышает нескольких барн. Расчет линейного коэффициента поглощения ( $\mu = n \cdot \sigma_{\text{abs}}$ , где  $n$  – плотность вещества,  $\sigma_{\text{abs}}$  – сечение поглощения) дает для  $\mu$  величины порядка  $0.03 \text{ см}^{-1}$ , что намного меньше, чем для рентгеновских лучей. Для изотопов с резонансами, расположенными высоко по энергии, функциональная зависимость  $\sigma_{\text{abs}}$  от энергии медленного нейтрона подчиняется “закону  $1/v$ ”, где  $v$  – скорость нейтрона:  $\sigma_{\text{abs}} \sim 1/v \sim 1/E^{1/2} \sim \lambda$ . Т.е. можно написать, что

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_0 \cdot (\lambda/\lambda_0), \quad (3.7)$$

где  $\sigma_0$  – сечение поглощения, измеренное при  $\lambda = \lambda_0$ .

Для изотопов с низко расположенными резонансами, таких как  $^{113}\text{Cd}$  или  $^{157}\text{Gd}$ ,  $\sigma_{\text{abs}}$  может составлять сотни и тысячи барн, а его зависимость от энергии соответствует формуле Брейта-Вигнера.

### 3.2.2. Взаимодействие нейтрона с магнитным моментом атома

Взаимодействие между аномальным магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома является магнитным дипольным. Сечение упругого когерентного рассеяния, связанного с этим взаимодействием, может быть рассчитано решением релятивистского уравнения Дирака с соответствующим потенциалом магнитного взаимодействия нейтрона и атома [3-5].

В общем случае, полный магнитный момент атома формируется из орбитального тока электронов и нескомпенсированных магнитных моментов электронов. Для большинства атомов орбитальная компонента либо равна нулю, либо сильно подавлена, и ее можно не учитывать при проведении расчета. В этом случае когерентную амплитуду магнитного рассеяния на коллинеарной структуре можно записать в следующем виде:

$$f_m = C_m P(\mathbf{Q}) \{ \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{S} - (\mathbf{s}_n \cdot \mathbf{e})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}) \}, \quad (3.8)$$

где  $C_m = 2e^2\gamma/(m_e c^2)$ ,  $\gamma = -1.913$  – аномальный магнитный момент нейтрона (в ядерных магнетонах),  $P(\mathbf{Q})$  – магнитный формфактор атома (формфактор спиновой плотности), являющийся фурье-преобразованием от распределения спиновой плотности неспаренных электронов,  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$  – вектор рассеяния,  $\mathbf{H}$  – вектор обратной решетки, причем  $|\mathbf{H}| = 1/d_{\text{hkl}}$ ,  $\mathbf{s}_n$  – спин нейтрона,  $\mathbf{S}$  – спин атома,  $\mathbf{e} = \mathbf{Q}/Q = \mathbf{H}/H$  – единичный вектор рассеяния. Формула (3.8) написана для случая определенной ориентации спинов нейтрона и атома. Если пучок нейтронов неполяризован, т.е. ориентации  $\pm\mathbf{s}_n$  встречаются равновероятно, то необходимо выполнить усреднение по ним. Строгая процедура получения общего выражения для сечения магнитного рассеяния нейтронов и его усреднения в случае неполяризованного

пучка приведена в книге [3-5]. Как результат, когерентную амплитуду магнитного рассеяния нейтрона на  $j$ -м атоме можно представить в виде (подставлены численные значения констант):

$$f_{m,j} = 5.39 P_j(\mathbf{Q}) S_j |\mathbf{m} - \mathbf{e} (\mathbf{m} \cdot \mathbf{e})| \text{ (в единицах ферми),} \quad (3.9)$$

где  $\mathbf{m}$  – единичный вектор в направлении момента атома,  $S_j$  – спин  $j$ -го атома в единицах  $\hbar$  в смысле максимальной проекции на ось квантования (например,  $S = 1/2$  для одного электрона). Для  $S = 1$  максимальное значение амплитуды магнитного рассеяния составляет 5.39 Ф, что сравнимо с большинством когерентных длин ядерного рассеяния. Естественно, что это обстоятельство благоприятствует использованию медленных нейтронов для одновременного исследования атомной и магнитной структуры кристалла.

### 3.3. Специфика дифракции нейтронов на кристалле

Сформулируем еще раз специфические особенности взаимодействия нейтронов низких энергий с веществом, особенно важные для структурной нейтронографии.

*Длины рассеяния могут быть как положительными, так и отрицательными.* Появляется возможность приготовить материал с нулевой когерентной длиной рассеяния, так называемую “нулевую матрицу”. Например, для Ti и Zr длины рассеяния  $b_{\text{Ti}} = -0.344$ ,  $b_{\text{Zr}} = 0.716$  (в единицах  $10^{-12}$  см). Сплав, состоящий из 67.5%Ti и 32.5% Zr, имеет  $\langle b \rangle \approx 0$  и, следовательно, не дает дифракционных пиков. Из такого сплава можно изготавливать контейнеры для порошков, ячейки высокого давления.

*Длины рассеяния нерегулярным образом изменяются от элемента к элементу.* Как следствие, по сравнению с рентгеновским структурным анализом существенно облегчается структурный анализ соединений, содержащих *легкие и тяжелые атомы* (гидридов, оксидов) и анализ соединений, содержащих элементы с *близкими атомными номерами* (интерметаллидов, сплавов).

*Различные изотопы элемента имеют, как правило, разные длины рассеяния.* Появляется возможность выделения отдельных

фрагментов структуры путем внедрения специально подобранных изотопов, так называемое “*изотопическое контрастирование*”. Это оказалось особенно важным при исследовании органических и биологических структур, т.к. неразличимые для рентгеновских лучей водород и дейтерий хорошо различаются нейтронами ( $b_H = -0.374$ ,  $b_D = 0.667$ , в единицах  $10^{-12}$  см).

*Длины ядерного рассеяния изотропны*, т.е. не зависят от угла рассеяния, и почти для всех элементов и изотопов не зависят от энергии нейтрона. Отсюда следует, что почти всегда *длины ядерного рассеяния не зависят от переданного импульса*. Это приводит к менее резкому спаду интенсивностей дифракционных пиков в области малых  $d_{hkl}$ , чем в случае рентгеновских лучей, что дает возможность более достоверно определять координаты, заселенности позиций атомов, и, в особенности, тепловые факторы атомов. Измерение дифракционного спектра в области очень малых  $d_{hkl}$  (вплоть до  $0.1 \text{ \AA}$ ) позволяет получить информацию о локальных нарушениях структуры (подробнее см. раздел 7.4.).

*Длина магнитного рассеяния по величине близка к длинам ядерного рассеяния*. Дифракция на кристаллах с дальним магнитным порядком дает возможность прямого анализа магнитной структуры – определения типа и симметрии магнитного упорядочения, соизмеримости периодов магнитного упорядочения и кристаллической структуры, величин и направлений магнитных моментов атомов.

Для большинства элементов поглощение медленных нейтронов мало. Это определяет *большую глубину проникновения* нейтронов в образец ( $\sim 3$  см в сталях,  $\sim 10$  см в алюминиевых сплавах), свойство исключительно важное в решении материаловедческих задач.

*Взаимодействие нейтронов низких энергий с веществом относительно слабо в целом*. Это свойство важно в двух отношениях. Во-первых, расчет сечений взаимодействия можно провести в первом борновском приближении и, соответственно, измеряемые эффекты *легко интерпретируются*. Во-вторых, вследствие слабого взаимодействия нейтроны *не нарушают структуру* и не изменяют химические свойства вещества, даже, несмотря на сравнительно длительные экспозиции.

Отметим для полноты еще и некоторые методические особенности нейтронного структурного эксперимента, которые подробно будут обсуждаться в **главах 5 и 6**.

*Возможны две альтернативные, взаимодополняющие и примерно эквивалентные постановки дифракционного эксперимента* – с фиксированной длиной волны и разверткой по углу рассеяния, либо с “белым” исходным спектром и разверткой по времени пролета. Первый вариант используется, как правило, на стационарных (с постоянной во времени мощностью) реакторах, второй – на импульсных источниках нейтронов. Комбинация развертки по времени пролета и регистрации рассеянных нейтронов двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором дает возможность организовать трехмерное сканирование обратного пространства монокристалла.

*Сечение нейтронного пучка может быть довольно большим*, как правило, это несколько см<sup>2</sup>. Это облегчает проведение экспериментов, требующих использования больших образцов как, например, в случае исследования крупноблочных текстур в металлах и минералах. Кроме того, большое сечение пучка позволяет заметно увеличить светосилу эксперимента.

*Малое поглощение медленных нейтронов технологическими материалами* резко облегчает проведение экспериментов в условиях сложного внешнего окружения образца – в криостатах и рефрижераторах, печах, камерах высокого давления и т.д.

Конечно же, у медленных нейтронов как инструмента для исследования структуры вещества есть немало недостатков, зачастую являющихся продолжением их достоинств. В первую очередь к ним следует отнести малую по сравнению с рентгеновскими трубками и источниками синхротронного излучения *светимость* нейтронных источников. Поток нейтронов, как правило, недостаточно высок, продолжительность нейтронных экспериментов обычно излишне велика. Неприятной особенностью нейтронных экспериментов является *активация образцов*. Зачастую, даже после непродолжительной экспозиции на пучке образец приходится выдерживать в течение нескольких дней или даже недель для исчезновения наведенной активности.

### Литература к Главе 3

1. Ю.А. Александров “Фундаментальные свойства нейтрона” М., Атомиздат, 1976.
2. А.И. Франк “Фундаментальные свойства нейтрона: пятьдесят лет исследований” УФН, **137** (1982) 5-37.
3. V.F. Sears “Neutron scattering length and cross sections” Neutron News, **3** (1992) 26 – 37.
4. <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>
5. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов “Физика нейтронов низких энергий” М., Наука 1965.

## Глава 4. Формализм описания дифракции нейтронов на кристаллах

### 4.1. Условия возникновения дифракции

При изучении законов распространения света под термином «дифракция» когда-то понималось любое отклонение от путей, предписанных законами геометрической оптики. После введения понятия рассеивающего центра, такое определение дифракции фактически стало означать рассеяние и представляется слишком общим. Поэтому сейчас при изучении рассеяния электромагнитных волн или частиц (нейтронов и электронов) на совокупности рассеивающих центров (объекте) предпочитают говорить, что процесс рассеяния излучения является *дифракционным*, если в зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния или от какой-либо другой переменной появляются пикообразные особенности. Дифракционное рассеяние излучения на кристалле, когда в распределении интенсивности есть относительно узкие пики и выполняется, кроме того, условие Вульфа-Брэгга, стали называть *дифракцией Брэгга* (или *брэгговской дифракцией*).

Для возникновения дифракции Брэгга необходимо выполнение двух специальных требований:

- *рассеяние на разных рассеивающих центрах должно быть когерентно*, т.е. фаза волны при рассеянии должна изменяться закономерным (а не случайным) образом,

- *система рассеивателей должна обладать пространственной периодичностью*.

Эти условия не обязательно должны выполняться абсолютно, вполне достаточно их выполнения только в какой-то степени, а именно, сечение рассеяния может содержать обе, когерентную и некогерентную, компоненты, периодичность системы по одному или по всем трем измерениям может выполняться только частично, или только на определенных, необязательно больших расстояниях. От степени выполнения этих двух условий зависит контраст дифракционной картины – от идеального (узкие, интенсивные пики

без фоновой подложки) (рис. 4-1), до слабого (широкие, слабые по интенсивности пики, большой фон).

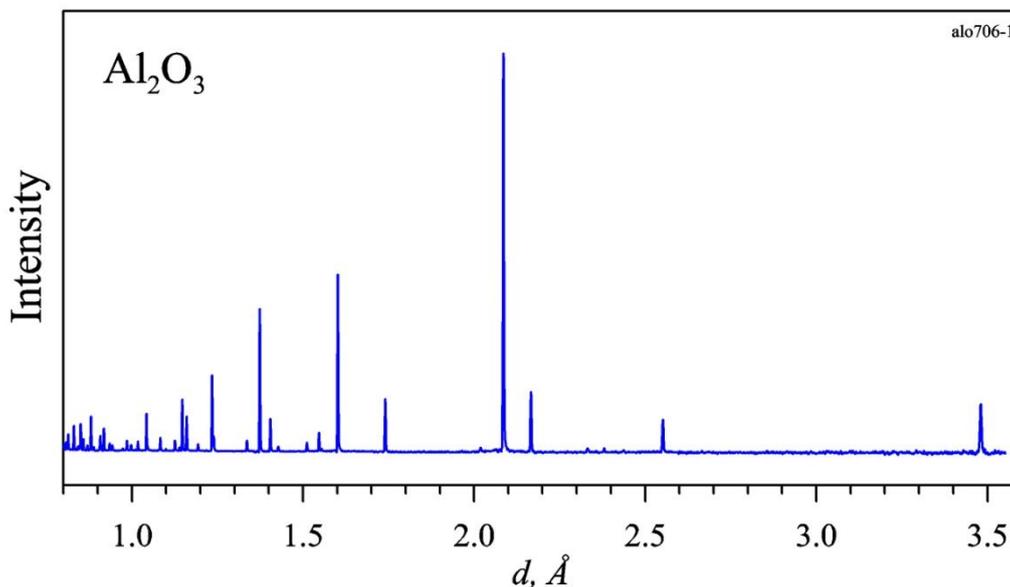


Рис. 4-1. Нейтронный дифракционный спектр, измеренный на поликристалле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокой степенью дальнего порядка, что проявляется в большом числе узких интенсивных пиков, в том числе при малых  $d$ , и малом, плоском фоне.

В Главе 2 отмечалось, что для проведения структурного анализа принципиальным является наличие у кристаллов трехмерного *дальнего порядка*, под которым понимается корреляция в положениях атомов (ориентации магнитных моментов) по крайней мере, на мезоскопических (~10 нм и больше) расстояниях. Возможные нарушения дальнего порядка, т.е. наличие дефектов в структуре, весьма разнообразны и расчет их влияния на дифракционную картину – довольно сложная задача, составляющая предмет отдельных монографий.

В книге [4-1] эта задача рассмотрена с большой степенью подробности и получены формулы для интенсивности при наличии многих видов нарушения идеального дальнего порядка. В этой же книге показано, что с точки зрения дифракции все виды нарушения дальнего порядка можно разделить на два принципиально разных типа – дефекты 1-го или 2-го класса. Рассмотрим их простейшую иллюстрацию – нарушение расположения атомов в одномерной цепочке. В идеальном кристалле все атомы стоят неподвижно в строго

определенных местах  $x_n = nT_0$ , где  $T_0$  – период,  $n$  – любое целое число. Соответственно, их среднее и среднеквадратичное отклонения от идеальных позиций равны нулю:  $\langle \Delta x \rangle = 0$ ,  $\langle \Delta x^2 \rangle = 0$ . При беспорядке 1-го класса сохраняется условие  $\langle \Delta x \rangle = 0$ , но  $\langle \Delta x^2 \rangle = \text{const} > 0$ . Типичный пример такого нарушения дальнего порядка – небольшие тепловые колебания атомов около идеальных (с точки зрения порядка) положений равновесия. Атомы с равной вероятностью отклоняются от точек  $x_n$  в обе стороны, но средняя структура строго определена и даже уйдя от какого-то исходного атома как угодно далеко, можно быть уверенным, что в малой окрестности точки  $x_n$  атом есть.

При беспорядке 2-го класса оба отклонения  $\langle \Delta x \rangle$  и  $\langle \Delta x^2 \rangle \rightarrow \infty$ , если отходить от начального атома дальше и дальше. Формирование такой структуры можно представить следующим образом. Фиксируется исходный атом, соседний атом справа должен быть в точке  $T_0$ , но он может отклониться на какую-то малую величину  $\Delta x$  и оказаться в точке  $x_1 = T_0 \pm \Delta x$ . Положение следующего атома отсчитывается уже не от точки  $T_0$ , а от  $x_1$ , т.е. он может оказаться в точке  $x_2 = 2T_0 \pm 2\Delta x$ . Очевидно, что с ростом расстояния от исходного атома отклонения от идеальной позиции будут нарастать.

В [4-1] показано, что в случае беспорядка 1-го класса дифракционная картина сохранится, дифракционные пики могут иметь такую же ширину, как в идеальном случае, изменится интенсивность пиков (она будет убывать с ростом переданного импульса) и появится диффузный фон. При наличии беспорядка 2-го класса ситуация совсем другая – дифракционной картины как таковой нет, хотя пикообразное распределение интенсивности может наблюдаться, ширина пиков обязательно растет с увеличением переданного импульса.

При анализе реальных ситуаций надо иметь в виду, что строгое разделение дефектов на два класса возможно только в некоторых простых случаях. Более того, зачастую сильное влияние на результат оказывает корреляция дефектов и совместное действие дефектов, вызванных разными физическими причинами. Тема влияния дефектов 1-го класса на профиль дифракционных пиков обсуждается в **разделе 7.5**. Как будет показано далее, при дифракции нейтронов на кристаллах степень нарушения дальнего порядка всегда выше, чем в

случае рентгеновских лучей, что связано со специфической зависимостью длины рассеяния от массового числа ядра и взаимной ориентации спинов ядра и нейтрона. В частности, возможна парадоксальная ситуация, когда брэгговская дифракция нейтронов на кристалле полностью отсутствует (нейтронная “нулевая матрица”), хотя рентгеновская дифракционная картина выглядит вполне обычно.

## 4.2. Рассеяние плоской волны на периодической структуре

Нейтрон – элементарная частица, поэтому для вычисления дифракционных интенсивностей необходимо решить *квантовую задачу* о рассеянии нейтронной волны на кристалле. Для этого надо задать потенциал взаимодействия волны со всеми атомами кристалла и решить соответствующее уравнение Шредингера. Ясно, что сделать это точно и в общем виде невозможно. Получить достаточно хорошее приближенное решение помогают несколько обстоятельств. Во-первых, оказывается, что вместо точного потенциала взаимодействия нейтрона с ядром можно использовать так называемый “*псевдопотенциал Ферми*”, имеющий очень простой и удобный для вычислений вид. Во-вторых, относительная слабость взаимодействия тепловых нейтронов с веществом дает возможность при вычислении сечения рассеяния ограничиться первым порядком теории возмущений. В-третьих, периодичность структуры кристалла (трансляционная инвариантность) позволяет свести вычисления по всему объему кристалла к одной элементарной ячейке. Наконец, предполагая отсутствие корреляций в тепловых движениях атомов и расположении изотопов элементов, можно провести необходимые усреднения и получить достаточно простые формулы для дифференциального сечения рассеяния в разных вариантах эксперимента. Обсуждение этих процедур проведено в разделе 4.4, здесь же рассмотрены некоторые общие моменты, в основном одинаковые для любого типа излучения.

Отталкиваясь от фундаментальной формулы (1.1) и пренебрегая различием между  $\int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$  и  $S(\mathbf{Q}, 0)$  для упругого рассеяния можно написать

$$S(\mathbf{Q}) \sim \int e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.1)$$

Здесь (и во многих местах далее) вместо точного равенства используется знак пропорциональности, т.к. точный коэффициент, как правило, не играет принципиальной роли и, кроме того, он может различаться в зависимости от выбранной нормировки.

Формула (4.1) есть преобразование Фурье, в котором  $S(\mathbf{Q})$  – величина пропорциональная дифференциальному сечению упругого рассеяния ( $d\sigma/d\Omega$ ),  $G(\mathbf{r})$  – парная пространственная корреляционная функция, т.е. вероятность обнаружить частицу в точке  $\mathbf{r}$ , если одна из частиц находится в начале координат. Обратное фурье-преобразование

$$G(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} S(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \quad (4.2)$$

позволяет, зная интенсивность как функцию  $\mathbf{Q}$ , получить парную пространственную корреляционную функцию.

Связь интенсивности упругого рассеяния и корреляционной функции можно получить и из других, очень простых соображений, основанных на *принципе Гюйгенса-Френеля*. Этот принцип утверждает, что при рассеянии плоской волны  $\exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{k}_1$  – ее волновой вектор, на системе рассеивающих центров образуется волна, амплитуда которой записывается просто как сумма плоских волн от отдельных рассеивающих центров:

$$f \sim \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\mathbf{r}_j\} = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j), \quad (4.3)$$

где  $b(\mathbf{r}_j)$  – амплитуда (длина) рассеяния центром, находящемся в точке  $\mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  – вектор рассеяния, сумма берется по всем рассеивающим центрам. В (4.3) опущен общий фазовый множитель  $\exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{R})$ , в котором  $\mathbf{k}_2$  – волновой вектор рассеянных в точку  $\mathbf{R}$  волн. Точка  $\mathbf{R}$  предполагается далеко от начала координат, поэтому рассеянные волны можно считать плоскими. Если объект характеризуется непрерывным распределением рассеивающей плотности, то  $b(\mathbf{r}_j) \rightarrow b(\mathbf{r})$ , а сумма по  $j$  заменяется на интеграл по объему объекта, т.е.

$$f(\mathbf{Q}) \sim \int b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (4.4)$$

В эксперименте измеряется интенсивность рассеянных нейтронов, т.е. величина  $\sim |f|^2$ :

$$I(\mathbf{Q}) \sim |f(\mathbf{Q})|^2 \sim \iint b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4.5)$$

Проводя замену переменной  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}$ , получаем:

$$I(\mathbf{Q}) \sim \iint b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r} + \mathbf{u}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{u}} d\mathbf{r} d\mathbf{u} = \int G(\mathbf{u}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{u}} d\mathbf{u}, \quad (4.6)$$

что с точностью до нормировочных констант совпадает с (4.1), т.к.

$$G(\mathbf{u}) = \int b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{r} \quad (4.7)$$

есть пространственная парная корреляционная функция.

Формулы (4.3) или (4.4) справедливы для объектов любой природы и для любой конфигурации рассеивающих центров. Если это кристалл, т.е. объект, в котором можно выделить элементарную ячейку, то вместо (4.3) имеем соотношение

$$f(\mathbf{Q}) \sim \sum_m^M \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_m) \sum_j^N b(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j), \quad (4.8)$$

где суммирование по  $j$  проводится внутри  $m$ -й ячейки, содержащей  $N$  центров, а затем выполняется суммирование по всем  $M$  ячейкам кристалла. В силу периодичности структуры кристалла все ячейки одинаковы, т.е. вторая сумма не зависит от номера ячейки. Формулу (4.8) можно в этом случае переписать так:

$$f(\mathbf{Q}) \sim F \cdot \sum_m^M \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_m), \quad F = \sum_j^N b(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j), \quad (4.9)$$

где в сумме по  $j$ :  $\mathbf{r}_j$  – координаты, а  $b(\mathbf{r}_j)$  – длина рассеяния  $j$ -го атома в элементарной ячейке, сумма берется по всем атомам ячейки. Величина  $F$  называется *структурным фактором* (иногда – структурной амплитудой) элементарной ячейки.

Можно показать, что для кристалла, состоящего из большого числа ячеек, т.е. при  $M \rightarrow \infty$ , с хорошим приближением

$$\sum_m^M \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_m) = \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}), \quad (4.10)$$

где  $\delta$  – дельта-функция Дирака,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$  – вектор, проведенный в узел обратной решетки кристалла ( $h, k, l$  – индексы Миллера), т.е.

$$f(\mathbf{Q}) \sim F \cdot \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) \quad (4.11)$$

и, следовательно, интенсивность рассеяния будет отлична от нуля только, если  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$ .

Объяснение справедливости равенства (4.10) основано на том, что свойства функций слева и справа от знака равенства близки. Действительно, поставив в показатель экспоненты  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$  и вспоминая, что  $\mathbf{R}_m$  – вектор трансляции в кристаллической решетке, т.е.  $\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_m$  есть целое число, получаем слева в (4.10) сумму экспонент вида  $\exp(2\pi i n)$ , которая велика при  $M \rightarrow \infty$  и близка к 0, если  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_m \neq n$ , т.е.  $\mathbf{H}$  не есть вектор обратной решетки.

Из (4.11) следует, что амплитуда рассеянной на кристалле волны может быть представлена в виде двух сомножителей, один из которых полностью определяет геометрию дифракционной картины от кристалла ( $\delta$ -функция через свой аргумент), а второй (структурный фактор) определяет интенсивность дифракционного пика в узле  $\mathbf{H}_{hkl}$  обратной решетки. Структурный фактор в (4.11) есть ряд Фурье для периодической функции  $b(\mathbf{r})$  и выполняя обратное преобразование Фурье, получаем:

$$b(\mathbf{r}) = \sum_{hkl} F(\mathbf{H}_{hkl}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}), \quad (4.12)$$

где величина  $b(\mathbf{r})$  рассматривается здесь как непрерывная функция в объеме элементарной ячейки,  $\mathbf{H}_{hkl}$  – дискретный набор векторов обратной решетки кристалла,  $\mathbf{r}$  – любой вектор в элементарной ячейке. Анализ функции  $b(\mathbf{r})$  – положения и величины ее максимумов – позволяет определить тип и координаты атомов кристалла, т.е. решить структурную задачу. Как это делается практически – рассматривается в Главе 7.

Итак, строгая периодичность структуры вносит важнейшую особенность в результат рассеяния – вся интенсивность сосредоточена

в узлах обратной решетки, для попадания в которые необходимо выполнить условие:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}_{hkl}, \quad (4.13)$$

причем  $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ , т.к. рассеяние упругое.

Еще одним исключительно важным следствием периодичности структуры кристалла является то, что для расчета структурного фактора, а, следовательно, интенсивности дифракционных пиков достаточно провести суммирование по атомам, находящимся только в одной элементарной ячейке кристалла.

Стоит еще раз подчеркнуть, что все формулы в этом параграфе справедливы для дифракции на кристалле любого типа излучения. При проведении структурного анализа специфика излучения проявляется почти исключительно в природе величин  $b(\mathbf{r})$  в формуле для структурного фактора.

#### 4.2.1. Формула Вульфа – Брэгга

Рассматривая равнобедренный векторный треугольник (4.13) и вспоминая, что межплоскостное расстояние  $d = 1/|\mathbf{H}|$ , а величина волнового вектора  $k = |\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = 2\pi/\lambda$ , нетрудно получить соотношение  $2d\sin\theta = \lambda$  (рис. 4-2), которое называется *формулой Вульфа-Брэгга*. В этой формуле угол  $\theta$ , являющийся половиной угла рассеяния, принято называть *углом Брэгга*. В 1913 году она была выведена одновременно и независимо Ю.В.Вульфом (Россия) и отцом и сыном В.Г. и В.Л.Брэггами (Великобритания) (рис. 4-3). Их вывод этой формулы основывался на предположении, что рентгеновские лучи могут отражаться от кристаллографических плоскостей аналогично тому, как световые волны отражаются от многопленочной структуры (рис. 4-4). Интерференция волн, отраженных от соседних плоскостей, приводит к конструктивному сложению, только если их разность хода составляет целое число длин волн.

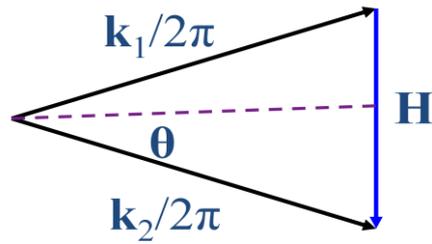


Рис. 4-2. К выводу формулы Вульфа-Брэгга. Наличие  $\delta$ -функции в сечении рассеяния приводит к векторному равенству  $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$ . Переходя от векторов к их модулям получаем  $2k\sin\theta = 2\pi H$  или  $2d\sin\theta = \lambda$ , т.к.  $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = k = 2\pi/\lambda$ ,  $H = 1/d$ .



Рис. 4-3. Юрий Викторович Вульф (Россия), Вильям Генри (отец) и Вильям Лоренц (сын) Брэгги (Великобритания), независимо установившие в 1913 году соотношение  $2d\sin\theta = n\lambda$ , которое теперь называется “формула Вульфа-Брэгга”. В 1915 году отец и сын Брэгги получили Нобелевскую премию по физике за «заслуги в исследовании кристаллов с помощью рентгеновских лучей».

Очевидно, что это предположение неверно, т.к. никаких реальных плоскостей в кристалле нет и, соответственно, излучение не может от них отражаться. Однако формула (4.13), которую можно рассматривать как *векторную форму* формулы Вульфа-Брэгга, и которая была получена на основе предположения о трансляционной инвариантности атомной структуры кристалла и справедливости принципа Гюйгенса-Френеля, действительно может быть *интерпретирована* как условие отражения волны от периодических

слоев. Именно такая последовательность вывода формулы Вульфа-Брэгга и ее интерпретации физически корректна, хотя в учебной литературе воспроизводится, как правило, вывод Вульфа и Брэггов.

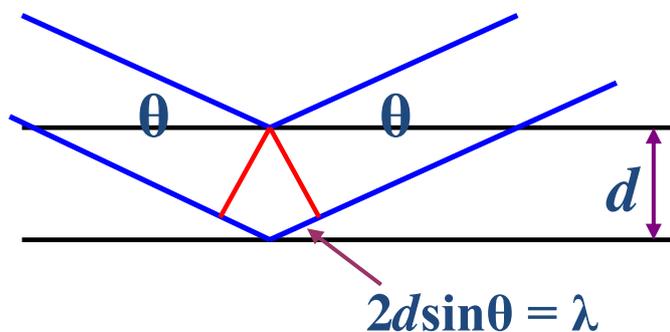


Рис. 4-4. К выводу формулы Вульфа-Брэгга. При отражении волн от системы параллельных плоскостей они будут складываться в фазе, т.е. усиливать друг друга, если разность хода составляет целое число волн.

Естественно, что векторная форма, т.е. формула (4.13), несет в себе заметно больше информации, чем ее скалярное следствие, поскольку задает соотношения не только между величинами, но и направлениями векторов  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{H}_{hkl}$ . Кроме того, интерпретация дифракции на кристалле как рассеяния в одном из узлов обратной решетки помогает понять, что так называемые *порядки отражения* являются рассеянием в узлах с кратными индексами Миллера: 1-й порядок – рассеяние в узле  $(h, k, l)$ ,  $n$ -й порядок - рассеяние в узле  $(nh, nk, nl)$ .

#### 4.2.2. Структурный фактор и систематические погасания

Величина  $F$ , появившаяся в формуле (4.9) и названная структурным фактором, с учетом того, что  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$ , может быть записана как

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^N b(\mathbf{r}_j) \exp(2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r}_j) \quad (4.14)$$

и представляет собой сумму амплитуд волн, рассеянных на всех атомах в пределах одной элементарной ячейки, с учетом фазовых соотношений между ними. Абсолютная величина структурного

фактора может изменяться от близкой к нулю, если волны, рассеянные на отдельных атомах, гасят друг друга, до  $F(\mathbf{H}) \approx \sum_j^N b_j$ , если все атомы рассеивают в фазе.

Однако для центрированных ячеек Браве существуют наборы индексов Миллера, при которых структурные факторы становятся *тождественно* равными нулю. Возникают, как говорят, *систематические погасания* дифракционных пиков. Происходит это потому, в центрированных ячейках есть атомы, положения которых закономерно связаны векторами базиса ячейки Браве (**раздел 2.3**), т.е. справедливо соотношение  $\mathbf{R}'_i = \mathbf{R} + \mathbf{t}_i$ , из которого следует, что если есть атом с вектором  $\mathbf{R}$ , то обязательно в ячейке есть такой же атом с вектором  $\mathbf{R}'$ . В результате, при определенных условиях интерференция волн, рассеянных на этих атомах происходит строго в противофазе и структурный фактор становится равным нулю.

Например, в объемноцентрированной ячейке одинаковые атомы находятся в точках  $(x, y, z)$  и  $(x+1/2, y+1/2, z+1/2)$ . Записывая структурный фактор в виде двух сумм

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) + \pi i(h+k+l)]$$

и вынося за скобку одинаковый множитель, получаем

$$F(\mathbf{H}) = \{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\} \cdot \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)].$$

Коэффициент перед суммой в силу целочисленности  $h$ ,  $k$  и  $l$  может принимать только два значения: 2 при  $h + k + l = 2n$ , и 0 при  $h + k + l \neq 2n$ . Таким образом, только при четной сумме индексов Миллера структурные факторы объемноцентрированной ячейки не равны нулю. Аналогичное рассмотрение позволяет получить такого типа правила (они называются *правилами запрета* или *систематическими погасаниями*) для других центрированных ячеек.

Закономерные погасания возникают и в структурах, имеющих элементы симметрии с трансляциями – плоскости скользящего отражения и винтовые оси. Рассмотрим, например, структуру с винтовой осью  $2_1$ , идущей вдоль оси  $z$ . Эквивалентные атомы расположены в точках  $(x, y, z)$  и  $(-x, -y, z+1/2)$  и для структурного фактора получаем:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(-hx_j - ky_j + lz_j) + \pi i l].$$

Упростить это выражение можно для  $F_{\mathbf{H}}$  с  $h = k = 0$ :

$$F(00l) = [1 + \exp[\pi i l]] \cdot \sum_j^{N/2} b_j \exp(2\pi i lz_j).$$

Коэффициент перед суммой принимает только два значения: 2 при  $l = 2n$ , и 0 при  $l \neq 2n$ . Таким образом, в структуре с осью  $z$  вдоль  $z$  дифракционные пики  $(00l)$  будут систематически отсутствовать при  $l$  нечетном, произойдет так называемое осевое погасание. Нетрудно убедиться, что при наличии плоскости скользящего отражения возникают погасания в координатных плоскостях обратной решетки параллельных плоскости скользящего отражения в структуре кристалла. В Интернациональных кристаллографических таблицах описание каждой пространственной группы сопровождается указанием систематических погасаний.

Элементы симметрии без трансляций – центр инверсии, плоскости зеркального отражения, поворотные оси – погасаний не вызывают. Из этих элементов симметрии по действию на структурные факторы выделяется центр инверсии. При его наличии в структуре одинаковые атомы расположены в точках  $(x, y, z)$  и  $(-x, -y, -z)$ . Записывая, как и ранее, структурный фактор в виде двух сумм

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^{N/2} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_j^{N/2} b_j \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

получаем

$$F(\mathbf{H}) = 2 \sum_j^{N/2} b_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)].$$

Т.е. вместо, в общем случае, комплексной величины  $F_{\mathbf{H}} = |F_{\mathbf{H}}| \cdot \exp(i\varphi)$ , где  $\varphi$  – фаза структурного фактора, в centrosymmetric структуре все структурные факторы вещественные. Формально можно положить фазу равной 0 или  $\pi$ , т.е. в этом случае  $F_{\mathbf{H}} = \pm |F_{\mathbf{H}}|$ .

Наличие в структуре кристалла любых элементов симметрии приводит к появлению эквивалентных (одинаковых) структурных факторов. Можно показать (см., напр. [4-2]), что элемент симметрии  $\mathbf{A} = (\mathbf{G}, \mathbf{T})$ ,  $\mathbf{G}$  – матрица,  $\mathbf{T}$  – вектор трансляции, приводит к соотношению

$$F(\mathbf{H}) = \exp(2\pi i \mathbf{T} \cdot \mathbf{H}) \cdot F(\mathbf{G}^* \mathbf{H}), \quad (4.15)$$

где  $\mathbf{G}^*$  - сопряженная матрица, т.е.  $G_{ij}^* = G_{ji}$ . Например, для центра инверсии ( $\mathbf{T} = 0$ ,  $\mathbf{G}^* = \mathbf{G}$ ) получаем  $F(\mathbf{H}) = F(-\mathbf{H})$ , т.е.  $F(h, k, l) = F(-h, -k, -l)$ , а для зеркальной плоскости  $m_y$  (плоскость перпендикулярная оси  $b$ ) нетрудно получить, что  $F(h, k, l) = F(h, -k, l)$ .

В принципе, в формуле (4.15) содержатся и правила погасаний. Например, для оси  $2_1$  вдоль  $z$ , получаем для эквивалентных структурных факторов  $F(h, k, l) = \exp(\pi i l) \cdot F(-h, -k, l)$ . Отсюда в частности следует, что  $F(0, 0, l) = \exp(\pi i l) \cdot F(0, 0, l)$  для любых целочисленных значений  $l$ . Рассмотрим условия верности этого равенства. С одной стороны, оно, очевидно, выполняется при всех четных значениях  $l$ , то есть  $l = 2n$ , где  $n$  - целое число, поскольку  $\exp(\pi i l) = \exp(2\pi i n) = 1$ . Если же  $l$  нечетно, то  $\exp(\pi i l) = -1$ , и равенство приобретает вид  $F(0, 0, l) = (-1) \cdot F(0, 0, l)$ , что означает, что  $F(0, 0, l) = 0$ , то есть пики с индексами Миллера  $(0, 0, l)$  оказываются систематически погашенными в дифрактограммах от вещества, симметрия кристаллической структуры которого содержит элемент  $2_1$  вдоль оси  $z$ .

### 4.3. Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

Связь амплитуды и интенсивности рассеянных волн с рассеивающей плотностью и корреляционной функцией (формулы (4.4) и (4.1)) выражается как преобразование Фурье со всеми вытекающими из этого факта следствиями. Во-первых, справедливы обратные преобразования Фурье (4.2) и (4.12), позволяющие найти распределение рассеивающей плотности или корреляционную функцию, если проведен дифракционный эксперимент, измерены интенсивности брэгговских пиков и из них найдены структурные факторы. Комбинация этих связей схематически представлена на рис. 4-5. Функции  $b(\mathbf{r})$  и  $G(\mathbf{r})$  определены в кристаллическом (прямом) пространстве и, по аналогии с оптикой, можно сказать, что они определяют "объект". Соответственно, функции  $f(\mathbf{Q})$  и  $I(\mathbf{Q})$  определены в импульсном (обратном) пространстве и можно сказать,

что они являются “дифракционным изображением” объекта. Для краткости эта терминология используется далее для обозначения, например, функций  $b(\mathbf{r})$  и  $f(\mathbf{Q})$ .

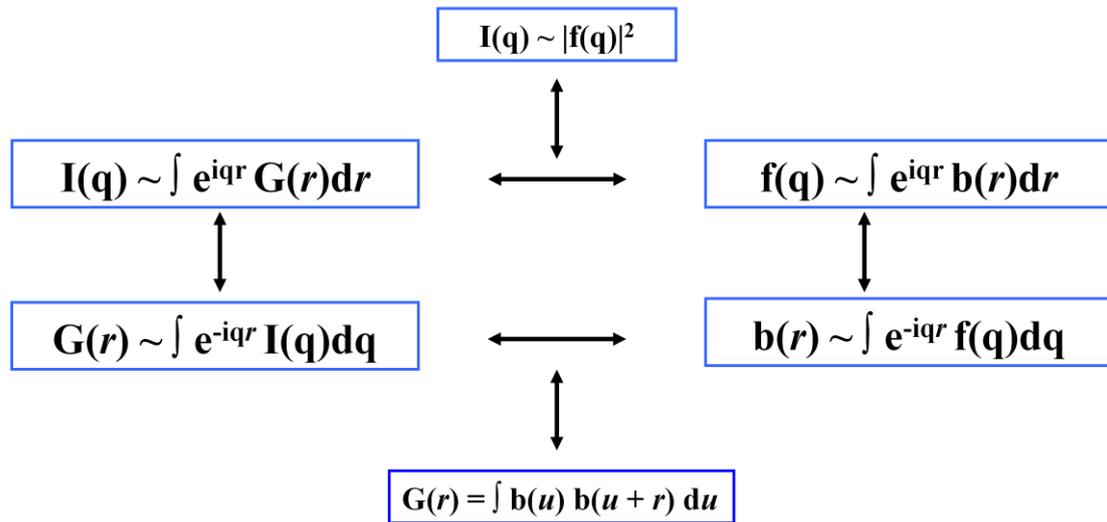


Рис. 4-5. Схематическое изображение связей между амплитудой рассеянных волн,  $f(\mathbf{q})$ , интенсивностью рассеяния,  $I(\mathbf{q})$ , распределением рассеивающей плотности,  $b(\mathbf{r})$  и парной корреляционной функцией,  $G(\mathbf{r})$ . Функции  $b(\mathbf{r})$  с  $f(\mathbf{q})$  и  $I(\mathbf{q})$  с  $G(\mathbf{r})$  связаны прямым и обратным преобразованиями Фурье. Функции  $b(\mathbf{r})$  с  $G(\mathbf{r})$  связаны преобразованием свертки.

Во-вторых, преобразование Фурье обладает многими общими свойствами исключительно полезными для разнообразных приложений. Знание некоторых из них позволяет провести быстрый качественный анализ возможных дифракционных эффектов. Именно они рассмотрены в следующих нескольких параграфах.

### 4.3.1. Общие свойства фурье-преобразований

Для упрощения формул будем рассматривать одномерное прямое

$$f(\xi) \sim \int \rho(x) \exp(2\pi i \xi x) dx \text{ и обратное } \rho(x) \sim \int f(\xi) \exp(-2\pi i \xi x) d\xi \quad (4.16)$$

преобразования Фурье, первое из которых также называют *фурье-образом* (а операцию ее нахождения – фурье-анализом), а второе – *фурье-синтезом*. Здесь и далее, если не оговорено что-то другое, интегралы предполагаются в бесконечных пределах. Кроме того, в показатель экспоненты введен коэффициент  $2\pi$ , это означает, что переменная  $\xi$  определена в обратном пространстве кристалла, а не в пространстве переданных импульсов. В соответствии с (4.13) длины векторов в этих двух пространствах различаются в  $2\pi$  раз.

Рассмотрим сначала преобразование Фурье *функции Гаусса* (*гауссиана*), замечательное тем, что ее фурье-образ также есть функция Гаусса.

По определению, функция Гаусса есть:

$$\rho(x) = \exp(-x^2/2\sigma_x^2)/[\sigma_x\sqrt{2\pi}] \quad \text{с нормировкой} \quad \int \rho(x)dx = 1. \quad (4.17)$$

Выполняя преобразование Фурье, получаем, выделяя полный квадрат в показателе экспоненты:

$$f(\xi) = \int \rho(x)\exp(2\pi i x \xi)dx = 1/[\sqrt{2\pi}\sigma_x] \cdot \int \exp[-((x/(\sqrt{2}\sigma_x) - \pi i \sqrt{2}\sigma_x \xi)^2) \cdot \exp(-2\pi^2 \sigma_x^2 \xi^2)dx = \exp(-2\pi^2 \sigma_x^2 \xi^2) = \exp(-\xi^2/2\sigma_\xi^2), \quad (4.18)$$

где  $\sigma_\xi = 1/(2\pi\sigma_x)$ . Нетрудно вычислить полную ширину на половине высоты (FWHM - Full Width at Half Maximum) функции Гаусса, которую можно считать характерным размером объекта:

$$W = 2(2 \cdot \ln 2)^{1/2} \sigma = 2.3548 \sigma \quad (4.19)$$

и так же, как для среднеквадратичных отклонений, можно написать, что

$$W_\xi = 1/(2\pi W_x), \quad (4.20)$$

т.е. размеры объекта и его дифракционного изображения *взаимно обратны*. Можно легко показать, что это заключение справедливо для любых функций, у которых есть характерный размер, и оно, таким образом, представляет собой одно из важнейших общих свойств

фурье-преобразований. Важное уточнение, которое необходимо сделать при обобщении этого заключения на трехмерный случай произвольных, в том числе кристаллографических косоугольных систем координат, есть то, что характерный размер изображения обратно пропорционален размеру объекта по *соответствующему направлению* в обратной решетке. Соответствующими считаются направления в прямом и обратном пространствах ( $\mathbf{a}_i \leftrightarrow \mathbf{b}_i$ ), связанные соотношениями (2.1).

К этому свойству фурье-преобразований примыкает следующее: если объект периодичен вдоль  $\mathbf{a}_i$ , то изображение периодически вдоль  $\mathbf{b}_i$ , причем периоды в прямом,  $T_x$ , и обратном,  $T_\xi$ , пространствах соотносятся как  $T_\xi = 1/T_x$ .

Часто функцию, представляющую объект, можно записать как произведение двух других функций, т.е.  $\rho(x) = \rho_1(x) \cdot \rho_2(x)$ . Вычислим для  $\rho(x)$  ее фурье-образ, т.е. функцию

$$f(\xi) = \int \rho(x) \exp(2\pi i \xi x) dx = \int \rho_1(x) \rho_2(x) \exp(2\pi i \xi x) dx. \quad (4.21)$$

Записывая для функций  $\rho_1(x)$  и  $\rho_2(x)$  их фурье-синтезы  $\rho_i(x) = \int f_i(\xi) \exp(-2\pi i \xi x) dx$ , подставляя их в (4.21) и проводя простые вычисления, получаем

$$f(\xi) = \int f_1(u) \cdot f_2(\xi - u) du = f_1 \otimes f_2, \quad (4.22)$$

где  $\otimes$  обозначает свертку функций.

Наоборот, если функцию, представляющую объект, можно записать как свертку двух других функций, т.е.  $\rho(x) = \int \rho_1(z) \rho_2(x-z) dz$ , то ее фурье-образ есть произведение фурье-образов функций  $\rho_1(x)$  и  $\rho_2(x)$ :

$$f(\xi) = \int \rho(x) \exp(2\pi i \xi x) dx = \int \int \rho_1(z) \rho_2(x-z) \exp(2\pi i \xi x) dx dz = f_1(\xi) \cdot f_2(\xi). \quad (4.23)$$

Вводя символическую запись  $f = F(\rho)$ , означающую преобразование Фурье функции  $\rho(x)$ , запишем полученные формулы как

$$F(\rho_1 \cdot \rho_2) = f_1 \otimes f_2 \quad \text{и} \quad F(\rho_1 \otimes \rho_2) = f_1 \cdot f_2, \quad (4.24)$$

т.е. фурье-образ произведения функций есть свертка их фурье-образов, а фурье-образ свертки функций есть произведение их фурье-образов. Естественно, что аналогичные выводы справедливы и для обратного преобразования Фурье.

Рассмотрим для примера как с помощью общих свойств преобразования Фурье можно быстро сообразить какое будет дифракционное изображение при заданной форме объекта. Если объект представляет собой “диск” с большими размерами в плоскости  $(xy)$  и малой толщиной вдоль оси  $z$ , то при рассеянии на нем плоской волны распределение интенсивности в обратном пространстве будет выглядеть “стержнем” вдоль оси  $\zeta$ , направленной параллельно оси  $z$ . Диаметр стержня будет обратно пропорционален диаметру диска, а длина стержня – обратно пропорциональна толщине диска. Если объект есть набор “дисков”, расположенных с периодом  $T_z$  вдоль оси  $z$ , то его изображение состоит из точек, расположенных с периодом  $T_\zeta$  вдоль оси  $\zeta$ , причем  $T_\zeta = 1/T_z$  (рис. 4-6).

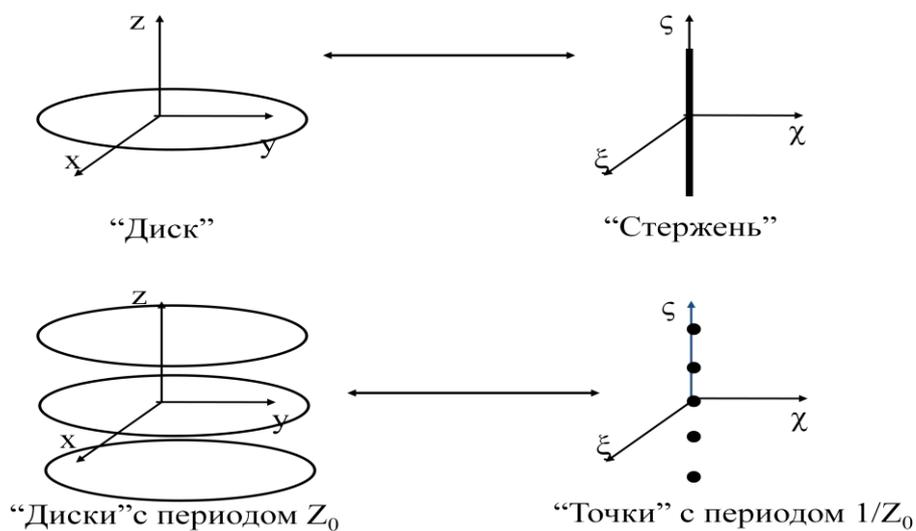


Рис. 4-6. Объект (слева) и его дифракционное изображение (справа): изображение “диска” выглядит как “стержень”, периодически расположенным “дискам” соответствуют периодически расположенные “точки”.

### 4.3.2. Фазовая проблема структурного анализа

В структурном дифракционном эксперименте непосредственно измеряется интенсивность рассеяния, которая с помощью операции фурье-синтеза может быть преобразована в корреляционную функцию  $G(\mathbf{r})$ . Для некристаллических структур определение  $G(\mathbf{r})$  – это максимум того, что можно узнать из дифракционного эксперимента, и одновременно эта информация является достаточной.

Для кристаллов можно продвинуться дальше и получить информацию о самой структуре, но для этого надо решить *фазовую проблему*. Она возникает из-за того, что структурный фактор, входящий в формулу (4.12), является в общем случае комплексной величиной, т.е.  $F(\mathbf{H}) = F_r(\mathbf{H}) + iF_{im}(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \cdot e^{i\varphi(\mathbf{H})}$ , и для выполнения суммирования необходимо знать модуль и фазу всех  $F(\mathbf{H})$ . Задача определения фаз является одной из наиболее сложных в структурном анализе кристаллов, почему она и получила столь громкое название.

Возможные подходы к решению этой проблемы рассмотрены в разделе (7.1.1).

### 4.3.3. Дифракционный предел и его преодоление

При рассмотрении рассеяния плоской волны на объекте в соотношениях типа (4.1) и при выполнении обратного фурье-преобразования предполагалось, что интегрирование ведется в бесконечных пределах. Однако в реальном эксперименте измерение интенсивности можно выполнить только до какого-то максимального значения переданного импульса  $Q_{\max} = 4\pi \cdot \sin\theta_{\max} / \lambda_{\min}$ , соответствующего максимальному углу Брэгга и минимальной длине волны, при которых интенсивность измерялась. Полагая, что  $\sin\theta_{\max} \approx 1$ , и вспоминая соотношение  $Q_0 \approx 2\pi/r_0$  из раздела (1.2.1), перепишем его как

$$l_{\min} \approx 2\pi/Q_{\max} = \lambda_{\min}/2. \quad (4.25)$$

Эта формула хорошо известна в оптике и называется *дифракционным пределом*, смысл которого состоит в том, что при

использовании длины волны  $\lambda_{\min}$  размер наблюдаемых особенностей структуры объекта не может быть меньше  $\lambda_{\min}/2$ . Суть возникновения минимального наблюдаемого размера состоит в том, что при измерении интенсивности до  $Q_{\max}$  остается неизмеренная часть от  $Q_{\max}$  до  $\infty$  (ее называют ошибкой обрыва интеграла) и это вносит искажения в восстанавливаемую структуру, которые сказываются именно на тонких ее деталях. Одним из основных эффектов обрыва интеграла является размытие резких границ в структуре, например, уширение максимумов, соответствующих отдельным атомам.

В стандартном дифракционном эксперименте на кристалле используются длины волн  $\sim 1 \text{ \AA}$ , т.е.  $Q_{\max} \approx 12 \text{ \AA}^{-1}$ , и минимальные наблюдаемые детали структуры должны составлять около  $0.5 \text{ \AA}$ . В то же время, в любой структурной статье можно найти, что точность определения межатомных расстояний составляет около  $0.002 \text{ \AA}$ , а параметры элементарной ячейки могут быть измерены с точностью порядка  $0.0001 \text{ \AA}$ . В экспериментах по малоугловому рассеянию  $Q_{\max} \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ , и минимальные наблюдаемые детали структуры должны составлять около  $30 \text{ \AA}$ . В то же время, и в этих экспериментах некоторые величины, например, радиус инерции молекулы глобулярного белка, могут быть определены с намного большей точностью, а именно, порядка  $0.1 \text{ \AA}$ . Т.е. в обоих рассмотренных примерах дифракционный предел в значительной степени преодолевается. Более того, кажется невозможным измерение периода структуры, который составляет, скажем,  $10 \text{ \AA}$ , с точностью  $0.0001 \text{ \AA}$ , если используется длина волны  $1 \text{ \AA}$ .

Эти кажущиеся парадоксы разрешаются довольно просто – в кристалле измеряется не один период  $10 \text{ \AA}$ , а тысячи или десятки тысяч периодов, и точность  $0.0001 \text{ \AA}$  перестает быть удивительной, а при обработке дифракционной информации, как правило, используются *параметрические модели*. Ширина максимумов рассеивающей плотности, построенной на основе фурье-преобразования, будет определяться дифракционным пределом, но вводя модель структуры и уточняя положения центров тяжести максимумов, можно определить межатомные расстояния с точностью, которая больше зависит от статистики, чем от их ширины.

Аналогично, для определения радиуса инерции молекулы из кривой малоуглового рассеяния используется модельное описание ее формы.

Точность определения параметров модели зависит как от статистики измерения интенсивностей, так и от соответствия модели реальной структуре. Возможное несоответствие проявляется как систематические ошибки параметров, которые могут быть заметно больше статистических.

#### 4.3.4. Разрешение в прямом пространстве

Рассмотренный дифракционный предел дает оценку разрешения в реальном пространстве, которое может обеспечить дифракционный эксперимент, если не прибегать к модельным представлениям. Воспользуемся общими свойствами фурье-преобразования, чтобы получить более корректную, чем  $l_{\min} \approx \lambda_{\min}/2 = d_{\min}$ , формулу, предполагая, что поле измерений интенсивности ограничено сферой с радиусом  $Q_{\max}$ .

Для того, чтобы вычислить результат такого ограничения, представим измеряемые амплитуды  $f_m(\mathbf{Q})$  как произведение  $f_m(\mathbf{Q}) = f(\mathbf{Q}) \cdot \varphi(\mathbf{Q})$ , где  $\varphi(\mathbf{Q}) = 1$  внутри сферы и  $\varphi(\mathbf{Q}) = 0$  вне сферы  $Q \leq Q_{\max}$ ,  $f(\mathbf{Q}) \sim \int b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$  с бесконечными пределами. Поскольку  $f_m(\mathbf{Q})$  есть произведение двух функций, то ее фурье-преобразование (искомая функция  $b_m(\mathbf{r})$ ) есть свертка функций, являющихся фурье-преобразованиями сомножителей:

$$b_m(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{u}) \cdot T(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \quad \text{где} \quad T(\mathbf{u}) = \int \varphi(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{u}} d\mathbf{Q}, \quad (4.26)$$

причем интеграл от  $\varphi(\mathbf{Q})$  берется внутри сферы с радиусом  $Q$ . Рассмотрим для упрощения записи и наглядности одномерную задачу, в этом случае:

$$T(x) = \int_{-Q}^Q \cos(\xi x) d\xi \sim \sin(Qx)/(Qx) = \sin(2\pi N_{\max} x)/(2\pi N_{\max} x), \quad (4.27)$$

где  $N_{\max}$  – максимальный модуль вектора в обратном пространстве. Для периодической структуры  $N_{\max} = 1/d_{\min}$ , где  $d_{\min}$  – минимальное межплоскостное расстояние, до которого проведены измерения структурных факторов.

Свертка точной функции  $b(r)$  с функцией  $T(x)$ , ширина которой  $W \sim 1/N_{\max}$ , означает, что резкие ( $\delta$ -образные) особенности  $b(r)$ , например, узкие пики или границы контраста, уширятся до  $W$ . Для количественной оценки учтем, что значение функции  $T(x)$  в нуле равно 1 а значение  $T(x) = 1/2$  определяется из уравнения  $\sin(2\pi N_{\max} x_{1/2}) = \pi N_{\max} x_{1/2}$ , что дает значение  $2\pi N_{\max} x_{1/2} \approx 1.9$ . Т.к. полная ширина на половине высоты есть  $W = 2x_{1/2}$ , то  $W = 3.8/2\pi N_{\max} \approx 0.6d_{\min}$ .

Согласно критерию Рэля, два пика конечной ширины, находящиеся на расстоянии  $\Delta x$ , считаются разрешенными, если провал между ними составляет 0.8 от максимума. Для функций типа  $T(x)$  это расстояние практически совпадает с  $W$ , т.е. критерий  $0.6d_{\min}$  годится для количественной оценки разрешения в реальном пространстве (разрешения фурье-синтеза).

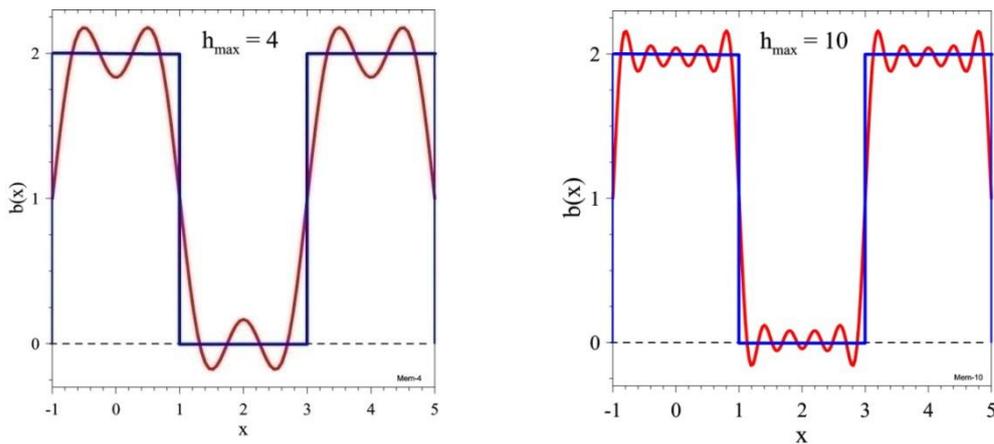


Рис. 4-7. Восстановление формы объекта с резкими границами (синяя линия) по измеренным дифракционным пикам: до 4-го порядка отражения (слева), до 10-го порядка отражения (справа). При увеличении числа порядков, включенных в построение фурье-синтеза (красная кривая), уменьшается размытие резких границ, и более точно воспроизводятся плоские участки.

Эти рассуждения иллюстрируются на рис. 4-7, на котором показано как  $N_{\max}$  (или  $d_{\min}$ ) влияет на разрешение фурье-синтеза. Для периодической слоевой структуры с резкими границами между слоями по формулам (4-16) были рассчитаны структурные факторы  $f(\xi)$  и выполнено обратное фурье-преобразование, т.е. получено  $\rho(x)$ .

Увеличение числа структурных факторов (порядков отражения), включенных в расчет  $\rho(x)$ , улучшает соответствие между реальной структурой и рассчитанной функцией. Период этой структуры  $x_0 = 4$ , т.е.  $d_{\min} = 4/h_{\max}$  и при  $h_{\max} = 10$  разрешение составляет 0.24.

Стоит отметить, что разрешение в реальном пространстве (разрешение фурье-синтеза) не имеет *ничего общего* с разрешением спектрометра (оно рассмотрено в разделе 6.5), от которого зависит, какова будет ширина измеряемых дифракционных пиков. Ширина пиков может быть большой или малой, но на разрешении фурье-синтезов, которое зависит только от  $d_{\min}$ , она никак не сказывается.

### 4.3.5. Форма узлов в обратном пространстве

Для большого кристалла с числом элементарных ячеек  $M \rightarrow \infty$  сумма в (4.10) обладает свойствами  $\delta$ -функции Дирака. Следует рассмотреть, как изменится эта формула, если число ячеек в кристалле невелико. К решению этой задачи можно подойти двумя путями: напрямую вычислить сумму, задав какую-то конкретную форму кристалла, или воспользоваться общими свойствами фурье-преобразований, поскольку распределение амплитуды рассеянной волны в обратном пространстве является фурье-образом распределения рассеивающей плотности. В учебных целях далее рассмотрены оба подхода.

#### 4.3.5.1. Интерференционная функция Лауэ

М. фон Лауэ предположил, что кристалл представляет собой параллелепипед с числом элементарных ячеек  $K_i$  по направлению  $\mathbf{a}_i$ , тогда полная сумма в (4.10) может быть записана как произведение трех сумм:

$$\sum_m^M \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_m) = \sum_{k_1}^{K_1} \exp(ik_1\mathbf{Q}\mathbf{a}_1) \cdot \sum_{k_2}^{K_2} \exp(ik_2\mathbf{Q}\mathbf{a}_2) \cdot \sum_{k_3}^{K_3} \exp(ik_3\mathbf{Q}\mathbf{a}_3), \quad (4.28)$$

где произвольный вектор трансляции в кристаллической решетке  $\mathbf{R}_m$  разложен по базису  $\{\mathbf{a}_i\}$ , т.е.  $\mathbf{R}_m = k_i\mathbf{a}_i$ ,  $k_i$  – целые числа от 1 до  $K_i$ .

Каждый из сомножителей есть геометрическая прогрессия, сумма которой легко вычисляется, а именно,

$$S = [1 - e^{iKQa}]/[1 - e^{iQa}], \quad (4.29)$$

где  $S$ ,  $K$  и  $a$  есть  $S_i$ ,  $K_i$  и  $a_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Для вычисления интенсивности надо найти произведение квадратов модулей  $S_i$ , т.е.  $I \sim |S|^2 = |S_1|^2 \cdot |S_2|^2 \cdot |S_3|^2$ . Для каждого из  $S_i$  находим

$$|S|^2 = |[1 - e^{iKQa}]/[1 - e^{iQa}]|^2 = \sin^2 K\Psi / \sin^2 \Psi, \quad \Psi = (Qa)/2. \quad (4.30)$$

Окончательно получаем, что

$$I \sim |S|^2 = (\sin^2 K_1 \Psi_1 / \sin^2 \Psi_1) \cdot (\sin^2 K_2 \Psi_2 / \sin^2 \Psi_2) \cdot (\sin^2 K_3 \Psi_3 / \sin^2 \Psi_3), \quad \Psi_i = (Qa_i)/2. \quad (4.31)$$

Это формула носит название *интерференционной функции Лауэ*, ее подробный анализ приведен, например, в [4-2]. Здесь отметим только, что каждый из сомножителей достигает максимума, который равен  $K_i^2$  при выполнении условий  $(Qa_i)/2 = h\pi$ , где  $h$  – любое целое число. Полная интенсивность в максимумах, которые называются основными, пропорциональна  $(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)^2$ , т.е. квадрату полного числа элементарных ячеек в кристалле. Ширина этих максимумов вдоль каждого из направлений есть  $W \sim 1/K$ , а их объем в обратном пространстве есть  $\Delta V^* \approx 8V^*/N$ , где  $V^*$  – объем элементарной ячейки в обратном пространстве,  $N$  – полное число ячеек в кристалле.

Легко видеть, что из условия  $Q = 2\pi \mathbf{H}_{hkl}$  (формула 4.13) следуют три условия Лауэ,  $(Qa_i)/2 = h\pi$ . Действительно, разлагая  $\mathbf{H}_{hkl}$  по базису обратной решетки и умножая обе части равенства  $Q = 2\pi (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)$  на  $a_i$ , получаем эти условия.

#### 4.3.5.2. Форма узла как фурье-образ формы кристалла

Рассеивающую плотность кристалла конечных размеров можно представить как произведение  $b(\mathbf{r}) = b_1(\mathbf{r}) \cdot b_2(\mathbf{r})$ , где  $b_1(\mathbf{r})$  – соответствует кристаллу бесконечных размеров,  $b_2(\mathbf{r}) = 1$  внутри реального кристалла и нулю вне его. В соответствии со свойствами

фурье-преобразований  $F(\mathbf{b}) = F(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2) = f_1 \otimes f_2$ , где  $f_1(\mathbf{Q})$  и  $f_2(\mathbf{Q})$  – фурье-образы функций  $b_1(\mathbf{r})$  и  $b_2(\mathbf{r})$ :

$$f_1(\mathbf{Q}) \sim F(\mathbf{H}_{hkl}) \cdot \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}_{hkl}), \quad f_2(\mathbf{Q}) \sim \int b_2(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) dV. \quad (4.32)$$

Вычисление свертки дает:

$$f(\mathbf{Q}) = \int f_1(\mathbf{Q}' - \mathbf{Q}) f_2(\mathbf{Q}') d\mathbf{Q}' = F(\mathbf{H}_{hkl}) \cdot f_2(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}_{hkl}), \quad (4.33)$$

т.е. вместо  $\delta$ -функции, определявшей точечный размер узлов обратной решетки, появилась функция  $f_2(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}_{hkl})$ , которая имеет конечные размеры в обратном пространстве. Согласно правилу о размерах объекта и его дифракционного изображения, эти размеры обратно пропорциональны размерам кристалла по соответствующим направлениям, т.е., например, вытянутые по направлению  $\mathbf{c}$  в виде карандашей кристаллы имеют узлы обратной решетки в виде дисков, лежащих в плоскости  $(\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*)$ . В  $\mathbf{H}$ -пространстве вдоль любого направления ширина узлов не зависит в этом случае от  $\mathbf{H}$ , и есть  $\Delta\mathbf{H} = \text{const} = L_{\mathbf{H}}$ , где  $L_{\mathbf{H}} \sim 1/L_{\mathbf{r}}$ , где  $L_{\mathbf{r}}$  – размер кристалла вдоль соответствующего направления.

#### 4.4. Квантовомеханическое рассмотрение дифракции нейтронов

Квантовомеханическое рассмотрение задачи рассеяния предполагает решение уравнения Шредингера с заданным потенциалом взаимодействия нейтрона с атомами. В книгах по нейтронной физике (см., например, [4-3]) показывается, что эта задача может быть решена в рамках первого борновского приближения, если используется специальный вид потенциала взаимодействия с ядром атома, так называемый псевдопотенциал Ферми:

$$V(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \cdot (f_j/M_j) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (4.34)$$

где  $f_j$  – амплитуда рассеяния на  $j$ -м атоме с массой  $M_j$ , находящемся в точке  $\mathbf{r}_j$ . Условием применимости псевдопотенциала Ферми и первого борновского приближения является малость амплитуды рассеяния по сравнению с длиной волны нейтрона, т.е. должно быть  $|f| \ll \lambda$ . Поскольку  $|f| \sim 10^{-12}$  см, а  $\lambda \sim 10^{-8}$  см, то указанное приближение заведомо справедливо. Борновское приближение дает возможность получить выражение для дважды дифференциального сечения рассеяния  $d^2\sigma/d\Omega d\varepsilon$ , т.е. вероятность того, что нейтрон будет рассеян в элемент телесного угла  $d\Omega$  при определенном изменении энергетического состояния кристалла и волнового вектора нейтрона. При упругом рассеянии энергия нейтрона сохраняется, т.е. можно совершить переход  $d^2\sigma/d\Omega d\varepsilon \rightarrow d\sigma/d\Omega$ . Прямой расчет с потенциалом (4.34) приводит к следующему выражению для упругого сечения рассеяния на кристалле с жестко закрепленными ядрами, т.е. без учета теплового движения:

$$d\sigma/d\Omega = \left\{ \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_{j'}^N b_j b_{j'} \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{M} \sum_m^M \sum_{m'}^M \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] \right\}, \quad (4.35)$$

где суммирование по  $j$  и  $j'$  проводится внутри элементарной ячейки, включающей  $N$  атомов, суммирование по  $m$  и  $m'$  проводится по всем  $M$  элементарным ячейкам. Можно показать, что при  $M \rightarrow \infty$ , второй сомножитель в (4.35) превращается в  $(8\pi^3/V_c) \cdot \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H})$ , где  $V_c$  – объем элементарной ячейки. Следовательно, можно написать, что

$$d\sigma/d\Omega = (8\pi^3/V_c) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2 \cdot \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}), \quad (4.36)$$

где  $F_{\mathbf{H}} = \sum_j b_j \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j)$  – структурный фактор. Таким образом, расчет по правилам квантовой механики привел к выражению аналогичному (4.11), но с более ясным физическим смыслом и с точным числовым коэффициентом. Наличие функции  $\delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H})$  в (4.36), полученной в предположении бесконечных размеров кристалла по всем направлениям, означает, что сечение когерентного рассеяния отлично от нуля только при строгом выполнении условия  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$ . То, что в

этой точке сечение формально обращается в бесконечность связано со сделанными в ходе расчета приближениями.

Рассмотрение ситуации для кристалла конечных размеров может быть проведено аналогично тому, как это было сделано в параграфе 4.3.5. А именно, в этом случае  $\delta$ -функцию следует заменить на результат вычисления ее свертки с фурье-образом функции, описывающую форму кристалла. Отвлекаясь от деталей вычислений, можно переписать (4.36) в более общем виде:

$$d\sigma/d\Omega = (8\pi^3/V) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2 \cdot \varphi(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}), \quad (4.37)$$

где  $\varphi(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H})$  – некоторая функция, вид которой в обратном пространстве зависит от размеров кристалла (точнее от длины когерентности) в том или ином направлении, и, кроме того, от дисперсии параметров элементарной ячейки и мозаичности кристалла. Сечение рассеяния при этом будет отлично от нуля в некоторой окрестности узлов обратной решетки.

Формулы (4.11) и (4.36) получены в предположении, что нейтрон в кристалле рассеивается только один раз, т.е. процессы с многократным рассеянием отсутствуют. Такое приближение называется *кинематической теорией*. Строгое рассмотрение процессов рассеяния любой кратности (*динамическая теория дифракции*) приводит к существенной модификации вида сечения когерентного рассеяния. Например, даже в случае очень больших размеров кристалла, ширина дифракционного пика остается конечной (так называемый “столик Дарвина”), а интенсивность может быть пропорциональна структурному фактору, а не его квадрату. Начальные сведения по теории динамической дифракции нейтронов можно найти в книге [4-4].

Практика показала, что условия для динамической дифракции в реальных кристаллах почти никогда не реализуются. Причина в том, что реальный кристалл состоит из блоков (мозаики) малых размеров, случайным образом слегка развернутых друг относительно друга и, соответственно, рассеяние на них перестает быть когерентным. В этом случае учет многократного рассеяния (которое в какой-то степени всегда присутствует), а также поглощение нейтронов можно сделать,

вводя в формулы для рассеянной интенсивности некоторые поправки (раздел 6.6). Условия, необходимые для реализации динамической дифракции, хорошо выполняются, например, в монокристаллах кремния или кварца, которые удается вырастить весьма высокого качества. С ними выполнены многочисленные эксперименты и показано хорошее соответствие теоретических предсказаний с экспериментальными результатами.

Рассмотрение рассеяния нейтронов на кристалле с учетом теплового движения атомов требует решения нестационарного уравнения Шредингера. Оказывается, что выражение (4.36) для сечения рассеяния остается без изменений, но в формуле для структурного фактора появляется дополнительный множитель:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j) \cdot \exp[-W_j(\mathbf{Q})], \quad (4.38)$$

здесь вектор рассеяния  $\mathbf{Q}$  заменен на  $2\pi\mathbf{H}$  в соответствии с тем, что сечение когерентного рассеяния не равно нулю только, если  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}_{\text{hkl}}$ . Вторая экспонента в (4.38) называется *тепловым фактором* или *фактором Дебая-Валлера*. Величины  $W_j$  относятся к конкретным атомам, они зависят от  $\mathbf{H}_{\text{hkl}}$  и от температуры кристалла (см. раздел 6.6.1).

#### 4.4.1. Когерентное и некогерентное рассеяние нейтронов

Идеальный дальний порядок в кристалле предполагает, что во всех элементарных ячейках, во всех эквивалентных кристаллографических позициях располагаются атомы с одинаковой рассеивающей способностью. Только в этом случае обеспечивается постоянство фазовых соотношений между волнами, рассеянными атомами, расположенными в разных элементарных ячейках. Именно постоянство (отсутствие случайности) фаз рассеянных волн имеется в виду, когда говорят, что рассеяние *когерентно*. Когерентность процесса рассеяния дает возможность волнам конструктивно интерферировать и образовывать дифракционные максимумы при определенных соотношениях между переданным импульсом и вектором обратной решетки кристалла.

Однако при рассеянии нейтронов, даже на идеальном с точки зрения кристаллографии кристалле, полностью когерентное рассеяние оказывается почти для всех соединений принципиально недостижимым. Для этого есть две причины: во-первых, в эквивалентных позициях могут находиться разные изотопы одного и того же элемента, во-вторых, ядро может иметь спин, ориентация которого случайна по отношению к спину налетающего нейтрона. Поскольку разные изотопы имеют, как правило, различающиеся длины рассеяния, которые к тому же зависят от взаимной ориентации спинов ядра и нейтрона, то в фазах рассеянных на эквивалентных атомах нейтронных волн появляется элемент случайности. Другими словами, рассеяние нейтронов может быть полностью когерентно, только если в состав вещества кристалла входят изотопы только одного сорта и со спином равным нулю.

В обычной ситуации, т.е. когда спины ядер и налетающих на них нейтронов направлены произвольно, а изотопы элемента распределены в кристалле случайным образом, необходимо провести усреднение сечений по направлениям спина и по содержанию изотопов. Оба эффекта – случайность в ориентации спина ядер и распределении изотопов – нарушают идеальный дальний порядок в кристаллах, вследствие чего помимо когерентного рассеяния, приводящего к образованию дифракционной картины, появляется некогерентный диффузный фон. Для описания этих эффектов вводятся *когерентное и некогерентное сечения рассеяния*, которые получаются при усреднении сечения рассеяния по изотопам и спиновым состояниям.

Для проведения усреднения воспользуемся стандартным приемом преобразования двойных сумм и будем исходить из следующего выражения для сечения рассеяния:

$$d\sigma/d\Omega \sim \sum_j^N \sum_{j'}^N \langle b_j b_{j'} \rangle \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})], \quad (4.39)$$

где суммирование предполагается по всем атомам рассеивателя, а усреднение (обозначенное скобками  $\langle \rangle$ ) затрагивает только длины рассеяния. Выражение (4.39) можно переписать в эквивалентном виде:

$$d\sigma/d\Omega \sim \sum_j^N \sum_{j'}^N \langle b_j \rangle \langle b_{j'} \rangle \cdot \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] + \sum_j^N \langle b_j^2 \rangle, \quad (4.40)$$

где из первой суммы исключены члены с  $j = j'$  и записаны как второе слагаемое. В (4.40) добавим и вычтем  $\sum_j^N \langle b_j \rangle^2$  и получим:

$$d\sigma/d\Omega \sim \sum_j^N \sum_{j'}^N \langle b_j \rangle \langle b_{j'} \rangle \cdot \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})] + \sum_j^N [\langle b_j^2 \rangle - \langle b_j \rangle^2], \quad (4.41)$$

где теперь в первом слагаемом суммы включают все члены от 1 до  $N$ . Первое слагаемое содержит интерференционный множитель  $\exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] ]$  и именно оно приводит к появлению узких дифракционных пиков, амплитуда которых пропорциональна  $N^2$ , где  $N$  – число атомов в кристалле. Интенсивность пиков зависит от величин  $b_{\text{coh}} = \langle b \rangle$ , которые принято называть *когерентными длинами рассеяния*. Второе слагаемое не зависит от  $\mathbf{Q}$ , т.е. представляет собой гладкую функцию (фон), величина которого пропорциональна  $N$  и определяется флуктуациями амплитуд рассеяния. Величину  $b_{\text{inc}} = [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]^{1/2}$  иногда называют *некогерентной длиной рассеяния*.

Для усреднения по изотопному составу необходимо знать относительное содержание каждого изотопа. Например, в случае  $M$  изотопов, содержание которых составляет  $\alpha_m$ , а соответствующие длины рассеяния есть  $b_m$ , получаем:

$$\langle b \rangle = \sum_m^M \alpha_m b_m, \quad \langle b^2 \rangle = \sum_m^M \alpha_m b_m^2, \quad (4.42)$$

причем  $\sum_m^M \alpha_m = 1$ . Поведение  $b_{\text{coh}}$  и  $b_{\text{inc}}$  для смеси из двух изотопов от содержания одного из них показано на **рис. 4-8**.

Для усреднения по взаимным ориентациям спинов нейтрона и ядра, следует вспомнить, что проекция спина нейтрона (в единицах  $\hbar$ ) на выделенное направление  $s = 1/2$  и, следовательно, возможны только две ориентации – спин нейтрона параллелен или антипараллелен спину ядра. Из законов квантовой механики следует, что веса этих двух состояний есть  $(S + 1)/(2S + 1)$  и  $S/(2S + 1)$ , где  $S$  – спин ядра, т.е.

$$b_{\text{coh}} = (S + 1)/(2S + 1)b_+ + S/(2S + 1)b_-, \quad (4.43)$$

$$b_{\text{inc}} = |b_+ - b_-| \cdot [S(S + 1)]^{1/2}/(2S + 1), \quad (4.44)$$

где  $b_+$  и  $b_-$  – длины рассеяния в состояниях со спином нейтрона, параллельным и антипараллельным спину ядра.

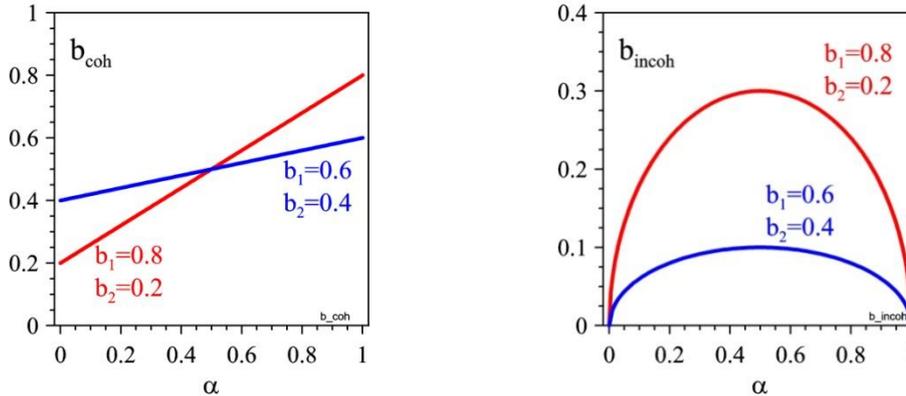


Рис. 4-8. Зависимости  $b_{\text{coh}}$  и  $b_{\text{inc}}$  для смеси из двух изотопов от содержания одного из них. Расчеты проведены для двух наборов длин рассеяния: ( $b_1 = 0.8, b_2 = 0.2$ ) (красные линии) и ( $b_1 = 0.6, b_2 = 0.4$ ) – результаты показаны синими линиями. Результирующая когерентная длина рассеяния – линейная функция содержания изотопа. Некогерентная длина рассеяния максимальна при равном содержании изотопов в смеси.

#### 4.4.2. Когерентное сечение рассеяния нейтронов на поликристалле

Для получения дифференциального сечения рассеяния на поликристалле, т.е. веществе, состоящем из множества маленьких монокристаллов, случайным образом ориентированных в пространстве, формулу (4.36) следует усреднить по ориентациям вектора  $\mathbf{H}$ . Фактически это сводится к усреднению  $\delta$ -функции, т.к. структурный фактор от ориентации кристалла в пространстве не зависит. Эта процедура, подробно изложенная в книгах [4-3] и [4-5], приводит к выражению:

$$d\sigma/d\Omega = \sigma(\mathbf{H}) = (1/4V_c) \cdot \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot (1/H^2) \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \delta(k\sin\theta - \pi\mathbf{H}), \quad (4.45)$$

где  $\sigma(\mathbf{H})$  – дифференциальное сечение рассеяния в единичный интервал волновых векторов,  $j_{hkl}$  – фактор повторяемости кристаллографической плоскости ( $hkl$ ). Аргумент  $\delta$ -функции вместо векторного в (4.36) стал скалярным и приравнивая его нулю можно сразу получить уравнение Вульфа-Брэгга. Фактор  $j_{hkl}$  учитывает то, что несколько кристаллографических плоскостей с разной ориентацией могут иметь одинаковое межплоскостное расстояние и, соответственно, в случае поликристалла давать вклад в интенсивность одного и того же дифракционного пика. Например, для плоскости (110) в кубической решетке  $j_{hkl} = 12$ , т.к. (110), (101), (011) и их комбинации с отрицательными значениями ( $hkl$ ) встречаются 12 раз. Модуль вектора обратной решетки  $\mathbf{H}$  пробегает дискретный ряд значений, определяемый всеми возможными комбинациями индексов Миллера, что символически указано в знаке суммы.

Таким образом, сечение (4.45) определяет дискретный набор дифракционных пиков, положения которых определяются условием Вульфа-Брэгга, а интенсивность – величинами  $j_{hkl}$  и  $|F_{hkl}|^2$ . На самом деле, интенсивность пиков зависит еще и от условий сканирования узлов обратной решетки (см. раздел 6.6), но, безусловно, главные особенности дифракционной картины от поликристалла определяются сечением  $\sigma(\mathbf{H})$ . Характерный пример показан на рис. 4-9, где измеренная дифракционная интенсивность представлена как функция модуля вектора обратной решетки  $\mathbf{H}$ .

Из (4.45) можно получить выражение для полного когерентного сечения рассеяния нейтронов на поликристалле. Для этого дифференциальное сечение, реально только  $\delta$ -функцию, следует проинтегрировать по  $d\Omega$ :

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\mathbf{H}) d\Omega = \int \sigma(\mathbf{H}) \cdot 2\pi \sin 2\theta d2\theta, \quad (4.46)$$

где  $2\theta$  – угол рассеяния. Для интегрирования  $\delta$ -функции со сложным аргументом следует вспомнить, что  $\delta[f(x)] = \delta(x - x_0)/|f'(x_0)|$ , и тогда:

$$\int \delta(k\sin\theta - \pi\mathbf{H}) \cdot 2\pi \sin 2\theta d2\theta = 4\pi \int \sin 2\theta \cdot \delta(\theta - \theta_0) / (k \cos \theta) d\theta = 8\pi \sin \theta_0 / k = 8\pi^2 \mathbf{H} / k^2,$$

т.к.  $\sin\theta_0 = \pi H/k$ . Окончательно для  $\sigma_{\text{tot}}$  получаем (подставляя  $\lambda^2/(4\pi^2)$  вместо  $1/k^2$ ):

$$\sigma_{\text{tot}} = \lambda^2/(2V_c) \cdot \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot (1/H) \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (4.47)$$

где для конкретного значения  $\lambda$  суммирование ведется по всем  $H_{hkl}$ , входящим в сферу ограничения с радиусом  $H = 2/\lambda$ . При  $\lambda > 2/H_{\text{min}}$  в сферу ограничения не попадает ни одного узла обратной решетки, т.е.  $\sigma_{\text{tot}} = 0$ . При постепенном уменьшении  $\lambda$  в сумму в (4.47) начинают дискретно входить члены, соответствующие сначала малым, а затем все большим индексам Миллера. Возникают, так называемые, *брегговские скачки* в полном сечении рассеяния при длинах волн  $\lambda = 2d_{hkl}$ .

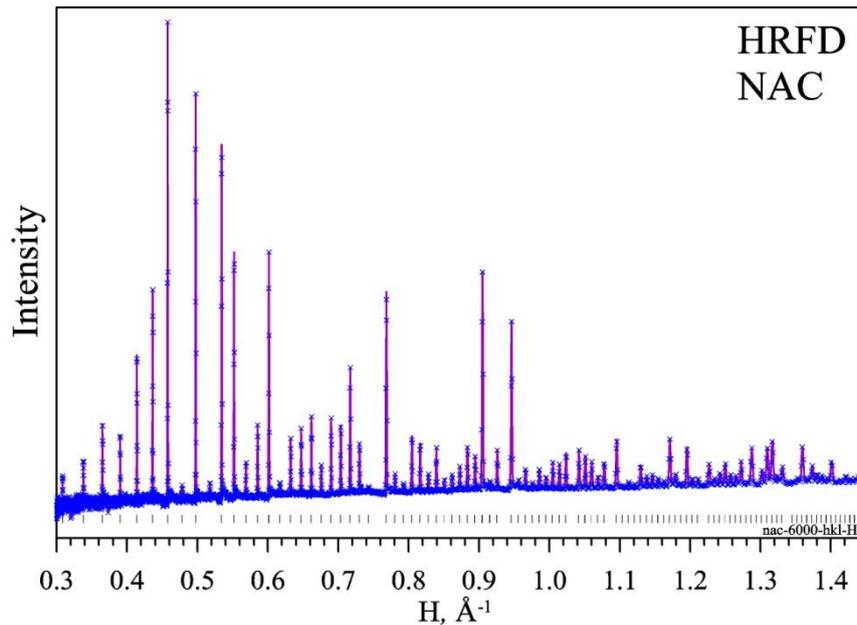


Рис. 4-9. Измеренный на дифрактометре HRFD дифракционный спектр поликристалла  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$  (NAC) как функция длины вектора обратной решетки. Показаны экспериментальные значения интенсивности, через которые проведена линия. Вертикальные штрихи – рассчитанные в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга положения дифракционных пиков.

Это явление используется в поликристаллических нейтронных фильтрах, при пропускании пучка нейтронов сквозь которые с

большой вероятностью проходят только нейтроны с длинами волн  $\lambda > 2/H_{\min}$ , а нейтроны с меньшими  $\lambda$  выбывают из пучка из-за брэгговского рассеяния (рис. 4-10).

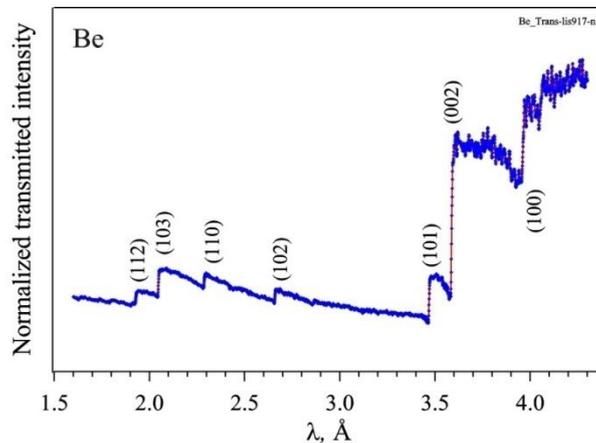


Рис. 4-10. Экспериментальная кривая пропускания нейтронов сквозь слой поликристаллического бериллия (гексагональная решетка с  $a = 2.286 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.584 \text{ \AA}$ ). Удвоенные величины межплоскостных расстояний соответствуют длинам волн брэгговских скачков. При  $\lambda > 4 \text{ \AA}$  пропускание такого фильтра составляет около 80% и только около 10% при  $\lambda < 3.5 \text{ \AA}$ .

#### Литература к Главе 4

1. М.А. Кривоглаз “Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах” Киев, Наукова думка, 1983, с. 43.
2. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников “Основы теории дифракции рентгеновских лучей” М., Изд. МГУ, 1985.
3. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов “Физика нейтронов низких энергий” М., Наука 1965.
4. Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хениг “Структурная нейтронография” М., Атомиздат, 1979.
5. В.Ф. Турчин “Медленные нейтроны” М., Госатомиздат, 1963.

## Глава 5. Нейтронные источники и дифрактометры

Нейтронный спектрометр, на котором изучается дифракция на кристаллах, принято называть *дифрактометром*. Его основными составными частями являются источник нейтронов, системы, формирующие нейтронный пучок на кристалле, детекторы, электроника сбора данных и управления экспериментом. Сюда же можно отнести устройства задающие условия, при которых находится кристалл, – температуру, давление, магнитное поле и т.д. На протяжении всей истории развития нейтронографии одной из наиболее важных задач было совершенствование экспериментальной техники и, прежде всего, наиболее ответственных частей дифрактометров: монохроматоров, нейтронпроводов, коллиматоров, поляризаторов, детекторов. Общий технический прогресс и новые идеи постепенно привели к радикальному улучшению светосилы и разрешающей способности дифрактометров. Например, появление в 1990-е годы фокусирующих монохроматоров и широкоформатных детекторов привело к увеличению их светосилы даже не в десятки, а в сотни раз, что позволило приступить к решению задач, которые были совершенно недоступны ранее. Не менее значительный прогресс наблюдается и в улучшении разрешающей способности дифрактометров.

Изложение вопросов, связанных с устройством конкретных узлов нейтронных дифрактометров, а также фокусировкой нейтронных пучков, их проводкой, способами детектирования рассеянных нейтронов, конструкцией современных детекторов и т.д. можно найти в книгах [5-1, 5-2] и учебном пособии [5-3]. Здесь же рассмотрены только основные, принципиальные моменты, которые необходимо знать при выборе дифрактометра для решения какой-то конкретной задачи.

### 5.1. Современные исследовательские источники нейтронов

Современные исследовательские нейтронные источники можно разделить на два существенно разных типа – *стационарные* и

*импульсные*. К первым относятся многочисленные ядерные реакторы, ко вторым – пока еще немногочисленные источники на основе протонных ускорителей (Spallation Neutron Sources, SNS). И те, и другие в нейтронных лабораториях мира уже давно используются как стандартные источники: реакторы с 1950-х годов, SNS – с середины 1980-х. Исследовательская работа идет и на двух нестандартных источниках SINQ в PSI (Швейцария), который является SNS источником, но непрерывного действия, и ИБР-2 в ОИЯИ (Россия), который является ядерным реактором, но импульсным (см. раздел 5.1.3).

WEB-адреса для большинства действующих исследовательских источников нейтронов можно найти по ссылке [5-4]. В следующих нескольких параграфах коротко дано представление об их устройстве и характеристиках, важных с точки зрения проведения дифракционных экспериментов. Подробное изложение ситуации с исследовательскими источниками нейтронов в мире и в России (в том числе с новым мощным реактором ПИК), анализ Европейской стратегии развития содержатся в обзоре [5-5].

### 5.1.1. Стационарные нейтронные реакторы

Реакция деления происходит самопроизвольно в делящихся веществах, например, в уране ( $^{235}\text{U}$ ) или плутонии ( $^{239}\text{Pu}$ ), с выходом 1÷3 нейтронов на акт деления. Принципы построения исследовательских нейтронных реакторов сформировались в начале 1950-х годов и с тех пор изменились мало. Центральная часть реактора состоит (рис. 5-1) из активной зоны, замедлителя, специализированных “горячих” и “холодных” источников и нейтронных каналов. Делящееся вещество находится в активной зоне внутри так называемых тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), полное его количество составляет около 10 килограммов. Активная зона окружена замедлителем (обычно это вода), выполняющим одновременно функции отражателя, т.е. среды возвращающей замедленные нейтроны в активную зону для поддержания цепной реакции деления. Объем водяного замедлителя может составлять несколько м<sup>3</sup> и в нем при работе реактора на мощности, составляющей

от 10 до 100 МВт, устанавливается высокая плотность свободных нейтронов. Например, на реакторе в Институте Лауэ-Ланжевена (ИЛЛ) в Гренобле, мощностью 58 МВт, поток нейтронов в каналах, выходящих из замедлителя достигает  $1.5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с.

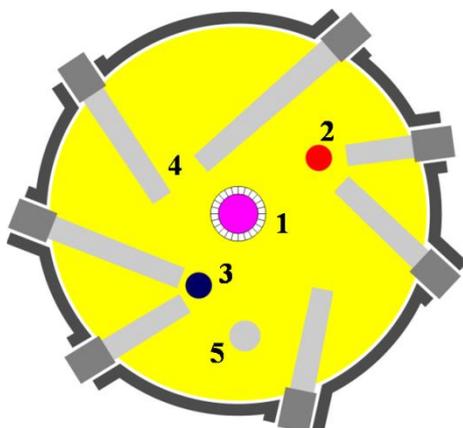


Рис. 5-1. Схема центральной части стационарного исследовательского нейтронного реактора. Обозначены: 1 - активная зона, 2 - горячий источник, 3 - холодный источник. Показаны выходы горизонтальных каналов (4) и один из вертикальных каналов (5).

Как правило, в замедлителе располагаются один или несколько специализированных источников, с другой, чем у замедлителя, температурой. Они служат для смещения равновесного максвелловского спектра в сторону больших или меньших энергий. Рабочая температура горячих источников может составлять около 1000°С, холодные источники, как правило, работают при температурах от 20 до 100 К. Важной особенностью работы мощных реакторов является необходимость дозагрузки активной зоны с периодом 2 – 3 месяца вследствие выгорания ядерного топлива. Экспериментальные установки для исследования рассеяния нейтронов в конденсированных средах (*нейтронные спектрометры*) на современных стационарных реакторах располагаются в двух типах экспериментальных залов: непосредственно вблизи реактора (*реакторный зал*) и в отдельном здании, куда нейтронные пучки выводятся с помощью зеркальных нейтронных волноводов (*нейтронный волноводный зал*). Как правило, в реакторном зале располагаются спектрометры,

использующие тепловые и эпитепловые нейтроны. В нейтронородный зал выводятся нейтроны от теплых и холодных замедлителей.

Стационарные исследовательские нейтронные реакторы наиболее активно строились в 1960-х – 1970-х годах. Начиная с 1990-х годов их количество в мире начало снижаться, т.к. срок службы реактора составляет 30 – 50 лет, а строительство новых мощных ядерных реакторов фактически прекратилось. В настоящее время считается, что стационарные исследовательские ядерные реакторы достигли предела по потоку нейтронов ( $\sim 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с) и дальнейшее их развитие как источников нейтронов для исследований конденсированных сред в основном будет связано с совершенствованием систем формирования пучков с разной средней энергией (холодных, тепловых, горячих), а дальнейшего увеличения светосилы нейтронных спектрометров можно ожидать только за счет совершенствования узлов, связанных с монохроматизацией и проводкой нейтронного пучка до образца и увеличения телесного угла при детектировании рассеянных нейтронов.

### **5.1.2. Нейтронные источники на протонных ускорителях**

Еще в 1968 г. Р. Браггером было указано [5-6], что нейтронографические эксперименты с большей, чем на стационарных реакторах эффективностью, могут вестись на мощных импульсных источниках нейтронов, которые и следует строить вместо реакторов. Практика показала, что он оказался прав лишь частично – исследовательские стационарные реакторы продолжают до сих пор достаточно широко и успешно использоваться, но, действительно, число импульсных источников растет, а исследования на них приобретают все больший вес.

Наиболее эффективно нейтроны образуются при соударении протона с энергией  $\sim 1$  ГэВ с мишенью из тяжелого металла (вольфрам, тантал, ртуть). При этом происходит “испарительная” реакция с вылетом до 30 нейтронов. Соответствующим англоязычным термином является *spallation reaction* и нейтронные источники на основе протонных ускорителей с мишенью принято называть Spallation Neutron Sources (SNS). Первый такой источник был создан в

начале 1980-х годов в Аргонской национальной лаборатории (ANL) в США. В настоящее время в мире работают 4 SNS: 2 в США (SNS, Oak Ridge и LANSCE, Los Alamos), в Великобритании (ISIS, RAL) и в Японии (J-PARC, Tokai). SNS в Ок-Ридже и J-PARC являются источниками нового поколения со средней мощностью около 1 МВт. В 2009 году было принято решение о строительстве в Швеции нового общеевропейского импульсного источника ESS (European Spallation Source). Ожидается, что его средняя мощность составит 5 МВт.

Схему устройства, например, источника ISIS можно в подробностях посмотреть на сайте RAL (Rutherford Appleton Laboratory). Процесс получения нейтронов начинается с инжектора, в котором образуются отрицательные ионы водорода  $H^-$ . Ионы ускоряются в линейном ускорителе до энергии 70 МэВ, после чего они конвертируются в протоны и впрыскиваются в основной ускоритель (синхротрон). В синхротроне (его называют группирователем) протонный пучок формируется в виде импульсов, шириной около 0.1 мкс, следующих с частотой 50 Гц. Энергия протонов, попадающих далее на мишень из вольфрама, составляет 800 МэВ. Мишень окружена четырьмя замедлителями, два из которых – вода при комнатной температуре, третий – жидкий метан при 100 К, четвертый – жидкий водород при 20 К. В процессе замедления из исходного узкого импульса быстрых нейтронов образуется значительно более широкий импульс медленных нейтронов. Его ширина зависит от длины волны и составляет в среднем 20 – 40 микросекунд. Через каналы в биологической защите образовавшиеся нейтроны выводятся на спектрометры.

Схема расположения спектрометров на SNS несколько другая, чем на реакторах. Вблизи источника устанавливаются спектрометры, не требующие очень высокого разрешения. Для них пролетное расстояние  $L$  обычно составляет от 10 м до 30 м. Наоборот, вдали от источника, иногда в отдельных экспериментальных павильонах, располагаются спектрометры, для которых вклад от ширины импульса в функцию разрешения должен быть минимизирован. Для этого типа спектрометров  $L$  может составлять 100 и более метров.

### 5.1.3. Другие типы современных исследовательских источников нейтронов

Начиная с 1960-х годов в нескольких нейтронных лабораториях мира для получения импульсных нейтронных пучков были задействованы электронные ускорители. Электроны из них с энергией до нескольких сотен МэВ направлялись на мишень из тяжелого металла (Pb, W) или из делящегося материала (*бустеры* с “размножающей” мишенью). При малых частотах импульсов электронов (5 – 50 Гц) на источниках такого типа успешно велись нейтронографические эксперименты в Харуэлле (Великобритания) и в Дубне (Россия). Но получаемые на них потоки нейтронов были невелики, конкуренцию со стационарными реакторами и появившимися SNS они не выдерживали и в настоящее время этот тип источников используется только для экспериментов в области ядерной физики.

*Реактор ИБР-2.* Уникальным типом нейтронного источника является импульсный быстрый реактор ИБР-2, действующий в ОИЯИ (Дубна, Россия). В нем сочетаются высокая мощность ядерного реактора и импульсный характер пучка нейтронов, присущий SNS. Импульсные реакторы в ОИЯИ начали действовать с 1960 г., когда был введен в строй ИБР-1, средняя мощность которого составляла всего 1 кВт. В его последующих модификациях мощность была доведена до 15 кВт (1969 г.), что долгое время оставалось рекордным значением для импульсных источников нейтронов. Наконец, в 1984 г. на номинальные параметры – частота 5 Гц, средняя мощность 2 МВт – был выведен ИБР-2. В 2006 – 2010 гг. на реакторе ИБР-2 была проведена радикальная модернизация всех основных узлов, включая активную зону, и в настоящее время предполагается, что ИБР-2 будет работать до примерно 2035 года.

Принцип получения на ИБР-2 нейтронных импульсов проиллюстрирован на **рис. 5-2**. Активная зона ИБР-2 формируется из ТВЭЛов, содержащих  $\text{PuO}_2$ , общей массой около 90 кг. В непосредственной близости с активной зоной расположен механический модулятор реактивности реактора (подвижный отражатель), в состав которого входят два ротора, вращающихся с

разной скоростью. Условия работы реактора подобраны таким образом, что в то время, когда роторы далеко от активной зоны, реактор находится в подкритическом состоянии, и нейтроны в активной зоне образуются только за счет самопроизвольного распада плутония. При прохождении обоих роторов рядом с активной зоной создаются условия для возникновения цепной реакции вследствие рассеяния (отражения) нейтронов от роторов обратно в активную зону, и в это время формируется мощный нейтронный импульс.

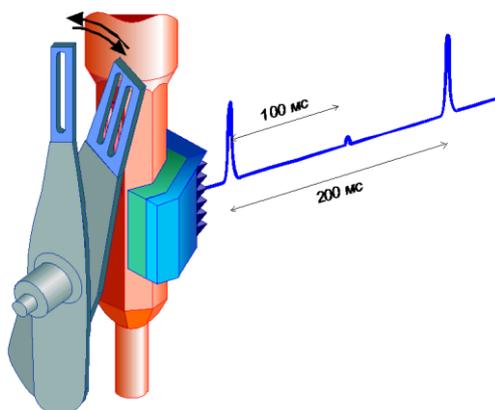


Рис. 5-2. Схема образования нейтронных импульсов на реакторе ИБР-2. Рядом с активной зоной вращаются лопасти подвижного отражателя, навстречу друг другу с частотой 5 Гц (вспомогательный ротор) и 10 Гц (основной ротор). Когда роторы встречаются около активной зоны (5 раз в секунду, т.е. с периодом 200 мс), возникает мощный нейтронный импульс. Через 100 мс после основного импульса возникает дополнительный импульс (сателлит), что связано с прохождением основного ротора возле зоны.

Ширина импульса в основном зависит от скорости прохождения роторов вблизи зоны. В последней версии подвижного отражателя роторы вращаются в противоположных направлениях, скорость вращения дополнительного ротора, задающего частоту импульсов, составляет 300 об/мин, скорость основного ротора, вращение которого определяет время импульса, составляет 600 об/мин. При этом длительность импульса быстрых нейтронов (полная ширина на половине высоты) около 250 мкс. Активная зона окружена замедлителями, после которых импульс уширяется до  $\approx 350$  мкс.

При работе ИБР-2 на средней мощности 2 МВт, на частоте 5 Гц, полный поток медленных нейтронов с поверхности замедлителя

составляет около  $10^{13}$  н/см<sup>2</sup>/с. Нетрудно подсчитать, что импульсная мощность при этом составляет около 1 ГВт и, соответственно, импульсный поток близок к  $5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с. В настоящее время эти величины являются рекордными как для стационарных реакторов, так и для импульсных нейтронных источников периодического действия.

***SNS источник непрерывного действия SINQ.*** Идея этого источника в некотором смысле противоположна идее импульсного реактора ИБР-2 – для получения нейтронов используется spallation реакция, типичная для импульсных источников, но поток нейтронов является стационарным. Это достигается применением стандартных для SNS узлов – протонного ускорителя на энергию 580 МэВ и мишени из тяжелого металла (свинец, ртуть). Но в отличие от источников типа ISIS частота протонных импульсов на мишени SINQ составляет около 50 МГц, что делает нейтронный поток практически постоянным во времени. Мишень окружена тяжеловодным замедлителем, в котором начинаются несколько горизонтальных нейтронных каналов. Внутри замедлителя расположен холодный источник с  $T = 25$  К. Эта конфигурация фактически копирует центральную часть стационарного реактора, но место активной зоны занимает мишень. Соответственно нейтронные спектрометры располагаются как вблизи источника, так и в нейтроноводном зале. По потоку нейтронов в каналах SINQ эквивалентен стационарному реактору с мощностью около 20 МВт.

## **5.2. Дифрактометры на разных типах нейтронных источников**

Итак, с точки зрения организации эксперимента по рассеянию нейтронов современные нейтронные источники можно разделить на два принципиально разных типа – *стационарные и импульсные*. К первым относятся ядерные реакторы и SINQ, ко вторым – SNS источники и ИБР-2.

Для дифракционного эксперимента, каких либо принципиальных различий между существующими стационарными источниками нет. Их важными для планирования эксперимента характеристиками являются возможный нейтронный поток и наличие

различных типов замедлителей. Принято выделять группу высокопоточных источников, к которой, как правило, относятся реакторы с тепловой мощностью выше 20 МВт. Остальные (в том числе SINQ) называют среднепоточными источниками.

Что касается импульсных источников, то в настоящее время выделяют источники с *коротким* (ориентировочно с  $\Delta t_0 < 50$  мкс) и с *длинным импульсом* (с  $\Delta t_0 > 300$  мкс). Необходимость такого разделения связана с тем, что ширина импульса источника во многих случаях оказывает решающее влияние на разрешающую способность дифрактометра и соответственно на возможность проведения тех или иных экспериментов. Более того, специально для источников с длинным импульсом разработана специфическая версия метода времени пролета, основанная на корреляционном способе анализа информации (подробнее см., раздел 5.2.3).

К первому типу (их называют *SPS – short pulse source*) относятся перечисленные в разделе 5.1.2 SNS. Пока единственным действующим источником с длинным импульсом (*LPS – long pulse source*) является реактор ИБР-2, но уже началось создание ESS, ширина импульса которого составит около 2800 мкс. Расчеты показали, что мощные, но широкие ( $\Delta t_0 \approx 3000$  мкс), импульсы нейтронов от мишени можно получить, если ускорение протонов до необходимой энергии осуществлять только в линейном ускорителе (без ускорителя-группирователя). Оказалось, что экономически это намного более выгодный вариант, чем использование группирователя, а формирование нейтронных импульсов с необходимой для экспериментов шириной можно реализовать с помощью механических прерывателей. Именно таким является устройство ESS.

### **5.2.1. Дифрактометр на стационарном источнике нейтронов**

Нейтронные дифрактометры на стационарных источниках фактически копируют схему рентгеновского дифрактометра. Из максвелловского распределения нейтронов по длине волны с помощью кристаллического монохроматора выделяется узкая линия с  $\Delta\lambda/\lambda \approx (2 \div 10) \cdot 10^{-3}$ , развертка дифракционного спектра ведется по

углу рассеяния. Дифрактометры такого типа называют  $\lambda_0$ -дифрактометрами или *двухосными*, подразумевая возможность независимого вращения монохроматора и детектора вокруг вертикальных осей (рис. 5-3).

Основным отличием нейтронных и рентгеновских  $\lambda_0$ -дифрактометров являются их существенно разные габариты, что напрямую связано с большими размерами активной зоны ядерных реакторов. Конструкция основных узлов нейтронных и рентгеновских дифрактометров (коллиматоров, монохроматора, фильтра гармоник, детектора и т.д.) не имеют принципиальных отличий и различаются, в основном, габаритами и материалом.

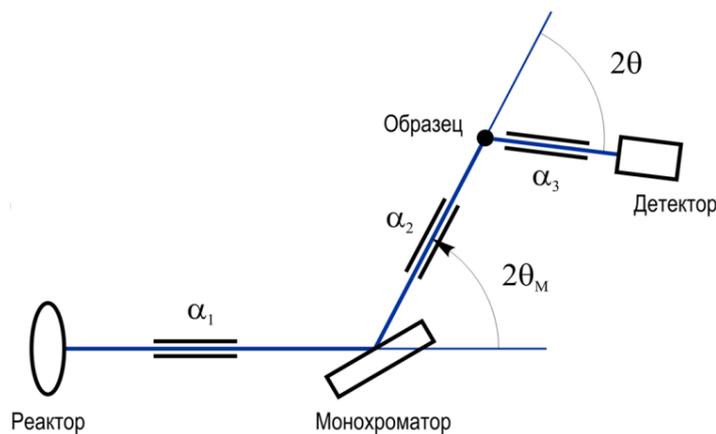


Рис. 5-3. Стандартная геометрия  $\lambda_0$ -дифрактометра для поликристаллов: коллиматор с параметром  $\alpha_1$  (угол расходимости) перед монохроматором, монохроматор с углом Брэгга  $\theta_M$ , коллиматор с параметром  $\alpha_2$  перед образцом, коллиматор с параметром  $\alpha_3$  перед детектором, регистрирующим рассеянные нейтроны в зависимости от угла рассеяния  $2\theta$ .

Отличительными особенностями современных нейтронных  $\lambda_0$ -дифрактометров является возможность выбора конкретной конфигурации (тип монохроматора, длина волны, условия коллимации и т.д.), определяющей параметры эксперимента (поток нейтронов на образце, разрешающую способность, интервал межплоскостных расстояний и т.д.), и использование одно- (1D) или двухкоординатных (2D) позиционно-чувствительных детекторов (ПЧД). Например, на дифрактометре D20 [5-7], действующем на

реакторе в ИЛЛ, нейтроны проходят блок коллиматоров с расходимостью от  $10'$  до  $27'$ , а в качестве монохроматора можно выбрать кристаллы Cu, ориентированный пиролитический графит или Ge. Выбор кристалла и угла отражения (от  $26^\circ$  до  $120^\circ$ ) определяют длину волны (она может изменяться от  $0.82 \text{ \AA}$  до  $2.41 \text{ \AA}$ ), поток нейтронов на образце и разрешающую способность. Конкретный выбор параметров позволяет работать в режимах высокой светосилы или высокого разрешения.

### 5.2.2. Дифрактометр на импульсном источнике нейтронов

На импульсных источниках нейтронов для измерения дифракционного спектра на образец направляется пучок нейтронов со сплошным (*полихроматическим* или “*белым*”) спектром, а длина волны нейтрона определяется с помощью метода времени пролета. Степень монохроматизации в этом случае зависит от ширины импульса источника и пролетного расстояния и составляет  $(5 \div 100) \cdot 10^{-4}$ . Установки этого типа принято называть дифрактометрами по времени пролета или *ТОФ-дифрактометрами* (от английского *time-of-flight*). В принципе, эту схему можно реализовать и на стационарном источнике нейтронов, используя механический прерыватель нейтронного пучка для образования нейтронных импульсов.

Общее устройство ТОФ-дифрактометра стандартно для нейтронных спектрометров, действующих по методу времени пролета (**рис. 5-4**): нейтроны от импульсного источника после замедления до тепловых энергий пролетают первичную базу, рассеиваются на образце и под некоторым фиксированным направлением регистрируются детектором. Устройство анализа записывает спектр с разверткой по времени пролета нейтронов от замедлителя до детектора. Спектры от последовательных импульсов источника суммируются для накопления необходимой статистики.

Наиболее важным следствием перехода к непрерывному спектру и применения метода времени пролета для развертки дифракционной картины является многократное увеличение коэффициента использования нейтронов от источника, что в основном

связано с отсутствием предварительной монохроматизации. В результате, несмотря на то, что средний по времени поток нейтронов на существующих импульсных источниках значительно меньше, чем на стационарных -  $\Phi \approx 1 \cdot 10^{13}$  для ИБР-2 (ОИЯИ) и  $\Phi \approx 1.5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с для HFR (ILL, Гренобль) - скорость накопления дифракционных данных оказывается сравнимой, а для некоторых специальных типов экспериментов она может быть существенно выше на ТОФ-дифрактометре.

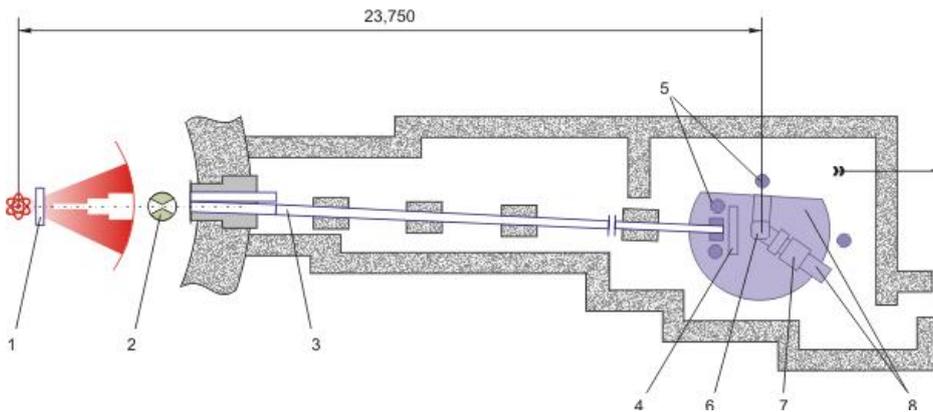


Рис. 5-4. Схема ТОФ-дифрактометра DN-2 в ЛНФ ОИЯИ. Цифрами обозначены: 1 – замедлитель, 2 – прерыватель для уменьшения фона между импульсами источника, 3 – зеркальный изогнутый нейтронотвод, 4, 5, 7 – детекторы разного типа, 6 – стол с образцом, 8 – платформа с поворотным устройством для смены положения детектора. Пролетное расстояние от реактора до образца составляет 23.75 м.

Диапазон используемых на ТОФ-дифрактометре длин волн, как правило, очень широк. Обычно это 0.5 – 8 Å, хотя реально могут быть использованы как очень малые, до 0.2 Å, так и очень большие, вплоть до 20 Å, длины волн. Это позволяет с помощью даже небольшого числа детекторов перекрыть широкий диапазон по межплоскостным расстояниям. Действительно, всего два детектора, поставленные на углах рассеяния 20° и 160°, при работе в диапазоне  $0.5 \leq \lambda \leq 8$  Å в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга дают возможность наблюдать интервал  $d_{hkl}$  от 0.25 до 23 Å.

В обратном пространстве кристалла расположение узлов обратной решетки строго периодически по всем трем измерениям. Положения дифракционных пиков в пространстве экспериментальных координат зависит от конкретной постановки эксперимента. При использовании

метода времени пролета для измерения нейтронограммы в зависимости от длины волны положение пиков на шкале времени будет определяться условием  $t = C \cdot L \cdot 2d \sin\theta$ , где  $C = m/h$ ,  $m = (1674.954 \pm 0.002) \cdot 10^{-27}$  г – масса нейтрона,  $h = (6.62618 \pm 0.00004) \cdot 10^{-27}$  эрг·см – постоянная Планка,  $L$  – полное пролетное расстояние от источника нейтронов до детектора. Эту формулу легко получить из формулы Вульфа-Брэгга, вспомнив, что  $\lambda = 2\pi/k$ ,  $k = 2\pi m v/h$ ,  $v = L/t$ ,  $v$  – скорость нейтрона. Величина  $m/h$  является мировой константой и, если время измерять в мкс, расстояние в м, а  $d$  в Å, то

$$t = 505.557 \cdot L d \sin\theta. \quad (5.1)$$

Важными особенностями ТОФ-дифрактометра являются слабая зависимость разрешающей способности от  $d_{hkl}$  (подробнее в разделе 6.5) и возможность вести измерения в фиксированной геометрии. Наиболее существенным недостатком ТОФ-дифрактометра является, как правило, меньшая, чем при применении монохроматического пучка, прецизионность получаемых данных. Это связано с необходимостью введения сильно зависящих от длины волны поправок при переводе измеренных интенсивностей дифракционных пиков в структурные факторы. Наиболее неприятная из них – эффективный спектр нейтронов, учет которого в основном и определяет точность экспериментальных значений структурных факторов кристалла.

### 5.2.3. Корреляционная техника для анализа дифракции нейтронов

На источниках нейтронов с широким импульсом (реактор ИБР-2 в Дубне и проектируемые новые источники на протонных ускорителях типа LPS) импульс быстрых нейтронов слишком широк для того, чтобы иметь разрешение лучше, чем  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ , поскольку необходимое пролетное расстояние становится слишком большим. Есть два пути получения высокого разрешения на источниках с широким импульсом – сокращение импульса до приемлемой ширины

с помощью быстрого прерывателя и использование методов *корреляционного анализа*.

Первый случай мало чем отличается от применения прерывателя на стационарном источнике для образования импульсного пучка и использования далее метода времени пролета. Для получения узкого импульса приходится использовать быстрый прерыватель со скоростью вращения диска до 20,000 об/мин. Интервал между последовательными импульсами получается слишком коротким, и для его расширения несколько импульсов убираются с помощью дополнительных прерывателей. В целом, образуется довольно сложная конструкция, включающая несколько синхронизированных друг с другом прерывателей, специальные нейтронотводы для формирования узкого пучка нейтронов и специальные схемы накопления данных, связанные с мультиплексированием по частоте повторения или по рабочим интервалам длин волн [5-8].

Методы корреляционного анализа в нейтронной дифрактометрии появились в середине 1960-х годов, когда было показано, что с их помощью можно добиться существенного улучшения разрешения при сохранении светосилы на высоком уровне. До практической реализации были доведены два корреляционных метода. В одном из них для модуляции интенсивности нейтронного пучка используется многощелевой диск со случайным расположением и нерегулярной шириной щелей (статистический прерыватель), а в другом – многощелевой диск с регулярным расположением и одинаковой шириной щелей (фурье-прерыватель) (рис. 5-5). Большое количество щелей в этих двух типах прерывателей позволяет, с одной стороны, резко увеличить их пропускание. Например, пропускание фурье-прерывателя составляет 25% вместо 1% (или даже меньше) для однощелевого прерывателя. С другой стороны, большое количество щелей и, соответственно, сильное перекрытие спектров от соседних импульсов, требует специфических – корреляционных – методов их анализа.

Для любого типа быстрого прерывателя зависимость интенсивности нейтронов, рассеянных на кристалле и попавших в

детектор, от времени,  $t$ , и частоты вращения прерывателя,  $\omega$ , можно выразить формулой:

$$I(\omega, t) \sim \int \sigma(\tau) \cdot T[(\tau - t), \omega] d\tau, \quad (5.2)$$

где  $\sigma(t)$  – упругое сечение рассеяния нейтронов кристаллом,  $t$  – время пролета между прерывателем и детектором, которое легко связать с энергией нейтрона, переданным импульсом или межплоскостным расстоянием,  $T(t, \omega)$  – пропускание прерывателя при частоте вращения  $\omega$ . Функция пропускания определяется конструкцией прерывателя и задачей является подбор такой  $T(t, \omega)$ , чтобы можно было определить сечение рассеяния  $\sigma(t)$ , которое для кристаллов представляет собой набор узких брэгговских пиков, что позволяет сравнительно легко отделять их от фоновой подложки.

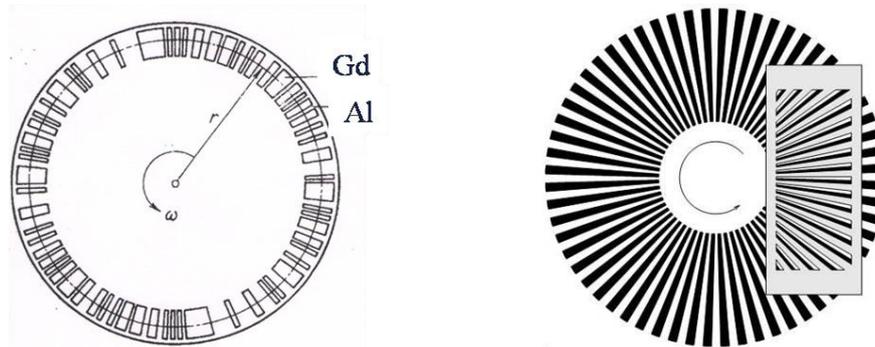


Рис. 5-5. Схематическое изображение дисков статистического (слева) и фурье (справа) прерывателей. Диск изготавливается из прозрачного для нейтронов материала (Al-сплава), непрозрачные промежутки заполняются материалом, сильно поглощающим тепловые нейтроны (Gd или Cd). На диске статистического прерывателя расположение и ширина прозрачных промежутков выбираются случайным образом. На диске (“роторе”) фурье-прерывателя их ширина одинакова, а расположение эквидистантно. В случае фурье-прерывателя используется неподвижный “статор” с такой же, как на роторе конфигурацией щелей, что дает возможность использовать пучки большой площади.

Для однощелевого прерывателя, вращающегося на большой фиксированной частоте,  $T(t, \omega) \sim \delta(t)$  и из (5.2) следует, что  $I(t) \sim \sigma(t)$ . Т.е. реализуется обычный метод времени пролета и единственная

проблема, которую надо решить, - перекрытие спектров от соседних импульсов.

Для статистического прерывателя (который также вращается на большой и фиксированной частоте) в качестве  $T(t, \omega)$  подбирается случайная функция, такая, что  $\int T(t - t') \cdot T(t' - \tau) dt' \sim \delta(t - \tau)$ , т.е. автокорреляционная функция должна быть максимально острой. В этом случае свертка  $I(\omega, t)$  с  $T(t, \omega)$  позволяет определить  $\sigma(t)$ . Поскольку  $T(t, \omega)$  не может быть истинно случайной (хотя бы потому, что она повторяется с периодом вращения), то этот метод принято называть псевдослучайным.

Наконец, фурье-прерыватель имеет периодическую (пилообразную) функцию пропускания, которую в первом приближении можно считать синусоидой. Соответственно, при фиксированной частоте вращения прерывателя интенсивность рассеянных нейтронов представляет собой фурье-гармонику сечения рассеяния, а именно,  $I(\omega) \sim \int \sigma(\tau) \cdot \sin(\omega\tau) d\tau$ . Измеряя  $I(\omega)$  в широком диапазоне частот, можно восстановить фурье-образ, т.е. получить сечение рассеяния  $\sigma(t)$ .

На практике рассмотренные выражения для  $T(t, \omega)$  являются в значительной степени приближенными и определение точной зависимости  $\sigma(t)$  сталкивается с различного рода ограничениями. Для однощелевого прерывателя это, прежде всего, конечная ширина функции пропускания, напрямую влияющая на разрешающую способность и светосилу дифрактометра. Среди проблем использования статистического прерывателя одна из главных заключается в ограничении на величину сечения первичного нейтронного пучка, что приводит к необходимости работы с малыми по объему образцами. Функция пропускания фурье-прерывателя не может быть чисто синусоидальной, хотя бы потому, что модуляция интенсивности возможна только в пределах от нуля до единицы.

Подробное описание принципов работы со статистическим прерывателем и примеры его использования приведены в книге [5-9]. Реальные эксперименты ведутся, например, на спектрометре POLDI (Pulse-OverLap Difractometer) [5-10] на источнике SINQ (PSI), который в основном предназначен для исследований внутренних напряжений в материалах с простой структурой (металлах). Для

увеличения светосилы на POLDI применяется оригинальный метод измерений спектров с большим линейным ПЧД. Прерыватель на POLDI представляет собой быстро вращающийся диск (максимальная частота до 17000 об/мин), с 32 узкими щелями. При пролетном расстоянии около 14 м между прерывателем и детектором и ширине импульса 8  $\mu\text{s}$  (при 15000 об/мин) временной вклад в функцию разрешения составляет  $\sim 8.6 \cdot 10^{-4}$ , что вполне достаточно для регистрации малых сдвигов дифракционных пиков под влиянием внутренних напряжений.

### 5.2.3.1. Фурье-дифрактометр высокого разрешения

Фурье-прерывателем называется устройство, состоящее из вращающегося ротора и неподвижного статора (**рис. 5-5**), содержащих узкие, эквидистантно расположенные прозрачные (щели) и непрозрачные для медленных нейтронов промежутки. Если ротор вращается на какой-то постоянной скорости, то функция пропускания фурье-прерывателя представляет собой пилообразную кривую с периодом  $T \sim 1/\omega$ , где  $\omega$  - угловая частота вращения. Нетрудно видеть, что пилообразная функция похожа на  $f_c(t) \approx 1 + \sin(\omega t)$  и, следовательно, измеряемая интенсивность является суммой двух компонент – некоторой константы  $B \sim \int \sigma(\tau) d\tau$  и фурье-гармоники  $\Sigma_{\omega} \sim \int \sin(\omega \tau) \sigma(\tau) d\tau$ , где  $\sigma$  – когерентное сечение рассеяния. Измерение интенсивностей  $I(t, \omega)$  в широком интервале частот вращения прерывателя позволяет определить достаточное для выполнения обратного фурье-преобразования число фурье-гармоник и вычислить сечение  $\sigma(t)$ , а затем и структурные факторы кристалла. Из этих рассуждений ясно, почему используются термины фурье-прерыватель и фурье-дифрактометрия, хотя реально применяемые для модуляции интенсивности первичного пучка функции заметно отличаются от синусоидальных. Наиболее существенным следствием отличия реальной (пилообразной)  $f_c(t)$  от  $\sin(\omega t)$  является наличие постоянной составляющей, приводящей к появлению константы  $B$ . Эта константа заведомо положительна, т.к. модуляция интенсивности возможна только в пределах от 0 до  $I_{\max}$ , и фактически представляет собой

неустранимую фоновую интенсивность, которую принято называть *корреляционным фоном*.

Техническая проблема реализации метода была решена в работах финских физиков, выполненных в 1970-х годах, в которых была предложена схема регистрации, получившая название *обратного метода времени пролета* (RTOF – reverse time-of-flight) [5-11]. Идея RTOF-метода иллюстрируется на **рис. 5-6**, где диаграмма событий изображена в координатах время – расстояние. Событие в детекторе регистрируется в момент времени  $t = 0$  после чего проводится анализ возможных вариантов реализации этого события. Анализ основан на предположении, что рассеяние упругое, т.е. все пути  $z(t)$  нейтрона от источника (при  $z = -L_M$ ) через прерыватель (при  $z = -L_C$ ) до детектора (при  $z = 0$ ) – прямые линии, которые проходят через “открытые” состояния источника и прерывателя. Возможность анализа обеспечивается формированием опорных сигналов, совпадающих с моментами “открытого” состояния источника нейтронов и прерывателя. Накопление событий в памяти анализатора происходит при непрерывно меняющейся по определенному закону скорости прерывателя. За время прохождения прерывателем интервала частот от 0 до  $\nu_{max}$  во всех ячейках памяти, соответствующих “открытому” состоянию источника нейтронов будет накоплена некоторая статистически флуктуирующая интенсивность (“корреляционный фон”). Кроме того, в ячейках, которые соответствуют положениям дифракционных пиков на шкале времен пролета, будет накоплена дополнительная интенсивность, т.к. в них единица добавляется независимо от скорости прерывателя.

Подробное и строгое математическое описание этого процесса для импульсного источника дано, например, в работе [5-12], где показано, что в случае непрерывного изменения частоты вращения фурье-прерывателя от 0 до некоторой максимальной частоты  $\nu_{max}$  измеряемая детектором интенсивность упруго рассеянных на кристаллическом образце нейтронов как функция времени пролета  $t$  может быть представлена в виде:

$$I(t) \sim \pm \int R_s(t - \tau)R_c(t - \tau)\sigma(\tau)d\tau + c \int R_s(t - \tau)\sigma(\tau)d\tau + B(t), \quad (5.3)$$



$\sigma(t)$  будет преобразовано в функцию  $R_c(t)$ , ширина которой на половине высоты составит  $W_c = \Delta t_0 \approx 7$  мкс.

Т.к. ширина распределения  $R_c(t)$  заметно меньше ширины  $R_s(t)$ ,  $W_c \ll W_s$ , то первое слагаемое в выражении (5.3) представляет собой узкие дифракционные пики с шириной близкой к  $W_c$  (в случае совершенного кристалла  $\sigma(t)$  состоит из суммы  $\delta$ -образных брэгговских пиков). Второе слагаемое в (5.3), которое может быть названо “корреляционным фоном”, – те же самые брэгговские пики, но их ширина близка к  $W_s$ , т.е. суммарная картина представляет собой фоновую подложку с широкими пиками, на вершине которых расположены узкие пики.

Эту картину можно упростить, накапливая дифракционные данные в две независимые памяти со сдвигом фазы *pick-up* сигнала от фурье-прерывателя на  $\pi$ . Формально эта операция соответствует управлению знаком (плюс или минус) перед первым слагаемым в (5.3). Накапливая параллельно функции  $I(t)_+$  и  $I(t)_-$  и находя затем разность  $[I(t)_+ - I(t)_-]$ , можно получить дифракционный спектр высокого разрешения без присутствия широких максимумов от источника. При этом сумма  $[I(t)_+ + I(t)_-]$  дает с хорошей точностью дисперсию отсчетов в спектре высокого разрешения.

При работе на стационарном источнике нейтронов структура выражения (5.3) остается такой же, но  $R_s(t)$  следует заменить константой. В этом случае первое слагаемое по-прежнему есть совокупность узких дифракционных пиков, второе слагаемое (корреляционный фон) становится константой, величина которой пропорциональна полной интенсивности нейтронов, рассеянных на кристалле. В результате отношение эффекта (интенсивности пиков высокого разрешения) к фону существенно лучше на фурье-дифрактометре, действующем на импульсном источнике нейтронов, особенно при малых и больших длинах волн, т.е. вдали от максимума максвелловского распределения нейтронов по  $\lambda$ .

Первый в мире фурье-дифрактометр HRFD (High-Resolution-Fourier-Diffractometer) на импульсном источнике нейтронов создавался в начале 1990-х годов коллаборацией ОИЯИ (Дубна), ПИЯФ (Гатчина) и VTT (Espoo, Finland) на реакторе ИБР-2 в Дубне и

начал стационарно действовать с 1994 года [5-13]. Размещение его основных узлов показано на **рис. 5-7**.

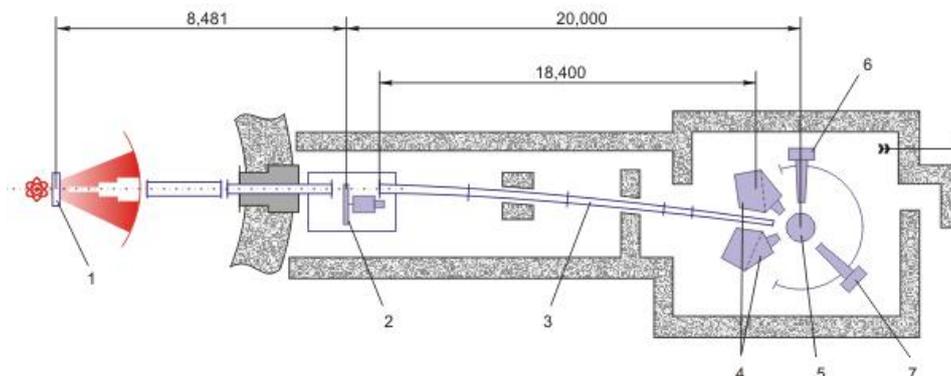


Рис. 5-7. Конфигурация HRFD на реакторе ИБР-2: 1 – водяной замедлитель, 2 – фурье-прерыватель, 3 – изогнутый зеркальный нейтронпровод, 4 – детекторы обратного рассеяния ( $2\theta = \pm 152^\circ$ ), 5 – место образца, 6 – детектор при  $2\theta = 90^\circ$ , 7 – позиционно-чувствительный детектор при  $2\theta = 30^\circ$ . Расстояния приведены в мм.

Эффект достигнутого на нем разрешения иллюстрируется на **рис. 5-8**, где сравниваются два дифракционных спектра, измеренные с включенным и выключенным корреляционным анализом. Улучшение разрешающей способности в  $\sim 10$  раз позволяет резко улучшить качество дифракционных данных.

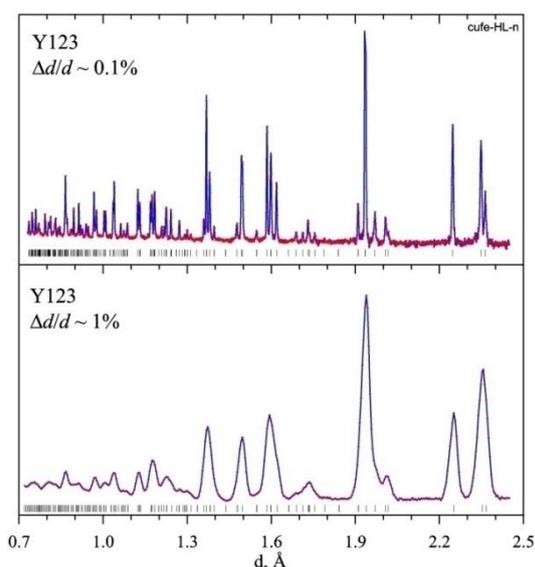


Рис. 5-8. Сравнение дифракционных спектров порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ , измеренных на HRFD в обычном TOF-режиме (внизу, разрешение  $\sim 1\%$ ) и RTOF-режиме с фурье-прерывателем (вверху, разрешение  $\sim 0.1\%$ ).

Несколько позже на ИБР-2 был создан еще один фурье-дифрактометр FSD, в основном предназначенный для анализа внутренних напряжений в объемных кристаллических материалах. Подробное изложение основ фурье-метода применительно к анализу дифракции нейтронов содержится в монографии [5-14], а опыт эксплуатации фурье-дифрактометров HRFD и FSD обобщен в работе [5-15].

Одно из основных достоинств фурье-метода – возможность получения высокого разрешения при сравнительно коротком пролетном расстоянии. Так, на HRFD в Дубне пролетное расстояние между прерывателем и местом образца составляет всего 20 м, но разрешение по межплоскостному расстоянию такое же, как на установке HRPD (ISIS), пролетное расстояние для которой составляет около 100 м (рис. 5-9). Как результат, резко сокращаются расходы на проводку пучка нейтронов и уменьшаются потери интенсивности.

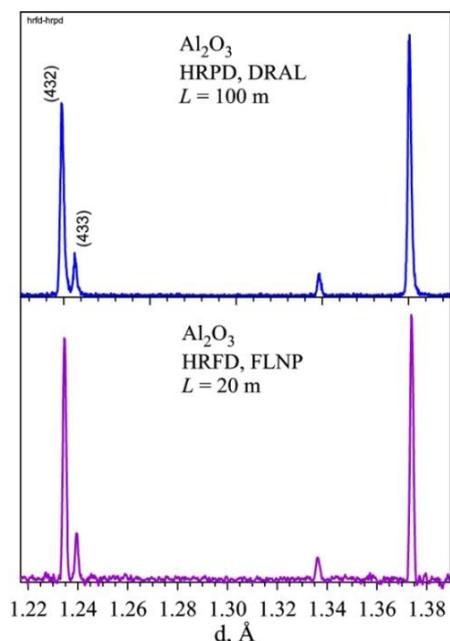


Рис. 5-9. Небольшой участок дифракционных спектров стандартного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , измеренных на дифрактометрах HRFD (ОИЯИ) и HRPD (ISIS). Дублет (432)/(433) (или (1,0,10)/(1,1,9) в гексагональной установке) является одним из тестовых для проверки разрешения нейтронных дифрактометров. Пролетное расстояние для HRPD составляет около 100 м, для HRFD – 20 м, но их разрешающая способность практически одинакова.

### 5.3. Специализация нейтронных дифрактометров

Появление импульсных источников нейтронов как альтернативы стационарным ядерным реакторам породило многочисленные попытки их сравнения (см., например, [5-16]) с точки зрения эффективности проведения тех или иных типов экспериментов. Можно сказать, что в целом предсказание Р. Браггера оправдывается, т.е. по многим показателям мощные импульсные источники оказываются предпочтительными и хотя их число пока невелико, именно с их развитием связывается будущее нейтронографии. Немаловажным фактором в аргументации является существенно меньшая радиационная опасность SNS источников, в них нет больших количеств делящихся веществ, и опасность представляет только радиационный фон.

Если все же рассматривать только научные аргументы, то стационарные и импульсные источники следует в большей степени рассматривать как *взаимодополняющие, чем альтернативные*. Принципиально разная постановка эксперимента приводит к тому, что исследование одного и того же объекта на  $\lambda_0$ - и TOF-спектрометрах с близкими основными параметрами (светосила, разрешение) дает несколько различную информацию. Основными причинами различий являются, как правило, разный интервал по переданному импульсу, различное соотношение эффекта и фона в разных участках спектра, различие в поправках, вводимых в интенсивности при переходе к структурным факторам и т.д. Например, дифрактометр на стационарном источнике обычно обеспечивает большую прецизионность структурных данных – длин связей и валентных углов. Однако аккуратное определение структуры на локальном уровне возможно только на TOF-дифрактометре с большим диапазоном по переданному импульсу. Современная практика показала, что рутинный эксперимент может быть проведен с примерно одинаковым успехом на любом типе источника. Но прецизионные или нестандартные данные можно получить только при адекватном выборе типа источника и дифрактометра. Более того, в особых случаях весьма полезным является проведение эксперимента на обоих типах дифрактометров.

Общее количество ТОФ-дифрактометров в соответствии с небольшим числом импульсных источников нейтронов пока невелико, но в силу их специфических особенностей, проведение на них некоторых типов экспериментов оказывается наиболее эффективным. Перечислим еще раз основные достоинства ТОФ-дифрактометров, которые необходимо учитывать при планировании эксперимента:

- ~ широкий диапазон длин волн и возможность измерения одних и тех же дифракционных пиков при разных длинах волн;
- ~ многомерное сканирование обратного пространства, 3D-сканирование возможно только на ТОФ-дифрактометре;
- ~ разрешающая способность ТОФ-дифрактометра легко может быть доведена до  $\Delta d/d = 0.003$ , в специальных случаях - до 0.0005, причем она слабо зависит от  $d_{hkl}$ ;
- ~ фиксированная геометрия рассеяния, что важно, например, при работе с камерами высокого давления;
- ~ импульсный характер облучения образца пучком нейтронов, что позволяет и внешнее воздействие на образец реализовать в импульсном режиме и резко увеличить амплитуду этого воздействия.

Помимо различий, проистекающих от типа источника, конструкция основных узлов дифрактометра определяется конкретными задачами, для решения которых он предназначен и, соответственно, оптимизирован. Последнее связано с тем, что дифракционные задачи слишком разнообразны (как крайние случаи можно, например, назвать изучение структуры белка и микроструктуры стали), что приводит к необходимости оптимизации спектрометра по какому-то параметру (светосиле, разрешению, уровню фона) или по его настройке на работу в определенном интервале переданных импульсов. К настоящему времени сформировалось около 10 разных типов дифракционных экспериментов, требующих наличия определенных узлов и параметров дифрактометра:

- ~ эксперимент с монокристаллом – средняя разрешающая способность по  $d_{hkl}$ , наличие 2D ПЧД с позиционным разрешением на уровне 3 мм;

- ~ структурный эксперимент на поликристалле – высокое разрешение по  $d_{hkl}$  ( $\Delta d/d \sim 0.002$ ), широкоапертурный ПЧД;
- ~ определение магнитной структуры на поликристалле – среднее разрешение, большие (до  $\sim 15 \text{ \AA}$ )  $d_{hkl}$ ;
- ~ эксперимент в реальном времени – высокая светосила, среднее разрешение, широкий интервал  $d_{hkl}$ ;
- ~ эксперимент с высоким давлением, изучение микрообразцов – высокая светосила, низкий фон;
- ~ длиннопериодные и макромолекулярные структуры - среднее разрешение, очень большие (до  $\sim 60 \text{ \AA}$ )  $d_{hkl}$ ;
- ~ определение локальных искажений структуры - большие переданные импульсы ( $Q_{\max} \sim 40 \text{ \AA}^{-1}$  и больше);
- ~ микроструктура материалов и изделий – высокое разрешение, ( $\Delta d/d \sim 0.004$ ), высокая светосила, малые (до  $\sim 0.5 \text{ \AA}$ )  $d_{hkl}$ .

В последующих главах эти и некоторые другие типы нейтронных дифракционных экспериментов будут рассмотрены подробно.

## Литература к Главе 5

1. A. Furrer, J. Mesot, T. Strassle “Neutron Scattering in Condensed Matter Physics” World Scientific, 2009.
2. E.H. Kisi and C.J. Howard “Applications of neutron powder diffraction” Oxford University Press, 2008.
3. А.В. Белушкин “Основы исследований свойств конденсированных сред с помощью рассеяния нейтронов” УНЦ-2010-43, Дубна, 2010.
4. <http://www.neutron.anl.gov/facilities.html>
5. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров “Дифракция нейтронов на импульсных источниках” УФН, **186** (2016) 293-320.
6. R. Brugger “We need more intense thermal-neutron beams” Physics Today, **21** (1968) 23-30.
7. T.C. Hansen, P.F. Henry, H.E. Fischer, J. Torregrossa, P. Convert “The D20 instrument at the ILL: a versatile high-intensity two-axis neutron diffractometer” Meas. Sci. Technol. **19** (2008) 034001 (1-6).
8. M. Russina, F. Mezei, G. Kali “First Implementation of Novel Multiplexing Techniques for Advanced Instruments at Pulsed Neutron Sources” Journal of Physics: Conference Series **340** (2012) 012018 (1-9).

9. Ю.А. Александров, Э.И. Шарапов, Л. Чер “Дифракционные методы в нейтронной физике” М., Энергоиздат, 1981.
10. U. Stuhr “Time-of-flight diffraction with multiple pulse overlap. Part I: The concept” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **545** (2005) 319–329.
11. H. Pöyry, P. Hiismäki, A. Virjo “Principles of reverse neutron time-of-flight spectrometry with Fourier chopper applications” Nucl. Instr. and Methods, **126** (1975) 421 – 433.
12. P. Hiismäki, H. Pöyry, A. Tiitta “Exploitation of the Fourier chopper in neutron diffractometry at pulsed sources” J. Appl. Cryst., **21** (1988) 349-354.
13. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.G.Simkin, A.P.Bulkin, V.A.Kudrjashev, V.A.Trounov, O.Antson, P.Hiismaki, A.Tiitta “Performance of the high resolution Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor” J. of Neutron Research, **5** (1997) 181-200.
14. P. Hiismäki “Modulation spectrometry of neutrons with diffractometry applications” World Scientific Publishing, 1997.
15. А.М.Балагуров, И.А.Бобриков, Г.Д.Бокучава, В.В. Журавлев, В.Г.Симкин “Корреляционная фурье-дифрактометрия: 20-летний опыт эксплуатации на реакторе ИБР-2” ЭЧАЯ, **46** (2015) 453-501.
16. F. Mezei “On the comparison of continuous and pulsed sources”, Neutron News **5**(3) (1994) 2-3.

## Глава 6. Нейтронная дифрактометрия

Раздел структурного анализа, называемый *дифрактометрией*, включает рассмотрение приемов, необходимых для измерения дифракционных спектров или, как еще говорят, для регистрации дифракционной картины. Они довольно разнообразны, заметно различаются при изучении моно- или поликристаллов, при использовании моно- или полихроматического излучения, что и является основанием для их выделения в отдельный раздел, содержание которого в свою очередь можно разделить на две части: особенности геометрии дифракционной картины и особенности измерения интенсивностей дифракционных пиков. Причем, как правило, именно в такой последовательности проводится анализ результатов дифракционного эксперимента – вначале геометрия, затем интенсивности пиков.

Под *геометрией дифракционной картины* понимаются условия и соотношения, определяющие размерность и форму наблюдаемой области обратного пространства, условия ее сканирования, геометрические характеристики измеряемых дифракционных пиков, а именно, их количество, положение в трехмерном (в общем случае) пространстве экспериментальных координат, их ширину и профиль. На этой стадии могут быть определены симметрия кристаллической решетки и структуры, параметры элементарной ячейки, некоторые специфические характеристики изучаемого образца, например, мозаичность монокристалла, размер и форма когерентно рассеивающих областей и т.д. Справедливы и обратные утверждения, например, если известна элементарная ячейка, то могут быть рассчитаны положения дифракционных пиков.

Структура кристалла в полном смысле, т.е. координаты атомов, факторы заполнения позиций и т.д., могут быть определены только после измерения *интенсивностей дифракционных пиков*. Обратное – интенсивности дифракционных пиков могут быть рассчитаны, только если известно расположение атомов в элементарной ячейке.

К задачам дифрактометрии также принято относить учет влияния параметров установки, на которой выполняется

дифракционный эксперимент (разрешающей способности, светосилы, диапазона по  $d_{hkl}$  и т.д.), на измеряемые дифракционные спектры.

## 6.1. Геометрия дифракции на идеальной периодической структуре

Как показано в разделе 4.2, при рассеянии нейтронов на монокристалле дифракционные пики образуются, если выполняется векторное условие  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$ , или его скалярное следствие  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$  (формула Вульфа-Брэгга). Оба условия возникновения дифракционных пиков необходимы при анализе дифракции на монокристалле (первое) и поликристалле (второе). Для случая монокристаллов П.П. Эвальд (рис. 6-1) предложил построение, которое теперь носит его имя (*диаграмма Эвальда*), изображающее сечение обратного пространства в виде точек - узлов обратной решетки и векторный треугольник  $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$ , как-то фиксированный относительно обратной решетки (рис. 6-2).



Рис. 6-1. П.П. Эвальд (Paul Peter Ewald), 1888 - 1985, немецкий физик, один из основателей теории рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах.

Вектор  $\mathbf{k}_1$  проводится в произвольный узел обратной решетки, принятый за начало координат базиса  $\{\mathbf{b}_i\}$ , его ориентация по отношению к векторам  $\mathbf{b}_i$  определяется ориентацией кристалла относительно первичного пучка. Вектор  $\mathbf{k}_2$  составляет угол  $2\theta$  с  $\mathbf{k}_1$  и направлен в

детектор. Если обратная решетка построена на базисе  $\{b_i\}$  в соответствии с формулами:

$$b_1=[a_2a_3]/V_c, \quad b_2=[a_3a_1]/V_c, \quad b_3=[a_1a_2]/V_c, \quad (6.1)$$

где  $V_c = a_1[a_2a_3]$  - объем кристаллической ячейки, то при построении треугольника  $k_2 - k_1 = 2\pi H$  вектора  $k_2$  и  $k_1$  необходимо разделить на  $2\pi$ , т.е. строить треугольник  $k'_2 - k'_1 = H$ , где для модулей векторов справедливо  $k'_2 = k'_1 = 1/\lambda$ .

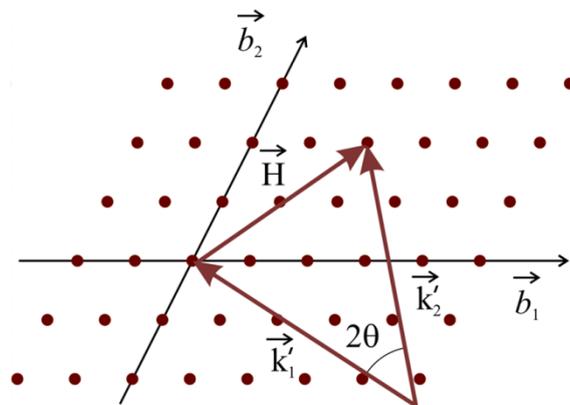


Рис. 6-2. Диаграмма Эвальда. Изображено сечение  $(b_1, b_2)$  обратной решетки и векторный треугольник  $k'_2 - k'_1 = H$ , где штрих означает деление на  $2\pi$ . В этом примере ориентация векторов  $k'_2$  и  $k'_1$  обеспечивает наблюдение дифракционного пика (220).

Если нейтронный эксперимент ставится на  $\lambda_0$ -дифрактометре, т.е. если длина вектора  $k_1$  фиксирована, то удобно ввести понятия *сферы отражения* и *сферы ограничения*, называемые сферами Эвальда (рис. 6-3). Первая получается при заданной ориентации  $k_1$  относительно кристаллографической системы координат (т.е. при неподвижном кристалле) и вращении детектора в любой плоскости от 0 до  $2\pi$  (т.е. вращении вектора  $k_2$  вокруг начала координат). Очевидно, что дифракция будет наблюдаться только для узлов обратной решетки, попавших на сферу отражения и, в принципе, возможен случай, когда при фиксированной ориентации кристалла относительно монохроматического пучка не возникает ни одного дифракционного пика, т.е. когерентное рассеяние отсутствует.

Если изменять не только угол рассеяния, но и ориентацию кристалла относительно  $\mathbf{k}_1$ , то получается сфера ограничения. Ее смысл в том, что дифракция может наблюдаться только для узлов обратной решетки, попавших внутрь этой сферы. Уравнение для сферы ограничения легко получить из формулы Вульфа-Брэгга, а именно, поскольку  $\sin\theta \leq 1$ , то  $d \geq \lambda_0/2$  или  $H \leq 2/\lambda_0$ . Отсюда следует, что для измерения дифракционных пиков с большими индексами Миллера (малые  $d$  или большие  $H$ ) длину волны следует уменьшать.

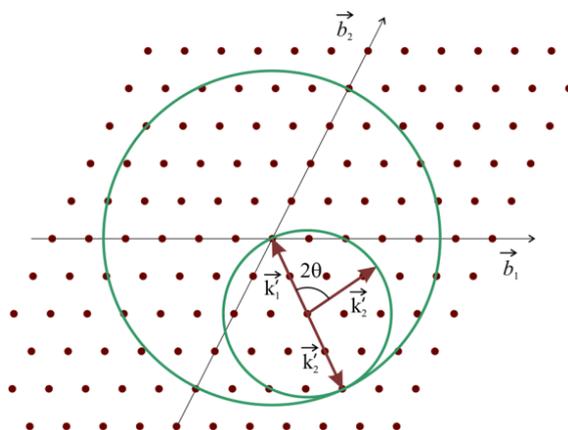


Рис. 6-3. Сферы отражения и ограничения. Изображено сечение ( $b_1$ ,  $b_2$ ) обратной решетки и волновые вектора падающих ( $\mathbf{k}'_1$ ) и рассеянных ( $\mathbf{k}'_2$ ) нейтронов. При фиксированной ориентации  $\mathbf{k}'_1$  относительно осей координат кристалла изменение угла рассеяния  $2\theta$  обеспечивает регистрацию дифракционных пиков, попавших на сферу отражения (малый круг). Последовательные изменения угла рассеяния и ориентации кристалла обеспечивают регистрацию пиков во всех узлах обратной решетки, попавших внутрь сферы ограничения (большой круг).

## 6.2. Многомерная нейтронная дифрактометрия

В случае монохроматического пучка и при использовании “точечного” детектора, т.е. детектора, охватывающего очень малый телесный угол, при фиксированном положении монокристалла и детектора регистрируется интенсивность, соответствующая одной “точке” обратного пространства. На самом деле это некоторый небольшой объем в обратном пространстве, называемый *объемом разрешения*, величина и форма которого задается *функцией разрешения*

$R(\mathbf{Q})$ . Номинальные координаты объема разрешения, например, его центр тяжести, задаются условием  $\mathbf{H} = (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)/2\pi$ , причем длины векторов  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  определяются длиной волны, а угол между ними – углом рассеяния (рис. 6-4).

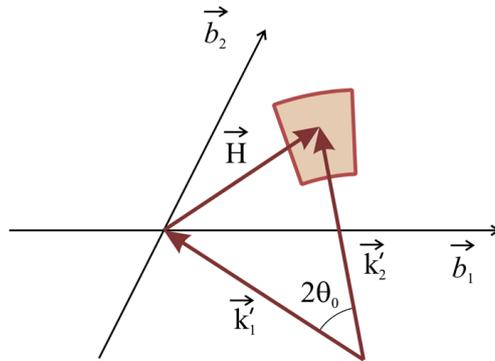


Рис. 6-4. Формирование объема разрешения в обратном пространстве. Неопределенность вдоль вектора  $\mathbf{k}'_2$  связана с разбросом длин волн в первичном пучке, неопределенность по углу рассеяния  $2\theta$  связана с геометрическими характеристиками – коллимацией первичного пучка, размерами образца и детектора. Масштаб относительно величины объема разрешения не соблюден. Его линейные размеры обычно составляют доли процента от длины векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{H}$ .

Для измерения параметров дифракционных пиков – интенсивности, положения, ширины и т.д. – необходимо осуществить *сканирование* (или развертку) обратного пространства, т.е. провести измерение интенсивности рассеяния как функции координат точки в обратном пространстве. Сканирование в случае монохроматического пучка и точечного детектора можно реализовать поворотами кристалла относительно первичного пучка, изменением угла детектора или того и другого вместе. Конкретный алгоритм сканирования зависит от постановки задачи и от некоторых условий эксперимента: расходимости первичного пучка, степени монохроматизации  $\Delta\lambda/\lambda$ , апертуры детектора, а также от мозаичности исследуемого монокристалла.

Вместо точечного детектора могут быть использованы 1D или 2D позиционно-чувствительные детекторы. Соответственно вместо точки будут наблюдаться (сканироваться) линия или поверхность в обратном пространстве – соответствующая часть сферы Эвальда. При

пересечении ими узлов обратной решетки будут регистрироваться дифракционные пики.

Еще больше вариантов возникает на импульсных источниках нейтронов при использовании полихроматического пучка. В этом случае длины векторов  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  не фиксированы, а непрерывно изменяются от  $\mathbf{k}_{\min}$  до  $\mathbf{k}_{\max}$ , которые соответствуют максимальной и минимальной длинам волн в спектре нейтронов от источника ( $\lambda_{\max}$  и  $\lambda_{\min}$ ). Значения  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$  условно задаются некоторым минимальным уровнем интенсивности в максвелловском спектре нейтронов (рис. 6-5). В этом случае при использовании точечного детектора обратное пространство сканируется вдоль вектора  $\mathbf{H}$ , а при использовании 1D ПЧД – в некотором секторе в плоскости рассеяния (рис. 6-6). Если применяется двухкоординатный ПЧД, то показанный на рис. 6-6 сектор разворачивается еще и в вертикальной плоскости, т.е. реализуется наиболее общая схема трехмерного сканирования, причем без каких-либо поворотов кристалла или детектора. Именно размерность одновременно наблюдаемой области обратного пространства имеется в виду, когда говорят о *нуль-, одно-, двух- или трехмерной дифрактометрии* монокристаллов.

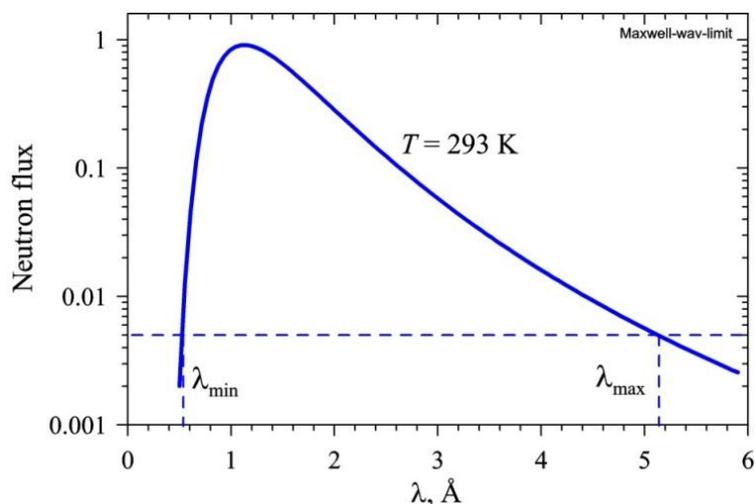


Рис. 6-5. Условный выбор границ ( $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$ ) рабочего интервала при максвелловском распределении потока нейтронов. Показано распределение, соответствующее температуре 293 К (масштаб логарифмический). Границы ( $\lambda_{\min} \approx 0.5 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\max} \approx 5.2 \text{ \AA}$ ) определяются по величине потока в  $\approx 200$  раз меньшего, чем значение потока в максимуме.

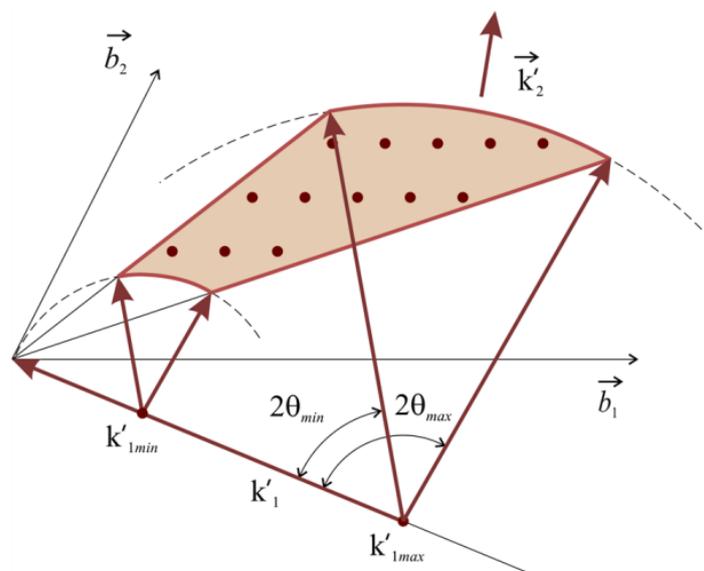


Рис. 6-6. Сканирование обратного пространства на ТОФ-дифрактометре с помощью однокоординатного (1D) ПЧД. Рабочий интервал волновых векторов ( $k'_{min}$ ,  $k'_{max}$ ). Детектор охватывает интервал углов рассеяния ( $2\theta_{min}$ ,  $2\theta_{max}$ ), соответственно, в этом интервале углов лежат направления векторов  $k'_2$ . Регистрируются дифракционные пики, соответствующие узлам обратной решетки, попавшим внутрь сектора.

Для поликристаллов ситуация существенно упрощается из-за усреднения по всем возможным ориентациям вектора  $\mathbf{H}$ . Измерение нейтронограммы сводится к измерению зависимости интенсивности от  $d$ , т.е. реально от  $2\theta$  или от  $\lambda$ . Оба случая можно изобразить на диаграмме (рис. 6-7), демонстрирующей возникновение дифракционных пиков при использовании монохроматического пучка и развертки по  $\theta$  или “белого” пучка и регистрации интенсивности при фиксированном угле рассеяния с разверткой по длине волны.

### 6.3. Геометрические характеристики дифракционных пиков

В ходе дифракционного эксперимента на кристалле измеряются дифракционные пики, характеристики которых связаны как со структурными параметрами кристалла, так и с особенностями дифрактометра. Из набора положений пиков могут быть определены параметры элементарной ячейки кристалла. Из интенсивностей

(площадей) пиков может быть извлечена информация о структурных факторах кристалла, из которых далее определяются координаты атомов. Ширины дифракционных пиков связаны с параметрами, характеризующими микроструктуру кристалла – размер кристаллитов, мозаичность, уровень микронапряжений. Таким образом, первый этап дифракционного эксперимента обычно предполагает определение основных геометрических характеристик дифракционных пиков, к которым относятся их *положение*, *площадь* (или объем в случае 3D сканирования) и *ширина* (рис. 6-8).

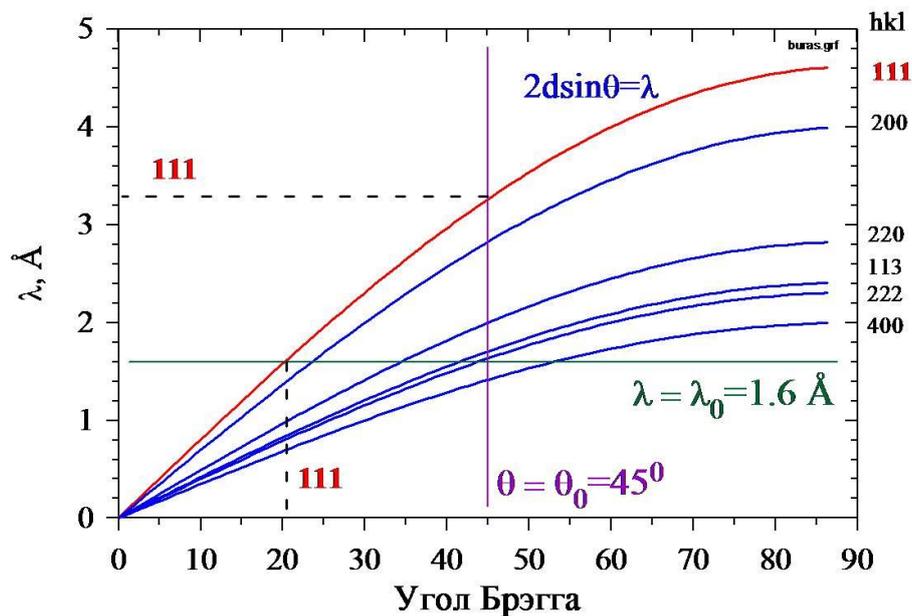


Рис. 6-7. Схема формирования дифракционного спектра от поликристалла  $a = 4 \text{ \AA}$  на  $\lambda_0$ -дифрактометре с  $\lambda_0 = 1.6 \text{ \AA}$  или на TOF-дифрактометре с детектором при  $\theta_0 = 45^\circ$ . Показаны кривые, соответствующие уравнению Вульфа-Брэгга для разных  $d_{hkl}$ . Дифракционные пики будут зарегистрированы при углах Брэгга или длинах волн, соответствующих пересечениям горизонтальной линии  $\lambda_0 = 1.6 \text{ \AA}$  или вертикальной линии  $\theta_0 = 45^\circ$  с кривыми  $\lambda = 2d\sin\theta$ . Отмечены значения  $\theta$  и  $\lambda$  для пика (111). На TOF-дифрактометре, этот пик при угле Брэгга  $45^\circ$ , отвечающим расположению детектора на угле рассеяния  $2\theta=90^\circ$ , будет зарегистрирован на длине волны  $\lambda \sim 3.266 \text{ \AA}$ , тогда как на дифрактометре с постоянной длиной волны  $\lambda_0 = 1.6 \text{ \AA}$ , этот пик будет наблюдаться при угле рассеяния  $2\theta \sim 40.54^\circ$ , что соответствует углу Брэгга  $\theta \sim 20.27^\circ$ .

Для их корректного определения необходимо измерить зависимость интенсивности дифракционного пика от вектора рассеяния, т.е. в самом общем случае трехмерную функцию  $I(\mathbf{Q})$ . Эта зависимость (*профиль* или *форма* дифракционного пика) определяется, по крайней мере, двумя обстоятельствами. Во-первых, узлы обратной решетки имеют собственную форму, связанную с микроструктурой кристалла. Во-вторых, в измеряемую форму дифракционных пиков вносит вклад функция разрешения дифрактометра. Можно показать, что измеряемая в эксперименте зависимость  $I(\mathbf{Q})$  является сверткой функции разрешения  $R(\mathbf{Q})$  и сечения когерентного упругого рассеяния  $\sigma(\mathbf{Q})$ :

$$I(\mathbf{Q}) = \int R(\mathbf{Q}' - \mathbf{Q}) \cdot \sigma(\mathbf{Q}') d\mathbf{Q}', \quad (6.2)$$

где формально предполагаются бесконечные пределы интегрирования. Основные сведения о свойствах свертки функций и о функции разрешения дифрактометра приведены далее в разделе 6.5.

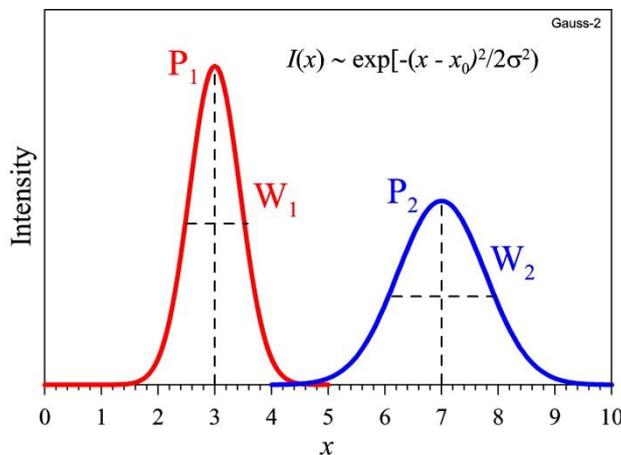


Рис. 6-8. Условное изображение двух дифракционных пиков с разными положениями ( $P_1$  и  $P_2$ ) и ширинами ( $W_1 < W_2$ ). В качестве профиля пиков использована функция Гаусса. Интенсивность пиков пропорциональна их площади.

Если размеры когерентных областей велики, а мозаичность кристалла мала, то  $\sigma(\mathbf{Q}) \sim \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H})$  и профиль пиков полностью определяется функцией  $R$ . Наоборот, при узкой функции разрешения

и широком распределении  $\sigma(\mathbf{Q})$  профиль пиков напрямую определяется микроструктурой кристалла.

Зная  $I(\mathbf{Q})$  можно в первом приближении формально определить положение пика как его центр тяжести

$$P = \int \mathbf{Q}I(\mathbf{Q})d\mathbf{Q} / \int I(\mathbf{Q})d\mathbf{Q}, \quad (6.3)$$

где  $P$  – вектор в  $\mathbf{Q}$ -пространстве, который нетрудно выразить в экспериментальных координатах ( $2\theta$  или  $t$ ) или перевести в  $\mathbf{H}$ -пространство. Иногда предпочитают определять положение пика как максимум распределения  $I(\mathbf{Q})$ . Очевидно, что для симметричных пиков оба определения дают одинаковый результат.

Площадь (или объем) пика есть просто интеграл

$$S = \int I(\mathbf{Q})d\mathbf{Q} = \iint R(\mathbf{Q}' - \mathbf{Q})\sigma(\mathbf{Q}')d\mathbf{Q}'d\mathbf{Q} = \int \sigma(\mathbf{Q}')d\mathbf{Q}' \sim |F_{\mathbf{H}}|^2, \quad (6.4)$$

т.к. предполагается, что интеграл  $\int R(\mathbf{Q}' - \mathbf{Q})d\mathbf{Q}$  нормирован на единицу. Эта величина (ее обычно называют *интегральной интенсивностью*) не зависит от зачастую неизвестной функции разрешения, если, конечно, интегрирование по  $\mathbf{Q}$  и  $\mathbf{Q}'$  выполнено в достаточно широких пределах. Следовательно, находя интегральные интенсивности можно определить модули структурных факторов. Коэффициент пропорциональности между  $S$  и  $|F_{\mathbf{H}}|^2$  в (6.4) зависит от  $\mathbf{H}$  и от метода сканирования узлов обратной решетки.

Ширина пика естественным образом определяется через его дисперсию, которая по определению есть

$$D = \int (\mathbf{Q} - P)^2 I(\mathbf{Q})d\mathbf{Q} / \int I(\mathbf{Q})d\mathbf{Q}, \quad (6.5)$$

причем  $D$  задает некоторую поверхность в  $\mathbf{Q}$ -пространстве, например, трехмерный эллипсоид, оси которого могут иметь разную длину и быть произвольно ориентированными. Среднеквадратичное (стандартное) отклонение,  $\sigma = D^{1/2}$ , полностью характеризует ширину пика. На практике для этого предпочитают использовать величину,

называемую “полной шириной на половине высоты” (FWHM - Full Width at Half Maximum),  $W_{1/2}$ . Для определения  $W_{1/2}$  надо найти разность координат справа и слева от максимума, при которых интенсивность составляет половину от максимальной. Для гауссиана,  $I(x) = A \cdot \exp[-(x - P)^2/2\sigma^2]$ , такой расчет дает  $W_{1/2} = 2(2 \cdot \ln 2)^{1/2} \sigma = 2.3548\sigma$ .

Еще одним распространенным способом является введение “интегральной ширины” ( $W_S$ ) дифракционных пиков, которая определяется как отношение площади пика к его амплитуде,  $W_S = S/A$ . Этим определением ширины удобно пользоваться в условиях большой фоновой подложки под пиком. Кроме того, именно интегральная ширина пиков напрямую связана с характеристиками микроструктуры кристалла (подробнее см., раздел 7.5).

#### **6.4. Основные параметры нейтронного дифрактометра**

Как уже упоминалось, постепенное развитие нейтронографии привело к появлению очень разных по сути задач, требующих, соответственно, различного подхода. Например, цель и постановка структурного эксперимента на монокристалле радикально другие, чем в эксперименте по определению внутренних напряжений в объемном изделии. Еще одним фактором, оказывающим решающее влияние на организацию нейтронного эксперимента, является относительная слабость потока нейтронов даже от современных мощных источников, по сравнению с потоками  $\gamma$ -квантов от рентгеновской трубки и, тем более, от источника синхротронного излучения или новейших источников типа лазеров на свободных электронах. Как следствие, нейтронные дифрактометры приходится оптимизировать с целью достижения наилучших характеристик по одному или двум параметрам, т.е. делать их специализированными.

Основными параметрами дифрактометра, подлежащими оптимизации, являются его светосила и разрешающая способность, которые, как правило, находятся в антагонистическом соотношении, т.е. улучшение светосилы ухудшает разрешение и наоборот. В некоторых случаях важным параметром оказывается доступный

диапазон переданных импульсов. Обсудим эти параметры на примере дифрактометра для поликристаллов.

Под *светосилой* дифрактометра удобно понимать величину

$$J_0 = \Phi_0 \cdot S \cdot \Omega_d / 4\pi, \quad (6.6)$$

где  $\Phi_0$  – поток нейтронов на образце ( $[\Phi_0] = \text{н/см}^2/\text{с}$ ),  $S$  – доступная для облучения площадь образца ( $[S] = \text{см}^2$ ),  $\Omega_d/4\pi$  – доля телесного угла, охватываемого детектором. Соответственно размерность светосилы есть  $[J_0] = \text{н/с}$ . Зная светосилу, можно оценить время эксперимента, необходимое для получения статистически значимого результата. Поток нейтронов на современных дифрактометрах составляет  $\sim 10^7$  н/см<sup>2</sup>/с, телесный угол детекторной системы может быть равным 1 ср. При площади образца 1 см<sup>2</sup> светосила достигает  $\sim 10^6$  н/с. При полной рассеивающей способности образца  $\delta \approx 0.1$  (доли нейтронов, рассеянных в  $4\pi$  стерадиан, от полного количества падающих на образец) получаем, что полная скорость счета может составить  $\sim 10^5$  н/с. Это достаточно большая величина, вполне обеспечивающая измерение спектра за время  $t_s \approx 1$  час или даже в течение нескольких минут. Конкретные значения величин в (6.6) зависят от источника нейтронов, конструкции дифрактометра, детекторной системы и оптимизации дифрактометра по тому или иному параметру.

Под разрешающей способностью (*разрешением*) дифрактометра для поликристаллов принято понимать относительную ширину дифракционного пика, т.е. величину  $R(d_0) = (\Delta d/d_0)$ , где  $\Delta d$  – полная ширина пика, измеренного при  $d = d_0$ , на половине его высоты. Зная разрешение можно оценить степень различимости дифракционных пиков, имеющих близкие  $d_{\text{hkl}}$ . Во избежание путаницы, подчеркнем еще раз, что в соответствии с формулой (6.2) функция разрешения определяет профиль дифракционных пиков, тогда как разрешающая способность (или разрешение) есть относительная ширина этой функции. Часто зависимость разрешения от какой-либо переменной также называют функцией разрешения и обозначают той же буквой  $R$ . Однако из контекста обычно ясно, что имеется в виду – профиль пика или зависимость его ширины от, например, угла рассеяния.

Дифференцируя формулу Вульфа-Брэгга и предполагая наличие некоторых неопределенностей в длине волны и угле Брэгга, в первом приближении относительную ширину пика можно представить в следующем виде:

$$R(d_0) = (\Delta d/d_0) = [(\Delta\lambda/\lambda_0)^2 + (\Delta\theta/\operatorname{tg}\theta_0)^2]^{1/2}, \quad (6.7)$$

где  $\Delta\lambda/\lambda_0$  – величина, характеризующая степень монохроматизации первичного пучка,  $\theta_0$  – угол Брэгга, при котором измерен дифракционный пик,  $\Delta\theta$  – характеризует разброс в угле Брэгга, связанный с геометрическими неопределенностями процесса рассеяния и является полной шириной на половине высоты соответствующей функции распределения. Разброс в угле Брэгга зависит от коллимации первичного пучка, размеров образца и угловых размеров детектирующего элемента. Из формул (6.6) и (6.7) видно, в чем может заключаться противоречие в попытке одновременного увеличения светосилы и улучшения разрешения – уменьшение  $\Delta\lambda$  и  $\Delta\theta$  улучшает разрешение, но поток нейтронов на образце при этом будет уменьшаться.

Диапазон измеряемых межплоскостных расстояний не коррелирует напрямую с разрешением и светосилой, а в основном определяется конструкцией дифрактометра. Например, в случае  $\lambda_0$ -дифрактометра диапазон углов рассеяния обычно ограничен значениями  $2\theta = (10^\circ - 170^\circ)$ , а рабочая длина волны выбирается вблизи максимума максвелловского распределения, т.е.  $\lambda_0 = (1 - 2) \text{ \AA}$ . Из уравнения Вульфа-Брэгга следует, что диапазон  $d_{hkl}$  составит (0.5 – 11)  $\text{ \AA}$ . Продвижение в сторону меньших или больших  $d_{hkl}$  возможно при использовании нейтронов от “горячего” или “холодного” замедлителя, соответственно.

## **6.5. Разрешающая способность нейтронных дифрактометров**

Разрешающая способность нейтронного дифрактометра является одной из его наиболее важных характеристик и поэтому требует специального рассмотрения. Ее величина и функциональная

зависимость от вектора рассеяния во многом определяют возможность решения той или иной дифракционной задачи. В некотором смысле, разрешение является более важным параметром дифрактометра, чем светосила, т.к. при недостаточном разрешении ничто не поможет увидеть отдельно близкорасположенные пики, тогда как недостаток светосилы зачастую можно компенсировать увеличением времени измерения спектра.

### 6.5.1. Общее рассмотрение

Функция разрешения  $R(\mathbf{Q}_0, \mathbf{Q})$  определяет вероятность измерения на дифрактометре события, относящегося к точке  $\mathbf{Q}$  обратного пространства, если дифрактометр настроен на измерение в точке  $\mathbf{Q}_0$ . В идеальном случае, т.е. если размеры источника, образца и детектора малы, а разброс по длине волны отсутствует или мал ( $\Delta\lambda \approx 0$ ), то  $R(\mathbf{Q}_0, \mathbf{Q}) \approx \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)$ . Поскольку эти условия никогда не выполняются, то каждой из переменных, характеризующих процесс дифракции, следует сопоставить некоторую функцию распределения с определенной шириной. Например, для расчета функции разрешения необходимо задать распределения нейтронов по углам падения на образец,  $P_1(\gamma_1)$ , и по отклонению от среднего угла рассеяния при регистрации рассеянного пучка детектором,  $P_2(\gamma_2)$ , которые в простейшем случае являются прямоугольными распределениями типа  $P(\gamma) = 1/(2\gamma_0)$ , если  $|\gamma| \leq \gamma_0$  и  $P(\gamma) = 0$  при  $|\gamma| > \gamma_0$ . Результирующая функция, дающая вероятность появления того или иного значения угла рассеяния, является сверткой  $P_1$  и  $P_2$ . Рассматривая аналогичным образом все источники неопределенностей, т.е. возможных отклонений переменных от их средних значений в процессе дифракции, можно найти функцию разрешения  $R(\mathbf{Q}_0, \mathbf{Q})$ . Это непростая задача, т.к. для некоторых переменных необходимо учитывать их связь друг с другом как, например, для длины волны и угла Брэгга (конкретный пример расчета приведен в следующем параграфе). Кроме того, реальные распределения, как правило, являются функциями, с которыми неудобно проводить вычисления. Задача существенно упрощается, если воспользоваться гауссовым приближением при задании распределений вероятностей. В наиболее

в общем виде такого рода вычисления были выполнены в серии статей [6-1, 6-2], в которых было показано, что в гауссовом приближении трехмерная функция разрешения может быть записана в виде:

$$R(\mathbf{X}) = (2\pi)^{-3/2} \cdot ||M_{ij}|| \cdot \exp(-1/2 \cdot M_{ij} X_i X_j), \quad (6.8)$$

где  $\mathbf{X} = \mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0$ ,  $M_{ij}$  – некоторая матрица, по повторяющимся индексам  $i$  и  $j$  предполагается суммирование от 1 до 3, двойными вертикальными скобками обозначен детерминант матрицы, функция  $R(\mathbf{X})$  нормирована на единицу. Можно показать, что матрица  $M_{ij}$  является обратной к матрице  $S$  ( $S = M^{-1}$ ), которая представляет собой матрицу вторых моментов  $\langle X_i X_j \rangle$ , а детерминант  $||M_{ij}||$  определяет объем разрешения в обратном пространстве. Для вычисления матрицы  $S$  необходимо задать функции распределения первичных переменных, типа  $P_1(\gamma_1)$  и  $P_2(\gamma_2)$  и аппроксимировать их гауссианами. В этом случае прямоугольные распределения (параллелепипеды) заменятся на эллипсы. Экспериментальная проверка показала [6-3], что замена реального распределения на гауссиан с одинаковой дисперсией дает хорошее соответствие с точным расчетом, если исходные распределения более-менее симметричны (т.е. третий момент близок нулю) и таких распределений, по крайней мере, несколько. Некоторые проблемы возникают для ТОФ-дифрактометра в том случае, когда нейтронный импульс имеет явно выраженную асимметрию, как это бывает на источниках типа SPS. Подробное изложение этого метода расчета функции разрешения содержится в книге [6-4].

Итак, в случае дифрактометра для структурных исследований монокристаллов функция разрешения в общем случае определяет объем вокруг узла обратной решетки, в котором формируется дифракционный пик. В гауссовом приближении этот объем можно представить в виде 3D эллипсоида, ориентация осей которого зависит от монохроматизации и коллимации нейтронного пучка, падающего на кристалл, и от мозаичности кристалла. Для анализа структуры кристалла необходимо знать полную (интегральную) интенсивность, заключенную в этом объеме. Параметры современных монокристалльных дифрактометров позволяют достаточно уверенно разделять пики, соответствующие разным узлам обратной решетки,

т.е. проблем с недостаточной разрешающей способностью, как правило, не возникает. Это справедливо и для  $\lambda_0$ - и ТОФ-дифрактометров.

### 6.5.2. ТОФ-дифрактометр для монокристаллов

В экспериментах с монокристаллами большой интерес представляет не сама функция разрешения, а профиль дифракционного пика, который помимо дифрактометра зависит еще и от микроструктуры образца. Приведем в качестве примера расчет профиля дифракционного пика от монокристалла, измеряемого на ТОФ-дифрактометре, с учетом его мозаичности, предполагая для упрощения, что размер монокристалла мал. Этот пример полезен еще и тем, что в нем явно учитываются связи между переменными.

Схема эксперимента представлена на **рис. 6-9**. Для не очень больших углов рассеяния ( $\text{tg}\theta_0 \ll 2/\phi^2$ , где  $\phi$  – вертикальная расходимость нейтронного пучка) достаточно рассмотреть проекцию нейтронных путей на горизонтальную плоскость и учесть следующие распределения:  $P(\gamma_1)$  – плотность вероятности попадания нейтрона на образец под углом  $\gamma_1$  к направлению  $\mathbf{k}_{10}$ ,  $W(\gamma_2)$  – плотность числа мозаичных блоков, ориентированных под углом  $\gamma_2$  к среднему направлению  $\mathbf{H}_0$  и  $Z(\varepsilon)$  – форму импульса нейтронов, вылетающих из замедлителя. Вектора  $\mathbf{k}_{10}$  и  $\mathbf{k}_{20}$  на **рис. 6-9** обозначают средние направления от источника на образец и от образца на детектор. Переменные  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  связаны друг с другом через условия:

$$\mathbf{k} \cdot \sin\theta = \pi\mathbf{H}, \quad \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}, \quad k_1 = k_2. \quad (6.9)$$

Плотность вероятности регистрации детектором нейтрона с волновым вектором  $\mathbf{k}_2$  есть  $G_s \sim P(\gamma_1) \cdot W(\gamma_2)$ , причем из формул (6.9) с учетом малости углов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  следует:

$$\gamma_1 + \gamma = 2\gamma_2, \quad \gamma_1 - \gamma = 2\xi \text{tg}\theta_0, \quad (6.10)$$

где  $\gamma$  угол между векторами  $\mathbf{k}_{20}$  и  $\mathbf{k}_2$ ,  $\xi = (k - k_0)/k_0$  - относительное отклонение модуля  $\mathbf{k}$  от его среднего значения  $k_0 = k_{10} = k_{20}$ . Разрешая систему (6.10) относительно  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , для  $G_s$  получаем:

$$G_s(\gamma, \xi) \sim P(\gamma + 2\xi \operatorname{tg} \theta_0) \cdot W(\gamma + \xi \operatorname{tg} \theta_0). \quad (6.11)$$

Учет вкладов в (6.11) от случайных переменных, некоррелирующих с  $\xi$  и  $\gamma$ , проводится вычислением соответствующих сверток. Например,  $Z(\varepsilon)$  учитывается переходом от  $G_s$  к

$$G'_s(\gamma, \xi) \sim \int G_s(\gamma, \xi - \varepsilon) Z(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.12)$$

Функция  $G'_s(\gamma, \xi)$  описывает форму двумерных дифракционных пиков и для монокристалла с малой мозаичностью совпадает с проекцией функции разрешения дифрактометра  $R(\mathbf{Q}_0, \mathbf{Q})$  на плоскость рассеяния.

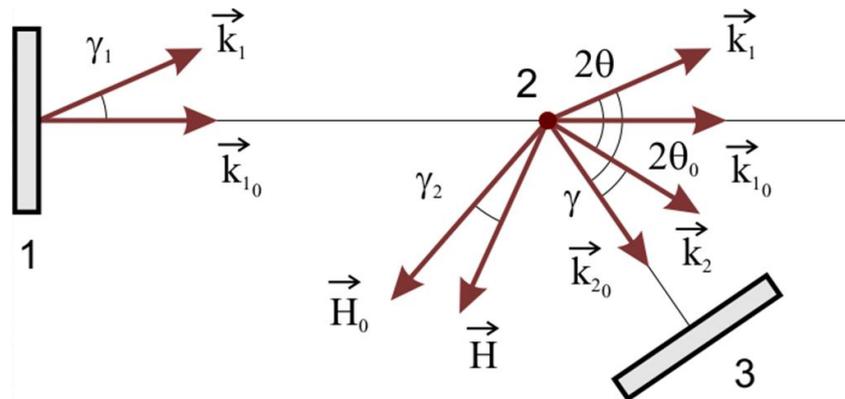


Рис. 6-9. Схема эксперимента на TOF-дифрактометре с источником (1) и детектором (3) конечных размеров. Размеры монокристалла (2) пренебрежимо малы. Вектора  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{H}$ , соответствующие средним направлениям первичного и рассеянного пучков и средней ориентации мозаичных блоков монокристалла, отмечены индексом 0. Вектора без индекса 0 соответствуют возможному варианту рассеяния нейтронов на одном из мозаичных блоков монокристалла.

Если вместо точного задания плотности вероятности тех или иных распределений воспользоваться их аппроксимацией гауссианами с соответствующими дисперсиями, то двумерное распределение  $G'_s(\gamma, \xi)$  будет эллипсом, некоторым образом

повернутым относительно осей координат  $\gamma$  и  $\xi$ . В этом случае легко получить дисперсии по переменным  $\gamma$  и  $\xi$  как для полного распределения  $G'_s(\gamma, \xi)$ , так и для его проекций на оси  $\gamma$  и  $\xi$ :

$$D_\gamma = \gamma_0^2 + 4\eta^2, \quad D_\xi = D_t + (\gamma_0^2 + \eta^2)/\text{tg}\theta_0, \quad (6.13)$$

где  $\gamma_0^2$ ,  $\eta^2$  и  $D_t$ , - дисперсии распределений  $P(\gamma_1)$ ,  $W(\gamma_2)$  и  $Z(\varepsilon)$ , соответственно.

### 6.5.3. $\lambda_0$ -дифрактометр для поликристаллов

Разрешение  $\lambda_0$ -дифрактометра принято записывать в следующем виде:

$$R(d_0) = 1/2 \cdot \Delta 2\theta / \text{tg}\theta, \quad (6.14)$$

где  $\Delta 2\theta$  – полная ширина профиля дифракционного пика, измеренного как функция угла рассеяния  $2\theta$ . Предполагая стандартную геометрию дифрактометра для поликристаллов (**рис. 5-5**): коллиматор с параметром  $\alpha_1$  (угол расходимости) перед монохроматором, монохроматор (имеющий мозаичность  $\beta$ ) с углом Брэгга  $\theta_M$ , коллиматор с параметром  $\alpha_2$  перед образцом, коллиматор с параметром  $\alpha_3$  перед детектором, стоящем на угле рассеяния  $2\theta$ , ширину пика можно записать как [6-5]:

$$\Delta 2\theta = (U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W)^{1/2}. \quad (6.15)$$

В этой формуле величины  $U$ ,  $V$  и  $W$  являются параметрами, которые могут быть измерены в эксперименте с модельным образцом, но могут быть и рассчитаны по следующим формулам:

$$U = 4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2) / \text{tg}^2\theta_M \cdot (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2), \quad (6.16)$$

$$V = -4\alpha_2^2 \cdot (\alpha_1^2 + 2\beta^2) / \text{tg}\theta_M \cdot (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2), \quad (6.17)$$

$$W = [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2(\alpha_2^2 + \alpha_3^2)] / (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2). \quad (6.18)$$

Анализ этих формул показывает, что при некоторых соотношениях между величинами можно достичь оптимального соотношения между интенсивностью и шириной дифракционных пиков в определенной области углов рассеяния. Часто выбирают следующее соотношение  $\alpha_2 = 2\beta > \alpha_1 \approx \alpha_3$ , тогда

$$U \approx (2.5\alpha_1^2 + 2\beta^2)/\text{tg}^2\theta_M, \quad (6.19)$$

$$V \approx - (2\alpha_1^2 + 4\beta^2)/\text{tg}\theta_M, \quad (6.20)$$

$$W \approx 0.5\alpha_1^2 + 2\beta^2 + \alpha_3^2. \quad (6.21)$$

Типичные кривые, рассчитанные с применением этих формул для  $\lambda_0$ -дифрактометра высокого разрешения HRPT (PSI), показаны на **рис. 6-10**. Их характерной особенностью является наличие минимума, который для малых величин  $\alpha_1$  располагается при углах Брэгга, близких к значению  $\theta_M$ .

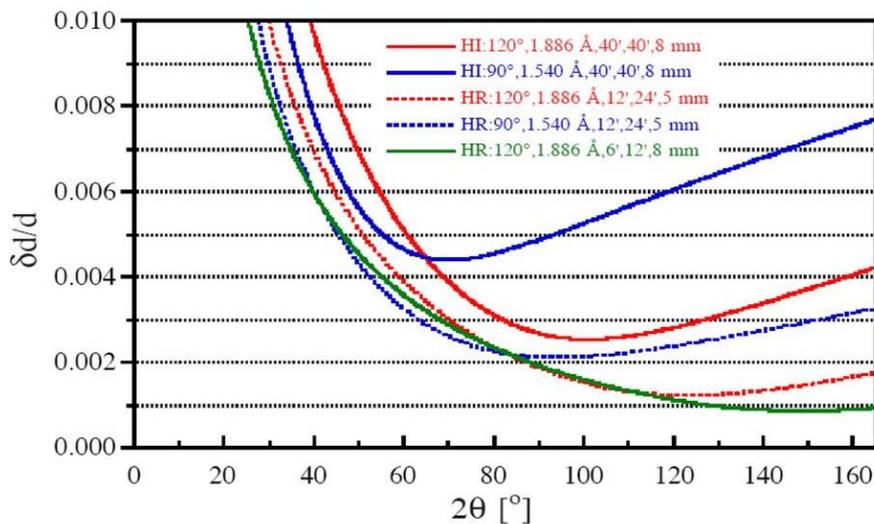


Рис. 6-10. Вычисленные функции разрешения  $\lambda_0$ -дифрактометра HRPT (PSI). На вставке указано: мода настройки дифрактометра (HI – оптимизация по интенсивности, HR – оптимизация по разрешению),  $2\theta_M$ , длина волны нейтронов  $\lambda_0$ , углы коллимации  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и диаметр образца.

Анализ соотношений (6.15 – 6.18), проведенный в работе [6-6], показал, что для получения очень высокого разрешения на дифрактометре с монохроматическим пучком необходимо использовать большой угол отражения от монохроматора ( $2\theta_M \approx 120^\circ$ ), мозаичность монохроматора должна быть малой ( $\beta \approx 10' - 20'$ ), а коллимация падающего на монохроматор и рассеянного на образце пучков – хорошей ( $\alpha_1 = \alpha_3 \approx 5' - 10'$ ). Именно по такому принципу сконструированы, например, дифрактометры D2B (ILL) [6-7] и HRPT (PSI) [6-8], действующие на стационарных источниках нейтронов, у которых в минимуме кривой разрешения  $\Delta d/d$  составляет около 0.0005 и 0.001, соответственно.

#### **6.5.4. $\lambda_0$ -дифрактометр для поликристаллов с фокусировкой**

В некоторых случаях высокое разрешение дифрактометра желательно иметь при углах рассеяния, близких к  $90^\circ$ . Такая необходимость возникает, например, в экспериментах по измерению внутренних механических напряжений в материалах и изделиях, поскольку при  $2\theta = 90^\circ$  облучаемый внутри материала объем имеет оптимальную форму (подробнее см. в разделе 7.8). Этого можно достичь, используя геометрию с фокусировкой [6-9].

Схема такого дифрактометра показана на рис. 6-11. Его основными особенностями являются фокусирующий монохроматор и отсутствие коллиматоров. Идея конструкции состоит в использовании корреляций между ее параметрами: расходимостями нейтронных пучков (перед монохроматором, образцом и детектором), углом Брэгга и радиусом изгиба монохроматора, углом рассеяния на образце и длиной волны.

Оказывается, что можно подобрать эти параметры так, что пучок нейтронов, рассеянных на образце будет квазипараллельным ( $\alpha_2$  близко к 0), что и гарантирует высокое разрешение. Более того, именно в минимуме кривой разрешения удастся получить максимум интенсивности измеряемого дифракционного пика.

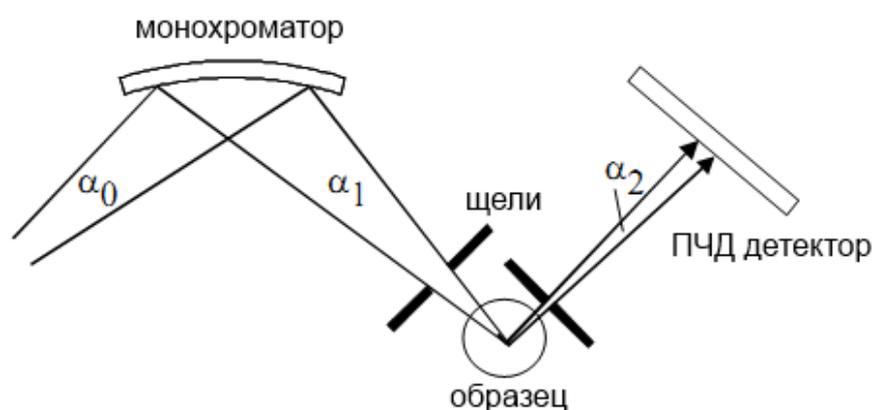


Рис. 6-11. Схема  $\lambda_0$ -дифрактометра с фокусирующим монохроматором и позиционно-чувствительным детектором.

Недостатком этой схемы является резкая зависимость функции разрешения от конкретного набора параметров. Т.е. даже небольшие отклонения от величин, обеспечивающих минимум на кривой разрешения, приводят к его значительному ухудшению.

### 6.5.5. ТОФ-дифрактометр для поликристаллов

В случае анализа поликристаллического вещества профиль пика определяется одномерной функцией и разрешение принято выражать в виде  $R(d) = \Delta d/d$ , где  $d$  - межплоскостное расстояние. Как правило, для расчета  $R(d)$  достаточно учесть три слагаемых (обобщая формулу (6.7)):

$$R(d) = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2 + (\Delta L/L)^2]^{1/2}, \quad (6.22)$$

где  $t$  - полное время пролета от источника до детектора,  $\theta$  - угол Брэгга,  $L$  – полное пролетное расстояние от источника до детектора,  $\Delta t_0$  – ширина нейтронного импульса от источника,  $\Delta\theta$  включает все угловые неопределенности процесса рассеяния,  $\Delta L$  учитывает неопределенность пролетного расстояния, связанную, в основном, с конечными толщинами замедлителя и детектора. Как обычно,  $\Delta$  означает полную ширину на половине высоты соответствующей функции распределения. Например, если распределение по времени

вылета нейтронов из замедлителя представлено в виде гауссовой функции

$$Z(\varepsilon) = \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2)/[(\sigma\sqrt{2\pi})], \quad (6.23)$$

где  $\sigma = D_t^{1/2}$  - среднеквадратичное отклонение, то  $\Delta t_0 = 2(2\ln 2)^{1/2}\sigma \approx 2.355\sigma$ .

Первое слагаемое в (6.22) (обозначим его  $R_t$ ) можно записать как

$$R_t = \Delta t_0/t = \Delta t_0/(252.778 \cdot L\lambda) = \Delta t_0/(505.556 \cdot Ld\sin\theta), \quad (6.24)$$

где величины  $\Delta t_0$ ,  $L$  и  $\lambda$  или  $d$  выражаются в мкс, м и Å, соответственно. На импульсных источниках типа SNS с коротким импульсом быстрых нейтронов величина  $\Delta t_0$  в основном определяется конструкцией замедлителя и при средних и больших длинах волн она пропорциональна  $\lambda$ , а именно  $\Delta t_0 \approx 15\lambda$  (в мкс, если  $\lambda$  в Å). В этом случае  $R_t$  не зависит от  $d$ , определяется только полным пролетным расстоянием и уже при  $L = 30$  м может быть достигнут уровень  $R_t = 0.002$ , что является характерным значением для дифрактометра высокого разрешения. Наоборот, на импульсных источниках с длинным импульсом  $\Delta t_0$  слабо зависит от  $\lambda$ , т.е. в первом приближении  $\Delta t_0 = \text{const}$  и  $R_t \sim 1/d$ .

В угловую часть функции разрешения  $R_\theta = \Delta\theta/\text{tg}\theta$  в основном вносят вклад коллимация первичного пучка нейтронов, размеры образца и чувствительной области детектора. При рассеянии назад, т.е. при углах рассеяния близких к  $180^\circ$ , величина  $R_\theta$  может быть сделана весьма малой. Для дифрактометра высокого разрешения, т.е. с большим  $L$ , величина  $\Delta L/L$ , как правило, очень мала и, соответственно, вклад третьего слагаемого в (6.22) мал.

Для ТОФ-дифрактометров разработан прием, позволяющий увеличить светосилу дифрактометра при сохранении или даже улучшении разрешающей способности, называемый *фокусировкой по времени* (или *геометрической фокусировкой*). Ее суть состоит в том, что при дифракции, т.е. при выполнении условия Вульфа-Брэгга, есть

полная корреляция между углом рассеяния и длиной волны (скоростью) нейтрона, и полное время пролета нейтрона может быть сделано постоянным для нейтронов с разной длиной волны, если они пролетают разные пути. Например, для замедлителя и детектора, имеющих вид пластин (рис. 6-12), при соблюдении следующих условий

$$2(L_1/L) \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 \operatorname{tg} \theta_0 = 1, \quad 2(L_2/L) \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 \operatorname{tg} \theta_0 = 1, \quad (6.25)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – углы наклона замедлителя и детектора к среднему пути,  $L_1$  и  $L_2$  – расстояния от замедлителя до образца и от образца до детектора, оказывается, что в первом приближении слагаемое  $R_0$  равно нулю.

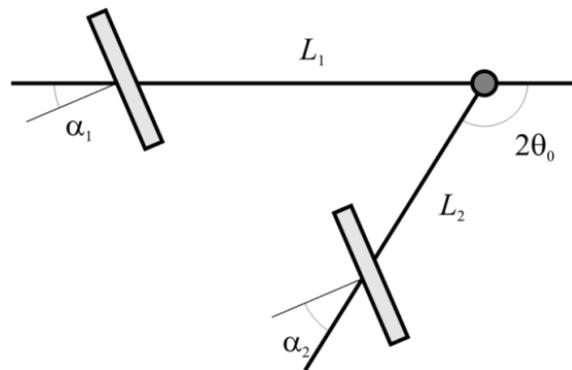


Рис. 6-12. Геометрия ТОФ-дифрактометра с замедлителем и детектором в виде протяженных пластин. Поверхности замедлителя и детектора наклонены на углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  по отношению к средним направлениям первичного и рассеянного пучков нейтронов. Пролетное расстояние для нейтрона, вылетевшего из нижнего края замедлителя и зарегистрированного в верхнем крае детектора, мало, но угол рассеяния для него велик и, следовательно, длина волны и время пролета велики.

Метод временной фокусировки для ТОФ-дифрактометров был независимо и почти одновременно предложен Дж.Карпентером в США [6-10] и А.Холасом в Дубне [6-11] и впервые реализован на реакторе ИБР. В экспериментах с поликристаллами этот метод позволяет существенно (в  $\sim 5$  раз) увеличить светосилу дифрактометра

без заметного ухудшения разрешающей способности и до настоящего времени продолжает широко использоваться. Если применяется детектор больших размеров, то линейные условия (6.25) становятся слишком грубым приближением и фокусирующая линия или поверхность фокусировки по времени находятся из решения дифференциального уравнения  $dL/L + d\theta/\operatorname{tg}\theta = 0$ .

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

Фокусировка по времени не затрагивает  $R_t$ . Для уменьшения этой части полной функции разрешения существуют два пути, которые очевидны из выражения (6.24) – сокращение  $\Delta t_0$  или увеличение пролетного расстояния. Оба эти фактора могут быть использованы при создании ТОФ-дифрактометров на источниках с узким импульсом. Например, малая ширина импульса быстрых нейтронов на источнике ISIS (Великобритания) и специальная конструкция замедлителя позволили иметь ширину импульса тепловых нейтронов около 15 мкс/Å, что при увеличении  $L$  до  $\sim 100$  м дало возможность довести  $R_t$  до 0.0006. Нейтронный дифрактометр с таким высоким разрешением по межплоскостному расстоянию уступает лишь незначительно лучшим установкам на современных синхротронных источниках. К сожалению, при этом значительно теряется светосила, во-первых, из-за неполного замедления нейтронов в тонком замедлителе и, во-вторых, из-за необходимости устранения нескольких импульсов источника для предотвращения рецикличности нейтронов на большом пролетном расстоянии.

### 6.5.6. Нейтронный фурье-дифрактометр

Расчет функции разрешения в этом случае ведется так же, как и для ТОФ-дифрактометра, т.е. по формуле (6.22). В разделе 5.2.3.1. было показано, что ширина  $R(t)$  в этом случае определяется значением

максимальной частоты модуляции нейтронного пучка, а именно,  $\Delta t_0 \approx 2\pi/\Omega$ , которую и следует подставлять в (6.22). При  $\Delta t_0 \approx 7$  мкс и пролетном расстоянии  $L = 20$  м временная компонента функции разрешения для  $d = 2 \text{ \AA}$  составит 0.00035, что почти в 2 раза лучше, чем для обычного ТОФ-дифрактометра на 100 м пролетной базе на источнике типа ISIS. В оптимальном варианте детекторная система фурье-дифрактометра конструируется таким образом, чтобы временная и угловая относительные дисперсии (1-е и 2-е слагаемые в 6.22) были примерно одинаковы. В этом случае полная ширина функции разрешения будет в  $\sqrt{2}$  раз больше отдельных вкладов и для приведенного выше примера составит 0.0005.

Поскольку эффективная ширина импульса на фурье-дифрактометре не зависит от длины волны, то, также как на импульсных источниках с длинным импульсом,  $R_t \sim 1/d$ .

### 6.5.7. Дифрактометры высокого разрешения для поликристаллов

Разрешающая способность структурного дифрактометра для поликристаллов является важнейшим параметром, во многом определяющим тип проводимых на нем экспериментов. По этому параметру нейтронные дифрактометры для поликристаллов можно разделить на три категории: низкого ( $\Delta d/d \approx 0.01$ ), среднего ( $\Delta d/d \approx 0.003$ ) и высокого ( $\Delta d/d \approx 0.001$ ) разрешения. В случае низкого разрешения возможен структурный анализ простых соединений с высокой симметрией и малым объемом элементарной ячейки ( $V_c \approx 100 \text{ \AA}^3$ ). Улучшение разрешения в  $\sim 3$  раза позволяет уверенно анализировать низкосимметричные структуры с объемом элементарной ячейки до  $V_c \approx 300 \text{ \AA}^3$  и определять тепловые факторы в изотропном приближении. Уровень высокого разрешения дает возможность анализа структур с  $V_c \approx 1000 \text{ \AA}^3$  и больше, тепловые факторы могут уточняться в анизотропном варианте, структура поликристалла может быть определена *ab initio*.

В этом перечне на особом положении находятся дифрактометры высокого разрешения, создание которых возможно только на наиболее светосильных источниках нейтронов. На стационарных

источниках дифрактометры с  $\Delta d/d \approx 0.001$  создаются по уже упомянутой схеме: большой угол отражения от монохроматора с малой мозаичностью и с хорошей коллимацией пучков. На импульсных источниках с узким импульсом этот же уровень разрешения достигается при пролетном расстоянии  $L \approx 70$  м и при использовании детекторов на больших углах рассеяния ( $2\theta > 150^\circ$ ). На импульсных источниках с широким импульсом возможно применение быстрого однощелевого прерывателя и пролетного расстояния  $\sim 70$  м и больше или корреляционных методов, в случае которых расстояние можно сократить до  $L \approx 20$  м.

При указании уровня разрешающей способности дифрактометра для поликристаллов всегда имеют в виду величину  $\Delta d/d$  в минимуме кривой разрешения. Однако рассмотрение, проведенное в предыдущих разделах, показывает, что разрешающие способности дифрактометров разных типов сильно различаются между собой по функциональной зависимости от  $d$  или  $H$ . Соответственно, этот фактор необходимо учитывать при планировании дифракционного эксперимента.

На **рис. 6-13** сравниваются функции разрешения TOF-дифрактометра HRPD на spallation-источнике, фурье-дифрактометра HRFD и  $\lambda_0$ -дифрактометра HRPT (для двух длин волн). Все они позиционируются как дифрактометры высокого разрешения ( $R_{\min} \sim 0.001$ ), но заметно разные функциональные зависимости  $R(H)$  могут оказать сильное влияние на постановку и реализацию того или иного эксперимента. Например, при необходимости иметь высокое разрешение в области малых  $H$  (соответственно, больших  $d$ ), безусловно, следует предпочесть дифрактометр, использующий метод времени пролета.

## 6.6. Интенсивность дифракционных пиков

В параграфе **6.3.** было показано, что интегральная интенсивность дифракционного пика, т.е. его площадь или объем, при определенных условиях не зависит от функции разрешения и может быть записана как

$$I_{\text{int}} = \int I(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \int \sigma(\mathbf{k}')d\mathbf{k}', \quad (6.26)$$

где

$$\sigma(\mathbf{k}) = (8\pi^3/V) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2 \cdot \varphi(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}) \quad (6.27)$$

дифференциальное сечение когерентного рассеяния нейтронов единичным объемом кристалла в единицу телесного угла. Конкретный вид  $\delta$ -образной функции  $\varphi(\mathbf{k})$  связан со степенью совершенства кристалла, линейными размерами кристаллитов и т.д.

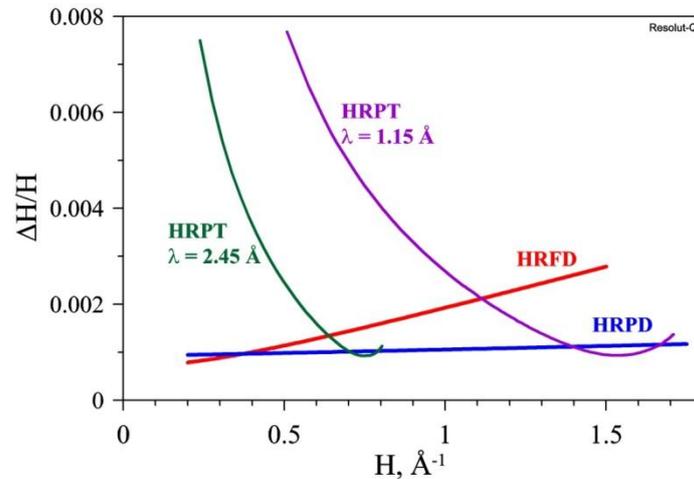


Рис. 6-13. Функции разрешения дифрактометров для поликристаллов: двух TOF-дифрактометров (HRFD, ИБР-2 и HRPD, ISIS) и  $\lambda_0$ -дифрактометра HRPT (SINQ, PSI) для двух длин волн, построенные в зависимости от длины вектора в обратном пространстве.

Вычисление интеграла в (6.26) подробно рассмотрено в книгах [6-12, 6-13]. Как и в случае дифракции рентгеновских лучей, в кинематическом приближении  $I_{\text{int}}$  можно представить в виде произведения трех величин – падающего на кристалл потока нейтронов  $\Phi$ , квадрата модуля структурного фактора кристалла  $|F_{\mathbf{H}}|^2$  и некоторой функции  $Q_L$  (называемой фактором Лоренца), учитывающей геометрический множитель, который зависит от способа сканирования узлов обратной решетки:

$$I_{\text{int}}(\mathbf{H}) = \Phi \cdot V_s \cdot Q_L \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2, \quad (6.28)$$

где еще учтен объем кристалла  $V_s$ . Кроме того, в  $I_{\text{int}}$  вводятся поправочные множители, с помощью которых учитываются эффекты *поглощения* и *экстинкции* излучения в кристалле. Они рассматриваются в следующих параграфах.

Напомним, что общий вид структурного фактора одинаков для разных типов излучения:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j) \cdot \exp(-W_j), \quad (6.29)$$

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 (зависящие от  $\mathbf{H}$ ), в случае дифракции нейтронов - это когерентные длины рассеяния, которые могут учитывать как ядерное, так и магнитное рассеяние нейтронов.

Для  $\lambda_0$ -дифрактометра  $\Phi = \Phi_0$  - некоторая константа с размерностью  $[\text{н}/\text{см}^2/\text{с}]$ . Интегрирование по всему узлу обратной решетки с помощью сканирования в плоскости рассеяния приводит к следующему выражению для фактора Лоренца:

$$Q_L(\theta) = \lambda_0^3 / (V_c^2 \cdot \sin 2\theta). \quad (6.30)$$

В результате получаем, что при использовании монохроматического пучка нейтронов интегральная интенсивность дифракционного пика, измеренного в узле  $\mathbf{H}$  обратной решетки, есть:

$$I_{\text{int}}(\mathbf{H}) = \Phi_0 \cdot V_s \cdot \lambda_0^3 / (V_c^2 \cdot \sin 2\theta) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2, \quad (6.31)$$

с размерностью  $[\text{н}/\text{с}]$ .

Современные дифрактометры для монокристаллов позволяют осуществлять разные типы сканирования обратного пространства. Конкретное выражение для фактора Лоренца зависит от выбора типа сканирования и от того с моно- или поликристаллом ведется

эксперимент. Этот вопрос более подробно рассмотрен в книгах [6-13, 6-14].

Для ТОФ-дифрактометра  $\Phi = \Phi'(\lambda)$ , где  $\Phi'(\lambda)$  – функция длины волны, обычно называемая *эффективным спектром* и имеющая размерность  $[\text{н}/\text{см}^2/\text{с}/\text{Å}]$  (см. раздел 6.6.2.3). Интегрирование по узлу обратной решетки в ТОФ-методе приводит к следующему выражению для фактора Лоренца:

$$Q_L(\lambda) = \lambda^4 / (V_c^2 \cdot 2 \sin^2 \theta_0), \quad (6.32)$$

где  $\theta_0$  – угол, при котором зарегистрирован дифракционный пик. Можно написать равенство:

$$Q_L(\lambda) = Q_L(\theta) \cdot (\lambda / \text{tg} \theta) = Q_L(\theta) \cdot (d\lambda / d\theta), \quad (6.33)$$

что соответствует связи между переменными интегрирования  $d\theta / \text{tg} \theta = d\lambda / \lambda$  на  $\lambda_0$ - и ТОФ-дифрактометрах.

В результате получаем, что интегральная интенсивность дифракционного пика, измеренного в узле **H** обратной решетки на ТОФ-дифрактометре, есть:

$$I_{\text{int}}(\mathbf{H}) = \Phi'(\lambda) \cdot V_s \cdot \lambda^4 / (V_c^2 \cdot 2 \sin^2 \theta) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2, \quad (6.34)$$

с размерностью  $[\text{н}/\text{с}]$ .

Для получения числа отсчетов в обе формулы (6.31) и (6.34) следует еще вставить нормирующую константу, в которую кроме некоторых неучтенных величин, типа телесного угла детектора, входит еще и время измерения дифракционного пика.

### 6.6.1. Фактор Дебая-Валлера (тепловой фактор)

Учет теплового движения атомов, записанный в (4.38) в виде  $\exp(-W_j)$ , справедлив в случае так называемого *гармонического приближения*, т.е. в предположении, что атомы колеблются по закону гармонического осциллятора. Предполагая еще наиболее простой

случай *изотропных колебаний* (одинаковые амплитуды отклонений от положения равновесия в любом направлении), можно показать, что

$$W_j = 2\pi^2 N^2 \langle u_j^2 \rangle \equiv 2\pi^2 \langle u_j^2 \rangle / d^2, \quad (6.35)$$

где  $N = 1/d$  – модуль вектора обратной решетки,  $\langle u_j^2 \rangle$  – средний квадрат амплитуды колебаний  $j$ -го атома. Более употребительной записью для показателя экспоненты в изотропном гармоническом приближении является:

$$W_j = B_j / (4d^2), \quad (6.36)$$

где  $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$  – некоторая зависящая от температуры функция. Для одноатомного вещества ее можно вычислить в приближении Дебая для фононного спектра кристалла  $g(\omega) \sim \omega^2$ , при  $\omega \leq \Omega_D$ , и  $g(\omega) = 0$  при  $\omega > \Omega_D$ , где  $\omega$  – частота акустических колебаний атомов,  $\Omega_D$  – граничная (дебаевская) частота спектра колебаний. В этом приближении

$$B(T) = C [\Phi(x)/x + 0.25], \quad (6.37)$$

где  $C$  – некоторая постоянная,  $\Phi(x) = x^{-1} \cdot \int_0^x \xi (e^\xi - 1)^{-1} d\xi$ ,  $x = \theta_D/T$ ,  $\theta_D =$

$(h/k)\Omega_D$  – *температура Дебая* кристалла,  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана,  $T$  – температура кристалла (в градусах Кельвина). Функцию  $\Phi(x)$  можно вычислить приближенно, если  $\theta_D \gg T$ , или наоборот  $\theta_D \ll T$ . В первом случае, т.е. когда  $T \rightarrow 0$ ,  $B(T) \approx \text{const} = 0.25$ , во втором случае, т.е. когда  $T \rightarrow \infty$ ,  $B(T) \sim T$  (см. **рис. 6-14**). Такой же тип зависимости  $B$  от температуры сохраняется и для многоатомных соединений. Константа 0.25 в (6.37) отражает так называемые “нулевые колебания”, т.е. колебания атомов, существующие даже при нулевой температуре.

Кроме температуры,  $B$  зависит еще от массы атома и силы его связи в структуре. В общем случае амплитуда колебаний (т.е. и величина  $B$ ) атома уменьшается с ростом массы и увеличением силы связи. В типичных случаях при комнатной температуре  $B = 0.5 - 1 \text{ \AA}^2$ ,

т.е. среднеквадратичная амплитуда колебаний составляет около  $0.1 \text{ \AA}$ . Соответственно характерный размер “теплового облака” составляет около  $0.25 \text{ \AA}$ .

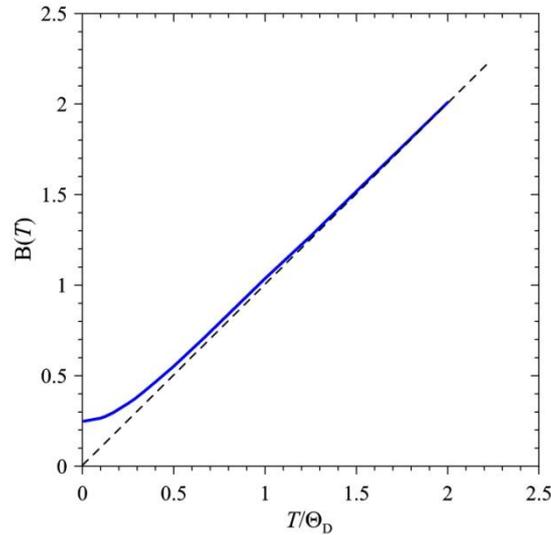


Рис. 6-14. Поведение  $B(T)$  (уравнение (6.37) с  $C = 1$ ) как функции отношения  $T/\theta_D$ , где  $\theta_D$  – температура Дебая. Пунктиром показана прямая, к которой стремится  $B(T)$  при  $T \gg \theta_D$ .

Если колебания атомов не являются изотропными, то в показателе экспоненты теплового фактора появляется квадрат скалярного произведения  $(\mathbf{H} \cdot \mathbf{u})$  и выражение для  $W$  принято записывать в виде:

$$W = h_i h_j \beta_{ij}, \quad (6.38)$$

где  $h_i$  – индексы Миллера,  $\beta_{ij}$  – некоторая матрица (3x3), элементы которой, так же как ранее величины  $B$ , зависят от температуры, массы атома и т.д. Матрица  $\beta_{ij}$  симметричная ( $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ ), поэтому в общем случае триклинной сингонии для описания теплового движения требуется 6 независимых коэффициентов. Тепловое облако представляет собой при этом эллипсоид вращения, действительно характеризующийся 6 величинами, задающими длины его осей и ориентацию в пространстве. Однако в случае косоугольной системы координат элементы  $\beta_{ij}$  не имеют ясного физического смысла.

Анализ показывает, что количество независимых коэффициентов матрицы  $\beta_{ij}$  полностью определяется точечной группой симметрии для позиции, занимаемой атомом в ячейке. Подробный анализ симметричных ограничений на величины  $\beta_{ij}$  содержится в книге [6-14].

## 6.6.2. Переход от интенсивности к структурному фактору

Формулы (6.31) и (6.34) правильны с точностью до поправок на поглощение и экстинкцию нейтронов в образце. С принципиальной точки зрения их учет одинаков для любого типа излучения, но специфика взаимодействия нейтронов с веществом приносит некоторые моменты, требующие рассмотрения. В кинематической теории дифракции поглощение и экстинкцию принято учитывать как независимые факторы, входящие в формулу для интегральной интенсивности. Т.е. для обоих типов дифрактометров вместо  $I_{\text{int}}(\mathbf{H})$  следует написать

$$I'_{\text{int}}(\mathbf{H}) = I_{\text{int}}(\mathbf{H}) \cdot A(\theta, \lambda) \cdot y(\theta, \lambda), \quad (6.39)$$

где  $A$  – фактор поглощения,  $y$  – коэффициент экстинкции. Обе поправки зависят от угла Брэгга и длины волны и должны рассчитываться для конкретных  $\theta$  и  $\lambda$ , при которых измерен дифракционный пик. В соответствии со сложившейся практикой при расчете фактора поглощения учитываются только некогерентные процессы выбывания нейтронов из пучка при прохождении их сквозь образец, а когерентные (дифракционные) процессы уменьшения интенсивности пучка учитываются коэффициентом экстинкции.

### 6.6.2.1. Фактор поглощения

Из элементарного рассмотрения следует, что вероятность уменьшения интенсивности пучка из-за выбывания из него частиц вследствие их поглощения или некогерентного рассеяния в образце есть  $A = \exp(-\mu l)$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $l$  – пройденный в кристалле путь. Если рассматривать только

однократное рассеяние, то для учета всех возможностей достаточно проинтегрировать  $A$  по объему образца и разделить на объем, чтобы при  $\mu = 0$  поправочный фактор превращался в единицу. Итак, фактор поглощения для образца произвольной формы есть:

$$A = 1/V \cdot \int \exp(-\mu l) dV, \quad (6.40)$$

где  $V$  – объем образца,  $l$  – путь в образце, зависящий от формы образца и от координат точки рассеяния. Для одноэлементного вещества  $\mu = n \cdot \sigma$ , где  $n = N/V_c$  – плотность рассеивающих центров ( $N$  – число атомов в ячейке,  $V_c$  – объем ячейки),  $\sigma$  – сечение взаимодействия, ответственное за выбывание частиц из пучка. Для нейтронов некогерентное выбывание их из пучка возможно из-за поглощения с сечением  $\sigma_{\text{abs}}$  и некогерентного рассеяния с сечением  $\sigma_{\text{inc}}$ , т.е.  $\sigma = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{inc}}$ . Сечение некогерентного рассеяния  $\sigma_{\text{inc}}$  для всех ядер, кроме водорода, практически не зависит от длины волны. Для водорода из-за его малой массы и, как правило, слабой связи в структуре сечение рассеяния (оно почти полностью некогерентно) изменяется от примерно 20 b для свободного ядра до примерно 80 b для неподвижного ядра (здесь  $b = 1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Для органических соединений и гидратов используется эмпирическая аппроксимация:

$$\sigma_{\text{H inc}} = (23.2 + 12 \cdot \lambda) b, \quad (6.41)$$

где  $\lambda$  в  $\text{Å}$ , которая неплохо выполняется в интервале длин волн от 0.7  $\text{Å}$  до 3  $\text{Å}$ .

Для большинства изотопов сечение поглощения зависит от  $\lambda$  в соответствии с формулой (3.7), т.е.  $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_0(\lambda/\lambda_0)$ . Для изотопов, имеющих резонансы при малых энергиях нейтрона ( ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^{113}\text{Cd}$ ,  ${}^{149}\text{Sm}$ ,  ${}^{155}\text{Gd}$ ,  ${}^{157}\text{Gd}$ ), вследствие чего и сечение рассеяния, и сечение поглощения зависят от длины волны резонансным образом, расчет  $\sigma_{\text{abs}}$  возможен, если известны параметры резонанса.

Для многоатомного соединения  $\mu = \sum n_j \cdot \sigma_j$ , где сумма берется по всем атомам элементарной ячейки или по атомам, входящим в

формульную единицу. Во втором случае  $n_j = k_j Z / V_c$ , где  $k_j$  – число атомов сорта  $j$  в формульной единице,  $Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке.

В случае поликристалла с малым размером кристаллитов отдельная поправка на экстинкцию, как правило, не делается, а для учета уменьшения интенсивности пучка из-за когерентных эффектов в расчет линейного коэффициента поглощения следует добавить полное сечение когерентного рассеяния,  $\sigma_{\text{tot}}$ , формула (4.47).

### 6.6.2.2. Коэффициент экстинкции

Экстинкция, так же как поглощение, приводит к постепенному уменьшению интенсивности пучка по мере его прохождения внутри кристалла. Различие между ними состоит в том, что если поглощение процесс сугубо некогерентный, т.е. за него несет ответственность конкретный атом, то экстинкция возникает вследствие когерентного взаимодействия падающей волны с кристаллом. В дифракционном эксперименте при некоторых условиях поглощение может отсутствовать совсем, но если есть дифракция, то есть и экстинкция. Для удобства вычислений различают *первичную* и *вторичную* экстинкцию. Под первичной экстинкцией понимают ослабление пучка, происходящее в пределах одного мозаичного блока кристалла. Именно этот процесс является истинно когерентным, т.е. расчет коэффициента первичной экстинкции необходимо вести на уровне амплитуд волн и учитывать фазовые соотношения между ними. Вторичная экстинкция возникает при дополнительном рассеянии уже испытавшей дифракцию волны на каком-то другом мозаичном блоке кристалла. Поскольку волны, испытавшие дифракцию на разных мозаичных блоках, некогерентны (хотя бы потому, что расстояния между блоками произвольны), то расчет можно вести для интенсивностей без какого-либо учета фаз волн. Разработана модель учета экстинкции, базирующаяся на динамической статистической теории рассеяния [6-15], в которой оба процесса рассмотрены совместно и выявлены параметры, от которых зависит реальная ситуация. Оказалось, что в большинстве реальных случаев выполняются критерии, позволяющие проводить учет обоих типов

экстинкции с помощью теории переноса излучения, т.е. пренебречь учетом фазовых соотношений.

Существует несколько апробированных алгоритмов учета экстинкции, включенных в пакеты структурных программ. Все они основаны на решении системы дифференциальных уравнений в частных производных, которые в наиболее простом случае выглядят следующим образом:

$$\partial I_0 / \partial \mathbf{n} = -(\mu_s + \mu_a) I_0 + \mu_s I_1, \quad \partial I_1 / \partial \mathbf{m} = -(\mu_s + \mu_a) I_1 + \mu_s I_0, \quad (6.42)$$

где  $I_0$  и  $I_1$  – интенсивности, а  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  – единичные вектора, в направлениях исходного и рассеянного пучков,  $\mu_s$  и  $\mu_a$  – линейные коэффициенты рассеяния (дифракции) и поглощения. Как и ранее  $\mu_a$  должен включать все недифракционные процессы. Структура уравнений (6.42) вполне понятна, видно, что, например,  $I_0$  уменьшается из-за процессов рассеяния и поглощения и увеличивается за счет перерассеяния  $I_1$ . Решение этих уравнений с учетом реальной мозаичности и произвольной формы кристалла, а также расходимости первичного пучка, представляет собой сложную математическую задачу и фактически невозможно без упрощающих предположений. Если учет экстинкции проводится на основе уравнений (6.42), то нет необходимости в отдельном учете поглощения.

Подробное изложение двух наиболее широко используемых приближений для учета эффекта экстинкции – “Захариасена” и “Беккера-Коппенса” – при дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах приведено в книге [6-14]. Эти же алгоритмы используются и в случае дифракции нейтронов. Следует только заметить, что вследствие меньшего влияния поглощения корректный учет экстинкции при дифракции нейтронов иногда бывает более важен, чем в случае рентгеновских лучей.

### 6.6.2.3. Эффективный спектр нейтронов

При работе на TOF-дифрактометре интенсивности дифракционных пиков зависят еще и от, так называемого,

эффективного спектра нейтронов,  $\Phi'(\lambda)$ , который формируется из учета распределения нейтронов, вылетающих из источника, по длине волны, функций пропускания на пролетных базах от источника до образца и от образца до детектора и эффективности регистрации нейтронов с разной длиной волны детектором.

Если процесс термализации быстрых нейтронов в замедлителе проходит полностью, то вылетающие из него нейтроны распределены по энергии в соответствии с максвелловским распределением (3.1) или (3.3), если использовать шкалу длин волн, то:

$$\Phi(\lambda) = 2\Phi_0 \cdot (\lambda_0^4 / \lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0^2 / \lambda^2), \quad (6.43)$$

здесь  $\Phi(\lambda)$  – плотность потока, т.е. поток, приходящийся на единичный интервал длин волн,  $[\Phi(\lambda)] = \text{н/см}^2/\text{с}/\text{Å}$ ,  $\Phi_0$  – полный поток нейтронов ( $[\Phi_0] = \text{н/см}^2/\text{с}$ ), т.е.  $\Phi_0 = \int \Phi(\lambda) d\lambda$ ,  $\lambda_0$  – параметр распределения, связанный с температурой замедлителя соотношением  $T = 949.34 / \lambda_0^2$ , если  $T$  в градусах Кельвина, а  $\lambda$  - в Å. На импульсных источниках нейтронов реальное распределение  $\Phi(\lambda)$ , как правило, заметно отличается от максвелловского, зависит от параметров замедлителя (толщины, состава) и включает значительную долю нетермализованных (надтепловых) нейтронов.

Форма спектра нейтронов падающих на образец сильно зависит еще и от того, какие устройства применяются на пути от замедлителя до образца. Рассмотрим в качестве примера эффекты, возникающие при формировании пучка нейтронов с помощью зеркального изогнутого нейтроновода.

Зеркальные нейтроноводы начали широко применяться в нейтронографии после первых удачных экспериментов в конце 1960-х годов. С их помощью удается увеличить поток нейтронов с большими длинами волн на образце и, что самое главное, вывести образец из прямой видимости источника нейтронов, в результате чего фон быстрых нейтронов и  $\gamma$ -квантов резко уменьшается. Принцип действия нейтроновода основан на способности тепловых и холодных нейтронов зеркально отражаться от гладкой плоской поверхности, если угол падения достаточно мал. Для одноатомного материала

величина критического угла определяется его когерентной длиной рассеяния и зависит от длины волны нейтрона:

$$\gamma_{cr} = \lambda(Nb/\pi)^{1/2}, \quad (6.44)$$

где  $N$  – число ядер в  $\text{см}^3$ ,  $b$  – когерентная длина рассеяния, и для простых металлов, например, никеля, составляет около 6 угловых минут при  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ . При углах падения на поверхность  $\gamma \leq \gamma_{cr}$ , коэффициент отражения близок к единице и быстро спадает при  $\gamma > \gamma_{cr}$ .

Функция пропускания изогнутого нейтропровода с хорошим приближением может быть описана формулами:

$$\text{Tr}(\lambda) = 2/3 \cdot k^2, \text{ при } k \leq 1 \text{ и } \text{Tr}(\lambda) = 2/3 \cdot k^2 [1 - (1 - 1/k^2)^{3/2}], \text{ при } k \geq 1, \quad (6.45)$$

где  $k = \lambda/\lambda^*$  – безразмерный параметр,  $\lambda^*$  – критическая длина волны нейтропровода, связанная с его радиусом кривизны. На **рис. 6-15** показано как изменяются максвелловские распределения с разной температурой после прохождения пучка нейтронов через изогнутый нейтропровод. При радиусе кривизны, соответствующем 50% прохождению нейтронов с  $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ , поток нейтронов от замедлителя с  $T = 60 \text{ K}$  ослабляется незначительно, тогда как при  $T = 300 \text{ K}$  потеря в полном потоке нейтронов велика.

Пропускание нейтронов на пролетных базах зависит еще от материала и толщины заглушек нейтропроводов. Его можно представить функцией  $\eta(\lambda) = \exp(-c_1\lambda - c_2\Sigma(\lambda))$ , где первое слагаемое в показателе экспоненты связано с поглощением, а второе – с рассеянием в материале заглушек,  $\Sigma$  – сумма когерентного и некогерентного сечений рассеяния. Еще одной функцией, которую необходимо учитывать, если нейтронограммы измеряются в зависимости от длины волны, является эффективность детектора. Ее можно аппроксимировать выражением  $\varepsilon(\lambda) = 1 - \exp(-c_3\lambda)$ , где  $c_3$  – некоторая постоянная.

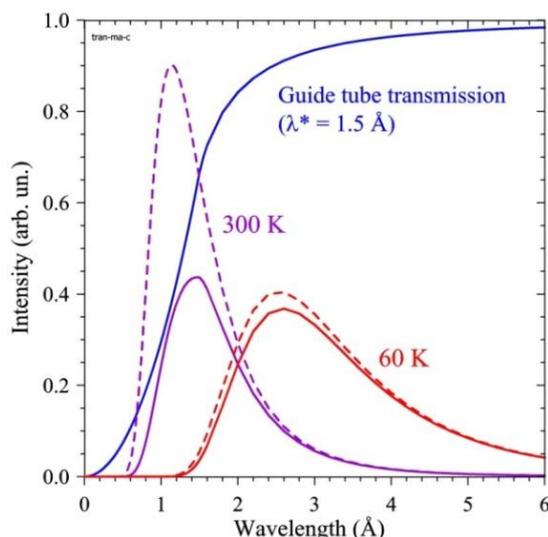


Рис. 6-15. Максвелловские спектры нейтронов (пунктирные линии) от замедлителя с  $T = 300 \text{ K}$  ( $\lambda_0 = 1.8 \text{ \AA}$ ) и  $T = 60 \text{ K}$  ( $\lambda_0 = 4.0 \text{ \AA}$ ) и их изменения (сплошные линии) после прохождения пучка нейтронов через нейтроновод с критической длиной волны  $\lambda^* = 1.5 \text{ \AA}$ . Полный поток нейтронов от теплого замедлителя уменьшается в  $\sim 2$  раза, тогда как поток от холодного замедлителя ослабляется незначительно.

Результирующее распределение (эффективный спектр)  $\Phi'(\lambda)$  образуется простым перемножением этих функций, т.е.:

$$\Phi'(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \text{Tr}(\lambda) \cdot \eta(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda), \quad (6.46)$$

и именно эта функция входит в формулу для интегральной интенсивности (6.34).

На практике эффективный спектр нейтронов  $\Phi'(\lambda)$  определяется экспериментально в стандартной геометрии и с тем же детектором, с которым ведутся основные эксперименты. В этом случае независимого измерения  $\Phi(\lambda)$ ,  $\text{Tr}(\lambda)$ ,  $\eta(\lambda)$  и  $\varepsilon(\lambda)$  не требуются. Рассмотрим, в качестве примера, как определялся эффективный спектр дифрактометра ДН-2, действующего на реакторе ИБР-2 [6-16], с помощью трех различных методов.

Для этого дифрактометра задача определения эффективного спектра имела две особенности: во-первых, спектр необходимо было измерить в очень широком интервале длин волн (от 1 до 20  $\text{\AA}$ ), во-вторых, форма спектра имела нерегулярный характер в области средних ( $\lambda = 2 - 5 \text{ \AA}$ ) длин волн. При измерении спектра в столь

широком интервале длин волн перепад потока нейтронов составляет около 4-х порядков величины, соответственно, одной из проблем является корректное определение фоновой компоненты.

Наиболее распространенным методом определения  $\Phi'(\lambda)$  является применение некогерентного рассеивателя, чаще всего ванадия, дифференциальное упругое некогерентное сечение рассеяния которого  $\sigma_{\text{inc}}$  в первом приближении рассматривается как изотропное и независящее от длины волны нейтрона. К сожалению, с помощью этого метода не удастся получить надежные результаты для  $\lambda > 10 \text{ \AA}$  из-за быстро уменьшающегося отношения эффекта к фону. Дополнительную информацию, в том числе при  $\lambda$  несколько больших, чем  $10 \text{ \AA}$ , можно получить, используя брэгговское рассеяние на поликристаллическом веществе с большой элементарной ячейкой. Интенсивность дифракционных пиков растет как  $\lambda^4$  и их сравнительно легко можно отделить от фоновой подложки. Однако этот метод дает только дискретные значения  $\Phi'(\lambda)$ , и, кроме того, с его помощью не удастся продвинуться до очень больших длин волн (реально, далее  $15 \text{ \AA}$ ) из-за нарастающего влияния экстинкции. В работе [6-16] для определения  $\Phi'(\lambda)$  при  $\lambda > 12 \text{ \AA}$  использовался метод полного отражения нейтронов от зеркальной поверхности. Этот метод хорошо работает именно при больших длинах волн, т.к. позволяет почти полностью избавиться от фона. При меньших  $\lambda$  он не дает надежных результатов из-за малого критического угла отражения и необходимости очень высокой коллимации первичного пучка.

*Рассеяние на ванадии.* Предположение о том, что рассеяние на ванадии воспроизводит спектр нейтронов, является приближенным, т.к. на самом деле у  $\sigma_{\text{inc}}$  ванадия есть как некоторая зависимость от длины волны, так и легкая анизотропия. Это означает, что в интенсивность, измеренную по рассеянию на  $V$  при определенном угле, должны быть внесены поправки. Их вычисление не является тривиальным, т.к. в эксперименте на дифрактометре по времени пролета не ведется анализ энергии рассеянных нейтронов, а проводится интегрирование по всем конечным энергиям с условием  $t_1 + t_2 = t_0$ , где  $t_1$  и  $t_2$  – времена пролета нейтрона до и после рассеяния,  $t_0$  – время пролета упруго-рассеянного (т.е. без изменения энергии) нейтрона. Кроме того, необходимо учесть фактор поглощения

нейтронов в образце ванадия, который также зависит и от длины волны, и от угла рассеяния. В результате возникает интегральное уравнение относительно  $\Phi'(\lambda)$ , которое не имеет однозначного решения.

Ситуация значительно упрощается, если выполняется соотношение между пролетными базами до и после рассеивателя  $L_1 \gg L_2$ , которое справедливо для большинства ТОФ-дифрактометров. В этом случае вместо поиска решения интегрального уравнения можно вычислить поправочный множитель, чтобы перейти от измеренной интенсивности к эффективному спектру. Эта процедура проделана в [6-16] и показано, что в интервале длин волн  $1 - 10 \text{ \AA}$  и углов рассеяния  $10 - 145$  градусов наблюдается анизотропия  $\sim 10\%$ . Усредненный по всем углам рассеяния поправочный множитель в этом же интервале длин волн отклоняется от 1 не более, чем на 5%, и растет почти линейно с ростом длины волны. Несмотря на небольшую величину поправки, ее учет в некоторых случаях может влиять на качество структурного эксперимента.

Сравнение экспериментального  $\Phi'(\lambda)$ , измеренного по рассеянию на ванадии на ТОФ-дифрактометре HRFD, и рассчитанного для  $T = 293 \text{ K}$  максвелловского распределения показано на **рис. 6-16**.

*Отражение от зеркала.* Для определения спектра при больших длинах волн использовалось отражение от слоя никеля толщиной  $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ , напыленного на полированную стеклянную пластину. При фиксированном угле падения  $\theta$  от зеркальной поверхности полностью отражаются нейтроны с  $\lambda \geq \theta \cdot (\pi/nb)^{1/2}$ , где  $n$  – число атомов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $b$  – когерентная длина рассеяния. Для естественной смеси изотопов никеля  $b = 1.03 \cdot 10^{-12} \text{ см}$ ,  $n = 9.17 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует критическому углу отражения  $\theta_c = 1.73 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda \text{ рад} \approx 6' \cdot \lambda$ , где длина волны в  $\text{ \AA}$ . Т.е. нейтроны с длиной волны  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  будут полностью отражаться от никелевого зеркала при углах падения  $6$  угл. минут и меньше.

В работе [6-16] измерение отражения от зеркала было проведено при двух углах падения  $38'$  и  $75'$  и эффективный поток определен в интервале от  $12$  до  $22 \text{ \AA}$ .

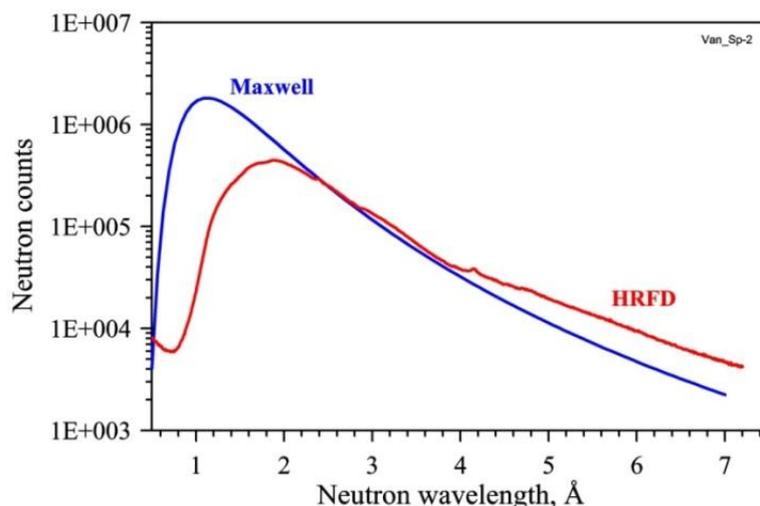


Рис. 6-16. Сравнение экспериментального эффективного спектра нейтронов,  $\Phi'(\lambda)$ , измеренного на TOF-дифрактометре HRFD, и максвелловского распределения для температуры замедлителя 293 К. Различия распределений при малых и больших длинах волн отражают влияние зеркального нейтронотода. Небольшой подъем экспериментального спектра при малых длинах волн связан с вкладом нетермализованных нейтронов. Небольшой пик при  $\lambda \approx 4.2 \text{ \AA}$  – когерентное рассеяние нейтронов на ванадии.

*Дифракция на поликристалле.* Для сшивания двух интервалов, в которых  $\Phi'(\lambda)$  измерялось по рассеянию на V и по отражению от Ni, были проведены измерения дифракционных спектров от поликристалла феррицианида калия  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  при нескольких углах рассеяния. Определялись интенсивности нескольких одиночных дифракционных пиков, которые пересчитывались в  $\Phi'(\lambda)$  по стандартным формулам. Нормирующие константы определялись при этом так, чтобы результирующая функция и ее производные при некоторых длинах волн были непрерывными. Совместное использование этих трех методов позволило вполне корректно определить эффективный спектр в исключительно широком интервале длин волн, от 0.8 до 22 Å.

В типичных случаях из функций  $\Phi'$ ,  $A$  и  $y$  наиболее сильно от длины волны зависит именно эффективный спектр нейтронов, изменения которого в рабочем интервале длин волн могут составлять сто и более раз (рис. 6-17). 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, хотя значения тепловых параметров атомов могут искажаться значительно.

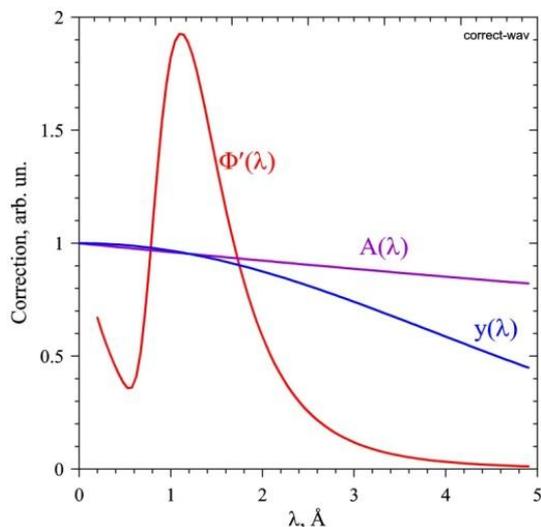


Рис. 6-17. Зависимости от длины волны эффективного спектра нейтронов,  $\Phi'(\lambda)$ , фактора поглощения,  $A(\lambda)$ , и коэффициента экстинкции,  $y(\lambda)$ , для некоторых типичных значений параметров нейтронного дифракционного эксперимента. Подъем функции  $\Phi'(\lambda)$  при малых длинах волн связан с вкладом нетермализованных нейтронов.

#### 6.6.2.4. Тепловое диффузное рассеяние нейтронов

Тепловое движение атомов приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков, учитываемое фактором Дебая-Валлера  $T(H) = \exp(-2\pi^2 H^2 \langle u^2 \rangle)$ . Кроме того, тепловое движение атомов ответственно за появление неупругого рассеяния нейтронов на фононах. В дифракционных экспериментах, в которых, как правило, не проводится анализа рассеянных нейтронов по энергии, это дополнительное рассеяние проявляется как некоторая дополнительная к брэгговским пикам интенсивность, некоторым (зачастую довольно сложным) образом распределенная в обратном пространстве. Традиционно этот процесс принято называть *тепловым диффузным рассеянием* (TDS). Такое название используется потому, что TDS проявляется как непрерывный фон и отдельные, слабые и размытые максимумы.

Поскольку фактор Дебая-Валлера есть, по сути, вероятность упругого рассеяния на коллективе движущихся атомов, то функция  $\alpha(\mathbf{H}) = 1 - T(\mathbf{H})$  есть вероятность неупругого процесса. Соответственно, поведение  $T(\mathbf{H})$  и  $\alpha(\mathbf{H})$  как функций  $\mathbf{H}$  и температуры взаимно обратное (рис. 6-18).

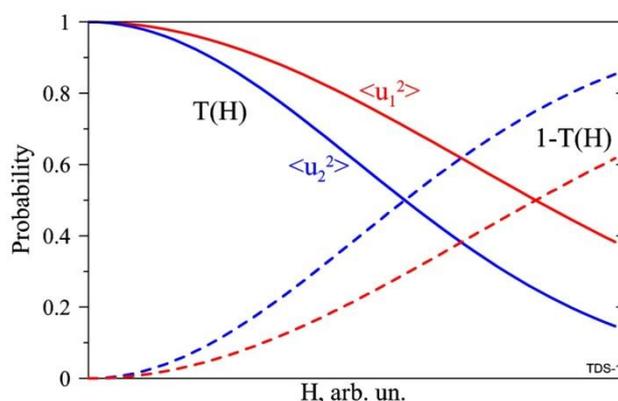


Рис. 6-18. Вероятности упругого (сплошные линии), и неупругого (пунктирные линии), рассеяния как функции модуля вектора обратной решетки для двух разных величин среднеквадратичных смещений атомов ( $\langle u_1^2 \rangle$  меньше, чем  $\langle u_2^2 \rangle$ ).

Интенсивность и конкретное распределение TDS в обратном пространстве в значительной степени зависят от структуры вещества и спектра распределения частот колебаний атомов (фононного спектра кристалла). Расчет TDS даже в однофононном приближении, т.е. при учете только одного акта неупругого рассеяния, возможен только для сравнительно простых структур, для которых известны дисперсионные соотношения, т.е. зависимости частоты фононов от волнового вектора. Поэтому, как правило, рассчитывается не распределение TDS, а некоторая поправка в интегральные интенсивности дифракционных пиков.

Общие принципы расчета поправки на TDS одинаковы для рентгеновских лучей и нейтронов (см., напр., книгу [6-14]), а именно, предполагается, что интегральная интенсивность дифракционного пика может быть представлена в виде  $I_{\text{int}}(\mathbf{H}) = I_B(\mathbf{H}) + I_T(\mathbf{H}) = I_B(\mathbf{H}) \cdot (1 + \alpha)$ , где  $I_B$  – брэгговская, а  $I_T$  – диффузная интенсивности, причем  $I_T \sim I_B$ . Для нейтронов ситуация несколько усложняется из-за необходимости учитывать соотношение между скоростью нейтрона и скоростью распространения звука в кристалле. Оказывается, что

распределение TDS под брэгговским пиком и в его непосредственной окрестности зависит от этого соотношения [6-17].

Учет этого обстоятельства особенно важен для TOF-дифрактометров, поскольку профиль TDS может быть разным для разных порядков отражения. Общее рассмотрение этих вопросов для  $\lambda_0$ - и TOF-дифрактометров, включая описание программы расчета TDS и проверку алгоритма по экспериментальным данным для монокристалла никеля, содержится в серии статей [6-18]. А на **рис. 6-19** (взятом из работы [6-19]) показан характерный вид TDS в окрестности одного из брэгговских пиков монокристалла  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Для кристаллов с простой структурой поправка на TDS при комнатной температуре может достигать 20% и в прецизионных структурных исследованиях она, безусловно, должна быть сделана. Можно, однако, показать, что пренебрежение этой поправкой отражается в основном на тепловых факторах атомов, тогда как ее влияние на структурные параметры несущественно.

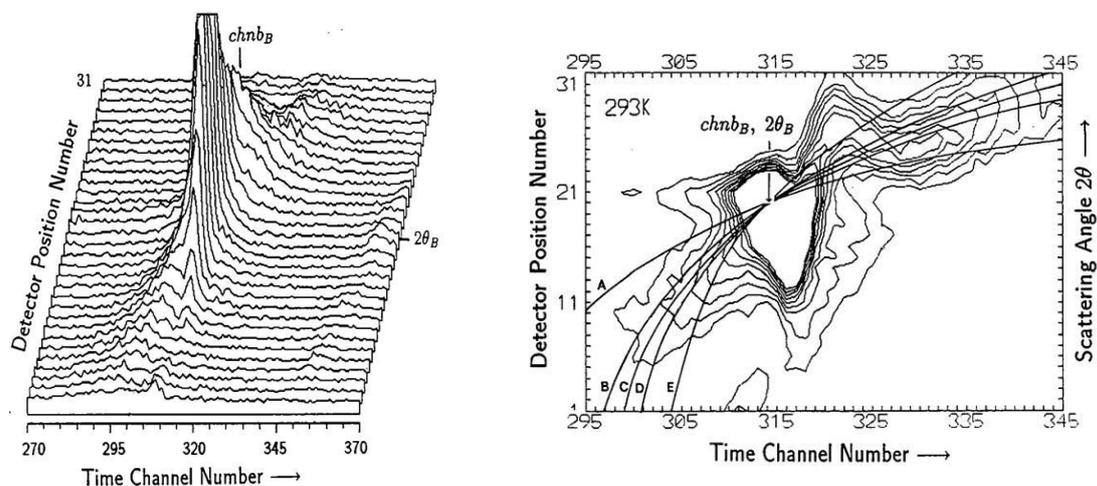


Рис. 6-19. Тепловое диффузное рассеяние нейтронов в кристаллах  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN), измеренное на TOF-дифрактометре с 1D ПЧД в окрестности узла (002) в сечении [110] и представленное в виде 3D распределения (слева) и контуров равной интенсивности (справа). Позиционные группы детектора покрывают интервал  $86.3\text{-}98.5^\circ$  по  $2\theta$ . По горизонтальной оси отложены каналы анализатора времени пролета с шириной 64 мкс. Кривые А, В, С, D и Е вычислены для скоростей акустических фононов  $c_s = 2.5, 2.8, 2.9, 3.0$  и  $3.3$  км/с, соответственно.

## 6.7. Геометрия пропускания

В разделе 4.4.2. было получено выражение

$$\sigma_{\text{tot}} = \lambda^2 / (2V_c) \cdot \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot (1/H) \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (6.47)$$

для полного когерентного сечения рассеяния нейтронов на поликристалле, а на **рис. 4-10** показана типичная кривая пропускания сквозь слой поликристаллического бериллия с характерными “брэгговскими скачками”. В принципе, в этих скачках содержится примерно такая же структурная информация, что и в дифракционных пиках. Положения скачков определяются величинами  $2d_{hkl}$ , т.е. параметрами элементарной ячейки кристалла. Величины скачков пропорциональны  $|F_{hkl}|^2$ , и в этом смысле они эквивалентны интегральным интенсивностям дифракционных пиков. Наконец, скачки имеют конечную ширину, которую можно связать с функцией разрешения дифрактометра, а также с микроструктурой образца.

В эксперименте по пропусканию на импульсном источнике нейтронов интенсивность, прошедшего сквозь образец пучка, есть

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-N_c \Sigma_{\text{tot}} l), \quad (6.48)$$

где  $I_0(\lambda)$  – интенсивность нейтронов в падающем на образец пучке,  $N_c$  – число элементарных ячеек в единице объема,  $\Sigma_{\text{tot}}$  – полное сечение взаимодействия нейтронов с одной элементарной ячейкой кристалла, включающее все виды рассеяния и поглощение,  $l$  – толщина образца в направлении пучка. Измеряя  $I(\lambda)$  и  $I_0(\lambda)$  можно определить  $\Sigma_{\text{tot}}(\lambda)$ , а непосредственно из брэгговских скачков –  $\sigma_{\text{tot}}$ .

Спектрометр для проведения исследований по пропусканию на импульсном источнике нейтронов включает хорошо коллимированный пучок, полностью проходящий сквозь образец, место образца, толщина которого в пучке должна быть постоянна, и детектор с малым мертвым временем.

На **рис. 6-20** показан небольшой участок спектра пропускания сквозь поликристаллический бериллий (измерение проведено на фурье-дифрактометре HRFD, спектр полностью показан на **рис. 4-10**)

вблизи брэгговского скачка, соответствующего плоскости (002). Видно, что скачок имеет конечную ширину, относительная величина которой составляет  $\Delta d/d \approx 0.0012$ . Профиль брэгговского скачка можно представить как свертку функции разрешения спектрометра (в простейшем варианте это форма импульса нейтронов от источника) и функции Хевисайда (единичной ступенчатой функции). Если импульс источника описывается функцией Гаусса, то профиль скачка есть функция ошибок:

$$\text{erf}(x) = \int_0^x \exp(-t^2/2\sigma^2) / \sigma\sqrt{2\pi}, \quad (6.49)$$

где параметр  $\sigma$  отвечает за ширину распределения. В приведенном примере ширина определяется функцией разрешения HRFD и микронапряжениями, существующими в образце.

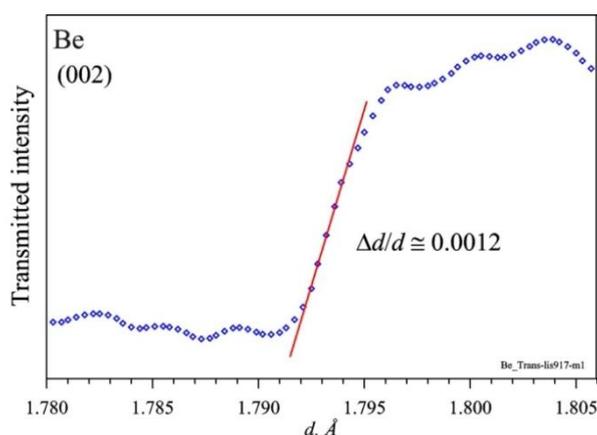


Рис. 6-20. Участок спектра (измерение проведено на фурье-дифрактометре HRFD) из рис. 4-10 вблизи брэгговского скачка поликристаллического бериллия, плоскость (002), в шкале межплоскостных расстояний. Профиль скачка в первом приближении описывается функцией ошибок, ширина которой определяется функцией разрешения HRFD и микронапряжениями, существующими в образце.

На ширину брэгговского скачка не влияют геометрические факторы, уширяющие дифракционные пики, например, размеры образца и позиционное разрешение детектора. Поэтому, в принципе, из положений скачков можно получить очень точные значения параметров элементарной ячейки кристалла. Наоборот, измерение

спектров пропускания сквозь поликристаллы с хорошо известными параметрами элементарной ячейки является удобной и очень точной процедурой для калибровки пролетной базы ТОФ-дифрактометра.

Как показано в работах [6-20] и [6-21], уточнение параметров структуры кристалла по спектрам пропускания можно провести с помощью процедуры, аналогичной методу Ритвельда (рис. 6-21). В этих же работах приведены примеры использования спектров пропускания для анализа структурных фазовых переходов и микроструктуры материала.

Основным недостатком этого метода является необходимость использования сравнительно толстых образцов, поскольку даже для материалов с большим когерентным рассеянием величина  $N_c \sigma_{tot}$  не превышает  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае эффект, т.е. относительная величина скачка, составит  $\sim 10\%$  при толщине образца 1 см. Еще одним неприятным фактором является большой уровень фона, поскольку измерения проводятся в прямом пучке нейтронов.

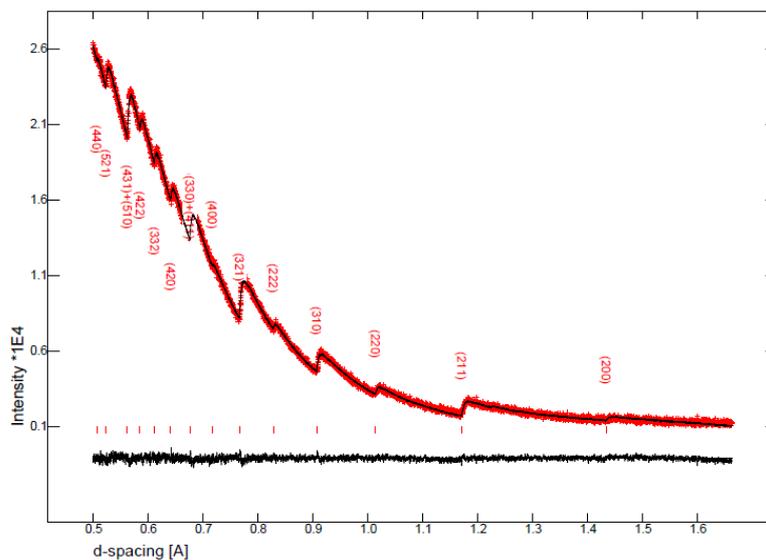


Рис. 6-21. Спектр пропускания нейтронов [6-21] сквозь образец поликристаллического железа толщиной около 3 см. Время накопления спектра составило 3 минуты. Показаны экспериментальные точки, расчетная кривая и разностная функция. Указаны индексы Миллера и расчетные положения брэгговских скачков.

## Литература к Главе 6

1. A. Stoica “On the resolution of slow-neutron spectrometers. I. A general method to calculate resolution functions” *Acta Cryst.*, **A31** (1975) 189-192.
2. A. Stoica “On the resolution of slow-neutron spectrometers. II. The resolution function for time-of-flight diffractometry” *Acta Cryst.*, **A31** (1975) 193-196.
3. M. Popovici, A. Stoica, A. Bajorek “On the resolution of slow-neutron spectrometers. III. Experimental test of the time-of-flight diffractometer resolution function calculations” *Acta Cryst.*, **A31** (1975) 197-200.
4. Ю.А. Александров, Э.И. Шарапов, Л. Чер “Дифракционные методы в нейтронной физике” М., Энергоиздат, 1981.
5. G. Cagliotti, A. Paoletti, F.P. Ricci “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction” *Nucl. Instrum.*, **3** (1958) 223 – 228.
6. A.W. Hewat “Design for a conventional high-resolution neutron powder diffractometer” *Nucl. Instr. Meth.*, **127** (1975) 361-370.
7. A.W. Hewat “D2B, a new high resolution neutron powder diffractometer at ILL Grenoble” *Materials Science Forum*, **9** (1986) 69-79.
8. P. Fischer, G. Frey, M. Koch, M. Koennecke, V. Pomjakushin, J. Schefer, R. Thut, N. Schlumpf, R. Buerge, U. Greuter, S. Bondt, E. Berruyer “High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ”, *Physica B*, **276–278** (2000) 146–147.
9. P. Mikula, J. Kulda, P. Lukáš, M. Ono, J. Šaroun, M. Vrána, V. Wagner “Bragg diffraction optics in neutron diffractometry” *Physica B: Cond. Matt.*, **283** (2000) 289 – 294.
10. J.M. Carpenter “Extended detectors in neutron time-of-flight diffraction experiments” *Nucl. Instr. Meth.*, **47** (1967) 179-180.
11. A. Holas, J. Holas, E. Maliszewski, L. Sedlakova “Focusing of a TOF diffractometer for structure analysis. The experimental check.” *Nucl. Instr. Meth.*, **69** (1969) 173-180.
12. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов “Физика нейтронов низких энергий” М., Наука 1965.
13. Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хениг “Структурная нейтронография” М., Атомиздат, 1979
14. Л.А.Асланов, Е.Н.Треушников “Основы теории дифракции рентгеновских лучей” М., Изд. МГУ, 1985.
15. N.Kato “On extinction. I. General formulation” *Acta Cryst.* **A32** (1976) 453-457. “On extinction. II. The theory of secondary extinction” *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 458-466.

16. А.М. Балагуров, А.И. Бескровный, Н. Попа “Нейтронный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2. Определение эффективного спектра нейтронов” Сообщение ОИЯИ РЗ-84-765, Дубна, 1984.
17. E.H. Kisi and C.J. Howard “Applications of neutron powder diffraction” Oxford University Press, 2008, p. 384.
18. N.C. Popa, B.T.M. Willis “Thermal diffuse scattering in TOF neutron diffractometry” *Acta Cryst.*, **A50** (1994) 57-63. “Correction for thermal diffuse scattering in TOF neutron diffraction” *Acta Cryst.*, **A53** (1997) 537-545. “Thermal diffuse scattering in angular-dispersive neutron diffraction” *Acta Cryst.*, **A54** (1998) 1006-1013.
19. F. Prokert, B.N. Savenko, A.M. Balagurov “Thermal Diffuse Scattering in Time-of-Flight Neutron Studies on SBN and TSCC Single Crystals” *Acta Cryst.*, **A51** (1995) 124-129.
20. J. R. Santisteban, L. Edwards, A. Steuwer, P. J. Withers “Time-of-flight neutron transmission diffraction” *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001) 289-297.
21. S. Vogel, M.A.M. Bourke, J.C. Hanan, H.-G. Priesmeyer, E. Ustundag “Non-destructive in-situ real-time measurements of structural phase transitions using neutron transmission” *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2001, Advances in X-ray Analysis*, v.44, pp.75-84.

## Глава 7. Задачи нейтронного структурного анализа

Наиболее общей задачей исследования атомной структуры вещества является извлечение информации о распределении рассеивающей плотности  $b(\mathbf{r})$  из экспериментально измеренной интенсивности рассеянного излучения  $I(\mathbf{Q})$ , связанных соотношением:

$$I(\mathbf{Q}) \sim |f(\mathbf{Q})|^2 \sim \left| \int b(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2. \quad (7.1)$$

Фазовая проблема, нарушения дальнего порядка в структуре, конкретные экспериментальные возможности и другие факторы ограничивают степень подробности информации, которую можно извлечь из  $I(\mathbf{Q})$ . В исследованиях “хороших” монокристаллов задача решается максимально полно – достигается высокая степень точности в определении положения всех атомов структуры. Более того, современные методы структурного анализа позволяют решить эту задачу *ab initio*, т.е. без каких-либо исходных данных о структуре.

В случае поликристаллического вещества ситуация усложняется из-за усреднения по ориентациям кристаллитов и возникающего перекрытия дифракционных пиков. Поэтому стандартная постановка задачи при исследовании поликристаллов состоит в уточнении уже известной структуры и изучении влияния на нее различных внешних факторов. В этом случае определение структуры *ab initio* тоже возможно, но пока это скорее исключение, чем правило.

Дальнейшее нарушение степени дальнего порядка ведет к снижению подробности извлекаемой информации. Например, при исследовании монокристаллов глобулярных белков, таких как гемоглобин или лизоцим, как правило, удается измерять дифракционные пики только при  $d_{hkl}$  больших, чем 2 Å, что в первую очередь связано с сильно нарушенным дальним порядком в упаковке белковых молекул. Соответственно, разрешение в реальном пространстве оказывается недостаточным для точной фиксации положения отдельных атомов, можно «разглядеть» лишь группировки атомов, например, общий ход  $\alpha$ -спиралей в молекуле белка. Для веществ без дальнего порядка, например, для макромолекул в растворах удается получить только некоторые сведения об их

геометрической форме. В случае жидкостей определяются статистические параметры, извлекаемые из корреляционной функции.

В случае определения структуры с точностью до положения отдельных атомов говорят о задаче “высокого” разрешения, наоборот, если речь идет только о геометрических или статистических характеристиках объекта, то разрешение является “низким”. В случае высокого разрешения естественным образом выделяются две большие темы – задачи, связанные с моно- или поликристаллами. Как эксперимент, так и последующий анализ полученных дифракционных данных различаются для этих двух тем настолько существенно, что их описание излагается в отдельных монографиях. Подробное и очень современное изложение общих принципов структурного анализа монокристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей, сопровождаемое многочисленными примерами, содержится в книге [7-1]. То же самое, но для случая поликристаллов, можно найти в книге [7-2]. Поскольку большая часть изложенного в этих книгах материала не зависит от типа излучения и в равной степени относится и к дифракции нейтронов, то далее обсуждаются только наиболее принципиальные вопросы структурного анализа моно- и поликристаллов с акцентом на специфику нейтронографии.

Основная часть задач, связанных с дифракцией нейтронов, решается на дифрактометрах для поликристаллов и далее в этой главе именно задачи этого типа рассмотрены подробно. Вопросы, связанные с “определением структуры” по дифракционным данным от поликристаллов рассматриваться не будут, они слишком объемные и их изложение можно найти в специальных монографиях, например, в книге [7-3].

## 7.1. Структурный анализ монокристаллов

Напомним основные формулы, необходимые для определения атомной структуры кристалла. С учетом поправочных множителей для учета поглощения и экстинкции, формулу (6.39) для интегральной интенсивности дифракционного пика можно записать в следующем виде:

$$I_{\text{int}}(\mathbf{H}) = \Phi \cdot V_s \cdot Q_L \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2 \cdot A(\theta, \lambda) \cdot y(\theta, \lambda), \quad (7.2)$$

где конкретные выражения для потока нейтронов  $\Phi$  и фактора Лоренца  $Q_L$  зависят от типа дифрактометра и способа сканирования обратного пространства. Так, для  $\lambda_0$ -дифрактометра  $\Phi = \text{const} = \Phi_0$  – полный поток нейтронов на образце, для ТОФ-дифрактометра  $\Phi = \Phi'(\lambda)$  – эффективный спектр нейтронов на образце. Структурный фактор  $F_{\mathbf{H}}$  обычно записывается для дискретного набора атомов:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j b_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j) \cdot \exp(-W_j), \quad (7.3)$$

где  $b_j$  – когерентная длина рассеяния  $j$ -го атома, и является рядом Фурье по отношению к величинам  $b'_j = b_j \cdot \exp(-W_j)$ . Выполняя обратное преобразование Фурье, получаем:

$$b(\mathbf{r}) = \sum_{hkl} F(\mathbf{H}_{hkl}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}), \quad (7.4)$$

где величина  $b(\mathbf{r})$  уже рассматривается как непрерывная функция в объеме элементарной ячейки,  $\mathbf{H}_{hkl}$  – дискретный набор векторов обратной решетки кристалла,  $\mathbf{r}$  – любой вектор в элементарной ячейке. Анализ вида функции  $b(\mathbf{r})$  – величины и координат ее максимумов – позволяет определить тип и координаты атомов структуры. Для иллюстрации, на **рис. 7-1** показана структура соединения  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , а на **рис. 7-2** – распределение  $b(\mathbf{r})$  в двух сечениях его элементарной ячейки, построенное по экспериментально измеренным модулям и рассчитанным фазам структурных факторов.

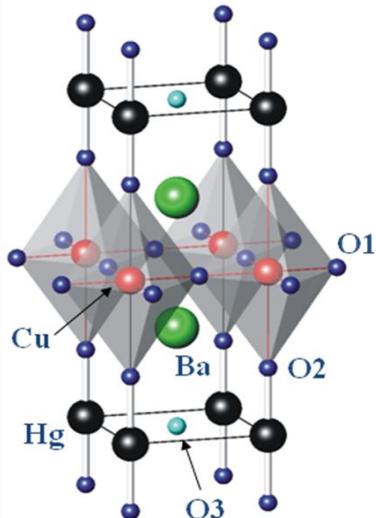


Рис. 7-1. Изображение структуры  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  с обозначениями атомов. Структура сформирована из слегка вытянутых октаэдров  $\text{CuO}_6$  и слоев атомов ртути, находящихся в узлах элементарной ячейки. Позиция O3 заполнена частично на величину  $\delta \approx 0.1$ , т.е. атом O3 присутствует в среднем в одной из 10 элементарных ячеек.

Такого рода изображения распределения рассеивающей плотности в сечениях элементарной ячейки называют *фурье-синтезами* рассеивающей плотности.

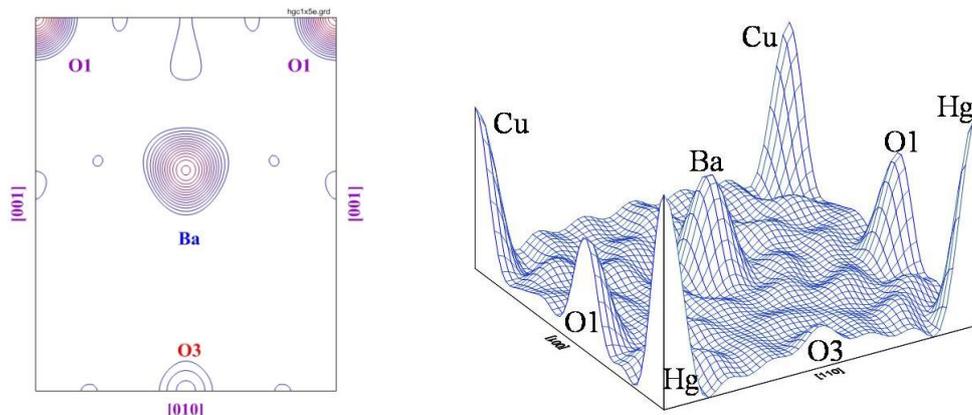


Рис. 7-2. Слева: фурье-синтез рассеивающей плотности  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4.1}$  в сечении ( $x = 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ) элементарной ячейки в 2D представлении (ось  $y$  идет горизонтально, ось  $z$  - вертикально). Справа: то же, но в сечении ( $0 \leq x = y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ) и в 3D представлении (слева-направо – диагональное направление  $x = y$ , снизу-вверх - ось  $z$ ). На обоих рисунках присутствуют относительно слабые ложные максимумы.

В этом эксперименте интенсивности дифракционных пиков были измерены вплоть до  $d_{\min} = 0.8 \text{ \AA}$ , что определило высокое разрешение в распределении  $b(\mathbf{r})$  – положения всех атомов хорошо определены. Тем не менее, на фурье-синтезах видны ложные максимумы, что частично связано с конечной разрешающей способностью в реальном пространстве и, кроме того, с погрешностями эксперимента.

Итак, из приведенных формул следует, что для определения атомной структуры монокристалла можно измерить интегральные интенсивности дифракционных пиков, с использованием формулы (7.2) рассчитать модули структурных факторов, каким-либо образом найти их фазы и провести расчет рассеивающей плотности по (7.4). Ключевой момент на этом этапе анализа структуры – определение фаз структурных факторов. Возможные способы решения этой задачи рассматриваются в следующем параграфе.

Формулы (7.1) - (7.4) имеют общий характер, т.е. никак не зависят от вида излучения. Специфика излучения проявляется в физической сути величин  $b_j$  в формуле (7.3). Для нейтронов  $b_j$  – это ядерные когерентные длины рассеяния. Для рентгеновских лучей и синхротронного излучения – это атомные формфакторы, характеризующие распределение электронной плотности вокруг ядра. Наконец, в случае дифракции электронов – это распределение электростатического потенциала в атоме, являющегося суммой потенциала ядра и электронов.

Как отмечалось в разделе 3.2.1 специфическая особенность нейтронных  $b_j$  – их независимость от угла рассеяния и, как правило, от длины волны нейтрона, т.е. эти величины являются некоторыми константами. Еще одна их особенность – *отсутствие знаковой определенности*, имеющейся при анализе дифракции рентгеновских лучей. В отдельных случаях это обстоятельство может затруднить анализ, однако именно эта особенность дает возможность провести, например, детальное рассмотрение распределения в ячейке ядерной плотности атомов водорода, т.к. когерентная длина рассеяния водорода отрицательна и резко контрастирует с плотностью распределения других атомов. Наконец, следует отметить, что при прочих равных условиях разрешение фурье-синтезов, построенных по нейтронным данным, обычно лучше, чем в случае рентгеновских лучей. Это связано с более быстрым затуханием рентгеновских интенсивностей с уменьшением  $d_{hkl}$  по сравнению с нейтронными из-за сильной зависимости атомных формфакторов рассеяния рентгеновских лучей от переданного импульса.

Построение фурье-синтезов позволяет найти модель структуры, параметры которой далее могут уточняться с помощью *минимизации функционала*:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (J_i - I_i)^2, \quad (7.5)$$

где  $\omega_i$  – вес  $i$ -й точки,  $J_i$  и  $I_i$  - измеренные и вычисленные интегральные интенсивности дифракционных пиков. Параметрами, входящими в  $I_i$ , могут быть координаты атомов, их тепловые факторы, некоторые величины, входящие в выражения для экстинкции и т.д. Практика использования метода наименьших квадратов, который, как правило,

используется для минимизации  $\chi^2$ , показывает, что уточнение параметров идет надежно, если в среднем на один параметр имеется  $\sim 5$  экспериментальных точек, т.е.  $\sim 5$  ненулевых интегральных интенсивностей. В таком случае для уточнения структуры, состоящей из 10 независимых атомов в общем положении (уточняются координаты  $x, y, z$ ), и в анизотропном приближении по тепловым факторам (уточняются до 6 величин  $\beta_{ij}$ ) требуется измерить интенсивности около  $10 \times 9 \times 5 = 450$  дифракционных пиков.

### 7.1.1. Определение фаз структурных факторов

Структурные факторы, рентгеновские и нейтронные, являются в общем случае комплексными величинами, т.е.  $F(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \cdot e^{i\varphi(\mathbf{H})}$ , и для выполнения суммирования в формуле (7.4) необходимо знать их модули и фазы. В то время как определение модулей структурных факторов не является проблемой, они находятся непосредственно из (7.2), прямая информация об их фазах в измеряемых интенсивностях дифракционных пиков отсутствует. Более того, до сих пор не удалось разработать какой-либо достаточно простой экспериментальный метод измерения величин  $\varphi(\mathbf{H})$  и приходится использовать косвенные расчетные методы, которые в некоторых случаях могут и не дать результат.

Практика последних лет развития рентгеноструктурного анализа показала, что уже удалось сформировать несколько расчетных методов определения  $\varphi(\mathbf{H})$ , являющихся настолько эффективными, что задача почти всегда может быть решена. Их можно разделить на прямые (или статистические) методы, которые основаны на анализе соотношений между измеренными интенсивностями, и специальные, к которым относятся методы тяжелого атома, изоморфных замещений и аномального рассеяния. Подробное описание всех известных методов решения фазовой проблемы в рентгеновском структурном анализе содержится в [7-1].

Практика структурной нейтронографии показала, что для нее фактически ни один из известных методов *не является эффективным*. Прямые методы во многом основаны на факте положительной определенности электронной плотности в элементарной ячейке, тогда

как в практически интересных для использования нейтронов случаях (водородсодержащие структуры) часть атомов имеет положительную, а часть – отрицательную когерентную длину рассеяния. Понятие тяжелого атома в нейтронографии отсутствует, т.к. подавляющее большинство элементов и изотопов имеют соизмеримые по величине длины рассеяния.

Единственным методом, прошедшим в нейтронном структурном анализе практическую проверку, оказался метод аномального рассеяния. Он основан на явлении резонансного ядерного рассеяния, рассмотренного в параграфе 3.2.1, в соответствии с которым амплитуда (или длина) рассеяния какого-либо атома резонансным образом зависит от энергии нейтрона (формула (3.4)). Для использования этого эффекта в нейтронографии наиболее подходящими являются изотопы  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{149}\text{Sm}$  и  $^{157}\text{Gd}$ , имеющие резонансы в интервале длин волн от  $0.68 \text{ \AA}$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) до  $1.61 \text{ \AA}$  ( $^{157}\text{Gd}$ ). Для определения фазы структурного фактора необходимо измерить интенсивность соответствующего дифракционного пика при двух или нескольких длинах волн. Успех применения метода зависит от того, насколько велики разности интенсивностей (*разности Бейвута*) инверсных пиков, т.е.  $I(\mathbf{H})$  и  $I(-\mathbf{H})$ . Можно показать, что они определяются отношением  $f_i/f_p$ , где  $f_p$  – амплитуда потенциального рассеяния (первое слагаемое в (3.4)),  $f_i$  – мнимая часть амплитуды рассеяния (второе слагаемое в (3.4) при  $E = E_0$ ). При использовании аномального рассеяния рентгеновских лучей это отношение обычно не превышает  $0.1 - 0.2$ . В случае рассеяния нейтронов, для перечисленных изотопов, оно намного больше, от  $6.8$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) до  $8.8$  ( $^{157}\text{Gd}$ ), что позволяет ограничиться сравнительно малой концентрацией резонансно рассеивающих ядер в структуре. Оценки показывают, что, например, использование изотопа  $^{113}\text{Cd}$  может привести к успеху при его содержании в структуре на уровне  $1/2000$  [7-4].

Идея “управления” величиной амплитуды рассеяния отдельных атомов структуры для определения фаз структурных факторов в случае рассеяния нейтронов может быть реализована еще и с использованием их магнитного взаимодействия [7-5]. Для этого необходимо присутствие в молекуле одного или нескольких

парамагнитных атомов и измерение интенсивностей дифракционных пиков при наложении на кристалл внешнего магнитного поля с разной величиной и направлением.

Следует признать, однако, что эти предложения и попытки их реализации были сделаны достаточно давно, когда проблема определения фаз в рентгеновском структурном эксперименте была сравнительно острой. За прошедшее время ситуация изменилась кардинально и стандартным подходом сейчас является определение модели структуры в рентгеновском эксперименте, расчет по ней фаз нейтронных структурных факторов и их последующее уточнение с учетом всех атомов структуры, в том числе, атомов водорода.

### **7.1.2. Непрерывное сканирование обратного пространства монокристалла**

В параграфе 6.2 было показано, как в нейтронном эксперименте реализуется непрерывное сканирование больших площадей или объемов обратного пространства кристалла. Особенно эффективно это может быть организовано на ТОФ-дифрактометре при использовании 2D детектора. Величина наблюдаемого объема зависит от телесного угла детектора,  $\Omega_{\text{det}}$ , и ограничений на минимальное и максимальное значения волновых векторов. Последнее связано с уменьшением потока нейтронов при малых и больших длинах волн. Если средний угол Брэгга,  $\theta_0$ , не мал, то наблюдаемый в обратном пространстве объем есть:

$$V^* = 2/3 \cdot (1/\lambda_{\text{min}}^3 - 1/\lambda_{\text{max}}^3) \cdot \sin^2 \theta_0 \cdot \Omega_{\text{det}}, \quad (7.6)$$

где  $\lambda_{\text{min}}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  – границы рабочего интервала спектра нейтронов. Число узлов обратной решетки, содержащихся в  $V^*$ , слабо зависит от ориентации кристалла и составляет  $N \approx V^* \cdot V_c$ , где  $V_c$  – объем элементарной ячейки. Для  $\lambda_{\text{min}} = 1 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{max}} \gg \lambda_{\text{min}}$ ,  $\theta_0 = 45^\circ$  и  $\Omega_{\text{det}} = 0.1$  ср получаем  $V^* \approx 0.03 \text{ \AA}^{-3}$ , и для кристалла с  $V_c = 500 \text{ \AA}^3$  одновременно будут наблюдаться около 15 дифракционных пиков. Для кристаллов белков, объем элементарной ячейки которых составляет  $\sim 10^4 \text{ \AA}^3$ , число одновременно наблюдаемых узлов обратной решетки

составляет несколько сотен, что, естественно, позволяет резко ускорить эксперимент. Следует особо подчеркнуть, что измерение интегральных интенсивностей в наблюдаемом объеме происходит при этом без каких-либо поворотов кристалла или детектора.

Необходимость непрерывного сканирования обратного пространства возникает и при решении многих других дифракционных задач, таких как изучение трансформационного двойникования кристалла, несоизмеримо модулированных структур, спиралевидных магнитных структур, диффузного рассеяния. Трансформационное двойникование наблюдается в кристаллах ферроэластиков при их переходе в низкосимметричную фазу, который в общем случае можно интерпретировать как образование сложной составной обратной решетки кристалла. В дифракционном эксперименте это проявляется как расщепление одиночных пиков высокосимметричной фазы на несколько компонент при переходе в низкосимметричную фазу (**рис. 7-3**). Определение характеристик компонент позволяет получить количественную информацию о геометрических параметрах двойников (доменов), а также об изменениях доменной структуры под действием внешних полей. 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, характеристики доменной структуры кристалла  $KD_2PO_4$  (DKDP), который при температуре около 214 К испытывает фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую, были исследованы на TOF-дифрактометре [7-6]. В соответствии со схемой образования составной обратной решетки при переходе из тетрагональной в ромбическую фазу рефлексы типа  $[h00]$  расщепляются на три, а любые другие рефлексы - на четыре компоненты, и измеренное распределение интенсивности в окрестности узла (220), показанное на **рис. 7-3**, 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.

Непрерывное сканирование обратного пространства очень эффективно при анализе несоразмерно модулированных структур, атомных или магнитных (см. **раздел 7.7 и Главу 8**). Еще одним примером использования ТОФ-дифрактометра для двумерного сканирования обратной решетки является изучение теплового диффузного рассеяния нейтронов в кристаллах. В разделе **6.6.2.4.**, на **рис. 6-19** показано распределение интенсивности в окрестности одного из узлов обратной решетки монокристалла  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Наблюдаемые крылья интенсивности связаны с рассеянием нейтронов на длинноволновых акустических фононах и хорошо описываются имеющимися моделями. Их анализ позволяет, в частности, оценить скорость распространения звука в кристалле вдоль конкретного направления.

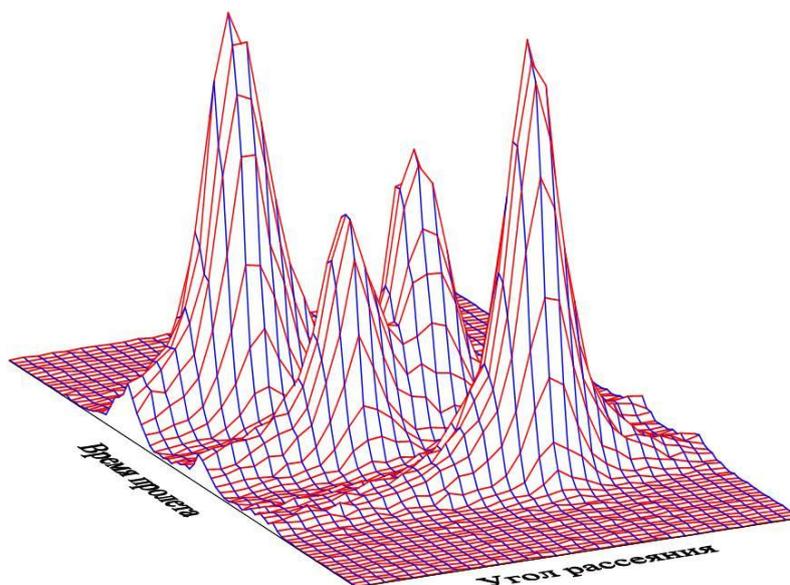


Рис. 7-3. Экспериментальное распределение интенсивности в узле (220) кристалла  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  при температуре  $T = 80$  К. При этой температуре кристалл находится в низкосимметричной фазе, при переходе в которую узлы обратной решетки расщепились на компоненты вследствие двойникования кристалла. Одна из осей графика соответствует времени пролета нейтронов (величине межплоскостного расстояния), другая – углу рассеяния (позиционным группам однокоординатного ПЧД).

### 7.1.3. Совместный анализ данных рентгеновского и нейтронного структурного экспериментов

Построение распределения рассеивающей плотности по нейтронным данным дает информацию о положении ядра атома, тогда как обработка рентгеновских данных позволяет выявить распределение электрического заряда вокруг ядра. Соответственно, совместный анализ рентгеновских и нейтронных дифракционных данных иногда позволяет получить важную дополнительную информацию о деталях электронной структуры кристаллов.

Основная идея метода основана на том, что по нейтронным данным можно с хорошей точностью фиксировать положение ядра и, следовательно, положение сферически симметричной части распределения электронов. В принципе, выделение сферически симметричной части электронного облака только по рентгеновским данным также возможно, но в сложных случаях достижению необходимой точности мешает сильная корреляция позиционных и тепловых параметров, а также недостаточная точность в задании рентгеновских форм-факторов. Особенно сильно это проявляется в случае структуры, содержащей легкие атомы, такие как водород или кислород.

Технически задача сводится к выполнению рентгеновского и нейтронного эксперимента на монокристалле, уточнению структуры по нейтронным данным и построению, так называемых,  $X - N$  фурье-синтезов:

$$\Delta b(\mathbf{r}) = \sum_{hkl} [F_x(\mathbf{H}_{hkl}) - F_c(\mathbf{H}_{hkl})] \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}), \quad (7.7)$$

где  $\Delta b(\mathbf{r})$  называется разностной (или деформационной) плотностью,  $F_x$  – экспериментальные рентгеновские структурные факторы,  $F_c$  – рентгеновские структурные факторы, рассчитанные с использованием нейтронных данных, т.е. по координатам атомов и тепловым параметрам, определенным в нейтронном эксперименте.

Расчет  $F_c$  в зависимости от типа задачи ведется по той или иной модели, в которую, например, закладываются сферические атомные форм-факторы. В результате  $\Delta b(\mathbf{r})$  будет содержать информацию о

различиях рентгеновских и нейтронных координат центров распределений и об отклонениях распределения электронной плотности от модели, например, от сферической симметрии. Большой фактический материал по совместному использованию рентгеновских и нейтронных дифракционных данных для анализа ковалентных связей приведен в книге [7-7].

## 7.2. Структурный анализ поликристаллов

В разделе 4.4.2. для случая дифракции нейтронов на поликристалле было приведено выражение для дифференциального сечения в единичный интервал волновых векторов  $k$ :

$$d\sigma/d\Omega = \sigma(H) = (1/4V_c) \cdot \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot (1/H^2) \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \delta(k\sin\theta - \pi H). \quad (7.8)$$

Аргумент  $\delta$ -функции вместо векторного в (4.36) стал скалярным и приравнявая его нулю можно сразу получить уравнение Вульфа-Брэгга. Переходя к интенсивностям дифракционных пиков, т.е. интегрируя  $\delta$ -функцию в (7.8) по  $k$  и вводя функцию  $\varphi$ , описывающую профиль дифракционного пика, можно получить следующее общее выражение:

$$I(d) \sim \Phi(d) \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot Q_L \cdot |F(\mathbf{H}_{hkl})|^2 \varphi(d_{hkl} - d), \quad (7.9)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние ( $d = 1/H$ ),  $\Phi$  – поток нейтронов на образце,  $Q_L$  – фактор Лоренца. Здесь интенсивность спектра записана как функция межплоскостного расстояния, хотя в качестве переменной можно использовать угол рассеяния или время пролета. Выражения для факторов Лоренца, также как для случая рассеяния на монокристалле, различаются для  $\lambda_0$ - и TOF-дифрактометров и зависят от геометрической формы образца. Например, для цилиндрического образца, диаметр которого меньше ширины первичного пучка:

$$Q_L(\theta) = \lambda^3 / (V_c^2 \cdot \sin\theta \cdot \cos 2\theta), \quad (7.10)$$

$$Q_L(\lambda) = \lambda^4 / (V_c^2 \cdot \sin^3\theta), \quad (7.11)$$

для  $\lambda_0$ - и TOF-дифрактометров, соответственно.

Формулы (7.9 – 7.11) являются основой как для определения структуры поликристаллического вещества, так и для уточнения ее изменений при модификации состава, смене внешних условий, фазовых переходов. Как отмечалось во введении к этой главе, далее рассматриваются только вопросы, возникающие при уточнении структуры.

### 7.2.1. Метод Ритвельда в структурной нейтронографии

Долгое время единственным применявшимся методом извлечения структурной информации из измеренного на поликристалле дифракционного спектра был анализ интегральных интенсивностей дифракционных пиков. При этом фактически копировалась ситуация с монокристаллами: определялись интегральные интенсивности отдельных пиков, вводились поправки и извлекались структурные факторы. Очевидная проблема этого метода – определение интенсивностей перекрывающихся пиков. Ее пытались решать, вводя анализ суммарной интенсивности нескольких перекрывающихся пиков (эта процедура подробно описана в книге [7-7]). Таким способом удавалось ввести в анализ до 20 – 30 значений интегральных интенсивностей. Согласно оценке, сделанной в разделе 7.1, это позволяло уточнять значения не более, чем 10 параметров, т.е. анализировать только очень простые структуры.

Ситуация радикально улучшилась после введения в практику структурного анализа *метода Ритвельда* (Н. Rietveld, **рис. 7-4**), который в настоящее время является общепринятым методом для обработки измеренного дифракционного спектра от поликристалла. Метод был сформулирован впервые в конце 60-х годов именно для анализа нейтронных данных [7-8], хотя сейчас с успехом применяется и в случае рентгеновского или синхротронного излучений.

Официальное (рекомендованное IUCr) название – “метод Ритвельда” – он получил в 1978 г. на совещании, посвященном методам обработки профиля дифракционного спектра. Основой его успехов стали появившиеся удобные компьютерные программы, а главное, удалось строго доказать, что именно в методе Ритвельда

достигается наименьший уровень корреляции между параметрами. Подробное описание этого метода, включающее особенности уточнения нейтронных данных, содержится в книге [7-9].

В методе Ритвельда предполагается, что измеряемый профиль дифракционного спектра может быть описан аналитической функцией, зависящей от экспериментальных и структурных переменных. Кроме того, считается, что начальные значения структурных параметров уже известны с достаточной точностью и речь идет только об их уточнении с помощью метода наименьших квадратов или каких-либо других методов минимизации функционалов. Результат обработки представляется в виде графика, включающего, в том числе разностную функцию, иногда нормированную на статистическую ошибку.



Рис. 7-4. Х. Ритвельд (Hugo Rietveld, 1932-2016, Голландия), придумавший и реализовавший новый метод обработки дифракционных данных, носящий теперь его имя, получает премию от короля Швеции (Gregory Aminoff Prize) за выдающийся вклад в науку (Стокгольм, 1995).

Функционал от параметров обычно записывается в виде:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{exp, i} - I_{cal, i})^2, \quad (7.12)$$

где  $\omega_i$  - вес  $i$ -й точки, координатой которой является переменная сканирования (угол рассеяния, время пролета или межплоскостное расстояние),  $I_{exp}$  и  $I_{cal}$  - экспериментальное и рассчитанное значения

интенсивности, сумма берется по точкам измеренного спектра в каком-то интервале межплоскостных расстояний  $d_j$ . Расчет  $I_{cal}$  ведется по формуле, следующей из (7.9):

$$I_{cal}(d_i) = C \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 Q_L \cdot \varphi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (7.13)$$

где  $C$  – нормирующая постоянная,  $I_b$  – интенсивность некогерентного фона. Все характеристики атомов кристалла входят в структурные факторы  $F_{hkl}$ , которые в изотропном по тепловым колебаниям приближении записываются так:

$$F_{hkl} = \sum_j^N b_j r_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp(-B_j/8d_{hkl}^2), \quad (7.14)$$

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 (7.12), являются наборы  $(r, x, y, z, B)_j$  атомов, фоновая интенсивность (зачастую ее можно описать 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 функция разрешения дифрактометра,  $R$ , 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.

Существуют несколько пакетов программ, в которых метод Ритвельда реализован для обработки нейтронных дифракционных спектров. Наиболее популярными являются пакеты FullProf [7-10] и GSAS [7-11], в которых реализованы возможности обработки спектров, измеренных на  $\lambda_0$ - и ТОФ-дифрактометрах, а также учет как ядерного, так и магнитного рассеяния. Для анализа RTOF-спектров с

помощью метода Ритвельда был разработан специализированный пакет MRIA [7-12], в котором есть возможность задания двухзнаковой модели для описания профиля пика, а сам профиль задается численно. Их подробное описание с возможностью скачивания и установки на персональном компьютере (также как и кристаллографического комплекса JANA, ориентированного на модулированные структуры) легко найти в интернете.

На рис. 7-5 показан результат обработки по методу Ритвельда с использованием программы MRIA спектра, измеренного на дифрактометре HRFD (ИБР-2). Разностная функция ( $I_{exp,i} - I_{cal,i}$ ), показанная в нижней части рисунка, флуктуирует около нуля, что говорит о хорошем соответствии между моделью и реальной структурой этого кристалла.

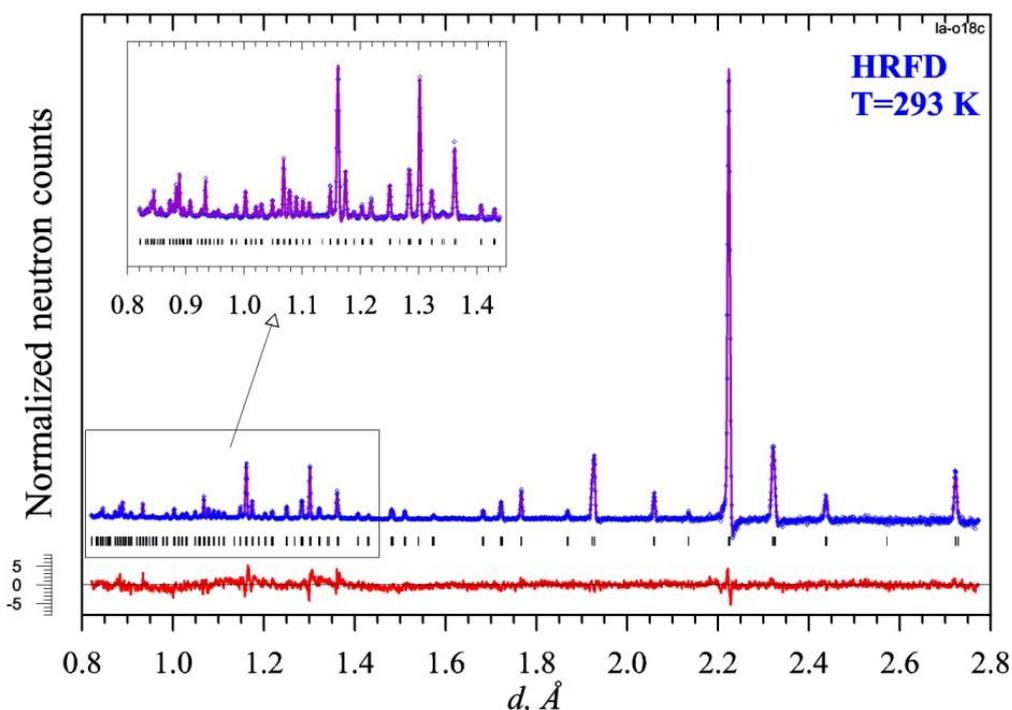


Рис. 7-5. Дифракционный спектр  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}Mn^{18}O_3$ , измеренный на HRFD и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная кривая и разностная функция, нормированная на ошибку в точке. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков.

Количественными характеристиками качества обработки дифракционных данных с помощью метода Ритвельда являются критерий  $\chi^2$  и так называемые R-факторы:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{exp,i} - I_{cal,i})^2 / (n - p), \quad R_p = \sum_i |I_{exp,i} - I_{cal,i}| / \sum_i I_{exp,i}, \quad (7.15)$$

$$R_\omega = \left[ \sum_i \omega_i (I_{exp,i} - I_{cal,i})^2 / \sum_i \omega_i I_{exp,i}^2 \right]^{1/2}, \quad R_{exp} = [(n - p) / \sum_i \omega_i I_{exp,i}^2]^{1/2},$$

где суммирование ведется по всем измеренным точкам дифрактограммы или только по какой-то ее части, всего в сумму включается  $n$  точек,  $\omega_i$  – вес  $i$ -й точки,  $p$  – число параметров, уточняемых в ходе минимизации функционала (7.12). В качестве весов точек, как правило, используются обратные дисперсии, т.е.  $\omega_i = 1/\sigma_i^2$ , где  $\sigma_i$  – среднеквадратичное отклонение. Обычно  $I_{exp,i}$  подчиняются распределению Пуассона и, соответственно,  $\sigma_i = (I_{exp,i})^{1/2}$ .

Смысл этих характеристик становится ясен, если предположить, что в среднем отклонение  $I_{cal,i}$  от  $I_{exp,i}$  близко к  $\sigma_i$ , т.е. модель структуры правильная, эксперимент проведен без систематических ошибок и отклонения экспериментальных интенсивностей от расчетных связаны только со статистикой. При таком предположении должно выполняться  $\chi^2 \approx n/(n - p) \approx 1$ , при  $n \gg p$ . Если еще считать, что  $\omega_i I_{exp,i}^2 = 1/\delta_i^2 \approx \text{const}$ , то  $R_{exp} \approx \langle \delta \rangle$  есть средняя относительная погрешность, которая характеризует средний уровень набранной статистики. При таких же предположениях  $R_\omega = R_{exp} \approx \langle \delta \rangle$  и, если  $R_\omega > R_{exp}$ , то их разница указывает на несоответствие модели и реальной структуры или систематические погрешности эксперимента. Еще одной причиной превышения  $R_\omega$  над  $R_{exp}$  может быть неправильное задание весов точек.

Достигаемая с помощью метода Ритвельда точность определения структурных параметров может быть очень высокой. На **рис. 7-6** показаны зависимости от температуры межатомных расстояний Mn-O в соединении  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , обогащенном изотопами кислорода  $^{16}O$  (синие значки) и  $^{18}O$  (красные значки), полученные по результатам эксперимента на HRFD (ИБР-2) (**рис. 7-5**) [7-13]. В этих составах в зависимости от содержания изотопов кислорода реализуются разные низкотемпературные состояния: состав с  $^{18}O$  становится антиферромагнитным, в составе с  $^{16}O$  возникает

смешанное AFM + FM состояние, с преобладанием ферромагнитной фазы. Видно, что в составе с  $^{16}\text{O}$  расстояние Mn-O1 меньше, чем в составе с  $^{18}\text{O}$ . Несмотря на то, что абсолютные отличия очень малы ( $\approx 0.006 \text{ \AA}$ ), они уверенно фиксируются благодаря достигнутой точности определения параметров.

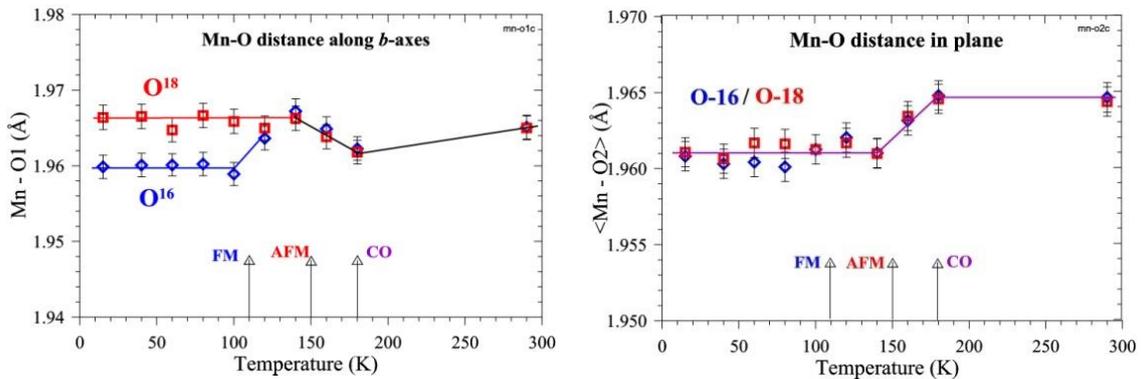


Рис. 7-6. Зависимости от температуры межатомных расстояний Mn-O в соединении  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , обогащенном изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$  (синие значки) и  $^{18}\text{O}$  (красные значки), определенные с использованием метода Ритвельда. Указаны температуры фазовых переходов в состояние зарядового ( $T_{\text{CO}}$ ), антиферромагнитного ( $T_{\text{AFM}}$ ) и ферромагнитного в составе с  $^{16}\text{O}$  ( $T_{\text{FM}}$ ) упорядочений. Показаны расстояния вдоль  $b$ -оси ячейки (слева) и в базисной плоскости (справа).

## 7.2.2. Профиль пика

Одним из факторов, определяющих успех анализа структуры по методу Ритвельда, является корректное задание профиля дифракционного пика, т.е. функции  $\varphi(d_{hkl}-d)$  во всей области изменения  $d_{hkl}$ . Успех этого метода на ранних стадиях его использования для обработки нейтронных дифракционных спектров от поликристаллов был во многом связан с более простым профилем именно нейтронных пиков, по сравнению с пиками, измеряемыми на рентгеновских дифрактометрах. Однако ситуация значительно усложнилась с появлением больших ПЧД и улучшением разрешающей способности нейтронных дифрактометров.

Профили дифракционных пиков определяются функцией разрешения дифрактометра только в случае “хороших”

поликристаллов, т.е. таких, которые состоят из кристаллитов сравнительно больших размеров и без внутренних дефектов. Если это не так, то для описания профиля пиков используются какие-то другие функции и в следующих двух параграфах приведена необходимая информация о наиболее часто встречающихся функциях и об особенностях описания профиля пиков, измеряемых на дифрактометрах разных типов.

### 7.2.2.1. Основные функции для описания профиля пика

*Распределением Гаусса* (гауссианом, нормальным распределением) называется функция (см., также раздел 4.3.1):

$$G(x) = 1/(\sigma \sqrt{2\pi}) \cdot \exp[-(x - x_0)^2/2\sigma^2], \quad (7.16)$$

где  $x_0$  – среднее значение (математическое ожидание) и  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение ( $D = \sigma^2$  – дисперсия распределения) являются параметрами, задающими положение максимума и ширину распределения. Коэффициент перед экспонентой выбран исходя из условия нормировки  $\int G(x)dx = 1$ . Гауссиан является симметричной относительно  $x_0$  функцией. Если площадь гауссиана обозначить как  $S$ , а его амплитуду –  $A$ , то его интегральная ширина  $W_s = S/A = \sigma \sqrt{2\pi} \approx 2.5066\sigma$ , полная ширина на половине высоты (FWHM),  $W_{1/2} = 2(2 \cdot \ln 2)^{1/2} \sigma \approx 2.3548\sigma$ , и, следовательно,  $W_s \approx 1.064W_{1/2}$ . Свертка двух гауссианов дает гауссиан с дисперсией равной сумме их дисперсий, т.е.  $D = D_1 + D_2$ , что эквивалентно соотношению  $W^2 = W_1^2 + W_2^2$ , т.е. ширины гауссовых распределений складываются квадратично.

*Распределением Лоренца* (лоренцианом, распределением Брейта-Вигнера в ядерной физике, распределением Коши в теории вероятностей) называется функция:

$$L(x) = 1/\pi \cdot \{\gamma / [\gamma^2 + (x - x_0)^2]\}. \quad (7.17)$$

Для лоренциана не определены моменты, включая математическое ожидание и дисперсию. Лоренциан в форме (7.17) нормирован, т.е.  $\int L(x)dx = 1$ , а положение его максимума есть  $x_0$ . Его интегральная

ширина  $W_S = S/A = \pi\gamma \approx 3.1416\gamma$ , полная ширина на половине высоты  $W_{1/2} = 2\gamma$  и, следовательно,  $W_S \approx 1.5708W_{1/2}$ . Свертка двух лоренцианов приводит к лоренциану, ширина которого равна сумме их ширин,  $W = W_1 + W_2$ , т.е. ширины в этом случае складываются линейно.

Сравнение гауссовского и лоренцевского профилей показано на **рис. 7-7**. Хорошо видно, что при равных  $W_{1/2}$ , “хвосты” лоренциана тянутся намного дальше, чем у гауссиана.

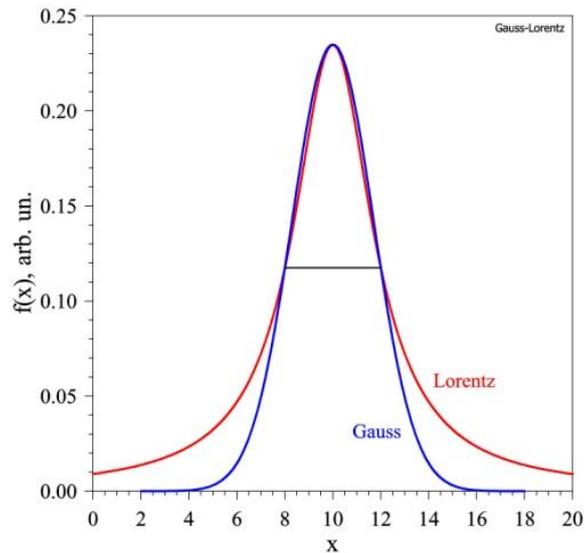


Рис. 7-7. Сравнение распределений Гаусса и Лоренца, параметры которых подобраны так, что одинаковы их ширины ( $W_{1/2}$ ) и амплитуды. Площадь лоренциана в этом случае в  $\sim 1.5$  раза больше.

Функцией *Войта* называется свертка гауссиана и лоренциана:

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x', \sigma)L(x - x', \gamma)dx'. \quad (7.18)$$

Для упрощения определения параметров распределения, являющимся комбинацией функций Гаусса и Лоренца, вместо их свертки чаще используется их взвешенная сумма, которую принято называть псевдо-функцией Войта:

$$PV(x, \sigma, \gamma) = \eta \cdot G(x, \sigma) + (1 - \eta) \cdot L(x, \gamma), \quad (7.19)$$

где параметр  $\eta = 0 \div 1$  регулирует вклад гауссиана,  $G(x, \sigma)$ , и лоренциана,  $L(x, \gamma)$ .

### 7.2.2.2. Профиль пика для дифрактометров разного типа

*$\lambda_0$ -дифрактометр.* В качестве начального приближения для профиля пика на  $\lambda_0$ -дифрактометре выбирается гауссова функция, зависимость ширины которой от угла рассеяния определяется формулами (6.16) - (6.18). Этого приближения, как правило, достаточно, если дифрактометр обладает средним разрешением и если углы рассеяния не малы. Отклонения от гауссового профиля обычно связаны с особенностями отражения от монохроматора или влиянием конечной высоты детектора. Их учет проводится введением поправок, включенных в стандартные программные пакеты. Еще одним усложняющим обстоятельством является присутствие лоренцевского вклада, который учитывается с помощью функции Войта, либо (чаще) псевдо-функции Войта.

*ТОФ-дифрактометр.* Дифракционные пики, измеряемые на ТОФ-дифрактометре, расположенном на SNS-источнике с коротким импульсом, как правило, имеют сильно асимметричный профиль. Это связано с тем, что форма импульса тепловых нейтронов определяется сверткой импульса быстрых нейтронов от источника,  $G_1(t - t_0)$ , и функции, описывающей процесс замедления,  $G_2(t - t_0)$ ,  $t$  – время пролета,  $t_0$  – время, соответствующее положению дифракционного пика. Обычно вклад источника можно с хорошей точностью представить как гауссову функцию, т.е.  $G_1(t - t_0) \sim \exp[-(t - t_0)^2/2\sigma_1^2]$ . Отклик замедлителя можно представить в виде двух экспонент:  $G_2(t - t_0) \sim \exp[-(t - t_0)/\alpha_1]$  при  $t < t_0$  и  $G_2(t - t_0) \sim \exp[-(t - t_0)/\alpha_2]$  при  $t > t_0$ . Вследствие того, что  $\alpha_1 \ll \alpha_2$ , левое и правое крылья этой функции сильно различаются, а именно, ее характерной особенностью является очень быстрый подъем и экспоненциальный, медленно спадающий хвост. Результирующее распределение, являющееся сверткой  $G_1(t)$  и  $G_2(t)$ , представляется довольно сложной параметрической функцией (Kkeda-Carpenter function, [7-14]). Угловой вклад в функцию разрешения хорошо аппроксимируется гауссианом и его учет не изменяет профиль пика, лишь несколько увеличивая ширину.

Основной проблемой задания профиля пика в случае ТОФ-дифрактометра на источнике с коротким импульсом является

введение правильной функциональной зависимости от  $d$  параметров в функцию разрешения  $R(t)$ . В первом приближении от  $d$  зависит только параметр  $\alpha_2$  в  $G_2(t)$ , причем  $\alpha_2 \sim d$ . Более тщательные исследования показали, что в широком интервале  $d$  зависимость  $\alpha_2(d)$  не удается описать аналитически и ее приходится задавать численно для конкретного типа замедлителя. Для источника с длинным импульсом, т.е. с шириной исходного импульса более 300 мкс, вклад замедлителя почти не заметен, вследствие чего и ширина, и форма импульса слабо изменяются в широком интервале межплоскостных расстояний.

*Фурье-дифрактометр.* В этом случае профиль дифракционного пика в основном определяется временной частью функции разрешения (формула (5.4) в разделе 5.2.3.1.) и является фурье-образом частотного распределения  $g(\omega)$ . Наименьшей ширина функции  $R(t)$  получается, если используется равномерное распределение  $g(\omega) = \text{const}$ , при  $\omega \leq \Omega$  (“окно Дирихле”), но при этом  $R(t) \sim \sin(\Omega t)/(\Omega t)$  и имеет несколько отрицательных минимумов (кривые 1 на рис. 7-8). Для устранения этого эффекта используются распределения, приводящие к профилю пика, который близок к гауссиану, в частности, распределение Блэкмана

$$g(u) = 1 + p \cdot \cos(\pi u) + q \cdot \cos(2\pi u), \quad (7.20)$$

где  $u = \omega/\omega_{\max}$ ,  $p = 1.03$  и  $q = 0.08$ . В этом случае дифракционные пики становятся несколько шире, но отрицательные минимумы практически полностью исчезают (кривые 2 на рис. 7-8).

Реально измеряемый на фурье-дифрактометре профиль пика зависит от настройки фазы электронного сигнала от фурье-прерывателя и от корреляционных эффектов, и, как правило, демонстрирует небольшую асимметрию и отрицательные провалы с одного или с обеих сторон от максимума, которые трудно учесть аналитически. Эти особенности учтены в специализированном пакете MR1A, в котором есть возможность численного задания профиля пика.

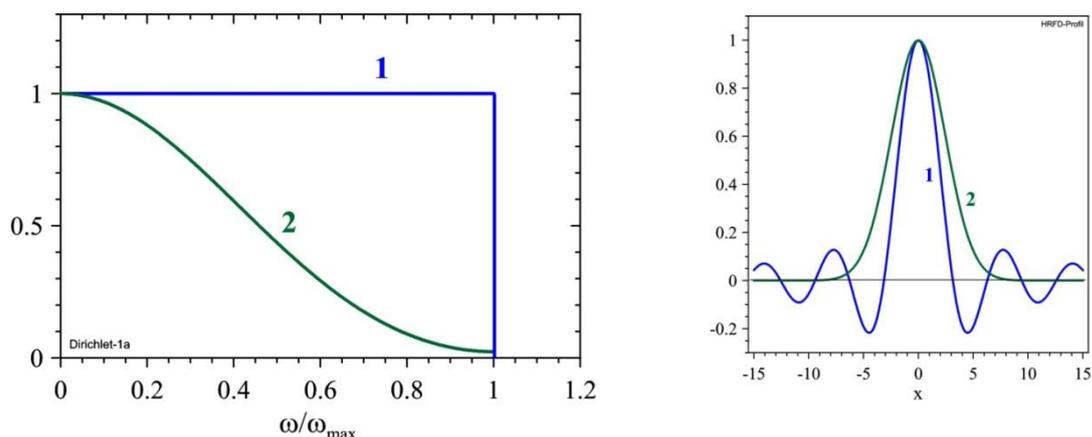


Рис. 7-8. Частотные распределения, применяемые на фурье-дифрактометре: 1 – равномерное (Дирихле), 2 – Блэкмана (слева) и соответствующие им профили дифракционного пика (справа).

Как правило, в качестве модели выбирается одиночный, интенсивный пик из обрабатываемого спектра или из спектра, измеренного на стандартном образце. На **рис. 7-9** показан пример описания дублета пиков от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (приведенных ранее на **рис. 5-9**) с помощью модели, в качестве которой был выбран один из одиночных пиков от этого же образца.

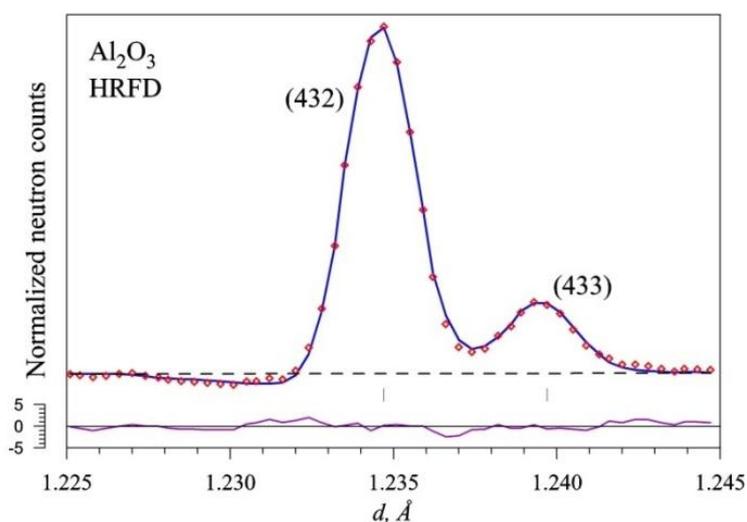


Рис. 7-9. Пример описания профилей дублета дифракционных пиков (432) и (433) от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью двухзнаковой модели. Показаны экспериментальные точки и проведенная через них расчетная кривая. Разностная кривая (внизу) нормирована на среднеквадратичное отклонение для интенсивности в точке. Качество описания этого участка дифракционного спектра характеризуется величинами:  $\chi^2 = 1.08$ ,  $R_w = 0.035$ .

*Вклад образца.* Профиль измеряемых дифракционных пиков является сверткой функции разрешения и сечения рассеяния кристалла (формула (6.2)). Если кристалл имеет бесконечную длину когерентности и отсутствует дисперсия параметров его элементарной ячейки, то сечение когерентного рассеяния пропорционально  $\delta$ -функции, и из (6.2) следует, что  $I(\mathbf{Q}) \sim R(\mathbf{Q})$ . Т.е. измеряя профиль пиков от такого кристалла можно определить функцию разрешения дифрактометра в зависимости от вектора  $\mathbf{Q}$  для монокристалла и от модуля  $Q$  для поликристалла.

В реальном кристалле одно из этих условий или оба вместе нарушаются, и профиль дифракционных пиков меняется (в простейшем случае пики уширяются), как говорят, за счет вклада образца. Изучая эти изменения можно, по крайней мере, в принципе, получить информацию о реальной структуре (микроструктуре) образца, т.е. о размере и форме кристаллитов, количестве и типе дефектов, нарушающих дальний порядок в кристаллитах, остаточных механических напряжениях в них, топологии границ зерен, кристаллографической текстуре и т.д. Методы, позволяющие получать информацию о микроструктуре образца, рассмотрены в разделе 7.5. Практика анализа поликристаллов показала, что решение прецизионных структурных задач возможно, только если образец приготовлен таким образом, что кристаллиты достаточно большие, микронапряжения малы, текстура отсутствует и т.д. Конечно, в современные пакеты программ, реализующих метод Ритвельда, включены алгоритмы, позволяющие учесть основные микроструктурные эффекты, но надежность извлекаемой структурной информации при этом все равно снижается.

В специальной литературе по дифракции на поликристаллах проблеме описания профиля пиков уделяется особое внимание (см., напр. [7-15]).

### **7.3. Анализ переходных процессов**

С точки зрения эксперимента по рассеянию нейтронов переходные процессы в кристаллах следует разделить на *обратимые* и *необратимые*. Под первыми понимается ситуация, когда один и тот

же процесс можно повторить сколько угодно раз без нарушения целостности объекта исследования. Примером может быть структурная перестройка в кристалле при переключении поляризации (электрической или магнитной) под действием внешнего поля. Эксперименты такого типа иногда называют стробоскопическими. Типичным примером необратимого процесса, идущего только в одну сторону, является твердотельная химическая реакция. В первом случае возможность многократного возврата к начальной ситуации позволяет набрать необходимую статистику, выбирая подходящую продолжительность эксперимента. Для изучения необратимого процесса принципиальное значение имеет светосила нейтронного дифрактометра, так как необходимая статистика должна быть набрана за один “проход”.

При изучении необратимых переходных процессов можно выделить два наиболее часто используемых типа экспериментов – параметрические и шоковые. Под параметрическими понимаются эксперименты, в которых какой-либо внешний параметр (температура, влажность, электрическое поле и т.д.) постепенно (сравнительно медленно) изменяется в некотором заданном интервале. Например, при изучении твердофазной химической реакции исходная смесь реагентов постепенно нагревается со скоростью несколько градусов в минуту до температуры, достаточно высокой для того, чтобы произошла реакция. В качестве параметра может выступать и время, если необходимо пронаблюдать релаксацию после достижения заданной температуры. В шоковом эксперименте изменение внешнего параметра происходит скачкообразно (или очень быстро), сразу на значительную величину, и наблюдается релаксация изучаемой системы к новому равновесному состоянию. Примером такого эксперимента может служить изучение перехода сегнетоэлектрика из полидоменного в однодоменное состояние после приложения к нему высокого электрического потенциала.

Многие переходные процессы характеризуются экспоненциальным типом изменения параметров во времени (**рис. 7-10**). Например, по закону  $S(t) = S_0 \cdot (1 - e^{-t/\tau})$  может увеличиваться содержание новой фазы в ходе химической реакции или период

повторяемости многослойной системы в ходе ее гидратации. В этой формуле  $\tau$  – характерное время процесса, т.е.  $S(\tau) = S_0(1 - 1/e) = 0.63S_0$ .

В дифракционном эксперименте масштаб характерных времен, доступных для изучения, характеризуется временем ( $t_s$ ) измерения одного спектра с достаточным для целей эксперимента уровнем статистики. Очевидно, что величина  $t_s$  зависит от потока нейтронов в первичном пучке, рассеивающей способности образца и телесного угла детектора, т.е. от светосилы дифрактометра. Естественно, что дифрактометрия в реальном времени может рассматриваться как отдельный метод, если  $t_s$  не слишком велико. Для его уменьшения требуется оптимизация дифрактометра по светосиле и, соответственно, компромисс с разрешающей способностью, который достигается тем, что она выбирается низкой или средней. При этом, акцент в измерении дифракционного спектра смещается в область средних и больших  $d_{hkl}$ , где это разрешение оказывается достаточным.

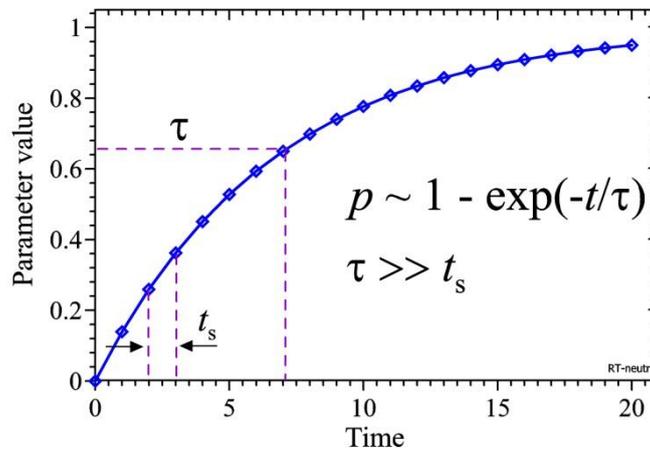


Рис. 7-10. Схематическая зависимость параметра переходного процесса  $p$  от времени. Экспериментальная установка позволяет измерять значение  $p$  за время  $t_s$ . Если выполняется соотношение  $\tau \gg t_s$ , то процесс можно проследить с достаточной степенью подробности.

### 7.3.1. Обратимые процессы

Наиболее полно различные варианты изучения обратимых процессов могут быть реализованы на импульсном источнике нейтронов. Время протекания процесса,  $\tau$ , может по-разному

соотноситься с периодом повторения,  $T$ , и шириной,  $\Delta t_0$ , импульсов источника и в зависимости от этих соотношений процессы условно можно разделить на “медленные”, “быстрые” и “очень быстрые”. Частота импульсов нейтронных источников обычно составляет от 5 до 100 герц, соответственно период повторения импульсов варьируется от 10 до 200 миллисекунд. В свою очередь, ширина импульса находится в пределах 30 – 300 микросекунд. Если  $T \ll \tau \sim 10^2 - 10^3$  мс, то процесс можно считать “медленным”. Если  $\Delta t_0 \ll \tau < T$  – процесс “быстрый”, наконец, если  $\Delta t_0 \approx \tau \ll T$  – процесс “очень быстрый”. Схемы экспериментов при изучении этих трех типов процессов заметно различаются.

Если процесс “медленный”, т.е. его характерное время в несколько раз больше периода повторения источника,  $\tau \approx nT \gg T$ , то информацию о текущем состоянии образца можно накапливать от каждого импульса источника за время  $nT$  в отдельный участок памяти. Затем образец переводится в исходное состояние, и процесс повторяется необходимое для накопления статистики число раз. Именно так был выполнен эксперимент по переключению поляризации кристалла  $\text{NaNO}_2$  [7-16]. Атомная структура этого соединения (ромбическая, пр. гр.  $\text{Im}2\text{m}$ ) в сегнетоэлектрической (полярной) фазе ( $T_c = 164^\circ\text{C}$ ) показана на **рис. 7-11**.

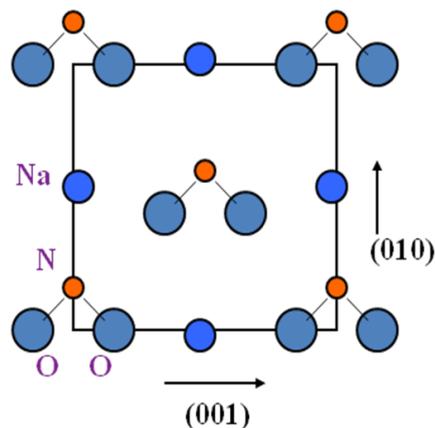


Рис. 7-11. Кристаллическая структура  $\text{NaNO}_2$  в полярной сегнетоэлектрической фазе. При наложении электрического поля  $E = 2$  кВ/см вдоль оси (010) происходит вращение групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси (001).

Для переключения ориентации дипольного момента, сформированного группами  $\text{NO}_2$ , следует наложить электрическое поле вдоль оси (010). При наложении прямоугольного импульса  $E = 2$  кВ/см в противоположном по отношению к дипольному моменту направлении группы  $\text{NO}_2$  начинают вращаться, и дипольный момент меняет направление на противоположное. Процесс переключения занимает около 30 мс и при работе на источнике с  $T \approx 10$  мс за это время можно измерить 4 точки. Результаты эксперимента показаны на **рис. 7-12**, где отложены зависимости интегральных интенсивностей нескольких дифракционных пиков с разными индексами Миллера от времени, прошедшего с момента наложения электрического поля. Видно, что интенсивности пиков (200) и (400) изменяются некоторым закономерным образом, тогда как интенсивность пика (002) остается неизменной. Такое поведение полностью соответствует модели, в которой переключение направления дипольного момента происходит вследствие вращения групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси (001).

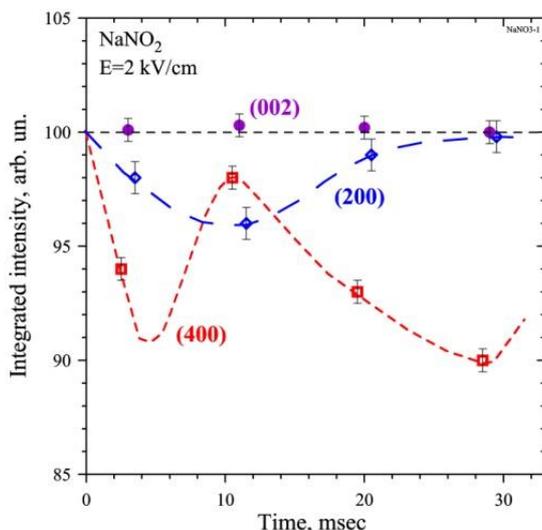


Рис. 7-12. Зависимость интегральных интенсивностей дифракционных пиков  $\text{NaNO}_2$  от времени при переключении поляризации кристалла под действием приложенного электрического поля. Интенсивности пиков  $(h00)$  изменяются закономерным образом, тогда как интенсивности пиков  $(00l)$  остаются неизменными.

Диаграмма, иллюстрирующая эксперимент по анализу “быстрых” обратимых процессов показана на **рис. 7-13**, где показаны импульсы источника, следующие с периодом  $T$  и переключающие

состояние образца импульсы внешнего воздействия. Измеряя дифракционные спектры в зависимости от времени задержки внешнего воздействия относительно импульса источника можно восстановить зависимость какого-либо параметра, характеризующего переходной процесс, от времени. Разрешающая способность по времени в таком эксперименте определяется шириной импульса источника  $\Delta t_0$ , т.е. может составлять несколько десятков микросекунд.

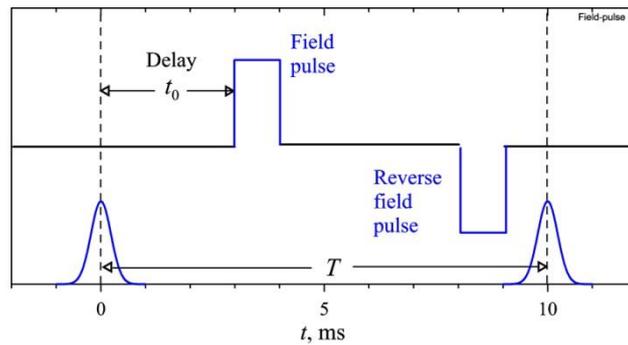


Рис. 7-13. Диаграмма, иллюстрирующая эксперимент по анализу “быстрых” обратимых процессов. Показаны два последовательных импульса нейтронов от источника (внизу) и импульсы внешнего поля. Если характерное время процесса меньше периода повторения импульсов источника  $\tau < T$ , то измеряется зависимость параметра процесса от времени задержки ( $t_0$ ) внешнего воздействия относительно импульса источника.

Один из вариантов анализа “очень быстрых” процессов показан на рис. 7-14. Сначала измеряется профиль дифракционного пика в отсутствие внешнего воздействия. Импульс внешнего поля (например, магнитного) синхронизируется с дифракционным пиком, который может смещаться или изменять интенсивность в результате воздействия на кристалл. По разностной диаграмме можно судить о происходящем в кристалле процессе.

В таком эксперименте разрешающая способность по времени есть:

$$\Delta t/t_2 \approx [(\Delta L_2/L_2)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2]^{1/2}, \quad (7.21)$$

где  $t_2$  – время пролета расстояния от образца до детектора,  $L_2$ ,  $\Delta\theta$  – угловые неопределенности эксперимента, включающие мозаичность монокристалла.

Расчет по этой формуле показывает, что при  $L_2 \approx 2$  м, легко выйти на уровень неопределенности по времени в 2 – 5 мкс. Т.е. с помощью такой методики можно изучать переходные процессы с характерным временем  $\sim 10$  мкс.

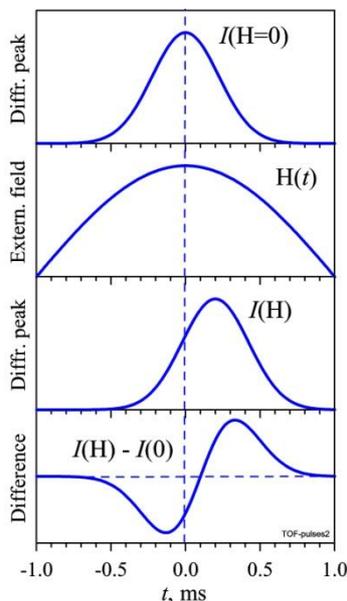


Рис. 7-14. Диаграммы, иллюстрирующие эксперимент по анализу “очень быстрых” обратимых процессов. Сверху вниз: профиль дифракционного пика в отсутствие внешнего поля, форма импульса внешнего поля, сдвиг дифракционного пика при наложении внешнего поля, разностная диаграмма для интенсивностей. В ходе эксперимента варьируются амплитуда или ширина импульса внешнего воздействия на образец.

Эта методика еще в 1980-е годы была реализована на реакторе ИБР-2, где действовал специализированный дифрактометр для монокристаллов с импульсной магнитной установкой, позволявшей достигать напряженности магнитного поля в 25 Т. Подробный обзор методических основ нейтронных исследований в импульсных магнитных полях и основных физических результатов полученных на этой установке, приведен в [7-17]. Одним из показательных примеров реализации методики стало исследование антиферромагнетика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в котором в поле  $H \approx 6.5$  Т происходит спиновый переход с изменением ориентации магнитных моментов на  $90^\circ$ . На рис. 7-15 показаны изменения интенсивности пика (224) под действием импульса поля, имеющего форму отрезка синусоиды. Два минимума в

разностной картине соответствуют совпадению направлений магнитного момента и вектора обратной решетки (224) при росте и спаде напряженности поля [7-18].

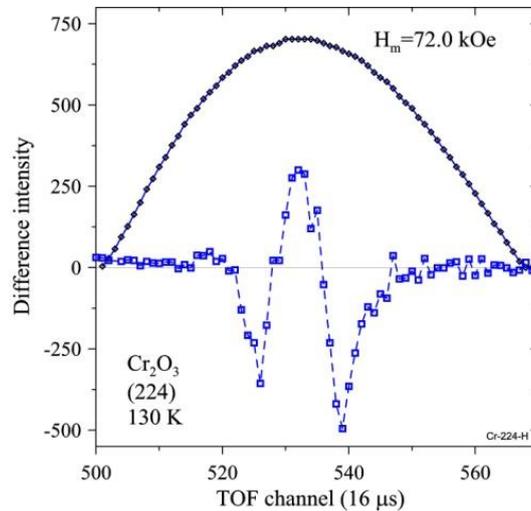


Рис. 7-15. Эффекты, наблюдаемые в монокристалле  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в котором в поле  $H \approx 6.5 \text{ T}$  происходит спиновый переход с изменением ориентации магнитных моментов на  $90^\circ$ . Показаны синусоидальный импульс магнитного поля с амплитудой  $7.2 \text{ T}$  и изменения интенсивности пика (224).

### 7.3.2. Необратимые процессы (эксперименты в реальном времени)

В Главе 6 была приведена формула (6.6) для оценки светосилы нейтронного дифрактометра, а именно,  $J_0 = \Phi_0 \cdot S \cdot \Omega_d / 4\pi$ , где  $\Phi_0$  – поток нейтронов на образце,  $S$  – доступная площадь образца,  $\Omega_d / 4\pi$  – доля полного телесного угла, охватываемого детектором. Там же было показано, что при рассеивающей способности образца  $\delta \approx 0.1$ , скорость счета может составить  $\sim 10^5$  н/с и больше. Такие скорости счета на нейтронных дифрактометрах, действующих на наиболее высокопоточных источниках нейтронов, были достигнуты уже в 1980-е годы, что позволило начать систематические исследования необратимых переходных процессов, которые в литературе получили название *RT (Real-Time)–эксперименты*. В самом общем случае под этим понимается наблюдение с помощью рассеяния нейтронов перестройки структуры на атомном уровне непосредственно в ходе

переходного процесса. В большинстве RT-экспериментов регистрируются только дифракционные спектры, являющиеся наиболее интенсивной компонентой процесса рассеяния, но иногда проводится и совместный анализ дифракции, малоуглового и диффузного 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. Часто при постановке экспериментов в реальном времени немаловажным фактором является высокая проникающая способность нейтронов.

Примером современной установки для проведения RT-экспериментов на стационарном источнике нейтронов является дифрактометр D20 на реакторе в ILL, уже упомянутый в разделе 5.2.1. При сравнительно хорошем разрешении на D20 можно набрать необходимую статистику в течение нескольких минут (рис. 7-16), а иногда и нескольких секунд. Его высокая светосила обусловлена рекордным потоком нейтронов от реактора ( $\Phi_0 = 1.5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с), монохроматором с вертикальной фокусировкой (поток монохроматических нейтронов до  $\sim 10^8$  н/см<sup>2</sup>/с), оптимальным выбором коллимации первичного пучка нейтронов и большим телесным углом детектора (детектор охватывает 154° по 2θ и имеет высоту входного окна 150 мм). Существуют проекты увеличения телесного угла детекторов такого типа за счет увеличения высоты входного окна детектора. Сохранение приемлемого уровня разрешения обеспечивается позиционной чувствительностью вертикальных нитей, т.е. детектор фактически является двухкоординатным.

Среди импульсных источников наилучшие возможности для проведения RT-экспериментов уже в начале 1980-х годов существовали на реакторе ИБР-2, где была выполнена серия экспериментов на кристаллах с временным разрешением на уровне нескольких минут, а в некоторых случаях вплоть до нескольких секунд. Рассмотрим в качестве примера эксперимент по изучению химической реакции по синтезу соединения  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (Y123) из исходных компонент  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$  на воздухе [7-19].

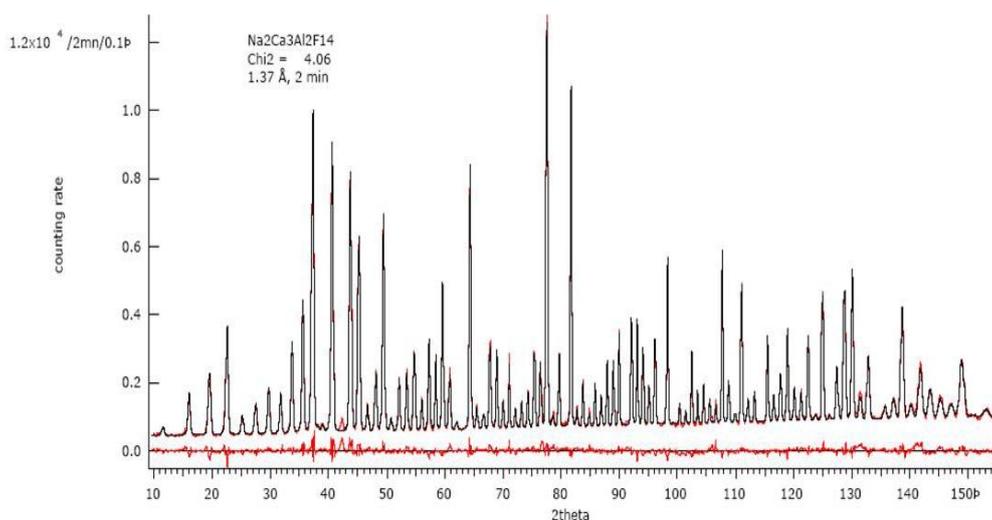


Рис. 7-16. Дифракционный спектр  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ , измеренный на D20 (ILL) за 2 мин при  $\lambda = 1.37 \text{ \AA}$ .

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 на больших и малых углах рассеяния, которые регистрировали дифракционные спектры в диапазоне межплоскостных расстояний от 1 до 30  $\text{ \AA}$ . Образец представлял собой стехиометрическую для Y123 смесь исходных компонент в контейнере из платиновой фольги. Его исходный вес составлял около 10 г. Температура смеси постепенно поднималась до максимального значения 940°C, некоторое время поддерживалась при этом значении, затем было проведено постепенное (за ~3 час) охлаждение образца до 160°C. Параллельно измерялись дифракционные спектры, время набора статистики ( $t_s$ ) составляло 5 минут. Обработка нейтронограмм включала несколько этапов: идентификацию дифракционных пиков по их принадлежности к отдельным фазам, прослеживание эволюции интегральных интенсивностей пиков во времени и структурный анализ по методу Ритвельда.

На **рис. 7-17** показаны изменения во времени интенсивности дифракционных пиков, характерных для присутствующих в образце соединений, и ход температуры образца. Видно, что в ходе реакции синтеза Y123 четко выделяются три стадии: распад исходных

компонент, образование промежуточных фаз и формирование конечной фазы. Промежуточные фазы ( $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$  и  $BaCuO_2$ ) начали образовываться в интервале температур 600-750°C, их количество достигло максимума при 850°C и при этой же температуре началось формирование конечной фазы Y123. Оно практически завершилось к исходу пятого часа реакции. По зависимости интенсивности дифракционных пиков, принадлежащих Y123 от времени можно провести анализ кинетики реакции. Он показал, что синтез Y123 хорошо описывается моделью реакции, идущей на двумерных границах раздела фаз. В ходе синтеза образуется тетрагональная фаза Y123, которой соответствуют малые значения кислородного индекса  $x$  (рис. 7-18). При постепенном охлаждении образовавшегося состава происходит насыщение структуры кислородом и формируется ромбическая фаза Y123.

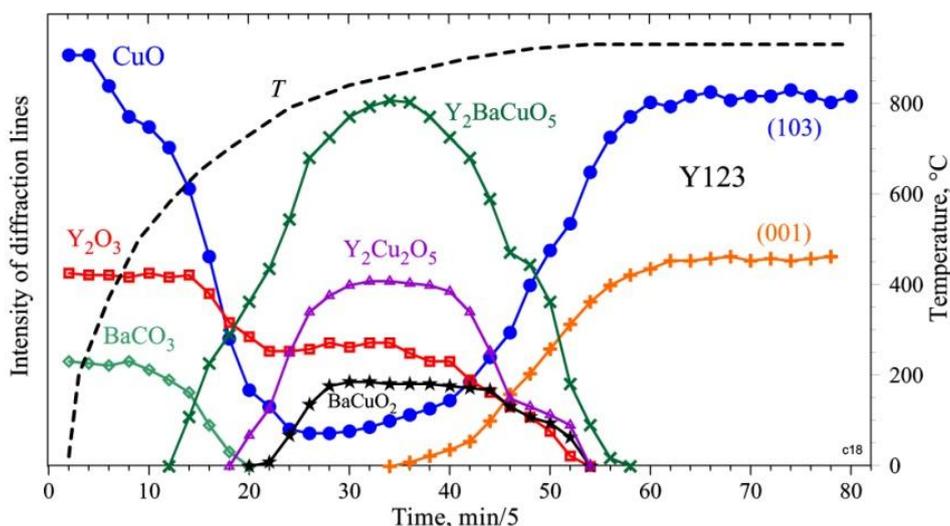


Рис. 7-17. Изменения во времени интенсивности некоторых дифракционных пиков, принадлежащих различным фазам, в ходе реакции синтеза соединения  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Температура (пунктирная линия,  $T$ ) постепенно повышалась от комнатной до 950°C (правая шкала). Исходными соединениями были  $CuO$ ,  $Y_2O_3$  и  $BaCO_3$ , из которых возникли промежуточные фазы  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Y_2Cu_2O_5$  и  $BaCuO_2$ , затем сформировалась конечная фаза Y123, которая идентифицируется по пикам (001) и (103).

Большинство RT-экспериментов по изучению твердофазных химических реакций идут именно по такому сценарию и продолжаются по времени несколько часов. Время набора статистики

составляет, как правило, от одной до нескольких минут, и этого вполне достаточно для подробного анализа деталей реакции.

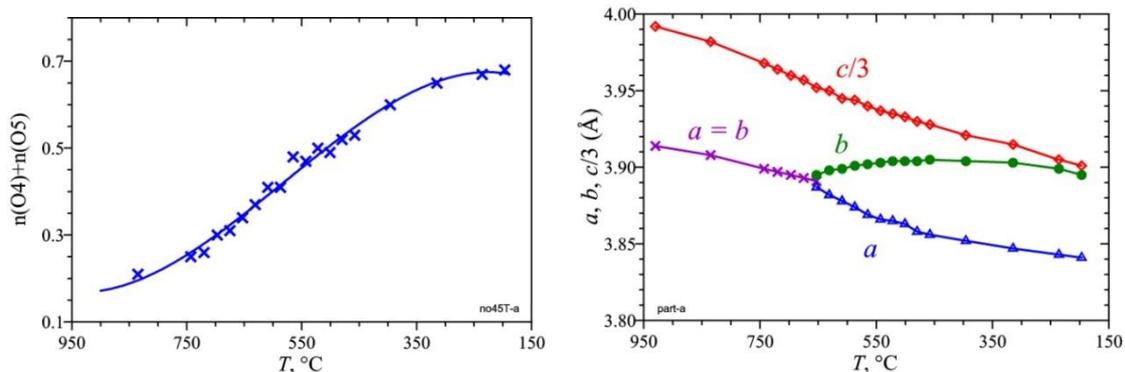


Рис. 7-18. Изменения кислородного индекса  $x$  (слева) и параметров элементарной ячейки (справа) состава  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  в ходе процесса охлаждения от 940 до 160°C. При температурах выше 650°C Y123 содержит кислород в базовой плоскости структуры не превышает  $x = 0.4$ , и соединение находится в тетрагональной фазе. При дальнейшем охлаждении происходит постепенное насыщение структуры кислородом и формируется ромбическая фаза Y123.

Намного лучшее временное разрешение требуется при изучении быстрых реакций, например, в том случае, когда реакция происходит при воспламенении смеси. В работе [7-20] изучался синтез соединения  $Ti_3SiC_2$ , который происходит после поджога исходной смеси, состоящей из Ti, SiC и C, после предварительного нагрева до ~1000°C. После поджога смесь быстро нагревается до температуры ~2500°C, происходит несколько химических процессов, завершающихся синтезом конечного продукта. Время реакции составляет около 30 секунд, и для подробного прослеживания ее стадий время накопления дифракционных спектров было уменьшено до 0.5 секунды. Времена такого порядка, т.е. доли секунды, являются пределом для разрешающей способности по времени в нейтронных RT-экспериментах. Возможность преодоления этого предела на мощном импульсном источнике рассмотрена в следующем разделе.

В ходе RT-экспериментов зачастую требуется проследить не только за изменениями атомной структуры химических соединений, но и за крупномасштабными неоднородностями кристаллической среды. Это можно сделать, регистрируя одновременно спектры дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Такой

эксперимент сравнительно просто можно организовать на ТОФ-дифрактометре. Для этого достаточно использовать умеренно коллимированный первичный пучок и один или несколько детекторов, установленных на малых углах рассеяния на сравнительно небольшом расстоянии от образца. Благодаря широкому спектру первичного пучка диапазон переданных импульсов получается достаточно большим, чтобы уверенно регистрировать спектры МУРН.

На **рис. 7-19** показаны спектры дифракции и МУРН, измеренные в ходе фазовых превращений в соединении  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ , вызванных изменениями температуры. Для дифракционных спектров показан интервал больших межплоскостных расстояний, при которых регистрируются пики (002) от фаз  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$  (Bi-2201) (при  $d \approx 12 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212) (при  $d \approx 15 \text{ \AA}$ ). Спектры МУРН регистрировались в диапазоне переданных импульсов  $Q \approx 0.02 - 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует характерным расстояниям  $\sim 200 - 600 \text{ \AA}$ . В исходном состоянии образец находился в аморфной фазе, полученной быстрой закалкой после плавления.

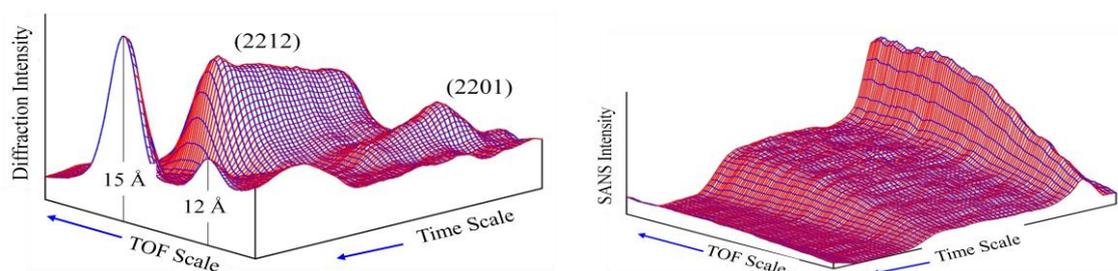


Рис. 7-19. Эволюция дифракционной (слева) и малоугловой (справа) картин в ходе температурных манипуляций с  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$  составом. В начале шкалы времени (и температуры, крайняя правая точка) образец находится в аморфной фазе и постепенно нагревается до  $T = 700^\circ\text{C}$ . В ходе нагревания и при выдержке при  $700^\circ\text{C}$  постепенно формируются кристаллическая фаза Bi-2201, которая затем переходит в фазу Bi-2212. Последующее нагревание до  $T = 900^\circ\text{C}$  приводит к плавлению кристаллов. После медленного охлаждения обе фазы появляются одновременно. Интенсивность МУРН коррелирует с появлением и исчезновением кристаллических фаз.

При нагревании произошла кристаллизация, причем сначала появилась фаза Bi-2201, которая затем переходила в фазу Bi-2212.

После плавления и медленного охлаждения обе фазы появлялись почти одновременно. Хорошо видна четкая корреляция изменений, происходящих в дифракционных и малоугловых спектрах. Очень интенсивное малоугловое рассеяния, возникающее непосредственно перед кристаллизацией фазы  $\text{Vi-2201}$ , свидетельствует о нуклеационном механизме ее образования.

### 7.3.3. Предельные возможности ТОФ-дифрактометра

Рассмотрим, следуя работе [7-21], каких предельных величин временного разрешения при исследовании необратимых переходных процессов можно достичь на импульсном источнике нейтронов и как они соотносятся с разрешением, достижимым на стационарном источнике.

В ходе RT-экспериментов на реакторе ИБР-2 время измерения одной нейтронограммы составляло от нескольких секунд до минут, т.е. информация набиралась за 10 и больше импульсов реактора (его период повторения 0.2 с). Расчеты показали, что, в принципе, на ИБР-2 в некоторых случаях необходимую статистику можно набрать от одного импульса мощности, и это подтвердил результат модельного эксперимента [7-22], показанный на **рис. 7-20**. Из сравнения нейтронограмм видно, что хотя статистическая точность в спектре, измеренном от одного импульса мощности реактора, невелика, все характерные особенности дифракционной картины фиксируются достаточно надежно. Увеличивая поток нейтронов и телесный угол детектора можно достичь приемлемой статистической точности при наборе информации за один импульс источника.

Этот результат говорит о том, что при изучении необратимых процессов временное разрешение 20 - 200 мс (периоды повторения источников) может быть достижимо, что всегда казалось совершенно нереальным для нейтронографии. Однако ситуация, когда одной вспышки оказывается достаточно для набора статистики, в принципе, позволяет продвинуться еще дальше по уменьшению  $t_s$ . Действительно, если дифракционные спектры регистрируются многодетекторной системой с интервалом по углу рассеяния  $\Delta\theta$  (**рис. 7-21**, левый), то в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга в соседних детекторах дифракционный пик смещается по длине волны

на  $\Delta\lambda = 2d\cos\theta\Delta\theta$ . При пролетном расстоянии 25 м, это эквивалентно сдвигу по времени на  $\Delta t \approx 18\Delta\theta$  мс при  $d = 2 \text{ \AA}$  и  $2\theta = 90^\circ$ . Т.е. несколько детекторов, поставленных в области углов рассеяния  $90^\circ$  со сдвигом  $\Delta\theta \approx 3^\circ$  будут регистрировать один и тот же дифракционный пик со сдвигом по времени в  $\sim 1$  мс.

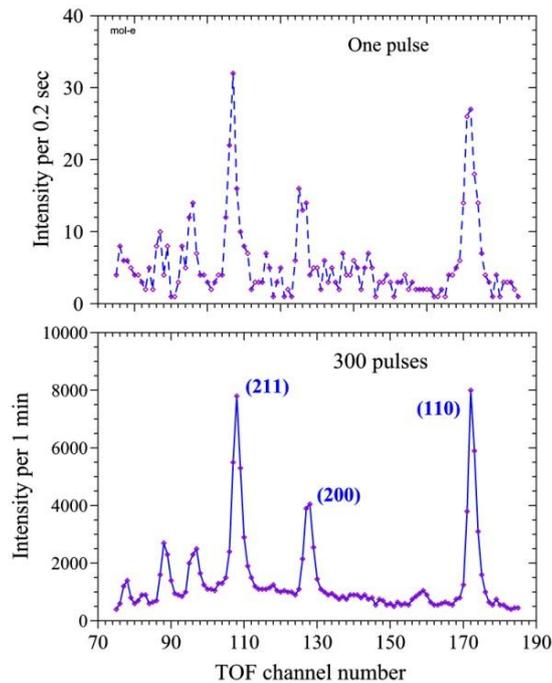


Рис. 7-20. Демонстрационный эксперимент, показывающий принципиальную возможность набора дифракционной информации от одного импульса реактора ИБР-2. Показаны дифракционные спектры от порошка Ni, измеренные за одну минуту (300 импульсов реактора) и от одного импульса (вверху). Рисунок из работы [7-22].

Соответственно, при наборе информации за один импульс не происходит ее усреднение по периоду повторения импульсов источника, что скачком улучшает временное разрешение в  $(T/\Delta t_0)$  раз ( $T$  – период повторения импульсов,  $\Delta t_0$  – ширина импульса) (рис. 7-21, правый). Такое разрешение по времени (1 мс) сравнимо с величинами, достигнутыми на источниках синхротронного излучения и существенно лучше, чем на стационарных реакторах.

Проверка этой идеи предельного разрешения TOF-дифрактометра была проведена на дифрактометре RTD (ИБР-2) [7-23]. Дифракционные спектры от порошка  $\text{Bi}_{1.48}\text{Mg}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_7$  (BMN) регистрировались блоком из 8 счетчиков, расположенных вблизи углов рассеяния  $90^\circ$ . На рис. 7-22 показан последовательный сдвиг

одного из дифракционных пиков при его измерении счетчиками с 1-го до 8-го. Для этого пика полный интервал регистрируемых времен составляет около 4 мс со сдвигом соседних точек на время  $\sim 0.5$  мс, что соответствует расчету.

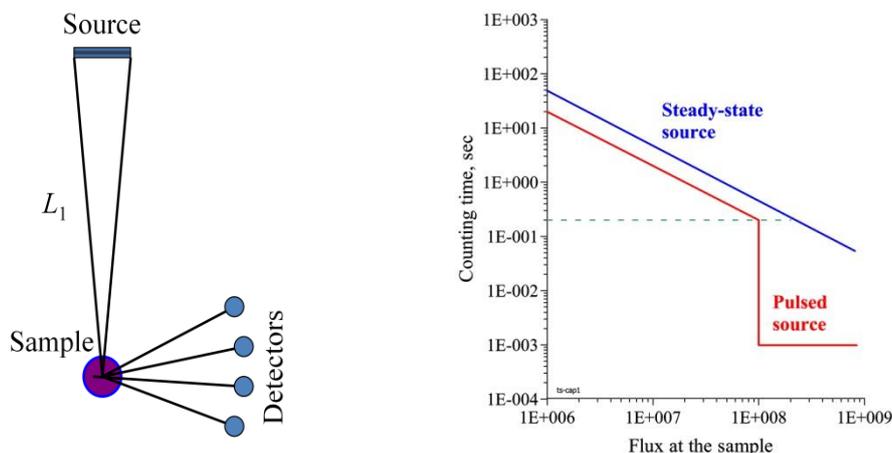


Рис. 7-21. Схема расположения детекторов (слева) для анализа переходного процесса в образце, происходящего в интервале времени между двумя импульсами источника нейтронов. При регистрации спектров детекторами, расположенными вблизи  $2\theta = 90^\circ$  и сдвинутыми по углу на  $\Delta\theta \approx 3^\circ$ , дифракционный пик в них будет сдвигаться на  $\sim 1$  мс, если  $L_1 \approx 25$  м. Справа схематически показано как скачком улучшается временное разрешение в  $(T/\Delta t_0)$  раз при использовании этого способа набора данных.

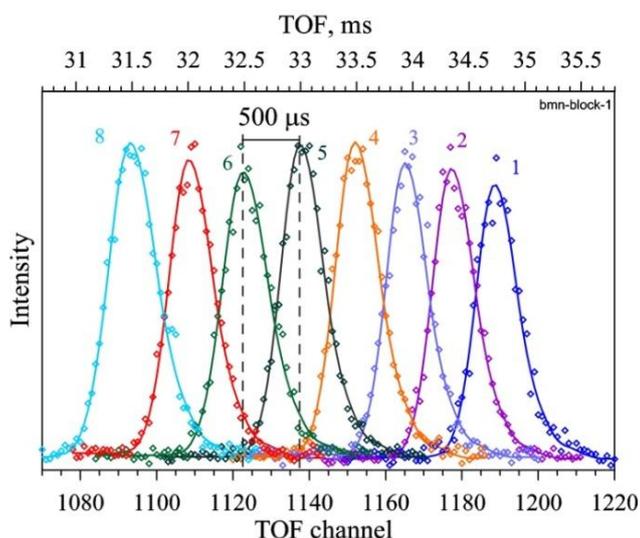


Рис. 7-22. Дифракционный пик (222) от VMN, измеренный блоком из 8 детекторов (указаны их номера), расположенных в интервале углов от  $117^\circ$  до  $138^\circ$ . В соседних детекторах сдвиг пика составляет около 500 мкс.

## 7.4. Анализ локальной структуры.

Появление SNS источников с коротким импульсом (SPS типа) позволило существенно продвинуться в дифракционных исследованиях эффектов локального беспорядка в структуре кристаллов. Идея метода, который получил название PDF (*Pair Distribution Function technique*), состоит в анализе полной функции рассеяния излучения на кристалле, которое включает в себя помимо когерентных брэгговских пиков еще и диффузную компоненту. Эта дополнительная к интенсивностям брэгговских пиков компонента появляется, если дальний порядок каким-либо образом нарушается, возникает *диффузное рассеяние* в виде сравнительно гладкого распределения интенсивности. В разделе 4.4.1. рассматривались нарушения дальнего порядка, связанные с неупорядоченностью структуры по распределению изотопов и по ориентации спинов ядер. Однако нарушения дальнего порядка могут возникать и по чисто структурным причинам. Например, в сложном оксиде  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ионы La и Ca распределены случайным образом по элементарным ячейкам и, соответственно, возникает некогерентное рассеяние, интенсивность которого пропорциональна  $(b_{\text{La}} - b_{\text{Ca}})^2$ , где  $b$  – когерентная длина рассеяния, проявляющееся в виде постоянного диффузного фона. Более сложно ведет себя диффузное рассеяние, связанное с искажением формы кислородных октаэдров вокруг ионов марганца в этой структуре. При  $x = 0$  все ионы марганца находятся в состоянии  $\text{Mn}^{3+}$ , что приводит к искажению формы октаэдров  $\text{MnO}_6$  вследствие эффекта Яна-Теллера: две противоположных связи Mn-O становятся существенно длиннее четырех других. Наоборот, при  $x = 1$  все ионы марганца находятся в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$  и октаэдры  $\text{MnO}_6$  имеют правильную форму. В промежуточной ситуации искаженные и регулярные октаэдры случайным образом распределены по объему, дальний порядок нарушается и возникает диффузное рассеяние, анализ которого позволяет получить информацию об этом локальном беспорядке. Из анализа брэгговских пиков в этом случае можно получить сведения только об усредненной по объему структуре.

Оказывается, что совместный анализ когерентного и диффузного рассеяния позволяет получить информацию о

распределении межатомных расстояний непосредственно в реальном пространстве. Подробному изложению этого метода посвящена монография [7-24].

Математически метод основан на фурье-преобразовании полной интенсивности упруго рассеянных нейтронов  $S(Q)$ , где  $Q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda = 2\pi/d$  – переданный импульс, что приводит к парной корреляционной функции:

$$G(r) = 2/\pi \cdot \int Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \quad (7.22)$$

где  $S(Q)$  предполагается поправленной на фон и другие методические факторы и нормированной на поток нейтронов и на количество атомов в образце. Предполагается также, что поликристаллический образец рассеивает нейтроны изотропно, что позволяет свести трехмерное преобразование Фурье  $S(Q)$  в  $G(r)$  к одномерному интегралу по модулю  $Q$ . В идеальном варианте интеграл в (7.22) должен вычисляться от 0 до бесконечности, но реально есть экспериментальное ограничение как по минимальному, так и по максимальному наблюдаемым переданным импульсам. Эти ограничения (“ошибка обрыва”) приводят к эффекту аналогичному уширению пиков в распределении длины рассеяния на фурье-синтезах (раздел 4.3.4.), а именно, пикообразные распределения межатомных расстояний уширяются и их детали могут оказаться утерянными.

Из формулы для  $Q$  следует, что для его увеличения необходимо проводить измерение спектра на угле рассеяния близком к  $180^\circ$  и использовать нейтроны с малой длиной волны. Практика применения метода PDF показала, что в кристаллах интересные с точки зрения локальных нарушений дальнего порядка эффекты наблюдаются, если  $Q_{\max} \approx 25 \text{ \AA}^{-1}$  и больше. Это означает, что дифракционный спектр должен быть измерен до  $d \approx 0.25 \text{ \AA}$  и меньше. Столь малые межплоскостные расстояния с приемлемой статистикой и разрешением могут быть измерены только на нейтронных spallation-источниках с коротким импульсом.

Функцию  $F(Q) = Q[S(Q) - 1]$  принято называть приведенным структурным фактором. Ее вид для простого случая порошка Ni показан на рис. 7-23. В этом случае эксперимент был проведен до  $Q_{\max}$

$\approx 30 \text{ \AA}^{-1}$  и даже при максимальных  $Q$  наблюдаются структурные эффекты. Полученная с помощью преобразования Фурье (7.22) функция  $G(r)$  по существу является альтернативным представлением дифракционных данных, переведенных из обратного пространства в кристаллическое.

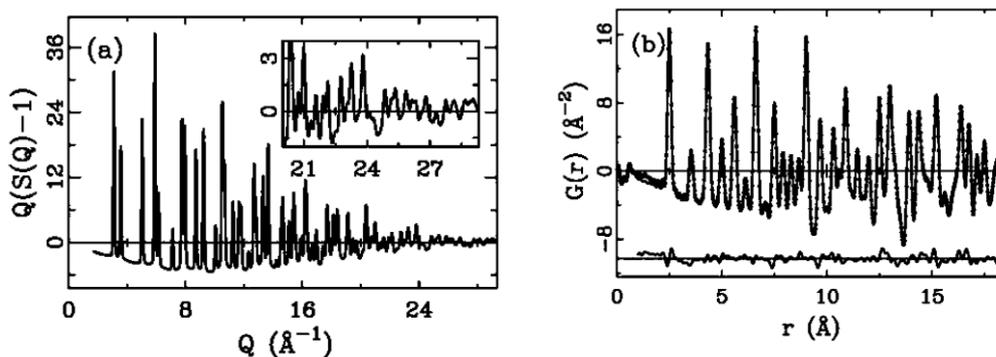


Рис. 7-23. Приведенный структурный фактор  $F(Q)$  кристаллического Ni, измеренный до  $Q_{\max} \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$  (слева). На вставке показана область больших  $Q$ , где видны дифракционные пики, которые необходимо учитывать при вычислении преобразования Фурье. Справа показаны экспериментальная (точки) функция  $G(r)$ , полученная фурье-преобразованием  $F(Q)$ , и вычисленная (гладкая кривая) по структурной модели функция PDF. Внизу показана разностная кривая. Рисунок из работы [7-25].

Преимуществом этого представления является удобство сравнения  $G(r)$  с модельными расчетами, включающими локальный беспорядок в структуре кристалла. Это сравнение может быть оформлено как процедура минимизации функционала по параметрам, полностью аналогичная методу Ритвельда.

Помимо выполнения условия регистрации спектра до больших переданных импульсов (иногда необходимо измерять спектр до  $Q_{\max} \approx 75 \text{ \AA}^{-1}$ ), успешное применение метода PDF требует тщательной организации эксперимента. Прежде всего, это относится к измерению или учету эффектов, могущих имитировать диффузное рассеяние, таких как некогерентный фон, многократное рассеяние в образце, самоэкранировка из-за поглощения и некоторых других.

Появление необходимой экспериментальной техники на нейтронных и синхротронных источниках и развитие вычислительных методов уже позволили использовать PDF анализ для решения

большого числа интересных проблем, связанных с наличием локального беспорядка структуры. В частности, было выполнено множество исследований высокотемпературных сверхпроводников и манганитов с эффектом CMR, в которых локальные нарушения структуры зачастую играют важную роль в формировании их физических свойств. Кроме того, с помощью метода PDF очень эффективно можно проводить сравнения кристаллических и аморфных фаз.

## 7.5. Анализ микроструктуры кристаллов

Когда-то под микроструктурой кристаллического вещества понимали то, что видно под микроскопом, например, зерна в сплавах. С появлением дифракции содержание этого понятия значительно расширилось. В случае монокристаллов в него, в частности, входят величина мозаичности, характерный размер областей когерентного рассеяния (ОКР), наличие двойников, дефекты различного типа и т.д. Для поликристаллов еще добавляются кристаллографическая текстура и внутренние напряжения, приводящие к смещению и уширению дифракционных пиков. Иногда определение характеристик микроструктуры всего лишь сопутствует анализу атомной структуры, иногда ее изучение является необходимым этапом перед структурным анализом. Но чаще микроструктура материала сама по себе является предметом исследования, особенно в так называемых “функциональных материалах”, конкретные физические или физико-химические свойства которых важны для их технологического использования, а особенности микроструктуры напрямую на них влияют.

В разделе 6.3. были приведены формулы для профиля дифракционного пика от монокристалла и его основных характеристик, включающие разрешающую способность дифрактометра и сечение когерентного рассеяния кристалла. Формулы остаются справедливыми и в случае поликристаллического материала, причем в случае отсутствия текстуры пропадает зависимость от направления вектора переданного импульса в обратном пространстве. Т.е. профиль пика есть свертка

$$I(Q) = \int R(Q' - Q) \cdot \sigma(Q') dQ', \quad (7.23)$$

где  $R(Q)$  – функция разрешения дифрактометра,  $\sigma(Q)$  – сечение когерентного рассеяния, включающее любые эффекты, модифицирующие сечение рассеяния идеального бесконечного кристалла. С математической точки зрения (7.23) есть интегральное уравнение относительно  $\sigma(Q)$ . Его решение представляет собой классическую некорректную задачу, методы решения которой хорошо известны. Однако восстановление  $\sigma(Q)$  из (7.23) не дает однозначного ответа на вопрос какого типа дефекты структуры привели к тому или иному отклонению сечения рассеяния от идеального случая, т.е. от  $\delta$ -функции Дирака. Поэтому предпочтение отдается другим методам анализа. В первом приближении их можно разделить на два типа – анализ некоторых интегральных характеристик распределения  $I(Q)$  (в основном, его ширины) и анализ собственно профилей пиков. Оба эти подхода можно реализовать в двух вариантах:

- из дифракционного спектра выделяются отдельные пики, далее проводится их независимый анализ на уровне ширин или профилей;
- проводится анализ сразу всего дифракционного спектра, измеренного в достаточно широком интервале переданных импульсов (межплоскостных расстояний).

Под шириной дифракционного пика можно понимать несколько разных характеристик. С математической точки зрения наиболее корректно определять эмпирическую дисперсию распределения,  $D$ , и извлекать из нее среднеквадратичное отклонение. Однако чаще анализ ведется с величинами FWHM (Full Width at Half Maximum),  $W_{1/2}$ , или интегральными ширинами,  $W_S$ , которые определяются как отношение площади пика к его амплитуде,  $W_S = S/A$ . Если профиль пика симметричен, то величины  $D^{1/2}$ ,  $W_{1/2}$  и  $W_S$  связаны друг с другом через постоянные коэффициенты и использование той или иной из них определяется какими-то дополнительными соображениями, например, надежностью отделения фоновой подложки. Далее в качестве меры ширины пика в основном будет использоваться величина  $W_{1/2}$ , и будет предполагаться, что она определена при описании профиля пика с помощью каких-то модельных функций.

Помимо функции разрешения, в большинстве случаев на ширину дифракционного пика влияют два фактора – конечный размер областей когерентного рассеяния и дисперсия параметров элементарной ячейки. Первый из них получил название *эффект размера* (size effect), второй – *эффект деформаций* (strain effect). Происхождение эффекта размера подробно разобрано в разделе 4.3.5. Дисперсия параметров ячейки связана с наличием в кристаллитах дефектов (точечных, дислокаций и др.), приводящих к возникновению неоднородных, случайных по величине и направлению искажений решетки в малых объемах, которые принято называть *микрдеформациями*. Их следует отличать от *макрдеформаций*, приводящих к однородному изменению параметров кристаллической решетки в сравнительно больших (включающих большое число отдельных кристаллитов) объемах материала. В этом случае основным эффектом является не уширение, а сдвиг дифракционных пиков относительно положений пиков от недеформированного материала (подробнее о них говорится в разделе 7.9). Еще одной причиной, приводящей к уширению дифракционных пиков, может быть вариация химического состава кристаллического соединения от кристаллита к кристаллиту. Как следствие возникает вариация параметров элементарной ячейки, сопровождающаяся уширением пиков.

Отмеченной выше некорректностью (в математическом смысле) поставленной задачи не исчерпывается список трудностей ее решения. Если говорить, например, об определении размеров областей когерентного рассеяния, то возникают вопросы об анизотропии этой величины (т.е. зависимости размера от направления в кристаллите) и о размере для кристаллитов нерегулярной формы. Серьезной проблемой является разделение вкладов в уширение дифракционных пиков, связанных с эффектами размера, деформаций и неомогенности состава. В основном она связана с тем, что для этих эффектов, как правило, предполагаются функции распределений разного типа. Например, если распределения частиц по размерам и деформаций по величине предполагаются лоренцевыми, то ширина результирующего распределения является суммой ширин каждого из

них. В случае же гауссовых распределений складывать следует дисперсии, т.е. величины пропорциональные квадратам ширин.

Все эти соображения говорят о том, что получаемые из анализа интегральных параметров дифракционных пиков величины на самом деле являются лишь оценками для характерного размера кристаллитов или микронапряжений в них. Реальные величины могут отличаться от оценок даже не на проценты, а в разы. И только в некоторых простых ситуациях к получаемым величинам можно относиться серьезно и, в частности, приписывать им статистические ошибки. Тем не менее, во многих случаях анализ эффектов уширения дифракционных пиков оказывается весьма полезным. Особенно это относится к анализу одного и того же вещества, находящегося в разных условиях.

Существуют несколько классических методов анализа дифракционных данных для получения информации о микроструктуре материала. Ширины пиков анализируются по методам Шеррера, Стокса-Вильсона и объединяющего их метода Вильямсона-Холла. Профили пиков анализируются в методах Уоррена-Авербаха и сравнительно новом методе, получившем название WPPM (Whole Powder Pattern Modeling). Далее все они последовательно рассматриваются. Современное изложение этих методов в англоязычной литературе содержится в сборнике статей [7-26].

### 7.5.1. Формула Шеррера

В литературе формулой Шеррера принято называть соотношение, связывающее уширение дифракционного пика с конечным размером ОКР (условно, с размером кристаллитов):

$$\beta_s = K_\beta \lambda / (L \cdot \cos\theta), \quad (7.24)$$

где  $\beta_s$  – интегральная ширина пика в шкале углов рассеяния  $2\theta$ ,  $K_\beta$  – константа Шеррера, учитывающая форму кристаллитов (почти всегда предполагается, что  $K_\beta = 1$ ),  $\lambda$  – длина волны излучения,  $L$  – усредненный по объему образца эффективный размер областей когерентного рассеяния в направлении, параллельном вектору

рассеяния. Для кристаллитов, имеющих форму куба с длиной ребра  $L = Na$ , где  $N$  – число элементарных ячеек с параметром  $a$ ,  $K_\beta = 0.94 \approx 1$ , если под  $\beta_s$  понимается  $W_{1/2}$ . Подставляя в (7.24)  $\beta_s = 2\Delta\theta = 2(\Delta d/d) \cdot \text{tg}\theta = 2(\Delta H/H) \cdot \text{tg}\theta$ , получаем, что уширение из-за эффекта размера есть:

$$\Delta d = d^2/L, \quad \Delta H = 1/L, \quad (7.25)$$

в шкале межплоскостных расстояний и длины вектора в обратной решетке, соответственно. Из последней формулы видно, что в обратном пространстве эффект размера приводит к одинаковому уширению всех узлов обратной решетки, т.е. оно не зависит от  $H$ . Этот результат уже был получен в разделе 4.3.5.2.

## 7.5.2. Формула Стокса-Вильсона

Так называется соотношение между уширением дифракционного пика и дисперсией межплоскостных расстояний, которое принято связывать с наличием микронапряжений в кристаллитах:

$$\beta_s = 4\varepsilon \cdot \text{tg}\theta, \quad (7.26)$$

где  $\beta_s$  – интегральная ширина дифракционного пика в шкале углов рассеяния  $2\theta$ ,  $\varepsilon$  – средняя микродеформация.

Из (7.26) нетрудно получить, что уширение пиков из-за эффекта деформаций есть:

$$\Delta d = 2\varepsilon d, \quad \Delta H = 2\varepsilon H, \quad (7.27)$$

в шкале межплоскостных расстояний и длины вектора в обратной решетке, соответственно. Видно, что этот эффект приводит к линейному уширению узлов обратной решетки с ростом  $H$ . Основанием для формулы Стокса-Вильсона служит предположение о том, что при действии на кристаллит сжимающей или растягивающей силы относительное изменение параметра ячейки будет постоянным, т.е.  $\Delta a/a \sim \varepsilon$ .

Практика показала, что, как правило, эффекты размера приводят к лоренцовому уширению пиков, а эффекты микронапряжений – к гауссовому.

### 7.5.3. Метод Вильямсона-Холла

В этом методе сделана попытка учесть совместное влияние эффектов размера и деформаций на ширину дифракционных пиков. Если соответствующие функции распределений являются лоренцианами, то их вклады в ширину пика должны складываться линейно, а для гауссовых распределений – квадратично, т.е.:

$$\beta_s \cdot \cos\theta = \lambda/L + 4\varepsilon \cdot \sin\theta, \quad \text{или} \quad (\beta_s \cdot \cos\theta)^2 = (\lambda/L)^2 + (4\varepsilon \cdot \sin\theta)^2. \quad (7.28)$$

Построение зависимостей  $\beta_s \cdot \cos\theta$  или  $(\beta_s \cdot \cos\theta)^2$  от  $\sin\theta$  или от  $(4\varepsilon \cdot \sin\theta)^2$  и есть метод Вильямсона-Холла, позволяющий найти коэффициенты линейных функций и, следовательно,  $\varepsilon$  и  $L$ .

Подставляя, как это сделано выше, вместо  $\beta_s$  величины  $\Delta d$  или  $\Delta H$ , получаем для них:

$$\Delta d = (d^2/L) + 2\varepsilon d \quad \text{или} \quad (\Delta d)^2 = (d^2/L)^2 + (2\varepsilon d)^2$$

и

$$\Delta H = 1/L + 2\varepsilon H \quad \text{или} \quad (\Delta H)^2 = (1/L)^2 + (2\varepsilon H)^2 \quad (7.29)$$

для случаев линейного и квадратичного сложений в шкале межплоскостных расстояний и длины вектора в обратной решетке, соответственно.

Рассмотрим, в качестве примера, как метод Вильямсона-Холла применяется для определения величин  $L$  и  $\varepsilon$  из нейтронограмм, измеренных на ТОФ-дифрактометре. Будем для простоты предполагать, что все функции распределения, включая функцию разрешения, являются гауссианами.

Переписывая формулу (6.7) для функции разрешения ТОФ-дифрактометра в виде:

$$(\Delta d)^2 = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2] \cdot d^2,$$

и вспоминая, что  $t = 505.557 \cdot Ld \sin \theta$  (формула (5.1)), получаем для “инструментальной” ширины пиков в  $d$ -шкале:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2, \quad (7.30)$$

где при фиксированном угле рассеяния  $C_1 = (\Delta t_0 / 505.557 \cdot L \sin \theta)$  и  $C_2 = (\Delta \theta / \text{tg} \theta)^2$  есть некоторые константы дифрактометра. Добавляя в (7.30)  $(\Delta d)^2$  из (7.29), получаем, что полная ширина дифракционных пиков, учитывающая вклад функции разрешения, эффекты размера и микродеформаций, есть:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3) \cdot d^2 + C_4 \cdot d^4, \quad (7.31)$$

где  $C_3 = (2\varepsilon)^2$ ,  $C_4 = (1/L)^2$ . Отсюда следует, что в  $d$ -шкале квадрат ширины пиков есть линейная функция при отсутствии эффекта размера и парабола в общем случае, если в качестве переменной используется  $d^2$ . Эти варианты иллюстрируются на рис. 7-24. Определяя величины  $C_1 + C_2$  из измерений со стандартным поликристаллом, типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и описывая по методу МНК зависимость  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  полиномом 2-й степени можно определить  $\varepsilon$  и  $L$ .

Альтернативным вариантом является анализ уширения пиков в  $H$ -шкале. Из (7.31) легко получить:

$$(\Delta H)^2 = C_4 + (C_2 + C_3) \cdot H^2 + C_1 \cdot H^4,$$

где по-прежнему  $C_3 = (2\varepsilon)^2$ ,  $C_4 = (1/L)^2$ , а  $C_1$  и  $C_2$  есть константы дифрактометра. Этот вариант удобен тем, что, если учтена функция разрешения, то зависимость  $(\Delta H)^2$  от  $H^2$  линейная, причем отсечка по оси ординат сразу дает характерный размер когерентных областей.

Конечно же, оба варианта анализа должны давать одинаковые значения для  $\varepsilon$  и  $L$ , но только в том случае, если при их определении по методу МНК правильно учтены веса точек. Если в этом есть сомнения или веса точек вообще не учитываются, то анализ  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  предпочтительнее, поскольку при определении коэффициентов в (7.31) основной вклад внесут точки при больших  $d$ , которые, как

правило, измеряются с большей достоверностью. Есть две причины для этого: в области больших  $d$  меньше случаев перекрытия с другими пиками, разрешение TOF-дифрактометра в этой области лучше.

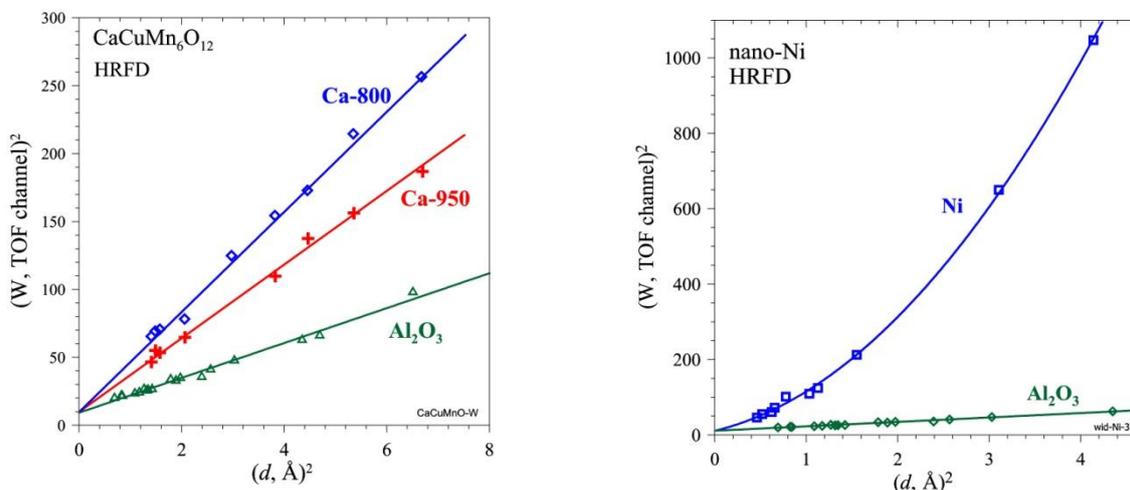


Рис. 7-24. Зависимости  $W^2(d^2)$  для ширин дифракционных пиков соединения  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  (слева) и наноразмерного порошка ( $L \sim 300$  Å) никеля (справа), измеренные на дифрактометре HRFD. Для  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  показаны зависимости для двух составов, приготовленных при разных температурах закалки (800 и 950°C) и различающихся уровнем микродеформаций (эффект размера отсутствует). Для Ni зависимость параболическая (есть эффект размера). Прямая и точки внизу рисунков – ширина дифракционных пиков, связанная с разрешающей способностью HRFD.

Реальные распределения кристаллитов по размерам, а микродеформаций по величине, как правило, неизвестны. Принято считать, что распределению по размерам лучше соответствует функция Лоренца, а микродеформациям – функция Гаусса, и результирующее распределения можно представить как функцию Войта или как псевдо-функцию Войта (подробнее см. в [7-26]).

#### 7.5.4. Метод Уоррена-Авербаха

Рассмотренные в предыдущих разделах методы позволяют получить оценки только для интегральных характеристик микроструктуры материала – размера кристаллитов  $L$  (точнее ОКР) и микродеформации  $\epsilon$ . Проблемой их использования является то, что

эти методы могут дать адекватные оценки  $L$  и  $\varepsilon$  только при выполнении ряда условий (отсутствие дисперсии по размерам, одинаковые и известные функции распределения). Кроме того, в общем случае эти оценки не всегда удается связать с физически значимыми характеристиками микроструктуры.

Более детальная и реалистичная с физической точки зрения информация может быть получена, если анализируются профили дифракционных пиков. Начало такому анализу положено в работах Уоррена и Авербаха [7-27], где было показано, что фурье-анализ профилей одиночных дифракционных пиков, в принципе, позволяет получить те же параметры, как и интегральные методы. Кроме того, этот метод дает возможность определить вид функции распределения, если один из эффектов (размера или деформаций) вносит основной вклад в уширение пиков. Подробное изложение метода Уоррена-Авербаха дано в книге [7-28].

Подход Уоррена-Авербаха основан на одном из свойств фурье-преобразования функций (см. раздел 4.3.1). А именно, если  $\rho(x)$  является сверткой двух других функций  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , то ее фурье-образ есть произведение фурье-образов функций  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . Из (7.23) сразу следует, что  $F(I) = F(R) \cdot F(\sigma)$ , где  $F$ , как и в разделе 4.3.1, символически означает фурье-преобразование. Представляя сечение рассеяния  $\sigma(Q)$  в виде свертки функций, связанных с различного рода эффектами, искажающими профиль спектра, например,  $\sigma(Q) = \delta(Q) \otimes f_S(Q) \otimes f_D(Q)$ , где  $\delta(Q)$  –  $\delta$ -функция,  $\otimes$  обозначает свертку функций, индексами  $S$  и  $D$  отмечены функции распределения, относящиеся к описанию эффектов размера и деформаций, получаем:

$$F(I) = F(R) \cdot F(\delta) \cdot F(f_S) \cdot F(f_D). \quad (7.32)$$

Если, например, эффект деформаций отсутствует, то функция распределения по размерам,  $f_S$ , находится с помощью обратного фурье-преобразования функции  $F(f_S) = F(I)/F(R)/F(\delta)$ , и аналогично в случае отсутствия эффекта размера можно найти функцию распределения микродеформаций. Если оба эффекта присутствуют, то проводится сравнительный анализ профилей пиков, являющихся порядками отражений, например, (100), (200) и т.д. В дальнейшем

анализе учитывается, что вклад в результирующее распределение, связанный с конечными размерами блоков не зависит от порядка отражения, а деформационный вклад пропорционален  $H$  (формулы (7.25) и (7.27)).

Метод Уоррена-Авербаха для профильного анализа рентгеновских рефлексов включен в стандартный пакет WinFit, который можно скачать с сайта IUCr.

### 7.5.5. Метод WPPM

Идея анализа профилей отдельных пиков получила дальнейшее развитие в методах, основанных на фурье-анализе полного профиля дифракционного спектра, примерно так, как это делается в методе Ритвельда. Соотношение (7.32) можно обобщать, включая дополнительные множители, связанные, например, с наличием границ антифазных доменов, вариацией элементного состава по объему образца и т.д., а его дальнейший анализ можно вести двумя разными способами. В первом из них, получившем в литературе название WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) [7-29] включенные в рассмотрение функции распределения моделируются какими-либо подходящими аналитическими функциями (Гаусса, Лоренца, Войта и т.д.) и с помощью процедуры минимизации функционалов определяются их параметры, которые затем интерпретируются в терминах микроструктуры материала. Во втором подходе, получившем название WPPM (Whole Powder Pattern Modeling), функции распределения рассчитываются на основе предположенной модели микроструктуры, вычисляются их преобразования Фурье и проводится анализ экспериментальных данных на основе уравнения (7.32). В работе [7-30] дано подробное описание этого метода, включая его реализацию в программном пакете PM2K. В этой работе методы WPPF и WPPM характеризуются как “сверху-вниз” (top-down) и “снизу-вверх” (bottom-up) подходы, соответственно, имея в виду, что основой (“низом”) являются физические характеристики микроструктуры. Тестирование алгоритмов, заложенных в PM2K, показало устойчивость получаемых результатов относительно возмущений исходных данных и возможность априорно определять

некоторые функции распределения, например, распределение кристаллитов по размерам [7-31].

Исходно метод WPPM развивался с акцентом на его применение к данным, получаемым на  $\lambda_0$ -дифрактометрах, с использованием функции разрешения, записанной с помощью формул (6.15) - (6.18). Однако нет каких-либо ограничений и для его применения к TOF-данным, в частности, получаемым на фурье-дифрактометре.

Примером использования метода WPPM для анализа данных, полученных на нейтронных дифрактометрах высокого разрешения, является работа [7-32]. В ней изучались четыре набора порошков карбида ниобия  $NbC_{0.93}$  с различным средним размером кристаллитов, полученных с помощью высокоэнергетического размола исходного крупнозернистого порошка в течение различного времени:  $NbC-n$ , где  $n = 0$  (исходный порошок), 1, 5, 10, 15 – время размола в часах. Нейтронограммы были измерены на TOF-дифрактометре HRFD (ИБР-2) и  $\lambda_0$ -дифрактометре HRPT (SINQ). Предварительно экспериментальные данные были обработаны с использованием методов Ритвельда и Вильямсона-Холла, которые показали, что перемолотые порошки содержат две фракции  $F1$  и  $F2$  с несколько разными параметрами элементарной ячейки и существенно разными ширинами пиков этих фракций (рис. 7-25). Кроме того, построение зависимостей  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  выявило сильную анизотропию ширин пиков, т.е. их зависимость от конкретного набора индексов Миллера, что не позволило получить достоверные оценки размеров когерентно рассеивающих областей по методу Вильямсона-Холла.

Обработка по методу WPPM нейтронограмм от  $NbC-10$ , измеренных на HRFD и HRPT, дала очень близкие результаты для распределения кристаллитов по размерам, которое задавалось в программе в виде логнормального распределения:

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - \mu}{\sigma}\right)^2\right], \quad (7.33)$$

где  $\mu$  и  $\sigma$  – уточняемые параметры. Усредненный по объему образца размер кристаллитов, который соответствует размеру, определяемому

из ширины дифракционных пиков по методу Вильямсона – Холла, рассчитывался по формуле:

$$\langle L \rangle_V = 3/4 \cdot \exp(\mu + 7\sigma^2/2). \quad (7.34)$$

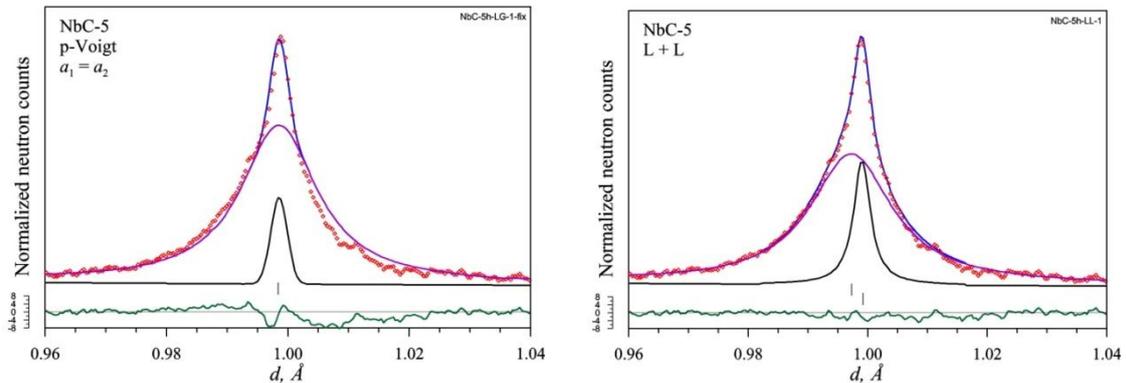


Рис. 7-25. Пик (420) от порошка  $\text{NbC}_{0.93}$ , полученного размолом в течение 5 часов, и его описание функцией псевдо-Фойгта (слева,  $\chi^2 = 3.53$ ) и суммой двух функций Лоренца, положения которых слегка различаются (справа,  $\chi^2 = 2.23$ ). Показаны экспериментальные точки, суммарная кривая и вклады компонент: лоренциан + гауссиан (слева), 2 лоренциана (справа). Внизу показана разностная кривая, нормированная на ошибку в точке. Вертикальные штрихи указывают положения компонент.

Рассчитанные распределения по размерам показаны на (рис. 7-26) (слева), из которого видно, что как форма распределений, так и средние размеры кристаллитов (14 и 17 нм) достаточно хорошо совпадают. На этом же рисунке справа показано насколько сильно различаются распределения по размерам фракций  $F1$  и  $F2$  в порошке  $\text{NbC-5}$ .

### 7.5.6. Анизотропное уширение дифракционных пиков

Под этим явлением понимается зависимость ширины дифракционных пиков от конкретного набора индексов Миллера. Его физическими причинами могут быть анизотропия размеров кристаллитов или анизотропия микродеформаций в них. Как это проявляется в эксперименте показано на рис. 7-27, где приведены исходный дифракционный спектр сплава  $\text{Fe-27Ga}$ , содержащий пики

от двух по-разному упорядоченных фаз  $D0_3$  и  $L1_2$  (стандартные обозначения типов структурных фаз элементов и простых соединений) и зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния. Этот пример интересен тем, что если для фазы  $D0_3$  (гранцентрированная кубическая ячейка) анизотропия ширины фактически отсутствует, то для фазы  $L1_2$  (примитивная кубическая ячейка) анизотропия резко выражена.

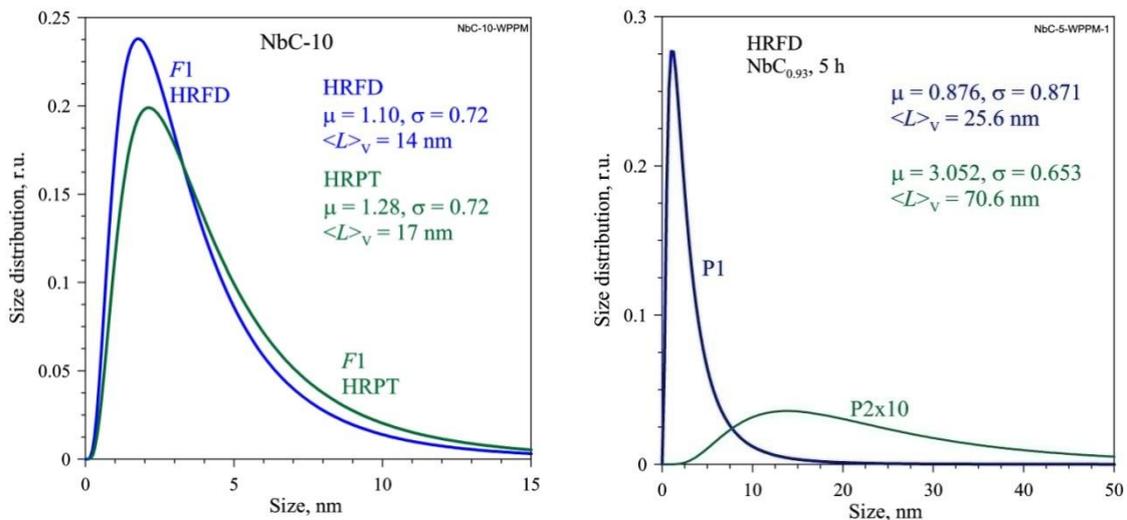


Рис. 7-26. Слева: Логнормальные распределения кристаллитов основной фракции по размерам для NbC-10, рассчитанные по дифракционным данным, полученным на HRFD и HRPT. Соответствующие дифракционные размеры составляют 14 нм и 17 нм. Справа: Логнормальные распределения кристаллитов по размерам для фракций  $F1$  и  $F2$  в NbC-5, рассчитанные по дифракционным данным с HRFD. Параметры распределений соответствуют 26 нм и 71 нм.

Если размерные эффекты отсутствуют, то в рамках метода Вильямсона-Холла учет анизотропных эффектов в кристаллах с кубической решеткой может быть проведен, как показано в работе [7-33], введением в уравнение (7.31) дислокационного фактора анизотропии  $\Gamma$ :

$$(\Delta d)^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2 + C_3(A - B\Gamma) \cdot d^2 + C_4 \cdot d^4, \quad (7.35)$$

где  $\Gamma = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ , коэффициенты  $A$  и  $B$  – постоянные величины, зависящие от плотности дислокаций в образце и относительного содержания краевых и винтовых дислокаций.  $B$

теории упругости показывается, что от этого фактора зависит анизотропный модуль Юнга  $E_{hkl}$  кристалла, с которым микродеформации связаны соотношением  $\varepsilon_{hkl} = \sigma/E_{hkl}$ , где  $\sigma$  параметр функции распределения напряжений. Например, в случае кубической симметрии модуль Юнга выражается через компоненты тензора упругих деформаций и фактор анизотропии как  $E_{hkl} = [s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}) \cdot \Gamma]^{-1}$ . Подробный анализ влияния анизотропии деформаций на ширины дифракционных пиков содержится в работе [7-34].

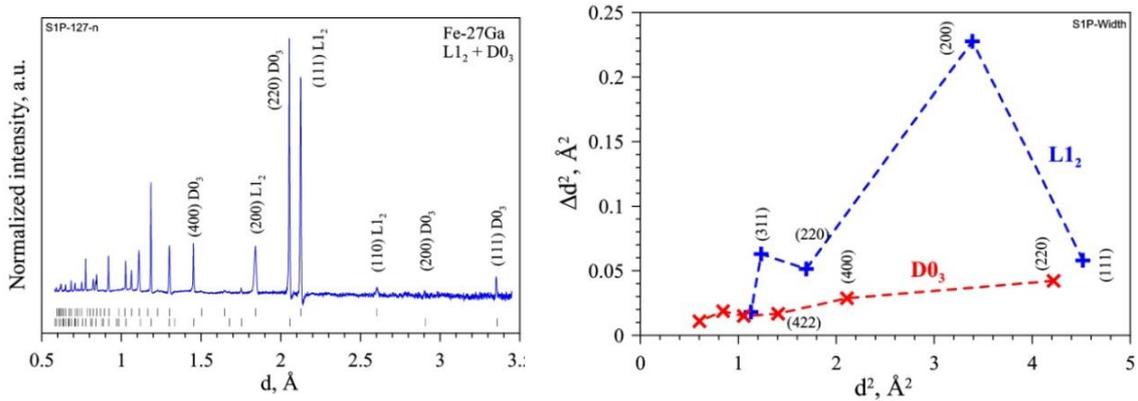


Рис. 7-27. Слева: нейтронный дифракционный спектр сплава Fe-27.0Ga в порошкообразном состоянии, измеренный после его нагрева до 900°C и медленного охлаждения до комнатной температуры. В образце сосуществуют фазы L1<sub>2</sub> и D0<sub>3</sub>, верхний и нижний ряды штрихов, соответственно. Указаны индексы Миллера для некоторых пиков. Справа: построения Вильямсона-Холла ( $\Delta d^2$  от  $d^2$ ) для фаз D0<sub>3</sub> (косые кресты) и L1<sub>2</sub> (прямые кресты). Показаны ширины наиболее интенсивных пиков ( $d_{hkl} < 2.5 \text{ \AA}$ ).

Покажем, какую информацию можно извлечь, анализируя ширины пиков из спектра, представленного на **рис. 7-27**, с учетом фактора анизотропии. Убирая из (7.35) эффект размера (коэффициент  $C_4$ ) и вычитая функцию разрешения, запишем это уравнение в виде:

$$(\Delta d_e)^2 = (K_1 - K_2 \Gamma) \cdot d^2, \quad (7.36)$$

где вместо произведений  $C_3 \cdot A$  и  $C_3 \cdot B$  введены новые константы  $K_1$  и  $K_2$ , через которые анизотропная деформация  $\varepsilon_{hkl}$  выражается как  $\varepsilon_{hkl} = 0.5(K_1 - K_2 \Gamma)^{1/2}$ . Используя пики с разными факторами  $\Gamma$ , который для разных наборов ( $hkl$ ) варьируется от 0 до 1/3, и подбирая

коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$ , можно минимизировать отклонения величин  $(\Delta d)^2$  от линейной зависимости от  $d^2$ . Для минимизации можно использовать МНК, но в качестве первого приближения коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  можно оценивать по ширинам каких-либо двух пиков, один из которых удобно выбирать с  $\Gamma = 0$ . Составляя два уравнения с двумя неизвестными, константы  $K_1$  и  $K_2$  для фазы  $L1_2$  можно оценить по пикам (111) и (200), а для фазы  $D0_3$  – по пикам (220) и (400). Для проверки правильности решения для каждой фазы следует построить функции  $f = (\Delta d_e)^2 + K_2\Gamma \cdot d^2$ , которые должны быть линейными с коэффициентами близкими к  $K_1$  и проходить через ноль. Результат вычислений и построения показан на **рис. 7-28**, из которого видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии, проходящие через начало координат, подтверждая, таким образом, сделанное предположение, что анизотропия ширины пиков действительно связана с дислокационным фактором. По определенным таким образом коэффициентам  $K_1$  и  $K_2$  могут быть рассчитаны анизотропные деформации  $\varepsilon_{hkl}$ , исходя из которых, можно найти усредненную по объему деформацию кристаллической решетки.

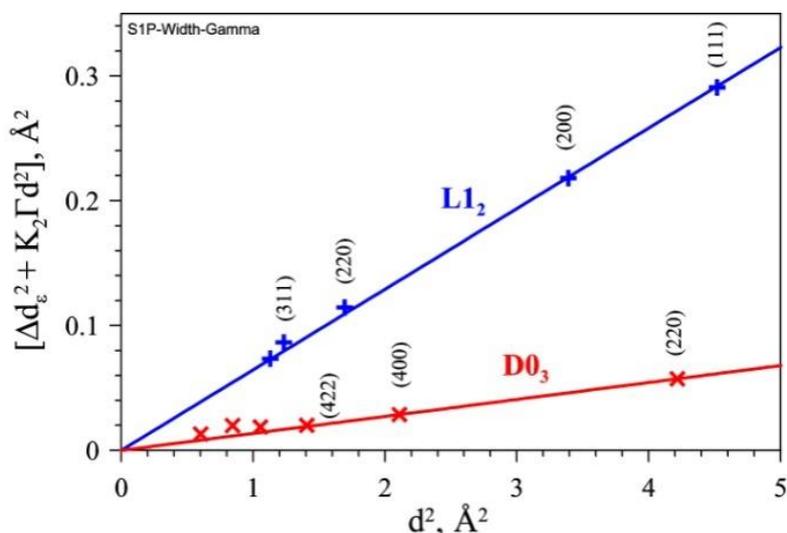


Рис. 7-28. Построения Вильямсона-Холла для ширины дифракционных пиков фаз  $D0_3$  и  $L1_2$  сплава Fe-27Ga после цикла нагрева-охлаждения с поправкой на фактор анизотропии. Величины по оси ординат рисунка умножены на 1000.

### 7.5.7. Антифазные домены и дисперсные кластеры

В бинарных сплавах  $A_xB_{1-x}$  при некоторых соотношениях компонент известно явление (первые наблюдения сделаны еще в 1930-х годах [7-35]) их упорядочения в определенных позициях элементарной ячейки. При этом в дифрактограммах возникают пики, называемые *сверхструктурными*, которых нет при статистическом распределении атомов по позициям. Например, неупорядоченному состоянию состава FeAl соответствует пространственная группа  $Im\bar{3}m$ , атомы статистически занимают позиции  $(0\ 0\ 0)$  и  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ , в дифрактограмме присутствуют только *основные* пики, для которых  $h + k + l = 2n$ . После упорядочения – Fe в  $(0\ 0\ 0)$ , Al в  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$  – пространственной группой становится  $Pm\bar{3}m$ , в дифрактограмме появляются пики с любыми  $(hkl)$ . Легко сосчитать, что в этом случае для сверхструктурных пиков  $F_{hkl} \sim (b_{Fe} - b_{Al})$ , тогда как для основных пиков  $F_{hkl} \sim (b_{Fe} + b_{Al})$ .

Интересной особенностью дифракционных спектров некоторых упорядоченных сплавов является модуляция ширины пиков – она большая у сверхструктурных и сравнительно малая у основных пиков. Впервые такое явление было наблюденно в соединении  $Cu_3Au$  [7-35] а в работе [7-36] для объяснения этого эффекта была предложена модель антифазных доменов, на основе которой были получены необходимые соотношения. Антифазными называют две области с одинаковой атомной структурой, но сдвинутым относительно друг друга (обычно на половину периода) расположением атомов. Из этой модели следует, что ширина основных дифракционных пиков определяется характерным размером областей когерентного рассеяния (ОКР) независимо от их разбиения на домены, тогда как ширина сверхструктурных пиков определяется средним размером отдельных доменов. Соответственно, если домены соединены когерентной границей (антифазной границей, АФГ), а их размеры меньше, чем размеры ОКР, то сверхструктурные пики будут уширены из-за размерного эффекта. Эта модель стала общепринятой, излагалась и использовалась в многочисленных статьях, учебниках и монографиях, например, [7-37] и [7-28].

Альтернативным объяснением разной ширины основных и сверхструктурных дифракционных пиков в сплавах является модель структурно упорядоченных кластеров малого размера, дисперсно расположенных в матрице неупорядоченной фазы (см., напр. [7-38]). В этой модели не требуется предполагать, что кластеры имеют одинаковые размеры и границы между ними плоские. Оказывается, что и в этой модели ширина может быть большой у сверхструктурных и сравнительно малой у основных пиков. Причем, в этом случае ширина основных дифракционных пиков определяется характерным размером областей когерентного рассеяния (ОКР) неупорядоченной матрицы, тогда как ширина сверхструктурных пиков определяется средним размером упорядоченных кластеров. Соответственно, выяснять, какая модель справедлива в конкретных случаях, приходится исходя из каких-то других, кроме ширин пиков, соображений.

Разберем в учебных целях как формируется дифракционная картина в обеих этих моделях.

### 7.5.7.1. Профили пиков в модели антифазных доменов

Рассмотрим одномерную цепочку с элементарной ячейкой из двух атомов А (0 0 0) и В (1/2 0 0) (рис. 7-29), состоящую из двух доменов, разделенных антифазной границей (АРВ).

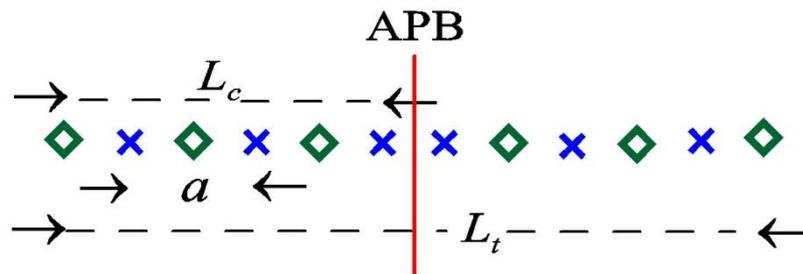


Рис. 7-29. Модель антифазных доменов в одномерном варианте. На антифазной границе (АРВ) последовательность атомов АВ АВ... сменяется на ВА ВА... (А – ромбы, В – косые кресты). Длины доменов,  $L_c$ , одинаковы, каждый содержит по  $N/2$  элементарных ячеек,  $L_t$  - полная длина области когерентного рассеяния, содержащей  $N$  элементарных ячеек, период структуры равен  $a$ .

Амплитуда волны, рассеянной на такой цепочке есть:

$$f \sim F \cdot [\Sigma_{1n} \exp(2\pi i \xi n) + \exp(\pi i h_0) \cdot \Sigma_{2n} \exp(2\pi i \xi n)], \quad (7.37)$$

где  $F = b_A + b_B \cdot \exp(\pi i h)$  – структурный фактор элементарной ячейки, сумма  $\Sigma_{1n}$  берется по  $n$  от  $n = 1$  до  $n = N/2$ , сумма  $\Sigma_{2n}$  берется от  $n = N/2+1$  до  $n = N$ ,  $\xi$  – произвольная точка в обратном пространстве,  $h$  – узел обратной решетки. Перед 2-й суммой стоит фазовый множитель, меняющий фазу структурного фактора на  $\pi$ , т.е. меняющий положения атомов А и В.

Сделаем во 2-й сумме замену переменной  $n = m + N/2$ , тогда (7.37) переписывается как:

$$f \sim F \cdot [\Sigma_{1n} \exp(2\pi i \xi n)] \cdot [1 + \exp(\pi i h) \cdot \exp(\pi i \xi N)]. \quad (7.38)$$

Сумма в (7.38) есть геометрическая прогрессия, т.е. она равна:

$$\Sigma_{1n} \exp(2\pi i \xi n) = [1 - \exp(2\pi i \xi N)] / [1 - \exp(2\pi i \xi)]. \quad (7.39)$$

Переходя к интенсивности, т.е. умножая  $f$  на комплексно сопряженное выражение, имеем:

$$I \sim |F|^2 \cdot \sin^2(\pi \xi N) / \sin^2(\pi \xi) \cdot [1 + \exp(\pi i h) \cdot \exp(\pi i \xi N)] \cdot [1 + \exp(-\pi i h) \cdot \exp(-\pi i \xi N)]. \quad (7.40)$$

Т.к.  $\exp(\pi i h) = \exp(-\pi i h)$ , то 2-й и 3-й сомножители можно записать как:

$$\begin{aligned} [1 + \exp(\pi i h) \cdot \exp(\pi i \xi N)] \cdot [1 + \exp(\pi i h) \cdot \exp(-\pi i \xi N)] &= 2[1 + \exp(\pi i h) \cdot \cos(\pi \xi N)] = \\ &= 4\cos^2(\pi \xi N/2), \text{ если } h = 2n \text{ и } = 4\sin^2(\pi \xi N/2), \text{ если } h = 2n+1. \end{aligned}$$

Итак, распределение интенсивности в узлах обратной решетки  $h$  разное для основных и сверхструктурных пиков, а именно:

$$I \sim |F|^2 \cdot \sin^2(\pi \xi N) / \sin^2(\pi \xi) \cdot \cos^2(\pi \xi N/2), \quad (7.41)$$

$$I \sim |F|^2 \cdot \sin^2(\pi\xi N) / \sin^2(\pi\xi) \cdot \sin^2(\pi\xi N/2), \quad (7.42)$$

для основных (рис. 7-30, левый) и сверхструктурных (рис. 7-30, правый) пиков, соответственно.

Из рис. 7-30 видно, что профиль сверхструктурного пика имеет провал до нуля в узле обратной решетки, но следует иметь в виду, что этот расчет проведен без учета функции разрешения и в реально измеряемых пиках этот провал в таком виде может не наблюдаться.

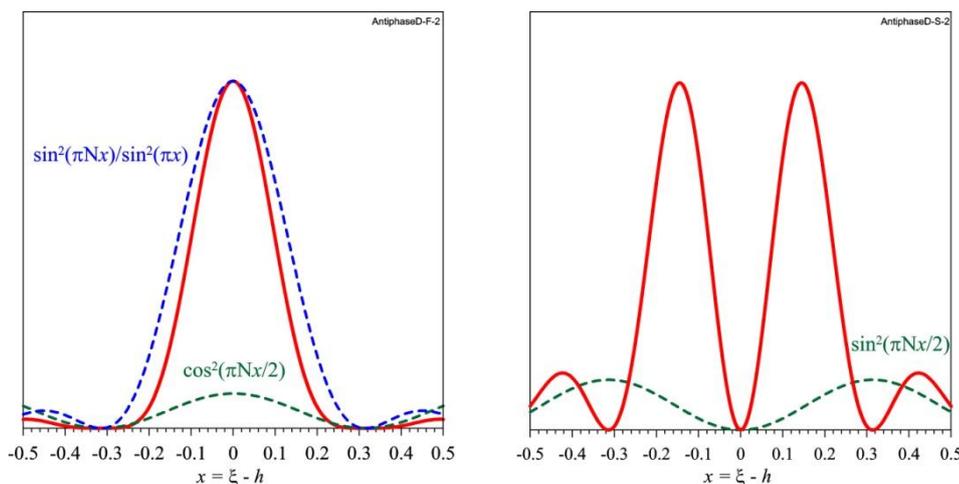


Рис. 7-30. Профили основного ( $h = 2n$ , слева) и сверхструктурного ( $h = 2n + 1$ , справа) пиков (сплошные линии) в модели антифазных доменов. Пунктирными линиями показаны сомножители в формулах (5) и (6), Расчет проведен для  $N = 10$ .

Общее рассмотрение трехмерного случая требует учета расположения атомов в конкретной структуре, например, для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  оно проведено в [7-28]. Особенностью получаемых для ширин сверхструктурных пиков выражений является их зависимость от индексов Миллера. Однако она не очень сильная, как правило, вариация ширин сверхструктурных пиков не превышает 15% и не проявляется в реальных экспериментах.

### 7.5.7.2. Профили пиков в модели дисперсных кластеров

Также как в предыдущем случае, рассмотрим одномерную цепочку с элементарной ячейкой из двух разных атомов А и В (рис. 7-31). Атомы на ее краях неупорядочены (квадраты на рисунке) и, соответственно, когерентная длина рассеяния для них есть  $\langle b \rangle = (b_A +$

$b_B)/2$ . В центре цепочки атомы упорядочены с периодом  $a$ , причем  $a = 2a_M$ , где  $a_M$  – период в расположении атомов в матрице, т.е. кластер встроен в матрицу когерентно.

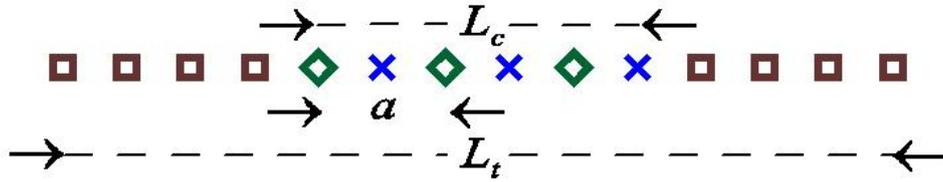


Рис. 7-31. Упорядоченный кластер из атомов А (ромбы) и В (косые кресты) длиной  $L_c$  в неупорядоченной матрице (квадраты). Полная длина области когерентного рассеяния  $L_t$ , период структуры равен  $a$ .

Для расчетов такую конфигурацию можно представить как сумму по всем атомам в цепочке с длиной рассеяния  $\langle b \rangle$  и сумму по атомам в центральной части с длинами рассеяния  $b_1 = b_A - \langle b \rangle$  и  $b_2 = b_B - \langle b \rangle$ . Амплитуда волны, рассеянной на всей цепочке есть:

$$f \sim \sum_{1h} \langle b \rangle [1 + \exp(\pi i h)] + \sum_{2h} \{ [b_A - \langle b \rangle] + [(b_B - \langle b \rangle) \cdot \exp(\pi i h)] \}, \quad (7.43)$$

где первая сумма берется по числу элементарных ячеек во всей цепочке, вторая сумма – только по центральной части. Очевидно, что первая сумма даст пики с шириной  $W_t \sim 1/L_t$ , вторая сумма – с шириной обратно пропорциональной длине упорядоченной части цепочки, т.е.  $W_c \sim 1/L_c$ .

В (7.43) первая сумма дает дифракционные пики только при  $h = 2n$ , которые являются основными пиками для неупорядоченной структуры. Для выражения во 2-й сумме легко получить, что она равна 0, если  $h = 2n$  или  $(b_A - b_B)$ , если  $h = 2n + 1$ .

Итак, от кластерной структуры (рис. 7-31) будут регистрироваться узкие пики от неупорядоченной (основной) фазы и широкие сверхструктурные пики. Т.е. в точности то же самое, что получилось в модели антифазных доменов. Различия между ними состоят в том, что во втором случае нет зависимости ширины сверхструктурных пиков от индексов Миллера и в том, что соотношение между  $W_t$  и  $W_c$  может быть любым. А именно, если в строгой модели антифазных доменов должно быть  $W_t \approx W_c/2$ , то в модели дисперсных кластеров может быть, что  $W_t \ll W_c$ . Еще одним

моментом, влияющим на выбор модели в каких-то конкретных случаях, может быть температурное поведение ширин основных и сверхструктурных пиков.

### 7.5.7.3. Пример экспериментального исследования

Начиная с 1930-х годов, упорядочение компонент сплавов многократно изучалось с помощью дифракции рентгеновских лучей. В то же время нейтронные дифракционные работы по этой теме практически отсутствуют. Из недавних рентгеновских исследований выделяется работа [7-39], в которой уширение дифракционных пиков в модельном сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  анализировалось с помощью метода WPPM, рассмотренного в разделе 7.5.5. Авторам удалось добиться достаточно хорошего описания измеренного спектра в модели антифазных доменов (рис. 7-32), однако для этого им пришлось включить в анализ несколько вариантов антифазных границ между доменами. Более того, оказалось, что результаты анализа не являются однозначными и нельзя исключить наличие областей со случайным образом ориентированными границами.

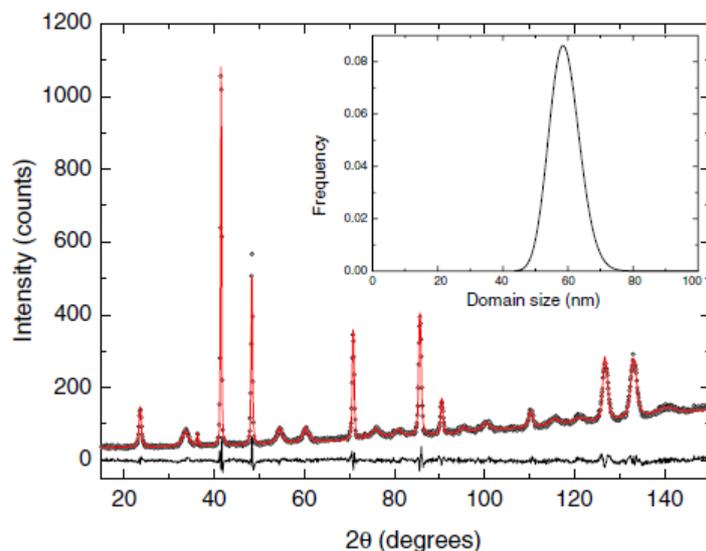


Рис. 7-32. Результат анализа упорядоченной фазы сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  с помощью метода WPPM. Показаны рентгеновский дифракционный спектр (точки), модельная функция и разностная кривая. На вставке показано распределение антифазных доменов по размерам. Рисунок из работы [7-39].

Примером недавнего нейтронного дифракционного исследования сплава Fe<sub>3</sub>Al (реальный состав был Fe-27Al) является работа [7-38], в которой анализ данных выполнен в модели дисперсных кластеров. Полученные на дифрактометре HRFD экспериментальные данные показаны на рис. 7-33. Видно, что, на (почти) линейную зависимость укладываются ширины пиков с четной суммой индексов Миллера, т.е. те, которые разрешены для структурных фаз A2 и B2. Наоборот, ширины сверхструктурных пиков, разрешенных только в фазе D0<sub>3</sub>, резко отличаются по величине и для них эти зависимости параболические. Еще одним важным фактом является то, что после нагрева-охлаждения ширины основных пиков уменьшились, но незначительно (на ≈30%), тогда как сверхструктурные пики стали уже почти в 2.5 раза.

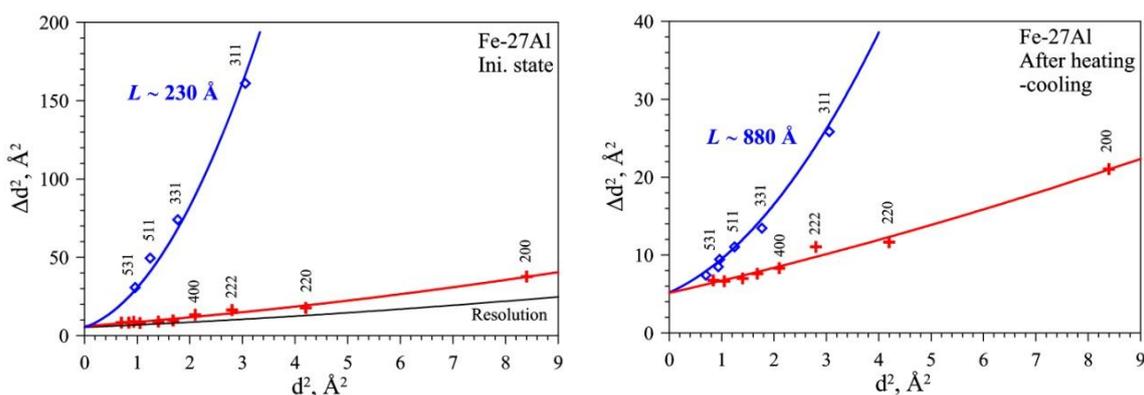


Рис. 7-33. Зависимости  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  для сплава Fe-27Al в исходном (до нагрева) состоянии (слева) и после цикла нагрева-охлаждения (справа). Ширины основных пиков (кресты) укладываются на линейную зависимость, тогда как ширины сверхструктурных пиков (ромбы) описываются квадратичной зависимостью. Параметры квадратичных зависимостей соответствуют среднему размеру ОКР  $L \sim 230 \text{\AA}$  (в исходном состоянии) и  $L \sim 880 \text{\AA}$  (после нагрева-охлаждения). Ширины основных пиков почти совпадают с вкладом от функции разрешения дифрактометра (нижняя линия на левом рисунке). Значения  $\Delta d^2$  умножены на  $10^6$ .

Эти факты легко объясняются, если предположить, что в большая доля объема кристаллитов занята неупорядоченной фазой A2 и частично упорядоченной фазой B2, а полностью упорядоченная фаза D0<sub>3</sub> представляет собой кластеры, когерентно вставленные в

матрицу A2 + B2. Характерные размеры этих кластеров,  $L$ , напрямую оцениваются из коэффициента при  $d^4$  в зависимости  $\Delta d^2$  от  $d^2$ . Некоторое уменьшение ширин основных пиков после нагрева-охлаждения объясняется уменьшением величины микродеформаций в кристаллитах.

Проведенный с монокристаллом состава Fe-27Al эксперимент по нагреванию позволил определить характерные изменения от температуры интенсивностей и ширин дифракционных пиков, являющихся порядками отражения от плоскости (111), показанные на **рис. 7-34**. Видно, что при нагреве первыми исчезают пики с нечетными индексами Миллера, разрешенные только в фазе D0<sub>3</sub>, затем исчезает пик (222), разрешенный в фазах D0<sub>3</sub> и B2, тогда как пик (444), разрешенный и в неупорядоченной фазе A2 присутствует во всем диапазоне температур.

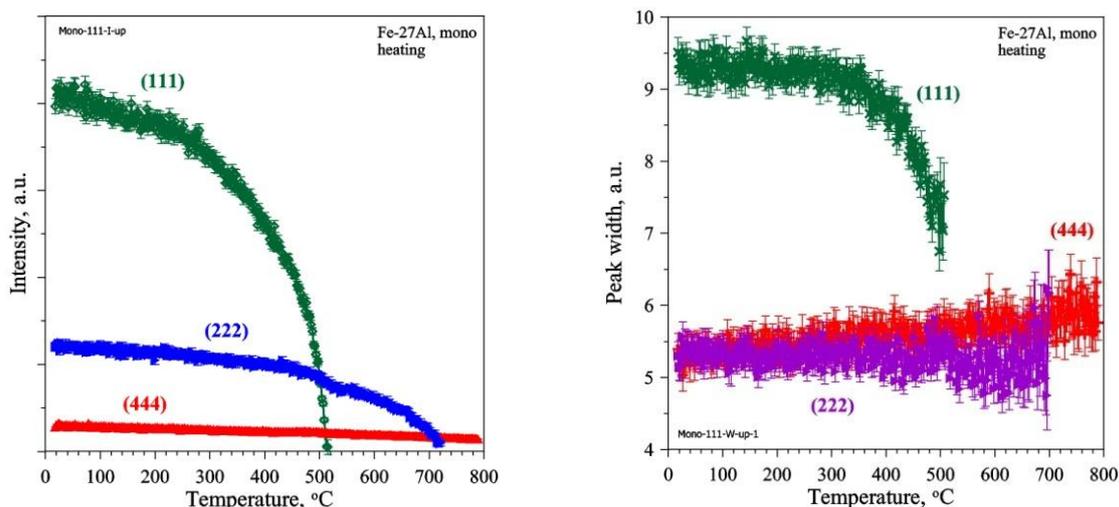


Рис. 7-34. Изменения интенсивности порядков отражения от плоскости (111) монокристалла Fe-27Al (слева) и ширин дифракционных пиков (справа) в зависимости от температуры при нагревании. Указаны статистические ошибки экспериментальных точек.

Ширины пиков (222) и (444) фактически не зависят от температуры и, следовательно, как размеры ОКР, так и микронапряжения в матрице кристалла при нагреве остаются примерно постоянными. В то же время, ширина сверхструктурного пика (111) при  $T > 300^\circ\text{C}$  начинает быстро уменьшаться. При постоянстве микронапряжений, причиной уменьшения ширины пика

(111) может быть только увеличение размера кластеров  $D0_3$  фазы. После учета функции разрешения дифрактометра, было вычислено по формуле Шеррера, как этот процесс зависит от температуры (**рис. 7-35**, левый): до  $T \approx 300^\circ\text{C}$  размер упорядоченных кластеров остается постоянным, а к концу интервала существования фазы  $D0_3$  он увеличивается в  $\sim 2$  раза.

Увеличение размера кластеров на первый взгляд противоречит наблюдающемуся равномерному уменьшению интенсивности пика (111) во всем диапазоне его существования. Однако противоречие снимается, если учесть изменение фактора Дебая-Валлера, который в диапазоне температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$  уменьшается на 12% и предположить, что с увеличением температуры начинается процесс уменьшения степени порядка в кластерах фазы  $D0_3$ . Для интенсивности сверхструктурных пиков справедливо соотношение:  $I_s \sim L_s^3 \cdot \xi^2$ , где  $L_s$  – характерный размер кластеров,  $\xi$  – степень упорядочения фазы  $D0_3$ . Поскольку ширина сверхструктурных пиков  $W \sim 1/L_s$ , то  $\xi \sim (I_s \cdot W^3)^{1/2}$ . Зависимость от температуры этой комбинации показана на **рис. 7-35** (правый), с нормировкой на 0.95 при  $20^\circ\text{C}$ . Видно, что также как для ширины сверхструктурных пиков основные изменения фактора упорядочения начинаются выше  $300^\circ\text{C}$ .

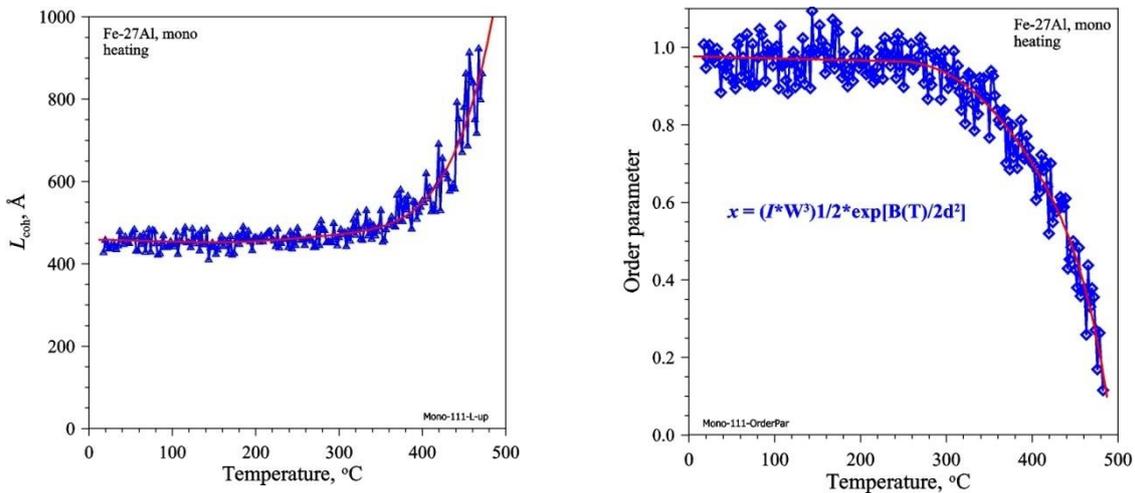


Рис. 7-35. Зависимость от температуры характерного размера кластеров упорядоченной фазы  $D0_3$ , определенного из ширины дифракционного пика (111) (слева), и степени порядка в этих кластерах, определенной из соотношения между интенсивностью и шириной пика (111). Линии проведены для удобства восприятия.

## 7.6. Одномерные длиннопериодные структуры

Под “длиннопериодными” обычно понимаются упорядоченные структуры, у которых хотя бы один из периодов повторяемости составляет несколько десятков ангстрем (условно  $>30 \text{ \AA}$ ). Большая величина периода приводит к некоторым специфическим требованиям к организации дифракционного эксперимента и анализу данных. Кроме того, зачастую такие структуры не отличаются хорошей упорядоченностью, т.е. могут быть велики флуктуации как величины периода, так и ориентации кристаллографических плоскостей. Соответственно, стандартные способы извлечения структурной информации из интенсивностей дифракционных пиков могут быть непригодными. Например, при работе на TOF-дифрактометре интервал длин волн, охватываемый дифракционным пиком,  $\Delta\lambda = 2d\Delta\theta\cos\theta$ , может оказаться слишком большим, чтобы при интегрировании по нему эффективный спектр можно было считать постоянным. Действительно, при  $a \sim 40 \text{ \AA}$  и больше первый порядок отражения приходится измерять при углах Брэгга  $\theta \sim 5^\circ$  и меньше, даже если используются длины волн  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ . При разориентации плоскостей (мозаичности кристалла) в интервале  $\Delta\theta \approx 1^\circ$ , получаем для интервала длин волн  $\Delta\lambda \approx 2 \text{ \AA}$  вместо обычных  $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$ .

Исходным соотношением для последующего анализа является формула (6.2), связывающая сечение рассеяния, функцию разрешения и распределение дифракционной интенсивности в обратном пространстве. Задача заметно упрощается, если возможна факторизация функции разрешения в виде:

$$R(\mathbf{Q}) = R_1(Q_x, Q_y) \cdot R_2(Q_z), \quad (7.44)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – функции, определяющие разрешение в горизонтальной и вертикальной плоскостях, соответственно. Суммарная дисперсия рассеянного пучка в вертикальной плоскости в первом приближении есть  $D_z = \eta^2 + D_\gamma$ , где  $\eta$  – мозаичность образца,  $D_\gamma$  – угловая дисперсия первичного пучка, определяемая его расходимостью. Если  $\theta_0 \gg D_z^{1/2}$ , то справедлива факторизация (7.44), и если еще вертикальная угловая апертура детектора достаточна для полного интегрирования

интенсивности по переменной  $Q_z$ , то далее можно рассматривать двумерные проекции профилей дифракционных пиков на горизонтальную плоскость. В этом случае функцией, которая подлежит дальнейшему интегрированию, является:

$$I(\lambda, \theta) = \Phi(\lambda) \cdot V_s \cdot \lambda^3 |F_H|^2 / (V_c^2 \cdot \sin 2\theta) \cdot A(\lambda, \theta), \quad (7.45)$$

что есть повторение формулы (6.31), но с переменной длиной волны и с эффективным спектром  $\Phi(\lambda)$ . Корректный переход от (7.45) к интегральной интенсивности состоит в предварительной нормировке на эффективный спектр, коррекции на поглощение и последующем интегрировании по углу рассеяния. Однако, если мозаичность образца и горизонтальная расходимость первичного пучка не слишком велики, то возможна и стандартная последовательность действий, т.е. сначала интегрирование, а затем учет поправок.

Типичным представителем одномерных длиннопериодных структур являются ориентированные слои фосфолипидных молекул осажденных на подложку (*липидные мембраны*). Рассмотрим, в качестве примера, какие возникают проблемы при дифракционном анализе их структуры и как они решаются в нейтронном эксперименте.

Схематически типичная структура липидной мембраны из дипальмитоил-фосфатидилхолина (DPPC) изображена на **рис. 7-36**. Из цифр, приведенных на рисунке, видно насколько сильно меняются параметры структуры при изменении влажности окружающей мембрану атмосферы. Столь же заметно изменяются интенсивности дифракционных пиков (**рис. 7-37**), что связано с перестройкой структуры и, как следствие, изменением структурных факторов [7-40].

В разделе 4.3.4. рассмотрен вопрос о разрешении, с которым может быть восстановлена атомная структура с помощью процедуры фурье-синтеза, если измерения структурных факторов проведены вплоть до некоторого минимального межплоскостного расстояния,  $d_{\min}$ . А именно, показано, что  $\delta$ -образные распределения или резкие границы уширяются до  $W \approx 0.6d_{\min} = 0.6d_0/l_{\max}$ , где  $d_0$  – период ячейки,  $l_{\max}$  – номер максимального порядка отражения с ненулевым структурным фактором. Для спектра, приведенного на **рис. 7-37**, при

$d_0 \approx 60 \text{ \AA}$  и  $l_{\max} = 4 - 5$ , получаем  $W \approx 7 - 9 \text{ \AA}$ , что исключает возможность определения положения отдельных атомов. В то же время, расположение крупных атомных группировок может быть определено вполне уверенно.

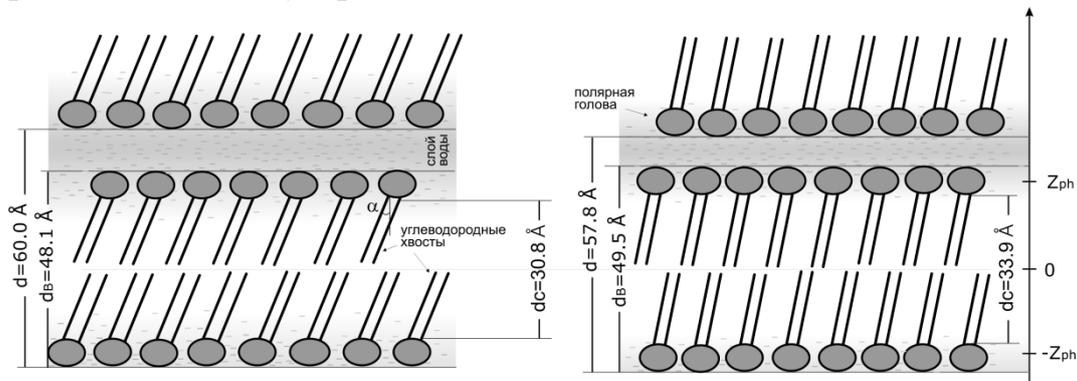


Рис. 7-36. Схематическое изображение внутренней структуры мембраны, приготовленной из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), помещенной в атмосферу высокой (слева) и пониженной (справа) относительной влажности,  $RH = 98\%$  и  $58\%$ , соответственно. При высокой влажности увеличивается толщина слоя воды между полярными головами и период бислоя. Различия во внутренних размерах бислоя связаны с изменением наклона углеводородных хвостов.

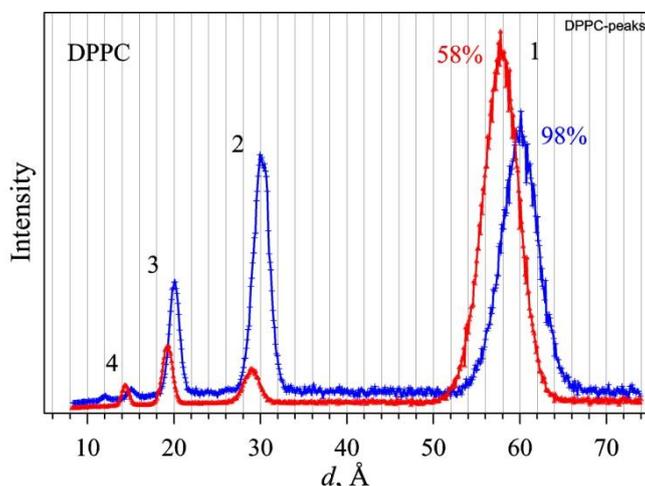


Рис. 7-37. Нейтронные дифракционные спектры от мембраны DPPC, находящейся в состоянии равновесия при относительной влажности  $58\%$  и  $98\%$ . Межплоскостное расстояние, при котором расположен первый порядок отражения, соответствует периоду  $d_0$  липидного бислоя. Положения остальных пиков соответствуют  $d_h = d_0/h$ , где  $h$  – номер порядка отражения от мембраны (указаны цифрой). Видно, что интенсивности дифракционных пиков сильно зависят от степени гидратации мембраны.

Легко показать, что по структурным факторам, измеренным вдоль какого-то одного направления в обратном пространстве периодической структуры, может быть построена только проекция рассеивающей плотности на соответствующее направление в прямом пространстве. Действительно,

$$\langle \rho(z) \rangle = \iint \rho(x, y, z) dx dy = \sum_{hkl} F_{hkl} \iint \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy.$$

Но,  $\iint \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy = \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \cdot \delta(h) \cdot \delta(k)$ , и, следовательно:

$$\langle \rho(z) \rangle = \sum_l F_{00l} \exp[-2\pi i l z].$$

Итак, в случае регистрации отражений от многослойной структуры (это принято называть *ламеллярной дифракцией*) с регистрацией только  $F_{00l}$  структурных факторов можно рассчитать

$$\rho_{\text{exp}}(z) = \langle \rho(z) \rangle = \iint \rho(x, y, z) dx dy = a + b \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} F_l \cos\left(\frac{2\pi l z}{d_0}\right), \quad (7.46)$$

где  $\langle \rho(z) \rangle$  – проекция плотности длины рассеяния нейтронов на направление, перпендикулярное плоскости мембраны (обычно называемой фурье-профилем),  $l$  – порядковый номер дифракционного пика,  $d_0$  – период повторяемости слоев,  $a$  и  $b$  – нормировочные константы. Структура липидных бислоев обладает центром инверсии и поэтому структурные факторы  $F_{00l}$  вещественны, но они могут быть положительными или отрицательными и для вычислений по формуле (7.46) их знак (фаза структурного фактора) должен быть определен.

В нейтронном дифракционном эксперименте определение знаков структурных факторов для липидного бислоя можно выполнить, измерив интенсивности пиков при разных соотношениях легкой и тяжелой воды, располагающейся между полярными головками липидных молекул. Из модели липидного бислоя с водной прослойкой между полярными головками следует, что величина структурных факторов  $F_{00l}$  линейно зависит от соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , причем знак изменения противоположный для четных и нечетных порядков отражения. Это правило позволяет надежно определять знак

структурных факторов, измеряя их величину при нескольких (обычно трех) содержаниях тяжелой воды в образце (**рис. 7-38**).

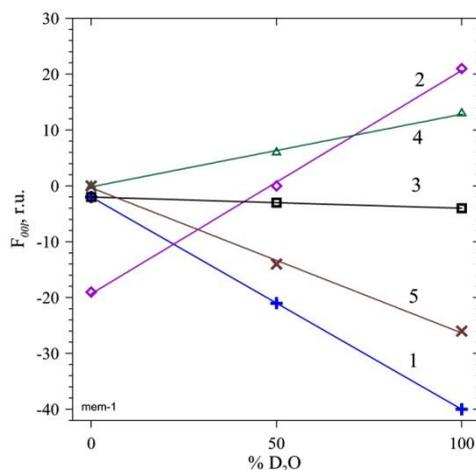


Рис. 7-38. Зависимость структурных факторов многослойной липидной мембраны, приготовленной из яичного лецитина с внедренными молекулами диэстера гексилфосфоновой кислоты, от количества тяжелой воды, внедренной в структуру. Линейная зависимость хорошо выполняется для всех порядков отражения.

Модули структурных факторов определяются из интегральных интенсивностей дифракционных пиков с учетом фактора Лоренца. Если эксперимент проводился на ТОФ-дифрактометре, то  $I \sim \lambda^4 |F|^2$  и, следовательно,  $|F| \sim I^{1/2}$ , т.к.  $\lambda \sim 1/l$ . Константы  $a$  и  $b$  в формуле (7.46) подбираются исходя из известной плотности длины рассеяния нейтронов для  $\text{CH}_3$  групп углеводородных хвостов ( $-0.0085 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$ ) и нулевого значения  $\langle \rho(z) \rangle$  в середине водной прослойки при концентрации тяжелой воды  $\delta = 8\%$ . На **рис. 7-39** показаны фурье-профили для бислоя из молекул ДПФХ с периодом  $d_0 = 58 \text{ \AA}$  (относительная влажность атмосферы 58%), рассчитанные по экспериментальным значениям структурных факторов для двух концентраций тяжелой воды (8% и 50%). Разность между периодом мембраны и толщиной собственно бислоя молекул липида дает толщину водной прослойки между полярными головками, которая в этом случае составляет около 8  $\text{ \AA}$ .

С липидными мембранами проводятся кинетические эксперименты в реальном времени с целью определения характерных времен переходных процессов водного обмена. Это можно делать,

скачком изменяя влажность окружающей среды, как в работе [7-40], или изменяя атмосферу паров легкой воды на пары тяжелой воды, как в работе [7-41]. В этих экспериментах было установлено, в частности, что процессы такого рода (гидратации, дегидратации, изотопного обмена) с хорошей точностью подчиняются экспоненциальному закону и протекают в несколько характерных стадий с постоянными времени, изменяющимися от  $\sim 10$  сек до нескольких десятков секунд ( $\sim 80$  сек) и вплоть до нескольких минут ( $\sim 6$  мин).

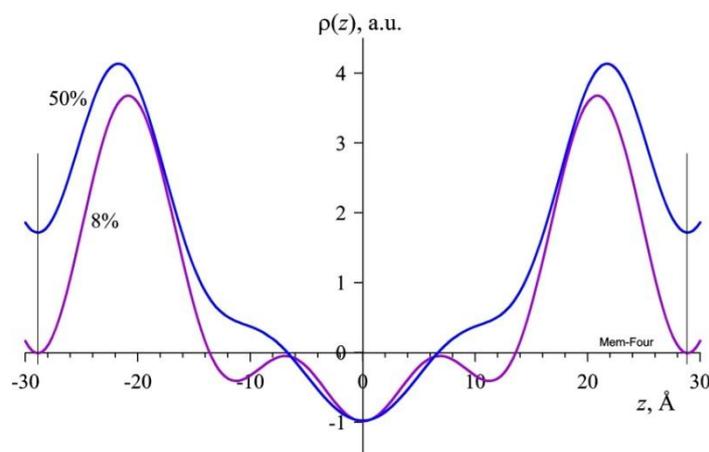


Рис. 7-39. Фурье-профили нейтронной рассеивающей плотности бислоя из молекул ДПФХ, рассчитанные для двух концентраций тяжелой воды 8% и 50%. Координата  $z = 0$  соответствует центру гидрофобной области, сформированной из углеводородных хвостов липидных молекул. Присутствие в ней большого числа  $\text{CH}_3$  групп приводит к отрицательному или близкому к нулю значению рассеивающей плотности в интервале  $z \approx \pm 12 \text{ \AA}$ . При  $z \approx \pm 22 \text{ \AA}$  располагаются полярные головы липидных молекул, в которые входит, в частности, группа  $\text{PO}_4$ , что приводит к большому положительному значению рассеивающей плотности. При  $|z| > 25 \text{ \AA}$  и до конца периода  $d_0 = 29 \text{ \AA}$  (указано тонкими вертикальными линиями) располагается слой воды, состоящей из смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ . При концентрации  $\text{D}_2\text{O}$  8% когерентная длина рассеяния смеси равна нулю.

## 7.7. Несоразмерно модулированные кристаллические структуры

При обсуждении атомной структуры кристалла везде ранее предполагалось, что выполняется одно из его основных свойств –

внутренняя периодичность. Она проявляется себя наличием трансляционной инвариантности и возможностью выбора элементарной ячейки, повторением которой воспроизводится структура всего кристалла. Долгое время считалось, что все известные кристаллические структуры следуют этому правилу, и соответственно предполагалось, что нарушение дальнего порядка в кристаллах возможно только на локальном уровне. Однако в 1960-х годах были открыты магнитные структуры с *несоразмерной* (или *несоизмеримой*) с основными периодами модуляцией величины или ориентации магнитных моментов. Под несоизмеримостью периодов  $T_1$  и  $T_2$  в кристаллографии понимается то, что их отношение не может быть представлено как отношение целых чисел, т.е.  $T_1/T_2 \neq n/m$ . Затем в середине 1970-х годов были обнаружены кристаллы (названные позднее *композирами*), структура которых может быть описана в рамках двух субструктур, периоды повторяемости которых несоизмеримы. Наконец, в 1984 году были открыты квазикристаллы, в которых, как потом выяснилось, отсутствует трансляционная, но присутствует вращательная инвариантность. В результате в дифракционных картинах от квазикристаллов могут присутствовать некристаллографические поворотные оси 5-го и более высоких порядков (рис. 7-40).



Рис. 7-40. Слева: Дан Шехтман, получивший в 2011 году Нобелевскую премию за открытие квазикристаллов. Справа: дифракционная картина от квазикристалла  $Al_6Mn$ , с явным присутствием поворотной оси симметрии 10-го порядка.

Теория анализа модулированных структур в настоящее время развивается по двум направлениям – в рамках формализма суперпространственных групп симметрии и в рамках теории представлений пространственных групп. Основой первого пути является переход в пространство с бóльшим, чем 3, числом измерений (в общем случае в  $(3 + n)$ -мерное пространство, где  $n \leq 3$  – число модуляционных волн) и он активно используется для анализа модулированных атомных структур (см., напр. [7-42]). Второй путь, подробно изложенный в [7-43], в основном применяется для анализа модулированных магнитных структур, некоторые его особенности рассмотрены в Главе 8. Изложение методов анализа несоразмерно модулированных структур выходит за рамки настоящей книги и в этом разделе кратко рассмотрены только некоторые общие принципы формирования дифракционной картины при наличии модуляции каких-либо структурных параметров.

Под модуляцией параметра следует понимать его закономерное изменение в координатном пространстве. Простейшей и чаще всего встречающейся является гармоническая модуляция, т.е. изменение по закону синуса:  $f(x) \sim \sin(2\pi x/T)$ , где  $T$  – период модуляции. Любой другой закон модуляции можно свести к гармоническому, если разложить  $f(x)$  в ряд Фурье. Рассмотрим, например, прямоугольную модуляцию, т.е. бесконечную последовательность -1 и +1 с периодом  $T$ :

$$f(x) = -a \text{ при } -T/2 < x < 0, f(x) = +a \text{ при } 0 < x < T/2, \quad (7.47)$$

которая есть нечетная функция относительно  $x = 0$ . Ряд Фурье для нечетной функции с периодом  $T$  записывается как:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(2\pi n x/T), \text{ где } b_n = 2/T \cdot \int_0^{T/2} f(x) \sin(2\pi n x/T) dx. \quad (7.48)$$

Вычисляя интеграл, получаем, что  $b_n = (2a/\pi n) \cdot [1 - (-1)^n] = (4a/\pi n)$  при  $n$  – нечетном, и  $b_n = 0$ , при  $n$  – четном. Таким образом, при прямоугольной модуляции  $f(x)$  содержит гармоники с амплитудой, затухающей как  $1/n$ :

$$f(x) = (4a/\pi) \cdot [\sin(2\pi x/T) + 1/3 \cdot \sin(6\pi x/T) + 1/5 \cdot \sin(10\pi x/T) + \dots]. \quad (7.49)$$

В общем случае можно рассматривать модуляцию различных параметров: длины рассеяния, одной или нескольких координат атомов, факторов заполнения позиций и т.д. Рассмотрим, в качестве примера, как изменится дифракционная картина от одноатомной одномерной периодической структуры с периодом  $T_1$  при гармонической модуляции длины рассеяния атомов с периодом  $T_2$ . В этом случае для распределения рассеивающей плотности можно написать:

$$\rho(x) = a(x) \cdot \rho_0(x) = a_0 [1 + \alpha \cdot \cos(2\pi x/T_2)] \cdot \sum \delta(x - nT_1), \quad (7.50)$$

где  $a_0$  – средняя длина рассеяния,  $\alpha$  – амплитуда модуляции, сумма (по  $n$ )  $\delta$ -функций фиксирует положения атомов. В соответствии с общими свойствами фурье-преобразований структурный фактор произведения двух функций есть свертка соответствующих структурных факторов. Т.е. надо вычислить свертку  $F = f_1 \otimes f_2$ , где

$$f_1 = \int \rho_0(x) \cdot \exp(2\pi i x \xi) dx = \sum_k \delta(\xi - k/T_1), \quad (7.51)$$

$$f_2 = b_0 \int [1 + \alpha \cos(2\pi x/T_2)] \cdot \exp(2\pi i x \xi) dx = a_0 [\delta(\xi) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi + 1/T_2) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - 1/T_2)]. \quad (7.52)$$

Свертка (7.51) и (7.52) есть (сумма по  $k$ ):

$$F(\xi) = a_0 \sum [\delta(\xi - k/T_1) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - k/T_1 + 1/T_2) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - k/T_1 - 1/T_2)], \quad (7.53)$$

где  $k$  пробегает все целые числа. Первое слагаемое в этой формуле представляет собой дифракционные пики от немодулированной структуры, расположенные в обратном пространстве с периодом  $1/T_1$ . Второе и третье слагаемые отвечают двум дополнительным пикам с амплитудой  $\alpha/2$ , расположенным рядом с основным пиком в точках  $\xi = k/T_1 \pm 1/T_2$ . Если  $T_2 \gg T_1$ , то дополнительные пики располагаются близко к основным пикам (их принято называть *сателлитами*). Эта ситуация проиллюстрирована на **рис. 7-41**, где условно показана

атомная структура с модулированной длиной рассеяния и последовательность интенсивных дифракционных пиков от средней структуры с сателлитами, связанными с модуляцией.

Если модуляция какого-либо параметра негармоническая, то функцию модуляции следует разложить в ряд Фурье. Очевидно, что в этом случае рядом с основными максимумами появятся нескольких сателлитов с постепенно уменьшающимся амплитудами. Так, в случае прямоугольной модуляции их амплитуда будет затухать как  $1/n$ .

В общем случае периодической модуляции трехмерной атомной структуры в обратном пространстве сателлитные пики возникнут в точках

$$\mathbf{H}'(h,k,l,m) = \mathbf{H}(h,k,l) + m\mathbf{q}, \quad (7.54)$$

где вектора  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{q}$  раскладываются по базису обратной решетки  $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\}$  как  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ,  $\mathbf{q} = \delta_1\mathbf{a}^* + \delta_2\mathbf{b}^* + \delta_3\mathbf{c}^*$ ,  $\delta_i$  – произвольные числа.

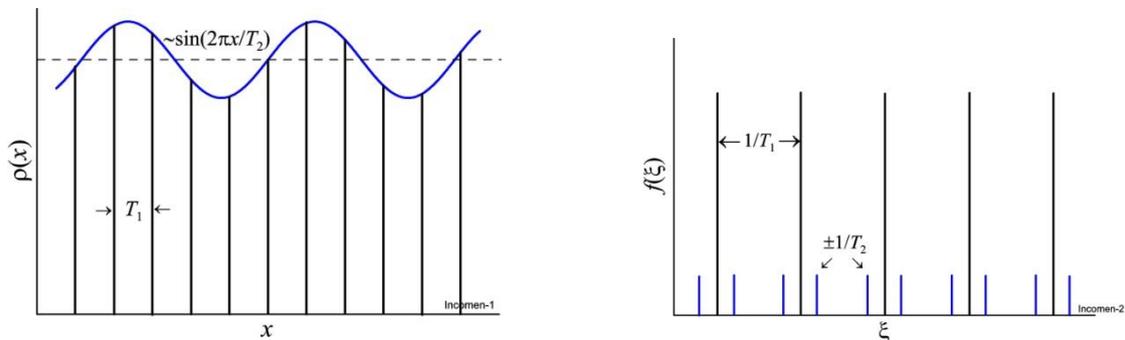


Рис. 7-41. Слева: одномерная структура с периодом расположения атомов  $T_1$ , длина рассеяния которых гармонически модулирована по величине с периодом  $T_2$ . Справа: последовательность интенсивных дифракционных пиков от средней структуры, располагающихся с периодом  $1/T_1$ , рядом с которыми на расстояниях  $\pm 1/T_2$  располагаются сателлитные пики.

Несоразмерно модулированная структура в кристаллах часто возникает как промежуточное состояние при структурном переходе в менее симметричную фазу, например, при переходе из пара- в сегнетофазу в сегнетоэлектриках. Другим распространенным случаем являются модуляция магнитной структуры. В обоих случаях имеется в

виду, что наряду с обычной трехмерной периодичностью кристаллической структуры на положение какого-то одного или группы атомов, или величины и направления магнитного момента наложена дополнительная модуляция, период которой несоизмерим с основными трансляциями.

На **рис. 7-42** показано как выглядит дифракционная картина, измеренная на монокристалле  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN), модуляция структуры которого приводит к появлению сателлитов с  $\mathbf{q}_\delta = 0.305(\pm \mathbf{a}^* \pm \mathbf{b}^*) + \mathbf{c}^*/2$ . Эксперимент был проведен на TOF-дифрактометре при использовании 1D детектора, охватывавшего сектор  $\Delta\theta = \pm 2.5^\circ$  по углу Брэгга. В SBN модуляция структуры кристалла связана с искажениями кислородных октаэдров, причем вследствие ее несинусоидального характера наблюдаются сателлиты 1 и 2 порядков, т.е. с  $m = 1$  и  $2$ , причем интенсивность сателлитов 2 порядка сравнительно мала. Довольно очевидно, что наблюдение столь сложных распределений интенсивности возможно только при непрерывном сканировании обратного пространства.

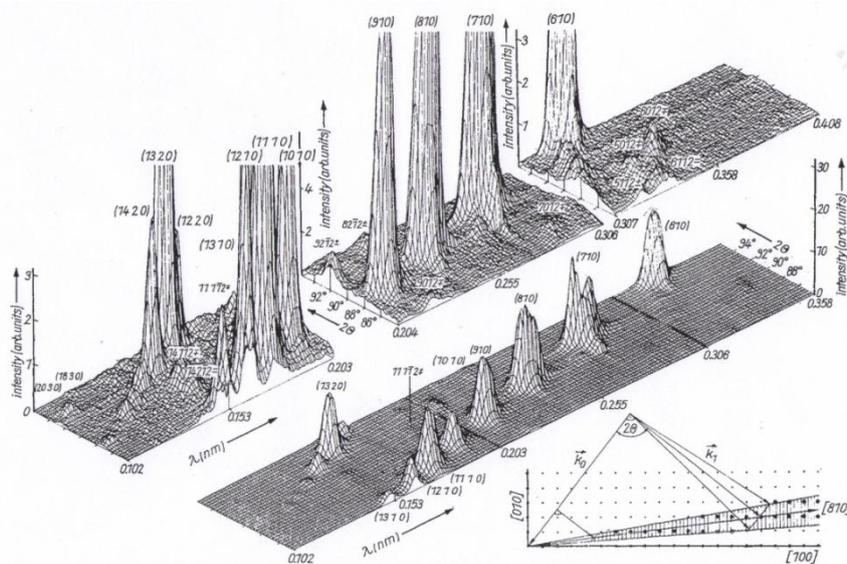


Рис. 7-42. Участок дифракционного спектра кристалла SBN, измеренный на TOF-дифрактометре с 1D ПЧД в сечении  $[hk0]$ . Вверху спектр представлен в увеличенном масштабе. Внизу справа показана ориентация сектора в направлении узла  $(810)$ , ограниченного пределами  $\pm 2.5^\circ$  по углу Брэгга. Индексы Миллера основных пиков указаны в скобках, начиная от  $(6\ 1\ 0)$  до  $(14\ 1\ 0)$ . Индексы сателлитов второго порядка указаны без скобок, например,  $5\ 0\ 1\ 2$ , со знаками, указывающими смещение вдоль  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$ . Рисунок из работы [7-44].

## 7.8. Эксперименты с высоким внешним давлением

До конца 1980-х годов область применения нейтронных методов при исследовании поведения вещества при высоких давлениях, как правило, ограничивалась диапазоном до 2 ГПа, что было связано с необходимостью использования относительно больших объемов образца ( $\sim 1 \text{ см}^3$ ) в камерах давления типа поршень-цилиндр. Эксперименты с камерами с алмазными или сапфировыми наковальнями, в которых можно получать давления до десятков ГПа и уже применявшихся в то время на источниках рентгеновского или синхротронного излучения, казались совершенно невозможными из-за малого ( $\sim 1 \text{ мм}^3$ ) возможного объема образца и относительной слабости потоков от нейтронных источников. Однако развитие методов фокусировки нейтронных пучков и создание детекторов с большим телесным углом позволили начать применение этого типа камер высокого давления.

Первые эксперименты с образцами в камерах с наковальнями были проведены в РНЦ КИ (Москва) при давлениях до 10 ГПа с использованием монокристаллов сапфира и выше 30 ГПа [7-45] в камерах с алмазными наковальнями (рис. 7-43, слева). Нейтронные эксперименты с камерами этого типа получили дальнейшее развитие в совместных работах физиков из “Курчатовского института” (Москва) и LLB (Saclay). Новый дизайн камеры (получившей название “Kurchatov–LLB” cell) и специальные методы фокусировки нейтронных пучков позволили поднять верхнюю границу давления до  $\sim 50$  ГПа. Принципиальным достоинством этого метода является возможность использования компактных камер при температурах до 0.1 К и магнитных полях до 7.5 Т (см., обзор [7-46]). Впоследствии опыт этих экспериментов был перенесен и на реактор ИБР-2, где были созданы два специализированных дифрактометра. Их главной особенностью является кольцевая многодетекторная система, обладающая большим телесным углом и позволяющая регистрировать дифракционные спектры в широком диапазоне  $d_{hkl}$  [7-47].

На этих дифрактометрах были выполнены многочисленные эксперименты, в частности, с галогенидами аммония  $\text{ND}_4\text{X}$  и  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), интерметаллидами марганца  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  и  $\text{MnAs}$ , сложными

оксидами марганца  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $R = La, Pr; A = Ca, Sr, Na$ ) и др. Обзор работ по манганитам содержится в [7-48].

Другой подход, в котором для задания давления применяется малогабаритный 250-тонный пресс с тороидальной ячейкой из карбида вольфрама, был реализован в начале 1990-х годов в работах физиков из Парижа и Эдинбурга, которыми была разработана камера на основе наковален из WC с тороидальной геометрией [7-49] для экспериментов на TOF-дифрактометре, получившая название “Paris-Edinburgh” пресс (рис. 7-43, справа). В этой камере достигаются давления до  $\sim 30$  ГПа при объеме образца  $30-100 \text{ мм}^3$ . Впоследствии “Paris-Edinburgh” пресс был успешно адаптирован и для  $\lambda_0$ -дифрактометров [7-50]. Используя наковальни из NB и гasketку из TiZr сплава с нулевой когерентной длиной рассеяния, в этой камере удается получать дифракционные спектры, не содержащие каких-либо дополнительных пиков. С ее помощью проводятся успешные эксперименты на дифрактометрах D20 (ILL), HRPT (PSI) и др.



Рис. 7-43. Камера высокого давления с монокристаллическими наковальнями (слева). Наковальни из кристаллов сапфира позволяют работать при давлениях до 10 ГПа, наковальни из алмазов – вплоть до  $\sim 50$  ГПа. Объем образца составляет  $\sim 5 \text{ мм}^3$  в первом и  $\sim 0.1 \text{ мм}^3$  во втором случаях. Камера с образцом (ее размер по вертикали составляет около 15 см) может охлаждаться от комнатной температуры вплоть до нескольких градусов Кельвина. Пресс “Paris-Edinburgh” (справа) для работы в диапазоне давлений до  $\sim 30$  ГПа при объеме образца  $30 - 100 \text{ мм}^3$ . Рабочий диапазон температур – от 90 до 1000 К.

Исследования при высоких давлениях являются одной из наиболее успешных научных тем на реакторе ИБР-2. В качестве примера на **рис. 7-44** показаны типичные нейтронограммы [7-51], измеренные на дифрактометре DN-12 в камере с сапфировыми наковальнями на составе  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , обладающего релаксорными и мультиферроидными свойствами. Их качество достаточно хорошее для анализа атомной и магнитной структур относительно простых соединений, каковыми являются перовскитоподобные оксиды. Разрешающая способность дифрактометра не очень высока, около 1,5%, но, как правило, дифракционные пики уширены из-за градиента давлений в камере, и это разрешение является оптимальным.

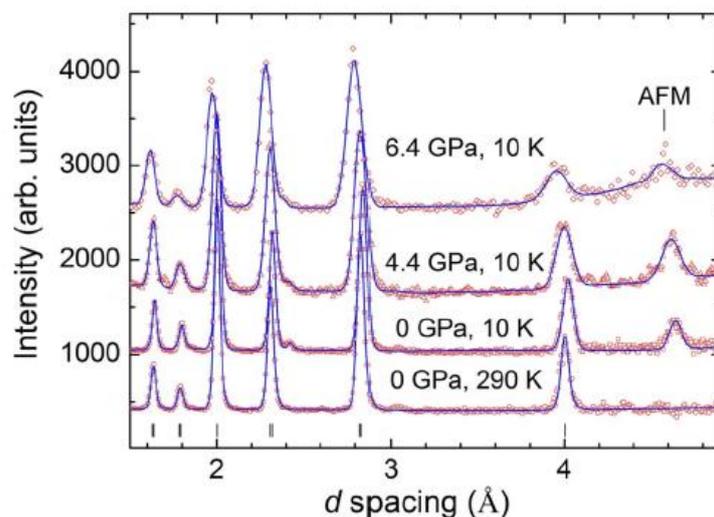


Рис. 7-44. Нейтронограммы  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , измеренные на реакторе ИБР-2, дифрактометр DN-12 при нескольких значениях внешнего давления и обработанные по методу Ритвельда. Видно появление антиферромагнитного (AFM) пика при низкой температуре, сдвиг пиков в сторону меньших межплоскостных расстояний с ростом давления и изменение соотношения интенсивностей магнитного и ядерных пиков. Рисунок из работы [7-51].

## 7.9. Внутренние механические напряжения

Анализ *внутренних напряжений* в материалах и узлах устройств принято относить к задачам, которые называются *прикладными*, и под которыми в физике понимаются задачи, не имеющие какой-либо научной новизны. Действительно, измерение с помощью дифракции

нейтронов внутренних напряжений в объемных материалах, изделиях или деталях машин, обычно интересуют инженеров в связи с прочностью материала и его работоспособностью. Для инженеров необходимость объективного определения или хотя бы оценки внутренних напряжений в материалах и узлах устройств хорошо известна. Их недооценка может привести к неожиданному разрушению материала. Их переоценка, как правило, чревата экономическими последствиями – излишним упрочнением или укрупнением изделий. Определение механических напряжений в материалах, используемых в промышленности позволяет выработать технологические рекомендации по проведению различных операций (сварки, проката) или оценить влияние циклических нагрузок (механических, термических) на прочность материала. Сравнительно новым и быстро расширяющимся кругом задач является исследование напряжений в композитных, градиентных и армированных материалах, металлокерамиках, сплавах с памятью формы и т.д. - с целью выявления их пригодности для употребления в тех или иных промышленных изделиях.

Традиционно внутренние напряжения в объемных материалах принято классифицировать по трем типам. Напряжения 1 рода вызывают однородное по величине и направлению сжатие или растяжение материала в макрообъеме, т.е. объеме объединяющем, по крайней мере, несколько кристаллических зерен. К напряжениям 2 рода относят однородное искажение кристаллической решетки в пределах одного зерна. Наконец, напряжения 3 рода возникают при неоднородных, случайных по величине и направлению искажениях решетки в пределах одного кристаллита. С точки зрения дифракции, напряжения 1 рода приводят к эффекту сдвига дифракционных пиков по отношению к положению пиков от недеформированного материала. Напряжения 3 рода приводят к дисперсии межплоскостных расстояний и, соответственно, к уширению дифракционных пиков. Напряжения 2 рода могут приводить и к сдвигу, и к уширению пиков.

Существующие методы определения внутренних напряжений в материалах принято разделять на разрушающие и неразрушающие. Разрушающие методы основаны на измерении макроскопических

деформаций, которые возникают при удалении определенным образом части материала в образце механическим способом или с помощью химического травления. При этом макроскопические деформации измеряются вблизи поверхности образца помощью тензодатчиков, а внутренние напряжения определяются исходя из закона Гука. Основными недостатками этих методов являются разрушение изучаемого образца и невозможность отдельного определения напряжений разных типов.

К неразрушающим методам относят ультразвуковое сканирование, измерение магнитных характеристик материала и дифракцию излучения (рентгеновских лучей и нейтронов). Наиболее распространенный магнитный метод определения остаточных напряжений основан на эффекте Баркхаузена, который заключается в скачкообразном изменении намагниченности в ферромагнетике при непрерывном изменении внешнего магнитного поля. Метод не дает прямой информации о внутренних напряжениях, т.к. измеряемый эффект сильно зависит от неоднородностей микроструктуры материала. Поэтому для корректного перехода от измеренных амплитуд шумов Баркхаузена к напряжениям необходима предварительная калибровка с эталонным образцом. Применение метода ограничено ферромагнитными материалами и участками образца вблизи поверхности.

В дифракционных методах измеряются положения и ширины дифракционных пиков, что позволяет независимо измерить однородные и неоднородные деформации кристаллической решетки материала. Они обладают высокой точностью и возможностью анализа многофазных материалов. Метод рентгеновской дифракции имеет существенное ограничение - напряжения исследуются только вблизи поверхности образца, т.к. глубина проникновения рентгеновских лучей, как правило, не превышает 100 мкм. В последнее время началось использование жесткого (с  $\lambda \approx 0.2 \text{ \AA}$ ) синхротронного излучения, что позволяет заметно увеличить глубину проникновения, но, с другой стороны, угол дифракции при этом мал и форма рассеивающего объема становится сильно вытянутой.

Основным достоинством дифракции тепловых нейтронов является их большая проникающая способность, позволяющей

сканировать объем образца на значительной глубине (до 3 - 6 см в сталях и 10 см в Al), что особенно важно для исследования напряжений в технических конструкциях. Существенным ограничением этого метода является его сравнительно малая светосила, хотя современные специализированные нейтронные дифрактометры позволяют определять напряжения с пространственным разрешением 0.5 мм за разумное время измерения.

Суть дифракционного метода исключительно проста и в стандартной постановке эксперимента состоит в том, что с помощью диафрагм в образце выделяется малый объем (рис. 7-45) (пробный объем или gauge volume) и измеряется дифракционный спектр, состоящий из одного или нескольких пиков. Затем образец сдвигается в новую позицию или изменяется его ориентация, и процесс измерения повторяется. Основными определяемыми величинами являются смещения положения дифракционных пиков от положений, определяемых параметрами элементарной ячейки недеформированного материала.

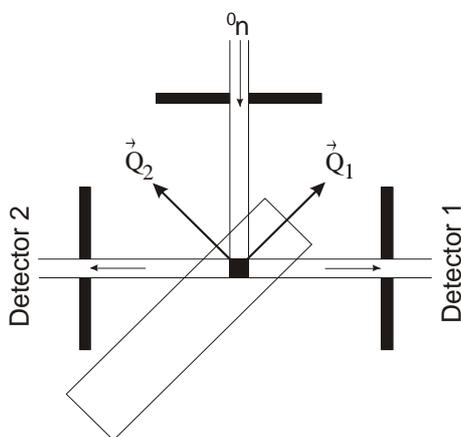


Рис. 7-45. Регистрация нейтронограмм на TOF-дифрактометре. Детекторы расположены при углах рассеяния  $\pm 90^\circ$ , что позволяет одновременно определять деформации в двух взаимно перпендикулярных направлениях  $Q_1$  (тангенциальном) и  $Q_2$  (нормальном). Для измерения деформаций в третьем направлении (перпендикулярном плоскости рисунка) образец следует повернуть на  $90^\circ$ .

Смещения пиков дают прямую информацию об изменении межплоскостных расстояний в выделенном объеме, которая может

быть легко преобразована в данные о внутренних напряжениях, так называемых макронапряжениях:

$$(d_{\text{exp}} - d_0)/d_0 = \Delta a/a_0 \approx \sigma/E, \quad (7.55)$$

где  $d_{\text{exp}}$  – измеренное значение межплоскостного расстояния,  $d_0$  – это же межплоскостное расстояние в образце без внутренних напряжений,  $\Delta a/a_0$  – относительное изменение параметра элементарной ячейки материала (strain),  $E$  – модуль Юнга вещества,  $\sigma$  – напряжение (stress). Формула (7.55) может служить только для предварительных оценок, правильные и полные соотношения между измеряемыми в эксперименте компонентами тензора деформаций  $\epsilon_{ij}$  и тензора напряжений  $\sigma_{ij}$  приведены, например, в книге [7-52].

Исходя из известных значений модуля Юнга, легко оценить, с какой точностью необходимо измерять межплоскостные расстояния, чтобы ошибка в определении  $\sigma$  не превышала, например, 100 МПа, что, как правило, вполне достаточно для инженерных расчетов. Для сталей  $E \approx 200$  ГПа и, следовательно,  $\Delta a/a_0$  нужно измерять с точностью лучше, чем  $5 \cdot 10^{-4}$ , для алюминия  $E \approx 70$  ГПа и достаточно иметь точность порядка  $10^{-3}$ . Эти требования заметно превышают возможности стандартных нейтронных дифрактометров, разрешающая способность которых, как правило, составляет около 1%, т.е. дифрактометр для измерения внутренних напряжений должен обладать высокой разрешающей способностью.

Существующая практика показала, что необходимой точности можно достичь и на дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов ( $\lambda_0$ -дифрактометрах), действующих на стационарных реакторах, и на дифрактометрах по времени пролета (TOF-дифрактометрах), действующих на импульсных источниках нейтронов. Основным достоинством первого варианта является большая светосила и, соответственно, возможность сканирования образца с хорошим пространственным разрешением, и сравнительно малое время измерения. Во втором случае, легко реализуется фиксированная и наиболее оптимальная 90-градусная геометрия эксперимента и, в отличие от первого варианта, одновременно измеряются несколько дифракционных пиков, что позволяет провести

анализ анизотропии напряжений. На **рис. 7-46** показан расчет эффекта смещения пиков вследствие наличия в образце макронапряжений разного знака и величины.

Систематическое применение дифракции нейтронов для определения внутренних напряжений в объемных материалах и изделиях началось сравнительно недавно, около 20 лет назад. Однако достоинства этого метода оказались настолько существенны, что за прошедшие годы практически во всех современных нейтронных центрах созданы специализированные дифрактометры для изучения внутренних напряжений. Они имеются и успешно работают как на реакторах постоянной мощности, так и на импульсных источниках нейтронов.

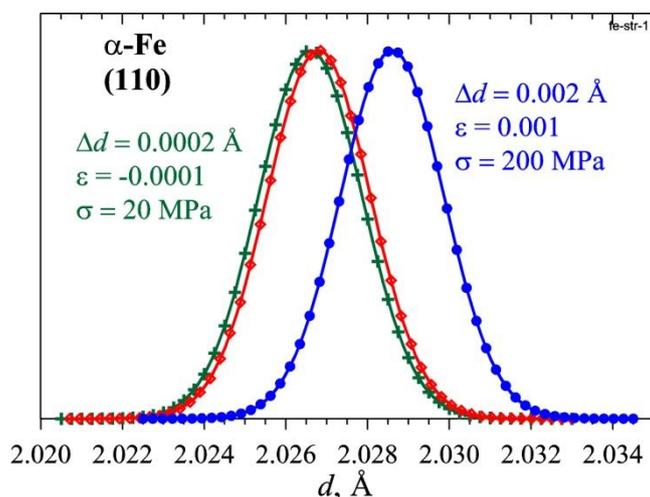


Рис. 7-46. Смещение пиков вследствие наличия в образце макронапряжений разного знака и величины. В  $\alpha\text{-Fe}$  пик (110) располагается при  $d_0 = 2.0268 \text{\AA}$  (красные точки). Сжимающее напряжение величиной 20 МПа сдвигает пик влево ( $d = 2.0266 \text{\AA}$ ), растягивающее напряжение величиной 200 МПа сдвигает пик вправо ( $d = 2.0286 \text{\AA}$ ). Ширина пика рассчитывалась исходя из предположения, что разрешение дифрактометра составляет  $\Delta d/d = 0.001$ .

В России специализированные нейтронные дифрактометры для изучения внутренних напряжений существуют на импульсном источнике нейтронов ИБР-2 и стационарном реакторе ИР-8 в НИЦ КИ. Примеры результатов исследований, проводимых на ИБР-2, можно найти в работах [7-53] и [7-54]. Стресс-дифрактометр в НИЦ

КИ создан по оригинальной схеме с использованием двухкристального монохроматора. Применение двух кристаллов монохроматоров вместо одного позволило добиться очень хорошей разрешающей способности и компактности установки при фактически максимально возможной его светосиле. Основная идея применения двухкристального монохроматора – формирование пучка нейтронов, падающего на образец, параллельного или почти параллельного первичному пучку нейтронов. Хорошая светосила дифрактометра достигается сравнительно небольшим удалением монохроматора от источника нейтронов, а высокое разрешение обеспечивается фокусировкой пучка на образце изогнутым кристаллом кремния. В результате оказалось, что эта установка, несмотря на небольшую мощность реактора (ИР-8 имеет мощность около 6 МВт) сопоставима по своим возможностям со стресс-дифрактометрами, действующими на существенно более мощных реакторах.

Помимо измерения внутренних напряжений в объемных материалах дифракция нейтронов позволяет решать и другие задачи, которые можно отнести к разряду прикладных. Рассмотрим, в качестве примера, одну из актуальных задач – анализ циклической усталости материала [7-55].

Аустенитная сталь марки X6CrNiTi1810 широко применяется в промышленности из-за ее высокой прочности и устойчивости к коррозии. Ее усталостное разрушение при внешней одноосной нагрузке и остаточные внутренние напряжения, возникающие вследствие циклической усталости материала изучались на дифрактометре ФДВР (реактор ИБР-2). В ходе экспериментов серия цилиндрических образцов этой стали подвергалась различному числу циклов растяжения-сжатия с максимальной деформацией  $\pm 0.6\%$  при частоте 0.1 Гц. Экспериментально определенное число циклов, соответствующее полной усталости материала с появлением трещин и началом усталостного разрушения, оказалось равным  $N_{\max} \approx 1020$ . Для образцов с различной степенью усталости материала  $N/N_{\max}$  были проведены эксперименты по дифракции нейтронов с целью определения их фазового состояния и величины остаточных механических напряжений.

Дифракционные пики от исходной аустенитной фазы соответствовали кубической ГЦК структуре (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). С увеличением степени усталости материала в спектрах наблюдалось (рис. 7-47) появление дифракционных пиков, характерных для кубической мартенситной ОЦК структуры (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ). Ее тетрагонального искажения не наблюдалось, что объясняется низким содержанием углерода (0.04%) в этой марке стали.

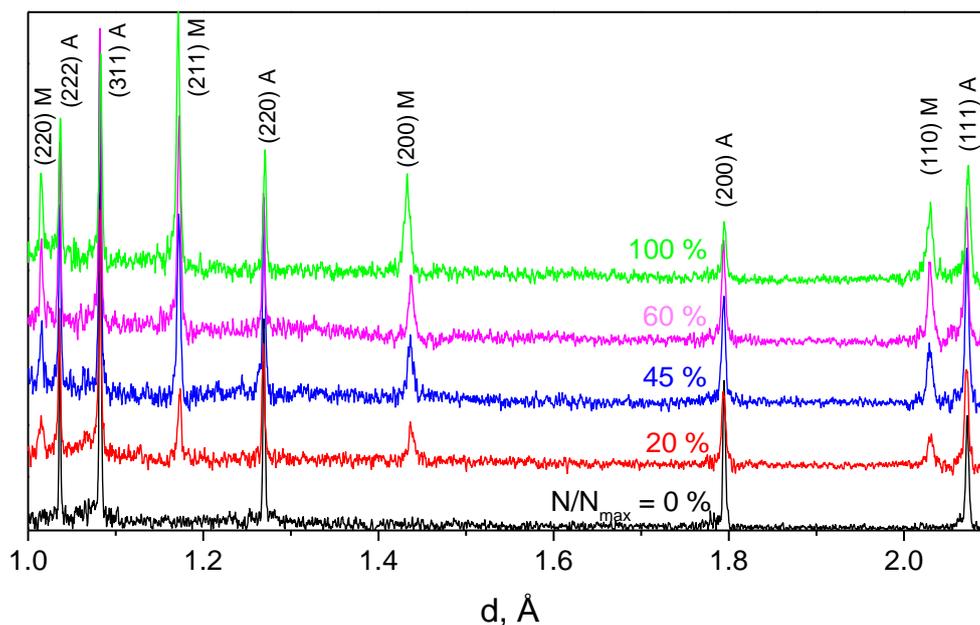


Рис. 7-47. Эволюция дифракционного спектра аустенитной стали в зависимости от степени усталости материала,  $N/N_{\max}$ ,  $N$  - число циклов растяжения-сжатия с максимальной деформацией  $\pm 0.6\%$  и частотой 0.1 Гц,  $N_{\max} = 1020$  - начало усталостного разрушения. Указаны индексы Миллера исходной аустенитной фазы (А) и новой мартенситной фазы (М). Мартенситная фаза появляется уже при  $N/N_{\max} = 0.2$ .

Обработка спектров по методу Ритвельда позволила получить количественную оценку объемного содержания каждой фазы в зависимости от  $N/N_{\max}$  (рис. 7-48). Видно, что перед началом усталостного разрушения объемные доли аустенитной и мартенситной фаз сравниваются, и эта величина является критической для появления трещин из-за возникновения сильных напряжений на границах фаз.

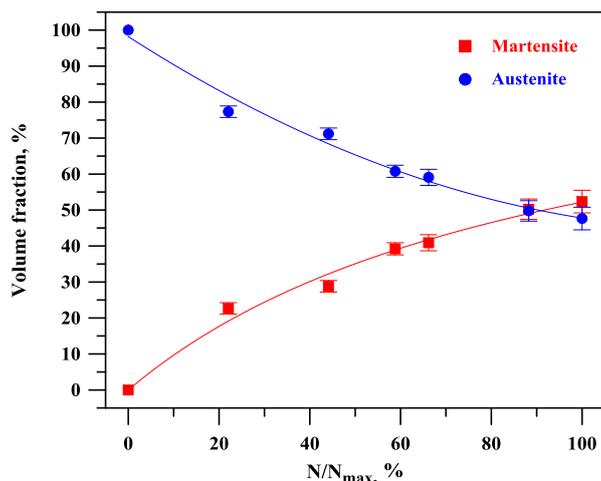


Рис. 7-48. Объемные доли аустенитной и мартенситной фазы в зависимости от степени усталости материала, полученные при обработке дифракционных спектров по методу Ритвельда.

В заключение этого раздела сформулируем основные особенности метода определения внутренних напряжений с помощью дифракции нейтронов:

- осуществляется неразрушающий контроль изделия,
- достигается высокое пространственное разрешение (~1 мм, вплоть до 0.2 мм),
- одновременно определяются макронапряжения (средняя по измеряемому объему деформация решетки) и микронапряжения в пределах зерен,
- возможно определение всех компонент тензора деформаций,
- возможно определение кристаллографической анизотропии деформаций,
- возможен *in situ* режим эксперимента,
- в многофазных материалах напряжения определяются независимо для каждой из фаз
- возможно изучение как магнитных, так и немагнитных материалов.

## Литература к Главе 7

1. “Fundamentals of Crystallography” Edited by C. Giacovazzo, IUCr / Oxford University Press, 2011.
2. V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials” Springer, 2009.

3. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" Edited by W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, Oxford University Press, 2002.
4. A.K. Singh, S. Ramaseshan "The use of neutron anomalous scattering in crystal structure analysis. I. Non-centrosymmetric structures" *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 35-39.
5. Ф.Л. Шапиро "Об измерении фаз структурных амплитуд" *ЭЧАЯ*, **2** (1970) 975-976.
6. А.М. Балагуров, И.Д. Датт, Б.Н. Савенко, Л.А. Шувалов "Нейтроннографическое исследование доменной структуры кристаллов  $KD_2PO_4$ " *ФТТ*, **22** (1980) 2735-2742.
7. Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хениг "Структурная нейтронография" М., Атомиздат, 1979.
8. H.M. Rietveld "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 65 – 71.
9. "The Rietveld Method", Ed. R.A. Young, Oxford Univ. Press, 1993.
10. J. Rodríguez-Carvajal "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction" *Physica B*, **192** (1993) 55-69.
11. A.C. Larson, R.B. Von Dreele "General structure analysis system" Los Alamos National Laboratory, Report No. LAUR. 86–748 (2004).
12. V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev "MRIA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra" *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992) 447.
13. A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul "A-cation size and oxygen isotope substitution effects on  $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  structure" *Eur. Physical J. B*, **19** (2001) 215-223.
14. S. Ikeda, J.M. Carpenter "Wide-energy-range, high-resolution measurements of neutron pulse shapes of polyethylene moderators" *Nucl. Instr. Meth.*, **A239** (1985) 536-544.
15. A. Le Bail "The Profile of a Bragg Reflection for Extracting Intensities" in "Powder Diffraction. Theory and Practice" Edited by R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, RSC Publishing, 2008.
16. N. Niimura, M. Muto "Analysis of transient phenomena in crystalline and liquid structures using neutron time-of-flight techniques" *Nucl. Instr. Meth.*, **126** (1975) 87-92.
17. В.В. Нитц "Нейтронные исследования магнитных свойств кристаллических веществ с использованием импульсного магнитного поля" *ЭЧАЯ*, **32** (2001) 846-908.

18. D. Georgiev, V.V. Nietz “Observation of hysteresis at the spin-flop transition induced by a pulsed magnetic field” *JMMM*, **154** (1996) 119-126.
19. А.М. Балагуров, Г.М. Миронова “Нейтроннографическое исследование процесса синтеза керамики  $YBa_2Cu_3O_x$ ” *СФХТ*, **3** (1990) 545-552.
20. D.P. Riley, E.H. Kisi, T.C. Hanse, A.W. Hewat “Self-propagating high-temperature synthesis of  $Ti_3SiC_2$ ” *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2417-2424.
21. Г.М. Миронова “Возможности нейтронографии в реальном масштабе времени на импульсном реакторе ИБР-2” Сообщение ОИЯИ, P13-88-326, Дубна, 1988.
22. А.М. Balagurov, G.M. Mironova, V.E. Novozhilov, A.I. Ostrovnoy, V.G. Simkin, V.B. Zlokazov “The application of the neutron TOF technique for real-time diffraction studies” *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991) 1009-1014.
23. А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, В.В. Журавлев, Г.М.Миронова, И.А.Бобриков, Д.Неов, С.Г.Шевверев “Дифрактометр для исследований переходных процессов в реальном времени на импульсном источнике нейтронов ИБР-2” *Поверхность*, **6** (2016) 3-16.
24. T. Egami, S.J.L. Billinge “Underneath the Bragg Peaks” Pergamon, 2003.
25. S.J.L. Billinge, M.G. Kanatzidis “Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions” *Chem Commun.*, 2004, 749-760.
26. “Modern Diffraction Methods” Ed-s E.J. Mittemeijer, U. Welzel, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2013.
27. В.Е. Warren, В.Л. Averbach, *J. Appl. Phys.* “The effect of cold-work distortion on x-ray patterns” **21** (1950) 595-599; “The separation of cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns” **23** (1952) 497-497.
28. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич “Теория рассеяния рентгеновских лучей” М., Изд. МГУ, 1978.
29. P. Scardi, M. Leoni, Y.H. Dong “Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline fcc materials based on microstructure” *Eur. Phys. J. B*, **18** (2000) 23-30.
30. P. Scardi, M. Ortolani, M. Leoni “WPPM: microstructural analysis beyond the Rietveld method” *Materials Science Forum*, **651** (2010) 155-171.

31. M. Leoni, P. Scardi “Nanocrystalline domain size distributions from powder diffraction data” *J. Appl. Cryst.*, **37** (2004) 629-634.
32. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, G.D. Bokuchava, R.N. Vasin, A.I. Gusev, A.S. Kurlov, M. Leoni “High-resolution neutron diffraction study of microstructural changes in nanocrystalline ball-milled niobium carbide  $\text{NbC}_{0.93}$ ” *Materials Characterization*, **109** (2015) 173-180.
33. Ungar T., Borbely A. “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis” *Appl. Phys. Letters.*, **69** (1996) 3173-3175.
34. T. Ungár “Dislocation model of strain anisotropy” *Powder Diffraction* **23** (2008) 125-132.
35. F.W. Jones, C. Sykes “Atomic rearrangement process in the copper-gold alloy  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ” *Proc. Roy. Soc. A*, **166** (1938) 376-390.
36. A.J.C. Wilson “The reflexion of X-rays from the ‘anti-phase nuclei’ of  $\text{AuCu}_3$ ” *Proc. Roy. Soc.* **A181** (1943) 360-368.
37. B.E. Warren “X-ray diffraction” New York, 1969.
38. А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Б. Мухаметулы, С.В. Сумников, И.С. Головин “Когерентное кластерное упорядочение атомов в интерметаллиде Fe-27Al” *Письма в ЖЭТФ* **104** (2016) 560-567.
39. P. Scardi, M. Leoni “Diffraction whole-pattern modelling study of anti-phase domains in  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ” *Acta Materialia* **53** (2005) 5229-5239.
40. Н.Ю. Рябова, М.А. Киселев, А.И. Бескровный, А.М. Балагуров “Исследование структуры многослойных липидных мембран методом дифракции нейтронов в реальном времени” *ФТТ*, **52** (2010) 984-991.
41. А.М. Балагуров, Г.М. Миронова “Нейтроннографические исследования в реальном масштабе времени” *Кристаллография*, **36** (1991) 314-325.
42. T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P.M. de Wolff “Incommensurate and commensurate modulated structures” *Intern. Tables for Cryst.* (2006) v. C, chapter 9.8, pp.907-955.
43. Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров “Нейтроннография магнетиков” М., Атомиздат, 1981.
44. А.М. Balagurov, F. Prokert, B.N. Savenko “Phase transition effects in the incommensurate modulated single crystal of  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ” *phys. stat. sol. (a)*, **103** (1987) 131-144.
45. V.P. Glazkov, I.V. Naumov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein “Superpositional many-detector systems and neutron diffraction of microsamples” *Nucl. Instr. and Meth.*, **A264** (1988) 367-374.
46. I.N. Goncharenko “Neutron diffraction experiments in diamond and sapphire anvil cells” *High Press. Res.*, **24** (2004) 193-204.

47. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, D.P. Kozlenko, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov "Time-of-Flight neutron diffractometer for investigations of microsamples under high external pressure" *Physica B*, **241-243** (1998) 219-220.
48. Козленко Д.П., Савенко Б.Н. "Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру манганитов" *ЭЧАЯ*, **37** (2006) 5-26.
49. J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Laveday, G. Weill, S. Hull "Neutron powder diffraction above 10 GPa" *Physica B*, **180&181** (1992) 907-910.
50. S. Klotz, Th. Strässle, G. Rouse, G. Hamel "Angle-dispersive neutron diffraction under high pressure to 10 GPa" *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 031917 (1-3).
51. D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, N. T. Dang, L. S. Dubrovinsky, H.-P. Liermann, W. Morgenroth, A. A. Kamynin, S. A. Gridnev, and B. N. Savenko, "Pressure-induced polar phases in relaxor multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ " *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 174107 (1-7).
52. Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorentzen T. "Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction" London: Taylor and Francis, 2005.
53. G.D. Bokuchava, A.V. Tamonov, N.R. Shamsutdinov, A.M. Balagurov, D.M. Levin "Reverse TOF neutron study of residual stresses in perforator's striker" *J. of Neutron Research*, **9** (2001) 255-261.
54. В.В. Сумин, С.Г. Шеврев, R. Schneider, R. Wimpory, А.М.Балагуров "Результаты измерения остаточных деформаций в корпусе реактора ВВЭР-1000" *ФТТ*, **52** (2010) 930-933.
55. G.D. Bokuchava, V.V. Luzin, J. Schreiber, Yu.V. Taran, "Residual stress investigations in austenitic steel samples with different degree of low cycle fatigue", *Textures and Microstructures*, **33** (1999) 279-289.

## Глава 8. Магнитная нейтронография

Дипольное магнитное взаимодействие между магнитными моментами атома и нейтрона, рассмотренное в разделе 3.2.2, позволяет получать информацию о магнитной структуре кристалла, а именно, о типе и симметрии магнитного упорядочения, периодах магнитного упорядочения, величинах и направлениях магнитных моментов атомов. Эта тема является одной из наиболее сложных при рассмотрении взаимодействия нейтронов с кристаллическим веществом и в полном объеме должна рассматриваться в отдельном учебнике. Необходимые исходные сведения по ней содержатся в монографиях [8-1] и [8-2]. Наиболее полно тема изложена в ставшей классической книге [8-3]. Полезная дополнительная информация приведена в книгах [8-4] и [8-5]. В интернете можно найти лекционные курсы, например, [8-6].

Владение темой магнитной нейтронографии предполагает знание трех совокупностей вопросов. Первая из них в основном включает физические вопросы: почему возникает дальний магнитный порядок в кристаллах, какие типы магнитных структур возможны, каковы причины их реализации в конкретных атомных структурах. Новых идей здесь немного, в основном, это уже устоявшиеся знания и они достаточно подробно изложены в [8-1] и [8-2]. Затем необходимо овладеть информацией по организации магнитного структурного эксперимента. Эта тема довольно бурно развивается в последнее время и в ней появляются новые моменты, в основном, связанные с работой на импульсных источниках нейтронов. Наиболее сложный круг вопросов связан с магнитным структурным анализом, ситуация с которым в какой-то степени промежуточная относительно первых двух. С одной стороны основные идеи были сформулированы довольно давно, они восходят к 1950-м годам. Но их практическая реализация, по настоящему, началась сравнительно недавно. Именно в последнее время разработаны и освоены четкие алгоритмы анализа экспериментальных дифракционных данных по магнитным структурам в соответствии с двумя возможными путями кристаллографического описания магнитных структур – “симметричного”, основанного на шубниковских (черно-белых)

группах симметрии, и “представленческого”, основанного на неприводимых представлениях федоровских групп. Это проявляется во введении в повседневную практику нескольких пакетов программ, позволяющих отобразить возможные варианты магнитной структуры конкретного соединения и провести анализ степени их соответствия экспериментальным данным. В этой главе в какой-то степени затронуты перечисленные вопросы.

Сложность физического содержания этой темы делает необходимым привлечение дополнительных методов к анализу магнитной структуры кристалла и ее изменений под влиянием внешних условий. Считается обязательным перед нейтронным экспериментом иметь данные по намагниченности и магнитной восприимчивости. Очень важные сведения можно получить, используя ядерный магнитный резонанс, мессбауэровскую и мюонную спектроскопию, рассеяние и поглощение синхротронного излучения. Подробные описания этих методов можно найти в специальной литературе, в этой главе приведены только пара примеров совместного анализа нейтронных данных с данными мессбауэровского и мюонного экспериментов.

## 8.1. Магнитные свойства электрона, нейтрона, атома

Согласно квантовой механике магнитный момент частицы или системы частиц пропорционален их механическому моменту (моменту количества движения) и электрическому заряду:

$$\boldsymbol{\mu} = g (q/2mc) \cdot \boldsymbol{J}, \quad (8.1)$$

где  $g$  – фактор Ланде, причем  $g = 1$  для орбитального момента,  $g = 2$  для собственного (спинового) момента,  $q$  – электрический заряд,  $m$  – масса частицы,  $c$  – скорость света,  $\boldsymbol{J}$  – механический момент (орбитальный или спиновый).

Механический момент квантуется, т.е. его проекция на ось квантования может принимать только дискретные значения от  $-\hbar J_z$  до  $+\hbar J_z$ . Для орбитального момента  $J_z$  есть целое число  $l$ , т.е.  $-\hbar l, -\hbar(l-1), -\hbar(l-2), \dots \leq J_z \leq \dots, \hbar(l-2), \hbar(l-1), \hbar l$ . Для спинового момента  $J_z$  может

быть целым для бозонов или полуцелым для фермионов. Часто под магнитным моментом понимают именно максимальное значение проекции. Какая на самом деле величина должна быть использована – полный момент или его проекция – зависит от конкретной физической задачи. Например, в выражение для магнитной восприимчивости входит полный момент, т.е.  $|J| = [J(J+1)]^{1/2}$ , а в сечение когерентного нейтронного рассеяния – максимальная проекция момента.

Для электрона  $g = 2$ ,  $q = e$ ,  $J_z = s = 1/2$  и, следовательно,  $\mu_e = (e\hbar/2m_e c) = \mu_B$ , где  $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21}$  эрг/гс – магнетон Бора (в системе СГС). Учет радиационных поправок в квантовой электродинамике приводит к незначительному изменению величины магнитного момента электрона, а именно  $\mu_e = \mu_B(1 + \alpha/2\pi - \dots)$ , где  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$  – постоянная тонкой структуры. Еще раз подчеркнем, что  $\mu_e = \mu_B$  есть значение максимальной проекции спинового магнитного момента на ось квантования. Полная величина магнитного момента соответствует  $|s| = \hbar[1/2(1/2+1)]^{1/2} = \hbar\sqrt{3}/2$ .

В стандартной теории Дирака магнитный момент нейтрона должен быть равен нулю, т.к. отсутствует электрический заряд. Однако из эксперимента следует, что магнитный момент нейтрона отличен от нуля и есть  $\mu_n = -1.91321(5)$  ( $e\hbar/2m_p c$ ), где величина ( $e\hbar/2m_p c$ ) =  $\mu_N$  называется ядерным магнетоном, причем  $m_p$  – масса протона. Здесь надо иметь в виду, что выражение для  $\mu_N$  записано в системе единиц СГС, в системе СИ  $\mu_N = (e\hbar/2m_p)$  и, так же как для электрона, величина момента является максимальной проекцией на ось квантования. Ненулевая величина магнитного момента нейтрона (его называют *аномальным*) связана с его сложной внутренней структурой. Известно, что хотя полный электрический заряд нейтрона равен нулю, среднеквадратичный радиус его распределения отличен от нуля.

Магнитный момент атома пропорционален его полному механическому моменту, который складывается из орбитального момента  $L$  и спинового момента электронов  $S$ , т.е.  $J = L + S$ , причем  $L$  есть векторная сумма всех орбитальных моментов электронов,  $S$  – векторная сумма всех спиновых моментов электронов. Аналогично, проекция  $J_z$  есть сумма проекций  $L_z$  и  $S_z$ . Фактор Ланде, который

используется при пересчете механического момента в магнитный, в этом случае есть:

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)]. \quad (8.2)$$

Если  $L = 0$ , то  $J = S$  и  $g = 2$ , если  $S = 0$ , то  $J = L$  и  $g = 1$ . Итак, для атома  $\mu = g\mu_B(L + S)$ .

В соответствии со сказанным выше, как правило, под магнитным моментом атома понимают величину его проекции на ось квантования, т.е.  $\mu_A = gj\mu_B$ , где  $j$  – максимальное значение проекции полного момента (в единицах  $\hbar$ ) на ось квантования. Для атомов с заполненными оболочками  $L = S = 0$  и магнитный момент отсутствует. Для магнитных атомов, находящихся в кристалле (в частности, для 3d-элементов) действие кристаллического поля приводит к “замораживанию” орбитального момента, т.е. квантово-механическое среднее по основному состоянию атома  $\langle L \rangle \approx 0$ . В этом случае магнитный момент атома определяется спиновым моментом незаполненных электронных оболочек. Соответственно, если имеется  $n$  нескомпенсированных спинов, то проекция полного момента есть:

$$\mu_A = 2n\mu_B = n\mu_B, \quad (8.3)$$

а полный момент атома в этом случае есть  $|\mu_A| = [n(n+2)]^{1/2}\mu_B$ .

## 8.2. Магнитные структуры кристаллов

Говорят, что кристалл обладает магнитной структурой или дальним магнитным порядком, если есть какая-либо закономерность в направлениях магнитных моментов атомов. В кристалле, находящемся в парамагнитном состоянии, дальний порядок в направлениях моментов отсутствует. В кристаллах с упорядоченными моментами выделяют тип коллинеарных магнетиков, к которым относят ферро- (ФМ), антиферро- (АФМ) и ферримагнитные состояния. Существует много вариантов неколлинеарных магнетиков, в которых магнитные моменты упорядочены некоторым сложным образом, например, по спирали. Периоды упорядочения

неколлинеарных структур могут быть несоизмеримы с периодами кристаллической решетки.

Напомним для полноты, что некоторые вещества являются диамагнитными, их атомы не обладают постоянным магнитным моментом, а магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от температуры. Магнитный момент диамагнетика возникает только при действии магнитного поля, т.е. является наведенным и весьма мал по величине. Парамагнетики - вещества, какие-либо атомы в которых обладают постоянным магнитным моментом. Под воздействием поля моменты ориентируются по полю, т.е. магнитная восприимчивость положительна, ее зависимость от температуры выражается законом Кюри-Вейса. При понижении температуры парамагнетик, как правило, переходит в магнитоупорядоченное состояние. В ферромагнитных веществах без воздействия внешнего магнитного поля ниже некоторой температуры (температуры Кюри,  $T_C$ ) возникает состояние с постоянной намагниченностью. Моменты всех магнитных атомов направлены в одну сторону, по крайней мере, в пределах одного домена. Антиферромагнетики - вещества, которые без воздействия внешнего поля переходят при понижении температуры (при температуре Нееля,  $T_N$ ) в состояние с упорядоченным расположением моментов. Намагниченность отсутствует, т.к. в целом моменты упорядочены антипараллельно и полностью компенсируют друг друга, причем возможны различные варианты упорядочения. Наконец, ферримагнетиками называются вещества с АФМ расположением моментов, но с разной величиной моментов атомов, находящихся в разных позициях ячейки, из-за чего полная компенсация отсутствует и некоторая намагниченность имеется. Схематические изображения основных типов магнитных структур можно найти, например, в [6-2] и [6-3].

Теоретической базой для объяснения феномена дальнего магнитного порядка в кристаллах является квантовая механика. Именно с ее помощью удалось разрешить один из главных парадоксов классической физики, в рамках которой расчетные значения температур магнитного упорядочения в некоторых веществах, например, в железе, в  $\sim 1000$  раз различались с экспериментальными. В законе Кулона магнитные моменты не присутствуют, поэтому в

классической физике в качестве единственной причины упорядочения рассматривалось их диполь – дипольное взаимодействие, энергия которого есть  $E_{ab} \sim \mu_a \mu_b / r^3$ , где  $\mu_a$  и  $\mu_b$  – магнитные моменты атомов  $a$  и  $b$ ,  $r$  – расстояние между ними. Простые вычисления приводят к значениям  $E_{ab} \sim (10^{-4} - 10^{-5})$  эВ при расстояниях между атомами  $r \approx 2$  Å, что соответствует температурам возможного упорядочения  $(1 - 0.1)$  К, тогда как для железа температура Кюри  $T_C \approx 1000$  К.

Согласно квантовой механике полная  $\Psi$ -функция системы фермионов (в данном случае электронов), которую можно описать как произведение координатной и спиновой частей, должна быть антисимметричной. Отсюда автоматически следует, что если координатная часть  $\Psi$ -функции симметрична, то спиновая будет антисимметрична и наоборот. Симметричная или антисимметричная конфигурация электронной плотности имеют разную электростатическую энергию и, таким образом, возникает корреляция между распределением электронной плотности в пространстве и направлениями спинов и соответствующая разность энергий. Эту ситуацию принято считать проявлением специфического “обменного” взаимодействия, природа которого чисто квантовомеханическая, а величина может быть достаточно большой, т.к. она связана не со слабым магнитным дипольным, а с сильным электростатическим взаимодействием в системе электронов.

Описание полной картины взаимодействия магнитных моментов атомов в кристалле представляет собой весьма непростую задачу, для решения которой в основном используются численные методы. Ее сложность обусловлена тем, что надо решать задачу многих тел, причем обменное взаимодействие является, как правило, основным, но далеко не единственным, подлежащим учету. Каждое из возможных взаимодействий следует включить в гамильтониан, а спины необходимо рассматривать как квантовомеханические операторы. Учебное изложение теоретических вопросов образования магнитных структур можно найти в книге [8-7].

### 8.3. Описание магнитных структур

Способы описания магнитной структуры несколько различаются для коллинеарных и неколлинеарных структур, а также для соразмерных и несоизмерных структур. В случае соразмерной коллинеарной структуры задается элементарная магнитная ячейка, в которой известны атомы, обладающие ненулевым магнитным моментом, величина моментов и их направление относительно осей элементарной ячейки. Связь между направлениями моментов какого-то исходного атома в “0”-ячейке и атома в  $n$ -й (кристаллографической) ячейке задается соотношением:

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0 \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_n), \quad (8.4)$$

где  $\mathbf{T}_n$  - вектора трансляции ( $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ), связывающие 0-ю и  $n$ -ю ячейки, набор которых включает и вектора центрирующих ячейку узлов,  $\mathbf{K}$  – называется вектором магнитной структуры (вектором МС) или вектором распространения. Вектор  $\mathbf{K}$  определен в обратной решетке, т.е.  $\mathbf{K} = K_1 \mathbf{b}_1 + K_2 \mathbf{b}_2 + K_3 \mathbf{b}_3$ . Таким образом, если вектор распространения известен, то (также как для атомной структуры) проблема описания магнитной структуры всего кристалла сводится к описанию конфигурации моментов в одной элементарной ячейке.

Для ФМ структуры  $\mathbf{K} = 0$ , все моменты направлены одинаково. АФМ чередование направления моментов вдоль базисного направления, т.е. условие  $\mathbf{S}_n = -\mathbf{S}_0$  при  $n$  нечетном, задается вектором типа  $\mathbf{K} = (1/2, 0, 0)$ . Соответственно, чередование вдоль обоих направлений в плоскости задается вектором типа  $\mathbf{K} = (1/2, 1/2, 0)$ , чередование по всем трем базисным направлениям задается вектором  $\mathbf{K} = (1/2, 1/2, 1/2)$ .

Если магнитная структура несоизмерна с атомной, элементарную магнитную ячейку ввести невозможно. В этом случае большинство известных спиральных структур удастся описать с помощью соотношения, задающего момент в  $n$ -й ячейке кристалла через момент в некоторой исходной ячейке:

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0 \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_n) + \mathbf{S}_0^* \exp(-2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_n), \quad (8.5)$$

где  $\mathbf{T}_n$  – вектор трансляции, связывающий эти ячейки,  $\mathbf{S}_0$  и  $\mathbf{S}_0^*$  – комплексно сопряженные величины. В отличие от соразмерных структур, компоненты вектора  $\mathbf{K}$  в (8.5) – произвольные числа.

Возникновение соразмерного магнитного порядка (при понижении температуры) приводит к появлению магнитного вклада в существующие (ядерные) пики (при  $\mathbf{K} = 0$ ) или к появлению новых дифракционных пиков в пределах элементарной ячейки в обратном пространстве. Во втором случае, координаты вектора  $\mathbf{K}$  означают появление магнитного пика (или магнитного вклада) в соответствующей точке обратной решетки. Например, при образовании АФМ чередовании направления момента по всем трем периодам (G-структура) появится дифракционный пик в точке  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Часто встречающаяся несоразмерная синусоидальная модуляция величины или направления магнитных моментов приводит к появлению так называемых сателлитов, располагающихся рядом с ядерными пиками (см. раздел 7.7.).

Для симметричного описания соразмерных магнитных структур к стандартным кристаллографическим операциям, наборы которых образуют 230 пространственных групп симметрии, добавляется специфическая операция антисимметрии, с помощью которой направление магнитного момента изменяется на противоположное. Изначально в широкую практику операция антисимметрии была введена А.В.Шубниковым [8-8], который рассмотрел смену с ее помощью цвета с белого на черный, вследствие чего введенные им (шубниковские) группы симметрии иногда называют черно-белыми. Действие оператора антисимметрии (он, как правило, обозначается  $R$  или  $1'$ ) проиллюстрировано на рис. 8-1.

Введение дополнительной операции симметрии естественно приводит к увеличению числа возможных комбинаций: число кристаллических решеток увеличивается с 14 до 36, число точечных групп – с 32 до 122, число пространственных групп – с 230 до 1651. Вскоре после введения черно-белых групп симметрии было осознано, что они годятся и для описания магнитных структур, т.к. операция инверсии цвета похожа на операцию инверсии направления спина. Фундаментальная разница, существующая между ними, состоит в том,

что цвет можно считать скалярной величиной, тогда как спин есть аксиальный вектор, действие на который некоторых элементов симметрии несколько необычно. В частности, результат действия на спин операции зеркального отражения зависит от взаимного расположения спина и зеркальной плоскости (рис. 8-2).

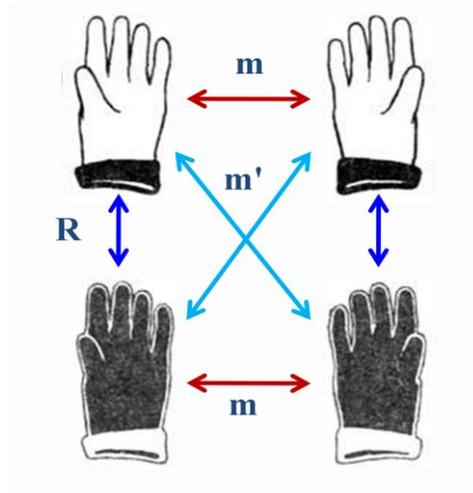


Рис. 8-1. Иллюстрация действия оператора антисимметрии  $R$ , меняющего цвет перчатки. Операция  $m$  – обычное зеркальное отражение, операция  $m'$  – комбинация зеркального отражения и инверсии цвета,  $m' = R \cdot m$ .

Существуют таблицы, в которых по аналогии с International Tables приведены диаграммы расположения элементов симметрии, перечислены возможные позиции и направления моментов и т.д. (см., например, [8-9]).

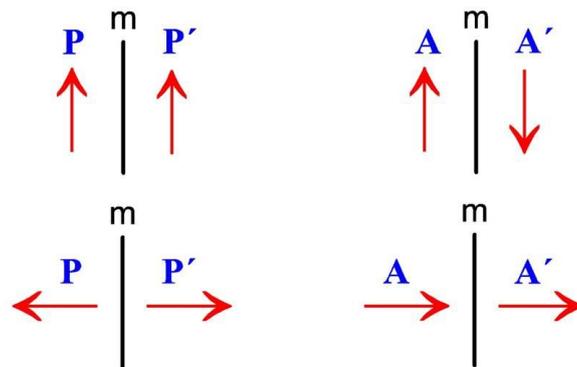


Рис. 8-2. Отражение в зеркале (операция  $m$ ) полярного ( $P$ ) и аксиального ( $A$ ) векторов. При параллельном расположении вектора и зеркала полярный вектор сохраняет направление, аксиальный вектор меняет его на противоположное. Если вектор перпендикулярен зеркалу – ситуация меняется на противоположную.

Альтернативный подход описания магнитной структуры кристаллов основан на теории неприводимых представлений (НП)

пространственных кристаллографических групп [8-3]. Схема этого подхода состоит в следующем. Формула (8.4) заменяется на более общую:

$$\mathbf{S}_n = \sum_L C_L \exp(2\pi i \mathbf{K}_L \mathbf{T}_n) \mathbf{S}_{0L}, \quad (8.6)$$

где введена совокупность векторов  $\mathbf{K}_L$ , получающаяся из вектора МС действием элементов симметрии кристаллографической группы  $G$ ,  $\mathbf{T}_n$  – вектор трансляции, связывающий исходную и  $n$ -ю ячейки. Коэффициенты смешивания  $C_L$  называют каналом перехода, они определяют одну из 36 решеток шубниковской симметрии. Для определения ориентации и величины магнитных моментов вводится разложение  $\mathbf{S}_{0L}$  по базисным функциям НП группы  $G$ . Далее предполагается (как и в теории Ландау фазовых переходов второго рода), что магнитный фазовый переход, при котором возникла магнитная структура, происходит только по какому-то одному НП, т.е.

$$\mathbf{S}_{0L} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \mathbf{S}_{\lambda}^{\nu}, \quad (8.7)$$

где индекс  $\nu$  задает номер НП и считается фиксированным,  $\mathbf{S}_{\lambda}^{\nu}$  – базисные функции НП. В вариационной процедуре участвуют коэффициенты  $C_{\lambda}^{\nu}$ , которых, как правило, немного (от 1 до 6). Неприводимое представление, по которому прошел фазовый переход, заранее неизвестно, поэтому проверяются все возможные варианты.

## 8.4. Магнитное рассеяние нейтронов

Если магнитные моменты атомов не упорядочены по направлениям, то магнитное сечение (некогерентного) рассеяния неполяризованных нейтронов на таком кристалле есть:

$$d\sigma/d\Omega = 2/3(r_0\gamma)^2 \cdot S^2 \cdot P^2(\mathbf{Q}), \quad (8.8)$$

где  $r_0 = e^2/m_e c^2$  – классический радиус электрона,  $e$  – заряд электрона,  $m_e$  – масса электрона,  $c$  – скорость света,  $\gamma = -1.913$  – аномальный магнитный момент нейтрона (в ядерных магнетонах),  $S$  – спин атома,

$P(\mathbf{Q})$  – магнитный формфактор атома (формфактор спиновой плотности), являющийся фурье-преобразованием от распределения спиновой плотности электронов,  $\mathbf{Q}$  – вектор рассеяния. Как правило,  $P(\mathbf{Q})$  имеет форму, близкую к гауссовой, т.е. интенсивность некогерентного парамагнитного рассеяния максимальна при малых  $Q$  и плавно спадает с ростом  $Q$ .

Когерентное рассеяние возникает, если магнитные моменты атомов кристалла каким-либо образом упорядочены по направлениям. Далее разбирается только простейший случай коллинеарной магнитной структуры, т.е. ситуация, когда моменты всех магнитных атомов параллельны с точностью до знака. Типичные дифракционные спектры при отсутствии и наличии когерентного магнитного рассеяния показаны на **рис. 8-3**.

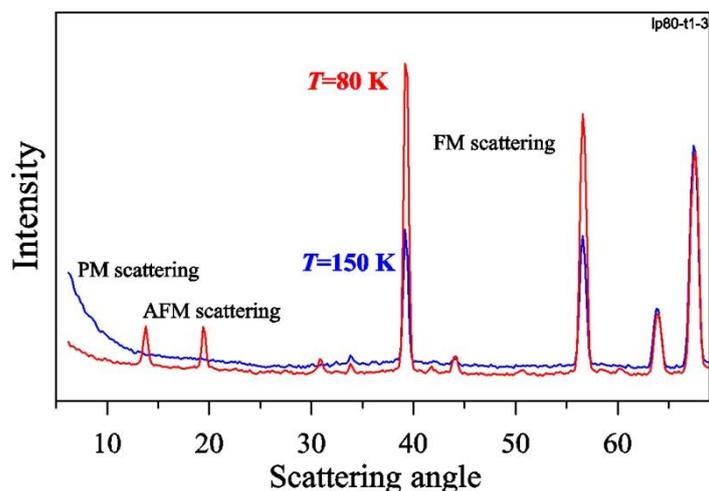


Рис. 8-3. Дифракционные спектры соединения  $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные при двух температурах. При 150 К дальний магнитный порядок отсутствует, магнитное рассеяние на атомах Mn некогерентно и проявляется только как парамагнитное рассеяние (PM) при малых углах рассеяния. При понижении температуры до 80 К магнитные моменты Mn упорядочились по направлениям, причем в объеме образца сосуществуют как ФМ, так и АФМ фазы. ФМ-порядок проявился как увеличение интенсивности пиков при  $2\theta \approx 39^\circ$  и  $57^\circ$ , АФМ-порядок – как появление новых пиков при  $2\theta \approx 13^\circ$  и  $19^\circ$ . В некоторых пиках (при  $2\theta > 60^\circ$ ) магнитного вклада нет.

В разделе 3.2.2 было показано, что когерентная амплитуда магнитного рассеяния на атоме, входящему в такую магнитную структуру есть:

$$f_{m,j} = 5.39 \cdot P_j(\mathbf{Q}) \cdot S_j \cdot |\mathbf{m} - \mathbf{e}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e})|, \quad (8.9)$$

где  $P_j(\mathbf{Q})$  – магнитный формфактор атома, здесь предполагаемый изотропным,  $S_j$  – спин  $j$ -го атома в единицах  $\hbar$  в смысле максимальной проекции на ось квантования,  $\mathbf{m}$  – единичный вектор в направлении момента атома,  $\mathbf{e} = \mathbf{Q}/Q = \mathbf{H}/H$  – единичный вектор рассеяния.

Пользуясь (8.9), выражение для магнитного структурного фактора на коллинеарной структуре можно записать в виде, аналогичном (4.38), а именно

$$F_{\mathbf{H}, \text{mag}} = M_{\text{hkl}} \sum_j S_j \cdot \mu_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j) \cdot \exp(-W_j), \quad (8.10)$$

где сумма берется по всем магнитным атомам (с координатами  $x_j, y_j, z_j$ ) в ячейке,  $M_{\text{hkl}} = |\mathbf{m} - \mathbf{e}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e})| = |\sin \eta|$ ,  $\eta$  – угол между направлением магнитных моментов атомов  $\mathbf{m}$  и вектором  $\mathbf{e}$ ,  $\mu_j = 2e^2\gamma/(m_e c^2) \cdot P_j(\mathbf{Q})$ . Подстановка констант и запись  $F_{\mathbf{H}, \text{mag}}$  в единицах  $10^{-12}$ , приводит к  $\mu_j = 0.539 P_j(\mathbf{Q})$ . В этой формуле предполагается, что магнитные моменты всех атомов направлены одинаково с точностью до знака, который учитывается знаком величин  $S_j$ .

Для неполяризованного пучка нейтронов ядерная и магнитная интенсивности просто складываются, т.к. интерференционный член исчезает вследствие равного присутствия положительного и отрицательного вкладов, т.е.

$$I_{\text{hkl}} \sim |F_{\text{hkl}, \text{nuc}}|^2 + |F_{\text{hkl}, \text{mag}}|^2. \quad (8.11)$$

Эта формула является основой для анализа магнитной структуры, если эксперимент проведен с монокристаллом. Если же эксперимент проведен с поликристаллом (как правило, используется именно этот вариант), то множитель  $M_{\text{hkl}}^2$  в магнитном структурном факторе необходимо усреднить по эквивалентным наборам индексов Миллера. При этом в высокосимметричных структурах возникает неоднозначность ориентации момента относительно кристаллографических осей, связанная с тем, что пики с разными индексами Миллера имеют одинаковые  $d_{\text{hkl}}$ . Например, для кубической сингонии невозможно определить, вдоль какой из осей

направлен момент, т.к. пики (100), (010) и (001) сливаются в один пик. Для сингоний с выделенной осью (тетрагональная, гексагональная, ромбоэдрическая) невозможно определить ориентацию момента в плоскости, перпендикулярной оси. Вывод формул для  $\langle M_{hkl}^2 \rangle$  для всех сингоний основан на стандартных формулах геометрической кристаллографии. Например, для кубической сингонии  $\langle M_{hkl}^2 \rangle = 2/3$ , т.е., как уже подчеркивалось, не зависит от  $(hkl)$ . Для ромбической сингонии

$$\langle M_{hkl}^2 \rangle = 1 - (h^2 a^{*2} \cos^2 \varphi_a + k^2 b^{*2} \cos^2 \varphi_b + l^2 c^{*2} \cos^2 \varphi_c) d^2, \quad (8.12)$$

где  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$  - углы между направлением магнитного момента атома и осями  $a, b, c$ , соответственно,  $a^*, b^*, c^*$  - параметры обратной ячейки,  $d = 1/H_{hkl}$ .

## 8.5. Специфика исследования магнитной структуры

Исследование магнитной структуры кристаллов, как правило, требует комплексного подхода, т.е. использования нескольких экспериментальных методов. Обычно вначале проводятся макроскопические эксперименты – измеряются кривые намагниченности и магнитной восприимчивости, которые позволяют сделать заключение о типе магнитной структуры и найти точки фазовых переходов. Затем наступает черед микроскопических методик, основной из которых является дифракция нейтронов. Прочие методы – рассеяние синхротронного излучения, ядерный магнитный резонанс, рассеяние и релаксация мюонов, мессбауэровская спектроскопия – зачастую, особенно в сложных случаях, могут дать исключительно полезную дополнительную информацию.

### 8.5.1. Нейтронный дифракционный эксперимент

Постановка “магнитного” нейтронного дифракционного эксперимента несколько отличается от “структурного”. Прежде всего, следует учитывать, что магнитные формфакторы  $P(\mathbf{Q})$  довольно быстро спадают с ростом  $Q$ . Соответственно, интенсивности

магнитных пиков на  $\lambda_0$ -дифрактометрах измеряются при сравнительно малых углах рассеяния, а на TOF-дифрактометрах – при сравнительно больших длинах волн. Поскольку в области малых  $Q$  дифракционные пики от поликристалла расположены редко, то, как правило, очень высокого разрешения не требуется. В этом смысле дифрактометр, оптимизированный для изучения магнитной структуры, является дополнительным по своим параметрам дифрактометру, оптимизированному для изучения атомной структуры.

Пример такой дополнителности приведен на **рис. 8-4**, где показаны спектры, измеренные на дифрактометрах DMC и HRFD. Первый из них является  $\lambda_0$ -дифрактометром, расположенном на холодном источнике нейтронов (основная длина волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$ ), с детектором, охватывающим интервал малых и средних углов рассеяния, обычно от  $5^\circ$  до  $85^\circ$ , и разрешающей способностью на уровне 1%. HRFD является TOF-дифрактометром, предназначенном для уточнения структуры поликристаллов, основные детекторы расположены на больших углах рассеяния,  $2\theta = \pm 152^\circ$ , разрешающая способность близка к 0.1%.

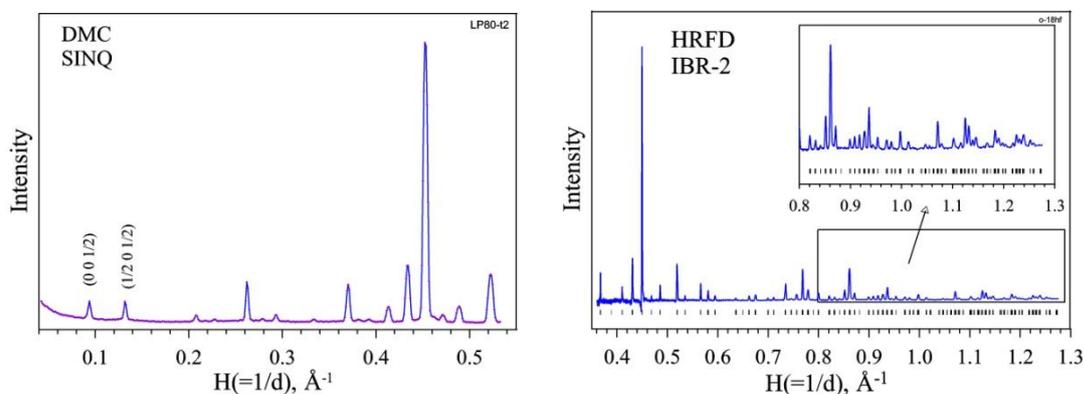


Рис. 8-4. Дифракционные спектры соединения  $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные на  $\lambda_0$ -дифрактометре DMC (SINC) (слева) и TOF-дифрактометре HRFD (IBR-2) (справа). DMC оптимизирован для изучения магнитных структур, на HRFD в основном изучаются атомные структуры поликристаллов. Интервал от  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$  до  $0.54 \text{ \AA}^{-1}$  с интенсивным пиком при  $H \approx 0.45 \text{ \AA}^{-1}$  наблюдается на обоих дифрактометрах. На DMC хорошо видны пики от АФМ структуры  $(0\ 0\ 1/2)$  и  $(1/2\ 0\ 1/2)$ .

Соответственно, на DMC хорошо наблюдается область малых  $H$ , где располагаются наиболее интенсивные магнитные пики, тогда как на HRFD в основном измерение спектра идет в области сравнительно больших  $H$ , что необходимо для прецизионного уточнения координат и тепловых параметров атомов.

Некоторые современные дифрактометры обладают характеристиками, позволяющими достаточно эффективно проводить одновременный анализ как атомной, так и магнитной структур. Основными условиями для этого являются широкий диапазон  $d_{hkl}$ , включающий как сравнительно малые,  $\sim 0.9 \text{ \AA}$ , так и достаточно большие,  $\sim 10 \text{ \AA}$ , межплоскостные расстояния, и высокий уровень разрешающей способности в области средних и малых  $d_{hkl}$ . Таковым является, например, упомянутый в Главе 6  $\lambda_0$ -дифрактометр HRPT, детектор которого охватывает в горизонтальной плоскости интервал углов рассеяния около 160 градусов, а  $\Delta d/d$  в минимуме кривой разрешения составляет около 0.001.

На TOF-дифрактометре аналогичный и даже больший интервал по  $d_{hkl}$  легко достигается постановкой нескольких детекторов на разных углах рассеяния или с помощью широкоформатного детектора. Примером TOF-дифрактометра, на котором возможен совместный анализ атомной и магнитной структур является установка WISH, расположенная на источнике ISIS (рис. 8-5).

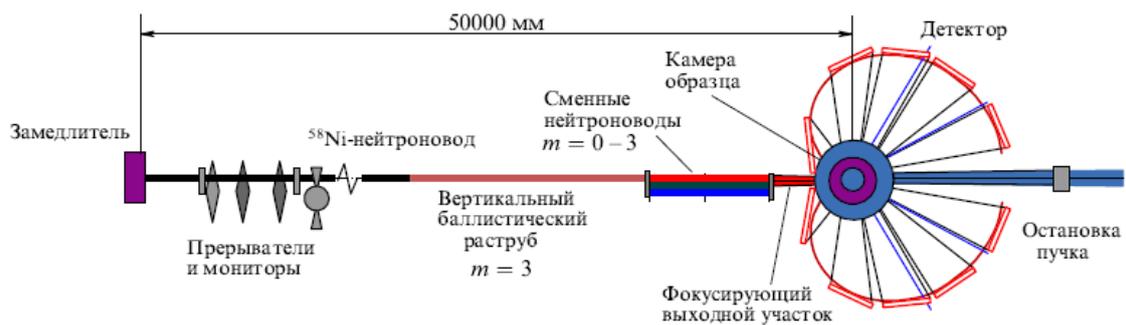


Рис. 8-5. Схема TOF-дифрактометра WISH (ISIS), предназначенного для совместного анализа кристаллической и магнитной структуры поликристаллов. Особенности этой установки являются система дополнительных прерывателей, позволяющая выбирать требуемый диапазон по  $d_{hkl}$ , суперзеркальный нейтроновод баллистического типа с  $m = 3$  и детектор, охватывающий углы рассеяния от  $10^\circ$  до  $175^\circ$ .

Большая пролетная база (50 м) обеспечивает необходимый уровень разрешения, а детектор – необходимый диапазон межплоскостных расстояний, т.к. охватывает углы рассеяния от 10° до 175°.

Идентификация дифракционных пиков с магнитным вкладом, как правило, не доставляет больших трудностей, особенно если проведено сканирование по температуре. Довольно эффективным приемом их обнаружения является построение разностной нейтронограммы, которая получается вычитанием спектра, измеренного при высокой температуре, из спектра, измеренного при низкой температуре (рис. 8-6).

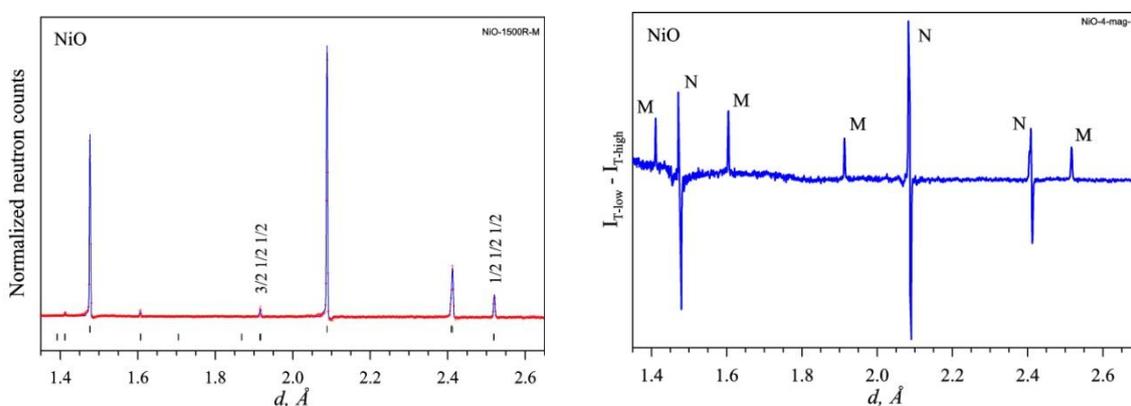


Рис. 8-6. Нейтронограмма NiO в магнитной фазе (слева). На разностной картине (справа) четко видны ядерные (N) и магнитные (M) дифракционные пики. Ядерные пики состоят из положительной и отрицательной компонент, образовавшихся из-за температурного сдвига исходных пиков.

Измерение температурной зависимости величины упорядоченного магнитного момента – почти обязательная часть дифракционного эксперимента на магнитном кристалле. Она позволяет получить сразу несколько важных характеристик магнитной структуры: температуру перехода, величину момента и критический индекс.

Для описания температурной зависимости величины момента часто используется феноменологическая формула:

$$M(T) = M(0) \cdot [1 - (T/T_c)^q]^\beta, \quad (8.13)$$

где  $M(0)$  – величина момента при  $T = 0$ ,  $T_c$  – температура магнитного фазового перехода,  $q$  и  $\beta$  – свободные параметры. Пример такой аппроксимации для магнитного момента в соединении  $\text{SrRuO}_3$  показан на **рис. 8-7** из работы [8-10]. Из формулы (8.13) следует, что при  $T \approx T_c$  она переходит в:

$$M(T) = C \cdot [1 - T/T_c]^\beta, \quad (8.14)$$

где  $C$  – некоторая константа, а  $\beta$  – критический индекс, описывающий поведение параметра порядка вблизи точки фазового перехода. Экспериментальное значение величины  $\beta$ , полученное при описании  $M(T)$  иногда позволяет определить степень соответствия магнитной структуры какой-либо квантовой модели магнетизма (Гейзенберга, Изинга, среднего поля и т.д.). Например, для модели среднего поля (теория Ландау) должно выполняться  $\beta = 0.5$ , в для 3-хмерной модели Гейзенберга расчетное значение есть  $\beta = 0.367$ .

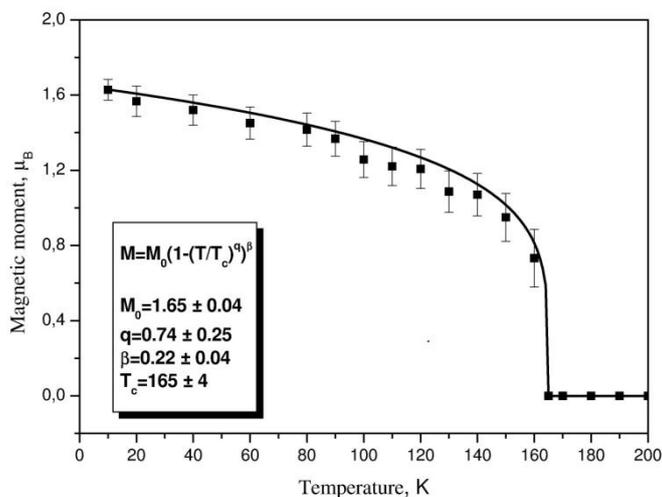


Рис. 8-7. Температурная зависимость упорядоченного магнитного момента Ru в соединении  $\text{SrRuO}_3$ . Показаны экспериментальные точки и кривая, вычисленная по формуле (8.13). На вставке приведены значения полученных параметров.

Формула (8.13) предполагает полное исчезновение упорядоченного магнетизма при  $T_c$ . Однако часто температура перехода оказывается распределенной в некоторой области. В этом случае возможно обобщение (8.13) путем предположения о функции

распределения для  $T_c$  и вычисления соответствующей свертки. Пример такого анализа можно найти в работе [8-11].

### 8.5.2. Дополнительные экспериментальные методы

Дифракция нейтронов позволяет получить весьма полную информацию о магнитной структуре кристалла: координаты атомов, имеющих магнитный момент, направление и абсолютную величину моментов. Однако с помощью некоторых других микроскопических методов удастся получить важную дополнительную информацию о магнитной структуре.

Одним из наиболее быстро развивающихся методов исследования магнитных материалов является рассеяние и поглощение синхротронного излучения. Основной вклад в сечение рассеяния дает взаимодействие фотона с зарядовой плотностью электронов, но полный гамильтониан включает также члены, ответственные за магнитные взаимодействия. Их абсолютная величина очень мала, например, магнитное рассеяние фотонов на NiO в  $\sim 10^7$  раз слабее зарядового, но очень большая интенсивность пучков синхротронного излучения, поляризационные и резонансные эффекты помогают выделить магнитный вклад в полное рассеяние. Наиболее яркие результаты применения рассеяния и поглощения синхротронного излучения в магнитных материалах получены по разделению спинового и орбитального вкладов в полный магнитный момент атома и по локальным флуктуациям величины магнитного момента (см., например, [8-12]).

Мюонная спектроскопия ( $\mu$ SR-спектроскопия) – метод, позволяющий определить величину локального магнитного поля в веществе, которую можно связать с магнитными моментами атомов. Элементарное введение в физику этого метода содержится в работе [8-13]. Основная модификация метода основана на регистрации позитронов, возникающих в результате распада положительных мюонов, внедренных в вещество. В настоящее время поляризованные пучки положительных мюонов получают на протонных ускорителях, действующих в нескольких исследовательских центрах PSI (Швейцария), ISIS (Великобритания), TRIUMF (Канада), J-PARC

(Япония) и ОИЯИ (Россия). Внедренные в вещество мюоны распадаются на позитрон и 2 нейтрино с постоянной времени близкой к 2 мкс. Важной особенностью этой реакции является то, что позитрон с большей вероятностью вылетает вдоль направления спина мюона. Если в том месте, где остановился мюон, есть постоянное магнитное поле, то спин мюона будет прецессировать вокруг него и счет позитронов в детекторе будет закономерным образом изменяться. В кристаллических веществах с относительно простой структурой мест, в которых останавливаются мюоны, как правило, не много, например, в оксидах они предпочитают останавливаться вблизи кислорода. При наличии в кристалле упорядоченного расположения магнитных моментов, можно ожидать примерного постоянства магнитного поля по величине и направлению в кристаллографически эквивалентных местах остановки мюона в разных элементарных ячейках и, соответственно, изменения счета позитронов во времени,  $N(t)$ , с определенными частотой и амплитудой. Частота прецессии  $N(t)$  напрямую связана с величиной индукции магнитного поля, действующего на мюон, а ее амплитуда – с долей объема кристалла, в которой установился дальний магнитный порядок. Именно в возможности отдельного определения величин поля (магнитного момента) и объема заключается важное отличие  $\mu$ SR-метода от дифракции нейтронов, т.к. с помощью дифракции можно определить только их произведение. Кроме того, чувствительность  $\mu$ SR-метода к малым изменениям величины момента заметно выше, чем в случае нейтронов, а именно, она может достигать  $0.01 \mu_B$ .

Совместное применение дифракции нейтронов и мюонной спектроскопии, как правило, приводит к интересным результатам. Примером такого исследования является работа [8-14], в которой исследовались сверхпроводящие монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ,  $x = 0.02$  и  $0.04$ . Согласно имевшимся представлениям, при охлаждении этих кристаллов происходит низкотемпературная диффузия сверхстехиометрического кислорода, в результате которой в кристалле образуются области обедненные (P1 фаза) и обогащенные (P2 фаза) кислородом с несколько различающимися параметрами элементарных ячеек. В фазе P1 при низкой температуре устанавливается антиферромагнитный порядок, а фаза P2 становится

сверхпроводящей. В нейтронных дифракционных экспериментах были получены прямые доказательства фазового расслоения (рис. 8-8) кристалла с  $x = 0.04$ , оценены характерные размеры образующихся областей и зафиксирован дифракционный пик (100), возникающий вследствие наличия АФМ порядка. Наоборот, в кристалле с  $x = 0.02$  как расщепление пиков, так и пик (100) не наблюдались. В то же время, в  $\mu$ SR-эксперименте с этим кристаллом была найдена характерная прецессия спина мюона, свидетельствующая о наличии в нем магнитного порядка (рис. 8-9).

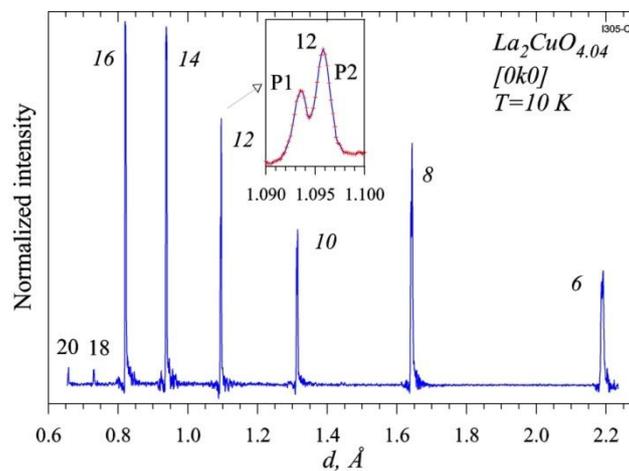


Рис. 8-8. Порядки отражения (цифры рядом с пиками) от плоскости (010) монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ , измеренные на ФДВР при 10 К. Каждый из пиков расщеплен на две компоненты (показано на вставке для 12-го порядка), соответствующие двум кристаллическим фазам (P1 и P2) с несколько различающимися величинами параметров элементарной ячейки.

Для кристалла с  $x = 0.04$  из данных  $\mu$ SR-эксперимента следовало, что при его переходе в сверхпроводящее состояние доля объема, занятая фазой с магнитным порядком возрастает в  $\sim 4$  раза, хотя интенсивность АФМ пика (100) при этом не изменяется. Естественным объяснением этой совокупности фактов стало предположение о том, что переход кристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  в сверхпроводящее состояние сопровождается фазовым расслоением на микроскопическом уровне. Размер возникающих при этом областей с АФМ порядком слишком мал, чтобы он наблюдался в дифракционном эксперименте, но достаточен для проявления соответствующих эффектов в  $\mu$ SR-эксперименте.

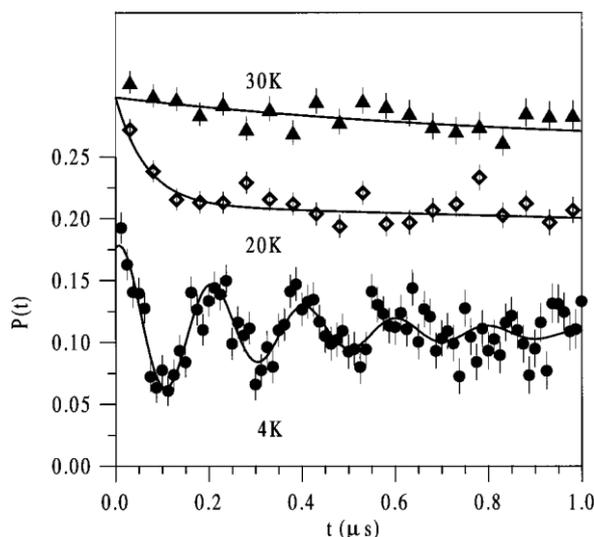


Рис. 8-9. Зависимости поляризации мюонов  $P(t)$  в кристалле  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.02}$  от времени при температурах 30, 20 и 4 К, измеренные при нулевом внешнем поле. Ниже перехода в упорядоченное АФМ состояние,  $T_N = 15$  К, возникает прецессия спина мюона, проявляющаяся в синусоидальной зависимости поляризации от времени.

Совместное применение дифракции нейтронов и спектроскопических методов, таких как  $\mu\text{SR}$  и  $\gamma$ -резонансного (эффекта Мессбауэра) интересно еще и тем, что у них разная чувствительность к динамическим флуктуациям ориентации магнитных моментов. Для дифракции конфигурация магнитных моментов воспринимается как статическая, если она изменяется за время  $\sim 10^{-13}$  с и больше. Для  $\mu\text{SR}$ -метода это время примерно в 10 раз больше, а для эффекта Мессбауэра оно должно быть больше, чем  $10^{-7}$  с. Т.е. если, например, характерное время сохранения определенного магнитного порядка составляет меньше, чем  $10^{-7}$  с, то зеемановское расщепление мессбауэровских линий не будет наблюдаться, тогда как дифракция нейтронов может показать наличие магнитного порядка.

Именно такая ситуация наблюдалась в работе [8-15] при изучении соединения  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ , атомная и магнитная структуры которого показаны на рис. 8-10. Было обнаружено, что температуры возникновения упорядоченного магнитного состояния, полученные по нейтронным и мессбауэровским данным, заметно различаются, а

именно,  $T_N = 625$  и  $520$  К. Оказалось, что магнитная структура, состоящая из двух блоков вдоль оси  $c$ , допускает два варианта ориентации спинов между блоками, которые энергетически почти эквивалентны. Вследствие разных характерных времен, за которые происходит усреднение ориентаций спинов в этих двух методах, флуктуации направлений спинов при повышении температуры, раньше сказываются на мессбауэровском спектре, чем на нейтронном.

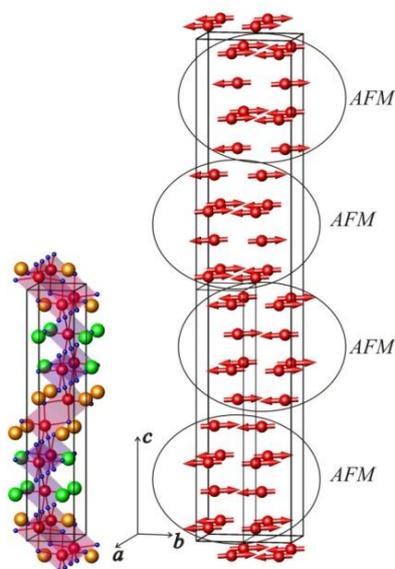


Рис. 8-10. Кристаллическая (слева) и магнитная (справа) структуры соединения  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ . Для магнитной структуры показаны только положения атомов железа и направления магнитных моментов. Вектор распространения магнитной структуры есть  $\mathbf{K} = (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

## 8.6. Анализ магнитной структуры кристалла.

В целом, задачи, возникающие при анализе магнитной структуры, мало чем отличаются от задач определения атомной структуры. Как и в случае атомной структуры, хотелось бы уметь классифицировать и характеризовать магнитную структуру, уточнять параметры известной магнитной структуры, определять возможные варианты неизвестной магнитной структуры, совместимые по симметрии с известной атомной структурой.

Выше уже было упомянуто, что в настоящее время используются две схемы описания магнитных структур – на основе магнитных (шубниковских) групп и на основе теории представлений

пространственных (федоровских) групп. Первая схема сформировалась после работ российских кристаллографов А.М.Заморзаева (кандидатская диссертация, 1953 г.) и Н.В.Белова [8-16] по выводу всех 1651 шубниковских групп. Идеологический базис второй схемы заложил французский физик Е.Ф.Берто в работе [8-17], где преимущества этой схемы были обоснованы с физической точки зрения. Во вскоре опубликованной работе [8-18] был проведен подробный анализ обеих схем и показано что с точки зрения формальной математики они являются эквивалентными.

В конце 1970-х годов Ю.А.Изюмов (рис. 8-11) с соавторами в серии статей и затем в монографии [8-3] в значительной степени развил идеи Е.Ф.Берто и довел их до построения алгоритмов, используя которые процесс анализа неизвестной магнитной структуры может быть в значительной степени автоматизирован. В частности, они реализованы в широко известном программном пакете FullProf [8-19].



Рис. 8-11. Юрий Александрович Изюмов (1933 - 2010). Российский физик (ИФМ, Екатеринбург), в его работах “представленческий” подход к анализу магнитных структур получил завершённую форму.

Если с помощью того или иного метода установлен тип магнитной структуры, то следующим этапом является уточнение величин магнитных моментов  $S_j$  и их ориентации относительно осей элементарной ячейки, которое выполняется с использованием метода Ритвельда. Для этого необходимо написать параметрическое выражение для интенсивности дифракционного спектра с включением магнитного вклада. Поскольку все множители, необходимые для

перехода от структурного фактора к интенсивности, являются одинаковыми для ядерного и магнитного вкладов, то (по аналогии с (7.13)):

$$I_{cal}(d_i) = C \sum_{hkl} j_{hkl} \cdot Q_L \cdot (|F_{hkl, nuc}|^2 + M_{hkl}^2 \cdot |F_{hkl, mag}|^2) \cdot \varphi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (8.15)$$

где величина  $M_{hkl}^2 = \sin^2 \eta$  для удобства вынесена отдельно, а  $F_{hkl, mag}$  есть сумма из (8.10).

Поскольку в магнитный структурный фактор входит магнитный форм-фактор  $P(Q)$ , величина, быстро спадающая с ростом переданного импульса, то магнитный вклад в дифракционный спектр наиболее существенен при малых углах рассеяния, если используется  $\lambda_0$ -дифрактометр, или, соответственно, при больших длинах волн, если эксперимент ведется на ТОФ-дифрактометре. Для большинства магнитных ионов функции  $P(Q)$  определены в независимых экспериментах и занесены в таблицы, которые входят в стандартные программные пакеты.

Для структур с вектором распространения  $\mathbf{K} = 0$  ядерная и магнитная элементарные ячейки совпадают, и магнитное рассеяние дает только какой-то дополнительный вклад в интенсивность дифракционных пиков от атомной структуры. Наоборот, в случае антиферромагнитной структуры, как правило, возникают дифракционные пики, интенсивность которых определяется только магнитным порядком, т.к. их ядерный структурный фактор равен нулю. Например, возникновение в случае примитивной одноатомной структуры антиферромагнитного порядка заведомо приводит к появлению магнитных дифракционных пиков, соответствующим узлам обратной решетки с полуцелыми индексами  $(hkl)$ , т.е. там, где ядерные пики отсутствуют.

Пространственная симметрия атомной и магнитной структур может быть различной, т.к. симметрия магнитной структуры определяется только частью атомов. Это означает, что метод анализа данных магнитной дифракции должен допускать использование как элементарных ячеек разного размера, так и разных пространственных групп для описания ядерной и магнитной составляющих дифракционного спектра. Перечисленные особенности анализа

магнитных структур поликристаллов в той или иной степени подробности включены в общеупотребительные программные пакеты FullProf и GSAS, а также в MRIA.

Рассмотрим для примера, какая информация была получена при анализе магнитных состояний составов LPCM-75, о температурных изменениях кристаллической структуры которых говорилось в разделе 7.2. Измеренные при низкой температуре дифракционные спектры показаны на рис. 8-12. Видно, что в составе с  $^{18}\text{O}$  интенсивными являются пики с полуцелыми индексами, отвечающие AFM структуре. Наоборот, в составе с  $^{16}\text{O}$  существенно выросла интенсивность некоторых пиков, с индексами Миллера основной кристаллической ячейки, хотя пики с полуцелыми индексами также присутствуют в спектре. Таким образом, состав с  $^{18}\text{O}$  находится в чистом AFM состоянии, тогда как состав с  $^{16}\text{O}$  находится в смешанном FM + AFM состоянии.

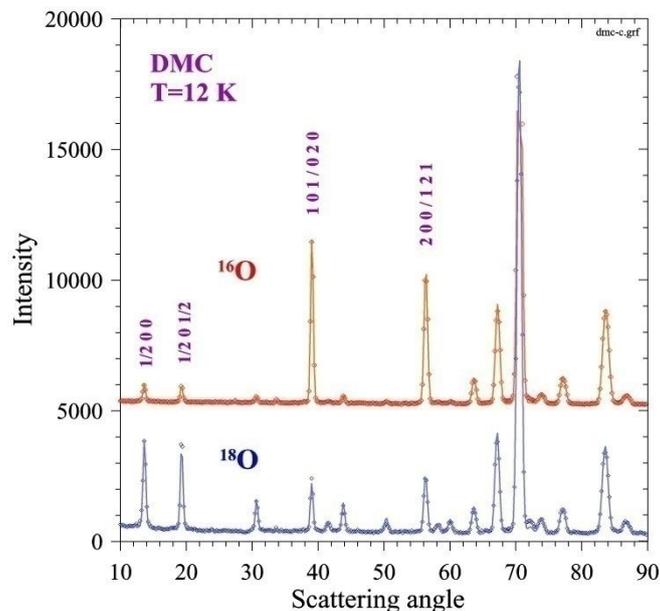


Рис. 8-12. Дифракционные спектры составов LPCM-75 с изотопами  $^{16}\text{O}$  (выше) и  $^{18}\text{O}$  (ниже), измеренные на DMC при  $T = 12\text{ K}$ . Спектр образца с  $^{16}\text{O}$  сдвинут по вертикали на 5000 отсчетов. Показаны индексы Миллера у наиболее интенсивных AFM (полуцелые индексы) и FM пиков. В образце с  $^{18}\text{O}$  FM-вклад отсутствует.

Анализ положений пиков с полуцелыми индексами свидетельствует, что они относятся к AFM структуре типа псевдо-СЕ по классификации, предложенной еще в 1950-х годах (E.O. Wollan &

W.C. Koehler, 1955 [8-20]). Эта структура имеет два вектора распространения  $(0\ 0\ 1/2)$  и  $(1/2\ 0\ 1/2)$ , которые в данном случае отвечают упорядочению магнитных моментов атомов марганца, находящихся в различных узлах ячейки. Из температурной зависимости FM и AFM магнитных моментов (рис. 8-13) в составе с  $^{16}\text{O}$  видно, что при охлаждении образца вначале (при  $\approx 150\text{ K}$ ) возникает AFM структура. Средняя величина магнитного момента растет по величине вследствие их постепенного упорядочения. Однако, когда при  $T \approx 120\text{ K}$  возникает FM порядок, AFM момент начинает уменьшаться. Эти изменения хорошо интерпретируются в модели фазового расслоения, т.е. возникновения FM кластеров в AFM матрице и последующего их разрастания. Помимо общей картины магнитных превращений анализ нейтронных дифракционных спектров позволил определить величины и направления магнитных моментов атомов Mn.

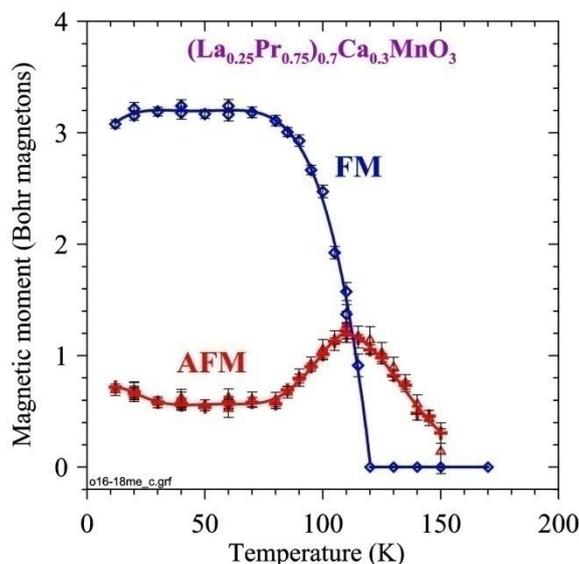


Рис. 8-13. Зависимости от температуры величины (в магнетонах Бора) магнитных моментов Mn для FM- и AFM-компонент образца O-16. Точки при некоторых температурах измерялись дважды. Линии проведены для удобства восприятия.

## Литература к Главе 8

1. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов “Физика нейтронов низких энергий” М., Наука 1965.

2. Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров “Магнитная нейтронография” М., Наука, 1966.
3. Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров “Нейтронография магнетиков” М., Атомиздат, 1981.
4. E.H. Kisi, Ch.J. Howard “Applications of neutron powder diffraction” Oxford, 2008, pp.251-283.
5. A. Furrer, J. Mesot, T. Strassle “Neutron Scattering in Condensed Matter Physics” World Scientific, 2009.
6. Andrey Zheludev Lecture course “Neutron Scattering in Condensed Matter Physics-I”  
<http://www.neutron.ethz.ch/education/Lectures/neutronfall>
7. Г.С. Кринчик “Физика магнитных явлений” МГУ, 1985.
8. А.В. Шубников “Симметрия и антисимметрия конечных фигур” Москва, 1951.
9. D.V. Litvin “Tables of crystallographic properties of magnetic space groups” Acta Cryst., **A64** (2008) 419-424.
10. S.N. Bushmeleva, V.Yu. Pomjakushin, E.V. Pomjakushina, D.V. Sheptyakov, A.M. Balagurov “Neutron diffraction evidence for band ferromagnetism in SrRuO<sub>3</sub>” JMMM, **305** (2006) 491-496.
11. V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, K. Conder, E.V. Pomjakushina, A.M. Balagurov “Effect of oxygen isotope substitution and crystal microstructure on magnetic ordering and phase separation in (La<sub>1-y</sub>Pr<sub>y</sub>)<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>” Phys. Rev. B, **75** (2007) 054410 (1-12).
12. С.Г. Овчинников “Использование синхротронного излучения для исследования магнитных материалов” УФН, **169** (1999) 869-887.
13. Ю.М.Белоусов, В.П.Смилга “Что такое мюонный метод исследования вещества” Соросовский образ. журнал, **1** (1999) 76-85.
14. V.Yu. Pomjakushin, A.A. Zakharov, A.M. Balagurov, F.N. Gyghax, A. Schenck, A. Amato, D. Herlach, A.I. Beskrovnyi, V.N. Duginov, Yu.V. Obukhov, A.V. Pole, V.G. Simkin, A.N. Ponomarev, S.N. Barilo “Microscopic phase separation in La<sub>2</sub>CuO<sub>4+x</sub> induced by the superconducting transition” Phys. Rev. B, **58** (1998) 12350-12354.
15. I.V. Nikolaev, H. D’Hondt, A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, D.V. Sheptyakov, V.Yu. Pomjakushin, K.V. Pokholok, D.S. Filimonov, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov “Crystal structure, phase transition and magnetic ordering in the perovskitelike Pb<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid solutions” Phys. Rev. B, **78** (2008) 024426 (1-12).
16. Н.В. Белов, Н.Н. Неронова, Т.С. Смирнова “1651 шубниковская группа” В сб. Труды Ин-та Кристаллографии АН СССР, 1955. Вып.11, С.33-67.

17. E.F. Bertaut “Representation analysis of magnetic structures” *Acta Cryst.*, **A24** (1968) 217-231.
18. W. Opechowski, T. Dreyfus “Classifications of magnetic structures” *Acta Cryst.*, **A27** (1971) 470-484.
19. J. Rodríguez-Carvajal “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction” *Physica B*, **192** (1993) 55-69.
20. E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100** (1955) 545-563.

## Глава 9. Перспективы дифракции нейтронов

Во Введении уже отмечалось, что за примерно 60 лет своего развития дифракция нейтронов превратилась в хорошо развитый экспериментальный метод изучения атомной и магнитной структуры кристаллов. Важно, что метод продолжает развиваться, круг тем исследований расширяется, а запросы на его использование растут. Важную роль в этом развитии играет технический прогресс, особенно в создании новых типов детекторов (позиционно-чувствительных и широкоформатных). Регулярно рождаются новые идеи, касающиеся конструирования нейтронных дифрактометров, обработки экспериментальных данных и т.д. К конкретным методическим тенденциям развития дифракции нейтронов, в первую очередь, можно отнести увеличение скорости накопления дифракционных данных, увеличение диапазона наблюдаемых межплоскостных расстояний, уменьшение объема образца. Лучшие светосила и разрешающая способность порошковых дифрактометров позволяют анализировать структуры все большей сложности, а именно, в уточнение могут включаться до 50 свободных структурных параметров. Совершенно новые перспективы открылись после развития метода одновременного анализа когерентного (брэгговского) и диффузного рассеяния (PDF метод). Бурно развиваются способы анализа микроструктуры поликристаллических материалов. В экспериментах с высокими давлениями и при изучении внутренних напряжений стало возможным уменьшение объема образца до  $1 \text{ мм}^3$ , а в некоторых рекордных случаях (в камерах с алмазными наковальнями) до  $0.01 \text{ мм}^3$ . Если в 1960 - 1980-х годах основным правилом нейтронографии было “Нейтронный эксперимент не следует проводить, если есть альтернативный метод”, то все идет к тому, что его нынешняя версия может звучать как “Нейтроны могут быть использованы для решения любой задачи!”.

В настоящее время очевидно, что основная проблема нейтронографии связана с источниками нейтронов. Сейчас строительство новых мощных ядерных реакторов фактически прекратилось. За последние 15 лет в эксплуатацию введены только два высокопоточных реактора: в Германии (Мюнхен, 2004) и Китае

(Пекин, 2011), ожидается запуск реактора ПИК в России (Гатчина). В то же время продолжают закрываться реакторы, отслужившие свой срок. За те же 15 лет только в Европе закрылись несколько — в Германии, Швеции, Дании и принято решение о выводе из эксплуатации еще двух успешно работающих реакторов ОРПНН (Франция) и ВЕР II (Германия). Создание новых импульсных источников идет медленно, так как они сложны в эксплуатации и их стоимость слишком велика, но, тем не менее, именно с их развитием связывается будущее нейтронографии. Скорее всего, эта тенденция продолжится, и в результате нейтронные исследования конденсированных сред сосредоточатся в сравнительно небольшом числе мощных международных центров с примерно равным представительством стационарных и импульсных источников нейтронов. Еще одной проблемой является то, что все существующие типы исследовательских источников достигли технологического предела по основному параметру — плотности потока нейтронов. Более подробно о ситуации с исследовательскими источниками нейтронов и, в частности, о европейской стратегии их развития можно прочитать в [9-1].

Ситуация в России отражает общемировую. Из действующих нейтронных источников только один — импульсный реактор в Дубне — можно признать вполне современным и способным работать еще, по крайней мере, до 2035 г. За время стационарной работы ИБР-2 с 1984 г. на нем был создан комплекс современных нейтронных спектрометров, включая несколько специализированных дифрактометров, многие из них (фурье-дифрактометр высокого разрешения, дифрактометр для исследований при высоких давлениях, дифрактометр для экспериментов в реальном времени, текстурный дифрактометр, спектрометр малоуглового рассеяния, рефлектометр с поляризованными нейтронами) обладают характеристиками на уровне лучших мировых.

В результате модернизации ИБР-2, проведенной в 2006-2012 годах, был создан фактически новый реактор с большим (в  $\approx 1.5$  раза) потоком тепловых нейтронов, с увеличенным (в 2.5 раза) ресурсом работы подвижного отражателя и новым комплексом теплых и холодных замедлителей. Эти факторы позволят новому реактору ИБР-

2 оставаться до 2035 года среди лидирующих нейтронных источников в мире.

Специалисты по рассеянию нейтронов и потенциальные пользователи с нетерпением ожидают ввода в строй стационарного источника реактора ПИК в Гатчине и импульсного spallation-источника ESS в Лунде (Швеция). Проектирование исследовательского реактора ПИК в “ПИЯФ” (Гатчина) было проведено еще в 1970-х годах, а его ввод в эксплуатацию предполагался в 1980-е годы. Однако несколько непредвиденных обстоятельств (включая чернобыльскую катастрофу 1986 года) сильно отодвинули во времени процесс его строительства. Несмотря на это, по своей конструкции, физическим и техническим характеристикам реактора ПИК остается одним из лучших среди действующих стационарных источников, поскольку его мощность (100 МВт) и соответствующий ей поток тепловых нейтронов будут рекордными. Подробное описание конструкции собственно реактора, а также предполагаемых на нем экспериментальных установок, которых может быть около сорока, содержится в сборнике [9-2].

Создание источника ESS обсуждалось с начала 1990-х годов. Его концепция несколько раз изменялась, в окончательном варианте она предполагает создание сверхпроводящего линейного ускорителя протонов с конечной энергией 2.5 ГэВ, током в пучке 50 мА, длительностью импульса 2.86 мс и частотой повторения импульсов 16.7 Гц. Радикальным отличием ESS от действующих мощных spallation-источников является длительность импульса, которая в ~100 раз больше, чем на SNS (США) и JSNS (Япония). Необходимость этого связана с желанием получить полный поток нейтронов на ESS не меньше, чем на лучшем действующем стационарном реакторе HFR (Гренобль), а именно на уровне  $1.5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>/с. Столь большого потока невозможно достичь, если spallation-источник базируется на протонном кольцевом ускорителе-группирователе, который и обеспечивает короткий (~1 мкс) импульс протонов на мишени. Линейный ускоритель протонов может обеспечить необходимую величину тока, но платой за это является длинный импульс.

Естественно, что спектрометрические эксперименты с использованием метода времени пролета на источнике со столь

длинным импульсом потребуют применения быстрых прерывателей для его сокращения. Анализ эффективности работы спектрометров на ESS и их сравнение [9-3] со спектрометрами на стационарном реакторе HFR и на spallation-источнике с коротким импульсом показало, что ESS будет эффективнее HFR, по крайней мере, в несколько раз для большинства типов экспериментов.

В простейшем варианте стационарный и импульсный источники сравниваются по полному потоку от реактора,  $\Phi_{0s}$ , и импульсному потоку  $\Phi_p = \Phi_{0p} \cdot (T/\Delta t_s)$ , где  $\Phi_{0p}$  – полный поток нейтронов от импульсного источника,  $T$  – период повторения его импульсов,  $\Delta t_s$  – ширина (средняя) импульса медленных нейтронов. По этому критерию ESS будет эффективнее HFR в  $\sim 20$  раз, но понятно, однако, что к этому сравнению следует относиться с осторожностью, т.к. в большинстве спектрометров далеко не весь период  $T$  используется для регистрации “полезных” нейтронов, а разрешение спектрометра может быть довольно сложным образом связано с шириной импульса.

Сравнение между собой импульсных источников не является столь прямым, поскольку они характеризуются сразу несколькими параметрами, важными для организации эксперимента по рассеянию. В их число в обязательном порядке входят средний по времени поток нейтронов,  $\Phi_0$ , период повторения импульсов,  $T_0$ , и ширина импульса нейтронов,  $\Delta t_s$ . В первом приближении для сравнения эффективности спектрометров упругого рассеяния, например, на ИБР-2 и ESS следует учесть полный средний по времени поток тепловых нейтронов и различие в ширине импульса. Предполагая, что ширина импульса на ИБР-2 ( $\Delta t_{\text{ИБР-2}} = 350$  мкс) является оптимальной для этого типа спектрометров, и, сокращая импульс на ESS ( $\Delta t_{\text{ESS}} = 2860$  мкс) до этой величины, получаем:

$$K = (\Phi_{\text{ESS}}/\Phi_{\text{ИБР-2}}) \cdot (\Delta t_{\text{ИБР-2}}/\Delta t_{\text{ESS}}) = (1.5 \cdot 10^{15}/5 \cdot 10^{12}) \cdot (350/2860) \approx 37. \quad (9-1)$$

Т.е. при одинаковой степени монохроматизации пучка, за счет большего полного потока нейтронов одностипные спектрометры упругого рассеяния на ESS будут в  $\sim 37$  раз более эффективными, чем на ИБР-2. Столь большое различие вызвало необходимость рассмотрения для создания в ОИЯИ вместо ИБР-2 принципиально

новых вариантов источника. Один из наиболее перспективных вариантов рассмотрен в работе [9-4], где предложена концепция импульсного источника на основе ускорителя протонов и каскадной размножающей мишени. В ней показано, что на подкритическом двухкаскадном бустере (ДКБ) с внутренней нептуниевой и внешней урановой зонами и линейным ускорителем протонов на энергию 600 МэВ и мощностью пучка  $\sim 0.30$  МВт можно достичь плотности потока тепловых нейтронов на поверхности водяного замедлителя, сравнимой с плотностью потока на ESS. Причем ширина импульса на ДКБ может быть примерно такой же, как на ИБР-2, т.е. около 350 мкс. В этой же работе проведен новый расчет полного потока нейтронов от ESS и показано, что его оценки, приведенные в ранних работах, могут быть завышенными в несколько раз. А именно, реальные величины потоков на ДКБ и ESS составят  $3 \cdot 10^{14}$  и  $4 \cdot 10^{14}$  н/см<sup>2</sup>/с, соответственно. Подставляя в (9-1) эти цифры, получаем, что однотипные спектрометры упругого рассеяния на ДКБ будут в  $\sim 6$  раз более эффективными, чем на ESS.

Ввод в действие источников ПИК и ESS, работающий до 2035 года реактор ИБР-2, с последующей его потенциальной заменой на ДКБ создают в России все необходимые предпосылки для дальнейшего успешного использования рассеяния нейтронов в физике конденсированных сред, биологии, химии, материаловедении.

## Литература к Главе 9

1. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров “Дифракция нейтронов на импульсных источниках” УФН, **186** (2016) 293-320.
2. Реакторный комплекс ПИК в 4-томах, В.Л. Аксенов, М.В. Ковальчук (ред.), ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт», 2014.
3. F. Mezei “The Raison d’Être of Long Pulse Spallation Sources” J. Neutron Research, **6** (1997) 3-32.
4. В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, Ю.Н. Пепельшев, А.Д. Рогов “Высокопоточный источник нейтронов на основе каскадного бустера” Препринт ОИЯИ, P13-2016-49, Дубна, 2016. “Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика атомных реакторов” (2017).

## Приложение

### Некоторые моменты развития структурной нейтронографии в ЛНФ ОИЯИ

**1. Начальный период исследований на реакторах ИБР и ИБР-30.** Первый в мире импульсный быстрый реактор (ИБР) периодического действия начал работать в Дубне, в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, летом 1960 года. Известно, что когда ИБР задумывался, предполагалось, что он будет использоваться для работ по ядерной физике. Но уже на этапе создания реактора начали обсуждаться исследования конденсированных сред, в том числе на совещании ученых из стран-участниц ОИЯИ осенью 1958 года в Дубне. Можно предположить, что основной темой обсуждений были исследования динамики атомов в кристаллах и жидкостях, поскольку в те годы считалось, что именно в этом научном направлении особенно ярко проявляются уникальные возможности рассеяния нейтронов. И, действительно, первой экспериментальной работой, выполненной на ИБР, стало исследование неупругого рассеяния нейтронов в графите [П-1]. Руководство ЛНФ в лице директора И.М.Франка и его заместителя по научной работе Ф.Л.Шапиро (**рис. П-1**) всячески поддерживали это направление и участвовали (особенно Ф.Л.Шапиро) в некоторых работах.

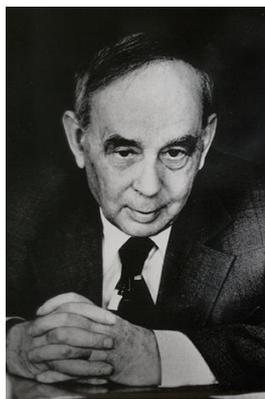


Рис. П-1. Слева: директор ЛНФ с 1957 по 1988 гг. И.М.Франк (1908-1990), лауреат Нобелевской премии 1958 года за “открытие и интерпретацию эффекта Вавилова-Черенкова”. Справа: зам. директора ЛНФ с 1959 по 1973 гг. Ф.Л.Шапиро (1915-1973).

Идея использования TOF-метода для исследования кристаллических структур в то время уже была известна. Именно как

идея, она была высказана П. Эгельстафом в докладе на Всемирном конгрессе кристаллографов в 1954 г. и затем повторена им в 1961 году в докладе на симпозиуме в Сакле [П-2], в котором он подробно обсудил конкретную схему ТОФ-дифрактометра. На этом симпозиуме присутствовал польский физик Б.Бурас (рис. П-2), который уже в следующем году предпринял попытку практически реализовать высказанные Эгельстафом идеи. Теоретическое обоснование дифракции с использованием метода времени пролета было выполнено в статье Р.Д.Лауда [П-3], в том числе были получены формулы для интенсивности дифракционных пиков.

Самые первые эксперименты Б. Бурасом с сотрудниками были проведены на 2 МВт стационарном реакторе EWA в ядерном центре Польши (Сверк, недалеко от Варшавы). Импульсный пучок нейтронов (с шириной импульса  $\sim 80$  мкс) создавался прерывателем, полная пролетная база прерыватель-образец-детектор составляла около 5 м. Поток нейтронов был невелик, и измерение первых нейтронограмм занимало вплоть до 40 часов при массе образца (металлический Al) около 200 грамм. Результаты этих чисто методических работ были опубликованы в статье [П-4]. Первые реальные эксперименты с использованием метода времени пролета, в которых были получены количественные данные о структуре некоторых поликристаллов и проверены основные соотношения о связи интенсивности дифракционных пиков и их структурных факторов, были проведены в ЛНФ на ИБР в 1963 и 1964 годах интернациональной командой польских и российских физиков [П-5].

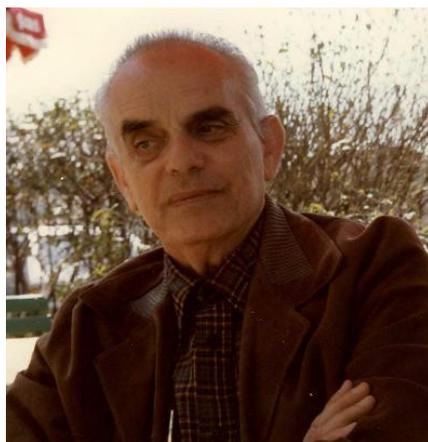


Рис. П-2. Польский физик Бронислав Бурас (Bronislaw Buras, 1915–1994) выполнил первые нейтронные дифракционные эксперименты с использованием метода времени пролета.

Заместитель директора ЛНФ Ф.Л.Шапиро активно участвовал в обсуждениях постановки экспериментов и полученных результатов, но, как и во многих других случаях, отказался стать соавтором первых публикаций, т.к. не считал свой вклад определяющим. Его имя появилось только в докладе обзорного типа на Женевской конференции, опубликованном затем в журнале *Nucleonika* [II-6]. В этом докладе подробно изложены идея метода (есть ссылка на П.Эгелстафа), приведены основные формулы и многочисленные нейтронограммы в основном простых металлов типа Al, Si, Zn, а также сделан подробный анализ достоинств и недостатков метода времени пролета. В заключение в докладе обсуждена проблема изучения релаксационных процессов, вызванных действием импульсных полей.

Из-за слабой мощности источника качество первых спектров было довольно низким, требовались многие часы для набора необходимой статистики, несмотря на большую массу образцов. Тем не менее, уже в середине 1960-х годов были проведены дифракционные эксперименты, позволившие получить новую интересную информацию. Например, в работе [II-7] была определена ориентация магнитных моментов в решетке соединения  $\text{BiFeO}_3$ , а в работе [II-8] были с высокой точностью измерены когерентные длины рассеяния для 4-х изотопов вольфрама.

В 1967 году сотрудником ЛНФ из Польши А.Холасом был предложен и в следующем году реализован метод фокусировки нейтронов по времени (или геометрической фокусировки) [II-9], позволяющий заметно увеличить светосилу ТОФ-дифрактометра без ухудшения разрешающей способности. Независимо и немного ранее этот метод был предложен Дж.Карпентером в ANL (США), но первый сфокусированный ТОФ-дифрактометр был создан в Дубне. В экспериментах с поликристаллами этот метод позволяет в  $\sim 5$  раз увеличить светосилу дифрактометра без заметного ухудшения разрешающей способности и до настоящего времени продолжает широко использоваться.

Идея импульсного воздействия на образец синхронизованного с импульсами источника, подробно изложенная в обзоре [II-6], на ИБР-1 была реализована уже в 1968 году, а именно, впервые в мировой практике была создана импульсная магнитная установка (ИМУ), скомбинированная с ТОФ-дифрактометром, и на ней была выполнена серия экспериментов с монокристаллом гематита,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , при амплитуде поля до 12 Т. Специально для этих экспериментов реактор при мощности 6 кВт работал в режиме “редких импульсов”, а именно, на частоте 0.2 Гц, что было необходимо для восстановления

исходного состояния ИМУ между импульсами. Максимальные значения стационарных магнитных полей, используемых в то время в нейтронных экспериментах, не превышали 4.5 Т. Разрешение по времени, которое может быть достигнуто в таких экспериментах, зависит от коллимации первичного пучка и составляет от 2 до 10 мкс, что соответствует разрешению по амплитуде магнитного поля около 2%. Подробный обзор методических основ нейтронных исследований в импульсных магнитных полях и основных физических результатов, полученных на реакторах ЛНФ, содержится в обзоре В.В.Нитца [П-10].

В 1970 г. в ЛНФ было образовано новое подразделение, получившее название Отдел нейтронных измерений (ОНИ), его начальником был назначен Ю.М.Останевич, который занялся подбором кадров и формированием научной программы. Предполагалось, что в этом отделе должны быть сосредоточены специалисты, занимающиеся изучением конденсированных сред с помощью рассеяния тепловых нейтронов. Им же предстояло сконструировать и построить нейтронные спектрометры на реакторе ИБР-2, строительство которого уже началось. Однако таких физиков в ЛНФ было немного, поэтому основной упор был сделан на специалистов из стран-участниц ОИЯИ и выпускников МГУ и МИФИ с ядерно-физическим или “твердотельным” образованием.

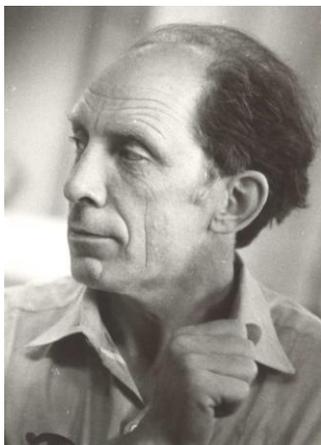


Рис. П-3. Ю.М.Останевич (1936-1992) - создатель и руководитель с 1970 по 1992 гг. отдела в ЛНФ, в котором были сконцентрированы исследования конденсированных сред методами рассеяния нейтронов.

Перечень физических направлений, которые предполагалось развивать на ИБР-2, формировался сравнительно медленно. На этот процесс оказывало влияние несколько факторов. Следовало отобрать

наиболее перспективные направления, уже получившие какое-то развитие в ЛНФ. Необходимо было учесть мировой опыт и выделить те направления, которые можно было бы развивать на ИБР-2. Нужно было не ошибиться в оценке имевшихся ресурсов - как человеческих, так и материальных. Наконец, следовало принять во внимание то, что ИБР-2 должен был стать самым современным нейтронным источником в СССР и, по крайней мере, наиболее универсальные нейтронные методики на нем должны быть обязательно представлены. Одним из наиболее важных моментов был учет импульсности источника, т.е. необходимости использовать метод времени пролета для анализа процесса рассеяния нейтронов. Время показало, что Ю.М.Останевич и молодой коллектив отдела в целом блестяще справились с этой непростой задачей.

В качестве основной научной проблемы, которая должна была решаться на ИБР-2 на дифрактометре для монокристаллов (он получил название ДН-2), руководством Лаборатории в лице И.М.Франка и Ф.Л.Шапиро предлагалась одна из наиболее сложных задач структурного анализа - определение структуры биологических макромолекул. В то время фактически единственным примером успешного применения дифракции нейтронов для анализа структуры макромолекулярного белка миоглобина являлся эксперимент, проведенный на реакторе в BNL (США), в котором изучалась скорость обмена водорода на дейтерий и определялись места в молекуле, доступные для внешнего воздействия. Детальный анализ условий для выполнения такого типа экспериментов на реакторе ИБР-2 позволил сформировалась концепцию ДН-2: холодный замедлитель с температурой от 45 до 150 К, прерыватель-фильтр, зеркальный изогнутый нейтронотвод длиной около 20 м, двухкоординатный ПЧД на поворотной платформе для трехмерного сканирования обратного пространства, автоматизированный гониометр и мощный компьютер для управления экспериментом, набора информации и предварительной обработки данных.

Параллельно с созданием узлов дифрактометра проводились эксперименты, носившие большей частью методический характер: создан и испытан временной кодировщик с переменной (линейной во времени) шириной канала, впервые проведены дифракционные эксперименты с линейным ПЧД, отлажена методика измерения структурных факторов монокристаллов и последующего определения структуры и, наконец, создан и испытан двухкоординатный газовый нейтронный детектор. Из научных результатов, полученных на ИБР-30, следует отметить многочисленные эксперименты по изучению формирования доменов в сегнетоэлектрических кристаллах и влияние

на них внешнего электрического поля (см., напр. [П-11, П-12]), положившие начало разнообразному и эффективному сотрудничеству с лабораторией Л.А.Шувалова из Института кристаллографии.

К 1980 г., когда начался перенос ДН-2 с ИБР-30 на ИБР-2, уже сформировалась интернациональная группа структурных дифракционных исследований, включающая сотрудников из Чехословакии, Румынии, Вьетнама, Северной Кореи. Работы по монтажу ДН-2 на реакторе ИБР-2 были проведены быстро, и к пуску реактора в 1982 г. дифрактометр был сдан в эксплуатацию.

**2. ТОФ-дифрактометры на реакторе ИБР-2.** В первый период эксплуатации ИБР-2 в 1982 - 84 гг., т.е. до начала работы на проектных параметрах при средней мощности 2 МВт и частоте повторения импульсов 5 Гц, на реактор были перенесены, смонтированы и подготовлены к проведению экспериментов дифрактометры: для монокристаллов ДН-2, с импульсным магнитным полем СНИМ и текстурного анализа минералов НСВР. Постепенно число дифракционных установок увеличивалось и к 2015 году в эту группу спектрометров входили: ФДВР - фурье-дифрактометр высокого разрешения для анализа структуры поликристаллических веществ и внутренних напряжений в объемных изделиях, ДН-2 (после модернизации – РТД) - многоцелевой дифрактометр для исследований монокристаллов, длиннопериодных структур и экспериментов в реальном времени, ДН-6 - дифрактометр для работы при высоких давлениях, СКАТ - многодетекторный дифрактометр для исследования текстур с детекторной системой в вертикальной плоскости, ЭПСИЛОН – дифрактометр для изучения напряжений в крупнозернистых минералах, ФСД - фурье-дифрактометр высокого разрешения для измерения внутренних напряжений в объемных изделиях, ДН-12 - дифрактометр для работы с микрообразцами, в том числе при высоких давлениях, ФСД - фурье-дифрактометр высокого разрешения для измерения внутренних напряжений в объемных изделиях.

В 1983 г. на ДН-2 были проведены первые эксперименты с биообъектами: монокристаллом глобулярного белка миоглобина и мультислойми липидных мембран, нанесенных на стеклянные подложки, что и было стартом предполагавшейся ранее обширной биологической программы. В этих экспериментах была подтверждена принципиальная возможность исследования структуры биологических объектов на ИБР-2. Было выяснено, однако, что доступные в то время размеры монокристаллов белков слишком малы для полноценного структурного эксперимента и, наоборот, мультислойные структуры

могут изучаться весьма эффективно [П-13]. Впоследствии именно липидные мультислой, везикулы, липосомы и т.д. стали на ИБР-2 основными биологическими объектами для изучения с помощью как дифракции, так и малоуглового рассеяния нейтронов. Следует признать, тем не менее, что биологическая тематика не стала главной на ДН-2. В процессе освоения дифрактометра возникло несколько новых направлений, которые оказались более адекватными возможностям ДН-2, и по которым сразу удалось получить интересные результаты. Так, с 1985 г. на ДН-2 начались систематические эксперименты по изучению необратимых переходных процессов в конденсированных средах методом нейтронографии в реальном времени, т.е. с почти непрерывным слежением за происходящими в среде структурными изменениями. ДН-2 предоставил возможности для анализа необратимых процессов в кристаллах с временным разрешением около 1 мин [П-14, П-15], а отдельные эксперименты были выполнены с разрешением 20 с и даже 2 с [П-16].



Рис. П-4. Инициатор исследований в реальном времени на реакторе ИБР-2, сотрудница группы дифракции Г.М.Миронова обсуждает результаты экспериментов с Х.Фуссом (Германия) (слева) и Г.Бауэром (Швейцария) (справа).

Основными достоинствами дифрактометра ДН-2 были его очень высокая светосила и широкий диапазон межплоскостных расстояний. Однако его разрешающая способность (третий важнейший для дифракционных исследований параметр) составляла в лучшем случае около 1%. Это было явно недостаточно для решения физических задач, появившихся к концу 80-х годов, и прежде всего для структурных исследований высокотемпературных сверхпроводников. Поэтому в 1987 г. было принято принципиальное решение о создании

на ИБР-2 фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР или HRFD в английской транскрипции), предназначенного для прецизионных структурных исследований поликристаллических материалов.

История развития фурье-дифрактометрии в ЛНФ началась в конце 1985 г. с письма директора реакторной лаборатории в Эспоо (Финляндия) П.Хиисмяки, в котором он предлагал рассмотреть вопрос о создании фурье-дифрактометра на ИБР-2. Предварительные переговоры были организованы в Гатчине в ПИЯФ в декабре 1985 г. и план действий по созданию дифрактометра был намечен. Однако оценка стоимости проекта показала, что деньги нужны немалые (около  $10^6$  \$), взять их было неоткуда, и поэтому больше года сформированное предложение лежало без движения. Но в середине 1987 г. была организована государственная ВТСП-программа в комиссию которой был направлен проект с условным названием “СФИНКС” (советско-финский корреляционный спектрометр). С российской стороны в нем участвовали ЛНФ, ПИЯФ, ИК РАН (Москва), ИФТТ (Черноголовка) и Химфак МГУ. Проект был утвержден 31 декабря 1987 г. и получил почти рекордное финансирование (5,800 тыс. руб. включая 1,400 тыс. руб. валюты 1-й категории на 1988 – 90 гг.) на создание двух дифрактометров в ПИЯФ и ЛНФ. Реально удалось получить около 1/3 от необходимой суммы и только в середине 1991 г. после того как ОИЯИ выделило дополнительно 520 К\$ удалось заключить контракт с VTT (Финляндия) на изготовление фурье-прерывателя, широкоформатного детектора и корреляционной электроники. Работа на ИБР-2 по формированию пучка нейтронов, созданию защиты и т.д. к этому времени была уже почти завершена, поэтому уже 11 июня 1992 г. первый дифракционный спектр высокого (с  $\Delta d/d \approx 0.0013$ ) разрешения на ФДВР был получен [П-17].

За прошедшие годы на ФДВР выполнены многочисленные эксперименты, результаты многих из которых носили принципиальный характер. К ним можно отнести цикл работ по ртутным ВТСП, совместных дифракционных и  $\mu$ SR-исследований атомной и магнитной структуры монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ , подробный анализ явления мезоскопического фазового расслоения в  $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , цикл работ по микроструктурным эффектам в оксидах и по интерметаллидам на основе железа. Успешная реализация метода фурье-дифрактометрии на реакторе ИБР-2 стимулировала создание еще одного фурье-дифрактометра, предназначенного для изучения внутренних механических напряжений в объемных материалах (ФСД, Фурье-стресс-

дифрактометр). Накопленный опыт использования этого метода на ИБР-2 подробно обсуждается в обзоре [П-18].



Рис. П-5. Во время пуско-наладочных работ на ФДВР в июне 1992 года: А.Тиитта и П.Хиисмяки (оба Финляндия) и А.М.Балагуров у головной части ФДВР (на переднем плане виден фурье-прерыватель); директор ЛНФ В.Л.Аксенов, А.И.Островной и А.М.Балагуров возле электроники накопления данных и управления экспериментом.

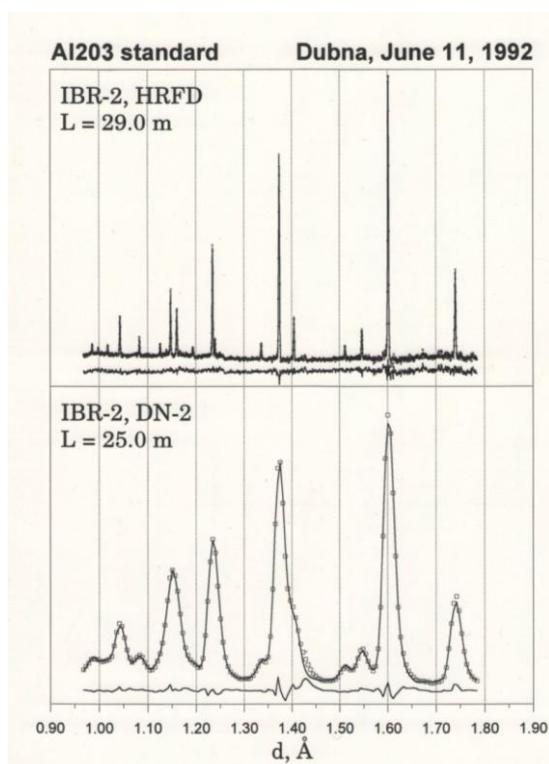


Рис. П-6. Сравнение одного из первых дифракционных спектров, измеренных на ФДВР с разрешением  $\Delta d/d \approx 0.001$  (вверху) со спектром, полученном на ДН-2 с разрешением  $\Delta d/d \approx 0.01$  (внизу).

Все созданные на ИБР-2 дифрактометры работают стабильно, пользуются большим спросом у российских и зарубежных ученых. Число заявок на эксперименты, как правило, заметно превосходит реальные возможности по времени. Можно уверенно утверждать, что по количеству, параметрам и разнообразию возможностей своих дифрактометров ЛНФ входит в число лучших нейтронных лабораторий мира.

**3. Государственная премия Российской Федерации.** В 1998 г. было решено выдвинуть на соискание Государственной премии России не “комплекс спектрометров на реакторе ИБР-2” как это обсуждалось еще в начале 90-х годов, а более узкую и конкретную тему “развитие структурной нейтронографии по времени пролета”, включающую только дифракцию и малоугловое рассеяние нейтронов. В авторский коллектив (число возможных соавторов не должно было превышать 8 человек) вошли четыре представителя ЛНФ (В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров, В.В.Нитц, Ю.М.Останевич) и по два представителя Курчатовского института (В.П.Глазков, В.А.Соменков) и ПИЯФ, Гатчина (В.А.Кудряшев, В.А.Трунов). Государственная премия Российской Федерации за цикл работ “Разработка и реализация новых методов структурной нейтронографии по времени пролета с использованием импульсных и стационарных реакторов” была присуждена этому коллективу в 2000 году.

В Аннотации к циклу работ говорится:

“Выдвигаемый цикл работ представляет новое научное направление, родившееся после создания стационарных исследовательских реакторов на стыке нейтронной физики и физики конденсированных сред и развивающееся быстрыми темпами на высокопоточных импульсных источниках нейтронов. Авторами цикла проведены первые приоритетные эксперименты, показавшие, каким образом можно эффективно использовать технику времени пролета для анализа строения вещества, построены установки высокого класса, развиты новые эффективные методы исследования (например, корреляционная Фурье-дифрактометрия), позволившие достигнуть разрешающей способности, превышающей достигнутую на стационарных аппаратах, реализованы методы исследования вещества в экстремальных условиях (высокие магнитные поля, высокие давления), наиболее эффективно использующие преимущества импульсных источников: импульсный характер излучения и более низкий уровень фона. С помощью развитых методов и созданных устройств авторами проведен широкий круг физических исследований и получен ряд важных результатов,

способствовавших возникновению новых научных направлений в исследовании фундаментальных проблем строения вещества и рождению новых технологий. Методы, устройства и результаты, представленные в работах цикла, широко используются в отечественных и зарубежных лабораториях”

Основными темами, работы по которым были включены в материалы, поданные на соискание премии, стали развитие принципов нейтронной дифрактометрии по времени пролета, реализация нейтронной фурье-дифрактометрии и метода малоуглового рассеяния нейтронов на импульсном источнике нейтронов, развитие нейтронных методов исследования вещества во внешних импульсных магнитных полях и при высоких давлениях, структурные исследования моно- и поликристаллов на дифрактометрах по времени пролета.

Присуждение Государственной премии России за развитие структурной нейтронографии по времени пролета явилось адекватной оценкой работ, проведенных за почти 40-летний период сотрудниками ЛНФ ОИЯИ и их коллегами из ПИЯФ (Гатчина) и Курчатовского института (Москва).