

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ**ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Структура кристаллических веществ в основном определяет их физические свойства. Поэтому понятна огромная важность методов, позволяющих исследовать атомно-молекулярное строение кристаллов. Среди таких методов основную роль играет рентгено-структурный анализ, т. е. применение к структурным исследованиям дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Этот метод позволяет изучать как отдельные кристаллы, так и поликристаллические или порошкообразные образцы. Аппаратура и техника рентгенографии находятся сейчас на высоком уровне, но, несмотря на это, существует ряд принципиальных вопросов, неразрешимых (или разрешимых с исключительной трудностью) рентгеновскими методами. Не помогла в этом отношении и осуществлённая в 1926 г. электронография. Естественно, что после открытия нейтронов возникло предположение о возможности применения дифракции этих частиц к изучению структуры кристаллических веществ, с целью выяснения вопросов, неразрешаемых, в большинстве случаев, рентгенографией. Прделанные к настоящему времени эксперименты подтвердили это предположение.

В настоящей статье описаны работы по нейтронографии — так можно кратко назвать применение дифракции нейтронов к исследованию строения кристаллических веществ. В соответствующих разделах разобраны недостатки рентгенографии и обоснованы большие возможности нейтроно-структурного анализа.

Так как нейтрон не заряжен, на него не действует ни электрическое, ни магнитное поле, он не обладает ионизирующей способностью.

Эти факты лишают нас возможности пользоваться обычными источниками и ускорителями и заставляют вносить в регистрирующие приборы ряд изменений, чтобы сделать их пригодными для работы с нейтронами.

1. АППАРАТУРА ДЛЯ НЕЙТРОНО-СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Источником нейтронов являются ядра, участвующие в ядерных реакциях. Наиболее употребляемой является реакция: $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}$. Вместо бериллия можно взять В, Mg, P, Al и др., но эффективность этих реакций гораздо меньше. Бериллиевый источник представляет собой запаянную ампулу, наполненную эманацией Ra и Be. Другим источником нейтронов является циклотрон, в котором производится бомбардировка дейтронов дейтеронами. Происходит следующая реакция: $\text{H}^2(d, n)\text{He}^3$. В общем подобных реакций, которые могут использоваться в качестве источников

нейтронов, довольно много, но, к сожалению, они ничтожно малой интенсивности. Поэтому до открытия более мощных источников количественно определить дифракцию нейтронов на кристаллах не удавалось.

Наиболее мощным источником нейтронов являются котлы для цепных ядерных реакций. Эти источники позволили количественно исследовать эффекты дифракции нейтронов. В результате того, что нейтроны в котле находятся в термическом равновесии с веществом замедлителя, они имеют почти максвелловское распределение по скоростям. Поэтому может потребоваться монохроматизация нейтронного пучка. Монохроматизация может осуществляться двумя способами: механическим селектором скоростей и кристаллом-монокроматором. Механические селекторы пропускают нейтроны определённой скорости, поглощая все остальные. Способ кристаллического монокроматора использует волновые свойства нейтронов. Как известно, кристаллы состоят из правильно расположенных атомов. Вульф (в Москве) и Брегг (в Англии) рассматривали

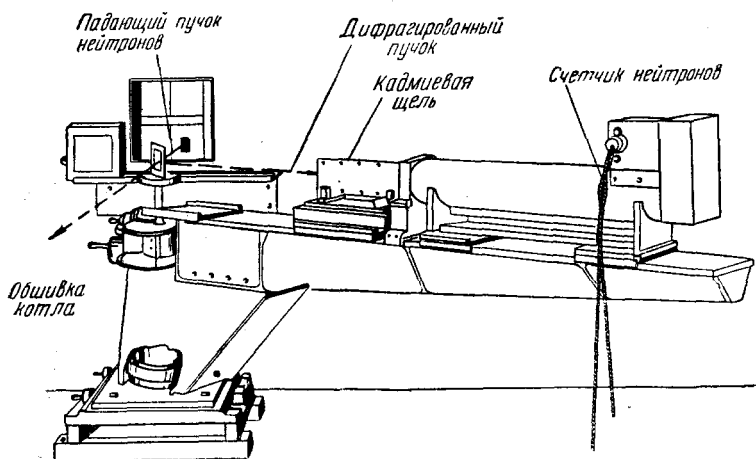


Рис. 1. Спектрограф для нейтронно-структурного анализа.

рассеяние рентгеновских лучей (а в данном случае нейтронные пучки определённой длины волны тоже подчиняются этим законам) как отражение от атомных плоскостей, т. е. плоскостей, проходящих через атомы кристалла. Отсюда получается закон отражения: $n\lambda = 2d \sin \theta$, где λ — длина волны падающего излучения, d — межплоскостное расстояние, θ — угол между падающим пучком и атомной плоскостью и n — порядок отражения. Из этого видно, что если на кристалл направить белое излучение, то от кристалла в определённом направлении отразится излучение с длиной волны, которая удовлетворяет уравнению Вульфа-Брегга. В этом суть кристаллического монокроматора, который наиболее часто применяется в нейтронографии с использованием котла как источника.

Распределение нейтронов из котла по скоростям таково, что, применяя различные монокроматоры, можно получать нейтроны с длиной волны от 5 до 1,02 Å при достаточной интенсивности.

Для регистрации отдельных нейтронов употребляются обыкновенные счётчики Гейгера-Мюллера, наполненные BF_3 . В некоторых случаях применяется другой метод регистрации — метод фотографирования пучков нейтронов. Нейтроны непосредственно на фотоэмульсию не действуют,

поэтому приходится использовать ядерные реакции. Практически это осуществляется введением в фотоэмульсию солей бора. Образующиеся в результате реакции $B^{10}(n, \alpha) Li^7$ α -частицы вызывают почернение плёнки. Можно применить другой метод, основанный на реакции (n, β) : перед обыкновенной фотоплёнкой ставится тонкий листок индия. Продукты реакции — β -частицы — вызывают почернение фотоплёнки.

Спектрографы для нейтроно-структурного анализа в основном подобны применяемым с рентгеновскими лучами. Типичный спектрограф изображён на рис. 1. Нейтроны через канал в бетонной обшивке котла

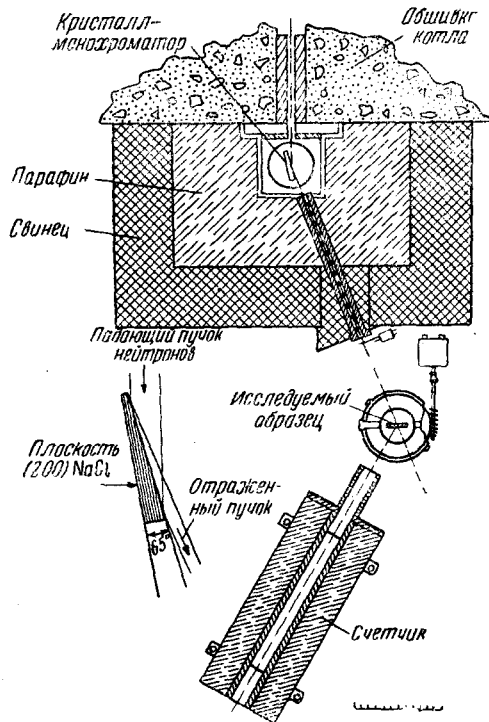


Рис. 2. Установка для монохроматизации нейтронов.

падают на кристалл. Вокруг оси, проходящей через кристалл, вращается массивная станина, на которой укреплён счётчик нейтронов. Счётчик измеряет число нейтронов, рассеянных кристаллом под определённым углом. Ввиду того, что обшивка котла не совсем непроницаема для нейтронов, счётчик необходимо защищать от боковой радиации. Поэтому счётчик окружён слоем парафина для замедления быстрых нейтронов и слоем B_4C , поглощающим эти нейтроны. Это делает счётчик очень громоздким и требует громоздких спектрографов.

В том случае, когда для анализа требуется монохроматический пучок нейтронов, излучение из котла предварительно направляется на кристалл, который по условию Вульфа-Брегга отражает нейтроны одной определённой энергии. Эта аппаратура изображена на рис. 2. Для предо-

хранения от рассеянных монохроматором нейтронов и от прямого пучка монохроматизирующий кристалл помещается в парафиновую оболочку и оболочку из B_4C , свинца и кадмия. В них проделаны лишь отверстия для падающего и отражённого пучка. Далее устанавливается спектрограф, подобный описанному.

Для изучения резонансного поглощения был сооружён и использовался спектрограф с изогнутым кристаллом.

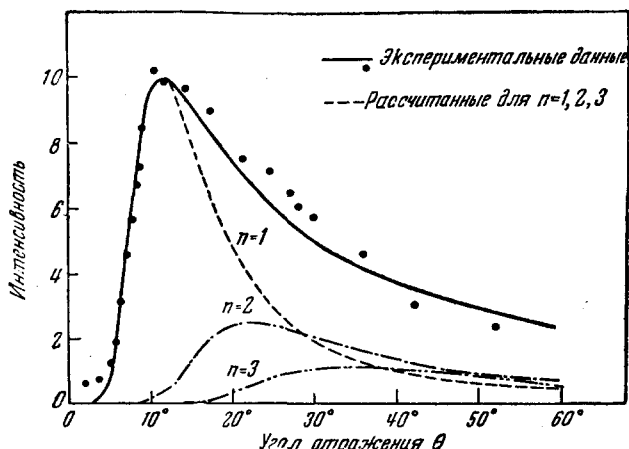


Рис. 3. Спектр нейтронов, излучаемых [котлом, по скоростям.

С помощью такой аппаратуры был получен спектр нейтронов из котла по скоростям (рис. 3). Максвелловская кривая, рассчитанная для $T = 548^\circ K$, несколько искажена в результате возникновения отражений высших порядков от кристалла (с $n = 2$ и $n = 3$).

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

Настоящий обзор не преследует цели полного изложения теории рассеяния и дифракции нейтронов. Разбираются только вопросы, имеющие прямое отношение к структурному анализу.

Хотя рассеяние тепловых нейтронов и рентгеновских лучей во многих отношениях аналогичны, однако имеются некоторые существенные различия. Для рентгеновских лучей роль рассеивателей выполняют связанные электроны. Рассеивающая способность атома может быть точно рассчитана путём суммирования амплитуд рассеяния всех электронов атома, принимая во внимание их взаимное положение. Это даёт атомный фактор рассеяния, который определяется величиной относительного рассеяния всего атома к рассеянию отдельного связанного электрона. Атомные факторы для рентгеновских лучей могут быть определены экспериментально и вычислены теоретически.

Для нейтронов рассеяние почти всецело ядерное, и то малое, что известно о строении ядер и ядерных силах, не позволяет нам пока теоретически рассчитывать рассеяния. За исключением этого фундаментально различного механизма рассеяния существует ещё несколько других существенных различий между нейтронной и рентгеновской дифракцией, которые будут рассмотрены в связи с экспериментальными данными.

Теория рассеяния

Теория рассеяния нейтронов даёт соотношение между амплитудой рассеяния (или поперечным сечением рассеяния) и потенциалом ядерных сил. Для нахождения этого соотношения необходимо решить волновое уравнение, которое для случая взаимодействия нейтрона с ядром таково:

$\Delta\psi + k'^2\psi = 0$, где $k' = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$ — волновое число внутри ядра, потенциальная функция которого $V(r)$. Падающая волна, соответствующая падающему пучку нейтронов, будет представлена тем же выражением, но с $V=0$, и $k=k' = \frac{2\pi}{\lambda}$, где $\lambda = \frac{h}{mv}$ — длина волны падающих нейтронов согласно волновой теории частиц де-Бройля, h — постоянная Планка, m — масса и v — скорость нейтрона.

В результате того, что рассеяние тепловых нейтронов сферически симметричное, решение волнового уравнения надо искать в виде суммы плоской и сферической волн:

$$\psi = e^{ik'z} + f \frac{e^{ik'r}}{r}.$$

f — амплитуда рассеянной волны, которая является функцией рассеивающих ядер и падающих нейтронов. Она в конечном счёте и определяет рассеяние. Можно показать, что f зависит от сдвига фаз между падающей и рассеянной волной η_0 и что этот сдвиг фаз зависит от ядерного потенциала $V(r)$. В результате решения волнового уравнения можно получить эту зависимость:

$$f = \frac{(e^{2i\eta_0} - 1)}{2ik}. \quad (1)$$

Так как сдвиг фаз очень мал (исключая близость от резонансного уровня), можно это строгое выражение разложить в ряд, пренебрегая членами η_0^2 и выше. Тогда $|f| = \frac{\eta_0}{k}$. Так как поперечное сечение рассеяния связано с амплитудой рассеяния соотношением $\sigma = 4\pi |f|^2$, то $\sigma = 4\pi \left(\frac{\eta_0}{k}\right)^2$.

Зависимость η_0 от $V(r)$ легко понять из следующей геометрической картины, которая показывает трансформацию падающей волны в потенциальной яме ядра (рис. 4). Внутренняя волна должна быть гладко присоединена к внешней волнам с одинаковым значением и наклоном на краях, что может быть сделано лишь тогда, когда длина волны внутри яма мала по сравнению с её значением вне ядра. На рис. 4 пунктирными линиями показана невозмущённая волна, а сплошной линией — результирующая волна, которая гладко соединяется с внутренней. Кривая А

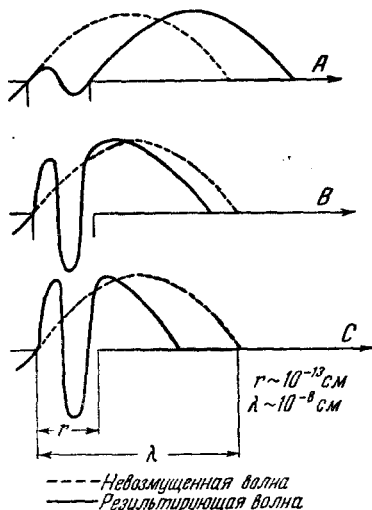


Рис. 4. Трансформация нейтронной волны в потенциальной яме ядра.

показывает случай отрицательного сдвига фазы, а кривая B — положительного. У резонансного уровня сдвиг фаз принимает значение $\frac{\pi}{2}$ и амплитуда волны внутри ямы получается равной амплитуде волны вне ядра, что видно из кривой C .

Из рассмотрения рис. 4 видно, что отрицательные сдвиги фаз более вероятны, нежели положительные, которые наблюдаются лишь вблизи резонансных уровней. При этом положительный сдвиг фаз более вероятен у лёгких элементов с малым порядковым номером, ибо ширина резонансных уровней тем больше, чем меньше Z .

Сдвиги фаз могут быть определены из различных экспериментов, которые дальше будут разобраны. Они могут быть также определены из

теории: $\tau_0 = -c \int_0^{\infty} V(r) r^2 dr$. Таким образом ядерный потенциал непосред-

ственно в решение волнового уравнения не входит, но действует на сдвиг фаз τ_0 , входящий в решение. В ядерной физике это уравнение используют для определения $V(r)$ по найденным из эксперимента τ_0 .

Надо отметить, что амплитуда рассеяния имеет знак, противоположный знаку сдвига фазы: если τ_0 положительно, то f отрицательна и наоборот. Это непосредственно видно из уравнения (1).

Влияние связи ядер, изотопов и ориентировки спинов на рассеяние

Поперечное сечение рассеяния для данного ядра зависит от того, находится ли ядро в свободном или связанном состоянии. Поперечное сечение для неподвижного ядра, по сравнению со свободным ядром, будет больше на квадрат отношения массы нейтрона к приведённой массе ядра и нейтрона, т. е. на $\left(\frac{1}{\mu}\right)^2 = \left(\frac{A+1}{A}\right)^2$, где A — массовое число рассеивающего ядра. Численное значение этого выражения практически лежит в пределах от 4 до 1. Когерентное рассеяние кристаллами соответствует рассеянию неподвижными ядрами.

В случае нейтронов роль различных изотопов одного элемента в качестве рассеивателей не одинакова. Это очень важный факт, ибо он позволяет нам методами нейтронной дифракции определять не только анализируемые элементы, но и отдельные их изотопы, что недоступно рентгеновским и электронографическим методам.

Поперечное сечение изотопного рассеяния связанными ядрами в случае диффузного рассеяния определяется формулой: $\sigma_{\text{диф}} = 4\pi \sum (p_i f_i^2)$, где f_i — амплитуда рассеяния связанного ядра отдельного изотопа, p_i — содержание его в образце. В случае распределения изотопа в образце может иметь место когерентное рассеяние, и тогда амплитуды рассеяния каждого изотопа должны быть объединены алгебраически в общую амплитуду, прежде чем быть возведёнными в квадрат: $\sigma_{\text{ког}} = 4\pi (\sum p_i f_i)^2$.

Поскольку рассеяние нейтронов зависит от относительной ориентации спинов нейтрона и рассеивающего ядра, будут две амплитуды: для параллельных и антипараллельных спинов, причём здесь также надо считаться с возможностью как когерентного, так и диффузного рассеяния.

Надо, однако, сказать, что изотопный и спиновой эффекты обычно дают диффузное рассеяние. Диффузный же характер носит рассеяние, обусловливаемое тепловым движением, вызывающим смещения атомов из положения равновесия (узлов кристаллической решётки). Полное поперечное сечение рассеяния кристалла — диффузное и когерентное — будет

суммой всех сечений: $\sigma_{\text{кр}} = \sigma_{\text{ког}} + \sigma_{I_d} + \sigma_{S_d} + \sigma_{T_d}$, где σ_{I_d} , σ_{S_d} и σ_{T_d} — поперечные сечения диффузного рассеяния для изотопного, спинного, температурного эффектов.

III. ПРИМЕНЕНИЯ НЕЙТРОНОГРАФИИ

Для нейтронов связь между поперечным сечением рассеяния и порядковым номером элемента не имеет систематического характера. В этом есть отрицательные стороны, но этим же обусловлены и основные преимущества нейтронографии перед рентгеноструктурным анализом. О возможности различения изотопов в многоатомных структурах уже упоминалось. Кроме того, оказывается возможным изучение кристаллических систем, состоящих из нескольких сортов атомов, как значительно различающихся по порядковому номеру (например PbO), так и наоборот, являющихся соседями в системе элементов Менделеева (FeCo). Наконец.

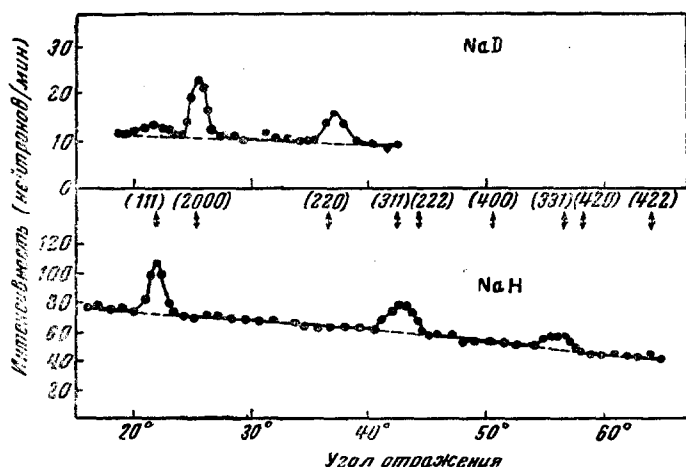


Рис. 5. Нейтронограммы кристаллов NaH и NaD .

вследствие того, что для нейтронов поперечные сечения рассеяния на водороде и дейтерии вполне сравнимы с поперечными сечениями рассеяния для других ядер, оказывается осуществимым нейтронографический анализ водородосодержащих структур. Такой анализ с помощью рентгеновских лучей почти не осуществим из-за исключительно слабого рассеяния последних водородным атомом.

В виде примера можно разобрать изучение структур NaH и NaD , нейтронограммы которых показаны на рис. 5. Из сопоставления интенсивности дифракционных максимумов сразу видно, что H и D участвуют в диффракции и что у H и D амплитуды рассеяния имеют разные знаки, так как те пики, которые сильны у NaH , слабы или совсем пропадают у NaD .

Рентгенографически было установлено, что атомы натрия образуют кубическую гранецентрированную решётку, но положение атомов водорода не могло быть определено. Вследствие этого нельзя было сделать выбор между двумя возможными (из числа известных структур кубического гранецентрированного типа) структурами для NaH : структурой NaCl и структурой ZnS .

Исчерпывающие результаты о структуре NaH и о знаках амплитуды рассеяния можно извлечь из рассмотрения теоретически рассчитанных и экспериментально найденных интенсивностей диффракционных максимумов.

Только положив f_{Na} и f_{H} разных знаков и предположив для NaH структуру NaCl, мы получим хорошее совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных интенсивностей для всех диффракционных максимумов. При всех других предположениях эксперимент будет расходиться с теорией. Отсюда ясно, что NaH имеет структуру NaCl и фазы рассеяния у H и D — разных знаков. Следовательно, фазы рассеяния у Na и D — одного знака. Почти полное исчезновение диффракционных максимумов (200), (220), (222), (400) говорит о том, что амплитуды когерентного рассеяния Na и H приблизительно равны. Итак, для когерентного рассеяния $f_{\text{Na}} = -f_{\text{H}}$.

Таблица I

Диффракционные максимумы hkl	Интенсивности		
	Расчёт для структур		Эксперимент
	ZnS	NaCl	
111	$f_{\text{Na}}^2 + f_{\text{H}}^2$	$(f_{\text{Na}} - f_{\text{H}})^2$	37
200	$(f_{\text{Na}} - f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	< 2
220	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	0
311	$f_{\text{Na}}^2 + f_{\text{H}}^2$	$(f_{\text{Na}} - f_{\text{H}})^2$	25
222	$(f_{\text{Na}} - f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	0
400	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	< 5
331	$f_{\text{Na}}^2 + f_{\text{H}}^2$	$(f_{\text{Na}} - f_{\text{H}})^2$	15
400	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	0

Из этого примера можно сделать ещё два вывода: 1) ко всем известным факторам интенсивности для рентгеновских лучей (за вычетом поляризационного фактора) в случае нейтронного анализа прибавляется ещё один: знак амплитуды рассеяния, который играет значительную роль в диффракционной картине многоатомных кристаллов, 2) из нейтронограммы NaH и NaD можно определить поперечное сечение когерентного рассеяния для H и D. Оказалось, что:

$$\sigma_{\text{ког}}^{\text{H}} = 2,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2,$$

$$\sigma_{\text{ког}}^{\text{D}} = 4,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Полное поперечное сечение рассеяния для них:

$$\sigma^{\text{H}} = 80 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2,$$

$$\sigma^{\text{D}} = 7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2.$$

Так как изотопный эффект исключён, сильное различие в поперечных сечениях для водорода объясняется значительной зависимостью рассеяния нейтронов протонами от спина. Приведённые оценки делают понятным

сильный фон некогерентного рассеяния у NaN , который значительно затрудняет расчёт интенсивности нейтронограмм соединений, содержащих водород. В противоположность этому диффузное рассеяние у дейтерия выражено много слабее. Отсюда следует вывод практического характера, заключающийся в том, что кристаллографическое изучение может быть выполнено гораздо легче с дейтерными препаратами, нежели с водородными, причём их структуры, конечно, идентичны. Такой метод применялся при изучении структуры льда, причём анализу подвергался тяжёлый лёд.

Несомненно, этот приём найдёт широкое применение при изучении структур органических соединений, где водород играет доминирующую роль. Рентгенография в этой области бессильна.

IV. МЕТОД КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Метод кристаллических порошков требует монохроматических нейтронов, поэтому он предусматривает употребление спектрографа с кристаллом-монохроматором, подобным описанному выше. Нейтронограмма получается подсчётом интенсивности нейтронов при различных углах отражения при помощи высокоэффективного счётчика BF_3 . Типичные нейтронограммы, полученные с образцов алмаза и алюминия, представлены на рис. 6. Дифракционные максимумы располагаются на тех местах, которые диктуются структурой кристаллов и длиной волны нейтронного пучка.

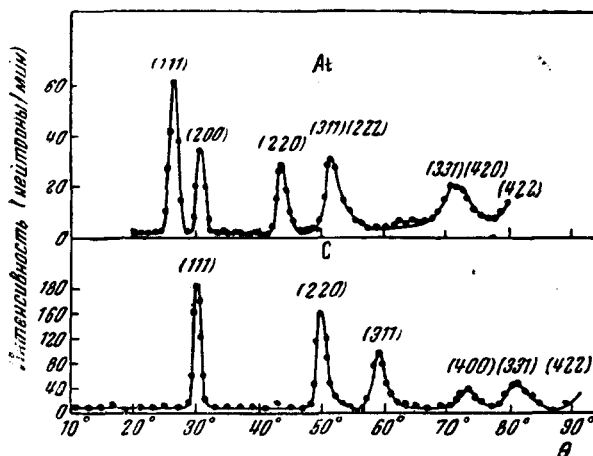


Рис. 6. Нейтронограммы алмаза и алюминия.

В пределах экспериментальных ошибок оказалось, что диффузное рассеяние у алмаза и алюминия отсутствует. Это дало возможность сделать заключение о независимости рассеяния нейтронов от спина у этих элементов (алюминий и алмаз почти моноизотопны). Некоторое увеличение диффузного рассеяния при больших углах отражения объясняется температурным эффектом, причём он больше для алюминия, у которого ниже характеристическая температура.

Интерпретация нейтронограмм может быть произведена при помощи уравнения рентгенографии, опуская лишь поляризационный фактор:

$$\frac{P_{hkl}}{P_0} = \frac{\lambda^3 r}{4\pi l} \cdot \frac{h\rho'}{\rho} \cdot \frac{e^{-\mu h \sec \theta}}{\sin^2 2\theta} j_{hkl} F_{hkl}^2 N^2,$$

где P_{hkl} — полная интенсивность отражения от плоскостей $\{hkl\}$, измеренная счётчиком с шириной щели r и расстоянием от образца l . P_0 — интенсивность падающего пучка, λ — длина волны нейтронов, ρ' — плотность порошка, ρ — плотность сплошного кристалла, $e^{-\mu h}$ — абсорбционный фактор, θ — угол Вульфа-Брегга, j_{hkl} — фактор повторяемости, N — число элементарных ячеек в 1 см^3 кристалла и F_{hkl} — структурный фактор, который для случая дифракции нейтронов связан с амплитудой рассеяния соотношением $F = k \cdot f_T$ (k для разных $\{hkl\}$ разное). Так как в уравнении не учтена температурная поправка, то для получения f_0 надо измеренное значение f_T умножить на температурный фактор $f_0 = f_T e^W$, где W — функция угла и характеристической температуры.

Расчёт нейтронограмм по написанной формуле проводится следующим образом: 1) по всем данным эксперимента определяется F — структурный фактор; 2) зная F , по формуле $F = k f_T$ определяется f_T ; 3) по формуле $f_0 = f_T e^W$ определяется f_0 . Из уравнения $\sigma = 4\pi |f_0|^2$ можно найти $\sigma_{\text{ког}} = \sigma_{\text{кр}}$.

Расчёт нейтронограммы алюминия приведён в таблице II.

Таблица II

hkl	$\frac{P_{hkl}}{\text{нейтронов/мин.}}$	$f_T (10^{-12} \text{ см})$	$f_0 (10^{-12} \text{ см})$	$\sigma_{\text{кр}} (10^{-24} \text{ см}^2)$
111	82,0	0,317	0,330	1,38
200	47,5	0,321	0,338	1,43
220	20,3	0,301	0,334	1,40
311 } 222 } 331 } 420 }	91,2	0,302	0,350	1,54
	78,9	0,268	0,345	1,50
		среднее	0,340	1,46

Таблица III

Кристалл	$\sigma_{\text{ког}} \cdot 10^{24} \text{ см}^2$		$\sigma_{\Pi} \cdot 10^{24} \text{ см}^2 =$ $= \sigma_{\text{диф}} + \sigma_{\text{ког}}$	$f \cdot 10^{12} \text{ см}^2$	
	Na	X		Na	X
Na	1,50	—	3,7 (Na)	0,345	—
NaBr	1,41	5,3	7,5 (Br)	0,335	0,65
NaCl	1,64	12,8	15,0 (Cl)	0,358	1,01
NaF	1,52	5,2	4,5 (F)	0,348	0,65

Для этого образца было получено поперечное сечение рассеяния, равное $1,46 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, тогда как теоретически рассчитанное значение равно $1,48 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Такое совпадение ещё раз говорит об отсутствии спинного эффекта у алюминия.

В случае монокристаллов измерение относительной интенсивности $\frac{P_{hkl}}{P}$ для одного дифракционного максимума плюс знание характеристической температуры (это даёт нам W) достаточно для определения поперечного сечения когерентного рассеяния. Для двуатомных кристаллов (NaCl и др.) должны быть промерены два максимума. Из этих данных мы получим поперечное сечение рассеяния для обоих сортов ядер, но не сможем определить принадлежность сечения к определённому сорту. В случае рентгенографии это возможно сразу, ибо для рентгеновских лучей амплитуда рассеяния пропорциональна порядковому номеру (числу электронов атома).

В случае нейтронного анализа необходимо получить ещё одну нейтронограмму с образца, содержащего одно из исследуемых веществ. Тогда совпадение в значениях σ в двух экспериментах позволит нам точно связать значение σ с ядром.

Такие эксперименты были проделаны с соединениями, содержащими натрий: NaCl, NaBr, NaF и Na (рис. 7). Результаты определения поперечного сечения рассеяния для Na, Br, Cl и F из этих экспериментов даны в таблице III.

В таблице даются амплитуды рассеяния для всех анализируемых элементов и поперечные сечения рассеяния для связанных ядер.

Из таблицы можно заметить, что поперечное сечение когерентного рассеяния для брома и хлора несколько меньше, чем поперечное сечение общего рассеяния для этих элементов. Так как бром и хлор содержат по два изотопа, то это надо отнести за счёт изотопного эффекта. В случае фтора измеренное поперечное сечение когерентного рассеяния оказалось больше, чем поперечное сечение общего рассеяния. Это объясняется экспериментальными ошибками при одном из измерений.

Поперечные сечения когерентного рассеяния для натрия, определённые из четырёх видов кристаллов, находятся в хорошем согласии. Средняя величина его $\sigma_{\text{ког}}^{(\text{Na})} = 1,51 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Эта величина значительно меньше определённого ранее поперечного сечения общего рассеяния, равного $3,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Так как натрий моноизотопен, рассеяние его должно сильно зависеть от спина. Можно определить $\sigma_{\text{д}} = \sigma_{\text{кр}} - \sigma_{\text{ког}}$ и, далее, амплитуды спинного рассеяния для параллельных и антипараллельных спинов нейтрона и ядра Na.

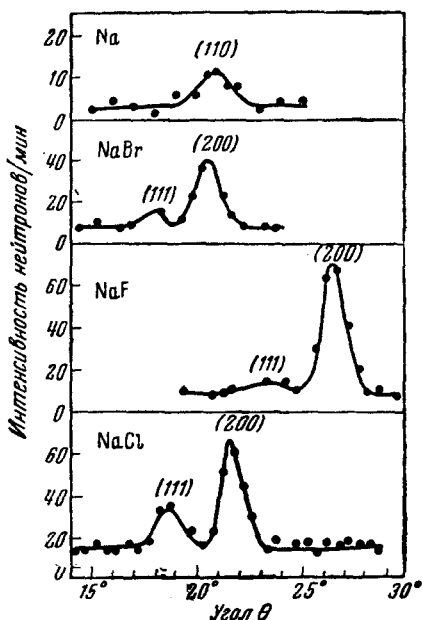


Рис. 7. Нейтронограммы Na, NaBr, NaF, NaCl.

V. ПРОХОЖДЕНИЕ НЕЙТРОНОВ ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

Теория этого вопроса не имеет аналогии в случае рентгеновских лучей и поэтому интересно выяснить её применение к структурному анализу и ядерной физике.

Поперечное сечение когерентного рассеяния в случае кристаллических порошков имеет такое выражение:

$$\sigma_{\text{ког}} = \frac{\lambda^3 N}{8} \sum_{hkl} j_{hkl} d_{hkl} e^{-2W} F_{hkl} \sigma_a,$$

где суммирование распространено по всем максимумам когерентного рассеяния. В этом выражении N — число элементарных ячеек в 1 см^3 , j — фактор повторяемости, e^W — температурный фактор, F — структурный фактор, d — межплоскостное расстояние и σ_a — поперечное сечение рассеяния связанного ядра.

Кроме того, уравнение Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d \sin \theta$ ограничивает отражаемые длины волн, т. е., беря вместо $\sin \theta$ наибольшее его значение 1, получаем условие: $\lambda \leq 2d$ (для $n = 1$). Следовательно, если λ будет больше, чем два самых больших межплоскостных расстояния, то нарушается условие $\lambda \leq 2d$ и когерентного рассеяния не будет. Поперечное сечение рассеяния станет равным нулю. В практике, однако, этого может не быть благодаря спиновому и изотопному эффекту.

Подобные эксперименты, которые вполне согласуются с теорией этого вопроса, были проделаны с образцами Ве и ВеО. На описанном спектрографе было изучено прохождение тепловых нейтронов через мелко растёртые порошки этих материалов. Результаты экспериментов показаны на рис. 8 и 9. Для соединения, содержащего два сорта атомов (например, ВеО), написанное уравнение должно быть незначительно изменено. Расчёт показал, что результирующая кривая должна зависеть от знаков амплитуд рассея-

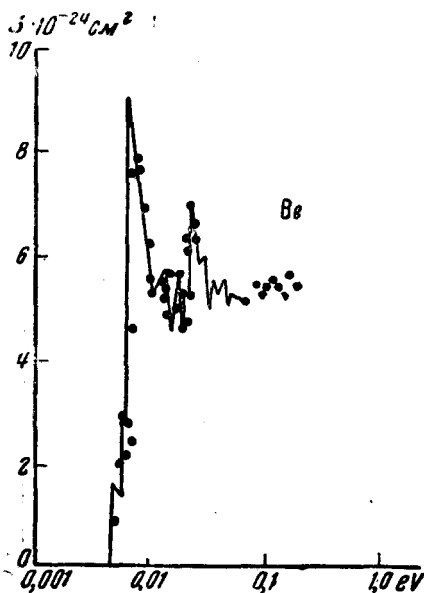


Рис. 8. Наблюдённые и рассчитанные поперечные сечения рассеяния для Ве в функции энергии.

ния обоих ядер. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими кривыми для обоих случаев (одинаковых и противоположных знаков) ясно показывает, что опыт хорошо подтверждает теорию и что фазы рассеяния у Ве и О имеют одинаковый знак.

Для образцов, содержащих один изотоп и не имеющих зависимости рассеяния от спина, всё рассеяние будет всецело располагаться в максимумах когерентного рассеяния, и поперечное сечение рассеяния для $\lambda > 2d$ станет равным нулю. Наоборот, если мы имеем моноизотопный

образец и для $\lambda > 2d$ наблюдаем диффузное рассеяние, мы можем уверенно сказать, что оно вызвано спиновым эффектом, причём по интенсивности рассеяния можно судить о величине спина ядра. Таким методом было установлено, что Be, Vi и Al имеют малую зависимость рассеяния от спина.

Каждый скачок поглощения на графике соответствует $\lambda = 2d_{hkl}$. Отсюда, зная соответствующую длину волны нейтронов и индексы отражающей плоскости $\{hkl\}$ по квадратичным формулам, можно определить параметры кристаллической решётки.

Этот приём был употреблён для получения пучков длинных волн при фильтровании нейтронов через колонки BeO. Полученный спектр дан на рис. 10. Все длины волн, удовлетворяющих уравнению Вульфа-Брегга, рассеялись, остались в спектре лишь $\lambda > 2d$. Эти пучки волн с максимумом около 5Å и почти монохроматические, нашли применение для исследования взаимодействия нейтронов с молекулами газов.

VI. ЗНАК ФАЗЫ РАССЕЯНИЯ

Знак сдвига фаз между падающей и рассеянной нейтронной волной и, следовательно, знак амплитуды рассеяния играет в нейтронографии значительную роль. Поэтому важно определить его для всех элементов. Определить знак сдвига фаз можно разными путями, которые указывались в соответствующих разделах; например, измерением прохождения нейтронов через порошки двуатомных образцов или рассмотрением дифракционной картины кристаллов. Обычно определение знака сдвига фаз делают сравнением экспериментальных и теоретических данных об интенсивности дифракционных максимумов. Типичное сравнение приведено на рис. 11, где показан ряд максимумов и теоретические расчёты интенсивности для одинаковых и про-

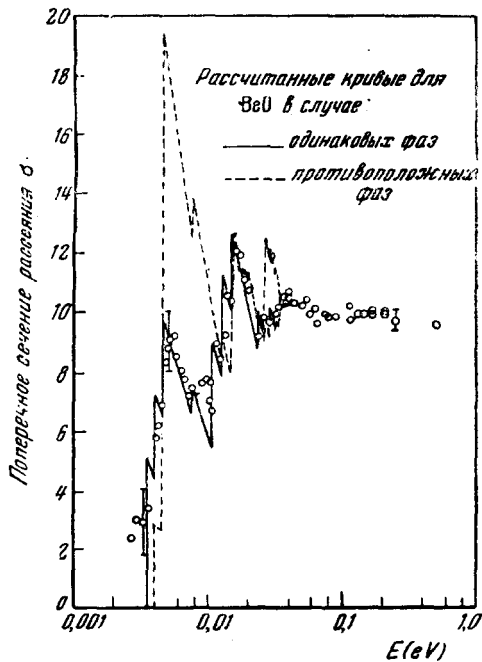


Рис. 9. Наблюдённые и рассчитанные поперечные сечения рассеяния для BeO в функции энергии.

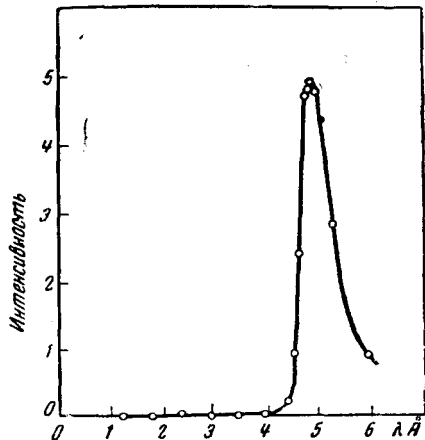


Рис. 10. Спектр нейтронов после фильтрации через колонки BeO.

тивоположных сдвигов фаз. Это сравнение ещё раз показывает, что Be и O рассеивают с одним и тем же знаком.

Тот факт, что дифракционный максимум (111) для NaCl, NaBr и NaF меньше, чем максимум (200) (рис. 7), показывает, что Na, Cl, Br и F рас-

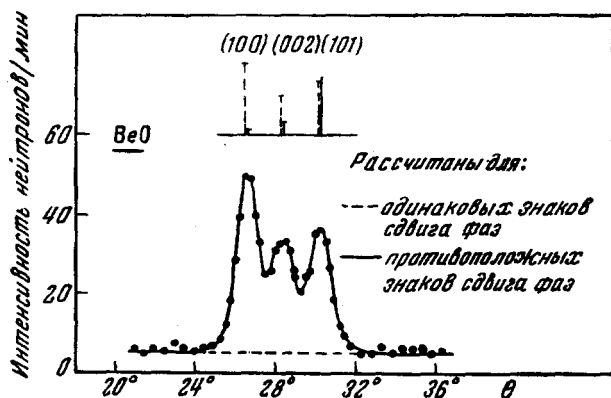


Рис. 11. Сопоставление рассчитанных и наблюдаемой дифракционных картин для BeO.

сеивают с одинаковым знаком сдвига фаз. Такое заключение сделано опять в связи с теоретическими расчётами. Сопоставление наблюдаемых и расчётных дифракционных картин для марганца и кислорода показано на рис. 12.

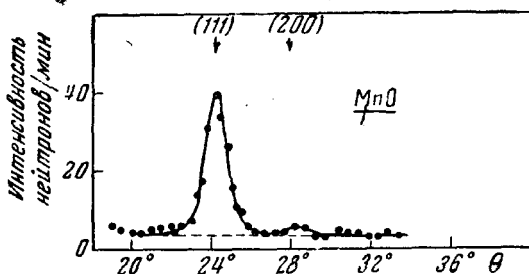


Рис. 12. Сопоставление рассчитанных и наблюдаемой дифракционных картин для MnO.

Знак амплитуды рассеяния можно определить, кроме того, по измерению угла полного внутреннего отражения для нейтронов.

Все эти исследования показали, что большинство элементов имеет положительную амплитуду рассеяния. В таблице IV приведена сводка знаков амплитуд рассеяния для 31 элемента.

Оказалось, что только четыре из них имеют отрицательную амплитуду рассеяния.

Таблица IV

Положительная амплитуда рассеяния	Отрицательная амплитуда рассеяния
D, Be, C, N, O, F, Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Br, Sr, J, Cs, Ba, Au, Tl, Pb.	H, Li, Ti, Mn.

В теоретической части отмечалось, что следует ожидать именно такой картины, вследствие большей вероятности отрицательного сдвига фаз.

Интересен тот факт, что различные изотопы могут иметь разные знаки амплитуд рассеяния. Экспериментами, например, было установлено, что Li^7 имеет отрицательную, а Li^6 положительную амплитуду рассеяния. Такое же замечание можно сделать для случая разных ориентировок спинов ядра и нейтрона.

VII. ФОТОГРАФИРОВАНИЕ ДИФФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ МЕТОДОМ ЛАУЭ

В методе Лауэ используются монохроматические пучки нейтронов; казалось бы, он должен быть легко осуществим. Однако в этом случае неприменим счётчик, а требуется фотографический метод регистрации в описанном выше варианте. При этом регистрируются не отдельные нейтроны, а их пучки, и чувствительность метода поэтому чрезвычайно мала. Тем не менее было получено несколько лауэвских снимков. Экспозиция при этом была более 10 часов. Из этого можно заключить, что в нейтронографии основная роль будет принадлежать методу кристаллических порошков.

Проделанные к настоящему времени эксперименты надо рассматривать как начало основной работы в этой области. Они показали огромные возможности нейтронографии и подтверждают лежащую в её основе теорию взаимодействия нейтронов с кристаллами, молекулами и ядрами.

Однако нельзя считать, что с возникновением нейтронографии полностью утратил своё значение рентгеноструктурный анализ. Наоборот, эти два метода в разумном сочетании являются мощным оружием в руках исследователя при изучении любых кристаллических структур.

Р. П. Озеров.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Wollan and C. G. Shull, *Nucleonics* **3**, № 1, 2 (1948).
2. R. B. Sawyer, E. O. Wollan, S. Bernstein and K. C. Peterson, *Phys. Rev.* **72**, 109 (1947).
3. C. G. Shull, E. O. Wollan, G. A. Morton, W. L. Davidson, *Phys. Rev.* **73**, 842 (1948).
4. E. O. Wollan, C. G. Shull, *Phys. Rev.* **73**, 830 (1948).
5. E. Fermi, W. J. Sturm, R. G. Sachs, *Phys. Rev.* **71**, 589 (1947).
6. E. Fermi, L. Marshall, *Phys. Rev.* **71**, 666 (1947).
7. W. H. Zinn, *Phys. Rev.* **71**, 752 (1947).