

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СТРУКТУРНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ

Р. П. Озеров

Совершенно очевидна огромная важность методов, позволяющих исследовать атомно-молекулярное строение веществ, ибо в конечном счёте именно оно определяет многие физико-химические свойства. Среди таких методов фундаментальное место занимает рентгеноструктурный анализ. Трудно перечислить все области применения рентгенографии; чрезвычайно большое число вопросов решено этим методом. И всё же существует ряд принципиальных вопросов, не разрешимых (или разрешимых с исключительной трудностью) рентгеновскими методами. То же самое можно сказать и об электронографии.

Естественно, что после открытия нейтронов и после экспериментального осуществления нейтронных интерференционных явлений возникло предположение о возможности применения дифракции этих частиц к структурным исследованиям. Проведённые к настоящему времени эксперименты подтвердили эти предположения.

В связи с отсутствием у нейтронов заряда механизм их рассеяния совершенно иной, чем у рентгеновских лучей и электронов. Поэтому и области применения нейтронного и рентгеновского анализа несколько различны; они как бы дополняют друг друга. В этом и заключается ценность нейтронографии. Она становится ещё более очевидной, если вспомнить о наличии у нейтронов магнитного момента и о возможности, следовательно, по когерентному магнитному рассеянию изучать магнитную структуру веществ.

Для осуществления нейтронографических исследований необходим интенсивный пучок медленных нейтронов. Поэтому до сооружения ядерных котлов структурные работы с нейтронами почти не проводились; число их резко возросло в связи с развитием мощных нейтронных источников. Вполне понятно, что эти работы в основном носят несколько подготовительный характер (аналогичный, например, составлению некоторых таблиц факторов интенсивности для рентгеноструктурного

анализа, без которых невозможны никакие серьезные структурные исследования); однако уже сейчас нейтронографически решён ряд принципиальных вопросов, о которых и будет ниже идти речь.

Большой вклад в теоретическую нейтронную физику внесли советские теоретики, в том числе А. И. Ахиезер и И. Я. Померанчук, которые объединили значительное число своих работ, касающихся взаимодействия нейтронов с веществом, в монографии¹, используемой в значительной мере в настоящей статье.

1. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

Хотя рассеяние тепловых нейтронов и рассеяние рентгеновских лучей во многих отношениях — аналогичные явления, имеются, однако, существенные различия, заставляющие рассматривать рассеяние нейтронов совершенно самостоятельно.

Для рентгеновских лучей роль рассеивателей выполняют связанные электроны. Рассеивающая способность атома может быть с большой степенью точности 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 одного связанного электрона. Таким образом, 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 ядра и ядерных силах, не позволяет пока теоретически рассчитать рассеяние. Из этого фундаментально различного механизма рассеяния вытекает ещё несколько других особенностей, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах.

1. Рассеяние нейтронов ядрами

Согласно теории столкновений волновое уравнение, описывающее рассеяние нейтронов на ядрах, таково:

$$\Delta\psi + k'^2\psi = 0, \quad (1.1)$$

где

$$k' = \sqrt{\frac{2\mu(E - V(r))}{\hbar^2}} \quad (1.2)$$

— волновое число нейтрона в ядре, $V(r)$ — потенциальная функция рассеивающего ядра, μ — приведённая масса системы, а E — энергия нейтрона. При $V = 0$ это уравнение описывает движе-

ние нейтрона вне ядра, и k' в этом случае равно волновому числу k :

$$k'|_{v=0} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{2\pi}{\lambda} = k, \quad (1.3)$$

где m — масса и λ — длина волны нейтронов. Поток нейтронов в этом случае описывается плоской волной:

$$\phi \sim e^{ikz}. \quad (1.4)$$

Решение уравнения (1.1) на больших расстояниях от рассеивающего ядра (при больших r) можно искать в виде суммы падающей вдоль оси z плоской волны и волны, рассеянной ядром:

$$\phi = e^{ik'z} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (1.5)$$

В этом выражении $f(\theta)$ — амплитуда рассеяния и θ — угол рассеяния.

При решении уравнения (1.1) мы получим связь между амплитудой рассеяния $f(\theta)$ и потенциалом ядра. Таким образом, амплитуда рассеяния $f(\theta)$ полностью определит рассеяние.

Решение уравнения (1.1) в общем случае даёт такое выражение для $f(\theta)$ (см., например, ²):

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta), \quad (1.6)$$

где $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра порядка l , а η_l — изменение фазы радиальной части волновой функции относительно фазы при отсутствии рассеивающего ядра.

Установим связь между поперечным сечением и амплитудой рассеяния. Вероятность того, что рассеянная частица в единицу времени пройдёт через элемент поверхности dS , находящийся на расстоянии r от рассеивающего центра, равна

$$\frac{v}{r^2} |f(\theta)|^2 dS, \quad (1.7)$$

где v — плотность падающего пучка. Так как элемент телесного угла $d\omega = \frac{dS}{r^2}$, выражение (1.7) можно переписать так:

$$v |f(\theta)|^2 d\omega. \quad (1.8)$$

Дифференциальное поперечное сечение рассеяния $d\sigma_s$ определяется как отношение (1.8) к плотности падающего пучка v .

Таким образом:

$$d\sigma_s = |f(\theta)|^2 d\omega. \quad (1.9)$$

Так как $d\phi = 2\pi \sin \theta d\theta$, выражение (1.9) переписывается так:

$$d\sigma_S = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (1.10)$$

Для нахождения интегрального поперечного сечения рассеяния σ_S надо (1.10) проинтегрировать по θ в пределах от 0 до π :

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (1.11)$$

Подставляя в (1.11) выражение (1.6) для $f(\theta)$, учитывая ортогональность полиномов Лежандра и то, что

$$\int_0^\pi P_l^2(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1}, \quad (1.12)$$

получаем

$$\sigma_S = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (1.13)$$

Ни в уравнение (1.6), ни в уравнение (1.13) не входит ядерный потенциал $V(r)$, хотя оба они дают связь величин, определяющих рассеяние, с V . Дело в том, что и в (1.6) и в (1.13) входит η_l — сдвиг фаз, который совершенно определённым образом связан с $V(r)$. Таким образом, хотя V в выражения для $f(\theta)$ и σ_S не входит, он связан с этими величинами через η_l .

До сих пор мы не делали никаких ограничений для энергии рассеиваемых нейтронов. Теперь же перейдём к медленным нейтронам. К таким относятся те нейтроны, длина волны которых λ значительно больше ширины потенциальной ямы рассеивающего ядра, или, что то же, радиуса действия ядерных сил или радиуса ядра r_0 . Итак, для медленных нейтронов

$$\lambda \gg r_0. \quad (1.14)$$

Учитывая, что

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.15)$$

и подставляя в (1.14) и (1.15) известную величину $r_0 \approx 10^{-13}$ см, получим критерий медленных нейтронов: медленными называются нейтроны с E до 20 Мэв. Для структурных целей необходимы нейтроны с $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$. Такой длине волны соответствуют нейтроны с энергией $E \approx 1 \text{ эв}$, следовательно, медленные нейтроны. Такой энергией обладают нейтроны, прошедшие замедление, т. е. находящиеся в тепловом равновесии с молекулами вещества-замедлителя. Поэтому им присвоено название тепловых. И, наконец, нам придётся встретиться с нейтронами, энергия которых соответствует температуре 20° К. Это — «холодные» нейтроны с $\lambda \approx 5-7 \text{ \AA}$.

Легко показать, что медленные нейтроны (в том числе и тепловые) рассеиваются ядрами сферически симметрично, т. е. $l=0$. Действительно, чтобы произошёл акт рассеяния, параметр соударения p должен быть меньше радиуса действия ядерных сил, т. е.

$$p < r_0. \quad (1.16)$$

Оценим величину p . Из классической механики получаем

$$p = \frac{M}{mv}, \quad (1.17)$$

где M — относительный момент количества движения и v — относительная скорость нейтрона. В квазиклассическом случае

$$M \approx l\hbar. \quad (1.18)$$

Подставляя (1.18) в (1.17), получим

$$p \approx \frac{l\hbar}{mv} \approx l\lambda. \quad (1.19)$$

Перепишем условие (1.16), имея в виду выражение (1.19). Получаем

$$l\lambda < r_0, \quad (1.20)$$

или

$$l \cdot 10^{-8} < 10^{-13}. \quad (1.20')$$

Это неравенство может быть выполнено только при $l=0$. Отсюда ясно, что рассеяние медленных нейтронов сферически симметрично. Из этого следует, что все η_l , кроме η_0 , можно практически считать равными нулю:

$$\eta_l|_{l \neq 0} = 0. \quad (1.21)$$

Математически это следует из решения уравнения (1.1) для специального случая медленных нейтронов, в результате чего для η_l получается выражение

$$\eta_l \sim k^{2l+1}, \quad (1.22)$$

где k — волновое число в ядерных единицах; для медленных нейтронов $k \ll 1$. Из этой формулы также следует сделанное выше заключение (1.21).

Принимая в (1.6), (1.10), (1.13) $l=0$, получим:

$$f(\theta) = f = \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1). \quad (1.23)$$

Как и следовало ожидать, амплитуда рассеяния медленных нейтронов не зависит от угла рассеяния:

$$d\sigma_S = f^2 \sin \theta d\theta, \quad (1.24)$$

$$\sigma_S = 4\pi \frac{\sin^2 \eta_0}{k^2} = 4\pi f^2. \quad (1.25)$$

Обычно сдвиг фаз η_0 весьма мал, за исключением непосредственной близости резонансного уровня. Поэтому в (1.23) можно член $e^{2i\eta_0}$ разложить в ряд и ограничиться первой степенью η_0 . Тогда получим

$$f = \frac{\eta_0}{k} \quad (1.26)$$

и

$$\sigma_S = 4\pi \frac{\eta_0^2}{k^2}. \quad (1.27)$$

Сдвиг фаз может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако положительные сдвиги фаз происходят лишь вблизи резонансных уровней и поэтому менее вероятны, чем отрицательные. Ввиду того что условились считать амплитуду рассеяния и сдвиги фаз противоположных знаков, более вероятны, следовательно, положительные значения. Это и подтвердилось экспериментально.

Сдвиги фаз η_0 могут быть определены из различных экспериментов, которые ниже будут разобраны. Они также могут быть вычислены теоретически:

$$\eta_0 = C \int_0^{\infty} V(r) r^2 dr. \quad (1.28)$$

В ядерной физике уравнение (1.28) используется для нахождения $V(r)$ по определённым экспериментально η_0 .

Во всех этих выводах пренебрегалось поглощением нейтронов ядрами. Такое пренебрежение законно при условии

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_S} \gtrsim 10^4, \quad (1.29)$$

которое выполняется для подавляющего большинства элементов периодической системы (в число исключений входят, например, кадмий, гадолиний и ещё некоторые сильно поглощающие нейтроны элементы). Во всех описываемых ниже работах условие (1.29) выполняется, и пренебрежение поглощением законно.

2. Факторы, влияющие на рассеяние нейтронов

Величина поперечного сечения рассеяния зависит от того, находится ли ядро в свободном или связанном состоянии. В случае жёстко связанного ядра поперечное сечение рассеяния больше рассеяния на свободном ядре на величину квадрата отношения массы нейтрона к приведённой массе нейтрона и рассеивающего ядра, т. е.

$$(\sigma_S)_{\text{связ}} = \left(\frac{1}{\mu}\right)^2 (\sigma_S)_{\text{своб}} = \left(\frac{A+1}{A}\right)^2 (\sigma_S)_{\text{своб}}. \quad (1.30)$$

Между случаями жёсткой связи и свободного ядра существуют промежуточные, характеризующиеся неполной связью. Для такой связи поправка принимает некоторое среднее значение от $\left(\frac{A+1}{A}\right)^2$ до 1. При рассмотрении упругого рассеяния нейтронов кристаллами ядра можно полагать жёстко связанными, в случае газов — ядра практически свободные.

В дальнейшем под символом $\sigma_{\text{крист}}$ понимается поперечное сечение рассеяния атома, жёстко закреплённого в кристаллической решётке, т. е. сечение, определяемое формулой (1.30).

Из-за того, что нейтроны рассеиваются атомным ядром, а не оболочкой, поперечные сечения рассеяния для разных изотопов одного элемента, вообще говоря, не равны друг другу. Для рентгеновских лучей это явление не имеет места. Поэтому одноатомный вполне однородный с рентгеновской точки зрения кристалл для нейтронов будет неоднородным, неупорядоченным «сплавом» нескольких изотопов. Поэтому в (1.25) должна быть представлена некоторая усреднённая по всем i изотопам амплитуда $\bar{f}_u$:

$$\bar{f}_u = \sum_i g_i f_i. \quad (1.31)$$

Здесь g_i — распространённость и f_i — амплитуда рассеяния каждого изотопа. В связи с этим для учёта когерентного рассеяния необходимо сначала алгебраически сложить умноженные на распространённость амплитуды рассеяния каждого изотопа, а уже после этого возвышать результат в квадрат. Таким образом*):

$$\sigma_{\text{ког}} = 4\pi \left(\sum_i g_i f_i \right)^2. \quad (1.32)$$

При этом необходимо обратить особое внимание на знаки амплитуд рассеяния.

Полное поперечное сечение изотопного рассеяния равно

$$\sigma = 4\pi \sum_i g_i f_i^2. \quad (1.33)$$

Разность между (1.33) и (1.32) даст некогерентное изотопное рассеяние σ_{DI} .

Тепловые колебания атомов в кристаллической решётке при рассеянии нейтронов увеличивают диффузный фон. Соответствующую поправку, как и для рентгеновских лучей, можно ввести с помощью температурного фактора:

$$f_0 = f_T e^w, \quad (1.34)$$

*) В дальнейшем знак S у σ_S опускается; под f понимается амплитуда когерентного рассеяния.

где f_0 и f_T — амплитуды рассеяния при 0°K и некоторой температуре $T^\circ \text{K}$ соответственно, а

$$w = \frac{6h^2}{Mk\Theta} \left(\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2. \quad (1.35)$$

В (1.34) k — постоянная Больцмана, M — масса атома решётки, Θ — характеристическая температура, $x = \frac{\Theta}{T}$ и

$$\varphi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{z \, dz}{e^z - 1} \quad (1.36)$$

— функция Дебая. Естественно, температурный эффект более всего сказывается при больших θ .

В случае необходимости свести температурный эффект к минимуму (например, для увеличения разрешающей силы кристаллических спектральных приборов) необходимо выбирать кристаллы с большой характеристической температурой Θ , ибо $w \sim \frac{1}{\Theta}$.

До сих пор ничего не говорилось о зависимости рассеяния от взаимной ориентации спинов нейтрона и рассеивающего ядра. Как известно, суммарный спин системы при акте рассеяния может принимать два значения: $I + \frac{1}{2}$ — при параллельной и $I - \frac{1}{2}$ — при антипараллельной ориентации спина нейтрона ($\frac{1}{2}$) и ядра I . Припишем каждому из этих случаев свою амплитуду рассеяния: $f_{I+\frac{1}{2}}$ и $f_{I-\frac{1}{2}}$. Тогда, как и в случае изотопного эффекта, получим одну усреднённую амплитуду:

$$\bar{f}_e = \left(\frac{I+1}{2I+1} \right) f_{I+\frac{1}{2}} + \left(\frac{I}{2I+1} \right) f_{I-\frac{1}{2}}. \quad (1.37)$$

Выражения в скобках — соответствующие статистические веса той или иной ориентации обоих спинов; роль их в (1.37) аналогична роли множителей g_i в (1.32) и (1.33).

Равенство обеих амплитуд означает отсутствие спиновой зависимости. В этом случае усреднённая амплитуда равна одной из амплитуд.

В результате спиновой зависимости можно наблюдать и когерентное, и некогерентное рассеяние. За первый тип рассеяния ответственны те соударения, которые происходят без изменения общего спина системы, за второй — те, при которых взаимная ориентация спинов меняется. Объясняется это попросту тем, что интерференционные явления имеют место лишь в том случае,

когда рассеяние происходит в результате взаимодействия рассеивающихся частиц с целой группой определённо расположенных атомов. В случае соударения с изменением полного спина можно точно указать на атом, который ответственен за рассеяние. Следовательно, такое рассеяние некогерентно. Поэтому значения поперечного сечения спинового рассеяния будут различны для этих двух случаев. Поперечное сечение когерентного спинового рассеяния равно

$$\sigma_{\text{ког}} = 4\pi \left\{ \frac{I+1}{2I+1} f_{I+\frac{1}{2}} + \frac{I}{2I+1} f_{I-\frac{1}{2}} \right\}^2. \quad (1.38)$$

Аналогично с (1.33) полное поперечное сечение спинового рассеяния

$$\sigma = 4\pi \left\{ \frac{I+1}{2I+1} f_{I+\frac{1}{2}}^2 + \frac{I}{2I+1} f_{I-\frac{1}{2}}^2 \right\}. \quad (1.39)$$

Разница между этими двумя величинами будет давать поперечное сечение некогерентного спинового рассеяния:

$$\sigma - \sigma_{\text{ког}} = \sigma_{DS} = 4\pi \frac{(I+1)I}{(2I+1)^2} \left(f_{I+\frac{1}{2}} - f_{I-\frac{1}{2}} \right)^2. \quad (1.40)$$

Если бы можно было выделить σ_{DS} в чистом виде, можно было бы найти величину $\left| f_{I+\frac{1}{2}} - f_{I-\frac{1}{2}} \right|$, которая является в некотором роде мерой зависимости рассеяния от спина. Практически, из-за большого числа факторов, вызывающих некогерентное рассеяние нейтронов, эксперименты, описываемые ниже, дают возможность определить лишь верхний предел этой величины.

Резюмируя изложенное для случая рассеяния нейтронов кристаллами, можно сделать вывод: полное поперечное сечение рассеяния будет суммой, состоящей из поперечных сечений когерентного рассеяния и диффузного, возникающего в результате изотопного σ_{DI} , температурного σ_{DT} и спинового σ_{DS} эффектов:

$$\sigma_{\text{крст}} = \sigma_{\text{ког}} + \sigma_{DI} + \sigma_{DT} + \sigma_{DS} \quad (1.41)$$

— это в общем случае. Во многих же частных случаях некоторые слагаемые этой суммы могут обращаться в нуль. Так, например, для моноизотопного элемента $\sigma_{DI} = 0$; для кристаллов с большой константой упругости $\sigma_{DT} = 0$; для элементов, рассеяние которыми не зависит от спина их ядер, $\sigma_{DS} = 0$.

До сих пор мы не интересовались интерференционными явлениями, возникающими в результате закономерного расположения рассеивающих центров в пространстве. Рассмотрим их.

3. Рассеяние нейтронов в газах, жидкостях и твёрдых телах

В настоящее время теория рассеяния рентгеновских лучей в газах и жидкостях со структурной точки зрения разработана достаточно хорошо (см., например, ⁸). Различие рентгеновских лучей и нейтронов в этом отношении состоит лишь в механизме рассеяния; интерференционные явления почти полностью аналогичны. Обобщим теорию рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях и твёрдых телах на случай медленных нейтронов, отметив при этом сходство и различие явлений.

Если не учитывать взаимодействия падающего и рассеиваемого излучений (пренебрегая экстинкцией, которая играет существенную роль лишь при рассеянии кристаллами), акт рассеяния можно рассматривать в виде совокупности двух процессов. Падающие рентгеновские лучи, например, заставляют колебаться электроны атома — первый процесс; электроны, колеблясь с той же частотой, становятся источником когерентных электромагнитных колебаний — второй процесс. Так как рассеянные лучи когерентны, они интерферируют по законам, зависящим от положения рассеивающих центров.

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под углом θ одним связанным электроном по классической теории, согласно Томсону, выражается следующим образом:

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} P(\theta), \quad (1.42)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения, e — заряд и m масса электрона, c — скорость света и r — расстояние от рассеивающего атома до точки наблюдения; $P(\theta)$ — поляризационный фактор, зависящий от ориентации электрического вектора падающего излучения. Так как $P(\theta) \neq \text{const}$, а зависит от θ , рассеяние не сферически симметрично, в этом — разница с рассеянием нейтронов. Для неполяризованных рентгеновских лучей

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (1.43)$$

Поляризационный фактор для нейтронов при рассеянии их ядерными силами равен единице.

Если бы не было интерференционных явлений при рассеянии рентгеновских лучей атомом, то интенсивность рассеяния в этом случае была бы в Z раз больше рассеяния электроном. Однако в результате того, что электроны в атоме расположены закономерно и длина волны рентгеновских лучей одного порядка с размером атома, рассеянные электронами одного атома лучи будут интерферировать. Естественно, что интерференционные явления

игрывают наибольшую роль при $\theta = \frac{\pi}{2}$ и наименьшую — при $\theta = 0$. Таким образом, мы пришли к атомной амплитуде рассеяния рентгеновских лучей f_p , определяемой отношением амплитуды рассеяния атома к амплитуде рассеяния одного электрона. Квадрат этой величины называется атомным фактором. Поэтому

$$I_a = I_e \cdot f_p^2. \quad (1.44)$$

Как уже говорилось выше, f_p может быть подсчитана теоретически с большой степенью точности:

$$f_p = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(ksr)}{ksr} 4\pi r^2 dr, \quad (1.45)$$

где $\rho(r)$ — электронная плотность в атоме и $s = 2 \sin \theta$.

Основная трудность заключается в нахождении $\rho(r)$. Для этого имеется, в основном, два метода: метод Хартри и метод Томаса-Ферми. Первый метод более кропотлив и громоздок, но точен, второй более прост, но даёт меньшую точность; для тяжёлых атомов оба метода дают хорошие результаты, подтверждающиеся экспериментальными данными.

Довольно точно и просто можно определить f_p из эксперимента, промерив интенсивности линий определённой порошковой рентгенограммы и исключив, при расчёте, все остальные факторы интенсивности.

Сравним атомные амплитуды рассеяния для нейтронов f_n и рентгеновских лучей f_p с точки зрения их зависимости от θ (на рис. 1 приведено такое сравнение⁴; там же приведена амплитуда рассеяния для электронов f_e , которая ничем принципиально от f_p не отличается). Разумеется, сильная зависимость f_p от θ для структурных исследований является вредной, ибо в значительной мере маскирует слабые максимумы. (Более детальное сравнение f_n и f_p будет дано ниже.)

Картина, получаемая при рассеянии рентгеновских лучей одноатомными газами при малом давлении, ничем не отличается

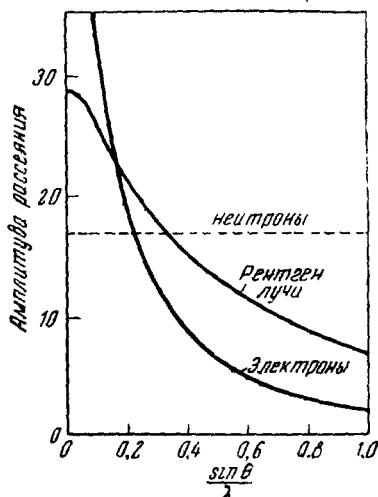


Рис. 1. Сравнение зависимости амплитуд рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей и электронов атомами меди.

от хода атомного фактора с изменением лишь вертикального масштаба. Происходит это потому, что каждый атом такого газа рассеивает независимо от других; отсюда

$$(I_1)_{\text{м.д.}} = I_a N f_p^2 = I_a N, \quad (1.46)$$

где N — число рассеивающих центров газа в единице объема.



Рис. 2. Зависимость $I(\theta)$ для одноатомного газа при больших давлениях.

При больших давлениях картина несколько меняется в результате того, что появляется некоторое, одинаковое для всех пар атомов, расстояние максимального сближения, равное удвоенному радиусу атома. Происходящая в результате этого межатомная интерференция снижает интенсивность рассеяния на малые углы и (если не учитывать атомный фактор) приводит

к возникновению дифракционного максимума в области малых θ . Согласно вычислениям Дебая⁶ интенсивность рассеяния в этом случае, описывается следующим выражением:

$$(I_1)_{\text{б.д.}} = I_a N \left\{ 1 - \frac{\Omega}{V} \cdot \varphi(ksa) \right\}, \quad (1.47)$$

где a , грубо говоря, — радиус атома, $\Omega = \frac{4}{3} \pi a^3 N$ — суммарный объем атомов в объеме V и $\varphi = 3 \left(\frac{\sin u - u \cos u}{u^3} \right)$. Величина $\frac{\Omega}{V}$ характеризует плотность газа; при малых $\frac{\Omega}{V}$ формула (1.47) переходит в (1.46).

Если изобразить зависимость интенсивности рассеяния от угла без учета атомного фактора (т. е. $\frac{I}{f_p^2} = \psi(\theta)$), то получится кривая с одним максимумом (рис. 2; $\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{2}$, $\frac{a}{\lambda} = 3$).

Интерференционная картина значительно усложнится, если вместо одноатомного газа рентгеновские лучи рассеивают газ двуатомный. К рассмотренной межмолекулярной интерференции прибавляется теперь внутримолекулярная.

Действительно, рассеянные на различных атомах одной молекулы рентгеновские лучи будут находиться в постоянных фазовых отношениях и поэтому должны интерферировать. Вычисленная

с учётом внутримолекулярной интерференции интенсивность рассеяния I_2 равна

$$I_2 = 4NI_a \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sin ksl}{ksl} \right] - \frac{\Omega}{V} \left(\frac{\sin \frac{ksl}{2}}{\frac{ksl}{2}} \right)^2 \varphi(ksa) \right\}, \quad (1.48)$$

где l — расстояние между атомами в молекуле, а $2a$ — в этом случае диаметр «сферы действия» целой молекулы.

Эта формула переходит в (1.46) при $l \rightarrow 0$ и $\frac{\Omega}{V} \rightarrow 0$. Член в квадратных скобках описывает внутримолекулярную интерференцию, дающую максимум интенсивности при больших (по сравнению с межмолекулярной) углах рассеяния.

На рис. 3 представлена в общем виде интерференционная картина для двухатомного газа при разных давлениях ($\frac{\Omega}{V} = 0, \frac{1}{4}, \frac{2}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{l}{\lambda} = \frac{a}{\lambda} = 3$). Характерно, что первый максимум, зависящий от межмолекулярной интерференции, уменьшается с уменьшением плотности газа. Второй же, при большем угле, остаётся неизменным при всех плотностях. Им можно воспользоваться для определения расстояния между атомами в молекуле.

При изучении рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях подобное приближение ($\frac{\Omega}{V} \rightarrow 1$)

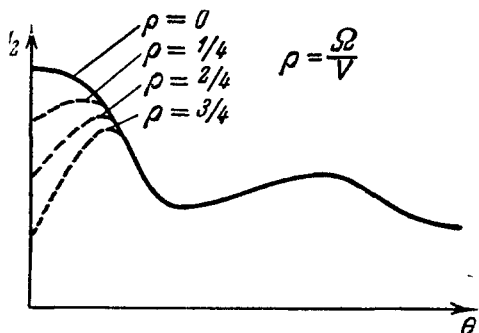


Рис. 3. Зависимость $I(\theta)$ для двухатомного газа при различных давлениях.

оказалось несправедливым. В этом случае необходимо учитывать некоторую упорядоченность в расположении атомов жидкости. Это было сделано⁶ путём введения некоторой функции $\rho(r)$, такой, что $4\pi r \rho(r) dr$ равно числу центров атомов в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от какого-нибудь определённого атома. Естественно, что при больших r в жидкости, где не соблюдается дальний порядок, $\rho(r) = \rho_0$ — средней макроскопической атомной плотности. Чем больше разность $[\rho(r) - \rho_0]$, тем больше упорядоченность в расположении атомов. Уже давно было установлено рентгенографически, что в жидкостях имеются некоторые области, в которых атомы расположены вполне упорядоченно; размеры этих областей, правда, не превосходят 6—8 радиусов атомов. Более подробно остановимся на этом ниже.

Выражение для интенсивности рассеяния в жидкостях было найдено с помощью функции $g_0(r) = \rho(r) - \rho_0$:

$$I_{\text{ж}} = \frac{1}{2} N I_a \left[1 + \int_0^{\infty} \frac{4 \pi r^2 g_0(r)}{k s r} \sin k s r dr \right]. \quad (1.49)$$

В этом выражении интеграл выполняет роль своего рода структурного фактора. Если он равен нулю, рассеяние такой жидкостью становится аналогичным рассеянию скоплением независимых друг от друга атомов.

По подобному уравнению расшифровались рентгенограммы жидких веществ и, в частности, довольно большого числа жидких металлов.

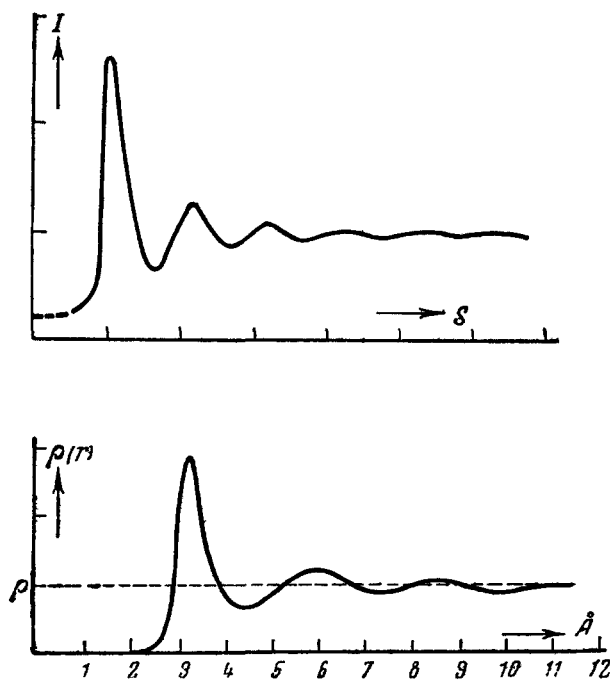


Рис. 4. Рентгенограмма жидкой ртути и кривая $\rho(r)$.

На рис. 4 приведена рентгенограмма жидкой ртути без учёта атомного и поляризационного факторов $\frac{I_{\text{ж}}}{f_p^2 P(\theta)}$ и кривая $\rho(r)$, полученная из рентгенограммы *).

*) Подробное обсуждение рис. 4 будет произведено ниже, в соответствующем разделе.

При переходе от рассеяния жидкостью к рассеянию твердыми кристаллическими веществами картина значительно усложняется. Проще становится рентгенограмма, состоящая из резких дифракционных максимумов, находящихся на вполне определенных местах, определяемых известным уравнением Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.50)$$

где d — расстояние между атомными плоскостями кристалла и n — порядок отражения; однако расшифровка рентгенограммы и нахождение структуры кристаллической решетки представляют собой в настоящее время значительную трудность.

В кристаллах роль функции $\rho(r)$ выполняет структурная амплитуда F , зависящая, во-первых, от положения атомов в кристаллической решетке и, во-вторых, от самих составляющих атомов. Квадрат структурной амплитуды $|F|^2$ называется структурным фактором.

Интенсивность отражения рентгеновских лучей от кристаллов зависит от многих факторов как физического, так и геометрического происхождения; она зависит от того, является ли кристалл тонким или толстым (критерий тонкости — отражение кристаллом незначительной доли падающего на него излучения), мозаичным или идеальным, зависит от величины микрокристалликов поликристаллического вещества и от многих других причин.

В данной статье нас будет интересовать лишь зависимость интенсивности отражения от структурного фактора. Эта зависимость различна для мозаичных и идеальных кристаллов вследствие сильной экстинкции в последнем случае.

Для мозаичных кристаллов интенсивность отражения I_{hkl} от плоскости (hkl) пропорциональна структурному фактору *):

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} \sim |F|^2, \quad (1.51)$$

а для идеальных кристаллов $\frac{I_{hkl}}{I_0}$ пропорциональна структурной амплитуде:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} \sim |F|. \quad (1.52)$$

В некоторых случаях это различие играет существенную роль.

При рассеянии рентгеновских лучей, прошедших сквозь пластинку кристаллического порошка толщиной t , выражение

*) I_{hkl} пропорциональна площади дифракционного максимума.

для интенсивности рассеяния таково:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{j_{hkl} l t}{4 \pi r \sin^2 2\theta} \frac{\rho'}{\rho} \frac{N \lambda^2 e^2}{m^2 c^4} |F|^2 P(\theta) e^{-2w}. \quad (1.53)$$

В этой формуле I_{hkl} — интенсивность рентгеновских лучей, отражённых на часть кольца длиной l на расстоянии r , j_{hkl} — фактор повторяемости, ρ' — плотность порошка, ρ — плотность сплошного кристалла, N — число элементарных ячеек в единице объёма кристалла и e^{2w} — температурный фактор.

Теперь обсудим вопрос о том, насколько справедливы для нейтронов заключения, сделанные в этом параграфе относительно интерференционных явлений в рентгеновских лучах при их рассеянии.

Механизм акта рассеяния для рентгеновских и нейтронных волн совершенно различен. Поэтому, конечно, формулы (1.42), (1.43) и (1.44) для нейтронов не имеют места. При выводе последующих формул механизм рассеяния не затрагивался, а рассматривалось поведение рассеянного излучения, принимая во внимание местоположение атомов и их взаимодействие. Поэтому все структурные выводы будут справедливы и для нейтронов.

Чтобы сделать формулы (1.46), (1.47), (1.48), (1.49) справедливыми для нейтронов, необходимо вместо I_{λ} везде поставить величину $\frac{\sigma}{4\pi} = f_n^2$, оставив без изменения интерференционные члены. Следовательно, мы имеем для одноатомного газа при малых давлениях:

$$(I_1)_{\text{м.д.}}^{\text{н}} \sim \frac{\sigma}{4\pi} N, \quad (1.46')$$

при больших давлениях:

$$(I_1)_{\text{б.д.}}^{\text{н}} \sim \frac{\sigma}{4\pi} N \left\{ 1 - \frac{\Omega}{V} \cdot \varphi(ksa) \right\}, \quad (1.47')$$

для двуатомного газа:

$$(I_2)^{\text{н}} \sim \frac{\sigma}{4\pi} N \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sin(ksl)}{ksl} \right] - \frac{\Omega}{V} \left(\frac{\sin \frac{ksl}{2}}{\frac{ksl}{2}} \right)^2 \varphi(ksa) \right\} \quad (1.48')$$

и для одноатомных жидкостей:

$$(I_{\text{ж}})^{\text{н}} \sim \frac{\sigma}{8\pi} N \left[1 + \int_0^{\infty} \frac{4\pi r^2 g_0(r)}{ksr} \sin(ksr) dr \right]. \quad (1.49')$$

Приведённые на рис. 2, 3 и 4 рентгенограммы в преобразованном виде (исключение из I атомного и поляризационного факторов) в принципе должны быть идентичны нейтронограммам

с другим вертикальным масштабом. Действительно, если $(I_a)^p$ сложным образом зависит от θ , то $\frac{(I_a)^p}{f_p^2 P(\theta)}$ является в этом от-

ношении «константой» и пропорционально $k(I)^n$ (k — масштабный множитель). Следовательно, для нейтронов мы вправе ожидать интерференционную картину, изображённую на рис. 2, 3 и 4 и описываемую уравнениями (1.46'), (1.47'), (1.48'), (1.49').

При рассмотрении дифракции нейтронов в кристаллических веществах естественно предположить, что все выводы рентгеновской кристаллографии, сделанные для слабопоглощающих кристаллов, будут справедливы и для нейтронов. Прделанные в настоящее время работы по нейтронной кристаллографии (^{7, 8} и частично ⁹) подтверждают это предположение и отмечают далеко идущую аналогию для этих двух случаев. Более подробно остановиться на нейтронной кристаллографии мы не имеем возможности.

При рассмотрении дифракции нейтронов в кристаллических порошках (на прохождение) в основном остаётся в силе формула (1.53), преобразованная в соответствии с изложенным выше:

$$\left(\frac{I_{hkl}}{I_0}\right)^n = \frac{j_{hkl} l t}{4\pi r \sin^2 2\theta} \frac{r'}{p} \lambda^3 e^{-\mu t \sec \theta} |F|^2 N^2 e^{-2w}, \quad (1.53')$$

где I_{hkl} — интенсивность отражения от плоскостей (hkl) , измеренная счётчиком с шириной щели l на расстоянии r от образца [соответствующая I_{hkl} в (1.53)].

Насколько эксперимент согласуется с теорией, будет сказано ниже.

Все нейтронные формулы этого раздела были выведены при том предположении, что все атомы вещества идентичны и что рассеяние не зависит от ориентаций спинов. В противном случае картина усложняется.

4. Оптические свойства нейтронов

Решая волновое уравнение для нейтрона вне кристалла и внутри него и находя затем разность $k^2 - k_0^2$, можно получить выражение для коэффициента преломления $n = \frac{k}{k_0}$ (k — волновое число нейтрона внутри и k_0 — вне кристалла). Если выполняется условие (1.29), для коэффициента преломления справедливо выражение ⁹ (см. также ⁶⁶):

$$n^2 - 1 = -\frac{\hbar^2 N \sqrt{4\pi\sigma}}{8\pi^2 m E} = -\lambda^2 \frac{Nf}{\pi}, \quad (1.54)$$

где N — число атомов в единице объёма (f берётся со своим знаком). Подставляя в (1.54) значения $\lambda \approx 10^{-8}$ см, $f \approx 10^{-12}$ см и $N \approx 10^{23} \frac{1}{\text{см}^3}$, получаем для коэффициента преломления численное значение $n^2 - 1 \approx 10^{-6}$. Отсюда видно, что коэффициент преломления очень мало отличается от единицы. В этом опять проявляется аналогия с рентгеновскими лучами.

Используя граничные условия для волновой функции и её нормальной производной и зная коэффициент преломления, можно найти выражение для коэффициента отражения R :

$$R = \left| \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} - \cos \theta}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} + \cos \theta} \right|^2, \quad (1.55)$$

где θ — угол между направлением падающего луча и нормалью к отражающей поверхности.

Анализ (1.55) показывает, что при $n^2 > 1$ (что соответствует отрицательной амплитуде рассеяния) коэффициент отражения всегда меньше единицы. Полного «внутреннего» *) отражения в этом случае (при $f < 0$) не происходит. В противном случае, при $f > 0$, $n^2 < 1$ и при некоторых углах θ $R = 1$. Легко найти предельный угол, с которого R становится равным единице, т. е. угол полного «внутреннего» отражения:

$$\sin \theta_0 = n. \quad (1.56)$$

Так как $n \approx 1$, то $\theta_0 \approx \frac{\pi}{2}$. Употребляя вместо θ_0 угол $\varphi_0 = \frac{\pi}{2} - \theta_0$ (угол предельного скольжения) и рассматривая большие углы падения, можно получить значение φ_0 :

$$\varphi_0 = \lambda \sqrt{N \frac{f}{\pi}}; \quad (1.57)$$

угол φ_0 при тех же значениях λ , ρ и f имеет значение $\sim 10'$.

Нормальная составляющая нейтронной волны внутри кристалла при полном «внутреннем» отражении экспоненциально затухает. Это ещё более углубляет аналогию с оптикой. Расстояние d' , на котором амплитуда проходящей волны уменьшается в e раз по сравнению с её значением на поверхности, определяется формулой

$$d' = \frac{i}{k \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}. \quad (1.58)$$

При прежних значениях k , n и θ $d' \approx 100 \text{ \AA}$.

*) Кавычки стоят потому, что θ_0 правильнее было бы называть углом полного внешнего отражения.

Изучение полного «внутреннего» отражения значительно затруднено из-за малых значений углов. Кроме того, значительные искажения вносятся в этот эффект незначительными загрязнениями поверхности отражающего зеркала. Однако из экспериментов по полному внутреннему отражению нейтронов можно определить знак амплитуды рассеяния, что очень существенно для нейтроноструктурного анализа.

5. Сравнение рассеяния веществом рентгеновских лучей и нейтронов

Подытожим выводы, касающиеся различия рассеяния для нейтронов и рентгеновских лучей. Это различие и обуславливает преимущества нейтронографии перед другими методами структурного анализа.

Между амплитудами рассеяния нейтронов f_n и рентгеновских лучей f_p имеются три фундаментальных различия (не принимая во внимание зависимости от θ): 1) f_n для некоторых элементов отрицательна (H, Li, Ti, Mn), тогда как f_p всегда положительна; 2) f_p пропорциональна числу электронов в атоме и, следовательно, порядковому номеру элемента в периодической системе Менделеева ($f_p \sim Z$); f_n явным образом с порядковым номером не связана и при переходе от элемента к элементу меняется немонотонно (например, амплитуда рассеяния водорода порядка f_n свинца); 3) f_p одинакова для всех изотопов элемента, тогда как f_n для разных изотопов различна, а порой может отличаться даже знаком.

На этих (в основном на двух последних) различиях базируются почти все достоинства нейтронографии, хотя они также вносят и ряд непринципиальных неудобств. Сравнение нейтроно- и рентгенографических методов структурного анализа будет произведено в конце статьи, после изложения работ по нейтронографии.

II. АППАРАТУРА НЕЙТРОНО-СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

До создания урановых котлов мощных источников нейтронов не было. При необходимости использовать тепловые нейтроны употреблялся Ra-Be-источник, и испускаемые им быстрые частицы замедлялись, например, парафином. Мощность Ra-Be-источника мала. Необходимость монохроматизации нейтронов, после их замедления, ведущей к дальнейшему уменьшению мощности, делала почти невозможным использование этого источника в целях нейтронографии. По той же причине не могли быть использованы и нейтроны, получаемые при ядерных реакциях в циклотроне. Поэтому, естественно, нейтронография могла возникнуть лишь после создания ядерных котлов.

Замедленные нейтроны, выходя из такого котла, имеют почти максвелловское распределение по скоростям, причём максимум его при комнатной температуре замедлителя расположен таким образом, что после монохроматизации можно получить пучки нейтронов достаточной интенсивности с длиной волны от 5 до 0,02 Å, т. е. как раз такие, какие требуются для структурных исследований.

Нейтроны лишены электрического заряда и поэтому не обладают ионизирующей способностью. Обнаруживают нейтроны по тем частицам, которые возникают при ядерной реакции нейтрона с каким-нибудь специально «подставляемым» ядром, чаще всего B^{10} ; регистрируются получаемые при этой реакции α -частицы.

Если регистрируются отдельные нейтроны, употребляются счётчики Гейгера-Мюллера, наполненные BF_3 . При фотографической регистрации либо 1) в эмульсию вводятся соли бора и α -частицы вызывают почернение плёнки, либо 2) перед обыкновенной рентгеновской плёнкой помещается тонкий листок индия и получаемые при реакции (n, β) электроны регистрируются фотоплёнкой. Последним способом было получено несколько нейтронограмм^{10, 11} монокристаллов, снятых на белом излучении и вполне аналогичных подобным рентгенограммам.

Для монохроматизации нейтронов могут быть использованы, вообще говоря, три метода: механический селектор (см., например,¹⁶), кристалл-диффракционный метод и метод мигающего циклотрона¹⁷. Сразу отметим, что самым простым из них является кристалл-диффракционный метод, а наиболее сложным — метод мигающего циклотрона, требующий для своего осуществления сложных радиотехнических схем. Это — существенное достоинство кристаллических спектрографов.

Разрешающая способность кристаллических спектрографов значительно выше, чем у механических селекторов, и не хуже, чем в методе мигающего циклотрона. Однако возможности метода в этом отношении далеко не исчерпаны.

В последнее время сконструирован^{18, 19} несколько необычный механический селектор, принцип действия которого напоминает скорее мигающий циклотрон, чем селектор скоростей. Разрешающая сила этого прибора несколько выше прежних, но остаётся ниже кристаллических спектрометров.

В нейтронографии почти всегда пользуются кристалл-диффракционным методом монохроматизации.

Нейтронные спектрографы в основном подобны спектрографам, употребляемым с рентгеновскими лучами^{12, 13, 14, 15}. Типичный спектрограф с плоским кристаллом изображён на рис. 5. Нейтроны через канал в бетонной обшивке котла падают на кристалл. В этот канал обычно вмонтированы кадмиевые диафрагмы. Из-за того, что в нейтронных спектрографах требуется высо-

кая степень коллимации, система щелей имеет большую длину (порядка нескольких метров). Конфигурация кадмиевых щелей и пластин зависит от метода фокусировки.

Вокруг оси, проходящей через середину кристалла, вращается станина, на которой укреплен счётчик нейтронов, подсчитывающий интенсивность диффрагированного под определённым углом пучка. Счётчик расположен вдоль диффрагированного луча так, что регистрируемые нейтроны проходят в счётчике значительный путь и эффективность его, таким образом, доводится почти до

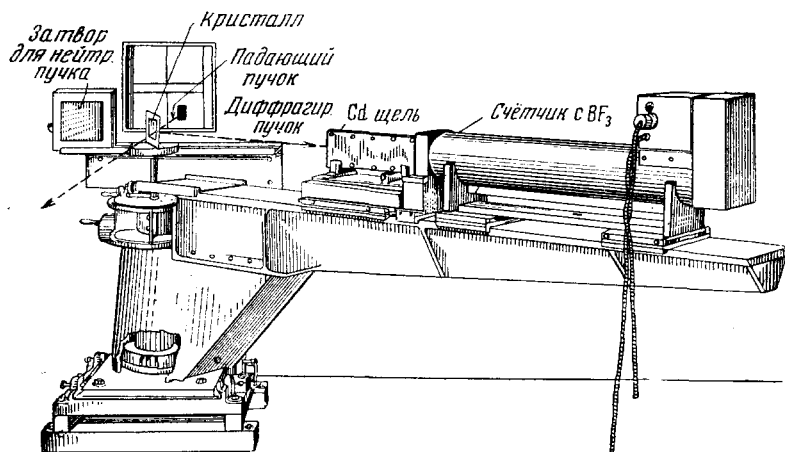


Рис. 5. Нейтронный спектрограф с плоским монокристаллом ¹².

100%. Однако, ввиду того что поперечное сечение захвата B^{10} в области малых энергий зависит от скорости нейтронов, как $\frac{1}{v}$, эффективность счётчика увеличивается с уменьшением энергии нейтронов. Поэтому полученные результаты необходимо затем корректировать на эффективность счётчика.

Вследствие 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 таких же громоздких спектрографов.

Точно по тому же принципу, что и в рентгеноспектральном анализе, был сконструирован спектрограф с изогнутым кристаллом ¹⁵, работающим на просвет (по Кошуа) (рис. 6). Система щелей в этом случае была смонтирована таким образом, что пучок нейтронов получался сходящимся (в отсутствии кристалла)

в точке F . Радиус изгиба кристалла и расстояние от кристалла до счётчика подбирались таким образом, чтобы нейтронные лучи, отражённые от плоскостей (200) кристалла NaCl , расположенных перпендикулярно к внешнему ограничению, фокусировались на щели перед счётчиком. В связи с этим размер щели мог быть уменьшен до 1 мм. Поэтому при работе с таким спектрографом можно употреблять изучаемые образцы малого размера.

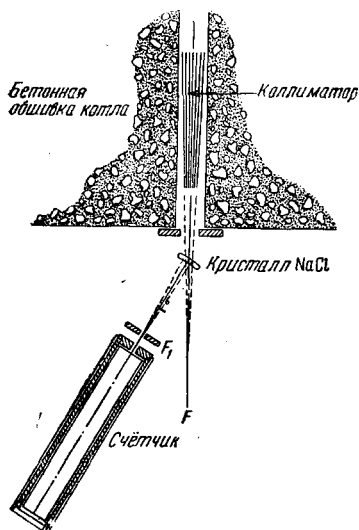


Рис. 6. Схема фокусирующего нейтронного спектрографа с изогнутым кристаллом.

Некоторым недостатком кристалл-дифракционного метода является ограничение диапазона исследуемых энергий, хотя этот диапазон значительно больше, чем у механического селектора. Ограничение снизу налагается условием (1.50), из которого следует $\lambda_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2mE_{\min}}} = 2d$ (d —

межплоскостное расстояние кристалла), а ограничение сверху обуславливается, во-первых, снижением разрешающей силы прибора и, во-вторых, экспериментальными трудностями при работе с очень малыми углами θ (коллимационным устройством). Кроме того, при малых энергиях значительные искажения вносятся высшими порядками отражения. Разрешающая сила прибора меняется в зависимости от межплоскостного рассеяния d , как

$\frac{1}{d}$, а полезный интервал энергий — как $\frac{1}{d^2}$. Поэтому для целей нейтронной спектроскопии выгодно употреблять кристаллы с малым d . Например, для плоскости (200) кристалла LiF полезный интервал энергий лежит в диапазоне от 0,04 до 65 эв.

Таким образом, работая с кристаллическим спектрометром, очень важно так подобрать кристалл, чтобы по возможности расширить диапазон изучаемых энергий, не ухудшая разрешающей силы прибора и сводя к минимуму искажения, вносимые высшими порядками отражения.

С помощью спектрографа с плоским кристаллом был получен спектр нейтронов из котла (рис. 7). Максвелловская кривая, рассчитанная для температуры $T = 548^\circ \text{ К}$, несколько искажена в результате возникновения отражений высших порядков (с $n = 2$ и 3).

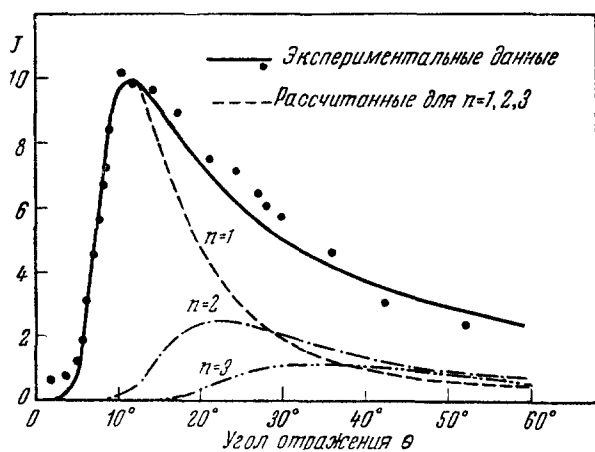


Рис. 7. Спектр нейтронов, излучаемых котлом.

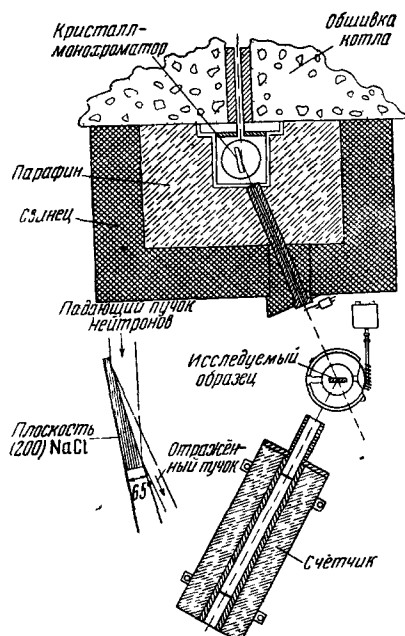


Рис. 8. Установка для монохроматизации нейтронов.

В том случае, когда для структурного анализа требуется монохроматический пучок нейтронов, излучение из котла предварительно направляется на монохроматор²⁰ — неподвижный кристалл, который по уравнению (1.50) отражает нейтроны одной определённой длины волны. Монохроматизирующий кристалл сошлифован таким образом, что внешняя плоскость с атомной составляет угол 6° . Такой приём, разработанный ранее²¹ для рентгеноспектрального анализа, позволяет уменьшить ширину отражённого пучка; эта аппаратура изображена на рис. 8.

Для предохранения от рассеянных монохроматором нейтронов, от γ -излучения 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 пучков. Далее устанавливается спектрограф, подобный описанному.

В некоторых работах, описываемых ниже, употреблялись специально разработанные для решения данной проблемы установки. Они будут описаны в соответствующих разделах.

III. НЕЙТРОНОГРАФИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

1. Диффракция нейтронов в поликристаллических образцах

Нейтронограмма поликристаллического образца представляет собой зависимость интенсивности рассеяния нейтронов образцом от угла рассеяния. В общем виде эта зависимость представляется диффузным фоном, на котором расположены максимумы когерентного рассеяния. В качестве излучения употребляется монохроматический пучок нейтронов. (В описываемых ниже работах употреблялась длина волны $\lambda = 1,057 \text{ \AA}$.) Положение дифракционных максимумов, определяемое уравнением Вульфа-Брегга (1.50), обуславливается структурой образца. Интенсивность максимумов $\frac{I_{hkl}}{I_0}$, определяемая в случае прохождения нейтронов через образец уравнением (1.53'), зависит как от структуры образца, так и от величины амплитуды рассеяния составляющих ядер.

В случае моноатомного образца структурная амплитуда F_{hkl} связана с амплитудой когерентного рассеяния f_0 относительно просто:

$$F_{hkl} = R_{hkl} f_0, \quad (3.1)$$

где

$$R_{hkl} = \sum_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i) \quad (3.2)$$

— геометрическая часть структурной амплитуды. (Суммирование распространено по всем атомам элементарной ячейки.) При

известной структуре подсчитать R_{hkl} не составляет никакого труда.

Интерпретация нейтронограммы, позволяющая определить амплитуду и поперечное сечение когерентного рассеяния, проводится следующим образом: 1) по известным из экспериментов $\frac{I_{hkl}}{I_0}$ определяется по формуле (1.53') структурный фактор $|F|^2$; 2) по формуле (3.1) определяется f_0 и 3) по формуле (1.25) находится $\sigma_{\text{ког}}$. Если нужно найти сдвиг фаз при рассеянии, это можно сделать по (1.26).

Из сопоставления полученного $\sigma_{\text{ког}}$ с поперечным сечением общего рассеяния можно сделать некоторые заключения о величинах σ_{DS} и σ_{DI} . Однако при этом надо считаться с увеличением фона в результате многократного рассеяния. Это явление в нейтронографии играет более значительную роль, чем в рентгеноструктурном анализе из-за малого поглощения нейтронов веществом. Избежать его можно, выбирая очень тонкие образцы, но это ведёт к уменьшению интенсивности рассеяния. Поэтому на многократное рассеяние вычисляется обычно поправка, хорошо согласующаяся с величиной диффузного фона при малых углах рассеяния (при σ_{DS} и $\sigma_{DI} = 0$).

Описанным путём были получены и расшифрованы нейтронограммы алмаза, алюминия и других элементов и соединений. На рис. 9, а представлена нейтронограмма алмаза²⁰. Образец был приготовлен из порошка, просеянного через сито в 800 меш. Интенсивность рассеяния, отложенная по оси ординат, выражается разностью показаний счётчика с кадмиевым затвором и без него.

Из рис. 9, а видно, что даже при малых углах дифракции имеется некоторый фон диффузного рассеяния. Проанализируем причины его возникновения.

Естественный углерод состоит из смеси двух изотопов C^{12} и C^{13} , причём изотоп C^{13} содержится в незначительном количестве (1,1%). Принимая во внимание то, что ядро C^{12} обладает нулевым спином, и пренебрегая примесью C^{13} , можно заключить, что в этом случае практически $\sigma_{DI} = 0$ и $\sigma_{DS} = 0$. Диффузное рассеяние, зависящее от температурных колебаний, обычно при малых углах очень мало и сказывается лишь при больших углах. Поэтому возникновение диффузного фона у алмаза было отнесено за счёт многократного рассеяния. Действительно, соответствующая поправка свела диффузное рассеяние к нулю.

Практически подсчитать коэффициент пропорциональности K^2 между I_{hkl} и $\sigma_{\text{ког}}$ в (1.53') очень трудно. Поэтому нейтронограмму алмаза, выраженную наиболее ярко из-за практически отсутствующего диффузного фона, приняли за эталон, из которого определили K^2 . Сделано это было таким образом: из измерений прохождения нейтронов через тот же образец было

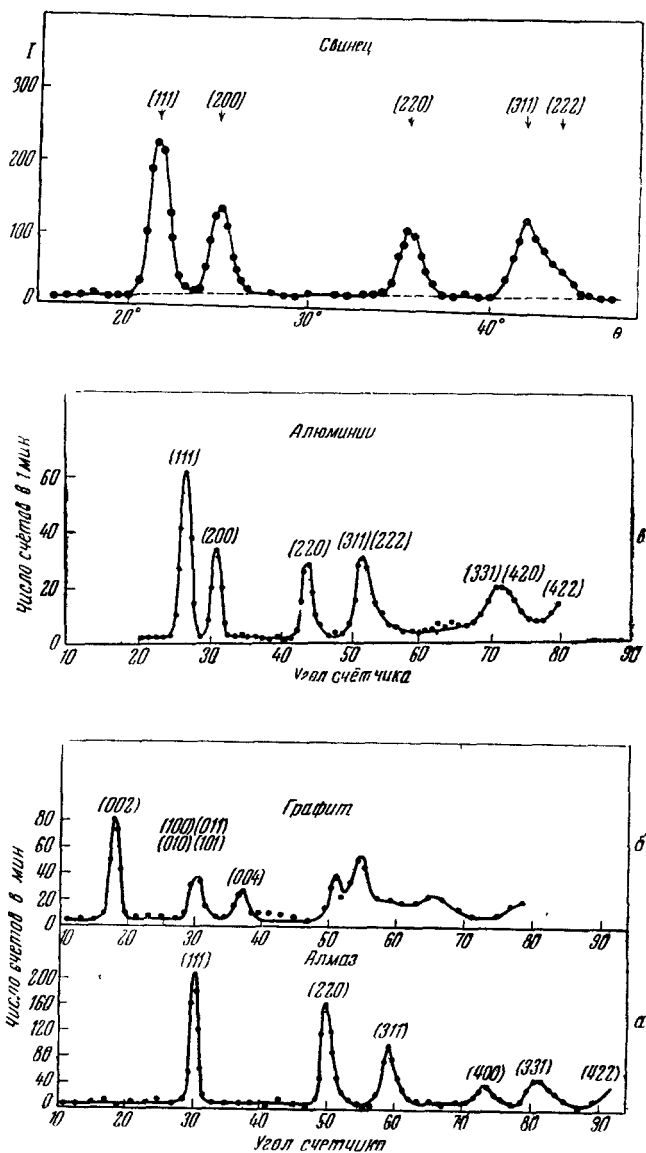


Рис. 9. Нейтронограммы алмаза (а), графита (б), алюминия (в) и свинца (г).

найден поперечное сечение общего рассеяния, составляющее

$$\sigma_{\text{крист}} = 5,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2;$$

так как $\sigma_D = 0$, к этому значению приравняли $\sigma_{\text{ког}}$ (по (1.41)) и подставили соответствующее значение f_0 в (3.1) и (1.53'); определяя из эксперимента I_{hkl} и зная положение и индексы дифракционного максимума (hkl), определили K^3 .

Это позволило просчитать в дальнейшем нейтронограммы остальных веществ.

Из нейтронограммы графита (рис. 9, б) (промерялся лишь один максимум (002), так как остальные не удалось промерить с достаточной точностью) было получено значение $\sigma_{\text{ког}} = 5,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Это — несколько больше, чем значение поперечного сечения когерентного рассеяния углерода, полученное с алмазным образцом, но разница лежит почти в пределах ошибок измерения. Несколько больше приходится верить первому значению.

Нейтронограмма алюминия²⁰ (рис. 9, в) была получена с образца, представляющего толстую (1,3 см) пластинку прокатанного алюминия. Перед экспериментом пластинка несколько раз нагревалась почти до точки плавления и закалялась. Это делалось для удаления текстуры и для размельчения зёрен. Применение сплошного образца способствовало увеличению интенсивности отражения за счёт множителя $\frac{\rho'}{\rho}$ в (1.53') и соответственно уменьшало ошибки измерений.

Диффузное рассеяние алюминием мало и увеличивается с увеличением угла. Так как алюминий моноизотопен, этот диффузный фон надо отнести за счёт температурного эффекта, тем более, что у алюминия низкая характеристическая температура.

Промер нейтронограммы дал значение $\sigma_{\text{ког}} = 1,46 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Хорошее совпадение этой величины с полученными ранее значениями $\sigma_{\text{крист}} = 1,48 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ говорит о слабой зависимости рассеяния от спина для Al, если такая зависимость вообще имеет место.

Таким же путём была получена и рассчитана нейтронограмма свинца²² (рис. 9, г). Амплитуда рассеяния $f_{\text{рб}}$ оказалась равной $0,96 \cdot 10^{-12} \text{ см}$. Хорошее совпадение поперечных сечений когерентного и полного рассеяния ($11,5$ и $11,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ соответственно) говорит об отсутствии у свинца зависимости рассеяния от спина.

Отметим, что нейтронограммы алмаза, алюминия и свинца представляют собой наиболее простые случаи.

В случае монокристаллических веществ измерение I_{hkl} для одного дифракционного максимума плюс значение характеристической температуры (что даёт ω) достаточно для определения поперечного сечения когерентного рассеяния. Для двуатомных веществ

(NaCl и пр.) должны быть промерены два максимума. Из этих данных можно получить поперечное сечение когерентного рассеяния для обоих сортов ядер, но нельзя однозначно определить принадлежность сечения к определённому сорту. В рентгенографии это сделать можно сразу, ибо для рентгеновских лучей амплитуда рассеяния пропорциональна порядковому номеру (числу электронов атома). В случае нейтронного анализа необходимо получить ещё одну нейтронограмму с вещества, содержащего одну из исследуемых компонент. Тогда совпадение в значениях σ в двух экспериментах позволяет точно связать значение σ с ядром.

Такие эксперименты были проделаны с веществами, содержащими натрий²⁰: Na, NaBr, NaF и NaCl (рис. 10). Результаты определения $\sigma_{\text{ког}}$ и сопоставление их с полученными ранее $\sigma_{\text{крист}}$ (взятыми из других источников) приведены в таблице I.

Таблица I

Кристалл	$\sigma_{\text{ког}}$ в 10^{-24} см ²		f в 10^{-12} см		$\sigma_{\text{крист}}$ в 10^{-24} см ²
	Na	X	Na	X	
Na	1,50	—	0,345	—	—
NaBr	1,41	5,3	0,335	0,65	7,5
NaCl	1,64	12,8	0,358	1,01	15,0
NaF	1,52	5,2	0,348	0,65	4,5

Для всех этих соединений структурный фактор равен:

$$F^2 = \begin{cases} (f_{\text{Na}} + f_x)^2 & \text{для чётных } h, k, l; \\ (f_{\text{Na}} - f_x)^2 & \text{для нечётных } h, k, l. \end{cases} \quad (3.3)$$

Так как максимумы (111) меньше максимумов (200), амплитуды рассеяния всех входящих в соединения элементов одинакового знака.

Заметим, кстати, что нейтронограмма MnO⁷⁴ (см. рис. 33, низ имеет сильный максимум (111) и слабый (200), хотя структура MnO подобна структуре NaCl и для неё справедливо (3.3). Это говорит о том, что амплитуды рассеяния Mn и O разных знаков.

Эти эксперименты менее точны, чем описанные выше.

Для определения $\sigma_{\text{ког}}$ промерялись максимумы (111) и максимум (110) в нейтронограмме Na. Полученные для натрия четыре значения $\sigma_{\text{ког}}^{\text{Na}}$ находятся в хорошем согласии и составляют в сред-

нем $\sigma_{\text{ког}}^{\text{Na}} = 1,51 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Эта величина значительно меньше определённого ранее $\sigma_{\text{крист}} = 3,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Так как натрий моноизотопен, должна существовать сильная зависимость рассеяния нейтронов натрия от спина. Исходя из разности ($\sigma_{\text{крист}} - \sigma_{\text{ког}}$), с помощью (1.40) и (1.37) можно определить амплитуды рассеяния для параллельных и антипараллельных спинов.

Из таблицы I видно, что поперечные сечения когерентного рассеяния брома и хлора несколько меньше $\sigma_{\text{крист}}$; так как у обоих элементов подва изотопа, это надо отнести за счёт изотопного эффекта.

Зная распространённость обоих изотопов и разность ($\sigma_{\text{крист}} - \sigma_{\text{ког}}$), из формул (1.32) и (1.33) можно определить амплитуды рассеяния для обоих изотопов. Это не было сделано, так как полученные результаты не обладают ещё достаточной степенью точности.

В случае фтора $\sigma_{\text{ког}}$ оказалось несколько больше, чем $\sigma_{\text{крист}}$. Это можно объяснить только экспериментальными ошибками при одном из измерений. Очевидно, спиновой зависимости рассеяния у фтора нет.

Для определения амплитуд рассеяния никеля и его изотопов²³ таким же образом были изучены образцы окисей NiO, Ni⁵⁸O, Ni⁶⁰O и Ni⁶²O (рис. 11). Интерес к подобным соединениям возник, в частности, потому, что разность между поперечными сечениями полного и когерентного рассеяния никеля достигает значительной величины: $3,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Так как спин у ядер никеля отсутствует, это расхождение может быть отнесено только за счёт значительного различия между амплитудами рассеяния отдельных изотопов никеля.

Структура окиси никеля подобна структуре NaCl. Поэтому и в этом случае справедлива формула (3.3). Из рассмотрения рис. 11 сразу можно сказать, что Ni, Ni⁵⁸ и Ni⁶⁰ имеют положительную, а Ni⁶² — отрицательную амплитуду рассеяния.

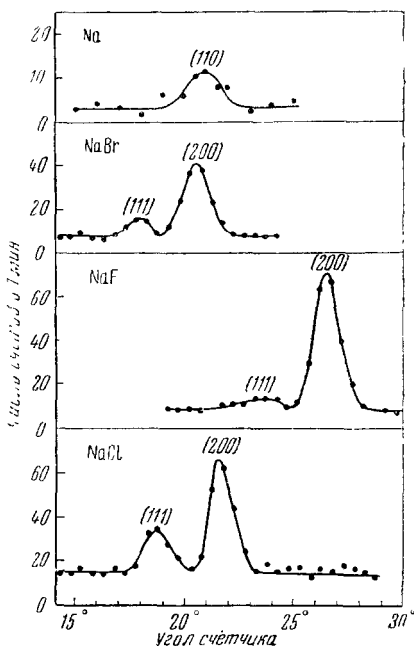


Рис. 10. Нейтронограммы некоторых соединений, содержащих натрий.

Промер интенсивностей дифракционных максимумов позволил определить амплитуды всех исследуемых изотопов никеля. Резуль-

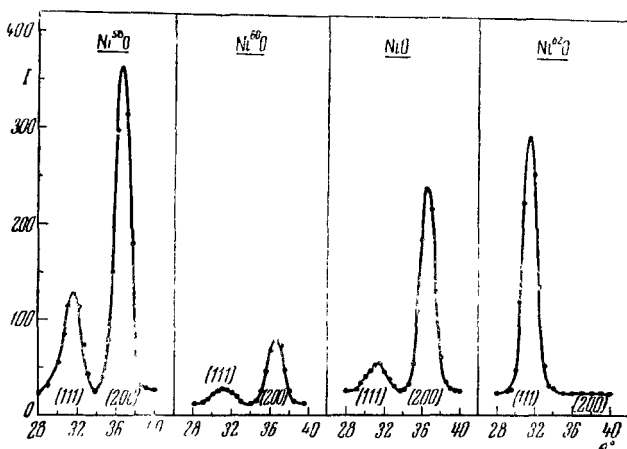


Рис. 11. Нейтронограммы окисей изотопов никеля.

таты этих измерений приведены в таблице II. В последнем столбце приведены амплитуды рассеяния каждого изотопа, умноженные на соответствующие им распространённости. Согласно (1.32) алгебраическая сумма этих величин должна дать амплитуду рассеяния естественного никеля. Хорошее совпадение результатов говорит о высокой точности эксперимента.

Таблица II

Изотоп	Амплитуда когерентного рассеяния в 10^{-12} см	$\sigma_{\text{ког}}$ в 10^{-24} см ²	$g_i f_i$
Ni ⁵⁸	1,48	27,6	1,00
Ni ⁶⁰	0,28	0,97	0,073
Ni ⁶³	-0,85	9,1	-0,032
Ni	1,03	13,3	$\Sigma g_i f_i = 1,04$

Таким же путём были определены амплитуды рассеяния серебра ¹⁰⁷, железа ⁵⁶ и каждого их изотопа и было установлено ⁵⁶, что титан обладает отрицательной амплитудой рассеяния.

2. Изучение структуры гидрида натрия и льда

Результаты измерения поперечного сечения когерентного рассеяния натрия понадобились далее при изучении структуры гидрида натрия NaN и при определении амплитуды рассеяния водорода и дейтерия²⁷. Тот факт, что рассеивающая способность атома для рентгеновских лучей пропорциональна числу электронов, делает рассеяние водородом весьма незначительным, неуловимым по сравнению с остальными элементами. Для нейтронов амплитуда рассеяния водорода того же порядка, что и для большинства остальных элементов. Поэтому чрезвычайно сложная для рентгенографии задача определения положения атомов водорода в его кристаллических соединениях становится обычной задачей нейтроноструктурного анализа.

Простейшей в этом отношении проблемой явилось нахождение положения водорода в гидридах щелочных элементов (LiH , NaN , KH и CsH). Рентгенографически было установлено, что атомы металлов образуют кубическую гранцентрированную решётку. О положении атомов водорода ответ был получен только в первом случае²⁸, так как рассеивающая способность лития лишь в три раза превышает рассеяние водорода. Оказалось, что LiH образует решётку, аналогичную структуре NaCl . Было высказано предположение о том, что все другие указанные гидриды кристаллизуются по той же системе.

Для проверки этого предположения, по некоторым простым соображениям, был выбран NaN . Для изучения рассеяния дейтерия был исследован также NaD , однако в связи со значительным загрязнением его металлическим Na и NaOH результаты в этом случае оказались менее точными.

На рис. 12 представлены нейтронограммы NaD и NaN . Тот факт, что нейтронограммы не идентичны, говорит о том, что H и D участвуют в диффракции и что амплитуды рассеяния H и D разных знаков, так как те максимумы, которые сильны у NaN , слабы или совсем пропадают у NaD .

Рентгенографические данные не позволяют сделать окончательный выбор между двумя возможными для NaN структурами: структурой типа NaCl и структурой типа ZnS . Другие структуры исключаются из рассмотрения, исходя из размеров элементарной ячейки.

Исчерпывающие результаты о структуре NaN и о знаках амплитуды рассеяния можно извлечь из сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально найденных интенсивностей дифракционных максимумов (таблица III). Только положив f_{Na} и f_{H} разных знаков и предположив для NaN структуру NaCl , авторы получили хорошее совпадение экспериментальных и теоретических данных относительно интенсивности максимумов. При

всех других предположениях эксперимент расходится с теорией. Отсюда ясно, что NaH имеет структуру NaCl и что амплитуды

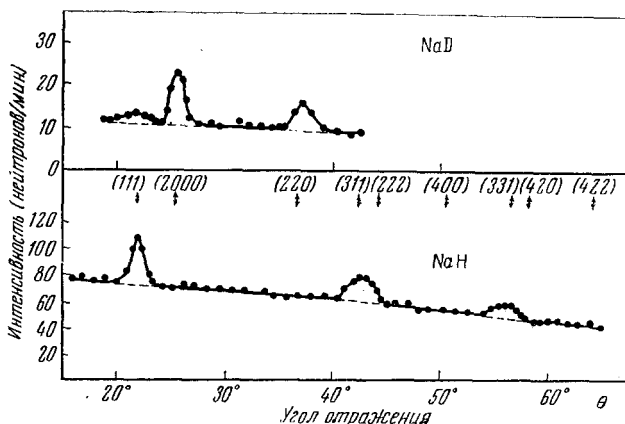


Рис. 12. Нейтронограммы NaH и NaD.

рассеяния у Na и H разных знаков. Следовательно, Na и D рассеивают с одним знаком.

Таблица III

Диффракционные максимумы	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
420	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	$(f_{\text{Na}} + f_{\text{H}})^2$	0

Используя полученное ранее значение f_{Na} и промерив с помощью алмазного стандарта нейтронограмму NaH, можно опре-

делить амплитуду рассеяния водорода. Расчёты дали $f_H = -0,39 \cdot 10^{-12}$ см. Это даёт поперечное сечение когерентного рассеяния, равное $\sigma_{\text{ког}}^H = 2,0 \cdot 10^{-24}$ см².

То же самое было проделано с нейтронограммой NaD. Однако полученные результаты, по указанной выше причине, были весьма приблизительны. Поэтому приведём сразу более надёжные результаты, взятые из другого источника: $f_D = 0,64 \cdot 10^{-12}$ см и $\sigma_{\text{ког}}^D = 5,2 \cdot 10^{-24}$ см².

Вычислив разность ($\sigma_{\text{крист}} - \sigma_{\text{ког}}$), можно определить σ_D для водорода и дейтерия. Величины полного поперечного сечения для H и D имеют значения 80 и $7,4 \cdot 10^{-24}$ см² соответственно^{27, 29}. Так как изотопный эффект исключён, сильное диффузное рассеяние водорода объясняется значительной зависимостью рассеяния нейтронов протонами от спина, так называемой спиновой некогерентностью.

Определённая выше f_H соответствует средней амплитуде рассеяния (1.37), которая для водорода (спин $I = \frac{1}{2}$) равна

$$f_H = 2 \left\{ \frac{3}{4} f_1 + \frac{1}{4} f_0 \right\} \quad (3.4)$$

(фактор 2 возник из-за учёта связи ядра). Кроме того, зная $\sigma_{DS}^H = \sigma_{\text{крист}}^H - \sigma_{\text{ког}}^H$ и используя выражение (1.40), которое для водорода переписывается так:

$$\sigma_{DS}^H = 4\pi \cdot 4 \cdot \frac{3}{16} (f_1 - f_0)^2, \quad (3.5)$$

можно определить амплитуды рассеяния для обеих ориентаций спинов. Подставив полученные выше значения f_H и σ_{DS}^H , можно получить две пары решений, одна из которых хорошо согласуется с полученными раньше³⁰ результатами:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= +0,520 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \\ f_0 &= -2,35 \cdot 10^{-12} \text{ см}. \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Интересно отметить, что амплитуды рассеяния для разных спиновых состояний не только сильно отличаются друг от друга, но и имеют разные знаки. Это объясняет такую сильную зависимость рассеяния от спина для водорода.

Подобные же вычисления могут быть выполнены и для дейтерия. Исходя из величины поперечного сечения когерентного рассеяния, приведённого выше, из $\sigma_{\text{крист}}^D = 7,4 \cdot 10^{-24}$ см² и спина ядра дейтерия ($I = 1$), можно определить амплитуды рассеяния для обеих ориентаций спинов:

$$\left. \begin{aligned} f_{3/2} &= 0,62 \cdot 10^{-12} \text{ см}, & f_{1/2} &= 0,23 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \\ &\text{или} & & \\ f_{1/2} &= 0,03 \cdot 10^{-12} \text{ см}, & f_{3/2} &= 0,82 \cdot 10^{-12} \text{ см}. \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

Выбор между этими величинами, как и для натрия, ещё не сделан.

Очень сильная зависимость рассеяния нейтронов водородом от ориентаций спинов ($\sigma_{DS}^H = 78 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) делает понятным большой фон некогерентного рассеяния нейтронограмм водородосодержащих веществ, который значительно затрудняет расчёт интенсивностей. В противоположность этому $\sigma_{DS}^D = 2,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ гораздо меньше и фон в этом случае значительно слабее. Отсюда следует вывод практического характера: кристаллографическое изучение может быть выполнено гораздо легче и точнее с дейтериевыми препаратами, чем с водородными, причём структуры их, разумеется, идентичны.

Это соображение было использовано при изучении структуры льда.

Рентгенографически лёд изучался в течение длительного времени, но полностью расшифровать его структуру этим методом не удалось. Было лишь установлено, что лёд кристаллизуется по гексагональной системе, причём атомы кислорода расположены в вершинах и в центре тетраэдров.

О положении водородных атомов можно было лишь предполагать. В связи с этим было высказано несколько гипотез о положении водородных атомов в кристаллической решётке льда. Первая из них³² предполагала, что водородные атомы расположены посередине между атомами кислорода (рис. 13, а) и элементарная ячейка состоит из четырёх молекул воды. Не-

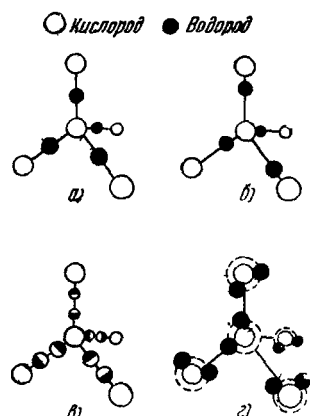


Рис. 13. Различные предположения относительно положения водородных атомов в структуре льда. $\bigcirc$ — вероятность найти атом водорода в этой точке равна $\frac{1}{2}$.

сколько позже для молекул воды, находящихся в твёрдом состоянии, была предложена³³ такая же структура, какую они имеют в водяном паре. (Как известно, в свободной молекуле воды расстояние $O-H$ составляет $0,96 \text{ \AA}$, а угол между «линиями связи» атома кислорода с водородными атомами 105° .) Исходя из такого строения молекул, можно построить структуру льда, изображённую на рис. 13, б, причём кислородный атом будет иметь только два ближайших атома водорода. В этом случае элементарная ячейка будет содержать 12 молекул H_2O . Однако эти выводы противоречили некоторым термодинамическим принципам³⁴. Поэтому последняя гипотеза была несколько дополнена для преодоления этих противоречий: было предположено³⁴, что-

атомы водорода могут с разной вероятностью находиться на различных расстояниях между кислородными атомами, но амплитуда вероятности максимальна на расстоянии $0,96 \text{ \AA}$ от какого-либо атома кислорода (рис. 13, в). И наконец, последняя гипотеза предполагала, что атомы водорода вращаются вокруг атомов кислорода (рис. 13, г).

Выбор между этими четырьмя гипотезами можно было сделать с помощью нейтрографии. Для этой цели была получена нейтрограмма льда ^{35} (рис. 14), причём, по высказанным соображениям, был использован тяжёлый лёд. Интерпретация была проведена таким путём. Были построены теоретические нейтрограммы для всех четырёх предполагаемых структур. Для того

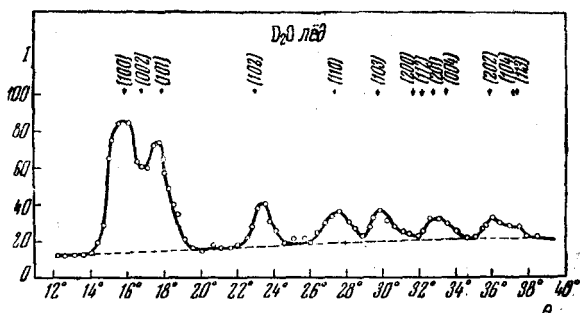


Рис. 14. Нейтрограмма D_2O .

чтобы нейтрограммы можно было рассчитать, необходимо было знать амплитуды рассеяния кислорода и дейтерия. Из ранних экспериментов было установлено, что рассеяние нейтронов кислородом не зависит от спина и что амплитуда рассеяния положительна. Прямые измерения полного поперечного сечения рассеяния дали для O величину $\sigma_{\text{крист}}^O = 4,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Это значение приравняли $\sigma_{\text{ког}}^O$ и вычислили отсюда амплитуду рассеяния кислорода.

Амплитуду рассеяния дейтерия можно было бы определить из описанного эксперимента с NaD , но, как уже было указано, точность при этом была бы очень малой. Поэтому, как уже упоминалось выше, были поставлены эксперименты для определения амплитуды рассеяния дейтерия. Такие эксперименты с ThD_2 дали для $\sigma_{\text{ког}}^D$ значение $5,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Исходя из этих величин, и были построены нейтрограммы, приведённые в таблице IV.

С помощью алмазного стандарта было проведено сравнение четырёх рассчитанных нейтрограмм с экспериментальной.

Таблица IV

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	(б)		(а)		(г)	(в)	$I_{\text{эксп}}$
	hkl	I	hkl	I	I	I	
0.1271	110	406	100	363	304	386	830
0.1358	002	240	002	202	166	219	
0.1442	111	253	101	212	177	230	
0.1860	112	128	102	79	97	104	118
0.2206	300	199	110	72	131	140	130
0.2401	113	212	103	14	101	70	95
0.2542	220	57	200	41	14	6	98
0.2590	302	47	112	15	47	3	
0.2639	221	66	201	67	9	63	
0.2717	004	32	004	78	0	41	97
0.2745	311	102					
0.2836	213	29					
0.2885	222	35	202	199	6	77	106
0.3000	114	40	104	54	0	29	

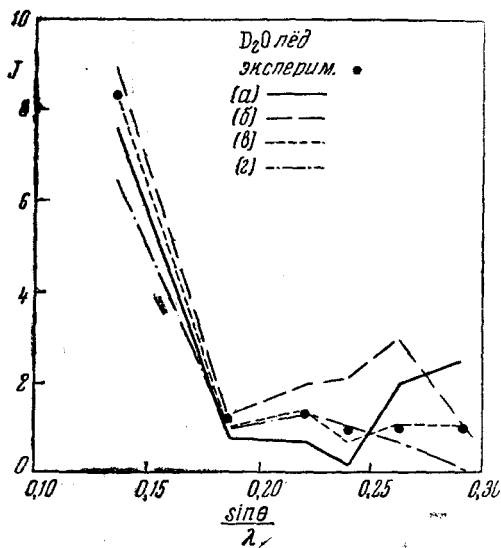


Рис. 15. Графическое сравнение экспериментальных и теоретических нейтрограмм D_2O для четырех возможных структур льда.

На рис. 15 результаты представлены графически. Сравнение теоретических интенсивностей с экспериментальными убедительно говорит в пользу третьей гипотезы (рис. 13, в).

Следовательно, лёд кристаллизуется по гексагональной системе; элементарная ячейка его состоит из 12 молекул H_2O , атомы кислорода расположены в углах и в центре тетраэдров с расстоянием между соседями 276 Å; атомы водорода могут располагаться по прямой между атомами кислорода с максимумами вероятности на расстоянии 0,96 Å от атомов кислорода.

Хорошее совпадение теоретической и экспериментальной нейтрограмм говорит о том, что величина $\alpha_{\text{ког}}^D$ определена из опытов с ThD_2 достаточно точно.

3. Прохождение нейтронов через кристаллические порошки

Поперечное сечение когерентного рассеяния нейтронов при их прохождении через кристаллические порошки имеет следующее выражение:

$$\sigma_{\text{ког}} = \frac{\lambda^2 N}{8} \sum_{(hkl)} j_{(hkl)} d_{hkl} e^{-2wR\sigma}, \quad (3.8)$$

где σ — поперечное сечение рассеяния связанными ядрами [значения остальных букв даны ранее в (1.53') и (3.2)]. Уравнение Вульфа (1.50) ограничивает отражаемые длины волн, так как, беря вместо $\sin \theta$ его наибольшее значение 1, получаем условие отражения:

$$\lambda \leq 2d_{\text{max}}. \quad (3.9)$$

Следовательно, если λ будет больше, чем удвоенное самое большое межплоскостное расстояние, нарушается это условие, и поперечное сечение рассеяния станет равным нулю. Однако этого может не быть благодаря спиновому и изотопному эффекту. Поэтому, если пропускать через изучаемые моноизотопные кристаллические порошки нейтроны с $\lambda > 2d_{\text{max}}$, всё рассеяние будет диффузным, и можно будет получить сведения относительно спиновой зависимости рассеяния.

Подобные эксперименты были проделаны с образцами графита, Ве и ВеО^{36, 37}. На описанном выше спектрографе изучалось прохождение тепловых нейтронов через мелко растёртые порошки этих материалов. Результаты эксперимента для ВеО представлены на рис. 16. Для соединения, содержащего два сорта атомов, выражение (3.8) должно быть незначительно изменено. Расчёт показал, что результирующая кривая должна зависеть от знаков амплитуд рассеяния обоих ядер. Сравнение экспериментальных и теоретических данных для ВеО показало, что у Ве и О амплитуды рассеяния одного знака.

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 имеется моноизотопный образец и для $\lambda > 2d$ наблюдается рассеяние нейтронов, можно с уверенностью отнести это рассеяние за счёт спинового эффекта. По измерению σ_D можно судить о величине эффекта.

Можно идти несколько иным путём. При прохождении распределённых по Максвеллу нейтронов через достаточной длины колонку кристаллического вещества из пучка уйдут нейтроны с $\lambda < 2d$. Поэтому от максвелловской кривой останется лишь

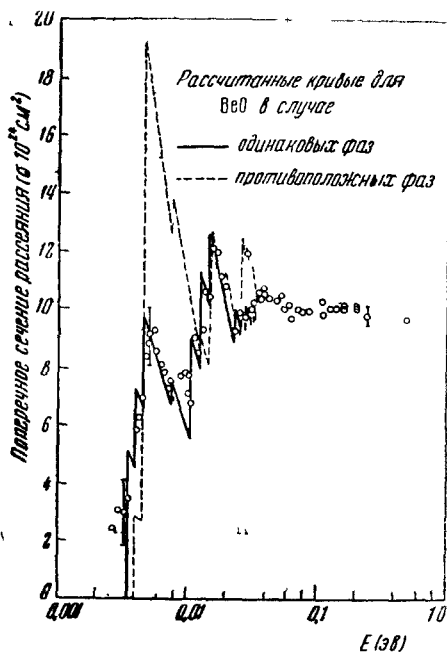


Рис. 16. Зависимость поперечного сечения рассеяния нейтронов от энергии при прохождении через BeO

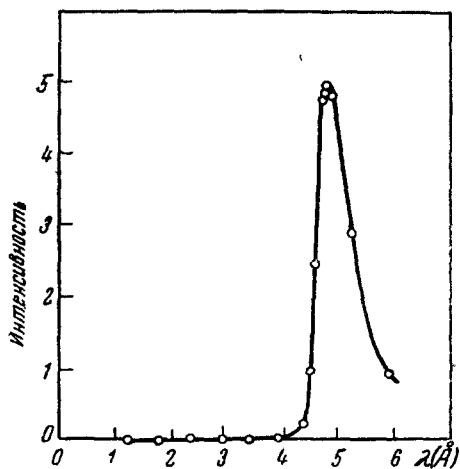


Рис. 17. Спектр отфильтрованных BeO нейтронов.

часть, соответствующая практически монохроматическому пучку холодных нейтронов с температурой около 20°K (рис. 17) и с $\lambda > 2d$ (при фильтрации через графит эффективная длина волны нейтронов составляет $\approx 7 \text{ \AA}$, через $\text{BeO} - 5 \text{ \AA}$). Если пропускать такие нейтроны через вещества с соответствующими параметрами решётки ($2d_{\text{max}} < \lambda$), теоретически можно получить значения σ_{DS} в чистом виде. Практически, однако, дело осложняется изотопным составом изучаемых веществ и, главное, несовершенством кристаллической решётки.

Проделанные эксперименты с Be , Al и V^{58} в результате весьма неубедительны и дают величину $\left| f_{I+\frac{1}{2}} - f_{I-\frac{1}{2}} \right|$ [см. (1.40)] в широких пределах, внутри которых лежит и 0, т. е. отсутствие спинowego эффекта. Действительно, другие работы указывают на отсутствие у этих элементов спиновой некогерентности.

Отметим, далее, что полученный фильтрацией через BeO пучок нейтронов использовался для изучения взаимодействия нейтронов с молекулами газа (см. ниже).

Из экспериментов по изучению прохождения нейтронов через кристаллические порошки можно определить амплитуды рассеяния элементов. По (3.8) были определены амплитуды для Ca , Ti , Ti и Zn^{39} , однако результаты оказались хорошими только для Zn ($f_{\text{Zn}} = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ см}$). Причина этого кроется, вероятно, частично в несовершенстве метода, частично — в некоторой грубости эксперимента. Характерно, что наибольшее расхождение получено для элементов со сравнительно большими сечениями поглощения нейтронов. В этом случае картина несколько меняется (рис. 18; сравните с рис. 16) и огрубляется поправкой на поглощение.

Измерение прохождения нейтронов нашло себе применение в металлофизике. Были произведены работы по изучению прохождения нейтронов через ряд сплавов и механических смесей двух соединений карбидов титана и вольфрама⁴⁰. Рентгенографически было установлено, что при растворении WC в TiC образуется твёрдый раствор замещения.

При измерении полного поперечного сечения нейтронов оказалось, что сечение механической смеси WC и TiC равно сумме сечений входящих в смесь элементов. При увеличении концентрации WC полное поперечное сечение увеличивалось в полном согласии с увеличением суммарного поглощения (рис. 19, кривая б). Ясно, что каждая составляющая рассеивает независимо от другой. Иная картина получилась при измерении прохождения нейтронов через твёрдые растворы с разной концентрацией WC . Обнаружив сначала некоторое уменьшение, полное поперечное сечение быстро возрастало с увеличением концентрации WC

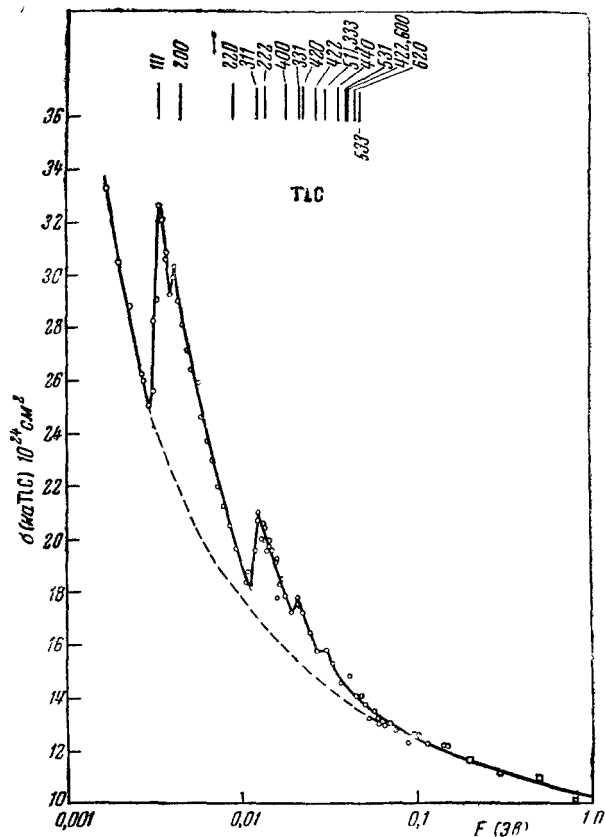


Рис. 18. То же, что и на рис. 16 для ТлС (пунктирная кривая — без вычета поглощения).

(рис. 19, кривая *a*). Результат указывает на то, что прохождение нейтронов чувствительно к структуре твёрдого раствора и к концентрации WC в растворяющем TiC. Это позволяет надеяться, что подобные эксперименты дадут возможность определять границы растворимости твёрдых растворов. В данном случае можно сказать, что предел растворимости (если он вообще существует) находится в области больших концентраций карбида вольфрама, больших чем 50 молярных процентов WC.

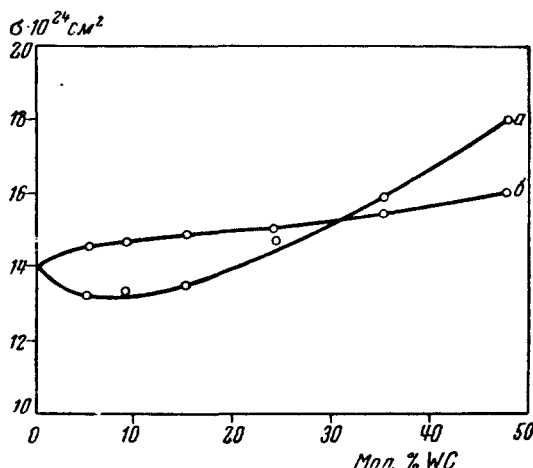


Рис. 19. Зависимость полного поперечного сечения нейтронов механической смеси (*б*) и твёрдого раствора (*a*) TiC + WC от молярной концентрации WC.

Всё сказанное выше справедливо для поликристаллических образцов и порошков только в том случае, если их микрокристаллики ориентированы в пространстве беспорядочно. Если это условие не соблюдается, т. е. если имеется какая-либо преимущественная ориентация в образцах, получаемые результаты будут иными.

В практике подобное анизотропное распределение ориентаций микрокристалликов — текстура — наблюдается довольно часто. Это имеет место, например, при прокатке, волочении и прессовке материалов. Текстура в значительной мере меняет рентгенограммы деформированных образцов, и уже довольно давно рентгеновские лучи применяются для изучения этого явления.

Эксперименты с пропусканием нейтронов через прокатанный алюминий⁴¹ и прессованный графит⁴² показали, что текстуру можно изучать и при помощи нейтронографии. В этом направлении намечаются также некоторые преимущества нейтроноструктурного анализа перед рентгеновским. Дело в том, что рентге-

нографически, во-первых, текстура изучается обычно в весьма малом объеме и, во-вторых, затруднено исследование материалов с большим коэффициентом поглощения рентгеновских лучей. Нейтронография лишена этих недостатков. Однако пока эти

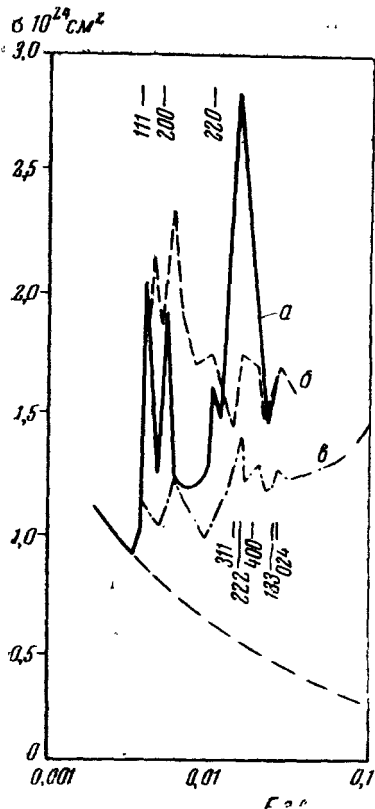


Рис. 20. Зависимость прохождения нейтронов через прокатанный алюминий от энергии.

теоретические достоинства продолжают оставаться теоретическими, ибо эксперименты проводились лишь с алюминием и графитом, т. е. такими веществами, которые в достаточной степени уже изучены рентгенографически.

На рис. 20 представлены кривые для прокатанного алюминия, аналогичные рис. 16 и 18. Кривая *a* — результат измерений по-

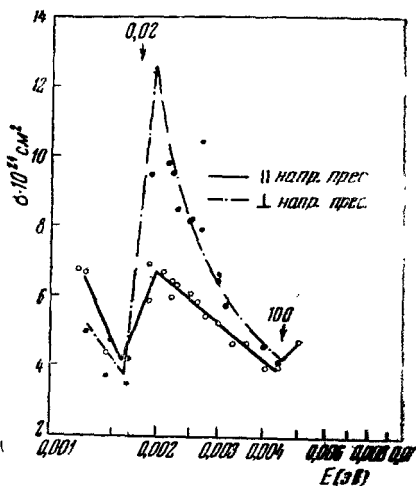


Рис. 21. То же, что и на рис. 20, для прессованного графита.

перечного сечения для пучка нейтронов, параллельного направлению прокатки, кривая *б* — для пучка, перпендикулярного к направлению прокатки; кривая *в* получена при пропускании нейтронов через литой алюминий (без текстуры). Пунктирная кривая представляет собой поправку на поглощение. Большое различие в кривых для этих трёх случаев говорит о сильной текстуре в прокатанном алюминии.

Приведённые нейтронограммы подтверждают полученные ранее результаты, согласно которым прокатанный алюминий обладает

так называемой ограниченной текстурой, т. е. такой, что кроме преимущественного направления (111), ориентированного по направлению прокатки, имеется и закреплённая плоскость (100), совпадающая с плоскостью прокатки.

Плохая разрешающая способность приборов, на которых ставился эксперимент (сочетание механического селектора с вращающимся затвором и кристаллического спектрографа), несколько искажает результат.

Более простой и надёжный результат был получен с прессованным графитом. В этом случае исследовался только один диффракционный пик; это возможно из-за того, что в кристаллической решётке графита один из параметров (по оси c) значительно больше двух других.

На рис. 21 представлены кривые, полученные при измерении прохождения нейтронов параллельно и перпендикулярно к направлению прессовки.

Указанное преимущество графита позволило, в этом случае, количественно подойти к изучению текстуры.

Если обозначить через φ угол между направлением прессовки и осью симметрии кристалла (для графита это ось c), то вероятность нахождения этой оси в телесном угле $d(\cos \varphi) d\beta$ равна

$$P(\cos \varphi) d(\cos \varphi) d\beta, \quad (3.10)$$

где β —азимутальный угол.

Функция $P(\cos \varphi)$ представляется в таком виде:

$$P(\cos \varphi) = \frac{1}{4\pi} + x \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) + y \left(\cos^4 \varphi - \frac{1}{5} \right). \quad (3.11)$$

Величины x и y указывают на степень корреляции между микрокристалликами, а факторы $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{5}$ возникают из условия нормировки (3.10). При $x=y=0$ $P = \frac{1}{4\pi}$; в этом случае текстура отсутствует.

Представленные на рис. 21 кривые дали возможность найти значения x и y . Величины $x = -0,07$ и $y = +0,04$ давали наилучшее совпадение с данными опыта, и, следовательно, функция распределения ориентаций получается равной

$$P(\cos \varphi) = \frac{1}{4\pi} (1,2 - 0,9 \cos^2 \varphi + 0,5 \cos^4 \varphi). \quad (3.12)$$

Отсюда видно, что $P(1) < P(0)$ и что ось c графита имеет тенденцию при прессовке ориентироваться перпендикулярно к направлению, по которому направлено давление, а плоскости

базиса гексагональной системы — ориентироваться вдоль этого направления.

То же заключение может быть сделано просто из рассмотрения рис. 21.

4. Нейтронографическое изучение явлений упорядочения в сплавах

В обычном твёрдом растворе различные сорта атомов расположены статистически беспорядочно в узлах кристаллической решётки. Однако при некоторых условиях может создаться положение, когда в расположении атомов наступает иногда частичное, а порой и полное упорядочение: один сорт атомов занимает одни узлы решётки, другой — другие узлы. Такую систему можно рассматривать как две вставленные друг в друга кристаллические решётки.

Явление упорядочения можно изучать разными физическими методами, но чаще всего это делается рентгенографически. Принцип метода таков.

Если в неупорядоченном сплаве все кристаллические плоскости идентичны по своим отражательным (для рентгеновских лучей и нейтронов) способностям, то в упорядоченном сплаве этого может не быть в результате того, что некоторые плоскости состоят лишь из атомов одного или другого сорта.

С другой стороны, известно, что некоторые линии порошковой рентгенограммы, снятой с образцов, обладающих кристаллической решёткой с базисом, пропадают в результате того, что происходит дополнительная интерференция на плоскостях, проходящих через базисные атомы.

В упорядоченных сплавах эти линии могут снова возникнуть, так как отражающие свойства плоскостей, состоящих из атомов разного сорта, различны (см. ⁴³). Линии рентгенограммы, возникающие в результате упорядочения, называются линиями сверхструктуры.

Интенсивность линий сверхструктуры зависит от разности амплитуд рассеяния атомов, входящих в сплав. Структурная амплитуда основных линий

$$F \approx |f_A + f_B|, \quad (3.13)$$

а сверхструктурных

$$F \approx |f_A - f_B|, \quad (3.14)$$

где f_A и f_B — амплитуды рассеяния обоих сортов атомов.

В случае неполного упорядочения линии сверхструктуры имеют меньшую интенсивность; в этом случае

$$F \approx |rf_A - \omega f_B|, \quad (3.15)$$

где r и w — величины, характеризующие степень упорядоченности сплава ($r + w = 1$, $0 \leq r, w \leq 1$). По появлению и по интенсивности сверхструктурных линий судят о состоянии сплавов. Это имеет место и для рентгеновских лучей и для нейтронов.

Чувствительность методов (рентгеновского и нейтронного) зависит от разности амплитуд рассеяния атомов, входящих в сплав. Совершенно очевидно, что рентгенографическое изучение упорядочения в сплавах, состоящих из элементов, расположенных поблизости (или рядом) в периодической системе (с близкими Z), чрезвычайно затруднено, а иногда и невозможно из-за

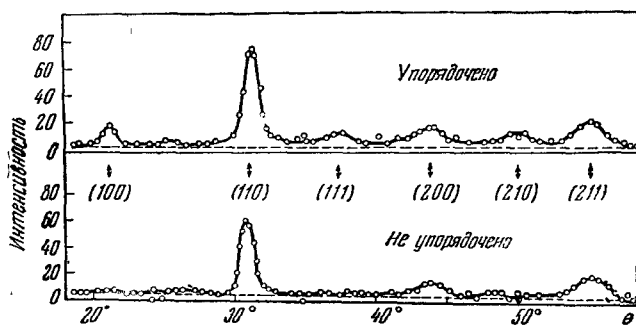


Рис. 22. Нейтронограммы упорядоченного и неупорядоченного сплавов FeCo.

чрезвычайно слабой интенсивности сверхструктурных линий по сравнению с основными. Так как амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от Z и меняется от элемента к элементу не монотонно (см. таблицу VII на стр. 541), то подобное осложнение для нейтронов не имеет места.

На рис. 22 представлены нейтронограммы неупорядоченного и упорядоченного образцов сплава FeCo⁴⁴. Отношение интенсивностей сверхструктурной (100) и основной (110) линии почти достигает теоретической величины (1:6), что говорит о высокой степени упорядоченности в сплаве.

Так как для нейтронов амплитуды рассеяния могут иметь обратный знак, то и выражения для интенсивности линий могут поменяться местами [(3.14) для основных и (3.13) для сверхструктурных линий]. Чрезвычайно интересен случай сплава Ni₃Mn⁶⁰, ибо у Ni⁶⁰ и Mn⁵⁵ амплитуды рассеяния близки по величине и противоположны по знаку. На рентгенограмме такого упорядоченного сплава отсутствовали бы основные линии, а сверхструктурные были бы обычной интенсивности.

В более ранних работах (⁴⁵, см. также ⁴⁷) изучение упорядочения сплавов NiFe проводилось несколько другим путём: измерялось изменение прохождения полихроматических нейтронов, полученных из Ra-Be-источника, через порошок сплава в зависимости от степени его упорядочения (т. е. в зависимости от предварительной термической обработки). При этом было установлено закономерное увеличение пропускаемости образцов с увеличением их упорядоченности. В отличие от полученных ранее данных упорядочение в сплавах Fe-Ni наблюдалось при содержании никеля от 35 до 90 атомных процентов. Максимум упорядочения, как и следовало ожидать, наступал при концентрации никеля, соответствующей сплаву Ni₃Fe.

Однако полученные результаты в значительной степени зависели от размеров зёрен образцов, и надёжность результатов, получаемых таким образом, очень мала. Прделанные несколько позже работы подтвердили сильную зависимость эффекта от величины зерна ⁴⁶.

Теория этого явления очень сложна из-за сложности происходящих при этом процессов и поэтому теоретическая поправка вычислена быть не может.

В противоположность этому, описанный выше метод освобождает от подобного рода зависимости*) (при отсутствии текстуры и при достаточной мелкозернистости образца). Поэтому полученные результаты вполне надёжны.

Можно заметить, что нейтронография подвержена тому же пороку, что и рентгеноструктурный анализ. Может оказаться, что амплитуды рассеяния атомов, входящих в сплав (например, сплав Cu₃Au), окажутся одинаковыми. Тогда сверхструктурные линии будут отсутствовать. Однако это явление для нейтронов носит случайный, а не систематический (как для рентгеновских лучей) характер. Поэтому и в этой, как и во многих других задачах структурного анализа, необходимо сочетать оба метода.

IV. ДИФФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

1. Рассеяние нейтронов газами

Уже давно было замечено, что при рассеянии нейтронов молекулярными газами поперечное сечение получалось большим, чем суммарное сечение входящих в молекулу атомов ⁴⁸. Это расхождение, наблюдаемое с нейтронами, длина волны которых одного порядка с расстоянием между ядрами в молекуле, существенно уменьшалось при увеличении энергии нейтронов. Такое

*) Подобная зависимость, правда, имеется, но она совершенно иного характера и её влияние легко устранимо.

явление могло быть объяснено, в основном, двумя причинами: тепловым движением молекул (Допплер-эффектом) и интерференционными явлениями при рассеянии. Вычисление поправок на тепловое движение молекул снижает разницу, но она остаётся значительной.

Точный теоретический расчёт интерференционных явлений при рассеянии газовыми молекулами холодных нейтронов, полученных, например, фильтрацией через порошок BeO ($\lambda \approx 5 \text{ \AA}$), в настоящее время сделан быть не может (кроме случая водорода). Задача становится выполнимой, если пренебречь массой нейтрона по сравнению с массой ядер, входящих в молекулу, т. е. если её решать в квазиклассическом приближении: нейтроны рассматривать как волны соответствующей длины, а молекулы считать жёсткими. Таким же образом решена была проблема для рентгеновских лучей (см. раздел I), и, как уже указывалось, результаты получились вполне удовлетворительными.

Таблица V

Молекулы	$\sigma_{\text{эксп}}$ в 10^{-24} см^2	$\Sigma \sigma_{\text{атома}}$ на молекулу в 10^{-24} см^2	σ , вычисленное по классической теории, в 10^{-24} см^2
CO ₂	24,5	13,0	24,8 или 4,1 для противоположных фаз
NO ₂	57,8	34,0	55 или 41 для противоположных фаз
O ₂	16,2	8,2	13,2
N ₂	47,4	30	44,4
CF ₄	41,5	21	38 или 7,5 для противоположных фаз
H ₂	170	42	

В таблице V приведены результаты измерений поперечных сечений рассеяния холодных нейтронов различными газами при комнатной температуре⁴⁹. Довольно хорошее совпадение экспериментальных данных с расчётами, полученными в квазиклассическом приближении, говорит о применимости к этому явлению подобной теории.

Поперечное сечение должно зависеть от относительного знака амплитуд рассеяния атомов, входящих в молекулу. Для CO₂, CF₄ и NO₂ хорошее совпадение получается лишь в случае, если положить, что кислород, азот, углерод и фтор рассеивают нейтроны с фазами одинаковых знаков.

Для водорода квазиклассическая теория, разумеется, не справедлива, но в этом случае возможен точный расчёт. Однако удовлетворительного совпадения с экспериментом для H_2 не получено. Объясняется это, видимо, сильными искажениями, вносимыми в эксперимент тепловым движением молекул, так как в этом случае скорость молекул превышает скорость нейтронов

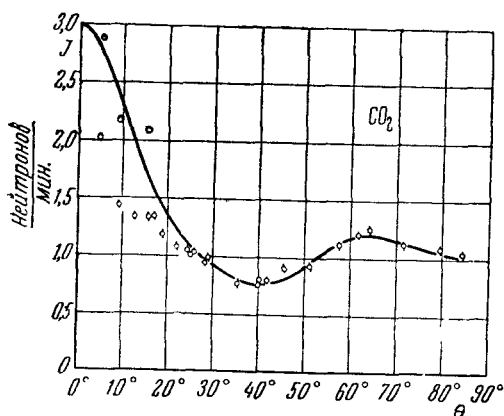
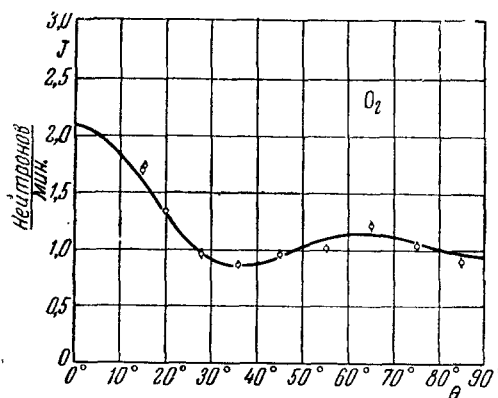


Рис. 23. Нейтронграммы кислорода и двуокиси углерода.

и правильнее было бы говорить, что молекулы ударяют нейтроны, а не наоборот. Это приводит к сильной зависимости сечения от температуры. Значение σ колеблется в пределах от $170 \cdot 10^{-24}$ до $80 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ при изменении температуры водорода от комнатной до температуры жидкого воздуха.

В описанных работах измерению подвергалось полное поперечное сечение, и к сечению рассеяния приходили после внесения поправок на поглощение. В последнее время были поставлены эксперименты по нахождению общей интерференционной картины при рассеянии нейтронов газами. Изучаемые объекты (газы CO_2 и O_2)⁵⁰ (см. также ⁵¹) заключались в стальной цилиндр под давлением 60 атм, и на него направлялся монохроматический пучок нейтронов с $\lambda = 1,06 \text{ \AA}$, полученный отражением от плоско-

сти $\overline{(200)}$ кристалла $NaCl$. Счётчиком измерялась интенсивность рассеяния в пределах от 5 до 90°. Так как рассеяние нейтронов газом мало, делались периодические поправки на фон быстрых нейтронов, рассеянных стенками цилиндра; фон составлял примерно половину всех сосчитанных нейтронов.

На многократное рассеяние, достигавшее в этом эксперименте 100%, была сделана поправка. Попыток снизить его не производилось.

На рис. 23 представлены результаты эксперимента для кислорода (O_2) и двуокиси углерода (CO_2). Теоретические кривые были получены в квазиклассическом приближении (1.48) для малых давлений, т. е. с $\frac{\Omega}{V} = 0$ [для CO_2 эта формула была незначительно изменена, ибо (1.48) справедлива для молекул, состоящих из одного сорта атомов]. Как мы увидим ниже, 60 атм для кислорода справедливо считалось малым давлением, однако это оказалось ошибочным для CO_2 . При расчёте пользовались значениями $l_{O_2} = 1,20 \cdot 10^{-8}$ см и $l_{CO_2} = 1,16 \cdot 10^{-8}$ см.

Теоретические кривые были исправлены на Допплер-эффект (подобно тому, как это сделано в ⁵²) и приведены к лабораторной системе координат. Поправок на парамагнетизм кислорода сделано не было. Вертикальный масштаб был подобран таким образом, чтобы экспериментальные данные по возможности лучше совпали с теоретическими.

Для кислорода совпадение получилось весьма хорошим; для двуокиси углерода — хорошее лишь для больших углов. Расхождение при малых углах вполне закономерно, его и надо было ожидать. Тот факт, что отступление от теории обнаружилось при малых углах, говорит о значительной межмолекулярной интерференции. Поэтому ясно, что в этом случае пренебрежение межмолекулярными явлениями являлось неправильным. Теоретическую кривую для CO_2 необходимо рассчитывать по (1.48) с $\frac{\Omega}{V} \neq 0$. Это, в соответствии с рис. 3, не изменит кривой при больших углах и несколько снизит её при малых. При правильном подборе $\frac{\Omega}{V}$ согласие с экспериментом будет полное.

Подобные же эксперименты проводились с газообразным дейтерием. Используемый газ находился в камере под давлением в 21 атм и при температуре жидкого азота. Из эксперимента удалось определить величину

$$\frac{(f_{1/2} - f_{1/2})^2}{(2f_{1/2} + f_{1/2})^2} = 0,173, \quad (4.1)$$

где $f_{1/2}$ и $f_{1/2}$ — амплитуды рассеяния дейтерия для параллельной и антипараллельной ориентаций спинов нейтрона и ядра ($I = 1$) соответственно.

Исходя из (4.1) и из величины полного поперечного сечения дейтерия, были получены две пары для решений для $f_{1/2}$ и $f_{1/2}$:

$$\left. \begin{aligned} f_{1/2} &= 0,26 \cdot 10^{-12} \text{ см} & f_{1/2} &= 0,638 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \\ f_{1/2} &= 0,826 \cdot 10^{-12} \text{ см} & \text{или} & f_{1/2} &= 0,07 \cdot 10^{-12} \text{ см}. \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

Эти значения амплитуд находятся в противоречии с результатами, полученными ранее из измерений поперечных сечений атомного и молекулярного дейтерия⁵². С другой стороны, сравнение (4.2) с (3.8) показывает, что для одной пары значений результаты, если не совпадают достаточно хорошо, то во всяком случае ближе друг к другу. Так как (3.8) получены из экспериментов с кристаллическими образцами, то они более надёжны, чем (4.2).

Подобные эксперименты можно использовать для двух целей: исходя из известной структуры молекул, определить их рассеивающую способность или, наоборот, из полученной интерференционной картины определить структуру рассеивающих веществ. Если описанная работа с дейтерием преследовала первую цель, то описываемые ниже эксперименты с расплавленными металлами преследовали вторую цель.

2. Рассеяние нейтронов жидкостями

При помощи дифракции нейтронов изучалось строение жидких металлов (свинца и висмута) и жидкой серы⁵⁴ (см. также⁵⁵). При этом был применён особый светосильный метод, основанный на том, что интерференционный член в уравнении (1.49) есть функция только $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. И действительно, для решения структурной задачи совершенно достаточно определить этот член, чтобы потом, при помощи преобразования Фурье, найти функцию распределения $\rho(r)$ (см. раздел I, 3).

Преобразованное для нейтронов уравнение (1.49) имеет вид

$$x \left(\frac{4\pi}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega} - 1 \right) = \int_0^{\infty} r g_0(r) \sin(4\pi x r) dr, \quad (4.3)$$

где $x = \frac{\sin \theta}{\lambda}$, а σ — поперечное сечение рассеяния одного связанного атома и $\frac{d\sigma}{d\omega}$ — дифференциальное поперечное сечение рассеяния. Ввиду того, что для нейтронов величина $\frac{d\sigma}{d\omega}$ также является функцией только $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, никаких дополнительных осложнений не возникает.

Вернёмся к методу. Зависимость интерференции только от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ позволяет применять не монохроматические пучки нейтронов, а пучки с некоторым диапазоном длин волн, но с определённой величиной $\frac{\sin \theta}{\lambda}$; это значительно повышает светосиль-

ность метода. Диффракционная аппаратура, изображённая на рис. 24, отличается от обычной тем, что падающий пучок нейтронов не параллелен, а гомоцентричен, и что отражающие атомные плоскости кристалла-монокроматора перпендикулярны к внешней огранке (плоский кристалл работает на просвет). Монокроматор выделял из падающего пучка нейтроны и фокусировал их на центральной щели, что позволяло в значительной мере избавиться от некогерентного рассеяния.

В процессе работы коллиматорная щель, кристалл-монокроматор и центральная щель оставались в неизменных положениях. Рассеивающий образец мог перемещаться по направляющим вдоль центрального луча и вращаться вокруг вертикальной оси. Таким образом, можно было изменять указанные на рис. 24 параметры φ и γ .

Для нейтронов, проходящих вдоль центрального луча, справедливо условие Вульфа (1.50):

$$\lambda = 2d \sin \theta_0 \quad (4.4)$$

и, следовательно,

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{\sin \theta}{2d \sin \theta_0}, \quad (4.5)$$

где d — соответствующее межплоскостное расстояние кристалла-монокроматора, а θ и θ_0 указаны на чертеже.

Для нейтронов, проходящих не по центральному лучу, параметры φ и γ должны быть подобраны так, чтобы и для них $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ имело бы то же значение. Выбор φ и γ может быть сделан аналитически из условий

$$\left(\frac{dx}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0; \quad \left(\frac{d^2x}{d\alpha^2} \right)_{\alpha=0} = 0. \quad (4.6)$$

Однако аналитическая форма этих уравнений очень сложна, и поэтому решение проводилось графически. Экспериментальная установка изображена на рис. 24 и пояснений не требует.

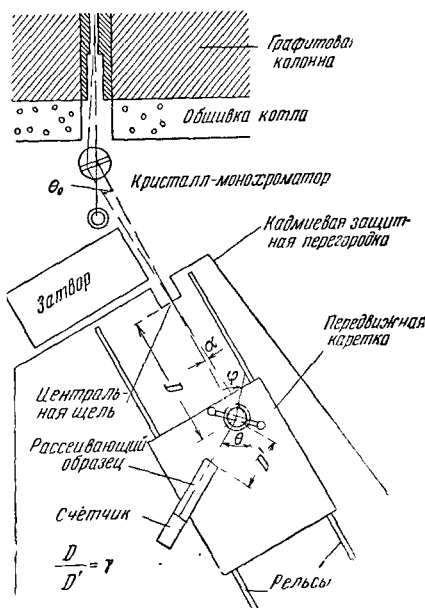


Рис. 24. Аппаратура для нейтрографического изучения жидкостей.

Для того чтобы исключить все факторы, вносящие ошибки в эксперимент и создающие фон, измерения велись при: 1) закрытом затворе (измерялся фон быстрых нейтронов и космического излучения); 2) при открытом затворе без камеры (измерялось рассеяние воздухом); 3) с пустой камерой (измерялось рассеяние стенками сосуда); 4) с камерой, заполненной исследуемой

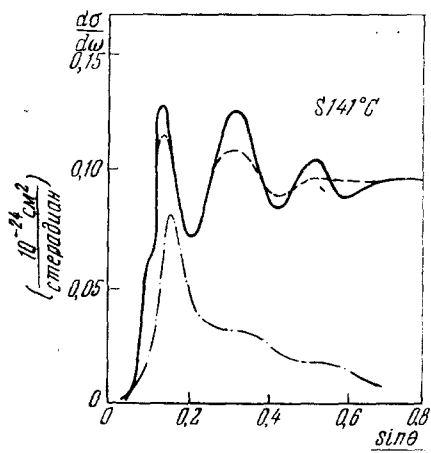


Рис. 25. Нейтронограмма жидкой серы. Приведена также (пунктир) рентгенограмма без учёта атомного и поляризационного факторов и без соблюдения вертикального масштаба.

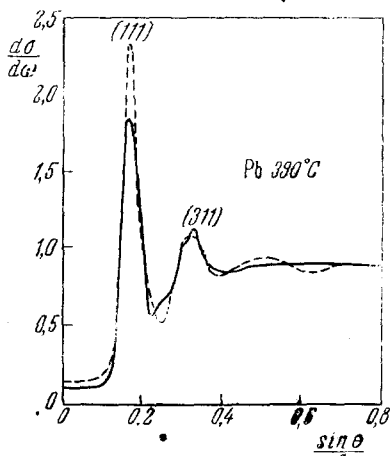


Рис. 26. Нейтронограмма жидкого свинца.

жидкостью (измерялось рассеяние жидкостью), и 5) при вставленном вместо камеры куске плексигласа (во-первых, для контроля интенсивности пучка нейтронов, во-вторых, для внесения поправки на различные телесные углы и, в-третьих, для контроля эффективности счётчика).

В результате таких измерений были получены нейтронограммы жидких серы (рис. 25), висмута и свинца (рис. 26), представляющие собой зависимость дифференциального поперечного сечения рассеяния на 1 атом в единичный телесный угол $\frac{d\sigma}{d\omega}$ от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Вертикальный масштаб получался из условий нормировки $\frac{d\sigma}{d\omega}$. Измерения проводились дважды (сплошные и пунктирные линии).

Как следовало ожидать, полученные кривые по существу аналогичны представленной на рис. 4 рентгенограмме жидкой ртути. Это ещё раз подтверждает правильность вывода о справедливости для нейтронов интерференционных уравнений, данных в разделе I.

Тот факт, что некогерентное рассеяние нейтронов почти изотропно, позволяет легко его учесть, измерив фон при $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, меньших $\frac{1}{2r_0}$ (где r_0 — радиус атомов изучаемой жидкости), ибо в этом диапазоне когерентное рассеяние отсутствует (из-за малости атомов серы эта операция для неё не могла быть проведена).

Для нахождения функции распределения $\rho(r)$ уравнение (4.3) было, как уже указывалось выше, преобразовано по Фурье:

$$rg_0(r) = 8 \int_0^{\infty} x \left(\frac{4\pi}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{d\omega} - 1 \right) \sin(4\pi x r) dx. \quad (4.7)$$

Это уравнение справедливо, разумеется, для жидкости, состоящей из идентичных атомов, и в том предположении, что спин ядер не влияет на рассеяние. Для всех трёх исследуемых элементов формулы (4.3) и (4.7) справедливы, ибо у этих элементов отсутствует изотопный и спиновый эффекты (так как $\sigma_{\text{крист}} = \sigma_{\text{ког}}$).

Интегрирование проводилось графически по 32 найденным из эксперимента точкам.

В качестве результатов эксперимента были найдены функции $\rho(r)$ для трёх изучаемых жидкостей. На рис. 27 приведена кривая $\rho(r)$ (и для сравнения ρ_0) для жидкого свинца. Из кривых было определено координационное число и расстояние наибольшего сближения между атомами изучаемых жидких структур; результаты сведены в таблицу VI.

У свинца ближайшие соседи (их всего 12) не отделены резко от остальных атомов. Рентгенографически ранее было установлено⁵⁶, что в жидком свинце ближайшими являются восемь атомов, а ещё четыре находятся на несколько большем расстоянии. Точное решение этого вопроса может быть выполнено при более тщательном выполнении опыта и при использовании

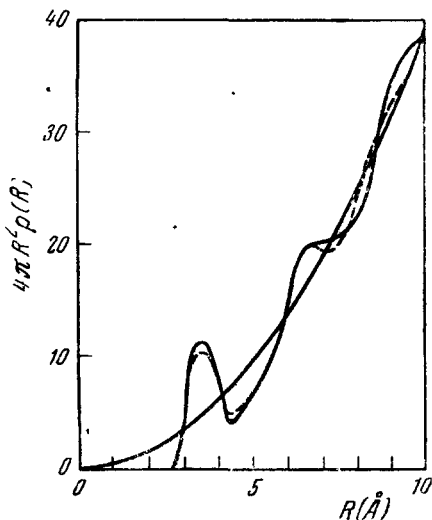


Рис. 27. Функция распределения атомной плотности $\rho(r)$ для свинца.

Таблица VI

Элемент	Кристаллическая решётка в твёрдом состоянии	Координационное число		Наименьшее расстояние между атомами		Расстояния	
		в жидком состоянии	в твёрдом состоянии	в жидком состоянии	в твёрдом состоянии	с превышением средней атомной плотности	с понижением средней атомной плотности
				Å	Å	$\rho > \rho_0$	$\rho < \rho_0$
Сера	Ромбическая	2	2*	2,1	2,12*	2,1 4 5	2,6 6
Свинец	Гранецентрированная кубическая	12±1	12*	3,4	3,49*	3,4 6,4	4,7 8
Висмут	Ромбоэдрическая	8	3*	3,10	3,10*	3,1 6,7	5,3 7,7
Примечание. Цифры, отмеченные звёздочкой, взяты из других источников.							

бóльших значений $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. В других отношениях согласование с рентгеновскими данными очень хорошее.

Рентгенографическое изучение жидких металлов, имеющих плотную упаковку в твёрдом состоянии, дало возможность сделать предположение⁵⁷ о том, что плотная упаковка сохраняется при плавлении металла. Результаты, полученные со свинцом, подтверждают это предположение. За это предположение говорит также тот факт, что дифракционные максимумы на рентгенограмме жидкого свинца находятся при тех же значениях $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, которые можно теоретически ожидать, исходя из структуры твёрдого свинца. На этом основании можно проиндцировать нейтронограмму.

Сохранение положения максимумов когерентного рассеяния, сохранение минимального расстояния между атомами и сохранение координационного числа серы при её плавлении позволяют предполагать стремление атомов серы образовывать группы с конфигурацией, аналогичной структуре твёрдой серы. Эти соображения находятся в полном соответствии с полученными ранее рентгенографическими результатами исследования жидкой и твёрдой серы⁵⁸.

Результаты, полученные для расплавленного висмута, говорят о меньшем упорядочении в этой жидкости. Ближайшие атомы не отделены от остальных достаточно резко, однако видно, что на расстоянии $3,1\text{\AA}$ имеется восемь атомов. При плавлении у висмута увеличивается координационное число, т. е. структура его становится более плотной. Этим можно объяснить уменьшение объёма висмута при плавлении. Тенденции образовывать кристаллоподобные группы висмут не обнаруживает.

Из кривых видно, что на расстояниях, превышающих шесть—восемь атомных расстояний, все r равновероятны. Это находится в согласии со сказанным выше о кристаллоподобных группах и свидетельствует о том, что в жидкостях имеется упорядоченное расположение атомов в небольших областях.

Было также установлено, что при понижении температуры расплавленных металлов упорядоченные области перестраиваются и атомы образуют группы со структурой, приближающейся к кристаллической структуре твёрдого металла. На нейтронограмме жидкого свинца (рис. 26) присутствуют сильные максимумы при значениях $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, соответствующих отражениям (111) и (311) кристаллического свинца. Однако на склонах ясно выраженных сильных пиков (111) и (311) заметно ещё два побочных маленьких максимума. Положение их трудно определить достаточно точно, но известно, что на нейтронограмме кристаллического свинца между максимумами (111) и (311) должны присутствовать ещё два: (200) и (220) (см. рис. 9, 2). Их возникновение и наблюдается на нейтронограмме. Такая же картина наблюдается и с висмутом. Это ещё раз подтверждает предположение о перестройке атомов при понижении температуры жидких металлов.

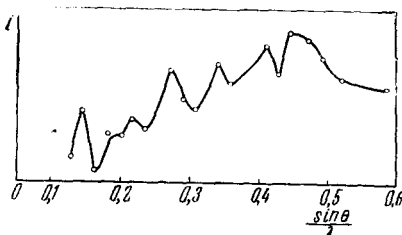


Рис. 28. Нейтронограмма стекла.

Жидкостные нейтроно- и рентгенограммы, подобные изображённым выше, имеют такой простой вид только для одноатомных жидкостей, каковыми являются расплавленные металлы. Для сложных молекулярных жидкостей картина усложняется и не имеет такого закономерного характера. Это же относится и к аморфным телам жидкостного типа. На рис. 28 изображена нейтронограмма свободного от бора стекла, полученная описанным методом⁵⁹. Кривая не похожа на нейтронограммы жидких металлов, однако и к этому случаю применимо всё сказанное выше: по тем же уравнениям таким же путём можно определить структуру исследуемого стекла.

V. АМПЛИТУДА КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ЯДРАМИ И МЕТОДЫ ЕЁ ИЗМЕРЕНИЯ

Совершенно ясно, что никакие серьёзные структурные работы не могут быть выполнены без знания амплитуд, с которыми нейтроны рассеиваются ядрами. Определение их значений составляет в настоящее время основную задачу нейтроно-структурного анализа, носящую несколько подготовительный характер. Поэтому центр тяжести всех проделанных к настоящему времени работ расположен именно в этой области нейтронографии. Определение амплитуды рассеяния (при этом существенное значение имеет определение её знака) может быть проведено многими способами; некоторые из них уже описаны выше.

Наиболее прямое и, на наш взгляд, наиболее точное нахождение величины амплитуды рассеяния может быть достигнуто промером интенсивности дифракционных максимумов, подобно тому, как это было описано в разделе III, 1.

В этом случае когерентное рассеяние отделено от неупругого наиболее полно и, кроме того, дифракционная картина выражена наиболее ярко (см., например, рис. 9, а, б, в, г).

Таким методом возможно определение абсолютной величины амплитуды, знак же её, вообще говоря, определён быть не может. Сделать это можно лишь при исследовании нейтронограммы бинарных соединений путём сравнения интенсивности дифракционных максимумов с их теоретическими значениями, вычисленными в предположении одинаковых и противоположных знаков амплитуд (как это было сделано, например, с NaH).

Определение относительного знака амплитуды может быть выполнено при измерении интенсивности отражения от тех плоскостей атомной решётки сложных кристаллов (состоящих из нескольких сортов атомов), которые попеременно содержат атомы то одного, то другого элемента^{49,60}. Например, плоскости (111) кристалла NaCl отстоят друг от друга на одинаковых расстояниях и содержат попеременно атомы то одного Na, то одного Cl. Интенсивности дифракционных максимумов (111) разных порядков [(222) — второй, (333) — третий порядок и т. д.] определяются уравнениями (3.3), так как чётные порядки содержат лишь чётные индексы, а нечётные порядки — нечётные. Таким образом, промеряя максимумы разных порядков, полученные при отражении монохроматических нейтронов от одних и тех же плоскостей, можно определить относительные знаки амплитуд рассеяния. (При этом необходимо учитывать некоторое снижение интенсивности от порядка к порядку в связи с геометрическими факторами, тепловыми колебаниями в решётке и др.) Этим методом были найдены знаки амплитуд рассеяния для большого числа элементов и было установлено, что лишь 2 из них

имеют отрицательные амплитуды. Этими элементами оказались литий и марганец. (Отрицательная амплитуда водорода стала известна ранее, а титана — несколько позднее²⁶.)

Определить абсолютную величину амплитуды рассеяния можно также по формуле (3.8) путём измерения прохождения нейтронов через кристаллические порошки. Этим методом были определены амплитуда Zn и некоторых других элементов. Однако,

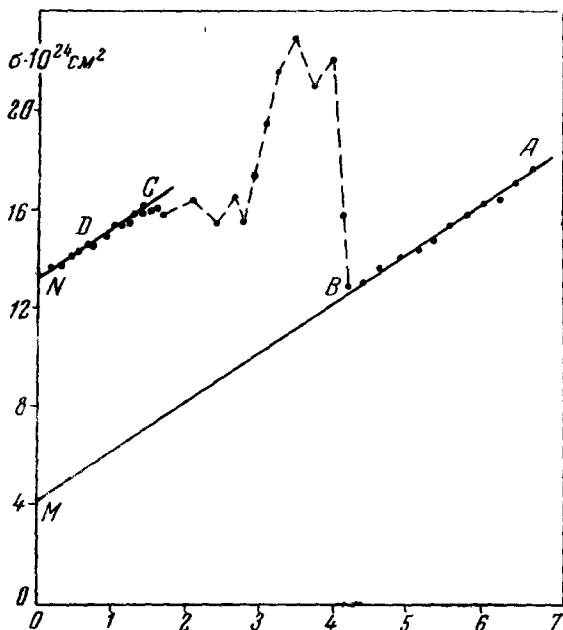


Рис. 29. Определение поперечных сечений из измерения прохождения нейтронов через кристаллический порошок.

как уже указывалось, подобные измерения менее точны и в большинстве случаев дают значения амплитуд, не совпадающие с другими данными.

Несколько более точные результаты получаются из таких же экспериментов, но более простым способом⁶¹. Как уже говорилось выше, поперечное сечение рассеяния при $\lambda > 2d$ равно нулю. Ослабление нейтронного пучка такой длины волны происходит за счёт поглощения; следующего закону $\frac{1}{v}$ (участок AB на рис. 29), и за счёт некогерентного рассеяния. Если продлить прямую AB , то пересечение её с ординатой, соответствующей

нулевой длине волны ($v \rightarrow \infty$) (точка M), даст, очевидно, поперечное сечение некогерентного рассеяния. С другой стороны, при $\lambda = 2d_{\text{max}}$ произойдёт скачок сечения, обусловленный диффракционными явлениями. При увеличении энергии нейтронов в области $\lambda \ll 2d$ поперечное сечение опять линейно убывает с уменьшением длины волны. Пересечение продолжения прямолинейного участка CD с ординатой, соответствующей $\lambda = 0$ (точка N), даёт, очевидно, полное поперечное сечение свободного ядра. Таким образом, величина $\sigma_N \left(\frac{A+1}{A} \right)^2 - \sigma_M$ даёт попе-

речное сечение когерентного рассеяния исследуемого элемента. Этот метод подкупает своей простотой, но точность его, как и других методов, основанных на подобных экспериментах, низка.

Определённые таким образом сечения никеля, меди и марганца довольно сильно отличаются от определённых ранее и наиболее часто встречающихся в литературе значений.

Единственным методом, позволяющим непосредственно определить знак амплитуды рассеяния, является наблюдение полного «внутреннего» отражения нейтронов от твёрдых и жидких зеркал. В разделе I,4 было показано, что полное «внутреннее» отражение имеет место только при положительной амплитуде рассеяния. Поэтому наличие полного «внутреннего» отражения вполне однозначно указывало бы на положительность амплитуды.

Возникают две трудности при выполнении подобного эксперимента: 1) из формулы (1.57) видно, что предельный угол скольжения составляет несколько минут и его измерение поэтому чрезвычайно затруднено; 2) как уже указывалось, эффект чрезвычайно чувствителен ко всякого рода загрязнениям. По этим соображениям описываемый метод надо рассматривать, в основном, как способ определения абсолютного знака амплитуды.

В эксперименте употреблялся монохроматический пучок нейтронов с длиной волны $\lambda = 1,87 \text{ \AA}$, полученный отражением от кристалла CaF_2 . Хорошо коллимированный пучок направлялся на зеркало из изучаемого материала и счётчиком измерялась интенсивность отражённых под разными углами нейтронов. При изменении угла скольжения от 0 до φ_0 интенсивность отражённых от поверхности зеркала нейтронов практически оставалась постоянной. При угле скольжения, равном φ_0 , интенсивность резко спадала до значения фона. По такому спаданию и судили о величине φ_0 .

Подобные эксперименты показали, что Be , Zn , Cu , Ni , Fe и C имеют положительные амплитуды рассеяния⁴⁹. Комбинируя этот метод с ранее описанными (особенно с первым), можно получить надёжные данные относительно знака и величины амплитуды рассеяния.

Однако в некоторых случаях можно увеличить точность измерения амплитуды на основе подобных экспериментов путём применения жидких молекулярных «зеркал». В том случае, если жидкость не одноатомна, предельный угол скольжения определяется по прежней формуле (1.57), но вместо f берётся амплитуда рассеяния всей молекулы, аналогичная (1.31):

$$f_{\text{мол}} \sim \sum_i g_i f_i, \quad (5.1)$$

где g_i — относительное содержание и f_i — амплитуды рассеяния входящих в молекулу жидкости i атомов. Из элементарных вычислений следует, что ошибки в измерениях предельного угла скольжения $\Delta\varphi_0$ и амплитуд рассеяния Δf связаны между собой соотношением

$$\left| \frac{\Delta\varphi'_0}{\Delta\varphi_0} \right| = \sqrt{\frac{\sum_i g_i f_i}{f}} \cdot \frac{\Delta f'}{\Delta f}, \quad (5.2)$$

где штрихами отмечены ошибки, получаемые при опытах с одноатомными зеркалами, т. е. при опытах, в которых непосредственно определяется амплитуда рассеяния атома.

Если несколько неточно принять теперь, что $\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi'_0$, получим соотношение между Δf и $\Delta f'$:

$$\Delta f = \sqrt{\frac{\sum_i g_i f_i}{f}} \cdot \Delta f'. \quad (5.3)$$

Если в молекулу жидкости входят атомы, имеющие амплитуды рассеяния разных знаков, может оказаться, что $\sum_i g_i f_i$ станет

значительно меньше f . Например, при определении амплитуды рассеяния водорода f_H из экспериментов с отражением нейтронов от триэтилбензола ($C_{12}H_{18}$) уравнение (5.3) примет такой вид:

$$\Delta f = \sqrt{\frac{12}{30} \cdot \frac{f_C - 1,5 f_H}{f_H}} \approx 0,2 \Delta f'. \quad (5.4)$$

Выигрыш в точности получается примерно в пять раз.

Подобрав другое органическое соединение с ещё меньшим $\sum g_i$, можно добиться ещё большей точности. Так можно поступать до тех пор, пока значения φ_0 не уменьшатся до того, что относительная ошибка в $\Delta\varphi_0$ не станет значительной и само определение φ_0 станет чрезвычайно затруднено. Зная геометрия-

ческие параметры экспериментальной установки, легко можно определить оптимальные величины $f_{\text{мол}}$. Подобная методика использовалась для определения амплитуды водорода с использованием триэтилбензола ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$)⁶². Предельный угол скольжения составлял при этом примерно $6'$ для длин волн $\lambda \approx 8 \text{ \AA}$.

Хорошо коллимированный пучок тепловых полихроматических нейтронов направлялся (рис. 30) на поверхность изучаемой

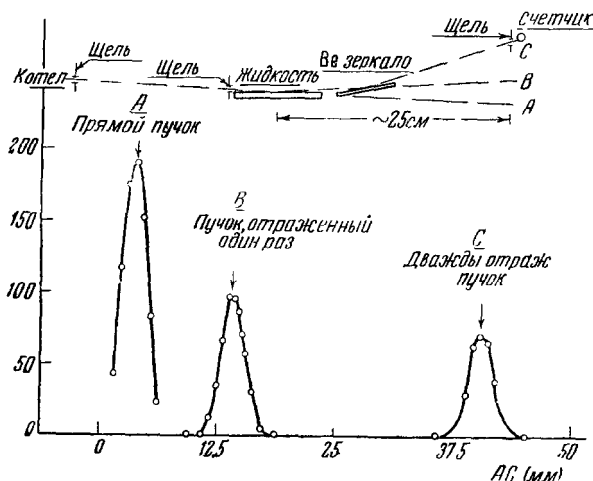


Рис. 30. Определение предельного угла скольжения при отражении от жидких зеркал.

жидкости под углом $5,3'$. При этом от поверхности жидкости отражались те нейтроны, длина волны которых равна или больше $\lambda_0 = \frac{5,3'}{\sqrt{\frac{N}{\pi}}(f_C - 1,5f_H)}$. Предельная длина волны λ_0 определя-

лась путём вторичного отражения от бериллиевого зеркала, которое ранее было проградуировано с монохроматическими нейтронами для нахождения функции $\varphi_0 = f(\lambda)$. Далее, по формуле (1.57) находилась величина $(f_C - 1,5f_H)$. Исходя из известного значения амплитуды рассеяния углерода, была найдена амплитуда водорода, составившая $0,375 \cdot 10^{-12} \text{ см}$. Эта величина довольно хорошо согласуется с полученными ранее, однако расхождение превышает погрешности эксперимента.

В настоящее время амплитуды рассеяния определены для большого числа элементов и их изотопов²². Все известные в настоящее время значения амплитуд сведены в таблицу VII.

Амплитуды и сечения рассеяния

Таблица VII

Исследованные вещества	Z	Элемент	Изотоп	Спин ядра	$f_{\text{кор}}$ в 10^{-12} см	$\sigma_{\text{кор}}$ в 10^{-24} см ²	$\sigma_{\text{крис}}$ в 10^{-24} см ²
NaH	1	H	H ¹	$\frac{1}{2}$	-0,40	2,0	80,0
NaD, ThD, D ₂ O			H ²	1	0,64	5,2	7,4
LiF, LiCl	3	Li			-0,18	0,4	
			Li ⁶	1	0,7	~6	
			Li ⁷	$\frac{3}{2}$	-0,25	0,8	~2
BeO, Be	4	Be	Be ⁹	$\frac{3}{2}$	0,78	7,7	7,5
Алмаз, графит	6	C	C ¹²	0	0,64	5,2	5,2
KN ₃	7	N	N ¹⁴	1	0,85	9,1	10,0
Различные окислы	8	O	O ¹⁶	0	0,58	4,2	4,2
NaF, CaF ₂	9	F	F ¹⁹	$\frac{1}{2}$	0,55	3,8	~3,5
NaCl, Na и др.	11	Na	Na ²³	$\frac{3}{2}$	0,35	1,5	3,5
MgO, Mg	12	Mg			0,44	2,4	4,2
Al	13	Al	Al ²⁷	$\frac{5}{2}$	0,35	1,5	1,5
PbS	16	S			0,31	1,2	~1,2
NaCl, KCl и CuCl	17	Cl			0,99	12,2	15
KCl	19	K			0,35	1,5	~2
CaO, CaF ₂	20	Ca			0,49	3,0	3,5
			Ca ⁴⁰	0	0,49	3,0	3,2
			Ca ⁴⁴	0	0,18	0,4	
Ti, TiC	22	Ti			-0,38	1,8	~6
V, VC	23	V	V ⁵¹	$\frac{7}{2}$	<0,09	<0,1	5
Cr, FeCr	24	Cr			0,37	1,7	3,8
MnO, Ni ₃ Mn	25	Mn	Mn ⁵⁵	$\frac{5}{2}$	-0,33	1,35	2,2
FeO, Fe, Fe ₂ O ₃	26	Fe			0,96	11,4	11,7
			Fe ⁵⁴	0	0,42	0,2	2,5
			Fe ⁵⁶	0	1,00	12,6	13
			Fe ⁵⁷	(?)	0,23	0,64	2
Co, CoO, FeCo	27	Co	Co ⁵⁹	$\frac{7}{2}$	0,28	1,0	~5
Ni, NiO, Ni ₃ Mn	28	Ni			1,03	13,4	17,3

Таблица VII. Окончание

Исследованные вещества	Z	Элемент	Изотоп	Спин ядра	$f_{\text{ког}}$	$\sigma_{\text{ког}}$	$\sigma_{\text{крист}}$
					в 10^{-12} см	в 10^{-24} см ²	в 10^{-24} см ²
			Ni ⁵⁸	0	1,47	27,0	27,0
			Ni ⁶⁰	0	0,28	0,97	1,0
			Ni ⁶²	0	—0,85	9,1	9,0
Cu, Cu ₂ O, CuCl	29	Cu			0,76	7,3	7,8
Zn, ZnO, CuZn	30	Zn			0,59	4,3	4,2
Ge, GeO ₂	32	Ge			0,84	8,8	8,5
As, As ₂ O ₃	33	As	As ⁷⁵	3/2	0,63	5,0	~7,0
Mn, Se	34	Se			0,89	10,0	10,0
NaBr, KBr	35	Br			0,67	5,7	6,0
RbCl	37	Rb			0,55	3,8	5,5
SrO	38	Sr			0,57	4,1	9,5
ZrC, ZrN	40	Zr			0,62	4,9	~7
Nb	41	Nb	Nb ⁹⁸	9/2	0,69	6,0	6,2
Mo	42	Mo			0,64	5,2	7,4
Pd	46	Pd			0,63	5,0	4,8
Ag, AgCl	47	Ag			0,61	4,6	7
			Ag ¹⁰⁷	1/2	0,83	8,7	10
			Ag ¹⁰⁹	1/2	0,43	2,3	6
Sn, SnO, SnO ₂	50	Sn			0,61	4,6	4,9
Sb, Sb ₂ O ₃	51	Sb			0,54	3,7	4,2
NaI, KI	53	I	I ¹²⁷	5/2	0,52	3,4	3,8
CsC	55	Cs	Cs ¹³³	7/2	0,49	3,0	~7
Ta, TaC	73	Ta	Ta ¹⁸¹	7/2	0,70	6,1	7,0
W, WO ₃	74	W			0,51	3,3	5,7
Pt	78	Pt			0,95	11,2	11,2
Au, Cu ₃ Au	79	Au	Au ¹⁹⁷	3/2	0,77	7,5	~9
Pb, PbS	82	Pb			0,96	11,5	11,6
Bi	83	Bi	Bi ²⁰⁹	9/2	0,89	10,1	10
Th, ThO ₂	90	Th	Th ²³²	0	1,01	12,8	12,8

В первой графе таблицы приведены те соединения или чистые элементы, которые подвергались изучению для определения амплитуд рассеяния. Во втором, третьем и четвертом столбцах приведены порядковый номер элемента Z , его символ и его отдельный изотоп, если измерения с изотопом были проделаны. В пятом столбце приведён спин ядра, в шестом — значение амплитуды рассеяния нейтронов каждым элементом или его изотопом. В седьмом и восьмом столбцах приведены поперечные

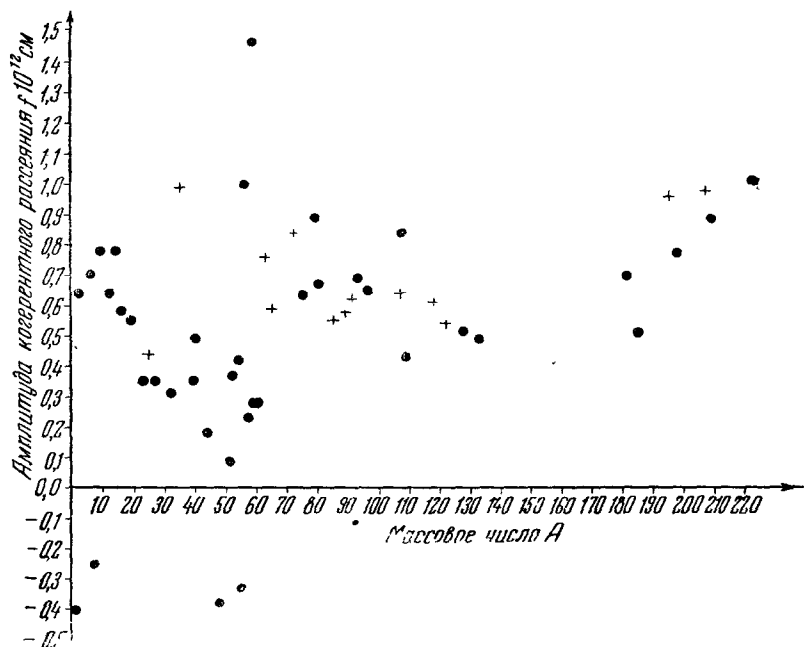


Рис. 31. Значения амплитуд рассеяния в зависимости от A .

сечения когерентного и полного рассеяния для связанных ядер. Из таблицы видно, что в большинстве случаев две последние величины либо совпадают, либо близки друг к другу; это говорит о том, что сильная спиновая некогерентность или сильное изотопное диффузное рассеяние — довольно редкие явления. Однако для некоторых элементов они достигают значительной величины; спиновая некогерентность наибольшая у водорода, у которого $\sigma_{DS}^H = 78 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а изотопный эффект особенно велик у никеля ($\sigma_{Di}^{Ni} = 3,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$). Даже у свинца, имеющего большое количество изотопов, на изотопный фон остаётся только $0,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, причём эта величина, возможно, получается в результате ошибки при одном из измерений.

В последнее время были попытки найти некоторую закономерность в зависимости амплитуды рассеяния от массового числа элемента⁶³.

На рис. 31 графически представлены данные таблицы VII: по оси абсцисс отложены массовые числа ядер, а по оси ординат — амплитуды рассеяния. Случаи, когда значения амплитуд для каждого изотопа одного элемента не известны, а известно лишь её значение для элемента в целом, отмечены крестиками. Действительно, намечается в основном три группы значений амплитуд: первая — от $A=0$ до $A=55$, вторая — от $A=55$ до $A=150$ и третья — от $A=150$ и больше. Были попытки объяснить такую картину теоретически, связав амплитуды рассеяния с размерами ядер. Однако вряд ли такая простая зависимость имеет место.

VI. МАГНИТНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Помимо ядерного взаимодействия, о котором, и только о котором, до сих пор шла речь, между нейтроном и атомом могут возникнуть магнитные силы, обязанные наличию у нейтрона магнитного момента. Эти магнитные силы существенным образом зависят от взаимной ориентации магнитных моментов нейтрона и рассеивающего атома. Рассеяние магнитными силами, или, другими словами, магнитное рассеяние, может быть охарактеризовано амплитудой магнитного рассеяния f_m в отличие от упоминавшейся до сих пор амплитуды ядерного рассеяния f_a . Полная амплитуда рассеяния атома будет алгебраической суммой обеих амплитуд:

$$f = f_a \pm f_m. \quad (6.1)$$

Неопределённый знак перед f_m стоит потому, что знак зависит от ориентации магнитного момента нейтронов относительно момента атома.

Теоретически было показано⁶⁴, что амплитуда магнитного и ядерного рассеяния одного порядка. Этот вывод был подтверждён многочисленными экспериментальными данными. Поэтому интересен случай, когда $f_m > f_a$. В этом случае полная амплитуда рассеяния будет иметь разные знаки для различных ориентаций магнитных моментов нейтрона и атома.

Этим свойством можно воспользоваться для получения поляризованных нейтронов, т. е. нейтронов, магнитные моменты которых лежат в одной плоскости и ориентированы в одном направлении.

Для поляризации нейтронов необходимо получить полное «внутреннее» отражение от намагниченного зеркала, для которого полная амплитуда рассеяния имеет разный знак для раз-

ных ориентаций магнитных моментов нейтрона и атома. Таким зеркалом может служить намагниченный кобальт, у которого $f_m > f_a$ ⁶⁵. Как уже говорилось выше, полное «внутреннее» отражение нейтронов имеет место только при положительной амплитуде рассеяния, и следовательно, отражению подвергнутся только те нейтроны, для которых ориентация спинов соответствует положительной амплитуде рассеяния. Таким образом, можно получить поляризованный пучок нейтронов, не прибегая к предварительной монохроматизации, т. е. сохраняя большую интенсивность и в поляризованном пучке.

У железа амплитуда ядерного рассеяния больше магнитной, и получение поляризованного пучка в этом случае возможно только варированием предельного угла скольжения^{65, 67, 68}, т. е. необходима предварительная монохроматизация. Естественно, что с учётом магнитного рассеяния становятся несправедливыми формулы (1.54), (1.55) и (1.57). В этом случае при решении уравнений Шредингера внутри кристалла необходимо учитывать не только ядерное, но и магнитное взаимодействие⁶⁶. Это приводит к следующим выражениям для коэффициентов преломления [при соблюдении условия (1.29)]:

$$n_{\pm}^2 - 1 = -\frac{\lambda^2 N f}{\pi} \mp \frac{\mu B}{E}, \quad (6.2)$$

где n_+ и n_- — коэффициенты преломления для параллельной и антипараллельной ориентации магнитного момента нейтрона μ и момента атома и B — магнитная индукция образца. В соответствии с этим уравнение (1.57) переписывается так:

$$(\varphi_0)_{\pm} \approx \sqrt{\frac{\lambda^2 N f}{\pi} \pm \frac{\mu B}{E}}. \quad (6.3)$$

В связи с прибавлением нового члена оптические эффекты для ферромагнитных материалов, вообще говоря, увеличиваются примерно вдвое и техническая сторона эксперимента несколько упрощается.

Другим способом получения поляризованных нейтронов является пропускание пучка нейтронов сквозь пластинку намагниченного железа. Прошедший сквозь пластинку нейтронный пучок в результате магнитного взаимодействия нейтронов с атомами получается поляризованным, но не полностью, а лишь в большей или меньшей степени. Степень поляризации может быть промерена с помощью другой намагниченной пластины, которую можно поворачивать на определённый угол в плоскости, перпендикулярной к нейтронному пучку. Таким образом, подобная система становится аналогичной оптическому поляризационному прибору, причём первая пластинка играет роль поляризатора, а вторая — анализатора.

Подобную систему можно применить для изучения областей спонтанного намагничивания (доменов) ферромагнетиков⁶⁹.

Домены в ненамагниченном материале ориентированы беспорядочно, и поэтому поляризованный нейтронный пучок при прохождении через такой материал частично деполяризуется. Если между описанными нейтронным поляризатором и анализатором установить ненамагниченную ферромагнитную пластинку, то по величине деполяризации нейтронов можно судить о размерах доменов. Таким путём опыты с железной фольгой толщиной порядка 0,01 мм показали, что размеры доменов лежат в пределах от 10^{-3} до $7 \cdot 10^{-5}$ см.

Кроме деполяризации доменное строение ферромагнетиков является источником эффектов другого рода. При прохождении пучка нейтронов через ненамагниченный ферромагнетик нейтроны подвергаются многократному преломлению на границах между доменами. Этим было объяснено наличие интенсивного рассеяния на малые углы (порядка $1'$) при прохождении пучка нейтронов через ферромагнетик⁷⁰. В подтверждение этому при намагничивании образца рассеяние исчезло. Подобные эксперименты также дают метод изучения доменов — метод изучения магнитного строения ферромагнетиков.

Для изучения магнитной структуры были исследованы, по методу прохождения, образцы некоторых соединений марганца и железа^{71, 72}: MnF_2 , $MnSO_4$, MnO и $\alpha-Fe_2O_3$. На рис. 32 представлен результат измерения прохождения нейтронов сквозь MnF_2 . Пунктирная кривая построена теоретически (обратно тому, как было описано в разделе V), исходя из ядерного взаимодействия и следующих величин полных поперечных сечений:

$$\sigma_{Mn} = (1,8 + 2,14 \sqrt{E}) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2,$$

$$\sigma_F = 3,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$$

(для свободных атомов; кроме того пренебрегалось поглощением фтора). Участок дифракционных пиков (при $\lambda \approx d$), лежащий в пределах от 4 до 5,5 Å, для простоты из рассмотрения исключался. Сплошной кривой представлены результаты эксперимента. Разница между экспериментом и теорией была отнесена за счёт парамагнитного рассеяния.

Полученные с теми же образцами нейтронограммы показали принадлежность этих веществ к трём типам магнитных структур: 1) на нейтронограммах MnF_2 и $MnSO_4$ магнитное рассеяние спало по закону, аналогичному атомному фактору, что говорит о совершенно хаотическом распределении магнитных моментов атомов и об отсутствии взаимодействия между ними в этих веществах; 2) на нейтронограмме MnO магнитное рассеяние имело вид, аналогичный ядерному рассеянию в одноатомных жидкостях

(рис. 33, низ; очень размытый максимум на малых углах); такая картина говорит о том, что имеются некоторые малые области, в которых магнитные моменты ориентированы упорядоченно, и что магнитная и ядерная структуры имеют разные параметры, и, наконец, 3) на нейтронограмме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствовали

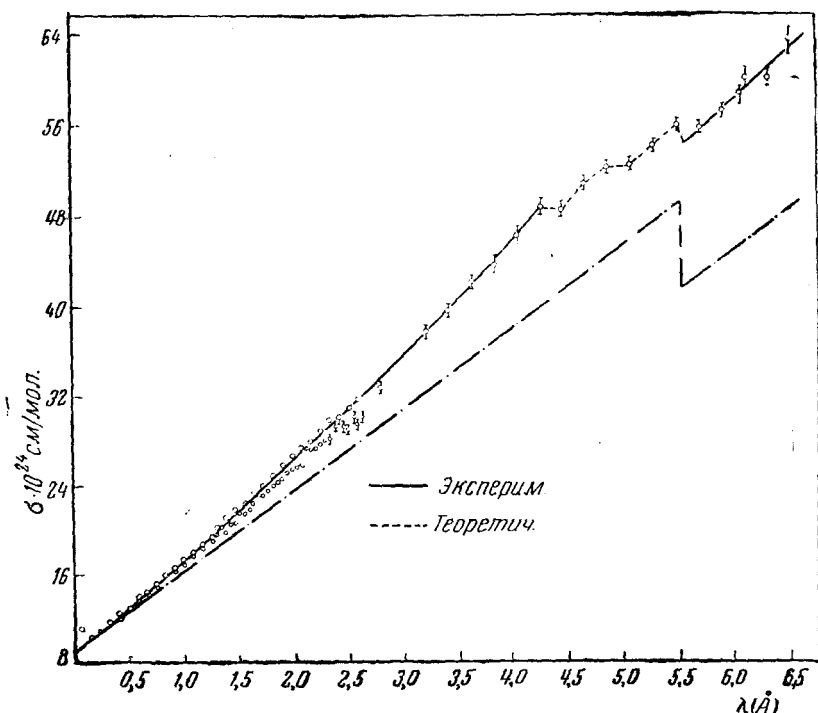


Рис. 32. Прохождение нейтронов через кристаллический парамагнитный порошок.

сильные максимумы когерентного рассеяния на местах, не дозволенных с точки зрения химической структуры.

Полученные результаты хорошо объясняются и подтверждают современные представления о магнитных свойствах различных веществ. С точки зрения этих представлений имеется в основном три типа магнитных структур с упорядоченным расположением элементарных магнитных моментов⁷³: ферромагнетики, устойчивым состоянием которых является параллельное расположение магнитных моментов атомов, антиферромагнетики с антипараллельно расположенными моментами и немагнетики с чередующимися плоскостями, в которых все магнитные моменты направлены в одну сторону (моменты соседних плоскостей антипараллельны).

При 0°K каждый атомный момент антиферромагнетика окружён противоположно направленными моментами; имеется, можно сказать, магнитная сверхструктура. С повышением температуры этот порядок начинает разрушаться, и при достижении некоторой температуры (точки Кюри) тепловое движение совершенно разрушает области спонтанного антиферромагнетизма, и порядок остаётся лишь в небольших областях, между которыми нет никакой корреляции; выше температуры Кюри вещество обнару-

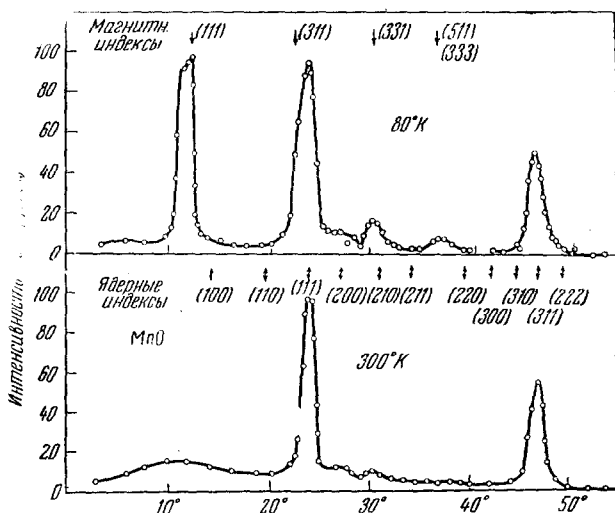


Рис. 33. Нейтронограмма MnO при температурах 300°K и 80°K .

живает типичные парамагнитные свойства. В точке Кюри в связи с магнитными превращениями у антиферромагнетиков наблюдались некоторые аномалии физических свойств. По обнаружению этих аномалий раньше и судили о наличии антиферромагнетизма, ибо ничем иным объяснены они быть не могли. Это был единственный и притом косвенный метод.

На рис. 33 представлены нейтронограммы MnO^{74} (см. также ⁷⁵), полученные при 80 и 300°K . На нейтронограмме MnO при комнатной температуре присутствуют нормальные дифракционные максимумы когерентного ядерного рассеяния гранцентрированной кубической решётки и фон магнитного рассеяния на малых углах. Появление сверхструктурных максимумов — сильного при $\theta = 12^\circ$ и более слабых на больших углах — на нейтронограмме при 80°K может быть объяснено только антиферромагнитными свойствами MnO . (Было показано ⁷⁶, что в этом интервале темпера-

тур MnO не подвергается никаким структурным изменениям.) Температура Кюри этого образца равна 122°K и, поэтому, когерентное магнитное рассеяние отсутствует на нейтронограмме, полученной при комнатной температуре. В отличие от этого температура Кюри $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равна 950°K , и поэтому, это вещество обладает антиферромагнитными свойствами при комнатной температуре.

Естественно, что параметры магнитной решётки антиферромагнетика в два раза больше параметров атомной решётки. (Для ферромагнетиков они совпадают и отделить магнитное рассеяние от ядерного для них сложнее.) Поэтому, разумеется, индексы магнитных и ядерных максимумов не совпадают между собой.

Дальнейшее применение нейтронографии к исследованию магнитной структуры и магнитных превращений кристаллической решётки, несомненно, даст очень многое. Это особенно касается ферро-, антиферро- и метамagnetиков. Чрезвычайно полезным в этом отношении явилось бы применение поляризованных нейтронов, которые в магнитном отношении являются своего рода «монокроматическими». Диффракция поляризованных нейтронов в доменах существенно зависела бы от их ориентации и размеров, как и диффракция монокроматических пучков на микрокристаллах поликристаллических образцов.

Как уже указывалось выше, преимущества нейтронографии перед другими методами структурного анализа — рентгеновским и электронным — базируются в основном на различных свойствах амплитуд рассеяния для нейтронов и рентгеновских и электронных лучей. Эти различия, изложенные в разделе 1,5, позволяют нейтронографически:

1. Исследовать кристаллические структуры водородосодержащих веществ с проведением точной локализации водородных атомов (подобно тому, как это было сделано с NaN и H_2O). Подобное изучение возможно рентгенографически *) лишь в некоторых исключительных случаях или на основании всякого рода косвенных соображений.

2. Исследовать системы, состоящие из двух или нескольких элементов с близкими Z (на основании чего, например, возможно было изучение упорядочения в сплавах FeCo и Ni_3Mn). Такие эксперименты, вообще говоря, не дают результата при рентгеногра-

*) Всё, что будет говориться ниже о рентгеновских лучах, относится полностью и к электронам.

фическом исследовании из-за одинаковости рассеивающих способностей атомов с близкими Z .

3. Исследовать системы, состоящие из атомов с Z , намного отличающимися друг от друга (как было сделано, например, с PbS , ThD_2 , WO_2 и др.). Сильное рассеяние рентгеновских лучей тяжёлым элементом начисто маскирует рассеяние лёгким, ввиду чего подобные исследования рентгенографически невозможны.

4. Изучать системы, состоящие из определённых изотопов одного и того же элемента (например, исчезновение основных линий упорядоченного сплава $Ni_{50}^{60}Mn$). Рассеяние рентгеновских лучей различными изотопами одного и того же элемента совершенно одинаково в связи с тождественностью их электронных оболочек.

5. Находить σ_{DS} и определять амплитуды рассеяния для разных спиновых состояний, что даёт некоторые сведения о зависимости рассеяния от взаимной ориентации спинов нейтрона и ядра и является весьма существенным для современной атомной и ядерной физики.

6. Ввиду наличия у нейтрона магнитного момента изучать магнитную структуру веществ. О чрезвычайной важности таких исследований и своего рода уникальности нейтронографии в этом отношении уже говорилось выше.

Кроме того, в отличие от рентгеновских лучей нейтроны слабо поглощаются в подавляющем большинстве элементов. Поэтому некоторые эксперименты, требующие просвечивания образцов и, следовательно, невыполнимые с рентгеновскими лучами, легко осуществимы нейтронографически.

К числу недостатков нейтронного структурного анализа в первую очередь следует отнести сложность мощных источников нейтронов — котлов. Что касается прочих недостатков нейтронографии (совпадение амплитуд рассеяния разных элементов, о чём упоминалось выше; невозможность применения менее точного, но зато более простого, фотографического метода регистрации нейтронов, и др.), то они малочисленны и не играют сколько-нибудь существенной роли.

В связи со сравнительной сложностью экспериментальной техники нейтронографии и в связи с широкой распространённостью и продуктивностью рентгеновского анализа наиболее ценным и результативным является разумное сочетание этих двух методов структурных исследований. Такое сочетание необычайно расширяет возможности изучения кристаллических структур.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ахиезер и И. Померанчук, Некоторые вопросы теории ядра, М.—Л., Гостехиздат, 1950.
2. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, М.—Л., Гостехиздат, 1948.

3. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. Проблемы новейшей физики, ОНТИ, 1935.
4. Э. В. Шпольский, Атомная физика, ч. II, М.—Л., Гостехиздат, 1950.
5. P. Debye, Phys. Zeits. **28**, 135 (1927).
6. F. Zernike, I. Prins, Zeits. f. Physik, **41**, 184 (1927).
7. G. Bacon, R. Lowd, Acta Krist. **1**, 303 (1948).
8. G. Bacon, I. Thewlis, Proc. Roy. Soc., **A196**, 50 (1949).
9. M. Goldberger, F. Seitz, Phys. Rev. **71**, 294 (1947).
10. E. O. Wollan, C. G. Shull, M. Marney, Phys. Rev. **73**, 527 (1948).
11. C. G. Shull, E. O. Wollan, Nucleonics, **3** (№ 2), 17 (1948).
12. W. Zinn, Phys. Rev. **71**, 752 (1947).
13. W. Sturm, Phys. Rev. **71**, 757 (1947).
14. D. Hurst, A. Pressesky, P. Tunncliffe, Rev. Sci. Instr. **21**, 705 (1950).
15. R. Sawyer, E. O. Wollan, S. Bernstein, K. Peterson, Phys. Rev. **72**, 109 (1947).
16. Н. А. Власов, УФН **35**, 352 (1948).
17. L. Raimvater, W. Havens, Phys. Rev. **70**, 136 (1946).
18. E. Fermi, I. Marshall, L. Marshall, Phys. Rev. **72**, 193 (1947).
19. T. Brill, H. Lichtenberger, Phys. Rev. **72**, 585 (1947).
20. E. O. Wollan, C. G. Shull, Phys. Rev. **73**, 830 (1948).
21. Fankuchen, Nature **139**, 193 (1937).
22. E. O. Wollan, C. G. Shull, Phys. Rev. **81**, 527 (1951).
23. W. Koehler, E. O. Wollan, C. G. Shull, Phys. Rev. **79**, 395 (1950).
24. W. Strauser, C. G. Shull, E. O. Wollan, Phys. Rev. **76**, 195 (1949).
25. W. Koehler, E. O. Wollan, C. G. Shull, Phys. Rev. **81**, 327 (1951).
26. S. Sidhu, L. Winsberg, D. Meneghetti, Phys. Rev. **74**, 222 (1948).
27. C. G. Shull, E. O. Wollan, G. Morton, W. Davidson, Phys. Rev. **73**, 842 (1948).
28. E. Zintl, A. Harder, Zeits. f. Phys. Chem., **B14**, 265 (1931).
29. E. Melkonian, Phys. Rev. **76**, 1744 (1949).
30. R. Sutton и др., Phys. Rev. **72**, 1147 (1947).
31. И. Ш., УФН, **39**, 140 (1949).
32. W. Barnes, Proc. Roy. Soc. **A125**, 670 (1929).
33. I. Bernal, R. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
34. L. Pauling, J. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
35. E. O. Wollan, W. Davidson, C. G. Shull, Phys. Rev. **75**, 1348 (1949).
36. C. Anderson, E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. **70**, 815 (1946).
37. E. Fermi, W. Sturm, R. Sachs, Phys. Rev. **71**, 589 (1947).
38. E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. **72**, 408 (1947).
39. L. Winsberg, D. Meneghetti, S. Sidhu, Phys. Rev. **75**, 975 (1949).
40. S. Sidhu, J. Appl. Phys. **19**, 639 (1948).
41. G. Arnold, A. Weber, Phys. Rev. **73**, 1385 (1948).
42. G. Arnold, V. Myers, A. Weber, Phys. Rev. **75**, 217 (1949).
43. Р. Озеров, УФН **41**, 235 (1950).
44. C. G. Shull, S. Siegel, Phys. Rev. **75**, 1008 (1949).
45. E. Nix, H. Beyer, I. Dunning, Phys. Rev. **58**, 1031 (1940).
46. E. Nix, G. Clement, Phys. Rev. **68**, 159 (1945).
47. Э. Вайнштейн, Природа № 7, 49 (1946).
48. E. Melkonian, Phys. Rev. **76**, 1750 (1949).
49. E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. **71**, 666 (1947).

50. N. Alcock, D. Hurst, Phys. Rev. **75**, 1609 (1949).
 51. P. Озеров, УФН **42**, 159 (1950).
 52. E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. **75**, 578 (1949).
 53. D. Hurst, N. Alcock, Phys. Rev. **80**, 117 (1950).
 54. O. Chamberlain, Phys. Rev. **77**, 305 (1950).
 55. P. Озеров, УФН **42**, 161 (1950).
 56. R. Clocker, H. Hendus, Ann. d. Phys. **43**, 513 (1943).
 57. F. Sauerwald, W. Teske, Zeits. anorg. u. alg. Chemie. **210**, 247 (1933).
 58. N. Cingrich, J. Chem. Phys. **8**, 29 (1940).
 59. A. Weber, Nucleonics, **7** (№ 6), 31 (1950).
 60. E. Fermi, L. Marshall, Phys. Rev. **71**, 915 (1947).
 61. P. Bendt, I. Ruderman, Phys. Rev. **77**, 575 (1950).
 62. D. Hughes, M. Burgy, G. Ringo, Phys. Rev. **77**, 291 (1950).
 63. Ford, Bohm, Phys. Rev. **79**, 745 (1950).
 64. O. Halpern, M. Iohnoson, Phys. Rev. **55**, 898 (1939).
 65. M. Hamermesh, Phys. Rev. **75**, 1766 (1949).
 66. A. Ахмезер, И. Померанчук, ЖЭТФ **18**, 475 (1948).
 67. D. Hughes, M. Burgy, Phys. Rev. **76**, 1413 (1949).
 68. D. Hughes, M. Burgy, Phys. Rev. **84**, 498 (1951).
 69. M. Burgy, D. Hughes, I. Wallace, Phys. Rev. **74**, 1207 (1948).
 70. D. Hughes, M. Burgy, R. Heller, I. Wallace, Phys. Rev. **75**, 565 (1949).
 71. I. Ruderman, Phys. Rev. **76**, 1572 (1949).
 72. I. Ruderman, W. Havens, T. Taylor, Phys. Rev. **75**, 895 (1949).
 73. Вонсовский и Шур, Ферромагнетизм, М. — Л., Гостехиздат, 1948 (§ 28).
 74. C. G. Shull, S. Smart, Phys. Rev. **76**, 1256 (1949).
 75. P. Озеров, УФН **41**, 239 (1949).
 76. Б. Руэманн, Phys. Zeits. Sowjetunion **7**, 590 (1935).
-