

СОВРЕМЕННАЯ СТРУКТУРНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ НА ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКАХ НЕЙТРОНОВ

А.М.Балагуров

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Рассмотрена ситуация с нейтронными дифракционными исследованиями на импульсных источниках нейтронов. Изложены общие вопросы структурной нейтронографии с использованием метода времени пролета, рассмотрены эксперименты с высоким разрешением на поликристаллических веществах, структурный анализ и специальные эксперименты на монокристаллах, а также исследования переходных процессов малой длительности. Особое внимание уделено темам, сформировавшимся в последнее время: дифрактометрии очень высокого разрешения, нейтронным фурье-дифрактометрам и исследованиям, выполняемым в реальном масштабе времени.

The current achievements in neutron diffraction studies at the pulsed neutron sources are described. The general consideration of the time-of-flight neutron diffraction is given and some special questions such as a high resolution powder diffractometry, single crystal structure analysis and the investigations of the transition phenomena are discussed. Special attention is paid to the new methods, which were developed for the last years: very high resolution neutron diffraction, neutron Fourier diffractometry and real time studies.

ВВЕДЕНИЕ

Нейтронные дифрактометры давно уже стали обязательным прибором на исследовательских ядерных реакторах. Число выполненных на них экспериментов и объем накопленной информации вряд ли можно оценить, настолько они велики. Ценность полученных с помощью дифракции нейтронов данных представляется вполне бесспорной. Эти факты дают основание утверждать, что структурная нейтронография прочно заняла место одного из основных методов исследования конденсированных сред на микроуровне.

Характерная черта современного состояния нейтронографии — ее продолжающееся быстрое развитие. В основном оно обусловлено общим техническим прогрессом — увеличением мощности источников, появлением нового поколения электроники, развитием методов регистрации

нейтронов, в частности, появлением позиционно-чувствительных детекторов, и т.д. Существенно, что улучшение количественных показателей дифракционного эксперимента дало возможность постановки качественно новых задач, которые в принципе не могли быть решены ранее. Но, пожалуй, наиболее значительный скачок в развитии нейтронографии связан с созданием мощных импульсных источников нейтронов.

Еще в конце 60-х годов Р.Брагером был сделан прогноз [1], что именно импульсные источники придут на смену поколению высокопоточных стационарных исследовательских реакторов, создававшихся в то время. Сейчас ясно, что этот прогноз осуществился в том смысле, что, действительно, в 70-х — начале 80-х годов была построена целая серия мощных импульсных источников нейтронов: 1970 г. — ИБР-30 (ОИЯИ), 1977 г. — WNR (LANSCE с 1986 г., США), 1981 г. — IPNS-1 (США), 1984 г. — ИБР-2 (ОИЯИ), 1985 г. — SNS (Англия) и KENS-1 (Япония).

В течение последних лет на этих источниках были созданы нейтронные дифрактометры по времени пролета, которые по своим возможностям не только не уступают обычным дифрактометрам на стационарных реакторах, но и по целому ряду характеристик превосходят их. Разработанность методики проведения экспериментов на новых дифрактометрах также уже мало в чем уступает традиционной. Производительность новых дифрактометров довольно высока, и, несмотря на их все еще небольшое число, выполненные на них исследования занимают все более заметное место в мировом потоке нейтронографических работ.

В настоящем обзоре рассмотрена ситуация с нейтронными дифракционными исследованиями на импульсных источниках на начало 90-х годов. Обзор имеет методическую направленность, т.е. основное внимание уделено методам извлечения и анализа кристаллографической и кристаллофизической информации из данных, получаемых в дифракционных экспериментах на импульсных источниках нейтронов, а также сравнению возможностей обычных дифрактометров и дифрактометров по времени пролета.

Для краткости в дальнейшем эти два основных типа будем обозначать как DA-дифрактометр и TOF-дифрактометр соответственно, имея в виду аббревиатуру английских терминов Double Axes и Time-Of-Flight. Собственно задачи нейтронографии предполагаются известными, они многократно изложены в книгах и обзорах [2—5], поэтому приводимые примеры конкретных исследований являются лишь иллюстрацией тех или иных аспектов их осуществления на импульсных источниках.

Многочисленные и разнообразные нейтронографические исследования можно разбить на три группы экспериментов, проведение которых требует специфической организации дифрактометра, а именно, отдельно будут рассмотрены:

— эксперименты, выполняемые на поликристаллах,
 — эксперименты, выполняемые на монокристаллах,
 — исследования переходных процессов в кристаллических материалах.
 Современные требования к TOF-дифрактометрам, на которых ведутся исследования этих трех типов, перечислены в табл.1. Можно сказать, что отличительной чертой современного TOF-дифрактометра для поликристаллов является высокая разрешающая способность, для монокристаллов — применение позиционного чувствительного детектора (ПЧД) с хорошим пространственным разрешением, для изучения переходных процессов — высокая светосила.

Подробнее эти условия обсуждаются в соответствующих разделах обзора после рассмотрения некоторых общих вопросов.

Таблица 1. Требования к основным характеристикам дифрактометра для реализации трех типов дифракционного эксперимента

Тип эксперимента	Светосила	Разрешение	Детекторная система
Структура поликристаллов	высокая	очень высокое	обычный детектор с большим тел.углом
Структура монокристаллов	средняя	среднее	одно- или двух-координатный ПЧД
Переходные процессы	очень высокая	среднее	многодетекторная система

1. СПЕЦИФИКА НЕЙТРОНОГРАФИИ НА ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКАХ НЕЙТРОНОВ

Высокопоточные импульсные источники нейтронов. Применение импульсной методики облучения образца в нейтронографии берет начало с прерывателей пучка на стационарных реакторах. Существенным шагом вперед стали ускорители электронов с размножающими мишенями (Харуэлл, Англия, 1958 г.) и импульсный реактор ИБР-1 (Дубна, ОИЯИ, 1960). Эти источники обладали многими полезными свойствами, но в постановке нейтронографических экспериментов они не могли серьезно конкурировать с мощными стационарными реакторами. Итоги развития до 1975 г. различных вариантов метода времени пролета нейтронов — ферми-прерыватель на стационарном реакторе, вращающийся кристалл, импульсный источник и др. — приведены в [6—9].

Ситуация радикально изменилась после появления высокопоточного импульсного реактора ИБР-2 [10] в Дубне и нескольких источников на основе ускорителя протонов с мишенью из тяжелого металла (spallation neutron source — SNS) [11]. В настоящее время в нейтронных центрах мира действует пять высокопоточных импульсных источников (табл.2) и несколько менее мощных.

Таблица 2. Характеристики действующих высокопоточных импульсных источников нейтронов

Источник	Тип	Год запуска	I/P	Частота, c^{-1}	W , мкс б/нейтр.	W , мкс т/нейтр.	Ср.пл. потока
IPNS ANL, США	синхр.	1981	16 мкА	30	0,1	20–30	20
ИБР-2 ОИЯИ	реактор	1984	2 МВт	5	230	320	800
ISIS RAL, Англия	синхр.	1985	100 мкА	50	0,4	20–30	70
LANSCE LANL, США	линейн. ускор.	1988	100 мкА	20	0,3	20–30	50
KENS-1 КЕК, Япония	синхр.	1988	5 мкА	15	0,5	30–35	7

Примечание. В графе I/P приведены величина тока ускорителя (синхротрон или линейный ускоритель) или средняя мощность реактора. Ширина нейтронного импульса дана для быстрых и тепловых нейтронов. Средняя плотность потока является ориентировочной, она дана в единицах 10^{10} нейтрон/с с 1 см^2 поверхности замедлителя.

Для постановки дифракционного эксперимента наиболее важными характеристиками источника являются средний поток и ширина импульса тепловых нейтронов, а также частота повторения импульсов. Средний поток заметно больше на импульсном реакторе, чем на SNS. Импульс тепловых нейтронов на всех источниках формируется с помощью замедлителей того или иного типа, и его форма является сверткой импульса быстрых нейтронов и функции отклика замедлителя. Для источников типа SNS ширина импульса быстрых нейтронов настолько мала, что не влияет на конечный результат, все определяется замедлителем, который может быть оптимизирован либо по выходу нейтронов, либо по ширине импульса [12]. В любом случае импульс тепловых нейтронов получается в 10–20 раз короче, чем на реакторе, и, следовательно, во столько же раз выше может быть временное разрешение.

В принципе, можно сравнивать импульсные источники по параметру $Q = P/W^2$, где P — средний поток тепловых нейтронов, W — ширина им-

пульса, называемому «качеством», который имеет смысл потока на образце при заданном временном разрешении. Более внимательное рассмотрение показывает [5], однако, что для разных типов экспериментов следует вводить разные параметры Q , в частности, степень, в которую следует возвести W , может изменяться от 0 до 3. Кроме того, при сравнении необходимо учитывать конкретную частоту повторения импульсов источника. Например, при частоте 50 с^{-1} для работы в диапазоне длин волн от 1 до 5 \AA на пролетной базе 100 м (дифрактометр HRPD на SNS) приходится пропускать четыре импульса из пяти. Не вдаваясь поэтому в детальное сравнение импульсных источников между собой, можно сказать, что для ИБР-2 предпочтительными являются эксперименты, требующие высокой светосилы и умеренного разрешения по времени пролета, тогда как SNS существенно лучше соответствует требованию высокого разрешения. Возможна, однако, некоторая корректировка этого вывода при соответствующем развитии фурье-техники регистрации нейтронограмм.

Вследствие большой разницы в постановке экспериментов на импульсных и стационарных источниках нейтронов их прямое сравнение не приводит к интересным выводам, хотя в книге [5] этому посвящена целая глава. Даже сравнивая скорость получения и точность дифракционных данных для одного и того же образца при стандартном уточнении структуры поликристалла, можно делать лишь качественные выводы, т.к. из-за разного наблюдаемого интервала d_{hkl} и разного поведения $R(d)$ ситуация для позиционных и тепловых параметров атомов оказывается различной (см., например, [13]), где проведено сравнение данных для Al_2O_3). Практика показывает, что на TOF- и DA-дифрактометрах одного класса, т.е. с примерно одинаковыми разрешениями и полным потоком на образце, качество структурной информации оказывается также примерно одинаковым, тогда как некоторые детали могут различаться очень сильно.

Дифрактометры по времени пролета. Известно, что DA-дифрактометр на стационарном реакторе фактически копирует схему рентгеновского дифрактометра: монохроматор посылает на образец узкую ($\Delta\lambda/\lambda \leq 0,01$) линию, развертка дифракционного спектра ведется по углу рассеяния. Она осуществляется либо сканированием углового интервала одиночным детектором, либо многосчетчиковой или позиционно-чувствительной детекторной системой.

Принципиальными моментами, позволяющими организовать нейтронный дифракционный эксперимент существенно иначе, чем рентгеновский, являются следующие:

— энергетический спектр тепловых нейтронов из реактора имеет непрерывный (максвелловский) характер,

— скорость тепловых нейтронов невелика и есть возможность осуществить анализ энергии (или длины волны) нейтрона по времени пролета.

Функциональная схема ТОФ-дифрактометра показана на рис. 1. Нейтроны от импульсного источника после замедления до тепловых энергий пролетают первичную базу, на которой происходит их коллимация и монохроматизация, рассеиваются на образце и под некоторым фиксированным направлением регистрируются детектором. Устройство анализа записывает в оперативную память спектр с разверткой по времени пролета нейтронов от замедлителя до детектора. Спектры от последовательных импульсов источника суммируются для накопления необходимой статистики. Синхронизация анализатора с импульсом мощности источника производится специальными стартовыми импульсами. Векторы k_1 и k_2 символизируют направления первичного и рассеянного пучков нейтронов, величина их модуля изменяется непрерывно в соответствии с временем пролета.

Основными параметрами нейтронного дифрактометра, определяющими возможность постановки и качество эксперимента, по которым имеет смысл сравнивать дифрактометры между собой, являются диапазон межплоскостных расстояний d_{hkl} , доступных для измерения, полный поток нейтронов на образце в рабочем интервале длин волн Φ_0 и разрешение R . Для дифрактометра, предназначенного для исследований поликристаллов, учитываются еще возможный «полезный» объем образца, V_s , телесный угол детекторной системы Ω_d и светосила J , определяемая как произведение $\Phi_0 V_s \Omega_d$. Помимо конкретных параметров, большое значение имеют функциональные зависимости: разрешения от длины волны и угла рассеяния, потока от длины волны и др., а также те или иные возможности дифрактометра, например, возможность измерения одного и того же рефлекса при разных длинах волн.

Основные следствия перехода к непрерывному спектру и применению метода времени пролета для развертки дифракционной картины по длине волны хорошо известны и

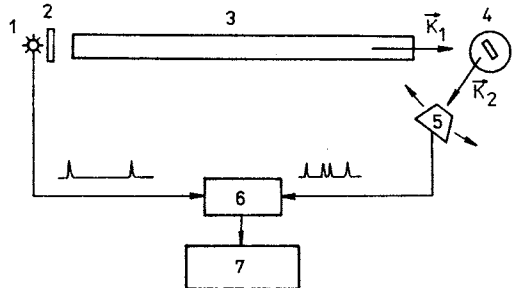


Рис. 1. Функциональная схема ТОФ-дифрактометра: 1 — импульсный источник, 2 — замедлитель, 3 — первичная база, 4 — образец, 5 — детектор, 6 — устройство анализа, 7 — оперативная память

Наиболее важным следствием является многократное увеличение коэффициента использования нейтронов от источника. В результате, несмотря на то, что средний по времени поток нейтронов на существующих импульсных источниках значительно меньше, чем на стационарных, $\Phi_0 = 8 \cdot 10^{12}$ для ИБР-2 (ОИЯИ) и $\Phi_0 = 1,5 \cdot 10^{15}$ н/см²/с для HFR (ILL, Гренобль), скорость накопления дифракционных данных оказывается сравнимой, а для некоторых специальных типов экспериментов она может быть во много раз выше на TOF-дифрактометре.

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

На TOF-дифрактометре легко реализуется двух- или трехмерная дифрактометрия обратного пространства кристалла. Время пролета дает развертку вдоль радиуса-вектора обратной решетки, а позиционные группы одно- или двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора — в поперечных направлениях (рис.2).

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

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

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

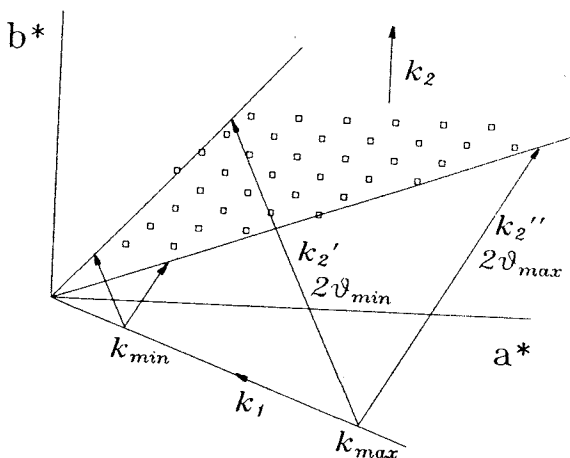


Рис.2. Наблюдаемая на ТОФ-дифрактометре область обратного пространства в случае применения однокоординатного ПЧД. Показано сечение (a^*, b^*) обратной решетки; направление первичного пучка k_1 , среднее направление рассеянного пучка k_2 . Регистрация ведется в интервале углов рассеяния от $2\theta_{\min}$ до $2\theta_{\max}$ (направления k'_2 и k''_2 соответственно) и в интервале волновых векторов нейтронов от k_{\min} до k_{\max} . Символом (\square) обозначены узлы решетки, попавшие в наблюдаемую область

деляет точность экспериментальных значений структурных факторов кристалла.

Определение структурных факторов кристалла на ТОФ-дифрактометре. *А. Зависимость интенсивности дифракционного спектра от λ и θ .* В нейтронографическом эксперименте измеряется интенсивность рассеянных на образце нейтронов I , которая в общем случае является трехмерной функцией переданного импульса и связана с сечением рассеяния образца σ интегралом типа свертки:

$$I(Q_0) = \int R(Q - Q_0) \sigma(Q) dQ, \quad (1)$$

где R — трехмерная функция разрешения дифрактометра, $Q_0 = k_2 - k_1 = 2\pi H$ — переданный импульс, k_1 и k_2 — волновые векторы нейтрона до рассеяния и после него, H — вектор в обратном пространстве кристалла. Конкретное выражение для $I(Q_0)$, так же, как и способы из-

влечения структурной информации, зависит от типа образца и поставленной задачи.

Наиболее общей целью структурного эксперимента на монокристалле является построение ряда Фурье для рассеивающей плотности:

$$\rho(r) \sim \sum_{hkl} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H}r), \quad (2)$$

где $\mathbf{H} \equiv \mathbf{H}_{hkl}$ — дискретный набор векторов обратной решетки, F — структурный фактор, связанный с когерентным сечением рассеяния нейтронов единичным объемом кристалла:

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

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

Обычным методом определения $|F(\mathbf{H})|$ является интегрирование $I(\mathbf{Q}_0)$ по всем \mathbf{Q}_0 , дающим вклад в интенсивность пика. Эта процедура позволяет избавиться от зачастую неизвестной функции разрешения, т.к.

$$\int I(\mathbf{Q}_0) d\mathbf{Q}_0 = \iint R(\mathbf{Q}_0 - \mathbf{Q}) \sigma(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} d\mathbf{Q}_0 = \text{const} \int \sigma(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}. \quad (4)$$

Константа в этой формуле определяется условиями сканирования обратного пространства и для ТОФ-дифрактометра (неподвижный образец) связь интегральной интенсивности и структурного фактора записывается в следующем хорошо известном виде:

$$I_{\text{int}} = \int I(\mathbf{Q}_0) d\mathbf{Q}_0 = \Phi(\lambda_0) V_s \frac{\lambda_0^4 |F|^2}{2V_c^2 \sin^2 \theta_0} A(\lambda_0, \theta_0) y(\lambda_0, \theta_0), \quad (5)$$

здесь Φ — спектральная плотность потока нейтронов на образце, V_s — объем кристалла, A и y — поправки на поглощение и экстинкцию, λ_0 и θ_0 — значения длины волны и угла Брэгга, при которых измерен дифракционный пик.

При получении (5) использовалось условие узости распределения $I(Q_0)$, т.к. только в этом случае из под знака интеграла можно вынести функции Φ , A и u , как слабо изменяющиеся в пределах ширины пика. Это условие выполняется практически всегда и только в случае длиннопериодных структур, исследования которых все чаще ведутся на ТОФ-дифрактометрах, возможно его нарушение.

Другой распространенной задачей является анализ формы узлов обратной решетки, т.е. измерение $\sigma(Q)$. В этом случае желательно иметь как можно более узкую функцию разрешения, в пределе δ -образную, чтобы выполнялось $I(Q) \sim \sigma(Q)$. Для измерения $\sigma(Q)$ необходимо варьировать аргумент функции φ , т.е. должно быть проведено сканирование обратного пространства. На ТОФ-дифрактометре сканирование может осуществляться с помощью изменения пяти параметров: длины волны нейтрона и направлений векторов k_2 и H . Например, если для регистрации рассеянных нейтронов применяется двухкоординатный ПЧД, то автоматически осуществляется сканирование по длине волны и направлению k_2 . Выбор конкретной области сканирования достигается соответствующей ориентацией кристалла (направлением вектора H относительно k_1).

В качестве еще одного варианта анализа формулы (1) рассмотрим задачу структурного анализа поликристаллического вещества. В этом случае сечение рассеяния (3) должно быть усреднено по ориентациям вектора H , что приводит к выражению

$$\sigma(Q) = \frac{(2\pi)^2}{V_c^2 H^2} j |F|^2 \varphi(Q - 2\pi H), \quad (6)$$

где j — фактор повторяемости, функция φ теперь описывает форму узла после проектирования исходного распределения на радиус-вектор H . Для измерения σ сканирование обратного пространства достаточно провести по длине волны нейтрона, после чего появляется возможность записи измеренного дифракционного спектра в виде

$$I(d) = C\Phi(d)A(d) \sum_n j_n |F_n|^2 d_n^4 m(d_n - d), \quad (7)$$

где $d = \lambda/2 \sin \theta$ — межплоскостное расстояние, C — нормирующая постоянная, в которую вошли все не зависящие от d множители, A — фактор поглощения, под n подразумевается тройка индексов Миллера (hkl), т.е. сумма берется по всем пикам, давшим вклад в измеренный спектр, m — функция, описывающая форму дифракционных пиков, для идеаль-

ного поликристалла она совпадает с функцией разрешения дифрактометра. В (7) возможен еще учет экстинкции и текстурированности образца. Основное отличие (5) и (7) от соответствующих формул для случая ДА-дифрактометра сводится к возникновению зависимостей функций Φ , A и от длины волны нейтрона, корректный учет которых чрезвычайно важен в прецизионных структурных экспериментах. Рассмотрим эти зависимости подробнее.

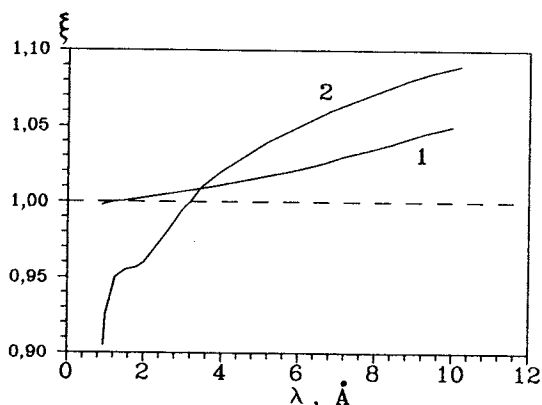
Б. Учет эффективного спектра нейтронов. Под функцией Φ подразумевается эффективный спектр нейтронов Φ_e , т.е. спектральная плотность потока в первичном пучке с учетом пропускания нейтронов на пролетных базах до и после рассеяния η и эффективности детектора μ : $\Phi_e(\lambda) = \Phi(\lambda) \eta(\lambda) \mu(\lambda)$. Если Φ_e определяется в стандартной для дифракционного эксперимента геометрии и с тем же детектором, то независимо измерения Φ , η и μ не требуется. Наиболее распространенным методом измерения Φ_e является применение некогерентного рассеивателя, чаще всего ванадия, дифференциальное упругое некогерентное сечение рассеяния которого σ_{inc} рассматривается как изотропное и не зависящее от длины волны нейтрона. На самом деле, слабые зависимости и от угла рассеяния, и от λ существуют и, в принципе, их надо учитывать. Для этого можно воспользоваться следующей процедурой [14].

Обычно в эксперименте с ванадием анализ рассеянных нейтронов по энергии не проводится, поэтому измеряется не дифференциальное сечение рассеяния, а интеграл по кривой $t_1 + t_2 = t_0$ от модулированного первичным пучком дважды дифференциального сечения, t_1 и t_2 — время пролета до и после рассеяния, t_0 — время пролета упругорассеянных нейтронов. В этом случае регистрируется интенсивность

$$I(E_0, \theta) \sim \sigma_{\text{inc}} e^{-2W} \Phi(E_0) + \frac{L}{L_2} \int_{E_\psi}^{\infty} \Phi(E_1) (\psi E_1/E_0)^{3/2} \sigma(E_1, \theta) dE_1, \quad (8)$$

где E_0 — энергия упругорассеянных нейтронов, E_1 и E_2 — энергии, соответствующие временам t_1 и t_2 , e^{-2W} — фактор Дебая — Валлера ванадия, L_1 и L_2 — пути нейтрона до и после рассеяния, $L = L_1 + L_2$, $E_\psi = E_0 L_1^2/L^2$, функция $\psi = L_2^2/[L(E_1/E_0)^{3/2} - L_1]^2$ и конечное значение энергии $E_2 = E_1 \psi$ определяются из условия $t_1 + t_2 = t_0$, $\sigma(E_1, \theta)$ — дважды дифференциальное сечение рассеяния ванадия, включающее некогерентную и неупругую составляющие. Задачу решения этого интегрального относительно $\Phi(E)$ уравнения можно существенно упростить,

Рис.3. Зависимость поправочного фактора ξ в уравнении (9) от длины волны нейтрона для двух углов рассеяния: 1 — 10° , 2 — 145°



предполагая, что выполняется условие $L_2 \ll L_1$, справедливое для большинства TOF-дифрактометров. При этом (8) можно переписать в виде

$$I(E_0, \theta) = c \xi(E_0, \theta) A(E_0, \theta) \Phi(E_0), \quad (9)$$

где c — нормирующая константа, ξ — поправочный фактор, равный отношению (8) к $\Phi(E_0)$, A — обычный фактор поглощения. Поскольку ξ мало отличается от единицы, его можно вычислять, используя максвелловское приближение для Φ и какую-либо аппроксимирующую формулу для дважды дифференциального сечения. Для дифрактометра ДН-2 (ОИЯИ) зависимость поправочного фактора от λ показана на рис.3. Видно, что в довольно широком диапазоне длин волн поправка существенна, хотя и не превышает 10%. При малых λ и больших углах рассеяния корректировка спектра требует особого рассмотрения.

Рассеяние на ванадии реально может быть применено для калибровки спектра до длин волн 8 \AA , далее отношение эффекта к фону становится слишком малым. Для увеличения этого предела можно использовать дифракцию на поликристалле, имеющем дифракционные пики в области больших длин волн, а при $\lambda > 12 \text{ \AA}$ спектр можно измерить по отражению нейтронов от зеркала. На TOF-дифрактометре ДН-2 для этой цели использовались поликристалл $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ и зеркало из Ni. Измерив спектры от ванадия, зеркала, поликристалла и проведя совместную обработку данных, удалось охватить весь необходимый интервал длин волн от $0,7$ до 22 \AA [14].

В. Учет поглощения и экстинкции. Исходные выражения для этих поправок ничем не отличаются от случая ДА-дифрактометра. Для учета фактора поглощения считается интеграл по объему образца

$$A(\lambda, \theta) = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu\xi) dV, \quad (10)$$

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

$$\mu(\lambda) = \sum n_i (\sigma_{\text{inc}} + \sigma_{\text{abs}} \lambda/\lambda_0)_i, \quad (11)$$

где n_i — число атомов сорта i в единице объема, σ_{inc} и σ_{abs} — сечения некогерентного рассеяния и поглощения, сумма берется по всем атомам в элементарной ячейке, λ_0 — длина волны, при которой взято значение сечения поглощения. Некогерентное упругое сечение рассеяния нейтронов водородом, как известно, изменяется от 20 до 80 б в зависимости от силы связи его в структуре и энергии налетающего нейтрона. В работе [15] для него предложена следующая аппроксимация:

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

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

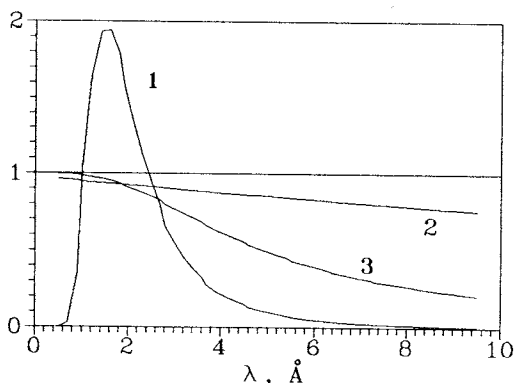
Для перечисленных выше изотопов, имеющих сильный резонанс в тепловой области энергий, кроме поглощения, от длины волны зависит и когерентная длина рассеяния, причем резонансным образом (см., например, [16]), и это необходимо специально учитывать.

Анализ, проведенный в [17], показал, что для коррекции измеренных на ТОФ-дифрактометре интенсивностей на эффект экстинкции не требуется переформулировать широко применяемые в случае ДА-дифрактометра алгоритмы Захариазена, Купера — Роуза или Беккера — Копенса. Нет сомнений, что и наиболее современный алгоритм, развитый в [18] и устраняющий некоторые неточности метода Беккера — Копенса, может быть использован.

Наиболее простым из них, и к тому же с явно выраженной зависимостью коэффициента экстинкции от длины волны, является алгоритм Захариазена [19], который, например, для случая проявления только вторичной экстинкции, приводит к выражению

$$y(\lambda, \theta) = [1 + 2rQ_0 T/\lambda \sqrt{1 + (r/\lambda g)^2}]^{-1/2}, \quad (13)$$

Рис. 4. Зависимость от длины волны трех основных поправок, вводимых в измеряемые интенсивности при переходе к структурным факторам: 1 — эффективный спектр нейтронов, 2 — фактор поглощения, 3 — коэффициент экстинкции



где $Q_0 = \lambda^3 F^2 / (V_c^2 \sin 2\theta)$,

T — средний путь нейтрона в образце, r и g — параметры, соответствующие радиусу мозаичных блоков кри-

сталла и степени их разориентации ($g = 1 / (2 \sqrt{\pi \eta})$, где η — мозаичность образца). Для двух предельных типов кристаллов — I, когда $r \gg g\lambda$, и II, когда $r \ll g\lambda$ — для $y(\lambda, \theta)$, можно получить:

$$(I) \quad y(\lambda, \theta) = [1 + 2gQ_0T]^{-1/2}, \quad (II) \quad y(\lambda, \theta) = [1 + 2rQ_0T/\lambda]^{-1/2}. \quad (14)$$

Видно, что всегда коэффициент экстинкции быстро уменьшается с ростом длины волны. На рис. 4 показано, как (в некотором типичном случае) функции Φ , A и y зависят от длины волны. Очевидно, что наиболее серьезной проблемой является учет эффективного спектра. Следует отметить, однако, что некорректный учет этих поправок при переходе от интенсивностей к структурным факторам прежде всего сказывается на тепловых параметрах атомов и факторов заполнения.

2. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Схема современного TOF-дифрактометра для измерения нейтронограмм от порошков представлена на рис. 5. Его особенностями являются сравнительно большая пролетная база от замедлителя до образца L для обеспечения хорошего разрешения по времени пролета, которое всегда $\sim L^{-1}$, и несколько детекторов большой площади. Прерыватель-фильтр устраняет из пучка фоновые нейтроны от источника, в том числе и нейтроны от одного или нескольких основных импульсов, если есть необходимость снизить их частоту. В качестве основного элемента для формирования пучка тепловых нейтронов на образце почти всегда применяется зеркальный изогнутый нейтронотвод. С его помощью удастся резко снизить потери в интенсивности из-за большой пролетной базы, и, кроме того, он

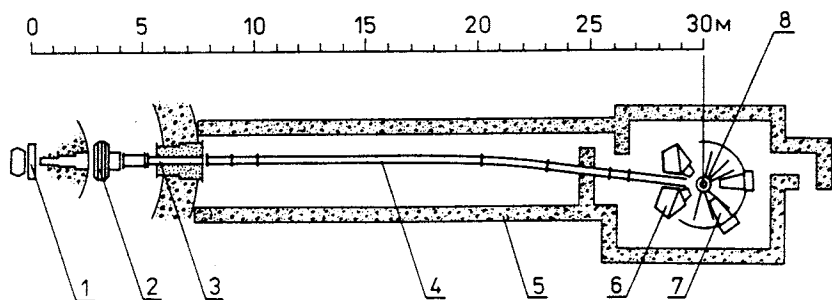


Рис.5. Схема TOF-дифрактометра: 1 — замедлитель нейтронов, 2 — механический прерыватель-фильтр, 3 — канал в стене биологической защиты источника, 4 — изогнутый зеркальный нейтронотвод, 5 — биологическая защита дифрактометра, 6 — детектор высокого разрешения, 7 — дополнительный детектор, 8 — узел образца

выполняет функции фильтра, устраняя из пучка быстрые нейтроны и улучши от источника. Основной детектор высокого разрешения располагается стационарно в позиции, соответствующей максимально возможному углу рассеяния. Дополнительные детекторы могут быть также стационарными или размещаться на платформах, вращающихся вокруг центральной оси дифрактометра. На массивной центральной тумбе устанавливаются печи, криостаты и другие необходимые устройства.

Разрешающая способность TOF-дифрактометра для поликристаллов. В одномерном случае дифракционного спектра по времени пролета разрешение обычно выражается как $R = \Delta d/d$, d — межплоскостное расстояние, и в первом приближении определяется двумя слагаемыми:

$$R = \Delta d/d = [(\Delta t/t)^2 + (\Delta\theta/\operatorname{tg} \theta_0)^2]^{1/2}, \quad (15)$$

где t — полное время пролета от замедлителя до детектора, θ_0 — угол Брэгга, Δt учитывает неопределенности во времени пролета, которые включают в первую очередь ширину первичного импульса нейтронов, а также ширину канала временного анализатора, неопределенность точки регистрации и т.д., $\Delta\theta$ — учитывает геометрические неопределенности процесса рассеяния. Здесь и далее под величинами со знаком Δ понимается полная ширина на половине высоты соответствующей функции распределения.

Времяпролетную часть функции разрешения (обозначим ее R_t) можно записать как

$$R_t = \Delta t/t = \Delta t/(252, 778L\lambda), \quad (16)$$

где величины Δt , L и λ выражаются в мкс, м и Å соответственно. На импульсных источниках типа SNS с коротким (≤ 1 мкс) импульсом быстрых нейтронов величина Δt в основном определяется конструкцией замедлителя. Если выходной слой (после пластины из Cd) замедлителя меньше 15 мм, то $\Delta t \approx 10\lambda$ мкс, если λ выражена в Å . В этом случае R_t слабо или совсем не зависит от λ , и уже при $L = 20$ м может быть достигнут уровень $R_t \leq 0,002$, что является характерным значением для дифрактометров высокого разрешения.

В простейшем случае несфокусированной системы геометрическая часть функции разрешения R_θ определяется коллимацией первичного γ_1 и рассеянного γ_2 пучков:

$$R_\theta = \Delta\theta / \text{tg } \theta_0 = (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)^{1/2} / \text{tg } \theta_0, \quad (17)$$

если пренебречь вкладом от образца. При формировании первичного пучка с помощью зеркального нейтронотода $\gamma_1 = \gamma_c$, где γ_c — критический угол отражения, равный, например, для покрытия Ni $\gamma_c = 0,00173 \lambda$ рад = $5,95 \lambda$ угл. минут, λ — в Å . Видно, что если дифракционный спектр измеряется на угле рассеяния 90° , то необходимо использовать выходной соллеровский коллиматор, чтобы для $\lambda \geq 1 \text{ Å}$ R_θ сохранилось на уровне 0,002. Для второго члена в $\Delta\theta$ справедливо $\gamma_2 = l_d / 2L_2$, где l_d — видимый размер детектора или ширина позиционной группы, если используется ПЧД, L_2 — расстояние от образца до детектора. Для l_d реальным является размер 0,5 см, и тогда нужно иметь $L_2 \geq 150$ см для поддержания высокого разрешения.

Приведенное выражение для R_θ имеет место, если характерные размеры замедлителя и детектора невелики, а их поверхности перпендикулярны средним путям в первичном и рассеянном пучках. При их наклоне возникают члены, содержащие $\Delta L/L$ и, следовательно, $\Delta t/t$. В результате могут быть реализованы так называемые условия временной фокусировки [20], состоящие в том, что углы наклона замедлителя α_1 и детектора α_2 должны удовлетворять уравнениям

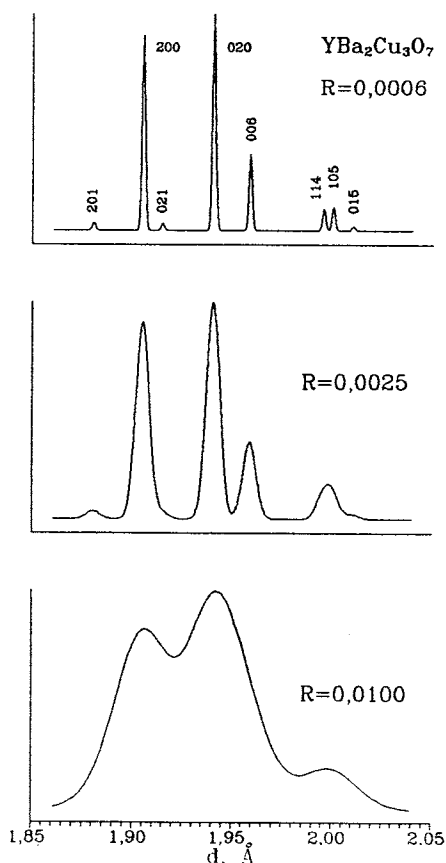
$$2 \frac{L_1}{L} \text{tg } \alpha_1 \text{tg } \theta_0 = 1, \quad 2 \frac{L_2}{L} \text{tg } \alpha_1 \text{tg } \theta_0 = 1. \quad (18)$$

Выполнение этих условий в первом приближении исключает геометрический член из (15). В общем случае перед ним должен быть поставлен

некоторый коэффициент, который учитывает уменьшение R_θ при выполнении, полном или частичном, условий временной фокусировки.

Расчеты показывают, что дифрактометр, построенный с учетом фокусировки хотя бы только по детекторной системе, оказывается в случае малых образцов примерно в 5 раз более светосильным, чем при использовании соллеровских коллиматоров. На практике наиболее выгодной оказывается частично сфокусированная система, чтобы вклады R_f и R_θ в функцию разрешения оказались равными. При этом компромисс между светосилой и разрешением достигается наилучшим образом.

Предельное разрешение ТОФ-дифрактометра. При увеличении угла рассеяния R_θ уменьшается как $\text{ctg } \theta_0$, и при $\theta \geq 85^\circ$ и больших L возможно значительное увеличение разрешающей способности ТОФ-дифрактометра. Для иллюстрации эффекта улучшения разрешения на рис.6 показан



результат модельного расчета небольшого участка дифракционного спектра от поликристаллического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для $R = 0,010$ и при уменьшении R в 4 и в 16 раз. Хорошо видно, насколько больше деталей может быть зафиксировано в последнем случае. Примером установки с разрешением, близким к предельному, является дифрактометр HRPD [21] в RAL (Англия), начавший работать в 1986 г. На HRPD удалось в 5—7 раз улучшить разрешение, по сравнению с существовавшими дифрактометрами, и впервые в нейтронографии преодолеть рубеж $\Delta d/d = 0,001$. Это было достигнуто за счет увеличения до 96 м пролетного расстояния от замедлителя до образца и постановкой кольцевого детектора обратного рассеяния, охваты-

Рис.6. Модельный расчет дифракционного спектра $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в районе $d = 2 \text{ \AA}$ для разной разрешающей способности дифрактометра: $R = 0,01, 0,0025$ и $0,0006$

вающего углы от 170° до 178° . За счет геометрического вклада $\Delta d/d$ несколько меняется от кольца к кольцу, постепенно убывая при увеличении угла и длины волны. Усредненная по всему детектору величина разрешения составляет 0,0005 при $d = 2 \text{ \AA}$. Данные от отдельных колец детектора накапливаются независимо и далее суммирование спектров осуществляется с учетом сдвига положения пиков в соответствии с законом Вульфа — Брэгга («электронная фокусировка»).

Опыт работы HRPD показал, что, действительно, при разрешении лучшем, чем 0,001, появляется возможность решения качественно новых задач, например, *ab initio* структурный анализ порошков, наблюдение анизотропного уширения дифракционных линий, а также наблюдение возбуждений решетки без энергетического анализа.

Фурье-дифрактометр для исследования поликристаллов. Нейтронная фурье-дифрактометрия является новым и весьма специфическим шагом в развитии порошковой нейтронографии высокого разрешения. Пока в мире действуют два фурье-дифрактометра на стационарных реакторах — СФИНКС в ПИЯФ (Гатчина, Россия) и FD в GKSS (Геестхахт, ФРГ) и один дифрактометр на импульсном источнике нейтронов — ФДВР в ОИЯИ. Поскольку независимо от источника эти установки являются ТОФ-дифрактометрами, к тому же весьма перспективными, они рассматриваются в настоящем обзоре.

Ближайшим аналогом фурье-дифрактометра (будем далее обозначать его F-дифрактометр) являются установки с ферми-прерывателем на стационарном реакторе, которые получили некоторое распространение в 60-х годах, но с появлением импульсных источников нейтронов постепенно исчезли из практики. В простейшем варианте ферми-прерыватель — это диск с одной прозрачной для нейтронов щелью. Достаточный уровень разрешения достигается за счет узости щели и большой частоты вращения диска. Коэффициент использования пучка определяется отношением $l_s/2\pi R_c$, где l_s — ширина щели, R_c — радиус диска, и не превышает 0,01. Ситуацию можно улучшить, используя две (или больше) щели, но при этом пропорционально сокращается рабочий диапазон длин волн из-за перекрытия спектров от отдельных импульсов. Прерыватель пучка, который используется в F-дифрактометре (F-прерыватель), — это предельный случай ферми-прерывателя с несколькими щелями, в котором ширина щели и непрозрачного промежутка равны друг другу, диск равномерно заполнен щелями (их число достигает 10^3), дифракционные спектры, обзанные импульсам от соседних щелей, практически полностью перекрываются. Оказывается, что в этом пределе появляется новое качество — возможность расшифровки перекрывшихся спектров с помощью специальной организации процесса измерения.

Фурье-дифрактометр [22] на стационарном реакторе в ПИЯФ РАН (работает с 1984 г.) зарекомендовал себя вполне конкурентоспособной установкой и продемонстрировал как правильность основных идей, положенных в его основу, так и высокое качество получаемых результатов. Специфическим недостатком F-дифрактометра на стационарном источнике нейтронов является высокий уровень корреляционного фона, затрудняющего регистрацию дифракционных пиков в слабоинтенсивных частях нейтронного спектра, в частности при больших длинах волн. В работах [23,24] показано, что постройка F-дифрактометра на импульсном источнике позволяет существенно улучшить отношение эффекта к фону, обеспечивает высокую светосилу и очень высокое (на уровне $\Delta d/d = 0,0005$) разрешение.

Регистрация спектров основана на применении специальных RTOF-корреляторов (RTOF — Reverse Time-Of-Flight), с помощью которых реализуется идея обратного фурье-метода [25], позволяющего расшифровать перекрывшиеся дифракционные спектры. Суть метода состоит в анализе ситуации, предшествующей регистрации нейтрона. Из-за перекрытия спектров нельзя сказать точно, какая скорость была у зарегистрированного детектором нейтрона, но можно указать, какие скорости у него могли быть, проверяя состояние прерывателя и реактора в предшествующие моменты времени. Оказывается, что, варьируя частоту вращения прерывателя от нулевой до некоторой максимальной и накапливая большое число событий, отсортированных указанным способом, можно получить обычный спектр упругорассеянных нейтронов с разверткой по времени пролета. Возможность сортировки обеспечивается формированием опорных сигналов, совпадающих с моментами «открытого» состояния реактора и прерывателя и управляющих работой быстрого сдвигового регистра, через который идет накопление детекторных сигналов.

В случае стандартного TOF-дифрактометра зависимость от времени регистрируемой детектором интенсивности упругорассеянных на образце нейтронов (одномерный времяпролетный спектр) можно записать в виде двух слагаемых:

$$I(t) \sim \int R(\xi - t) \sigma(\xi) d\xi + B(t), \quad (19)$$

где σ — функция, пропорциональная сечению рассеяния (6) (для идеального поликристалла — это сумма δ -образных распределений, отвечающих брэгговским дифракционным пикам), R — функция разрешения установки, B — статистический фон. Для фурье-дифрактометра на импульсном источнике аналогичное выражение выглядит следующим образом:

$$I(t) \sim \int R(\xi - t) R_c(\xi - t) \sigma(\xi) d\xi + \int R(\xi - t) \sigma(\xi) d\xi + B(t), \quad (20)$$

где R_c — функция, связанная с эффектом модуляции нейтронного пучка. Можно показать, что в первом приближении

$$R_c(t) \sim \int_0^{\Omega_m} g(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (21)$$

где $g(\omega)$ — функция распределения частот F-прерывателя, а Ω_m — максимальная частота модуляции нейтронного пучка. В первом приближении, например, для частотного окна по Блэкману, которое используется на дифрактометре СФИНКС,

$$g(u) = 1 + p \cos(\pi u) + q \sin(\pi u), \quad (22)$$

где $u = \omega/\Omega_m$, $p = 1,03$, $q = 0,08$, ширина функции разрешения $W_c \sim \Omega_m^{-1}$. При числе щелей $N = 1024$ и максимальной скорости вращения диска F-прерывателя $\omega_m = 9000$ об/мин частота модуляции составляет $\Omega_m = N\omega_m = 150$ кГц и, следовательно, $W_c \approx 7$ мкс. Если пролетное расстояние от диска F-прерывателя до детектора $L = 20$ м (как в случае ФДВР), то для $d = 2$ Å относительный вклад W_c в полную функцию разрешения равен $\Delta t/t = 0,00033$. Наличие примерно такого же по величине геометрического вклада приводит для ФДВР к разрешению $\Delta d/d = 0,0005$. В отличие от TOF-дифрактометра на SNS ширина нейтронного импульса на ФДВР не зависит от длины волны, соответственно поведение $R(d)$ для ФДВР и, например, для HRPD заметно различается (рис. 7).

Анализ формулы (20) показывает, что спектр, измеренный на F-дифрактометре на импульсном источнике, состоит из узких дифракционных

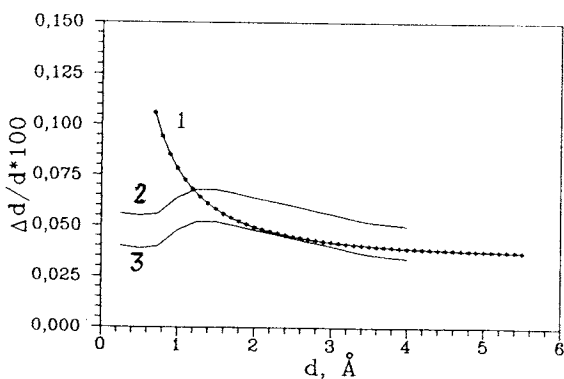


Рис. 7. Сравнение функций разрешения для дифрактометров ФДВР (кривая 1) и HRPD. Для HRPD показаны кривые, соответствующие внутреннему (3) и внешнему (2) кольцам детектора

пиков (первое слагаемое), наложенных на максимумы с шириной W , равной ширине импульса источника ($W = 320$ мкс для ИБР-2), которые в данном случае являются корреляционным фоном (для F-дифрактометра на стационарном реакторе W охватывает весь рабочий интервал длин волн). Увеличение статистического разброса точек за счет корреляционного фона, который для каждой точки примерно равен интенсивности в интервале $(-W/2, +W/2)$ около точки, и составляет основное отличие F-дифрактометра от обычного ТОФ-дифрактометра с таким же разрешением. Для компенсации этого эффекта уровень статистики, набираемой на F-дифрактометре, должен быть увеличен. Например, при наблюдении двух близко расположенных пиков равной интенсивности дифракционные картины, регистрируемые на F- и ТОФ-дифрактометрах, будут эквивалентны, если F-спектр измерен со статистикой в два раза лучшей.

Ситуация ухудшается при наблюдении близко расположенных сильно различающихся по интенсивности пиков. Для качественного сравнения F- и ТОФ-дифрактометров следует ввести коэффициент $k_{\text{кор}}$, показывающий, во сколько раз светосила F-дифрактометра должна быть больше, чтобы регистрируемые спектры были эквивалентны. Оценки и практика работы СФИНКСа показывают, что $k_{\text{кор}} \approx 100$ для стационарного реактора и $k_{\text{кор}} \approx 10$ для импульсного источника. Эти значения, на первый взгляд, кажутся большими, однако большой средний поток на реакторах и возможность резкого сокращения пролетного расстояния позволяют легко скомпенсировать потери из-за корреляционного фона. Более того, на импульсных источниках с широким начальным импульсом только фурье-метод может обеспечить столь радикальное улучшение разрешения (до $\Delta d/d = 0,0005$, т.е. в 30 раз на ИБР-2) при умеренной потере в светосиле. Действительно, улучшение разрешения за счет увеличения пролетного расстояния источник — образец привело бы к падению светосилы дифрактометра на ИБР-2 пропорционально квадрату расстояния, т.е. почти в 10^3 раз.

Обработка нейтронограмм от поликристаллов. При анализе дифракционных спектров от поликристаллов обычно определяются параметры решетки и уточняются структурные характеристики координаты атомов, факторы заселенности и тепловые параметры. На дифрактометрах с очень высоким разрешением возможен еще анализ формы дифракционных пиков.

Рутинным способом обработки в настоящее время является метод Ритвельда, оформившийся в 1969 г. [26], суть которого многократно излагалась [27, 28]. В этом методе вводится параметрическое описание измеренного спектра, которое позволяет использовать метод наименьших

квадратов для определения всех интересующих характеристик, т.е. задача сводится к минимизации функционала

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (J(d_i) - I(d_i))^2, \quad (23)$$

где ω_i — вес i -й точки, J — измеренная и откорректированная на эффективный спектр и поглощение в образце интенсивность, I — интенсивность, рассчитанная по аналогичной (7) формуле

$$I(d_i) = C \sum_n j_n |F_n|^2 d_n^4 m(d_n - d_i) + I_b(d_i), \quad (24)$$

где d_i — координата точки, выраженная в шкале межплоскостных расстояний, C — нормирующая постоянная, I_b — фоновая интенсивность. Все характеристики атомов кристалла входят в структурные факторы F_n , которые в изотропном по тепловым колебаниям приближении рассчитываются обычным образом:

$$F_n = \sum_j r_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j/8d_n^2), \quad (25)$$

где n -й пик определяется тройкой индексов Миллера (h, k, l), сумма берется по всем независимым атомам ячейки, r_j — фактор, определяющий количество атомов сорта j в ячейке (он же при необходимости является параметром, учитывающим заполнение позиции j -м атомом), b_j — когерентная длина рассеяния, (x_j, y_j, z_j, B_j) — координаты и тепловой параметр i -го атома, i в этой формуле — мнимая единица. Положение n -го дифракционного пика определяется величиной d_n , для которой справедливо:

$$d_n = DL \sin(\theta_0 + \theta')/H_n + d', \quad (26)$$

где D — известная константа, включающая коэффициент перевода спектра из шкалы времени пролета в шкалу межплоскостных расстояний (d -шкалу), L — полное пролетное расстояние от источника до детектора, θ' и d' — параметры, с помощью которых учитываются возможные сдвиги начала отсчета угла Брэгга и d -шкалы. Параметры элементарной ячейки кристалла входят в модули векторов обратной решетки H_n обычным образом. Параметры L и θ' уточняются при калибровке дифрактометра с помощью стандартного образца с хорошо известными характеристиками,

причем для их раздельного определения необходимо провести измерения на нескольких углах рассеяния. При уточнении параметров элементарной ячейки кристаллов L и θ' необходимо фиксировать.

Еще одной группой параметров, входящих в (24), являются параметры, с помощью которых аппроксимируется I_b . Во многих случаях для учета фона достаточно полинома второй, иногда третьей степени. Для образцов с большим некогерентным рассеянием в I_b добавляется слагаемое, пропорциональное эффективному спектру.

Вопросом, требующим для ТОФ-дифрактометра особого рассмотрения, является форма дифракционного пика. Для идеального поликристалла она определяется функцией разрешения дифрактометра, которая может быть измерена или задана аналитически с помощью некоторых параметров. Они войдут в таком случае в полный набор параметров, описывающих $I(d)$ по формуле (24). Следует отметить, что, вообще говоря, форма пика для ТОФ-дифрактометра является более сложной, чем в случае ДА-дифрактометра, и пока не сформировалась единая точка зрения на ее описание.

Например, в Аргоннской лаборатории (США) используется аналитическое приближение для формы пика [13], которое можно получить, предполагая, что отклик замедлителя на импульс быстрых нейтронов описывается функцией, составленной из нарастающей и затухающей экспонент, и сворачивая ее с гауссианом, учитывающим вклад быстрых нейтронов, геометрические неопределенности, разброс по точке регистрации, ширину канала анализатора и др. Результирующая функция

$$m(z) = A e^{-bz^2} \left(F \left(\frac{\alpha + 2bz}{2z} \right) + F \left(\frac{\beta - 2bz}{2z} \right) \right), \quad (27)$$

где $F(y) = \exp(y^2) \operatorname{erf}(y)$, $z = d_i - d_0$, A , b , α , β — параметры, $\operatorname{erf}(y)$ — функция ошибок, хотя и сложна математически, хорошо описывает реальную форму пика, если вклад образца мал.

Другим вариантом является разбиение пика на три области, первые две из которых — гауссианы с разной шириной, а третья — экспоненциальный хвост. Подбором нормировок этих функций можно добиться плавных переходов между областями. Такое описание применяется, в частности, для спектров, измеренных на источнике KENS [29].

Наконец, на дифрактометре HRPD (RAL) используется [21] свертка функции Икеда — Карпентера [30] с гауссианом и лоренцианом или с псевдофойгтманом, что помогает достаточно адекватно учитывать вклад образца.

В принципе, наиболее надежным способом описания функции разрешения является использование экспериментально измеренного распределения, например, в виде одиночного интенсивного дифракционного пика. Это распределение можно затем использовать как модель $m(x)$, которая преобразуется в реальный пик с помощью некоторого функционального соотношения $P(x) = T m(x)$, где T — трансформирующий оператор. Одно из простейших возможных преобразований есть [31]

$$P(x, Q) = T m(x) = A m\left(\frac{x - P}{kx + W}\right), \quad (28)$$

где набор параметров Q включает амплитуду пика A , его положение P и линейно меняющуюся с координатой ширину пика. Использование преобразования (28) предполагает, что, кроме A , P , k и W , никакие другие характеристики формы пика не зависят от x . Это условие обычно хорошо выполняется, по крайней мере, всегда можно разделить весь спектр на участки, внутри которых оно справедливо с необходимой точностью.

Достаточно серьезные проблемы возникают, если вклад образца заметен и к тому же он анизотропен, т.е. пики с различными (hkl) в общем случае имеют разную форму, причем зачастую уширение пиков обнаруживает сколько-нибудь ясной зависимости от (hkl) . Естественно, что этот эффект в основном проявляется на дифрактометрах с $R \leq 0,001$. Как выход из положения, можно рассматривать путь, предполагающий определение интегральных интенсивностей пиков при больших d , где пики расположены редко, и профильный анализ в области малых d , где эффекты уширения не столь заметны.

Общепотребительными критериями качества обработки дифракционных спектров по методу Ритвельда являются так называемые R -факторы:

$$R_p = \sum |J_i - I_i| / \sum J_i, \quad R_w = (\sum \omega_i (J_i - I_i)^2 / \sum \omega_i J_i^2)^{1/2},$$

$$R_b = \sum |J_i - I_i| / \sum |J_i - I_{bi}|, \quad R_e = \sum D_i^{1/2} / \sum J_i,$$

здесь, как и раньше, J_i , I_i — измеренное и рассчитанное по (24) значения интенсивности в i -й точке спектра, ω_i — веса точек, D_i — статистическая дисперсия для J_i . R_e называется статистическим R -фактором и характеризует средний уровень набранной статистики (средняя относительная погрешность). Если предполагаемая модель структуры идеально соответствует эксперименту и отсутствуют систематические погрешности, то R_p

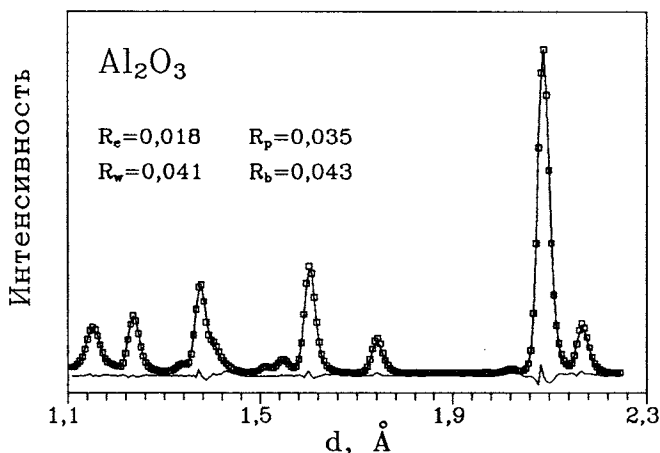


Рис.8. Участок дифракционного спектра Al_2O_3 , измеренный на дифрактометре ДН-2. Показаны экспериментальные точки и рассчитанная по методу Ритвельда кривая, внизу — разностная кривая. Приведены значения R -факторов, характеризующие уровень статистики, фона и качества обработки

(полный R -фактор по профилю) и R_w (весовой R -фактор по профилю) должны быть примерно равны R_e . Наконец, R_b (полный R -фактор по профилю с вычтенным фоном) характеризует уровень превышения эффекта над фоном. Нормальной является ситуация, когда R_e составляет несколько процентов и выполняются неравенства $R_e \leq R_p \leq R_w \leq R_b$, причем превышение R_p , R_w и R_b над R_e невелико. Для иллюстрации на рис.8 приведен обработанный участок спектра от Al_2O_3 , измеренного на дифрактометре ДН-2.

ТОФ-дифрактометры высокого разрешения на действующих источниках нейтронов. В табл.3 перечислены все порошковые дифрактометры высокого разрешения на высокопоточных нейтронных источниках. Два последних из них являются фурье-дифрактометрами. Для сравнения приведены параметры лучшего на сегодняшний день ДА-дифрактометра D2B (ILL, Гренобль).

Приведенные характеристики во многом следует рассматривать как ориентировочные. Это связано как с постоянным процессом совершенствования этих установок, так и с тем, что на самом деле важны и интересны функциональные зависимости. Например, интервал d_{hkl} приведен только для детектора с максимальным разрешением, тогда как почти на

Таблица 3. Параметры TOF-дифрактометров высокого разрешения ($\Delta d/d \leq 0,003$) и DA-дифрактометра D2B

Параметры	GPPD IPNS	HRPD ISIS	NPD LANSCE	HRP KENS-1	м-СФИНКС BVP-M	ФДВР ИБР-2	D2B HFR
L , м	20	96	32	16	6,5	20	—
d , Å	0,5–10	0,5–5	0,5–34	0,5–5	0,5–2,5	0,5–6	0,7–30
Φ_0 , н/см ² /с	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
V_s , см ³	5	2	5	5	5	2	5
R	0,0025	0,0005	0,0015	0,0030	0,0020	0,0005	0,0005

Примечание. Параметр R дан для максимального угла рассеяния при $d = 2 \text{ Å}$, для D2B — в минимуме функции разрешения. L — расстояние от источника до образца, d — интервал межплоскостных расстояний, Φ_0 — поток нейтронов на образце, V_s — «полезный» объем образца, $R = \Delta d/d$ — разрешение дифрактометра.

каждом дифрактометре есть детекторы на средних и малых углах рассеяния, расширяющие этот интервал.

Из-за своей малочисленности существующие TOF-дифрактометры высокого разрешения не обеспечивают потребности в проведении экспериментов. Например, в течение 1990 г. на HRPD было подано 276 заявок, из которых только 99 были удовлетворены. Однако в ближайшие годы ввод в строй новых установок такого типа не ожидается.

Примеры структурных исследований. Сложность решаемых структурных задач и прецизионность получаемых на порошковом TOF-дифрактометре результатов определяется прежде всего достигнутым уровнем разрешения. Если разрешение дифрактометра $R \approx 0,01$, то речь может идти только об уточнении координат атомов не очень сложных структур. Иногда удается уточнять факторы заселенности или изотропные тепловые параметры отдельных атомов. Уровень $R \approx 0,003$ позволяет вести независимое уточнение факторов заселенности и тепловых параметров атомов, в отдельных случаях — анизотропных тепловых параметров. Наконец, если $R \leq 0,001$, то как сложность структуры, так и точность результата становятся сравнимыми с имеющимися в случае эксперимента с монокристаллом и почти всегда существенно превышают уровень исследования поликристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей.

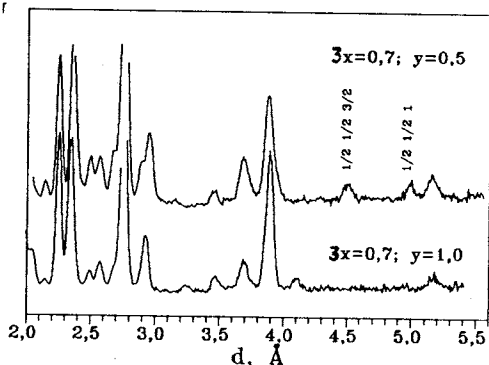
Практика структурного анализа дифракционных данных от поликристаллов по методу Ритвельда показывает, что если R слабо меняется в широком диапазоне межплоскостных расстояний, то число пиков, кото-

рые имеет смысл включать в рассмотрение, составляет приблизительно $N_p = 1/3R$ для структур со средним уровнем симметрии. Предполагая необходимым пятикратное превышение числа пиков (которые, по сути, выступают как экспериментальные точки) над числом уточняемых параметров, получим, что при $R = 0,001$ одновременно можно уточнять до 70 параметров, которые могут включать факторы заселенности, координаты атомов и их тепловые параметры. Конечно, в ходе обработки дифракционного спектра уточняются и другие характеристики кристалла, например параметры решетки, относительная точность определения которых на дифрактометрах высокого разрешения доходит до 10^{-5} . Качество извлекаемых на ТОФ-дифрактометре высокого разрешения структурных данных можно оценить из следующего примера [32]. Структура бензола C_6D_6 , пр.гр. $R\bar{3}ca$, $a = 7,3551(3) \text{ \AA}$, $b = 9,3712(4) \text{ \AA}$, $c = 6,6994 \text{ \AA}$, $V = 461,75 \text{ \AA}^3$, была уточнена по нейтронограмме, измеренной на HRPD (RAL). Измерение выполнено при $T = 4,2 \text{ K}$ на образце объемом 5 cm^3 в течение 9 часов. Обработывался участок спектра в диапазоне $0,606+1,778 \text{ \AA}$, состоящий из 5382 точек и содержащий 1040 пиков. Уточнялись 18 позиционных и 36 анизотропных тепловых параметров. Среднеквадратичные отклонения относительных координат составили $(1-2) \cdot 10^{-4}$, что соответствует погрешностям в длинах связей C—C и C—D от 0,002 до 0,003 \AA — всего лишь в три раза хуже, чем при анализе монокристалла этого соединения [33]. Более того, тепловые факторы, определение которых обычно является камнем преткновения при анализе данных от порошков, оказались в очень хорошем соответствии со значениями, полученными в работе [33].

В принципе порошковый дифрактометр с $R \leq 0,001$ предоставляет возможность определения структуры *ab initio*, как это было продемонстрировано в работе [34] на примере неизвестной до того структуры $FeAsO_4$. Суть метода состоит в том, что при таком разрешении можно измерить достаточное число неперекрывающихся пиков для применения прямых методов определения структуры. Необходимые для этого шаги состоят из хорошо известных в структурном анализе монокристаллов стадий, включая построение функции Паттерсона. После решения фазовой проблемы и определения модели структуры ее уточнение проводится методом Ритвельда.

ТОФ-дифрактометры со средним уровнем разрешения используются для решения структурных задач с небольшим числом параметров или для экспериментов, требующих выполнения каких-то дополнительных условий. Например, при исследовании системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{6+y}$ на дифрактометре ДН-2 [35] высокая светосила в области больших d_{hkl} позво-

Рис.9. Дифракционные спектры $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{6+y}$, измеренные на дифрактометре ДН-2 в области больших d_{hkl} . После частичной отгонки кислорода появились пики, соответствующие антиферромагнитной структуре с удвоенной по всем трем осям элементарной ячейкой



лила обнаружить в нейтронограммах образцов с $x \geq 0,20$ слабые дополнительные дифракционные пики (рис.9), часть из которых связана с

возникновением дальнего антиферромагнитного порядка, т.е. с образованием удвоенной по всем трем осям новой элементарной ячейки.

Известно, что при исследовании структур, содержащих легкие атомы, прежде всего это касается гидридов и оксидов, наибольшими возможностями располагает именно нейтронография. Точность нейтронографической фиксации координат легких атомов намного выше, чем в случае рентгеновского структурного анализа, в том числе и анализа монокристаллов. Например, в обзоре [36] для оксидов приводятся следующие цифры: 0,004, 0,011 и 0,050 Å — такова средняя точность определения координат атомов кислорода в случае нейтронного порошкового эксперимента, рентгеновского исследования монокристалла и рентгеновского исследования порошка соответственно. Для атомов водорода разница в точности еще более разительна.

При исследовании структуры высокотемпературных сверхпроводников возможности порошковой нейтронографии проявились особенно ярко, во-первых, из-за отсутствия монокристаллов ВТСП хорошего качества и, во-вторых, из-за ключевой роли кислорода, который, вследствие наличия в ВТСП таких тяжелых атомов, как Ba, Bi, Y, Cu, оказался практически невидим для рентгеновских лучей. Следует отметить, что в исследованиях ВТСП вклад TOF-дифрактометров весьма заметен. Можно упомянуть, например, исследование температурной зависимости структуры $(La, Sr)_2CuO_4$ (HRPD, ISIS) [37], одно из первых точных определений структуры Y123 (СФИНКС, ВВР-М) [38], in situ эксперименты по стехиометрии кислорода в Y123 при нагревании в контролируемой атмосфере (SEPD, IPNS) [39], определение структуры $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_4$ при низкой температуре (NPD, LANSCE) [40].

3. ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ТОФ-ДИФРАКТОМЕТРАХ

ТОФ-дифрактометр для монокристаллов. Аппаратурной особенностью современного монокристалльного ТОФ-дифрактометра является наличие одно- или двухкоординатного ПЧД. Именно позиционный детектор в сочетании с разверткой дифракционного спектра по длине волны позволил кардинально модернизировать схему эксперимента и реализовать так называемую «многомерную дифрактометрию» [41,42]. На самом деле, многомерность сводится к двух- или трехмерному случаю, если используется, соответственно, одно- или двухкоординатный ПЧД. При этом одной координатой всегда является время пролета, и развертка по нему соответствует сканированию обратного пространства кристалла вдоль радиуса-вектора \mathbf{H} , другими координатами являются позиционные группы детектора, что в обратном пространстве соответствует сканированию в плоскости, перпендикулярной \mathbf{H} . При этом осуществляется параллельный набор информации о кристалле в некотором объеме обратного пространства без каких-либо поворотов образца или детектора. Величина наблюдаемого объема зависит от телесного угла детектора Ω_d и от ограничений на минимальное и максимальное значения модулей векторов обратного пространства. Последнее связано с уменьшением потока нейтронов при больших и малых длинах волн. Если средний угол Брэгга θ_0 не мал, наблюдаемый объем (в трехмерном случае) есть

$$V^* \approx 2/3 (\lambda_{\min}^{-3} - \lambda_{\max}^{-3}) \sin^2 \theta_0 \Omega_d, \quad (29)$$

где λ_{\min} , λ_{\max} — границы рабочего интервала спектра нейтронов. Число узлов обратной решетки, содержащихся в V^* , слабо зависит от ориентации кристалла и составляет $n \approx V^* V_c$, где V_c — объем элементарной ячейки кристалла. При $\lambda_{\min} = 1 \text{ \AA}$, $\lambda_{\max} \gg \lambda_{\min}$, $\theta_0 = 45^\circ$ и $\Omega_d = 0,02$ объем V^* составит $\sim 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$, и для кристаллов со средним периодом элементарной ячейки 10 \AA одновременно будут наблюдаться 10 узлов обратной решетки.

Полное число одновременно наблюдаемых «элементов» обратного пространства значительно больше и в основном определяется разрешающей способностью детектора. Разрешение современного двухкоординатного ПЧД достигает 3 мм, полное число позиционных элементов составляет 10^3 и больше. Поскольку каждому позиционному элементу соответствует временной спектр, который может состоять из нескольких тысяч каналов, то для параллельной регистрации полного набора данных необ-

ходим объем оперативной памяти в несколько миллионов слов. В принципе современная электроника позволяет решить эту проблему. В то же время этот объем данных зачастую оказывается избыточным и, в зависимости от конкретных обстоятельств, возможно существенное его сокращение.

Задачи, решаемые на монокристалльных ТОФ-дифрактометрах, условно можно разбить на два типа: классический структурный анализ, когда измеряются интенсивности большого числа дифракционных пиков, и специальные эксперименты по анализу формы узлов обратной решетки.

Структурный анализ на ТОФ-дифрактометре. Идеология структурного анализа монокристаллов на ТОФ-дифрактометре в принципиальных пунктах ничем не отличается от стандартной методики: измеряются интегральные интенсивности большого числа дифракционных пиков I_{int} , в соответствии с формулой (5) находятся модули структурных факторов, тем или иным способом определяются их фазы, после чего выполняется синтез рассеивающей плотности или с помощью МНК проводится уточнение структуры. Новые моменты возникают в самом процессе измерения I_{int} (о чем уже говорилось) и в появлении больших возможностей для решения фазовой проблемы.

Структурные работы с монокристаллами на ТОФ-дифрактометрах развивались несколько медленнее, чем порошковые, хотя первые удачные попытки были сделаны еще 15 лет тому назад [43]. В этой работе, выполненной на импульсном реакторе ИБР-30 (средняя мощность 20 кВт), исследовался монокристалл дейтерированного лантан-магниевого нитрата $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}^{24}\text{D}_2\text{O}$ (LMN) (пр. гр. $R\bar{3}$, гексагональные параметры решетки $a = 11,041 \text{ \AA}$, $c = 34,610 \text{ \AA}$). Из-за низкого уровня интенсивности использовался образец большого размера $5 \times 25 \times 25 \text{ мм}$, что позволило измерить 164 независимых ненулевых рефлекса. Уточнение проводилось только для координат и изотропных тепловых параметров атомов дейтерия, для остальных атомов использовались рентгеновские данные. Для учета экстинкции применялось приближение Захариазена, а эффективный спектр описывался параметрической формулой, моделирующей максвелловское распределение с учетом поглощения на пролетных базах и эффективности детектора. Несмотря на ограниченный массив экспериментальных данных и существенно более сложный учет поправочных множителей, чем в случае DA-дифрактометра, полученные данные оказались достаточно точными. Так, их сравнение с результатами уточнения водородной структуры LMN на DA-дифрактометре [44] показало совпадение относительных координат атомов в пределах $(1-2) \cdot 10^{-3}$.

Насколько существенно за прошедшие годы на импульсных источниках удалось продвинуться по уровню светосилы дифрактометров, можно судить по результатам работы [45], в которой изучалась модуляция структуры Bi-2212 на кристалле размером $1,5 \times 1,0 \times 0,03$ мм, т.е. в $7 \cdot 10^4$ раз меньшем по объему, чем LMN. В этой работе было подтверждено, во-первых, что в среднем структуру $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+\gamma}$ можно описать в рамках группы *Amaa* с параметрами решетки $a = 5,397 \text{ \AA}$, $b = 5,401 \text{ \AA}$ и $c = 30,716 \text{ \AA}$, кроме того, были обнаружены и измерены сателлитные рефлексы, соответствующие вектору модуляции $k = 2\pi[\tau, 0, 1]$ с $\tau = 0,213$, т.е. с периодом модуляции $4,69 \text{ \AA}$ вдоль направления *a*. Уточнение структуры в рамках группы *Pnaa* с элементарной ячейкой $19abc$ подтвердило предполагавшуюся причину модуляции структуры — внедрение одного дополнительного атома кислорода в BiO-слой, что приводит к заметной модуляции положений атомов и в других слоях.

Успеху этой работы способствовало, конечно, и то, что TOF-дифрактометр обеспечил непрерывное сканирование больших объемов обратного пространства. Это обстоятельство является особенно важным при изучении именно несоизмеримо модулированных структур, когда заранее невозможно предсказать как собственно координаты сателлитных пиков, так и их изменения в ходе фазового перехода или при воздействии внешнего поля. В работах [46,47], выполненных на TOF-дифрактометре ДН-2, была получена обширная информация по модуляции структуры сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в широком интервале температуры, внешнего электрического поля и вариации состава.

Как было показано выше, эффективность процесса измерения рефлексов от монокристалла на TOF-дифрактометре с двухкоординатным ПЧД растет пропорционально объему элементарной ячейки кристалла. Следует поэтому ожидать, что основной структурной задачей для монокристалльных TOF-дифрактометров может стать анализ органических и биологических кристаллов с большими V_c . Первое нейтронографическое исследование структуры белкового кристалла миоглобина было выполнено еще в 1968 г. на Брукхэйвенском реакторе [48]. Аналогичные эксперименты были проведены с кристаллами трипсина и лизоцима в 70-х годах, но широкого распространения они не получили, в основном, из-за большой трудоемкости их выполнения на DA-дифрактометре. Действительно, чистое время измерения 10^4 рефлексов от кристалла миоглобина, которые были необходимы для построения фурье-синтеза с разрешением 2 \AA , составило около 10^3 часов, что находится на границе разумной продолжительности одного эксперимента. Простые оценки показывают, что

на современном ТОФ-дифрактометре это время можно сократить по крайней мере в 10 раз.

Интересным следствием увеличения объема элементарной ячейки кристалла является быстрое уменьшение влияния экстинкции на измеряемые интенсивности, что снимает одну из основных проблем структурного анализа на ТОФ-дифрактометре. Этот эффект связан с уменьшением в среднем величины структурных факторов кристалла при усложнении структуры. Оценить его количественно можно следующим образом [49].

Для доли рефлексов, имеющих $|F|^2$ больше некоторой заданной величины z , справедливо выражение:

$$n(z) = \exp(-z/\overline{|F|^2}), \quad (30)$$

где $\overline{|F|^2} = \sum b_i^2 = N \overline{b^2}$, N — число атомов в ячейке, b_i — когерентная длина рассеяния i -го атома. Привлекая для оценки величины коэффициента экстинкции формулу (14) (приближение Захариазена, кристалл типа I), можно для конкретного кристалла рассчитать число пиков, для которых экстинкция будет больше заданной величины. В случае кристалла миоглобина, использованного в [48] ($\overline{b^2} = 0,38 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, $T = 0,27 \text{ см}$), из 10000 измеренных пиков только для 750 экстинкция будет заметна — $y \leq 0,99$, и только для 40 она будет существенна — $y \leq 0,85$.

Еще одним привлекательным обстоятельством постановки структурных исследований сложных кристаллов на ТОФ-дифрактометре является возможность независимого от рентгеновского структурного анализа решения проблемы определения фаз структурных факторов при использовании резонансного рассеяния нейтронов [50]. Известны четыре стабильных изотопа, имеющих резонансы в области энергий, подходящих для дифракционных экспериментов (табл.4). Успех применения резонансного рассеяния зависит от того, насколько велика разность интенсивности (разность Бейвута) для инверсных отражений (hkl) и $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$, которая определяется величиной b_i/b_0 . При использовании аномального рассеяния рентгеновских лучей это отношение обычно не превышает 0,1 — 0,2. Как видно из табл.4, в случае нейтронов оно намного больше, что позволяет ограничиться сравнительно малыми концентрациями резонансных ядер в структуре, например, при использовании ^{113}Cd может быть проведен анализ структуры, содержащей 1 атом на 2000 атомов [51]. Обычным способом применения резонансного рассеяния для определения фаз структурных факторов является совместный анализ наборов данных, измеренных при двух (иногда трех) длинах волн. При этом наибольшие разности Бейвута наблюдаются, если λ_1 и λ_2 выбраны так, что $|b_0 + b_i(\lambda_1)| = |b_0 + b_i(\lambda_2)|$ слева и справа от резонанса. Очевидно, что

Таблица 4. Параметры нейтронных резонансов ядер, которые могут быть использованы для определения фаз структурных факторов [16]

Изотоп	E_0 , эВ	λ_0 , Å	$2g\Gamma_{n0}$, мЭВ	Γ , мЭВ	b_0 , 10^{-12} см	b_i , 10^{-12} см	b_i/b_0
^{113}Cd	0,178	0,678	0,968	115	0,68	4,6	6,8
^{149}Sm	0,098	0,915	0,6	61	0,79	7,2	9,1
^{155}Gd	0,027	1,747	0,13	108	0,81	1,7	2,1
^{157}Gd	0,031	1,614	0,59	106	0,81	7,1	8,8

Примечание. E_0, λ_0 — резонансные энергия и длина волны, g — статистический фактор резонанса, Γ_{n0} и Γ — нейтронная и полная ширины резонанса, b_0 и b_i — потенциальная и мнимая (при $\lambda = \lambda_0$) части амплитуды рассеяния (10^{-12} см).

для реализации этой программы ТОФ-дифрактометр подходит намного лучше, чем ДА-дифрактометр: нет проблем со сменой и выбором нужной длины волны, поток нейтронов в области $\lambda \leq 1$ Å существенно выше, наконец, разрешающая способность при малых длинах волн также намного лучше на ТОФ-дифрактометре.

Сжатие информации в эксперименте с монокристаллом. В структурном эксперименте с монокристаллом на ТОФ-дифрактометре возможно значительное сокращение объема регистрируемой информации. Это связано с тем, что стандартная реализация процесса накопления дифракционных данных с постоянным шагом сканирования по длине волны (ширина канала временного анализатора) и по угловым переменным (ширина позиционной группы детектора) приводит к большой избыточности регистрируемой информации. Например, при использовании двухкоординатного ПЧД, имеющего 1024 ячейки (32 на 32 по обеим координатам), и регистрации временных спектров в интервале 10 Å требуется объем оперативной памяти около $4 \cdot 10^6$ слов. Идея сжатия информации состоит в том, что для структурного анализа нужны значения только интегральных интенсивностей дифракционных пиков, а не полное измеряемое распределение $I(Q)$. Для отделения фона и обработки частично перекрывающихся пиков достаточно иметь 4—6 точек на каждой стороне параллелепипеда, в который вписан пик. При этом для регистрации даже 100 пиков нужно иметь не более 21600 ячеек памяти. Т.е. реализация накопления дифракционных спектров в некоторой модификационной системе координат позволила бы во много раз сократить объем регистрируемых дан-

ных. Выбор системы координат для регистрации допускает известный произвол. Можно привести аргументы в пользу следующих двух вариантов:

— направления разбиения Q -пространства совпадают с направлениями элементарных трансляций в обратной решетке кристалла,

— один из векторов новой системы координат параллелен вектору Q_0 (направленному, например, в центр детектора), а два других перпендикулярны ему. В первом варианте достигается наиболее симметричное заполнение обратного пространства ячейками разбиения, т.к. формы обратной элементарной ячейки и ячейки разбиения совпадают. Во втором варианте осуществляется наиболее экономное покрытие наблюдаемого объема обратного пространства ячейками разбиения и, кроме того, ориентация сетки разбиения Q -пространства не зависит от ориентации кристалла. В любом случае на этапе накопления необходимо выполнить две операции:

— перейти от координат x, y, t (где x, y — место регистрации нейтрона в детекторе, t — время пролета) к координатам в пространстве Q ,

— отнести событие регистрации к какой-либо ячейке Q -пространства, т.е. увеличить ее содержание на единицу. Подходящий для этой цели алгоритм опубликован в литературе [52], но до практической реализации дело пока не дошло.

Более простым и уже реализованным [53] способом сжатия объема регистрируемой информации является применение специальных временных кодировщиков с растущей во времени шириной канала. Идея их применения проистекает из того, что при регистрации дифракционной картины от брэгговской плоскости монокристалла наблюдаются порядки отражения, расположенные на временной оси в положениях $t_n = t_1/n$, где t_1 — время пролета для первого порядка отражения, n — номер порядка. Если ширина канала временного кодировщика, с помощью которого формируется временная шкала, постоянна, то заполнение памяти анализатора полезной информацией будет очень неравномерным, т.к. расстояние между соседними порядками отражения изменяется как t_n^2 . Легко видеть, что если ширина временного канала будет расти как t^2 , то дифракционные порядки отражения расположатся эквидистантно. Действительно, $\Delta H \sim \Delta k \sim \Delta t/t^2$, H — модуль вектора обратной решетки, k — модуль волнового вектора нейтрона, и $\Delta H = \text{const}$, если $\Delta t \sim t^2$, что и требуется, т.к. в шкале H порядки отражения расположены эквидистантно: $H_n = nH_1$.

Связь между номером временного канала и временем пролета нейтрона, если ширина канала изменяется по закону $\tau(t) = t^2/\beta$, можно получить из соотношения между дифференциалами $dN(t) = dt/\tau(t)$, из которого следует, что

$$N(t) = \int_{t_0}^t dt/\tau(t) = \beta(1/t_0 - 1/t) = M_{\max}(1 - t_0/t), \quad (31)$$

где t_0 — время начала регистрации, $M_{\max} = \beta/t_0$ — максимальный номер канала. Если $t \gg t_0$, то коэффициент сжатия, т.е. уменьшение необходимого числа каналов по сравнению со случаем $\tau = \text{const}$, есть (t_{\max}/t_0) и при регистрации всех порядков отражения от 1-го до n -го составит n .

При использовании этого приема сжатия информации необходимо учитывать несколько обстоятельств. Во-первых, происходит искажение формы пиков и смещение их максимумов (и центров тяжести). Во-вторых, вследствие того, что ширина канала становится быстро растущей функцией номера канала

$$\tau(N) = \tau_0/(1 - N/N_{\max})^2, \quad (32)$$

квазипостоянные по времени пролета функции (например, фон детектора) превратятся в растущие в соответствии с (32). Ширина дифракционных пиков никогда не растет быстрее, чем t , поэтому в некоторых случаях более оптимальным может быть линейное, $\sim t$, увеличение ширины временного канала.

Анализ формы узлов обратной решетки. Необходимость анализа формы узлов обратной решетки кристалла возникает во многих задачах, решаемых на монокристаллах. Остановимся здесь только на эксперименте с кристаллом-ферроэластиком, испытывающим фазовый переход в низкосимметричную фазу. Известно, что такой переход сопровождается разбиением кристалла на домены — трансформационные двойники, что и приводит к изменению формы (расщеплению) брэгговских пиков.

Форма одиночного дифракционного пика определяется формулой (1), и для выделения вклада собственно кристалла необходимо знать функцию разрешения и проводить деконволюцию $I(Q_0)$. Однако, если ширина функции разрешения мала по сравнению с величиной расщепления пиков в ходе фазового перехода (что, собственно, является необходимым условием для успеха эксперимента), то обычно достаточным является учет только основных факторов, определяющих R , причем в гауссовом приближении. В этом приближении удобно объединить мозаичность кристалла с функцией разрешения. Тогда дифракционный пик представля-

ется эллипсоидом в Q -пространстве с размерами и ориентацией, определяемыми дисперсиями учтенных распределений.

Например, в двумерном варианте (сканирование по времени пролета с использованием однокоординатного ПЧД) форма пика есть [54]

$$I(\xi, \gamma) = I_0 \exp(-A\xi^2 - 2B\xi\gamma - C\gamma^2), \quad (33)$$

где $\xi = (k - k_0)/k_0$ — относительное отклонение модуля волнового вектора нейтрона от номинального значения, $\gamma = 2(\theta - \theta_0)$ — отклонение угла Брэгга от номинального значения, A , B и C — величины, зависящие от дисперсий основных функций распределения, влияющих на форму пика, а именно: распределения нейтронов по углу в первичном пучке, распределения ориентаций мозаичных блоков и распределения времени вылета нейтронов из источника.

Образование доменной структуры в кристалле-ферроэластике приводит к расщеплению пиков (образованию составной обратной решетки [55]). Результирующее распределение можно представить как сумму нескольких функций $I(\xi, \gamma)$ со сдвигами по осям ξ и γ :

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

где r_i — весовые множители, (ξ_i, γ_i) — положение i -й компоненты. Найденные из эксперимента положения компонент могут быть связаны с координатами соответствующих точек в обратном пространстве кристалла, т.е. могут быть определены угол спонтанного сдвига, изменения линейных размеров элементарной ячейки и т.п. Объем обратного пространства, в котором распределено I_s , обычно легко наблюдается на ТОФ-дифрактометре с ПЧД. Поскольку все распределение (34) измеряется параллельно, то очевиден огромный выигрыш во времени по сравнению с точечным сканированием, если учесть, что число точек, подлежащих измерению, достигает нескольких тысяч. Кроме того, важным фактором оказывается неизменность ориентации кристалла при съемке, что резко упрощает анализ данных.

Рассмотрим, как изложенные соображения были использованы при анализе доменной структуры сегнетоэлектрика-сегнетоэластика KD_2PO_4 на ТОФ-дифрактометре на импульсном реакторе ИБР-30 в ЛНФ ОИЯИ [56].

Кристаллы дидейтерофосфата калия при комнатной температуре в парафазе имеют тетрагональную ячейку (пр. гр. $\bar{1}42d$) с параметрами $a = 7,468 \text{ \AA}$ и $c = 6,979 \text{ \AA}$. При фазовом переходе ($T_c \approx 214 \text{ K}$ при 92% содержании дейтерия) симметрия понижается до ромбической, причем

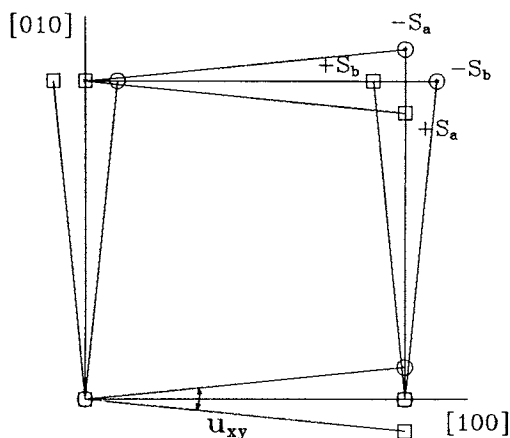


Рис.10. Схема расщепления узлов обратной решетки DKDP при двойниковании в результате простых сдвигов по направлениям $[100]$ и $[010]$. Для узла $[h00]$ обозначены точки, соответствующие доменам двух типов (S_a и S_b) и двух знаков поляризации, u_{xy} — удвоенный угол спонтанного сдвига

$\Delta a = -\Delta b \approx 0,055 \text{ \AA}$. Иногда удобнее этот переход представлять как возникновение моноклинной ячейки за счет чистого сдвига по диагоналям квадрата (a , b). Параметром перехода в этом случае является угол спонтанного сдвига u_{xy} .

На самом деле, вследствие необходимости сохранения сплошности кристалла переход по механизму чистого сдвига realizоваться не может, а происходят простые сдвиги решетки по направлениям типа $[100]$, которые, в принципе, можно трактовать как чистый сдвиг в направлении $[110]$ с последующими разворотами образовавшихся ромбов (рис.10). В этом случае рефлексы типа $[h00]$ должны расщепляться на три, а любые другие рефлексы — на четыре компонента, и распределения, показанные на рис.11, подтверждают это предположение. По величине расщепления легко может быть рассчитан угол спонтанного сдвига (для DKDP он оказался равен $31,3'$) или изменения параметров ячейки при переходе, а интенсивность отдельных компонент расщепленного узла характеризует относительное количество доменов с той или иной ориентацией. Именно последний вопрос обычно анализируется, если кристалл подвергается действию внешнего поля. На рис.12 показано, как изменяется картина в одном из узлов решетки DKDP при увеличении напряженности наложенного на кристалл электрического поля. Видно, что процесс поляризации (монодоменизации) кристалла состоит из нескольких стадий. Вначале уменьшается количество доменов с противоположной приложенному полю ориентацией поляризации, затем начинается уменьшение количества доменов одного из двух типов S_a или S_b , по каким-то случайным причинам оказавшегося энергетически менее выгодным. Одновременно или с небольшим запаздыванием начинается движение узлов $+S_a$ и $+S_b$ навстречу друг другу, так что конечное состояние соответствует развороту

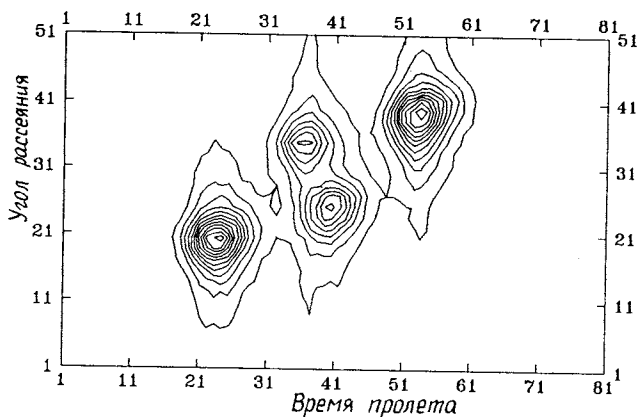


Рис.11. Распределения интенсивности в узле (440) кристалла DKDP в низкосимметричной фазе ($T = 80$ К), представленные в виде карты уровней. По оси абсцисс отложено время пролета, по оси ординат — угол рассеяния (в условных единицах)

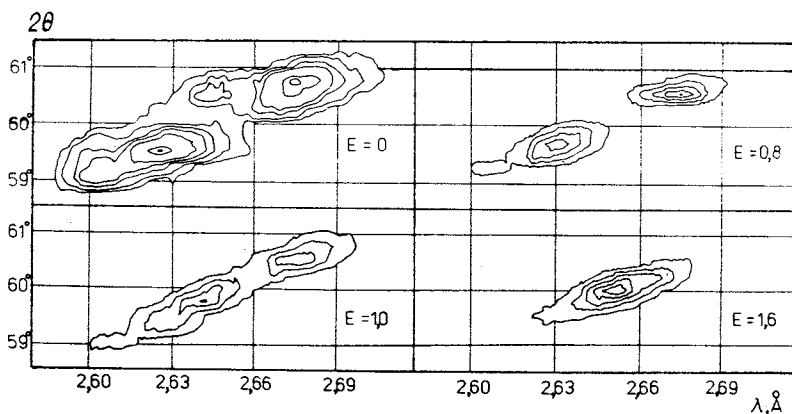


Рис.12. Изменения распределения интенсивности в одном из узлов обратной решетки DKDP при $T = 210$ К в ходе увеличения напряженности электрического поля, наложенного на кристалл: $E = 0; 0,8; 1,0$ и $1,6$ кВ/см

элементарных ячеек в положение чистого сдвига из исходного параэлектрического состояния.

Дальнейшие эксперименты с кристаллами DKDP показали [57], что характер процессов поляризации и переполаризации зависит от величи-

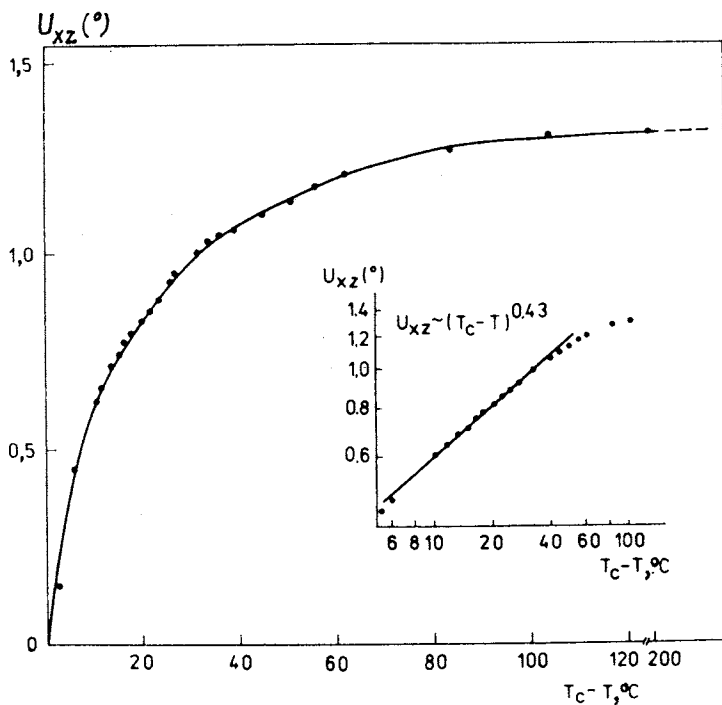


Рис.13. Температурная зависимость угла спонтанного сдвига кристалла-сегнетоэластика $KD_3(SeO_3)_2$, найденная из анализа расщепления узла при охлаждении образца. В двойном логарифмическом масштабе (вставка) видно, что выполняется классическая зависимость u_{xz} от $T_c - T$ с показателем степени 0,43

ны коэрцитивного поля кристалла, т.е. от его реальной структуры, но практически всегда при переполяризации кристалла возникает стадия полидоменного состояния.

Аналогично могут быть исследованы процессы типа поляризации в чистых сегнетоэластиках при наложении внешнего давления или зависимость параметра перехода от температуры. Например, на рис.13 показана зависимость от температуры угла спонтанного сдвига, найденная [58] из анализа расщепления узла (002) сегнетоэластика $KD_3(SeO_3)_2$.

Примером того, как наблюдение числа компонент узла и формы расщепления помогает установить симметрию сегнетоэластической фазы, является работа [59], в которой изучался кристалл $LiKSO_4$. В работе [60] анализ формы узлов обратной решетки потребовалось провести при изу-

чении диффузного рассеяния от кристалла $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT). Был обнаружен пик диффузного рассеяния в направлении $[001]$, указывающий на наличие модуляции решетки вдоль оси z . Анализ показал, что модуляция связана с коррелированными поворотами кислородных октаэдров в слоях, перпендикулярных оси z , причем параллельные и антипараллельные повороты октаэдров конкурируют.

Анализ длиннопериодных структур. Рассмотрим некоторые особенности анализа нейтронограмм от длиннопериодных структур, какими, например, являются мультислой из липидных мембран. В работе [61] было продемонстрировано, что исследования таких структур на TOF-дифрактометре очень эффективны, однако обычные способы извлечения структурных факторов из измеренных распределений интенсивности могут оказаться непригодными. Действительно, интервал длин волн, в котором наблюдается дифракционное отражение, равен $\Delta\lambda = 2d \Delta\theta \cos \theta_0$, и при больших d , малых θ_0 и большой мозаичности образца, что часто имеет место именно для длиннопериодных структур, $\Delta\lambda$ может достигать 1 Å и более. В этом случае для перехода от интенсивностей дифракционных пиков к структурным факторам требуется специальный анализ с учетом функции разрешения.

Исходным соотношением для анализа является формула (1), которая описывает трехмерное распределение интенсивности в узле обратной решетки. Задача, однако, резко упрощается, если предположить возможность факторизации функции разрешения в виде

$$R(Q) = R_1(Q_x, Q_y) R_2(Q_z), \quad (35)$$

где R_1 и R_2 — функции, определяющие разрешение в горизонтальной и вертикальной плоскостях соответственно. Как показано в [62], это справедливо для образца достаточно небольших размеров и для не очень малых углов рассеяния. Если на TOF-дифрактометре осуществляется двумерное сканирование с помощью однокоординатного ПЧД, то интегрирование по переменной Q_z (вертикальной апертуре детектора) осуществляется автоматически и измеряемая интенсивность определяется величиной

$$\sigma(Q_x, Q_y) = \int R_2(Q_z) \sigma(Q) dQ_z, \quad (36)$$

которая в случае достаточно большой ширины R_2 пропорциональна проекции сечения рассеяния на горизонтальную плоскость. В гауссовом приближении для функций распределения дисперсия R_2 есть

$$D_2 = Q_0^2 [D_\delta + D_w/L_2^2] / (4\sin^2\theta_0), \quad (37)$$

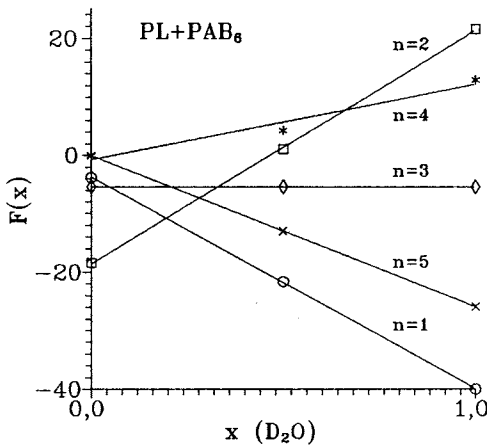


Рис.14. Зависимость структурных факторов от содержания D_2O для образца из полной липидной фракции яичного желтка (PL) с внедренными молекулами диэстера гексилфосфоновой кислоты (PAV₆). Линейная зависимость $F(x)$ хорошо выполняется для всех порядков отражения. Измерения $F(x)$ выполнены для трех значений $x = 0; 0,5; 1$

где D_δ — угловая дисперсия первичного пучка нейтронов в вертикальной плоскости, D_ω — вклад детектора, $D_\omega \approx \omega^2/12$, ω — вертикальный размер детектора, L_2 — расстояние от образца до детектора. Размытие $\sigma(Q)$ в вертикальной плоскости обычно полностью определяется мозаичностью образца η , и, следовательно, условием полного проектирования $\sigma(Q)$ на горизонтальную плоскость является неравенство $\eta^2 \ll D_2$. Суммарная дисперсия рассеянного пучка в вертикальной плоскости $D_v = \eta^2 + D_2$, и факторизацию (35) имеет смысл рассматривать, если $\theta_0 \gg D_v$. Для реально получаемых образцов липидных мембран θ_0 должно быть равно по крайней мере нескольким градусам. В этом случае двумерный профиль дифракционного пика можно представить в виде (33), где I_0 имеет вид

$$I_0 = \Phi(\lambda) \lambda^3 |F|^2 / (V_c^2 \sin 2\theta) A(\lambda, \theta), \quad (38)$$

где, как и раньше, Φ — эффективный спектр нейтронов, A — фактор поглощения, и I_0 должна быть проинтегрирована по λ и θ .

Вопрос, который возникает на этом этапе, состоит в том, можно ли интегрирование по обеим переменным или хотя бы только по θ проводить до нормировки на $\Phi(\lambda)$ и учета поглощения. Из анализа следует, что это возможно, если расходимость первичного пучка, в общем случае зависящая от λ , остается много меньше удвоенной мозаичности образца. Эксперименты с липидными мультислоями, проведенные на дифрактометре ДН-2 [63], показали, что обычно для всех порядков отражения, кроме

первого, это условие выполняется. На рис.14 показано, как структурные факторы дифракционных пиков от мультислоса из яичного лецитина зависят от соотношения H_2O и D_2O в образце [64]. Линейность этих зависимостей указывает на правильное введение поправок при переходе от интенсивностей к структурным факторам.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Несмотря на сравнительно малую величину нейтронного потока от существующих источников, специфические особенности нейтронографии делают ее исключительно мощным методом изучения переходных процессов в конденсированных средах. Целенаправленные систематические эксперименты такого типа начались буквально в последние годы, но уже можно сказать, что сформировалась новая ветвь нейтронографии — нейтронография в реальном масштабе времени (НРМВ), под которой понимается наблюдение с помощью рассеяния нейтронов перестройки структуры вещества на атомном уровне непосредственно в ходе этого процесса. В общем случае имеется в виду как дифракция нейтронов, так и их малоугловое или диффузное рассеяние, хотя в большинстве экспериментов регистрируются только дифракционные спектры, являющиеся наиболее интенсивной компонентой процесса рассеяния. По сравнению с дифракцией рентгеновского или синхротронного излучений, также широко применяемых для наблюдения переходных процессов, НРМВ сохраняет все достоинства, присущие нейтронам, прежде всего, способность «видеть» легкие атомы вблизи тяжелых и различать изотопы элементов. Часто при постановке экспериментов в реальном масштабе времени немаловажным фактором является высокая проникающая способность нейтронов.

Масштаб характерных времен, доступных для изучения, существенно различается в зависимости от того, является процесс воспроизводимым или нет. Для воспроизводимых явлений доступны времена порядка 10^{-3} с, как при переключении поляризации кристалла $NaNO_2$ [65], и даже 10^{-4} с, как в случае спин-флоп-перехода в импульсном магнитном поле в кристалле Cr_2O_3 [66]. В этих экспериментах нижняя граница временного разрешения возникает в основном из-за неопределенностей при воздействии переключающих импульсов на кристалл. Статистическая точность измеряемых спектров зависит от числа повторений процесса и может быть очень хорошей.

В случае необратимого процесса, например такого, как химическая реакция, его наблюдаемость определяется условием $t_s \ll \tau$, где τ — характерное время процесса, t_s — время измерения одного спектра с достаточным для целей эксперимента уровнем статистики. Величина t_s зависит от потока нейтронов в первичном пучке, площади и рассеивающей способности образца и для наиболее светосильных нейтронных дифрактометров на стационарных реакторах составляет 5—15 мин (D1B на реакторе HFR в ILL, Гренобль [67], ДИСК на реакторе ИР-8 в РНЦ-КИ, Москва [68]). На некоторых импульсных источниках нейтронов (ISIS, LANSCE) достигнуты примерно такие же времена, а на реакторе ИБР-2, обладающем рекордным импульсным потоком, ведутся эксперименты с $t_s \leq 1$ мин. Далее рассматриваются постановка эксперимента и примеры исследований на TOF-дифрактометре необратимых переходных процессов, которые получили название RT (real time)-эксперименты.

TOF-дифрактометр с высокой светосилой. Рассмотрим факторы, влияющие на светосилу TOF-дифрактометра. Оценку числа регистрируемых в единицу времени нейтронов можно получить, используя следующее соотношение:

$$I = \Phi_0 S \frac{\Omega_d}{4\pi} \delta, \quad (39)$$

где S — площадь образца, δ — его рассеивающая способность. Достигнутые потоки нейтронов составляют от 10^5 (SEPD, ANL) до 10^7 н/см²/с (ДН-2, ОИЯИ), телесный угол детекторных систем — от 0,04 до 0,1 ср. При площади образца 5 см² и его рассеивающей способности $\delta \approx 0,1$ получаем, что полная скорость счета может достигать $5 \cdot 10^5$ н/с. Это очень большая величина, вполне обеспечивающая измерения с временным разрешением на уровне минут и даже секунд, и вопрос состоит в том, насколько зарегистрированные нейтроны являются полезными, т.е. какова информативность измеряемого дифракционного спектра. Этот фактор связан прежде всего с тем, насколько велик (или достаточен) диапазон одновременно регистрируемых d_{hkl} и каково разрешение дифрактометра.

Как хорошо известно, оптимизацию дифрактометра при заданных условиях можно провести либо по светосиле, либо по разрешению, поэтому при создании TOF-дифрактометров с высокой светосилой потери в разрешающей способности неминуемы. Оказывается, однако, что для большого класса переходных процессов, весьма актуальных для изучения именно с помощью нейтронографии, таких как химические реакции в твердой фазе, гидратация и дегидратация биомолекул, изотопный обмен в веществе (и многие другие), вполне достаточным уровнем разрешения является $\Delta d/d = 0,005—0,01$. Это позволяет использовать сравнительно корот-

кие (10—15 м) пролетные базы и умеренную угловую коллимацию первичного и рассеянного пучков. Именно по такому принципу сконструированы упомянутые выше дифрактометры с высокой светосилой. Характеристики некоторых TOF-дифрактометров, использующихся для проведения RT-экспериментов, приведены в табл.5.

Таблица 5. Параметры TOF-дифрактометров высокой светосилы и DA-дифрактометра D1B, на которых ведутся исследования в реальном масштабе времени. Дифрактометр ДПП находится в стадии создания

Параметры	SEPD, IPNS	HD, LANSCE	ДН-2, ИБР-2	ДПП, ИБР-2	D1B, HFR
L , м	14	12	24	28	—
d , Å	0,5–30	0,5–30	0,8–30	0,8–30	1,5–10
Φ_0 , н/см ² /с	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$
V_s , см ³	5	5	5	5	1
Ω_d , ср	0,1	0,1	0,02	0,08	0,1
R	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
J	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^5$

Примечание. Обозначения, как в табл.3, дополнительно указаны Ω_d — телесный угол детекторной системы и $J = \Phi_0 V_s \Omega_d$ — светосила дифрактометра.

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

Следует отметить, что если исследуется процесс структурного превращения и ведется анализ нейтронограмм по методу Ритвельда, то точность получаемых параметров структуры зависит как от набираемой статистики, т.е. от t_s , так и от разрешения дифрактометра, на котором проводится эксперимент. В качестве примера в табл.6 приведены данные по анализу структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при высокой температуре перед началом процесса охлаждения, в ходе которого происходит обогащение структуры кислородом. Обрабатывались спектры, измеренные на дифрактометрах ДН-2, обладающего высокой светосилой и средним (~1%) разрешением, и SEPD, имеющего существенно меньшую светосилу, но разрешение в 3—4 раза лучше, чем у ДН-2. Ожидаемые R -факторы (R_p), характеризующие уровень набранной статистики, оказались примерно равными (время измерения на ДН-2 было в 25 раз меньше), среднеквадратичные отклонения параметров в 2—5 раз меньше на SEPD исключительно за счет лучшей разрешающей способности.

Таблица 6. Структурные параметры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, определенные по данным, измеренным на дифрактометрах ДН-2 ($t_s = 5$ мин) и SEPD ($t_s = 2$ ч)

Параметры	$T = 940^\circ \text{C}$, ДН-2	$T = 818^\circ \text{C}$, SEPD
a , Å	3,915(1)	3,9018(1)
c , Å	11,966(3)	11,9403(5)
$z(\text{Ba})$	0,1916(7)	0,1914(3)
$z(\text{Cu}2)$	0,360(1)	0,3590(3)
$z(01)$	0,152(1)	0,1508(5)
$z(02)$	0,379(1)	0,3792(2)
$z(04)$	0,152(1)	0,1508(5)
δ	0,12(2)	0,42(3)
R_{np}	0,0447	0,0743
$R_{\text{сxp}}$	0,0458	0,0497

Примечание. Числа в скобках — статистическая ошибка в последней значащей цифре. Уточнение данных ДН-2 проведено при фиксированных тепловых факторах атомов

А. Химическая реакция. При анализе химических превращений в ходе реакции в твердой фазе разрешение на уровне 1% во многих случаях оказывается вполне достаточным, и на первое место в оценке наблюдае-

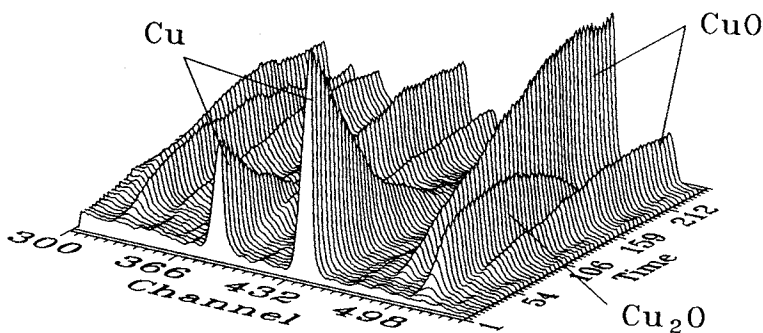


Рис.15. Эволюция во времени дифракционных спектров, измеренных в ходе реакции $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$. Ось времени является также осью температуры, которая изменяется от 250°C до 650°C (начало и конец шкалы соответственно). Вдоль оси времени располагаются около 50 дифракционных спектров, каждый из которых измерялся в течение 20 с

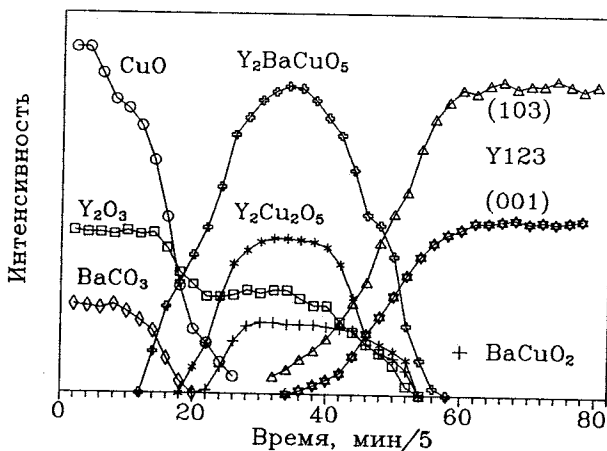


Рис.16. Изменение во времени интенсивностей некоторых дифракционных пиков, принадлежащих различным соединениям, в ходе химической реакции синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$. Относительная интенсивность пиков характеризует содержание данной фазы в реагирующей смеси

мости процесса выходит светосила дифрактометра и диапазон одновременно наблюдаемых d_{hkl} . В случае простых реакций с малым числом промежуточных фаз достаточно проследить за эволюцией во времени не-

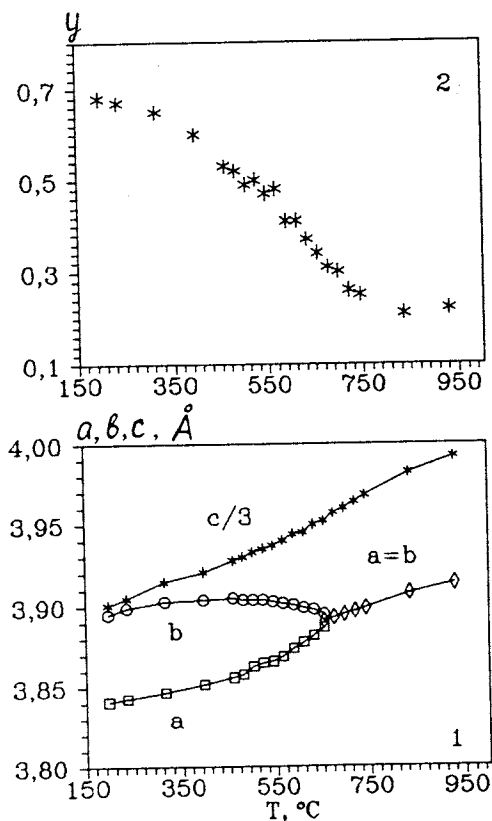


Рис.17. Изменения в ходе охлаждения от 940°C до 160°C тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$: 1 — параметров элементарной ячейки (в \AA) (при $T \approx 660^\circ\text{C}$ структура становится ромбической), 2 — суммарного содержания у кислорода в цепочках Cu-O

скольких дифракционных пиков, измеренных на фиксированном угле рассеяния. Например, на рис.15 показана последовательность спектров, измеренная с $t_s = 5$ мин в ходе реакции окисления металлической меди на воздухе. Хорошо видна эволюция дифракционных пиков, принадлежащих исходной (Cu), промежуточной (Cu_2O) и конечной фазам. Относительные изменения интенсивности дифракционных пиков характеризуют содержание соответствующей фазы. Значительно более сложный анализ потребовался в РТ-экспери-

менте по синтезу соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ из исходных компонент Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO на воздухе [69]. Нейтронограммы измерялись на нескольких углах рассеяния в течение 6 ч с $t_s = 5$ мин в ходе изменения температуры от комнатной до 940°C . Результат их анализа показан на рис.16 в виде зависимостей интенсивностей, дифракционных пиков, принадлежащих отдельным фазам. Более точный количественный анализ содержания различных фаз в образце может быть сделан по методу Ритвельда [70], с помощью которого хорошо выявляются также зависимости параметров структуры от времени или температуры (рис.17).

Б. Изотопный обмен. Зависимость вероятности рассеяния от изотопного состава среды является одной из наиболее существенных особенностей взаимодействия нейтронов с веществом. Особенно ярко это проявляется во взаимодействии с водородом и дейтерием — когерентные длины рассеяния для этих изотопов b_H и b_D равны, соответственно, $-0,374$ и $0,665$ в единицах 10^{-12} см. Примерами кинетических экспериментов, ос-

нованных на большой разнице между b_H и b_D , являются наблюдения замещения H_2O на D_2O и наоборот в коллагене, миелине и мультиламеллярных липидных структурах. В частности, в работе [71], выполненной на ДН-2, было показано, что процесс замещения с одновременным изменением уровня влажности является сложным, т.е. состоящим из нескольких стадий, различающихся постоянными времени. Начальную, самую быструю, стадию в этих экспериментах наблюдать не удалось, была лишь дана оценка, что ее постоянная времени близка к 1 мин. Две последующие стадии протекали с характерными временами 3—4 мин и 10—30 мин. Их конкретная величина зависела от начального и конечного уровней влажности. В работе [72] была поставлена и решена задача наблюдения начальной стадии процесса.

Образец в виде нанесенных на покрывное стекло (24x24 мм) ориентированных слоев смеси фосфатидилхолина-фосфатидилглицерина (ФХ:ФГ, стехиометрия 1:1) находился в герметичной камере с окнами из алюминиевой фольги. Влажность в камере задавалась помещением в нее кюветы с тканью, смоченной в тяжелой или легкой воде. Замена одной кюветы на другую происходила в течение 1 с без сообщения с внешней средой.

Можно предположить, что изменение количества D_2O в образце в процессе замены $H_2O \rightarrow D_2O$ (или H_2O при обратном процессе) будет происходить по экспоненциальному закону, т.е.

$$m(t) = M(1 - e^{-t/\tau}), \quad (40)$$

где t — время, прошедшее с начала процесса, M — соответствует массе воды в насыщенном состоянии, τ — характерное время. Поскольку полный структурный фактор липидного бислоя можно представить в виде суммы $F_T = F_L + F_W$, где F_L и F_W — структурные факторы липидной и водной частей, а $F_W \sim m(t)$, то зависимость F_T от времени должна быть также экспоненциальной: $F_T(t) = F_\infty + F_1 e^{-t/\tau}$, где F_∞ и F_1 — некоторые константы. В отсутствие эффектов экстинкции $F_T \sim I^{1/2}$, где I — интенсивность пика, и, следовательно, зависимость $\ln |F(t) - F_\infty|$ должна быть линейной во времени. Эта функция для обоих процессов показана на рис. 18, где видно, что линейность действительно имеет место. Из наклона прямых определяются величины $\tau(H \rightarrow D)$ и $\tau(D \rightarrow H)$, которые оказались равными 92 и 71 с соответственно.

В. Фазовый переход. Рассмотрим, какую информацию удалось получить при наблюдении процессов, происходящих при отогреве тяжелого льда D_2O от азотной температуры до комнатной [73].

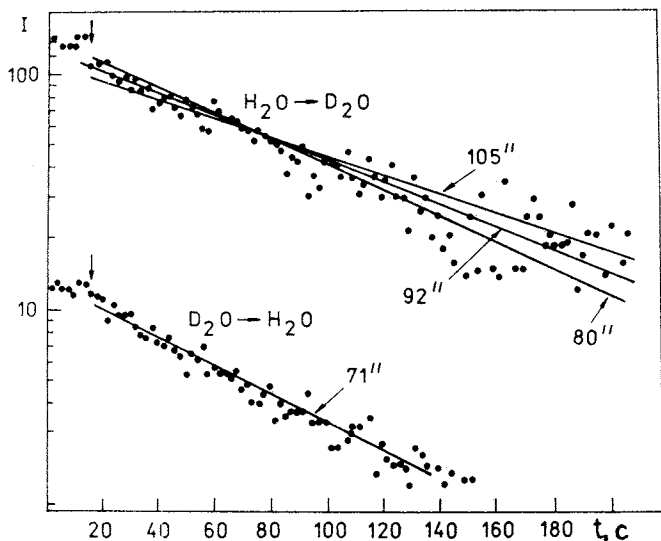


Рис.18. Зависимости $\ln |F(t) - F_{\infty}|$ от времени для процессов замещения D_2O на H_2O и наоборот. Линии (проведенные на глаз) соответствуют различным характерным временам процесса обмена

Ранее уже было известно, что, кроме кристаллических модификаций, во льду возможны две аморфные фазы (*lda* и *hda*), различающиеся по плотности, которые получали из гексагонального *Ih* льда высокого давления. Другая возможность получения аморфного льда из закаленной фазы высокого давления VIII была найдена в работе [74]. В этой работе наблюдалась последовательность переходов VIII \rightarrow *lda* \rightarrow *Ic* \rightarrow *Ih*, где *Ic* — кубическая фаза. Было предположено, что аморфная фаза с низкой плотностью *lda* образуется из фазы с высокой плотностью *hda*, но наблюдать этот процесс экспериментально не удавалось.

В работе [73] превращения тяжелого льда из закаленной фазы VIII при нагревании от 94 до 290 К наблюдались в RT-режиме с разрешением 5 мин с целью обнаружения перехода VIII \rightarrow *hda*. Образец (99% D_2O) весом 0,3 г при комнатной температуре сдавливался до 2,6 ГПа, выдерживался один час для установления равновесия и охлаждался до 100 К, после чего давление снижалось до атмосферного. Далее все процедуры с образцом проводились при температуре жидкого азота. Дифракционный эксперимент проведен на дифрактометре ДН-2 на реакторе ИБР-2.

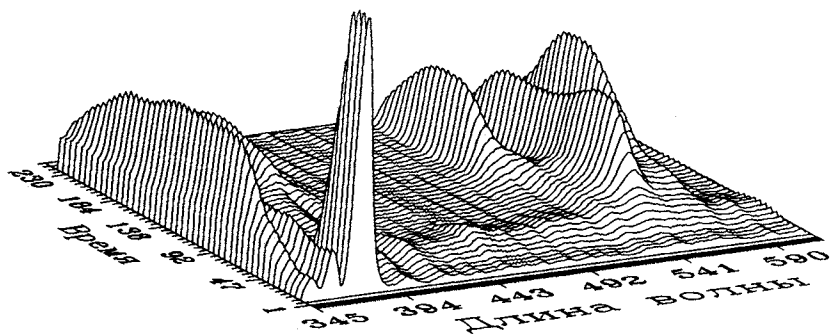


Рис. 19. Последовательность нейтронограмм, измеренная в ходе нагревания тяжело-го льда в фазе высокого давления VIII от 94 до 290 К. Интенсивный пик в начале шкалы времени соответствует исходной фазе VIII. После ее распада в аморфное состояние постепенно возникают дифракционные пики, соответствующие кубической и гексагональной фазам льда. Нагрев происходил со скоростью ~ 1 град/мин, нейтронограммы измерялись с $t_s = 5$ мин. Шкалы времени и длины волны представлены в условных единицах

На рис. 19 приведена последовательность всех нейтронограмм, измеренных в ходе процесса. Их анализ позволил выявить следующее. Исходная фаза высокого давления VIII сохранялась примерно до 130 К. В интервале 130—135 К в течение 5 мин пики, соответствующие этой кристаллической фазе, полностью исчезли, и появились два широких максимума при переданных импульсах $1,72$ и $2,09 \text{ \AA}^{-1}$ с особенностью при $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$. Эти величины практически точно совпали с ранее наблюдавшимися для аморфных фаз льда значениями $1,63$ и $2,10 \text{ \AA}^{-1}$ и с $Q = 1,72 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующим отражению (111) для кубической фазы *Ic*, т.е. возникла смесь обеих аморфных фаз и появились первые признаки зарождения кубической фазы. Это состояние сохранялось до 150—160 К, затем произошел переход в кубическую фазу *Ic*, а при $T \approx 230$ К — в гексагональную фазу *Ih*. Оказалось к тому же, что переход *Ic* \rightarrow *Ih* носит сложный характер: сначала возникает гексагональный пик (100), т.е. происходит упорядочение молекул D_2O в базовой плоскости гексагональной фазы и лишь затем плоскости упорядочиваются относительно друг друга.

Таким образом, в проведенном эксперименте, в котором собственно измерения дифракционных спектров проводились в течение всего 6 часов, удалось зафиксировать целую серию фактов: впервые наблюдался фазовый переход льда VIII в аморфный лед *hda*, обнаружена возможность

существования аморфных фаз высокой и низкой плотности, и это говорит о том, что переход $hda \rightarrow lda$, если он имеет место, является переходом первого рода, выявлен сложный характер перехода из кубической фазы в гексагональную.

Примеры других экспериментов, в том числе с регистрацией малоуглового рассеяния нейтронов, содержатся в обзорной статье [72] и работе [75].

Пределные возможности для РТ-экспериментов на импульсном источнике нейтронов. Рассмотрим, следуя [76], каких предельных величин временного разрешения при исследовании необратимых переходных процессов можно ожидать на импульсном источнике нейтронов и как они соотносятся с временным разрешением, достижимым на стационарном реакторе.

В рассмотренных выше примерах экспериментов время измерения одной нейтронограммы составляло от нескольких секунд до минут. Для ИБР-2 период повторения импульсов мощности равен 0,2 с, т.е. информация набиралась за десять и больше импульсов реактора. В принципе, при увеличении мощности источника или телесного угла детекторной системы одного импульса мощности окажется достаточно для набора необходимого уровня статистики. Реальность этого подтверждают расчеты и результат модельного эксперимента с образцом поликристаллического молибдена (рис.20). Таким образом, шаг 200 мс является реальной величиной, что и необходимо, если характерное время изучаемого процесса составляет несколько секунд.

Однако достижение ситуации, когда одной вспышки оказывается достаточно для набора статистики, позволяет на импульсном источнике продвинуться существенно дальше, используя следующий прием. В соответствии с уравнением Вульфа — Брэгга при сдвиге по углу рассеяния на $\Delta\theta$ дифракционный пик сместится по длине волны на $\Delta\lambda = 2d \sin \theta \Delta\theta$, что, например, для дифрактометра ДН-2 эквивалентно сдвигу по времени на $\Delta t = 17,8 \Delta\theta$ мс при $d = 2 \text{ \AA}$ и $2\theta = 90^\circ$. Т.е. несколько детекторов, поставленных в области углов рассеяния 90° со сдвигом на 3° , будут регистрировать один и тот же дифракционный пик со сдвигом по времени в 1 мс. Нижний предел для t_s в этом случае определяется шириной дифракционных пиков (300 мкс для ДН-2), а характерные времена процессов не должны сильно превышать 10 мс, т.к. именно это время образец облучается наиболее интенсивной частью нейтронного спектра.

В принципе стационарный реактор мощностью 150 МВт мог бы обеспечить необходимые условия для работы с нижним пределом $t_s \sim 0,1$ с, однако, несмотря на то, что существуют проекты реакторов на 100 и 300 МВт, их реализация в ближайшие годы маловероятна.

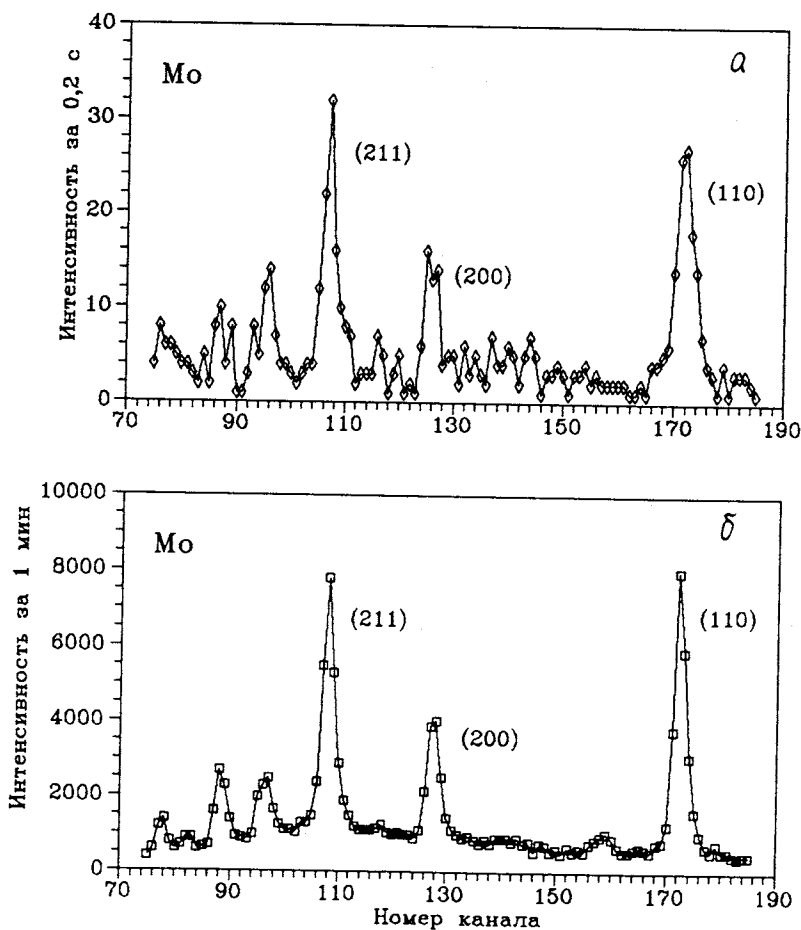


Рис. 20. Нейтронограммы от образца поликристаллического молибдена весом 40 г, демонстрирующие возможность получения необходимой статистики от одного импульса реактора ИБР-2 — (а), $t_s = 0,2$ с. Для сравнения показан спектр (б), измеренный за 300 импульсов ($t_s = 1$ мин)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, за последние годы нейтронография на импульсных источниках прошла впечатляющий путь развития. Именно на импульсных источниках удалось преодолеть практический предел плотности нейтронного потока 10^{15} н/см²/с с поверхности замедлителя, характерный для стацио-

нарных реакторов, а также существенно улучшить разрешающую способность нейтронных дифрактометров. Рекордными характеристиками в настоящее время являются поток $\sim 10^{16}$ н/см²/с (ИБР-2, ОИЯИ) и разрешение 0,0005 (HRPD, ФДВР), что позволило выйти на качественно новый уровень решения дифракционных задач — секундное временное разрешение в РТ-экспериментах и *ab initio* определение структуры в эксперименте с поликристаллом.

Дальнейшее развитие нейтронографии на импульсных источниках будет, по-видимому, связано в основном с совершенствованием существующей техники.

Планы улучшения существующих источников включают, например, сокращение длительности импульса быстрых нейтронов (в 2 раза) на ИБР-2, увеличение тока протонов на мишени (в 2—3 раза) на ISIS [77]. Эта модернизация, безусловно улучшая качество экспериментов, все же не является принципиальной.

Больше перспектив заключает в себе развитие самих ТОФ-дифрактометров. Например, достигнутым уровнем светосилы является значение $J \approx 10^6$ на дифрактометре ДН-2 (ИБР-2, ОИЯИ), но вполне реально на этом источнике достичь $J = (2-4) \cdot 10^7$, т.е. сразу в 20—40 раз больше [78]. Это позволит от тестовых экспериментов с регистрацией нейтронограммы от одного импульса источника перейти к практическим исследованиям необратимых переходных процессов в кристалле с временным разрешением порядка 1 мс. Пока такое разрешение в дифракционных экспериментах достигнуто только на источниках синхротронного излучения.

Большие перспективы заложены в развитии фурье-метода регистрации дифракционных спектров. На источниках типа SNS дифрактометры высокого разрешения сильно теряют в светосиле из-за того, что замедлитель оптимизируется по ширине импульса, а также из-за необходимости пропускать один или несколько импульсов для исключения перекрытия спектров на длинных пролетных базах. Применение фурье-метода позволило бы, сохраняя разрешение на высоком уровне, значительно увеличить светосилу за счет оптимизации замедлителя по выходу нейтронов и сокращения пролетной базы. Оценки показывают, что даже с учетом пропускания фурье-прерывателя ($\sim 0,25$) и корреляционного фона выигрыш в светосиле может составить ~ 10 . Следует, правда, учитывать большую техническую сложность и стоимость оборудования для F-дифрактометра.

Другим перспективным применением фурье-метода может быть использование его в геометрии пропускания. Как показано в [79], при этом достигаются два важных эффекта: исчезает угловой вклад в функцию разрешения, и, следовательно, $\Delta d/d$ может быть доведено до 0,0003. Кро-

ме того, применяя процедуру фильтрации измеренного спектра пропускания, можно по брэгговским скачкам определять значения структурных факторов, не вводя поправок на эффективный спектр нейтронов, поглощение и экстинкцию, т.е. резко уменьшая систематические ошибки.

Что касается создания новых импульсных источников, то принципиальным шагом было бы увеличение импульсного потока тепловых нейтронов до 10^{17} н/см²/с. Хотя пока существуют только оценки [80], показывающие, что это возможно, обсуждение нейтронографических задач и расчеты дифрактометров для такого источника уже появились [81].

Из рассмотренных применений ТОФ-дифрактометров для решения кристаллографических и кристаллофизических задач наиболее быстро и успешно был развит прецизионный структурный анализ поликристаллов. Медленнее развивался структурный анализ монокристаллов, но, с другой стороны, именно в исследованиях монокристаллов перспективы применения ТОФ-дифрактометров особенно велики. Это относится и к собственно структурным экспериментам (анализ кристаллов с большими элементарными ячейками), и к пока еще довольно редким работам по совместному анализу брэгговского и диффузного рассеяния от кристаллов с частично разупорядоченной структурой. Нет сомнений и в дальнейшем успешном развитии на ТОФ-дифрактометрах нейтронографии в реальном масштабе времени. Эта тема включает в себя огромное число задач, тесно перекрывающихся с проблемами химии, биологии, материаловедения и др. наук, как фундаментального, так и прикладного (индустриального) плана, и в перспективе именно она может стать ведущей на импульсных источниках нейтронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brugger R.M. — Phys. Today, 1968, vol.21, p.23.
2. Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. — Структурная нейтронография, М.: Атомиздат, 1979, т.1.
3. Fuess H. — Modern Physics in Chemistry, Eds. E.Fluck, V.I.Goldanskii. Acad.Press, London, 1979, v.2, p.1.
4. Александров Ю.А., Шарипов Э.И., Чер Л. — Дифракционные методы в нейтронной физике. М.: Энергоиздат, 1981.
5. Уиндзор К. — Рассеяние тепловых нейтронов от импульсных источников. М.: Энергоатомиздат, 1985.
6. «Рассеяние тепловых нейтронов». Ред. П.Игелстафф. М.: Атомиздат, 1971.
7. Франк И.М. — ЭЧАЯ, 1971, т.2(4), с.807—860.
8. Buras V. — Proc. of the Neutron Diffraction Conference. RCN-234, Petten, 1975, p.307.
9. Шапиро Ф.Л. — Собрание трудов. М.: Наука, 1976, т.2, «Нейтронные исследования».
10. Ananiev V.D., Kozlov Zh.A., Luschikov V.I. et al. — Neutron Scattering in the Nineties. Conf.Proc., IAEA, Vienna, 1985, pp.63—73.
11. Langer G.H., Carpenter J.M., Ibid, p.17.
12. Picton D.J., Ross D.K., Taylor A.D. — J.Phys. D: Appl.Phys., 1982, vol.15, p.2369.

13. Jorgensen J.D., Rotella F.J. — *J. Appl. Cryst.*, 1982, vol.15, p.27.
14. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. — Сообщение ОИЯИ, РЗ-84-765, Дубна, 1984.
15. Hubbard C.R., Quicksall C.O., Jacobson R.A. — *Acta Cryst.*, 1972, vol.A28, p.236.
16. Neutron Cross Sections, Ed-s: S.F.Mughabghab, M.Divadeeman, H.E.Holden. Academic Press, New York, 1981, vol.1.
17. Tomiyoshi S., Yamada M., Watanabe H. — *Acta Cryst.*, 1980, vol.A36, p.600.
18. Popa N.C. — *Acta Cryst.*, 1987, vol.A43, p.304.
19. Zachariasen W.H. — *Acta Cryst.*, 1967, vol.23, p.558.
20. Carpenter J.M. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1967, vol.47, p.179—180.
Holas A. — *Nucleonika*, 1968, vol.8, p.871.
21. David W.I.F., Harrison W.T.A., Johnson M.W. — Report RAL, RAL 86-068, Chilton, 1986.
22. Hiismaki P., Trunov V.A., Antson O. et al. — *Neutron Scattering in the Nineties*, Conf.Proc., IAEA, Vienna, 1985, p.453.
23. Hiismaki P., Пойру Н., Tiitta A. — *J. Appl. Cryst.*, 1988, vol.21, p.349.
24. Аксенов В.Л., Антсон О., Балагуров А.М. и др. — Сообщение ОИЯИ, РЗ-91-172, Дубна, 1991.
25. Hiismaki P. — *Neutron Inelastic Scattering*, Symp. Proc., IAEA, Vienna, 1972, p.803.
26. Rietveld H.M. — *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol.2, p.65.
27. Cheetham A.K., Taylor J.C. — *J. Sol. St. Chemistry*, 1977, vol.21, p.253.
28. Sakata M., Cooper M.J. — *J. Appl. Cryst.*, 1979, vol.12, p.554.
29. Izumi F., Asano H., Mutata H., Watanabe N. — *J. Appl. Cryst.*, 1987, vol.20, p.411.
30. Ikeda S., Carpenter J.M. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1985, vol.A239, p.536.
31. Zlokazov V.B. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1977, vol.143, p.151.
32. Ibberson R.M., David W.I.F. — VI School of Neutron Physics, Alushta, 1990. JINR, D13,14-91-154, Dubna, 1991, vol.II, p.74.
33. Jeffrey G.E. et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol.107, p.6227.
34. Cheetham A.K., David W.I.F., Eddy M.M. et al. — *Nature*, 1986, vol.320, p.46.
35. Балагуров А.М., Миронова Г.М., Любутин И.С. и др. — *Сверхпроводимость*, 1990, т.3, с.615.
36. Taylor J.C. — *Aust. J. Phys.*, 1985, vol.38, p.519.
37. Day P., Rosseinsky, Prassides K. et al. — *J. Phys. C*, 1987, vol.20, p.L429.
38. Antson O., Hiismaki, Пойру Н.О. et al. — *Sol. St. Comm.*, 1987, vol.64, p.757.
39. Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. — *Phys. Rev. B*, 1987, vol.36, p.3608.
40. Kwei G.H. et al. — *Phys. Rev. B.*, 1989, vol.39, p.7378.
41. Niimura N., Kubota T., Sato M. et al. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1980, vol.173, p.517.
42. Balagurov A.M., Gordeliy V.I., Ishmukhametov M.Z. et al. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1982, vol.193, p.617.
43. Balagurov A.M., Borca L., Dlouha M. et al. — *Acta Cryst.*, 1979, A35, p.131.
44. Anderson M.R., Jenkin G.T., White J.M. — *Acta Cryst.*, 1977, vol.B33, p.3933.
45. Beskrovnyj A.I., Dlouha M., Jirak Z. et al. — *Physica C*, 1990, vol.166, p.79.
46. Balagurov A.M., Prokert F., Savenko B.N. — *phys. stat. sol. (a)*, 1987, vol.103, p.131.
47. Savenko B.N., Sangaa D., Prokert F. — *Ferroelectrics*, 1990, vol.107, p.207.
48. Schoenborn B.P. — *Nature*, 1969, vol.224, p.143.
49. Bally D., Balagurov A.M., Chirtoc V. et al. — Report IFA, FN-48-1975, Bucharest, 1975.
50. Ramaseshan S. — *Curr. Sci.*, 1966, vol.35, p.87.
51. Singh A.K., Ramaseshan S. — *Acta Cryst.*, 1968, vol.B24, p.35.
52. Балагуров А.М., Новожилов В.Е., Останевич Ю.М., Шibaев В.Д. — Сообщение ОИЯИ, Р14-12840, Дубна, 1979.
53. Балагуров А.М., Барабаш И.П., Шibaев В.Д. — ПТЭ, 1977, т.2, с.79.
54. Balagurov A.M., Dutt I.D., Gheorghiu Z. et al. — *phys. stat. sol. (a)*, 1979, vol.51, p.367.

55. Parry G.S. — *Acta Cryst.*, 1962, vol.15, p.596.
56. Балагуров А.М., Датт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. — *ФТТ*, 1980, т.22, с.2735.
57. Shuvalov L.A., Balagurov A.M., Savenko V.N., Dutt I.D. — *Ferroelectrics*, 1980, vol.29, p.213.
58. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Датт И.Д. и др. — *Сообщение ОИЯИ*, 14-84-69, Дубна, 1984.
59. Balagurov A.M., Mroz V., Popa N.C., Savenko V.N. — *phys. stat. sol. (a)*, 1986, vol.96, p.25.
60. Балагуров А.М., Вахрушев С.Б., Небережнов А.А. и др. — *Сообщение ОИЯИ*, P14-90-423, Дубна, 1990.
61. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. — *Биофизика*, 1986, т.31, с.31.
62. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. — *Сообщение ОИЯИ*, P3-87-531, Дубна, 1987.
63. Василенко И.А., Тонконог Л.А., Балагуров А.М. и др. — *Биологические мембраны*, 1988, т.5, с.428.
64. Балагуров А.М., Горделий В.И., Клозе Г. — *Сообщение ОИЯИ*, P14-87-804, Дубна, 1987.
65. Niimura N., Muto M. — *Nucl. Instr. Meth.*, 1975, vol.126, p.87.
66. Георгиев Д., Нитц В.В., Яковлев А.А. — *Сообщение ОИЯИ*, P14-89-758, Дубна, 1989.
67. Pannetier J. — *Proc. of NATO-ASI Institute*. Eds. M.A.Carrondo, G.A.Jeffrey; D.Riedel Publ.Comp., 1988, p.313.
68. Наумов И.В., Глазков В.П., Иродова А.В. и др. — *Сообщение ИАЭ*, 4204/9, М., 1985.
69. Балагуров А.М., Миронова Г.М. — *Сверхпроводимость*, 1990, т.3, с.545.
70. Балагуров А.М., Миронова Г.М. — *VI Школа по нейтронной физике*, Алушта, 1990. *ОИЯИ*, D13,14-91-154, Дубна, 1991, т.П, с.16.
71. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. — *Биофизика*, 1986, т.31, с.1004.
72. Балагуров А.М., Миронова Г.М. — *Кристаллография*, 1991, т.36, с.314.
73. Балагуров А.М., Баркалов О.И., Колесников А.И. и др. — *Письма в ЖЭТФ*, 1991, т.53, с.30.
74. Klug D.D., Handa Y.P., Tse J.S., Whalley E.J. — *J. Chem. Phys.*, 1989, vol.90, p.2390.
75. Balagurov A.M., Mironova G.M., Simkin V.G. — *Progress in High-T_c Superconductivity*. Eds. V.L.Aksenov, N.N.Bogolubov, N.M.Plakida, World Scientific, Singapore, 1989, v.21, p.263.
76. Миронова Г.М. — *Сообщение ОИЯИ*, P13-88-326, Дубна, 1988.
77. *Proc. Conf. on Neutron Scattering in the Nineties*, IAEA, Vienna, 1985.
78. Balagurov A.M. — *Physica B*, 1991, vol.174, p.542.
79. Niimaki P. — *J. Appl. Cryst.*, 1989, vol.22, p.79.
80. Стависский Ю.Я. — *IV Школа по нейтронной физике*. *ОИЯИ*, D3,4-82-704, Дубна, 1982, с.342.
81. Jorgensen J.D., Cox D.E., Hewat A.W., Yelon W.B. — *Scientific Opportunities with Advanced Facilities for Neutron Scattering*. Shelter Island Workshop, 1984, p.45.