

中子散射技术及其应用

叶春堂[†] 刘蕴韬

(中国原子能科学研究院核物理研究所 北京 102413)

摘要 热中子的波长和凝聚态物质的原子/分子间距具有相同的量级,而其能量又和原子/分子的热运动能量相近.因此,利用热中子的弹性和非弹性散射效应,可以从微观层次上获取物质的结构和动力学知识.目前,中子散射技术在物理、化学、化工、生物和材料科学等研究领域的应用已经获得了许多用其他方法无法得到的知识.文章介绍了中子散射的基本原理和特点,并列举了中子散射技术在相关研究领域中的典型应用

关键词 中子散射技术,结构和磁结构,动力学性质

Neutron scattering and its applications

YE Chun-Tang[†] LIU Yun-Tao

(Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract The wavelengths of thermal neutrons are on the same order as the atom/molecule spacing in condensed matter, while their energy is comparable with that of atomic/molecular thermal motion. Detailed knowledge of the microscopic structure and dynamics of condensed matter can thus be obtained by means of the elastic and inelastic scattering effects of thermal neutrons. The applications of neutron scattering technology in the areas such as physics, chemistry, chemical industry, biology, and material science have already provided rich information that was not accessible via any other method. A brief introduction to the basic principle and characteristics of neutron scattering is given, and typical examples of its applications in various research areas are described.

Keywords neutron scattering technique, structure and magnetic structures, dynamic properties

1 引言

中子是在1932年发现的.中子发现后不久人们就相信,低能中子可以作为一种工具用来研究物质的微观结构.为什么有这样的设想呢?我们知道,微观粒子都具有波粒二象性.由德布罗意关系式我们可以写出中子的波长

$$\lambda = h / p = h / (2mE)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 h 为普朗克常数(6.626×10^{-34} Js), E 为中子的动能.中子的静止质量 $m = 1.675 \times 10^{-27}$ kg. 由此不难得出中子的波长 λ 和能量间的关系:

$$\lambda(\text{nm}) = 0.0286 / [E(\text{eV})]^{1/2}. \quad (2)$$

由(2)式可估算出能量在1—100meV左右的中子,其相应的波长大致在0.1—1 nm 区间.而对于一般

的物质,原子间的距离也正好在0.1—100 nm 左右;另一方面,原子、分子的热运动能量也恰好在1—100 meV 左右.我们知道,任何一种辐射,如果用来分析物质结构,它的波长必须和物质中的原子间距离有相同的量级.如果用来研究原子、分子的运动状态,它的能量必须和原子、分子的运动能量大体相当.低能中子的波长、能量都符合这个标准,所以它具备了研究物质结构和运动状态的理想条件.但是在反应堆出现以前,这种设想是不可能实现的.

1943年,美国为了执行Manhattan计划(第二次世界大战时期美国研制原子弹的计划,英国和加拿大也参与了该计划),建造了一批反应堆.战争结束后,

2006-02-10 收到初稿,2006-04-18 修回

[†] 通讯联系人. Email: ctye@iris.ciae.ac.cn

其中有些反应堆开始用于基础研究. 1946年, 美国 Oak Ridge 实验室的科学家 Wollan, Shull 等首先在 Clinton 反应堆上开展了中子衍射工作. 这个工作代表了中子散射的一个方面, 即用中子散射方法研究物质的静态结构. 1950年前后, 加拿大 Chalk River 实验室科学家 Brockhouse 开始用中子非弹性散射研究晶格动力学, 开创了中子散射技术的另一个方面, 即利用中子散射研究物质的微观动力学性质. 通常说的“中子散射技术”是这两方面工作的总称.

利用中子散射技术研究物质静态结构的目的是从微观层次上了解物质中的原子位置和排列方式以及分子构形等. 它的实验方法包括中子衍射及后来发展的中子小角散射和中子反射技术. 物质微观动力学性质研究的目的在于了解物质中原子、分子的运动方式和规律. 它的实验方法包括中子非弹性散射和准弹性散射技术.

随着反应堆中子注量的提高和散裂中子源的发展^[1]以及计算机和实验技术的进步, 中子散射技术也日臻完善, 作为一种研究工具, 它的应用已涉足于物理、化学、化工、生物、地矿和材料科学等研究领域. 它在结构研究方面不仅可以弥补 X 射线之不足, 而且迄今为止在磁结构、动力学特性研究方面, 它的作用是其他方法不能代替的.

为了表彰 Shull 和 Brockhouse 在开拓中子散射技术方面做出的杰出贡献, 瑞典皇家科学院决定授予他们 1994 年的诺贝尔物理学奖.

2 中子散射的原理和特点

2.1 物质结构研究

2.1.1 中子衍射

中子衍射的原理和 X 射线衍射相同. 我们知道, 大多数固体都是晶体. 晶体中有序排列的原子对中子波而言相当一个三维光栅, 中子波通过它会产生衍射现象, 散射波会在某些特定的散射角形成干涉加强, 即形成衍射峰. 峰的位置和强度与晶体中的原子位置、排列方式以及各个位置上原子的种类有关. 对于磁性物质, 衍射峰的位置还和原子的磁矩大小、取向和排列方式有关.

液体和非晶态物质的结构没有长程有序, 它们的散射曲线不会出现明显的衍射峰. 但由于结构中存在短程有序, 所以还会在散射曲线中出现少数表征短程有序的矮而宽的小峰, 它们仍然可以从统计的意义上为我们提供液体和非晶物质最近邻配位原

子的信息.

综上所述, 我们可以利用中子衍射研究物质的结构和磁结构.

2.1.2 中子小角散射

中子小角散射是在冷中子源出现以后发展起来的实验技术. 在有些情况下, 物质中会存在某些大于原子间距离的、尺寸大约在 1—100 nm 左右的结构单元, 例如生物大分子、聚合物分子、有机分子团、材料中的缺陷、空穴、位错、沉淀相以及磁的不均匀性等. 它们的存在造成物质中散射长度密度的涨落, 形成一些散射长度密度的不均匀体, 会在零度散射角附近形成特定的散射曲线. 这就是小角散射现象. 分析小角散射曲线, 可以获得这些大尺寸结构单元的尺寸、尺寸分布、构形、回旋半径、表面积、体积、分子量等信息.

2.1.3 中子反射技术

中子波和光波一样, 在穿过不同折射率的两种介质时, 一部分中子将透过界面继续传播, 另一部分将在界面发生镜反射.

中子由空气进入大多数物质表面时将会发生全反射, 不同波长的中子在不同介质中的全反射临界角通常小于 1° . 当入射中子的掠入射角 (入射中子束与物质表面间的夹角) 大于全反射临界角后, 反射率随掠入射角增大而迅速下降. 反射率的变化与介质对中子的折射率有关, 而折射率又与介质的散射长度密度有关. 因此, 它可以提供介质沿表面垂直方向的化学成分及密度变化以及介质表面粗糙度等信息.

中子衍射、中子小角散射和中子反射技术都利用了波的干涉原理, 它们都属于弹性散射, 散射前、后中子能量不发生变化. 因此, 实验上无需分析散射 (或反射) 中子能量, 只需要测量散射 (或反射) 中子强度随散射矢量的变化.

2.2 物质微观动力学性质研究

研究物质微观动力学性质的目的在于获取物质中原子、分子的运动规律. 研究内容包括晶格振动、磁矩扰动、分子的振动、转动、扭曲等现象. 研究这些现象需要采用中子非弹性散射实验. 非弹性散射是指散射前、后中子能量有变化的散射过程. 对非弹性散射, 中子和原子、分子一次碰撞中能量的变化就是原子、分子从中子吸收或交付给中子的能量. 所以只要分析散射中子的能谱, 就能获知原子、分子的能谱.

处于扩散运动中的原子、分子在对中子散射时,

由于多普勒效应,弹性散射中子的能量会产生微小的变化,形成准弹性散射.因此,准弹性散射可以用来研究原子、分子的扩散运动.

测量准弹性散射要求谱仪有较高的分辨率,通常要用背散射谱仪、自旋回声(spin echo)谱仪或高分辨飞行时间谱仪.

2.3 中子散射的特点

中子散射技术中的许多实验方法,如中子衍射、中子小角散射、中子反射技术等都是在相应的 X 射线实验方法的基础上发展起来的.

为什么有了 X 射线分析方法还需要发展中子散射技术呢?原因在于,中子散射有自己的特点,这些特点恰好弥补了 X 射线分析固有的缺点,从而使它和 X 射线分析形成互补的关系.这些特点可以归纳为(1) X 射线对原子序数低的轻元素不灵敏,但中子对轻、重元素的灵敏度没有明显的差别(2) X 射线不能分辨原子序数相近的元素,而中子通常可以分辨;(3)中子可以区分同位素(4)中子具有磁矩,因而可以研究磁性物质的磁结构和自旋动力学.常规 X 射线分析不能提供磁的信息.近年来虽然已经可以用同步辐射来研究物质的磁结构,但中子作为微观磁结构的研究工具仍然是其他方法无法代替的(5)中子对物质有较强的穿透能力(6) X 射线只能研究物质的静态结构,不能研究动力学问题,这是因为波长在 0.1—1 nm 左右的 X 射线,其能量比原子、分子的运动能量高几十万倍,所以不可能用它来研究物质的微观动力学特性.

3 中子散射的应用

3.1 晶体结构研究

3.1.1 测定氢原子位置

早在 20 世纪 30 年代人们就用 X 射线研究过冰的晶体结构,但只肯定了冰的晶体为六角结构,氧原子占据四面体的中心及三个顶角位置,而没有看清氢在哪里.于是只能给出四种可能的结构模型,对氢的位置作了四种可能的猜测.

1949 年, Wollan 等^[2]利用粉末中子衍射测量了重冰的晶体结构.实验表明,在 X 射线给出的四种模型中,中子衍射结果支持著名化学家 Pauling 提出的半氢(half hydrogen)模型.按照这个模型,氢原子位置并不固定,一半时间靠近一个氧原子,另一半

时间靠近另一个氧原子.1953 年, Peterson 等^[3]利用单晶中子衍射对重冰的晶体结构再次进行测量,证实了 Wollan 等的结论是正确的.

从 20 世纪 40 年代到今天,由于实验设备和数据处理方法的改进,中子衍射已发展成一种成熟的技术,即使对像 $\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}$ 这样的复杂的分子,中子衍射也能分辨出位于 6 个 Ru 原子组成的笼状结构中心的单个氢原子.对氢原子的位置能准确定位到 $2 \times 10^{-4}—3 \times 10^{-4}$ nm 左右^[4].因此,它可以研究一些特殊的位移相变,例如, KH_2PO_4 在温度改变时由氢原子向氧原子方向的微小位移而引发的铁电-非铁电相变.

含氢物质的结构涉及有机化学和生物分子学的大量研究.中子衍射对芳烃、脂族烃化合物、碳水化合物(糖类)及氨基酸等物质的系统研究推动了氢键理论的发展,深化了我们对氢键本质及其相关现象的理解.在材料科学方面,对一些有重要应用前景的材料,如金属氢化物的研究,中子衍射也做出了许多贡献.

3.1.2 在重元素中分辨轻元素

中子衍射还可以在轻、重元素共同组成的化合物(如 UO_2 , UF_6 , PbO 等)中准确地测定其中的轻原子的占位和含量.

1987 年,高 T_c 超导材料 YBCO 问世之初, Bell 实验室^[5]率先用 X 射线衍射测出了它的晶体结构,并给出其分子式为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$.不久, Laue Langevin 研究所^[6]发表了他们的中子衍射测量结果,认为 YBCO 的分子式应该是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$.实际上这两个模型都不能算错,只不过 X 射线没有准确给出氧的含量,从而导致它和中子衍射结果的分歧.在中子衍射的结构模型中,不存在 X 射线结果中的 CuO_6 八面体,而只有二维 CuO 面和一维 CuO 链.不久又发现了一些具有二维铜氧面结构的其他高 T_c 超导材料.它们的晶体结构无一不是由中子衍射测定的.

3.1.3 区分近邻元素

中子衍射和 X 射线互补的另一个方面是研究近邻元素合金的有序度.曾经用中子衍射研究过 Fe-Co, Fe-Cr, Ni-Mn, Ni-Cr 等合金的结构,测定了它们的有序度.

3.1.4 极端环境条件下的物质结构研究

利用中子对物质的高穿透本领,我们可以把样品放在能够改变温度、压力、外场强度的容器中或环境下进行中子散射研究.将压力、温度等推延到极端情况,更可以探索极端条件下的许多现象.

人们很早就知道,海洋深处甲烷水合物的储量非常丰富,大约是地球上其他化石燃料总和的一倍.水合甲烷的结构很奇特,它由一些水分子形成笼状结构,笼的中心有若干个甲烷分子,这种结构是在海洋深处高压、低温条件下形成的.一旦脱离这种环境,其结构便被破坏,从其中逸出的气体不但得不到利用,还会形成大量 CO_2 ,破坏环境.因此,为了开发利用海洋深处的水合甲烷,必须先在一定外部条件下研究其结构和晶格动力学行为.目前国外科学家已着手用中子散射研究在不同压力、温度条件下水合甲烷的结构和动力学性质.

3.2 晶格动力学及其相关现象

3.2.1 声子色散关系

物质中的原子在室温下总在不停地振动,每个原子的振动都与其他原子有关联,振动在晶格中形成格波.格波的元激发称为声子.声子的频率 ω 和波矢 q 之间的关系 $\omega = \omega(q)$ 称为声子色散关系,它集中反映了晶格的动力学特征.

中子在晶体中的非弹性散射可以看成是中子与声子交换能量和动量的过程.所以只要同时测量中子在散射中能量和动量的改变,就能得到声子色散曲线.实验上获得一套色散曲线后,便可以根据原子间相互作用的物理模型,设定一套可以调整的力常数进行动力学矩阵计算,获得原子间相互作用的力常数,进而解释与此相关的物理现象.例如,Warren 等^[7]将三轴谱仪测出的金刚石的色散曲线与用共价键力模型计算的结果进行拟合,两者符合很好.模型用了6个参数,原子间作用力虽然延伸到第五近邻,但却不包含第三和第四近邻相互作用,说明金刚石原子的共价键的相互作用随原子间距离的变化不是一个简单的关系.这个例子很好地说明了中子非弹性散射技术在晶格动力学研究中的作用.

3.2.2 软模相变

原子间作用力的变化将引起物质的结构发生变化,这种变化也一定会在声子色散关系上得到反映.例如,如果由于某种原因使晶格振动失去弹性恢复力,晶格将发生形变.在极端情况下,离子将离开平衡位置而一去不复返,位移形变将形成永久的畸变,此时晶体从一种结构转变为另一种结构,这就是所谓的软模相变.以往认为互不相关的一些相变,如铁电体 SrTiO_3 的相变、金属材料的马氏体相变等,都可以在软模的概念下得到统一理解.而在声子色散曲线上,软模常表现为软声子的出现.图1是利用中

子散射观察到的 K_2SeO_4 的声学支 (Σ_3) 声子和光学支 (Σ_2) 声子随温度变化的曲线^[8].曲线预示了130K左右晶体的结构会有所变化.确实, K_2SeO_4 在745K时由六角相变为正交相,而在130K时又经历一次相变,转变为一个无公度相.

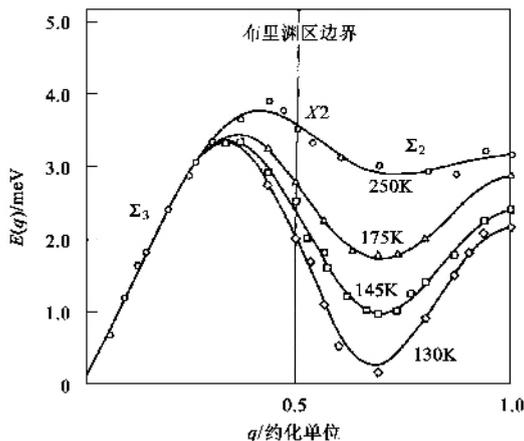


图1 K_2SeO_4 在不同温度下的声子色散曲线

软模相变只是与晶格动力学相关的许多现象之一.其他如电子-声子相互作用,声子-缺陷相互作用等,以及凝聚态物质中的其他一些元激发,都可以通过中子非弹性散射实验进行研究.

3.3 中子谱学

利用中子非弹性散射可以测量分子谱.它是红外谱学和拉曼谱学的补充手段,它所研究的分子谱范围大约在 $0.001\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 之间 ($1\text{meV} \approx 8\text{cm}^{-1}$).这个范围覆盖了从溶液中胶束(micelle)的扩散到聚合物CH链伸张运动的能区.

中子对氢的灵敏度远大于其他元素,所以中子谱学主要用于研究含氢物质中与氢原子运动相关的能谱.实验上一般用飞行时间方法测出散射中子谱,再从其中减去入射中子能量就得到了所要的分子谱.

图2是用中子测出的有机晶体对偶氮苯甲醚(para-azoxy anisole, PAA)的分子谱^[9].实验利用氘化方法分别测量了PAA衍生物 $\text{PAA}-\phi\text{D}_4$ 和 $\text{PAA}-\text{CD}_3$ 的分子谱. $\text{PAA}-\phi\text{D}_4$ 中含有两个未经氘化的甲基团,其分子谱主要反映了它们的运动,而 $\text{PAA}-\text{CD}_3$ 的谱反映的是苯分子团的运动. $\text{PAA}-\phi\text{D}_4$ 谱在31 meV附近有一个很强的非弹性散射峰,且弹性峰底部出现了明显的准弹性散射加宽.这两个特征在 $\text{PAA}-\text{CD}_3$ 的谱中都消失了.因此我们立刻可以判定:甲基团的运动既有周期性高频运动

(31 meV 峰),又有扩散运动(准弹性加宽),而苯分子团未参与上述两类运动。

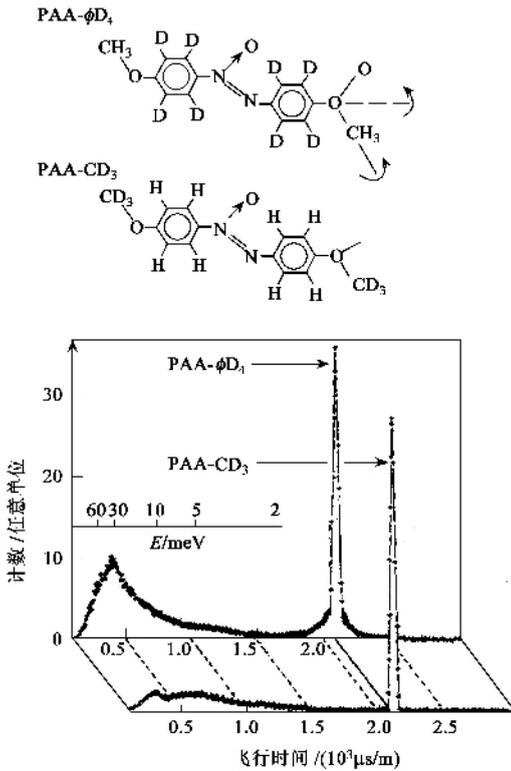


图2 PAA 的分子谱

在光学分子谱的研究中,谱峰的指认有时候比较困难,但由这个例子可看出,在中子非弹性散射谱的测量中,利用同位素代换可以使谱的指认简单明确。另外,由于中子谱不受光学选择定则约束,所以它能提供谱峰的频率和强度两个信息(红外、拉曼谱的强度没有利用价值,只有峰的频率能提供有用信息),从而就可以用理论模型计算结果和实验结果进行比较,得出更多信息。比如,在上例中,理论计算结果表明,准弹性峰加宽来自甲基分子团绕 CH_3O 轴的转动。

3.4 磁性物质的中子散射

3.4.1 磁结构研究

我们已经说过,中子的磁散射可以向我们提供磁结构的知识。

早在 1936 年, Néel 就提出了反铁磁性的假说,但是当时的磁学实验仍旧停留在宏观层次,他的假说无法用实验验证。1949 年, Shull 等^[10] 分别在 293K 和 80K 两种温度下用中子衍射测量 MnO 的晶体结构,发现 80K 的中子衍射曲线上多了一些 293K

时没有的衍射峰。X 射线衍射在这两种温度下测量的结果没有显示任何差别。MnO 晶体为 NaCl 型面心结构。如果认为 Mn 的磁矩在 80K 时出现了有序排列,相邻两个 [111] 面的 Mn 原子磁矩相互平行但方向相反,则实验结果便不理解了。这种磁有序正是 Néel 提出的反铁磁性。磁化率测量表明, MnO 的 Néel 温度为 120K,因此在 293K 时反铁磁有序不复存在,磁衍射峰也随之消失。

1948 年, Néel 为了解释 Fe_3O_4 的饱和磁化强度的实验结果,又提出了亚铁磁性假说。Néel 假定相邻位置的铁离子是反铁磁耦合,但平行的磁矩大于反平行的磁矩,因而整体结构上仍显示铁磁性,这种磁有序称为亚铁磁结构。1951 年, Shull 等^[11] 得到的 Fe_3O_4 室温中子衍射结果证实了 Néel 的假说。

在证实铁磁、亚铁磁结构以后,人们用中子散射又发现了螺旋磁结构和多种无公度磁结构,特别是后来又在稀土金属中发现了多种复杂的调制磁结构。

1983 年,日本和美国研制出磁能积高达 360 J/m^3 的优质永磁合金 Nd-Fe-B,在这种新材料的化学分子式 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 还不知道的情况下,人们就用中子衍射定出了它的结构和磁结构,阐明了它的作用机理。

中子散射技术把我们对磁现象的观察由宏观层面推到了微观层面,它对近代磁学理论的发展和磁性材料的研发都起到了很重要的作用。

3.4.2 第二类超导材料的磁通晶格研究

第二类超导材料的磁通晶格间距大约在 100nm 左右,所以利用长波中子小角衍射可以直接观察磁通晶格。图 3 是在 50 mT 场强(沿 c 轴方向)和 1.5 K 温度条件下用中子小角衍射观察到的 $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ 单晶的磁通晶格衍射图案^[12]。

3.4.3 磁形状因子测定

磁散射是由核外未配对电子与中子的相互作用产生的。由于电子云在空间的分布有一定的尺寸,磁散射不再是各向同性的,散射中子强度随散射角的增大迅速下降。描写这种各向异性的因子叫做磁形状因子,它的傅里叶变换就是原子外层未配对电子密度的空间分布。因此,精确测定磁散射中子的强度分布,原则上可获得未配对电子波函数的知识。这对能带结构的计算是很重要的。从 1959 年到现在,已经用中子散射方法对一大批分子晶体、顺磁金属及 3d, 4d, 5f 磁性物质的磁形状因子进行了研究,获得了许多其他方法得不到的知识。

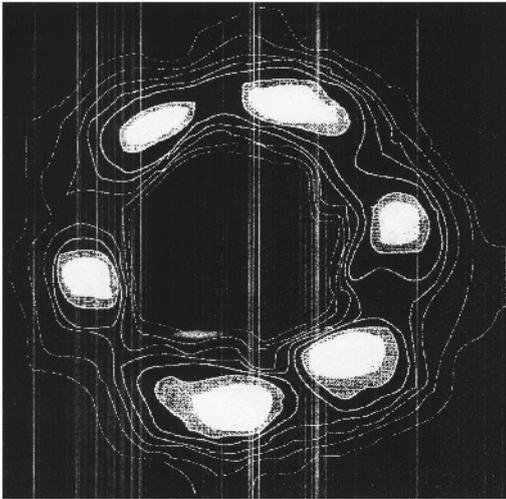


图3 Ba₂Sr₂CaCu₃O₈ 的磁通晶格衍射图

3.4.4 自旋波色散研究

原子磁矩的有序排列是由磁的交换力作用产生的。在室温下,一个磁矩的扰动会牵动邻近磁矩方向的扰动,由此在有序的自旋排列中形成一种波动,称为自旋波。它的元激发称为磁振子。自旋波对中子的非弹性散射可以认为是中子激发和吸收磁振子的过程。所以,类似声子的情况,我们也可以用中子非弹性散射来观察自旋波的色散关系,而一旦测出了自旋波色散曲线,就能由理论模型计算出原子之间的磁相互作用力场。

中子非弹性磁散射是研究临界温度附近磁涨落现象的重要工具。其原因在于有些低维磁结构体系和统计力学所研究的一些简单相互作用模型(如 Ising 模型,XY 模型等)相近,因而可以用低维磁体的中子非弹性散射实验对统计理论进行检验。比如,Rb₂COF₄ 是一种层状晶体,层间 Co 离子的磁相互作用非常弱。同层 Co 离子之间只有最近邻的 Co 离子的相互作用较大,而且在沿垂直于层面的 c 轴方向排列的自旋之间磁相互作用最大。所以这是一个理想的最近邻二维 Ising 晶体。中子衍射对这类系统的检验,与二维 Ising 模型的理论预言符合得很好。

3.4.5 磁多层膜的研究

近年来发现的巨磁电阻(giant magnetoresistance)、庞磁电阻(colossal magnetoresistance)等现象的研究,涉及晶格的 Jahn-Teller 畸变、沿多层膜层及界面方向的结构和磁结构、反铁磁有序、电荷轨道有序等一系列问题,研究这些问题的最有效的工具就是中子散射,特别是中子衍射和极化中子反射技术。

3.5 非晶材料和液体的中子衍射研究

利用中子衍射不仅可以研究晶体结构,而且可以研究非晶材料和液体结构。在非晶材料和液体中,原子的排列没有长程有序,只有短程有序。所以,其散射曲线上不会出现明显的 Bragg 峰,只有反映短程有序的少数几个矮而宽的小峰。这种曲线称为径向分布函数。从径向分布函数可以得到最近邻原子配位数和原子间的距离。例如^[13]对非晶材料 TbFe₂ 的测量表明,最近邻的 Fe-Fe 的原子数为 6.0,原子间距离为 0.252nm,最近邻 Tb-Tb 原子数为 9.2,原子间距离为 0.349nm,最近邻 Tb-Fe 原子数为 7.6,原子间距离为 0.306nm。

3.6 生物分子研究

生物分子结构的测定需要靠 X 射线和中子共同完成。生物分子中含有大量碳、氢、氧、氮原子,蛋白质中的氢原子数目占原子总数的三分之一到二分之一,它们能形成蛋白质分子特有的三维结构,质子还参与许多催化机制。中子不仅对氢灵敏,而且还能较好地分辨氮原子和碳原子。中子对生物活体样品的破坏性小,一个样品至少可以使用半年以上而不损坏,可以用一个样品收集全套数据。这些都是用中子研究生物分子的优点。

在生物分子研究中,中子对氢的识别能力得力于氢和氘的散射长度的差别。由于这个差别,在溶液样品中加入一定比例的重水,就可以使溶液的散射长度密度与样品中的某个组分相等,从而可以突出其他组分对散射的贡献。这种方法称为氘反差法。对非溶液样品可以通过所谓选择性氘化的方法,将样品中某些氢原子用氘置换,从而把复杂的结构分解为相对简单的一些亚单元。

生物分子样品可分为三大类:(1)晶体,如蛋白质及蛋白质化合物;(2)定向材料,如肌肉、生物膜、纤维等;(3)溶液。三类样品的结构分析涉及低角度中子衍射、中子反射和中子小角散射等方法。由于生物分子较大(分子量可达 10⁵—10⁶),实验通常要用 1—2nm 波长的冷中子。

单晶测量分为高分辨率与低分辨率两类:前一类用于已经由 X 射线在原子层次上测定了结构的对象,如蛋白质、血红蛋白、溶酶体等。中子的作用是定出质子及束缚水的位置。低分辨一般用于区分像病毒、核糖体、核小体等较大的复合体中的不同组分。例如 Chavin 等^[14]采用改变晶体溶剂中 H₂O/

D_2O 比的方法,对蕃茄丛矮病毒(TBSV)进行的低分辨率中子散射研究,发现X射线衍射对TBSV所作的测量未能看见其中的RNA和15%的蛋白质.这说明TBSV中的RNA和15%的蛋白质的是无序的.

生物膜和膜组分的研究在定向生物材料中占有很大比例.生物膜的主要成分为蛋白质和类脂.类脂是一种双亲分子,在水溶液中,外层铺展为双层结构,疏水的极性头位于双层结构的表面.双层分子的构形和链段运动与膜的生理功能有密切关系.中子衍射研究的目的在于配合X射线衍射和电镜观察,确定与膜的特性相关的分子构形和排列.

其他用中子散射研究得较多的定向材料还有胶原体、骨骼等.

溶液中的生物分子与生物活体中的生物分子状态最接近.利用中子小角散射可以测出生物分子的形状和尺寸.中子散射利用 H_2O/D_2O 反差法已经取得了不少病毒和核糖体结构的知识.美国Yale大学和Laue Langevin研究所的科学家利用中子散射分别对30S亚基和50S亚基多对蛋白质之间的距离进行了测定,初步建立了一个三维模型.

生物分子的功能不仅和分子结构有关,还和它的运动状态相关.生物分子运动的时间跨度大约在 $10^{-15}s$ 到s的量级.这正是中子准弹性散射和非弹性散射覆盖的区间.但目前这方面工作才刚刚开始.只对肌红蛋白和细菌视紫红质的运动开展了一些研究.

3.7 聚合物研究

和生物大分子的情况一样,中子散射技术非常适合于研究聚合物材料,因为聚合物往往是由含氢的长链分子构成,氘化技术在这里同样适用.用中子散射研究聚合物的目的主要是了解分子链的构形和动力学性质,从而进一步探索分子间的作用力.

中子小角散射方法是研究聚合物分子尺寸和构形的有力工具.20世纪70年代,Flory利用中子小角散射技术,测定了高分子链在非晶态状态的形态与尺寸,证明了非晶态聚合物分子长链具有无规线团的形态.在De Gennes随机相近似理论框架下,利用中子小角散射的实验可以研究共混聚合物的热力学.特别是可以测量链段间的Flory-Huggins相互作用参数.

利用特殊氘化的样品,可以研究分子间相互作用对构形的影响.将链的某些部位氘化,可研究尾到尾的分布和晶态样品中的折叠程度等.中子小角散

射可以研究在剪切作用下聚合物的流变学.近十多年,来中子小角散射已广泛用于共混聚合物组分相容性的研究.工业界希望通过这种研究能够找出相容性的规律,用来指导共混聚合物的开发和生产.在动力学性质研究方面,利用中子非弹性散射研究聚合物分子的低频运动可以获得其他方法难于得到的结果;中子准弹性散射可以研究聚合物链段的扩散运动.

近年来发展起来的中子反射技术在各种薄膜,其中包括LB膜、聚合物分子膜的研究中也有很广泛的应用.它可以研究膜的厚度、不同厚度层的膜密度和沿膜面垂直方向的密度变化以及双层或多层聚合物的界面及界面间的相互作用等,获得了许多其他方法难以获得的结果.

3.8 工业应用

3.8.1 残余应力测量

材料和工程部件在焊接、加工过程中往往会形成残余应力.在材料和工程部件的使用上,残余应力是必须考虑的安全因素之一.

工业上沿用的残余应力测量方法一般是破坏性的,而中子衍射测量残余应力则是一种非破坏性的方法.近年来它已逐渐被工业界采用,世界上许多中子散射实验中心都建立了专用的测量应力的高分辨中子衍射谱仪.

当材料中存在残余应力时,它的晶格会产生畸变,晶面间距 d 会有微小的改变,从而引起衍射峰的微小位移.精确测定这一位移,便能求出所测点的残余应力.

3.8.2 织构测量

织构是指材料中的微晶取向不是完全随机的,而是在一定范围内有一定的择优取向.利用中子衍射测量织构可采用极图、反极图和三维取向分布函数三种表示方法.这些方法都是从X射线衍射测量方法移植过来的.但中子测量给出的是大块材料的平均效果,更能接近材料的实际情况,而X射线测量的只是接近材料表面层的织构.

3.8.3 工业部件中沉淀颗粒及缺陷的检查

中子小角散射可以用来检验材料中超过原子距离若干倍的大尺寸不均匀性和缺陷.这种检验也适用于磁性材料中磁的不均匀性.国外用 β' -NiAl进行的实验说明,电子显微镜通常是在缺陷聚集成团时才观察出来,而小角散射却能在更早期就预告出材料中的缺陷情况.意大利Fiat公司利用中子小角

散射成功地描绘了飞机发动机涡轮叶片中沉淀颗粒的平均尺寸与使用时间、工作环境温度的关系. 从而为贵重、精密机械部件的生产、监控和使用寿命预测等开辟了一个常规、有效的方法.

3.8.4 水泥固化状态监测

利用中子准弹性散射可以监测水泥的固化过程. 固化前水泥中的自由水分子的扩散会造成弹性散射峰的加宽, 而处于束缚状态的水分子不造成弹性散射峰宽化. 因此, 在水泥固化的不同阶段, 中子散射的准弹性散射峰形状是不相同的.

4 结束语

中子散射的应用面很广, 涉及的专业知识很多, 本文只介绍了其中少数典型应用事例. 不同专业的读者如果希望在某些方面进行更深入的了解, 可参阅文献 [15], 最新的进展可参阅法国 Laue - Langevin 研究所和英国 Rutherford Appleton Laboratory ISIS 装置近几年的年度报告^[16].

参 考 文 献

[1] 王芳卫, 严启伟, 梁天骄等. 物理, 2005, 34(10):731
 [Wang F W, Yan Q W, Liang T J *et al.* Wuli (Physics), 2005, 34(10):731(in Chinese)]

[2] Wollan E O, Davidson W L, Shull C G. Phys. Rev., 1949, 75 :1348
 [3] Peterson S W, Levy H A. Phys. Rev., 1953 92 :1082
 [4] Bacon G E. Neutron Diffraction. In :The Neutron and Its Applications, Institute of Physics Conference Series. No. 64, Bristol and London, 1982. 187
 [5] Siegrist T, Sunshines, Murphy D W *et al.* phys. Rev., 1987, B35 :7137
 [6] Capponi J J, Chaillout C, Hewat A W *et al.* Europhysics Letter, 1987, 3 :1301
 [7] Warren J L, Wenzel R G, Yarnell J L. Proc. Int. Neutron Scattering. Vienna :IAEA, 1965. 361
 [8] Iizumi M, Axe J D, Shirane G. phys. Rev. B, 1997, 15 :4392
 [9] Hervet H, Dianoux A J, Lechner R E *et al.* J. Phys. (Paris), 1976, 37 :587
 [10] Shull G, Smart J S, phys. Rev., 1949, 76 :1256
 [11] Shull G, Strauser W A, Wollan E O. Phys, Rev., 1951, 83 :333
 [12] Paul D, Forgan T, Cubbit B *et al.* Neutron News, 1996, 7 (3):18
 [13] D'Antonio P *et al.* J. Appl. Cryst., 1982, 15 :452
 [14] Charvrm C *et al.* J, Mol. Biol., 1978, 124 :641
 [15] Skoeld K, Pnce D L. Methods of Experimental physics(vol. 23, Part A, Part B, Part C, Neutron Scattering). New York : Academic Press, 1988
 [16] www. ill. fr
 www. isis. rl. ac. uk

世界图书出版公司北京公司影印物理类新书推荐

编号	英文书名	作者	定价
wb7247	The Feynman Lectures on Physics Vol. 1	Feynman	95
wb7248	The Feynman Lectures on Physics Vol. 2	Feynman	98
wb7249	The Feynman Lectures on Physics Vol. 3	Feynman	78
wb7257	Solid - State Laser Engineering 5th ed.	W. Koehchner	98
wb7258	Monte Carlo Strategies in Scientific Computing	J. S. Liu	48
wb7259	Fundamentals of Semiconductors 3rd ed.	P. Y. Yu	89
wb7263	Quantum Mechanics :A Introduction 4th ed.	W. Greiner	108
wb7266	Classical Electrodynamics	W. Greiner	89
wb7270	Nonlinear Waves, Solitons and Chaos 2nd ed.	Infeld	68
wb7271	Chaos in Dynamical Systems 2nd ed.	Ott	99
wb7272	Bose - Einstein Condensation in Dilute Gases	Pethick	68
wb7273	Electrodynamics of Solids	Dressel	78
wb7274	Liquid Crystals 2nd ed.	Chandrasekhar	69
wb7275	Newton to Einstein :The Trail of Light	Baierlein	59
wb7289	Introduction to Electrodynamics 3rd ed.	D. J. Griffiths	39
wb7314	Modern Quantum Mechanics	J. J. Sakurai	36

查询以上图书或世图其它影印图书的详细信息, 请登陆网站 www.wpcbj.com.cn 邮购方式见网站首页下方的“读者服务”中的“购书指南”. 联系方式如下:

电话 010 - 64038347 (兼传真) 010 - 64015659 电子信箱 kjsk@vip.sina.com
 通讯地址 北京朝内大街 137 号世图北京公司科技部 邮编 100010