

P14-2011-18

А. В. Белушкин¹, Д. П. Козленко¹, А. В. Рогачев^{1,2}

**СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД:
СОПЕРНИЧЕСТВО ИЛИ СОТРУДНИЧЕСТВО?**

Направлено в журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования»

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобел-
цына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
Москва

Белушкин А. В., Козленко Д. П., Рогачев А. В.

P14-2011-18

Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред: соперничество или сотрудничество?

В работе проведен сравнительный анализ современных возможностей методов рассеяния синхротронного излучения и нейтронов для исследования коллективных возбуждений, атомной и магнитной структуры конденсированных сред. Анализируются возможности методов неупругого рассеяния, дифракции, малоуглового рассеяния синхротронного излучения и нейтронов, а также упругого и неупругого резонансного рассеяния и поглощения синхротронного излучения. Рассматриваются границы применимости и взаимодополняемости данных методов рассеяния синхротронного излучения и нейтронов в указанных областях исследований.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2011

Belushkin A. V., Kozlenko D. P., Rogachev A. V.

P14-2011-18

Synchrotron and Neutron Scattering Methods for Studies of Properties of Condensed Matter: Complementarity or Competition?

A comparative analysis of modern possibilities of synchrotron radiation and neutron scattering methods for studies of collective excitations, atomic and magnetic structure of condensed matter is presented. The opportunities for research using techniques based on inelastic scattering, diffraction and small-angle scattering of synchrotron radiation and neutrons, as well as synchrotron radiation resonance elastic and inelastic scattering and absorption, are considered. The application limits and complementarity of the considered synchrotron radiation and neutron scattering methods are discussed.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие источников синхротронного излучения (СИ) в мире привело к развитию разнообразных методик исследования свойств конденсированных сред на их основе. Проведение многих экспериментальных исследований, еще недавно являвшихся прерогативой методов рассеяния нейтронов и казавшихся невозможными для реализации с использованием рентгеновских фотонов, сегодня стало обычным явлением на источниках СИ.

Исключительно высокая яркость и направленность излучения, широкие возможности его коллимации и поляризации — вот неполный перечень главных преимуществ современных источников СИ. Следует отметить, что потенциал развития источников СИ реализован далеко не полностью и в ближайшем будущем следует ожидать дальнейшего прогресса в развитии экспериментальных методов.

Главным, и судя по всему, непреодолимым недостатком нейтронных источников является низкая яркость, на много порядков меньшая по сравнению с источниками СИ. Тем не менее уникальные особенности нейтронов — отсутствие электрического заряда, возможность использования изотопного замещения и наличие магнитного момента определяют круг задач, которые в настоящее время могут быть наиболее успешно решены за счет применения методов рассеяния нейтронов. Таким образом, возникает естественный вопрос: существуют ли принципиальные ограничения для использования методов рассеяния СИ в тех областях исследований, где традиционно применялись методы рассеяния нейтронов, и каковы дальнейшие перспективы развития: взаимодополняемость или постепенное вытеснение методов рассеяния нейтронов развивающимися методами рассеяния СИ?

Имеется достаточно обширная библиография по применению СИ в традиционных для нейтронного рассеяния областях, см., например, [1–4]. По очевидным причинам авторы этих публикаций акцентируют внимание на преимуществах новых методов рассеяния СИ, оставляя за рамками их ограничения. В работе авторами сделана попытка анализа принципиальных ограничений методов СИ в тех областях, где методы рассеяния нейтронов эффективно применяются и будут востребованы в будущем, а также областей, где нейтронные и синхротронные методы существенно дополняют друг друга.

1. ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТЬ МЕТОДОВ РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

1.1. Исследования атомной структуры кристаллических материалов.

Упругое когерентное рассеяние (дифракция) рентгеновских лучей является классическим методом структурного анализа конденсированных сред. В настоящее время определение симметрии и параметров атомной структуры практически любого вновь синтезируемого материала начинается с применения данного метода, и эта задача успешно решается при наличии образцов в виде монокристаллов.

Принципиальная схема эксперимента по дифракции одинакова для рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов (рис. 1, схема показана для геометрии со сканированием по углу рассеяния).

Излучение от источника монохроматизируется с помощью отражения от монокристаллического монохроматора и затем рассеивается образцом. Интенсивность рассеянного излучения регистрируется детектором в зависимости от угла рассеяния 2θ . Для кристаллической структуры дифракционные максимумы интенсивности наблюдаются при выполнении закона Вульфа–Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda,$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние для семейства кристаллографических плоскостей с индексами Миллера (hkl).

Интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна квадрату структурного фактора:

$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2,$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp \{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \exp(-W_j).$$

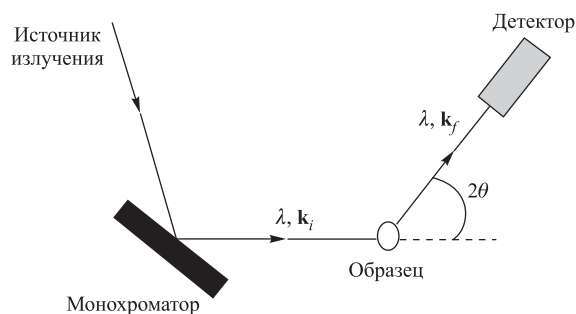


Рис. 1. Принципиальная схема дифракционного эксперимента

Здесь сумма берется по всем атомам элементарной ячейки, f_j , (x_j, y_j, z_j) и W_j — амплитуда когерентного рассеяния, координаты и тепловой фактор (в изотропном приближении) для j -го атома [5]. Амплитуда когерентного рассеяния излучения определяется природой его взаимодействия с веществом — рассеянием на электронных оболочках в случае рентгеновского (синхротронного) излучения и атомных ядрах в случае нейтронов в силу их электрической нейтральности. В результате для рентгеновского (синхротронного) излучения амплитуда рассеяния пропорциональна порядковому номеру элемента Z и атомному формфактору, что обуславливает ее сильную зависимость от абсолютной величины вектора рассеяния $q \sim \sin \theta / \lambda$ и одинаковое значение для различных изотопов элемента. В случае нейтронов амплитуда когерентного рассеяния является величиной постоянной, не зависящей от θ и λ , не демонстрирующей прямой связи с порядковым номером элемента и принимающей разные значения для различных изотопов одного элемента.

Создание современных источников СИ повлекло за собой существенное расширение возможностей дифракции СИ для структурных исследований материалов как в виде монокристаллов, так и поликристаллов. Важными конкурентными преимуществами этого метода являются высокая светосила и возможность достижения очень высокого разрешения по межплоскостным расстояниям, $\Delta d/d \sim 10^{-4}$.

Высокая светосила синхротронных источников обусловила значительный прогресс в развитии белковой макромолекулярной кристаллографии [6]. В настоящее время на основе данных дифракции СИ возможна расшифровка кристаллических структур белков с параметрами решетки свыше 1000 Å с пространственным разрешением 1–2 Å. Применение методов рассеяния нейтронов в белковой макромолекулярной кристаллографии до недавнего времени оставалось достаточно ограниченным. Однако развитие техники нейтронного эксперимента и создание новых нейтронных источников — SNS и J-PARC — в последние годы позволили достичь заметных успехов в этой области [7].

Высокая светосила синхротронных источников представляет широкие возможности для исследований *in situ* различных физических явлений и их кинетики, например разнообразных химических реакций, включая гидратацию, окисление, твердофазные превращения в различных условиях — при изменении температуры, воздействии магнитного и электрического поля, приложении электрического напряжения и т.д. При этом характерное время измерений может быть порядка миллисекунд. В качестве примера рассмотрим исследование обратимой химической реакции поглощения (выделения) хлороводорода (HCl) в газообразном состоянии координационной солью $[\text{CuCl}_2(3\text{-Clpy})_2]$ (3-Clpy — трихлорпиридин) в диапазоне температур 100–370 K, проведенное на дифрактометре высокого разрешения ID31 источника СИ ESRF [8]. Важной отличительной чертой этой реакции является то,

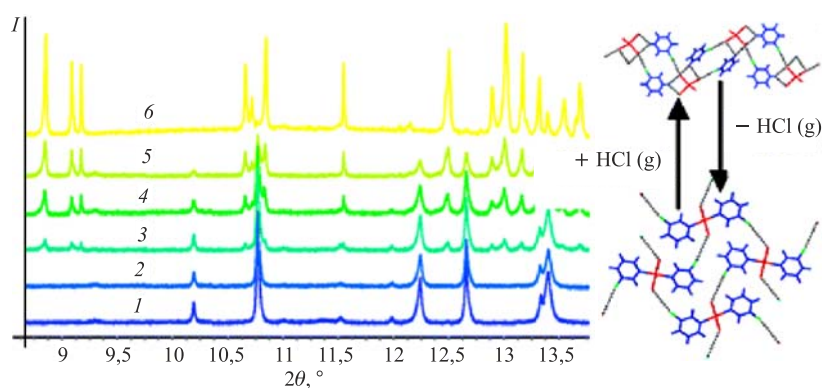


Рис. 2. Дифракционные спектры, измеренные в процессе обратимой химической реакции поглощения хлороводорода координационной солью $[\text{CuCl}_2(3\text{-Clpy})_2]$ (исходный спектр — 1), в результате которого образуется 3-хлорпиридинтетрахлоркупрат $(3\text{-ClpyH})_2[\text{CuCl}_4]$ (конечный спектр — 6). По данным работы [8]

что поглощение газа происходит микрокристаллическим непористым образцом соли. В результате поглощения образуется 3-хлорпиридинтетрахлоркупрат $(3\text{-ClpyH})_2[\text{CuCl}_4]$. Протекание химической реакции ясно наблюдалось по изменению дифракционных спектров (рис. 2). На основе полученных экспериментальных данных авторам удалось определить структурный механизм и скорость химической реакции, установить, что она протекает без образования промежуточных фаз, проанализировать изменение геометрии химических связей между исходной и конечной кристаллической фазами.

Очень малый объем образцов, требуемый для измерений на современных источниках СИ (с линейными размерами порядка десятков микрометров), дает возможность проводить эксперименты в широком диапазоне термодинамических параметров — давления в мегабарном диапазоне (до 200–300 ГПа) и температур 3–3000 К. Для создания сверхвысоких давлений в экспериментах используются камеры с алмазными наковальнями [9], высоких температур — системы лазерного нагрева [10]. В то же время относительно высокая энергия СИ создает большие затруднения для создания сверхнизких температур порядка 1 К и ниже.

Зачастую кристаллические материалы, особенно сложного состава, весьма затруднительно получить в форме монокристаллов. В этом случае очень высокое разрешение современных дифрактометров на источниках СИ позволяет определить симметрию кристаллической структуры, параметры элементарной ячейки, а также во многих случаях координаты атомов и их тепловые факторы с использованием поликристаллических образцов. Так, недавно с помощью порошковой дифракции высокого разрешения на синхротронном источнике

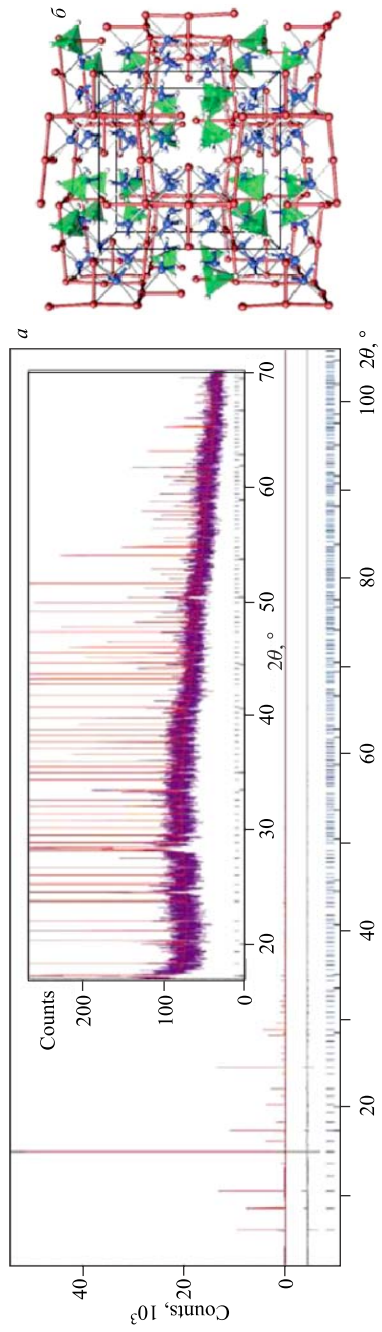


Рис. 3. Дифракционный спектр $\text{Li}_4\text{VN}_4(\text{NH}_2)_3$, обработанный по методу Ритвельда (а), его участок в диапазоне углов рассеяния $15\text{--}70^\circ$ ((а), вставка) и определенная на его основе кристаллическая структура (б). По данным работы [11]

ESRF было проведено исследование атомной структуры сложного водородо-содержащего соединения $\text{Li}_4\text{BH}_4(\text{NH}_2)_3$ [11]. Данное соединение является твердым раствором LiNH_2 и LiBH_4 , перспективных в качестве материалов для хранения водорода, и может быть получено лишь в поликристаллическом виде. На основе анализа дифракционных данных (рис. 3) была установлена кубическая симметрия $I2_13$ кристаллической структуры с параметром элементарной ячейки $a = 10,66445 \text{ \AA}$ и ее объемом $V = 1212,875 \text{ \AA}^3$, определены координаты атомов N, B и Li.

Дифракция СИ на поликристаллах в сочетании с дополняющими методами успешно применяется для исследования кристаллической структуры и значительно более сложных соединений. Так, недавно на основе данных порошковой дифракции СИ и дифракции электронов определена кристаллическая структура сложного цеолита TNU-9 (рис. 4) [12]. Было установлено, что она имеет моноклинную симметрию $C2/m$, параметры решетки $a = 28,2219 \text{ \AA}$, $b = 20,0123 \text{ \AA}$, $c = 19,4926 \text{ \AA}$, $\beta = 92,33^\circ$.

Несмотря на описанные достоинства, дифракция синхротронного (рентгеновского) излучения не всегда дает возможность получить необходимую информацию об атомной структуре материала с требуемой точностью. Данный метод не позволяет распознать положения разных изотопов одного атома в структуре. Для структур, содержащих легкие атомы (водород, кислород, литий) на фоне тяжелых (переходные металлы, редкоземельные элементы), в

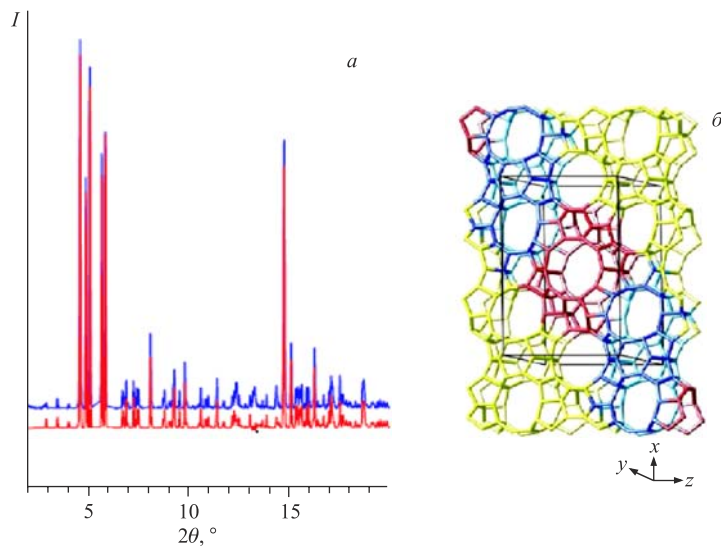


Рис. 4. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) спектры дифракции СИ для цеолита TNU-9 (а). Фрагмент кристаллической структуры цеолита, иллюстрирующий расположение атомов Si, (б). По данным работы [12]

интенсивности дифракционных спектров доминирует вклад от тяжелых атомов, амплитуды когерентного рассеяния для которых могут превышать аналогичные величины для легких атомов более чем на два порядка. В результате определение координат легких атомов и их тепловых факторов может быть сделано недостаточно точно и не всегда возможно, особенно в случае разупорядочения легких атомов. В соединениях с сильными химическими связями возможно смещение центров электронной плотности относительно атомных ядер. Тогда дифракция СИ позволит получить только информацию о центрах электронной плотности вокруг атомов, а не положениях их ядер. В синхротронном эксперименте по дифракции используется малый объем образца, содержащий небольшое количество микроскопических кристаллитов, в результате чего на структурные параметры могут повлиять возможные предпочтительная ориентация микрокристаллитов в образце и наличие микронапряжений на межзеренных границах.

Вышеперечисленные случаи и представляют тот основной круг задач, где дифракция нейтронов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с дифракцией рентгеновского (синхротронного) излучения. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов имеют сравнимую величину для тяжелых и легких элементов, они различны для разных изотопов одного элемента. Электрическая нейтральность нейтронов обеспечивает большую глубину проникновения в материал, поэтому можно получать структурные характеристики, усредненные по объему исследуемого образца. В случае материалов, содержащих легкие элементы на фоне тяжелых, разупорядочение легких элементов, изотопы одного элемента, нейтронная дифракция позволяет прецизионно определить координаты и тепловые факторы всех атомов в структуре.

Если вернуться к приведенному примеру исследования атомной структуры $\text{Li}_4\text{VH}_4(\text{NH}_2)_3$ (рис. 3) [11], то положения атомов водорода были определены из дополнительных экспериментов по нейтронной дифракции. В качестве другого примера рассмотрим исследование атомной структуры сложного анион-дефицитного оксида $\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{CoO}_{2,62}$, перспективного для использования в качестве материала электродов твердотельных оксидных топливных элементов методами рассеяния СИ и нейтронов (рис. 5) [13].

Сравнение результатов обработки экспериментальных данных по методу Ритвельда дает значительное отличие координат положений атомов кислорода, определенных по данным синхротронной дифракции, на 0,045–0,09 Å по сравнению с более прецизионными результатами нейтронной дифракции.

Моделирование данных нейтронного рассеяния, так называемого полного структурного фактора с помощью обратного метода Монте-Карло [14], дает возможность получить информацию об ориентационном разупорядочении атомов и молекулярных групп в материалах. Такой подход, например, позволил прояснить природу ориентационного разупорядочения в хлориде и иодиде аммония [15, 16], а также получить информацию о структурных меха-

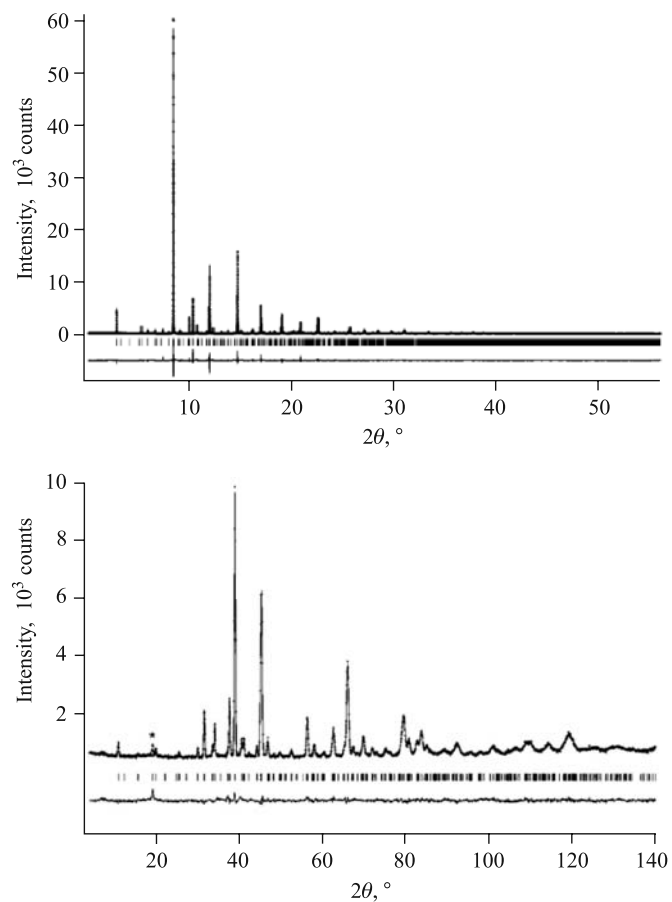


Рис. 5. Спектры синхротронной (вверху) и нейтронной (внизу) дифракции для сложного оксида $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$, обработанные по методу Ритвельда. По данным работы [13]

низмах переноса заряда в суперионных проводниках [17]. На рис. 6. показано усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке разупорядоченной кубической фазы дейтерированного хлорида аммония.

Высокая проникающая способность нейтронов, характеризующаяся глубиной проникновения порядка нескольких сантиметров даже для материалов, содержащих тяжелые атомы, дает неоспоримые преимущества при исследовании текстуры и внутренних напряжений в объемных материалах и промышленных изделиях. Для сравнения, глубина проникновения высокоэнергетического СИ с длинами волн $\lambda \sim 0,5 \text{ \AA}$, как правило, имеет порядок

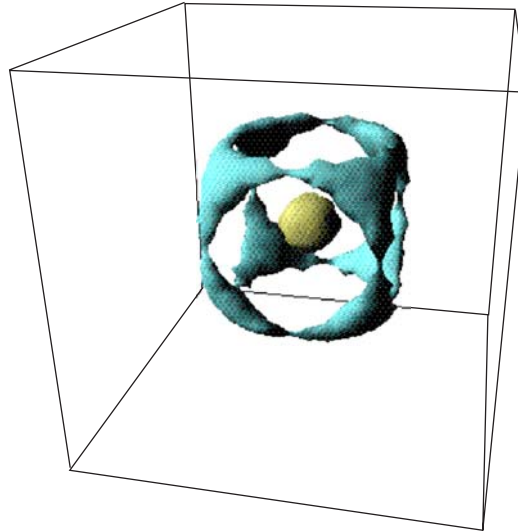


Рис. 6. Усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке разупорядоченной кубической фазы ND_4Cl . По данным работ [15, 16]

нескольких миллиметров. На рис. 7 показаны полюсные фигуры кварца для образцов горных пород амфиболитов из Кольской сверхглубокой скважины (с глубин 8,5–11,5 км) размерами $7 \times 6 \times 5$ см, полученные на основе данных нейтронного текстурного анализа. Их интерпретация позволила получить информацию об особенностях метаморфических процессов в литосфере, обусловивших текстурообразование [18].

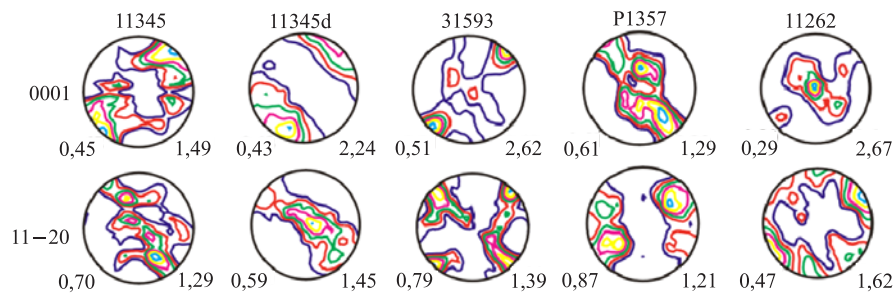


Рис. 7. Полюсные фигуры (0001) и (11–20) кварца для образцов амфиболитов. Внизу слева и справа от полюсных фигур указаны минимальные и максимальные значения полюсной плоскости в единицах, кратных хаотическому распределению [18]

Следует отметить, что наиболее интересные материалы, проявляющие яркие физические явления и свойства, изучение которых является актуальной задачей на стыке физики конденсированного состояния, материаловедения, химии, и представляющие интерес с точки зрения развития новых технологий в сфере электроники, водородной энергетики, коммуникаций и др., как правило, содержат легкие атомы (H, Li, O). Среди таких физических явлений — высокотемпературная сверхпроводимость, эффект колоссального магнетосопротивления, магнетоэлектрический эффект, сегнетоэлектричество, сегнетомагнетизм и др. Данное обстоятельство обуславливает все возрастающую потребность мирового научного сообщества в методах рассеяния нейтронов, строительстве новых нейтронных источников и установок и совершенствовании существующих.

Традиционно, в силу не очень высокой светосилы нейтронных источников, в экспериментах по рассеянию нейтронов требуются образцы достаточно большого объема, порядка 1 см^3 . Тем не менее создание новых импульсных источников — SNS (США), J-PARC (Япония) — и развитие техники нейтронного эксперимента на существующих источниках позволяют в некоторой степени сократить разрыв в главных конкурентных преимуществах методов рассеяния СИ над методами рассеяния нейтронов — светосиле и высоком разрешении. Уже сейчас на современных нейтронных дифрактометрах, например GEM и WISH (ISIS RAL, Великобритания), D20 и VIVALDI (ILL, Франция), POWGEN (SNS, ORNL, США), ДН-12 (ЛНФ ОИЯИ, Россия), можно исследовать образцы объемом около 1 мм^3 . На большинстве этих дифрактометров, а также дифрактометре ДН-2 (ЛНФ ОИЯИ, Россия) можно проводить исследования физических и химических процессов в режиме реального времени, используя образцы объемом около 1 см^3 .

На нейтронном источнике J-PARC запущен дифрактометр SuperHRPD с высоким разрешением $\Delta d/d \sim 3 \cdot 10^{-4}$, приближающимся к разрешению дифрактометров на источниках СИ, $\Delta d/d \sim 1 \cdot 10^{-4}$. Несколько более низкое разрешение $\Delta d/d \sim 5\text{--}8 \cdot 10^{-4}$ имеют нейтронный дифрактометр HRPD (ISIS RAL, Великобритания) и ФДВР (ЛНФ ОИЯИ, Россия).

Хотя в данном разделе рассматривались кристаллические материалы, все описанные достоинства и недостатки методов рассеяния СИ и нейтронов в той же степени справедливы и для исследований аморфных материалов и жидкостей.

1.2. Исследования магнитной структуры кристаллических материалов.

Наличие у нейтрона магнитного момента и сравнимые величины амплитуд когерентного ядерного и магнитного рассеяния делают методы рассеяния нейтронов наиболее прямым и информативным способом для исследования магнитной структуры и динамики материалов, и именно эти методы остаются наиболее востребованными в данной области.

Следует отметить, что электромагнитная природа СИ теоретически может позволить получить информацию о магнитной структуре материала [19]. Однако магнитный вклад в рассеяние ничтожен по сравнению с ядерным. Пионерские эксперименты по исследованию возможностей применения дифракции рентгеновских лучей для исследования магнитной структуры были проведены Ф. де Бержевином и М. Брюнелем [20] в начале 1970-х гг. С помощью обычной рентгеновской трубки им удалось зафиксировать два сверхструктурных дифракционных пика ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) и ($3/2 \ 3/2 \ 3/2$) на монокристалле NiO, исчезающих при температуре выше температуры Нееля. Интенсивность магнитных пиков была в $4 \cdot 10^{-8}$ раз меньше по сравнению с интенсивностью пиков от атомной структуры. Измерения каждого пика занимали 3 сут.

Резонансное магнитное рентгеновское рассеяние. Открытие резонансного рентгеновского рассеяния [21] и поляризационной зависимости магнитного рассеяния [22] СИ обусловило дальнейший прогресс в использовании СИ для исследования магнитных свойств материалов. Резонансное рентгеновское рассеяние наблюдается при энергиях фотонов, близких к энергиям краев внутриатомного поглощения, и обусловлено мультипольным (дипольным, квадрупольным) вкладом в рассеяние. В процессе резонанса происходит виртуальное испускание электрона с внутренней атомной оболочки в валентную зону или свободное состояние на уровне Ферми, а при последующем переходе системы из промежуточного в исходное состояние происходит испускание фотона. Амплитуда резонансного рассеяния определяется интегралами перекрытия мультиплетов исходного и промежуточного состояний, заполнением электронных оболочек, направлением магнитных моментов атомов материала и поляризацией излучения [23]. Зависимость от магнитных свойств определяется спин-орбитальным расщеплением ядерных и возбужденных состояний, а также поляризацией состояний. Величина амплитуды резонансного рентгеновского рассеяния значительно больше амплитуды обычного, нерезонансного рассеяния на электронных оболочках (томпсоновского рассеяния), их отношение достигает 100–1000 раз для редкоземельных атомов.

Основной вклад в резонансное магнитное рентгеновское рассеяние дают дипольные и квадрупольные переходы. Дипольные переходы (E1) соответствуют квантовому числу $L = 1$ и изменению квантового числа $M = 0, \pm 1$. Квадрупольные переходы (E2) соответствуют квантовому числу $L = 2$ и изменению квантового числа $M = 0, \pm 1, \pm 2$.

Важным преимуществом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния является чувствительность к конкретным химическим элементам, поскольку разные элементы имеют отличные энергии края поглощения. Поляризационный анализ рассеяния позволяет определить, какие типы электронных состояний участвуют в формировании атомных магнитных моментов (p -, d -, f -электроны). Данный метод также позволяет установить многоволно-

вой характер магнитной структуры и может быть использован в случае малых значений магнитных моментов.

В качестве примера рассмотрим исследование магнитной структуры мультиферроика TbMnO_3 методом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния [24]. Для измерений использовались монокристаллы с поверхностью, ориентированной под направлениями (010) и $(0, 0,28, 1)$. Энергия падающего излучения была выбрана вблизи края поглощения L_2 Mn. При сканировании вдоль направления (010) в обратном пространстве наблюдались три сверхструктурных рефлекса $(0 \tau 0)$, $(0 2\tau 0)$, $(0 1-2\tau 0)$, $\tau = 0,28$, магнитной природы (рис. 8), исчезающих при отклонении от условий резонанса. Рефлекс $(0 1-2\tau 0)$ является второй гармоникой рефлекса $(0 1-\tau 0)$. При изменении энергии падающего пучка фотонов до значения, соответствующего краю поглощения M_4 Tb, наблюдался сверхструктурный рефлекс $(0 \tau 1)$. Измерения азимутальных зависимостей интенсивности сверхструктурных рефлексов $(0 \tau 0)$ и $(0 1-2\tau 0)$ позволили сделать выводы об ориентации фурье-компонент магнитных моментов атомов Mn по отношению к кристаллографическим осям. На основании этой информации были уточнены модели магнитной структуры, полученные ранее по данным нейтронной дифракции. Согласно нейтронным данным, ниже точки магнитного упорядочения $T_{N1} = 42$ К в TbMnO_3 возникает несоразмерная магнитная фаза с коллинеарным расположением магнитных моментов Mn по отношению друг к другу. При $T_{N2} = 28$ К, температуре появления сегнетоэлектрической фазы, наблюдалось изменение симметрии магнитной структуры, связанное с поворотом магнитных моментов Mn и формированием эллиптической циклоиды [25]. Синхротронные данные позволили выявить неколлинеарное расположение магнитных моментов марганца в магнитной фазе выше T_{N1} .

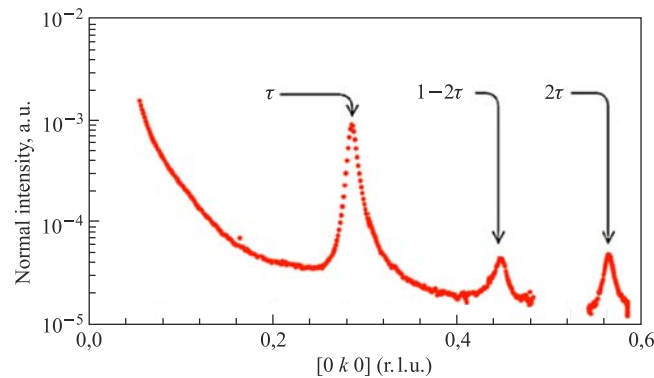


Рис. 8. Резонансные магнитные рефлексы, измеренные при сканировании образца TbMnO_3 вдоль направления (010) с использованием энергии падающего пучка фотонов, соответствующего краю поглощения L_2 Mn

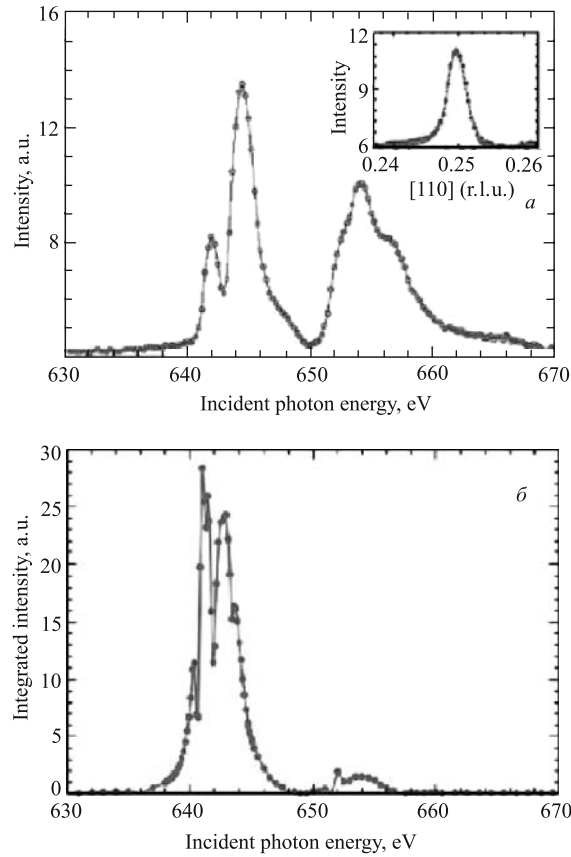


Рис. 9. Спектры резонансного рентгеновского рассеяния, измеренные для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ вблизи края поглощения $\text{Mn } L_3$ при $T = 140$ (а) и 63 К (б). По данным работы [26]

Помимо магнитного упорядочения, резонансное рентгеновское рассеяние также позволяет изучать характеристики зарядового и орбитального упорядочения в сильнокоррелированных электронных системах. Для сравнения, из данных нейтронной дифракции информацию о зарядовом и орбитальном упорядочении можно получить только косвенно на основе анализа длин межатомных связей и их ориентации по отношению к кристаллографическим осям. В качестве примера рассмотрим исследование соединения $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ [26]. При температуре $T = 140$ К в спектрах резонансного рентгеновского рассеяния, измеренных вблизи края поглощения L_3 Mn , наблюдался сверхструктурный рефлекс $(1/4 \ 1/4 \ 0)$, $E \approx 643$ эВ (рис. 9), связанный с возникновением дальнего порядка в расположении e_g -орбиталей

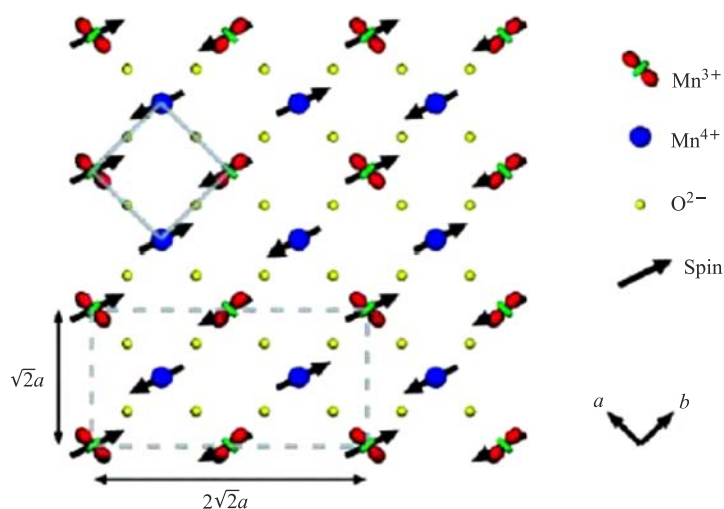


Рис. 10. Магнитное, орбитальное и зарядовое упорядочение в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. По данным работы [26]

ионов Mn (рис. 10). Ниже температуры Нееля наблюдалось также появление сверхструктурного магнитного рефлекса, связанного с формированием антиферромагнитного основного состояния (рис. 9).

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм. Метод рентгеновского магнитного кругового дихроизма основан на поляризационной зависимости магнитного рассеяния [22] СИ. Для анализа этой зависимости проводится поочередное измерение сечения поглощения СИ, имеющего левую и правую круговую поляризацию, при прохождении через материал, направления атомных магнитных моментов которого ориентированы параллельно или антипараллельно волновому вектору падающего пучка [23]. Принципиальная схема эксперимента по магнитному круговому дихроизму [27] показана на рис. 11. Падающий пучок СИ монохроматизируется с помощью кристалла-монокроматора и имеет линейную поляризацию. Для создания круговой, правой или левой поляризации пучка можно использовать разные способы, например отражение от монокристалла алмаза, ориентированного вдоль направления (111) в асимметричной геометрии дифракции Лауэ [27]. В эксперименте измеряется интенсивность падающего пучка СИ (I_0) и интенсивность пучка, прошедшего через образец (I_t), помещенный в продольное магнитное поле.

Энергия падающего излучения выбирается вблизи какого-либо края поглощения магнитных атомов. Интенсивность спектров поглощения определяется в основном процессами возбуждения электронов с внутренней $2p$ -оболочки на незаполненные состояния валентной $3d$ -оболочки (для случая

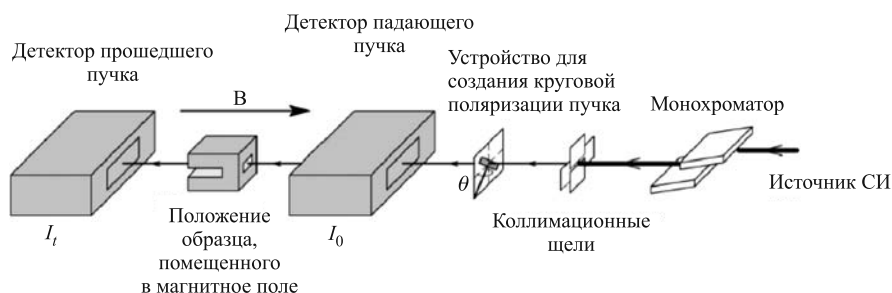


Рис. 11. Принципиальная схема эксперимента по магнитному круговому дихроизму [27]

3d-элементов). Из-за наличия расщепления энергетических уровней с направлением спина вверх и вниз, а также спин-орбитального расщепления разность сечений поглощения при правой и левой круговой поляризации излучения несет информацию о магнитных свойствах материала [23].

С помощью рентгеновского магнитного кругового дихроизма можно получать информацию о спиновом и орбитальном вкладе в магнитный момент атома, а также природе электронных состояний, участвующих в формировании магнитных моментов и магнитокристаллической анизотропии материала [23, 28]. В качестве примера рассмотрим исследование мультиферроика LuFe_2O_4 (рис. 12) [29]. Спектр магнитного кругового дихроизма содержит отрицательный и положительный вклады относительно фонового значения в области пиков поглощения, соответствующих разновалентным ионам железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это соответствует параллельной и антипараллельной ориентации магнитных моментов Fe^{2+} и Fe^{3+} относительно ориентации вектора полной намагниченности образца. Разная площадь этих вкладов связана с ферримагнитным характером основного магнитного состояния LuFe_2O_4 . По экспериментальным данным были определены значения орбитального и спинового вкладов в магнитный момент ионов Fe. Оказалось, что в данном соединении наблюдается anomalously большая орбитальная составляющая магнитного момента $m_o = 0,8 \mu_B/\text{f. u.}$, а спиновая составляющая имеет значение $2,3 \mu_B/\text{f. u.}$ Для сравнения, в большинстве магнитных оксидов величина магнитного момента атомов определяется преимущественно спиновым вкладом, а орбитальная составляющая, как правило, пренебрежимо мала. Большая орбитальная составляющая магнитного момента ионов Fe является причиной очень сильной магнитной анизотропии и гигантской коэрцитивности, наблюдаемой в LuFe_2O_4 [29].

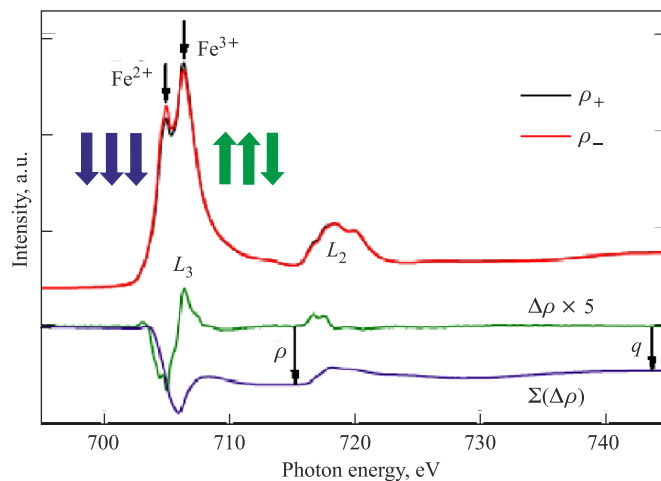


Рис. 12. Спектры рентгеновского поглощения LuFe_2O_4 , измеренные на краях поглощения Fe L_2 , L_3 для $T = 220$ К при параллельной (ρ_+) и антипараллельной (ρ_-) ориентации вектора намагниченности образца и вектора вращения поляризации пучка фотонов, и спектр магнитного кругового дихроизма $\Delta\rho = \rho_+ - \rho_-$. По данным работы [29]

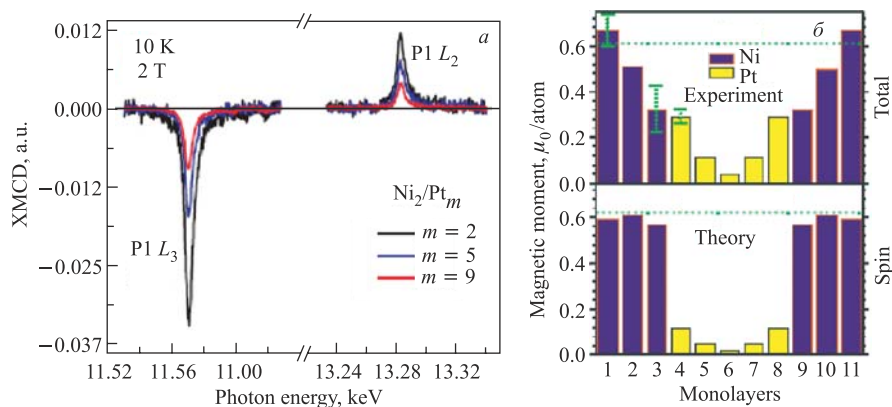


Рис. 13. Экспериментальные спектры магнитного кругового дихроизма от образцов Ni_2/Pt_m (а). Экспериментальный и рассчитанный профиль намагниченности в многослойной структуре Ni_6/Pt_5 (б). Показаны только спиновые составляющие магнитного момента. По данным работы [30]

Чувствительность к типу элемента (за счет разницы в энергии края поглощения) позволяет использовать метод магнитного кругового дихроизма в прецизионных исследованиях распределения магнитного момента в магнитных слоистых наноструктурах [23]. Интересным объектом являются слоистые структуры, образованные ферромагнитными $3d$ -металлами и немагнитными (в обычном состоянии) $5d$ -металлами, например Ni_n/Pt_m , являющимися прототипами материалов для записи и хранения информации нового поколения [30]. Исследования методом магнитного кругового дихроизма позволили послойно определить величину намагниченности в исследуемых образцах (рис. 13) и подтвердить существование ферромагнитной поляризации, возникающей в слоях Pt за счет эффектов близости от слоев Ni. Величина наведенного магнитного момента оказалась достаточно значительной, около $0,3 \mu_B$.

Тем не менее, несмотря на значительный прогресс в развитии методов рассеяния СИ, пока они не составляют серьезной конкуренции методам рассеяния нейтронов в решении задачи по определению магнитной структуры конденсированных сред. В случае нерезонансного магнитного рассеяния СИ это обусловлено крайне низкой интенсивностью магнитного сигнала (в $\sim 10^{-7}$ раз меньше интенсивности томпсоновского рассеяния), в случае резонансного рассеяния СИ — трудностями в интерпретации экспериментальных данных, требующей достаточно сложного математического моделирования, необходимостью использовать монокристаллы для измерений, что не всегда позволяет измерить достаточное количество отражений чисто магнитной природы для определения магнитной структуры за разумное время, да и получение монокристаллов возможно далеко не для всех магнитных материалов.

В то же время методы резонансного магнитного рентгеновского рассеяния и магнитного кругового дихроизма дают дополнительную информацию, которую невозможно получить с помощью методов рассеяния нейтронов, — определить орбитальный и спиновый вклады в атомный магнитный момент с высокой точностью и даже в случае парамагнитных материалов, природу электронных состояний, участвующих в формировании магнитных моментов и магнитокристаллической анизотропии материала. Селективная чувствительность резонансного магнитного рентгеновского рассеяния позволяет эффективно использовать этот метод для уточнения моделей сложных магнитных структур, включающих магнитное упорядочение нескольких типов атомов. Для соединений, содержащих магнитные атомы с большими сечениями поглощения нейтронов — Gd, Eu, Sm, данный метод является важным дополнением к нейтронной дифракции для исследования характера магнитного упорядочения таких атомов в структуре.

2. ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

Малоугловое рассеяние рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов относится к методам структурного анализа низкого пространственного разрешения [31, 32]. Метод широко используется для получения информации о характеристиках надатомной структуры вещества в диапазоне 1–100 нм. Принципиальная схема эксперимента по малоугловому рассеянию показана на рис. 14.

В эксперименте анализируется зависимость интенсивности излучения, упруго когерентно рассеянного на образце, от вектора рассеяния при малых углах рассеяния, абсолютная величина которого связана с длиной волны и углом рассеяния как $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$.

Интенсивность упругого когерентного рассеяния с учетом усреднения относительно модуля вектора рассеяния \vec{q} можно записать в виде

$$I(q) = \left| \int_V \rho(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dV \right|,$$

где $\rho(\vec{r})$ — пространственное распределение плотности когерентной амплитуды рассеяния образца, интегрирование проводится по всему объему ис-

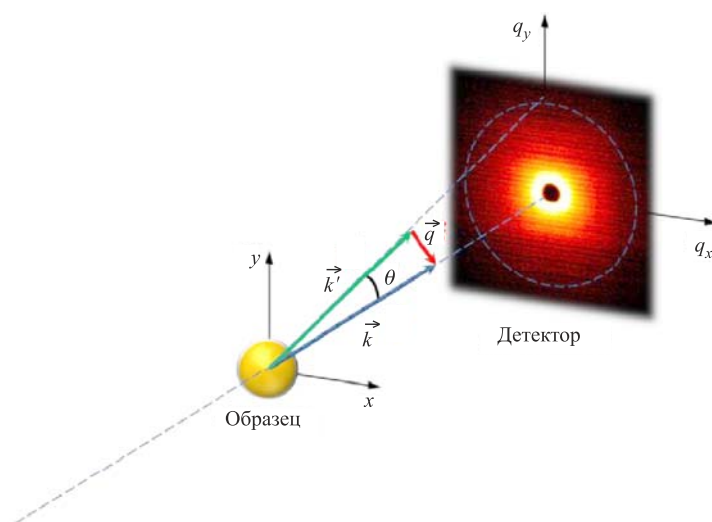


Рис. 14. Принципиальная схема эксперимента по малоугловому рассеянию

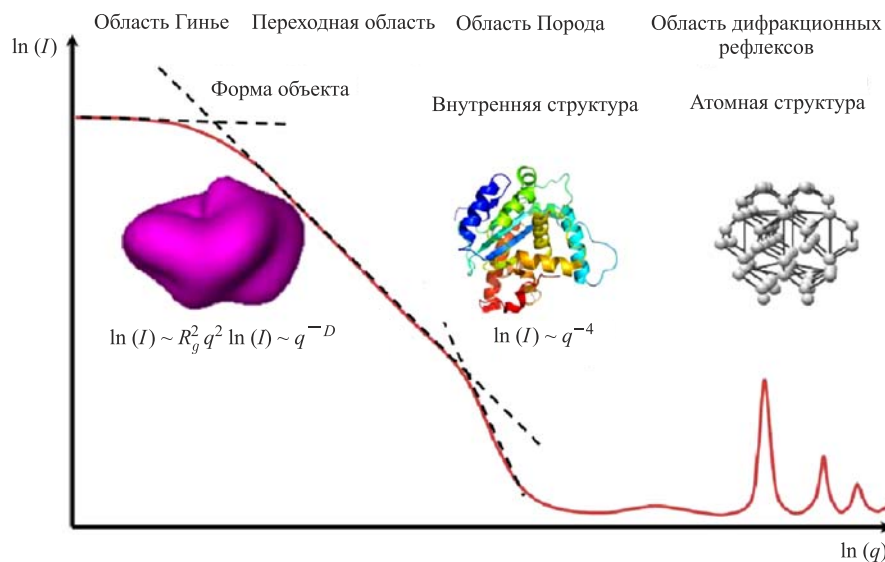


Рис. 15. Типичный профиль кривой малоуглового рассеяния и участки, характеризующие определенный вклад компонентов и структуры исследуемой системы

следуемого образца V . Приведенная формула представляет собой фурье-преобразование, создающее «изображение» исследуемой системы в q -пространстве. Задача структурных малоугловых исследований — по измеренной интенсивности $I(q)$ восстановить пространственное распределение плотности $\rho(\vec{r})$ в исследуемом объекте.

С помощью метода малоуглового рассеяния можно получать информацию о структурных характеристиках широкого круга наносистем и наноструктурированных материалов в различных агрегатных состояниях, включая растворы, коллоидные системы, полимеры, гели, биологические макромолекулярные комплексы, мембраны, вирусы, сплавы, порошки, стекла и др. Типичный профиль кривой малоуглового рассеяния показан на рис. 15.

Объекты, исследуемые с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов, в общем виде можно описать как ансамбль частиц, помещенных в однородную среду — твердую матрицу или растворитель, характеризующую пространственным распределением плотности когерентной амплитуды рассеяния ρ_s . Разность между средним значением $\bar{\rho}$ и ρ_s называется контрастом, $\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s$. Контраст является важной величиной, характеризующей эффективность применения метода малоуглового рассеяния для получения структурной информации об исследуемом объ-

екте.

В случае приближения однородных частиц формула интенсивности малоуглового рассеяния трансформируется к виду

$$I(q) = (\bar{\rho} - \rho_s)^2 \left\langle \left| \int_V e^{iqr} dV \right|^2 \right\rangle = (\Delta\rho)^2 V^2 F^2(q),$$

где $F(q)$ — формфактор, зависящий от формы и размеров изучаемой частицы, для которого в ряде частных случаев может быть получено аналитическое выражение.

В общем случае неоднородных частиц распределение плотности когерентной амплитуды рассеяния исследуемых частиц можно представить в виде суперпозиции однородного вклада и дополнительного флуктуирующего вклада. Тогда формулу интенсивности можно представить в виде

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 I_c(q) + 2\Delta\rho I_{cf}(q) + I_f(q),$$

где первый член соответствует рассеянию на однородном вкладе в плотность когерентной амплитуды рассеяния исследуемых частиц и определяется формой и объемом частицы, третий член определяется рассеянием на неоднородностях плотности когерентной амплитуды рассеяния, второй член — перекрестный. Определение всех трех вкладов в интенсивность малоуглового рассеяния дает возможность получения наиболее полного представления о структуре исследуемой системы. Это достигается за счет вариации значения $\Delta\rho$ путем изменения плотности когерентной амплитуды рассеяния с помощью изотопного замещения. Основанный на таком подходе метод называется метод вариации контраста [33–35].

Использование метода вариации контраста в малоугловом рассеянии рентгеновского излучения показывает, что изменить рассеивающие свойства частицы по отношению к рассеивающим свойствам растворителя, т. е. изменить контраст в рассеянии рентгеновских лучей, на практике крайне трудно. Для этого в раствор исследуемых молекул необходимо добавить вещество, электронная плотность которого больше, чем у воды. Круг этих веществ очень ограничен (сахароза, глицерин), к тому же интервал изменения контраста невелик [36]. При этом изменение свойств растворителя может оказывать влияние на конформационные свойства высокомолекулярных соединений и особенности взаимодействия между растворителем и диспергированным веществом. Указанные особенности можно отнести к существенным недостаткам рентгеновского излучения применительно к малоугловому рассеянию.

С другой стороны, вариацию контраста возможно использовать в малоугловом рассеянии рентгеновских лучей, изменяя не плотность матрицы,

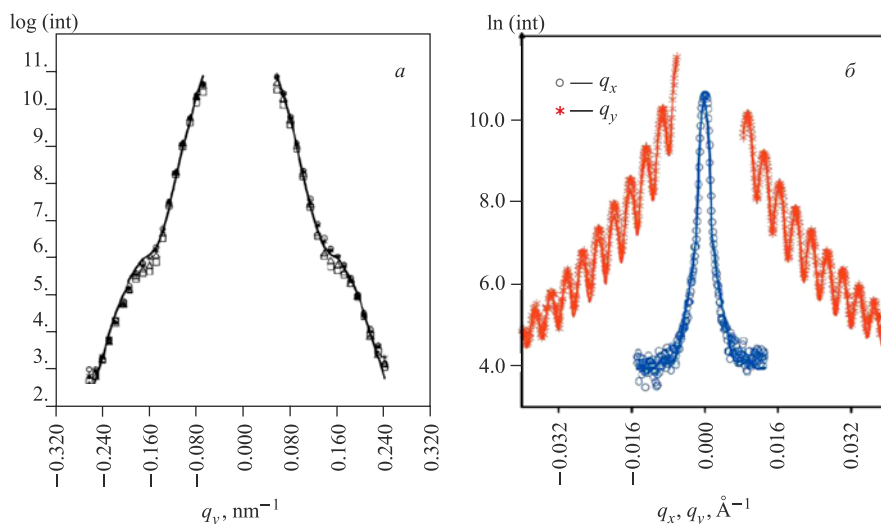


Рис. 16. Кривые малоуглового рассеяния от трековых мембран, полученные с использованием нейтронов (а) и рентгеновского излучения от синхротронного источника (б) [41, 42]

а плотность отдельных участков исследуемого объекта. Для этого присоединяют к частице тяжелоатомные метки (вводят в молекулы тяжелые атомы) и, анализируя изменения в кривой рассеяния, находят расстояние между этими участками. Примеры использования данного подхода можно найти в [37–40]. Но на практике подобные изменения структуры являются довольно трудоемкими и часто могут повлечь за собой изменение физико-химических свойств изучаемых систем.

Малоугловое рассеяние нейтронов, напротив, дает гораздо более широкие возможности вариации контраста за счет изотопного замещения. Это связано с тем, что многие растворители содержат водород, а длины когерентного рассеяния нейтронов водорода и дейтерия имеют разные знаки, $b_H = -3,74$ фм и $b_D = 6,67$ фм. В результате если растворитель — вода, то частичное замещение H_2O на D_2O дает возможность управления множителем $\Delta\rho$ в широких пределах, которое позволяет определять каждую составляющую функции рассеяния, а значит, и изучать отдельные компоненты, входящие в состав исследуемой системы.

К преимуществам использования СИ для малоугловых экспериментов можно отнести высокое разрешение, достигаемое за счет широких возможностей коллимации, и высокую светосилу современных источников СИ. На рис. 16 продемонстрированы кривые малоуглового рассеяния от образца трековых мембран, полученные с использованием малоуглового рассеяния

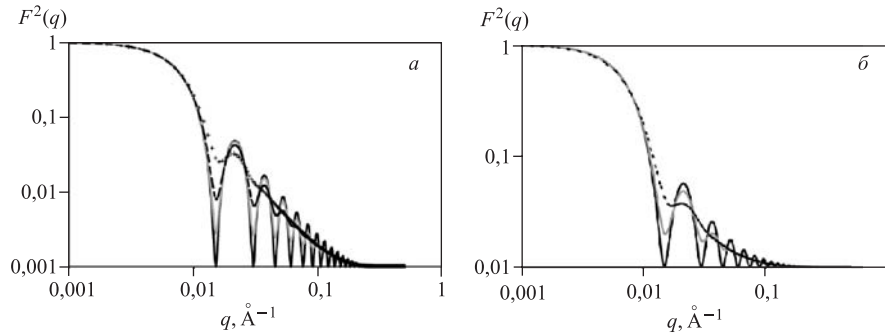


Рис. 17. Сравнение модельных кривых рассеяния на объекте сферической формы: *a*) влияние эффекта разрешения по длине волны (кривые по мере размытия соответствуют разрешению 0, 10, 20, 40 %); *б*) влияние полидисперсности (кривые по мере размытия соответствуют полидисперсности 0, 10, 20 %)

нейтронов (*a*) [41] и рентгеновских лучей (*б*) [42]. Сравнение картин рассеяния в одном диапазоне значений векторов рассеяния показывает существенно более высокое разрешение данных, полученных на синхротронном источнике, по сравнению с нейтронными данными.

Разрешение спектрометров на синхротронных источниках, например ID2, ID14-3 (ESRF, Гренобль, Франция), составляет $\Delta q/q \sim 0,1\%$; для нейтронных малоугловых спектрометров, например D11, D22 (ILL, Гренобль, Франция), ЮМО (ОИЯИ, Дубна, Россия), разрешение заметно ниже, $\Delta q/q \sim 1\text{--}10\%$. Наличие высокого разрешения в ряде случаев является необходимым для корректного анализа экспериментальных результатов.

На рис. 17 продемонстрировано сравнение модельных кривых рассеяния на объекте сферической формы: рис. 17, *a* демонстрирует эффект разрешения по длине волны, рис. 17, *б* — эффект полидисперсности. Как видно из сравнения, низкое разрешение может вносить неоднозначность при интерпретации данных.

Неоспоримым преимуществом использования нейтронов в малоугловом рассеянии является возможность изучения магнитных объектов, благодаря наличию у нейтрона магнитного момента, и использование метода вариации контраста, в основе которого положена описанная выше возможность изотопного замещения в исследуемых системах. Так, одним из первых интересных открытий, сделанных с помощью этого метода, было доказательство существования гидрофобного ядра в глобулярных белках, исследования распределения РНК и белка в сферических и палочкообразных вирусах, демонстрация наличия в нуклеосомах белкового ядра [43]. Использование в малоугловом рассеянии поляризованных нейтронов дает возможность одновременного анализа характеристик атомной и магнитной структуры в широком диапазоне

размеров исследуемых систем. В частности, возможно получение информации о таких параметрах магнитных систем, как распределение намагниченности внутри системы, размеры магнитных кластеров и длины корреляции между магнитными моментами разных частиц и др. [44–46].

Представленные преимущества и недостатки использования нейтронов или рентгеновского излучения в малоугловом эксперименте не дают однозначного выбора в пользу одного из них. Как правило, конечный выбор средства диагностики исследуемых систем методом малоуглового рассеяния определяется кругом задач, на решение которых направлено исследование. Идеальным является взаимодополняющее использование обоих видов излучения, что значительно расширяет и дополняет информативность малоугловых данных. Это подтверждается большим количеством публикаций в области исследования биологических, полимерных, высокодисперсных объектов, демонстрирующих комплементарность методов [47–51].

Так, в работе [51] предложены новые методы комплексного анализа данных малоуглового рассеяния от макромолекулярных биологических комплексов. Они включают *ab initio* моделирование формы и внутренней структуры

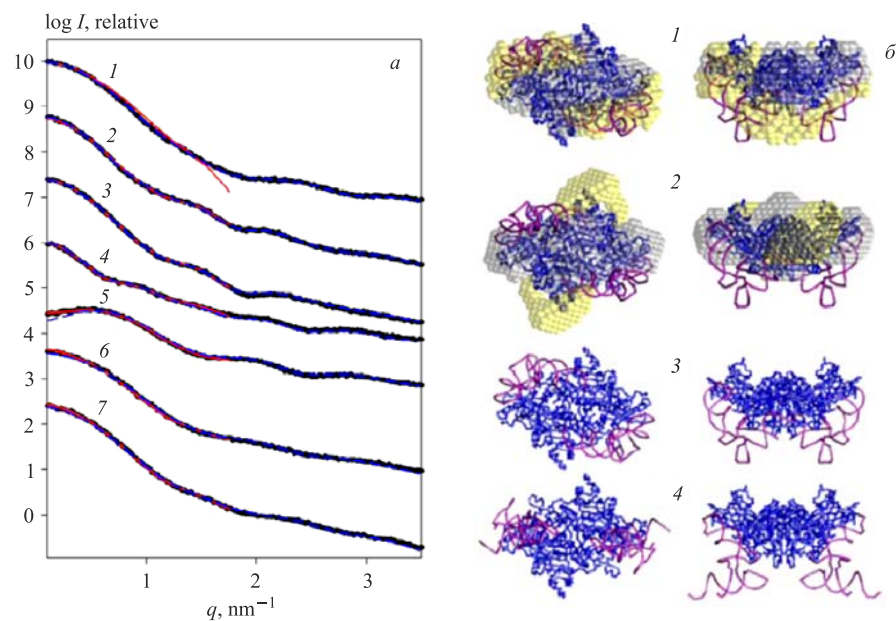


Рис. 18. а) Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (1, 2) и нейтронов (3–7) синтазы Aspartyl-tRNA комплекса tRNA; б) результаты *ab initio* моделирования (1, 2) и моделирование многодоменных комплексов путем поиска относительного расположения недеформирующихся доменов, структура которых известна (3, 4). По данным работы [51]

многокомпонентных частиц и более детализированный подход — моделирование методом жестких тел (rigid body modeling) комплексов с использованием данных высокого разрешения структуры субъединиц. Подход включает анализ данных, полученных с использованием нейтронов и рентгеновского излучения, в том числе данные, полученные с использованием метода вариации контраста для выборочно дейтерированных комплексов. Продемонстрирована эффективность использования методов на примере синтазы Aspartyl-tRNA комплекса tRNA, и обсуждаются дальнейшие возможности использования развитого подхода. На рис. 18, *a* представлены кривые рассеяния рентгеновских лучей (кривые 1 и 2) и кривые вариации контраста H_2O/D_2O для нейтронов (кривые 3–7). Рис. 18, *б* демонстрирует структуры, полученные комплексным применением *ab initio* моделирования, и моделирование методом жестких тел, примененных для рентгеновских и нейтронных малоугловых данных. В результате показано, что использование данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, полученных с хорошим разрешением, позволило смоделировать форму рассеивающей частицы. Применение метода вариации контраста нейтронного рассеяния позволило выделить вклад отдельных субъединиц комплекса.

В работе [52] представлены последние результаты исследования магнитных эластомеров методом малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения (рис. 19). Исследовались образцы, полученные в процессе полимеризации диметилсилоксилана с магнитной жидкостью с частицами Fe_3O_4 в магнитном поле и в отсутствие поля. Найдено, что частицы Fe_3O_4 приводят к изменению локальной структуры эластомера, т. е. уменьшению ква-

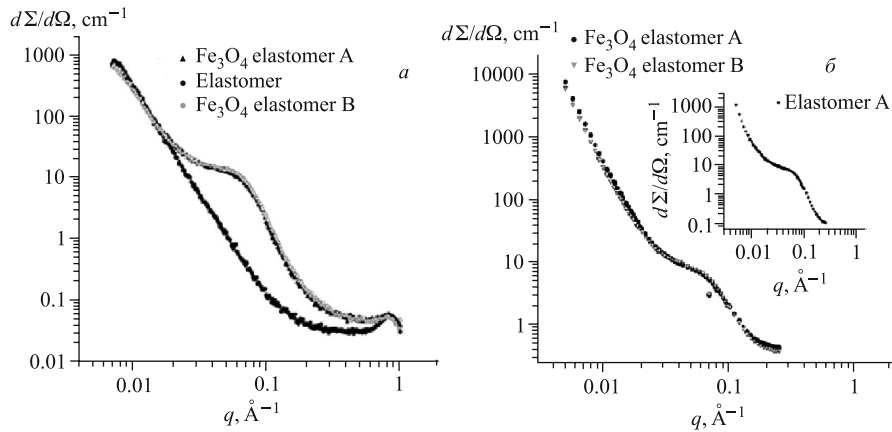


Рис. 19. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (*a*) и нейтронов (*б*) для магнитных эластомеров, демонстрирующие отсутствие вклада магнитной составляющей [52]

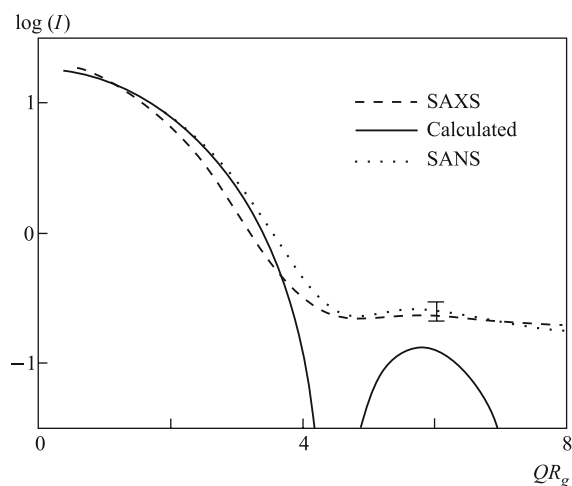


Рис. 20. Сравнение кривых малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для растворов кремнийорганических дендримеров [53], демонстрирующее принципиальную возможность оценить степень и особенности взаимодействия объекта с растворителем из сравнения значений интенсивности рассеяния в нулевой угол

зикристаллической фазы и микронапряжений, индуцированных в матрице. Средний размер частиц, полученный из измерений малоуглового рассеяния нейтронов, согласуется со средним размером частицы, определенным с помощью рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Качественное сравнение кривых, полученных с использованием рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, показывает, что участок в диапазоне средних векторов рассеяния не носит магнитного характера.

Из интенсивности рассеяния в нулевой угол и сравнения данных, полученных с использованием нейтронов и рентгеновских лучей, возможно оценить степень и особенности взаимодействия объекта с растворителем. Так, авторами работы [53] была произведена попытка сделать такую оценку для растворов кремнийорганических дендримеров. Однако они ограничились выводом о том, что сравнение данных (рис. 20), несомненно, показывает существенное влияние структурного фактора даже при минимальных концентрациях полимера в растворе.

В работе [46] представлены результаты использования малоуглового рассеяния для мицеллярных систем. Использовались методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для получения формы, внутренней структуры и изучения взаимодействия мицелл в водных растворах. Внутренняя структура мицелл изучалась при помощи метода вариации контраста с использованием рассеяния нейтронов. Для изучения взаимодействия были ис-

пользованы рентгеновские лучи, дающие лучшее разрешение в рамках эксперимента. В работе [47] с применением обоих методов изучались свойства водных растворов мочевины и разработан глобальный подход использования экспериментальных методик малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, в результате которого показано следующее: множественные эксперименты по малоугловому рассеянию дают количественную информацию о составе белковой оболочки и сольватации в смеси; тот же набор данных является полезным для получения полного описания белок-белковых взаимодействий; согласие количественных данных достигается только с помощью глобальной процедуры анализа экспериментальных кривых рентгеновского и нейтронного рассеяния. В работе [51] определялись пористость, распределение по размерам пор и площадь поверхности в углях. Предложен комплексный эффективный подход, базирующийся на применении обоих видов излучения, который может использоваться для любого типа угольного образца.

Активность последних лет в области использования СИ дает мощный толчок не только развитию применения рентгеновских лучей в малоугловом рассеянии, но и создает конкурентную базу для развития нейтронных методов, которые, несмотря на ряд представленных преимуществ по сравнению с рентгеновским излучением, уступают в важной части — разрешающей способности. Улучшение фоновых и коллимационных условий позволит получать высокоинформативные данные, содержащие не только общую информацию об объекте исследования, но и детали внутреннего строения, а также структуру и параметры магнитных систем.

3. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ: СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ

3.1. Особенности реализации метода неупругого рассеяния СИ. Здесь будут рассмотрены современные достижения в области неупругого рассеяния рентгеновских лучей при исследованиях элементарных возбуждений в конденсированных средах и сделана попытка ответить на вопрос: означают ли эти успехи скорый конец эпохи доминирования нейтронных методов в этом направлении?

Принципиальная схема эксперимента по изучению неупругого рассеяния одинакова для нейтронного и синхротронного эксперимента и показана на рис. 21.

Излучение от источника (нейтронов или СИ) монохроматизируется с помощью отражения от монокристаллического монохроматора и затем рассеивается образцом. Энергия рассеянного излучения анализируется с помощью монокристалла-анализатора, а интенсивность рассеянного излучения ре-

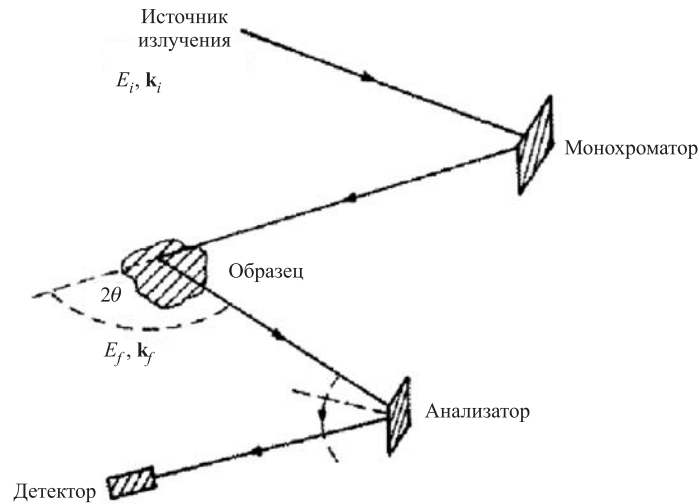


Рис. 21. Схема эксперимента по неупругому рассеянию излучения в веществе

гистрируется детектором. Разность между начальной и конечной энергией излучения задает изменение энергии за счет взаимодействия с образцом, а изменение волнового вектора в процессе рассеяния определяет вектор рассеяния. Интенсивность излучения, регистрируемая детектором в зависимости от изменения энергии излучения в процессе рассеяния и вектора рассеяния, прямо связана с дважды дифференциальным сечением рассеяния, которое можно записать в виде

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_0 \times S(\mathbf{q}, \omega),$$

где $\hbar\omega = E_i - E_f$ — изменение энергии излучения в процессе рассеяния и вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ (см. рис. 21). Второй множитель в правой части называется законом рассеяния и несет искомую информацию о микроскопической динамике изучаемого объекта. Он представляет собой фурье-образ пространственно-временной корреляционной функции равновесных положений рассеивающих центров объекта и их флуктуаций во времени. Таким образом, в эксперименте необходимо обеспечить возможность измерения интенсивности регистрируемого детектором излучения в зависимости от значений энергии излучения до и после взаимодействия с образцом и при различных величинах вектора рассеяния. И до сих пор никаких принципиальных отличий в идеологии неупругого рассеяния синхротронного излучения от неупругого рассеяния нейтронов нет.

Различия начинаются при практической реализации схемы эксперимента. Чтобы измерять малые изменения энергии излучения в процессе рассеяния, необходимо обеспечить точность определения энергии до и после рассеяния, сравнимую с этими изменениями. В случае тепловых нейтронов это не представляет проблемы, поскольку их энергия (от единиц до сотен миллиэлектронвольт) сравнима с энергией элементарных возбуждений (фононов и магнонов) в конденсированных средах. Соответственно, требования к качеству монохроматизации нейтронных пучков до и после рассеяния легко достигаются с помощью отражения от монокристаллов с умеренной степенью мозаичности и при любых углах падения нейтронного пучка на кристаллы монохроматора и анализатора.

Совсем по-другому обстоит дело с рентгеновским излучением. Энергия рентгеновских фотонов находится в диапазоне от сотен электронвольт до десятков килоэлектронвольт. Чтобы иметь возможность измерения изменений энергии таких фотонов на уровне миллиэлектронвольт, необходимо обеспечить и качество монохроматизации нейтронного пучка до и после рассеяния на сравнимом уровне. И решена эта проблема была сравнительно недавно. Отражение излучения от монохроматора описывается законом Вульфа–Брэгга

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda,$$

где d_{hkl} — межплоскостные расстояния отражающих атомных плоскостей кристалла; θ_B — угол Брэгга; λ — длина волны отраженного кристаллом излучения. На его основе для неопределенности в длине волны излучения получаем выражение

$$\Delta\lambda/\lambda = 2\Delta d_{hkl}/d_{hkl} \sin \theta_B + 2d_{hkl} \operatorname{ctg} \theta_B.$$

Таким образом, первым шагом для уменьшения неопределенности является реализация геометрии рассеяния назад, когда угол Брэгга θ_B близок к 90° . В этом случае

$$\Delta\lambda/\lambda \approx 2\Delta d_{hkl}/d_{hkl}.$$

Теперь степень монохроматизации рентгеновского излучения определяется степенью совершенства кристаллов монохроматора и анализатора. На практике используют монокристаллы кремния, которые удается получить с высокой степенью совершенства и которые обладают хорошей отражающей способностью для рентгеновского излучения. Примечательно, что обычно верное утверждение о том, что чем меньше энергия излучения, тем легче получить высокую степень его монохроматичности, в данном случае оказывается неверным. Для получения высокой степени монохроматизации рентгеновского пучка необходимо использовать высокоэнергетические рентгеновские фотоны (10–20 кэВ). Это связано с тем, что большая энергия фотонов

обеспечивает их глубокое проникновение в материал кристаллов монохроматора и анализатора, что приводит к уменьшению неопределенности в значении $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ при отражении излучения от кристалла в соответствии с предсказаниями теории динамической дифракции на идеальных кристаллах. Это и было одной из причин, почему на синхротронных источниках первого поколения, на которых требуемые энергии рентгеновских фотонов были недостижимы, не удавалось получить необходимой для экспериментов по неупругому рассеянию степени монохроматизации. Почему бы тогда не использовать и более высокоэнергетичные фотоны, проникающие на еще большую глубину? Ответ заключается в росте поглощения фотонов по мере их проникновения в кристалл. Для энергий существенно выше 25 кэВ поглощение становится слишком большим и потери интенсивности фотонов неприемлемыми для проведения экспериментов. Расчеты показали (и они экспериментально подтвердились), что для энергий фотонов выше 12 кэВ при обратном отражении от монокристаллов кремния высокой степени совершенства при использовании кристаллографических плоскостей (h, h, h) для $h \geq 7$ можно получить монохроматизацию на уровне около 1,5 мэВ.

Вопрос монохроматизации теперь понятен. Но возникает другая проблема: как обеспечить изменение длины волны (соответственно энергии) рентгеновских фотонов в процессе измерений? В нейтронном эксперименте это достигается за счет изменения угла Брэгга для кристаллов монохроматора и анализатора. Для рентгеновского эксперимента мы всегда работаем с кристаллами в геометрии отражения назад. Достигается требуемое изменение путем варьирования температуры кристаллов монохроматоров. Изменение температуры ведет к изменению межплоскостных расстояний кристалла и, следовательно, изменению длины волны отраженных рентгеновских фотонов. Так, например, для фотонов с энергией 22 кэВ изменение энергии на 0,1 мэВ достигается при изменении температуры на 0,002 К за счет коэффициента теплового расширения кремния. Таким образом, дополнительная сложность в проведении эксперимента по неупругому рассеянию рентгеновских фотонов на фонах состоит в необходимости надежной температурной стабилизации кристаллов монохроматора и анализатора и возможности прецизионного изменения температуры этих кристаллов.

В эксперименте с рентгеном за счет очень больших значений энергии фотонов и их малых изменений в процессе рассеяния с хорошей точностью можно считать, что вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i \sin(\theta)$. При этом, если сохранять угол рассеяния 2θ (см. рис. 21) постоянным, то автоматически реализуется схема сканирования обратного пространства методом постоянного вектора рассеяния \mathbf{q} , которая эффективно используется и в нейтронных экспериментах.

Может возникнуть вопрос: как вообще СИ может использоваться для исследования фононов — квантов колебаний кристаллической решетки? Ведь

рентгеновские фотоны взаимодействуют с электронной подсистемой атома. Дело в том, что в подавляющем большинстве случаев в конденсированных средах выполняется условие адиабатичности, т.е. электронная подсистема адиабатически следует за медленными смещениями ядер атомов в процессе тепловых колебаний. Таким образом, практически всегда можно отследить колебания атомов и молекул в конденсированных средах через поведение их электронных оболочек.

3.2. Исследования атомной динамики на синхротронных источниках.

Акустические фононы в жидких и аморфных веществах. В жидких и аморфных телах, не обладающих трансляционной симметрией, акустические фононы могут быть измерены с помощью СИ не менее эффективно, чем с нейтронами. Это связано с кинематическими ограничениями нейтронного эксперимента. Невозможно обеспечить в нейтронном эксперименте измерение сколь угодно большой передачи энергии при малых значениях вектора рассеяния. В кристаллах это ограничение легко преодолевается путем измерения дисперсии фононов в зонах Бриллюэна высоких порядков, а в жидкостях и аморфных телах в силу отсутствия зон Бриллюэна это становится невозможным. СИ свободно от этой проблемы.

В качестве примера приведем измерение акустических фононов в воде, находящейся в жидкой фазе. С помощью нейтронов такие измерения практически невозможны, поскольку вода обладает очень большим сечением некогерентного рассеяния нейтронов, на фоне которого выделить когерентный сигнал от фононов практически невозможно. На рис. 22 показана зависи-

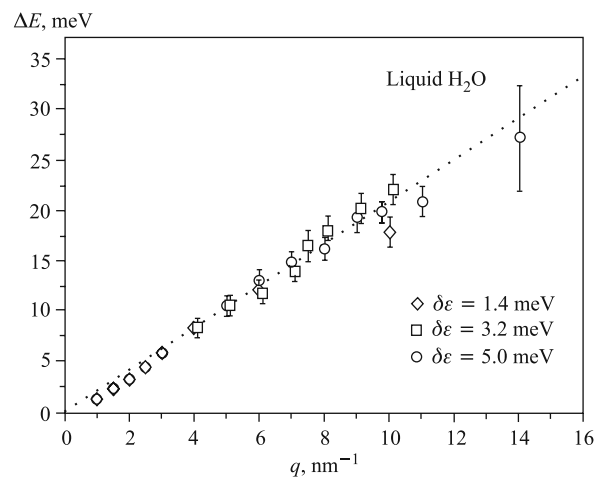


Рис. 22. Дисперсия продольных акустических фононов в жидкой фазе воды при комнатной температуре, измеренная с помощью неупругого рассеяния СИ при различных разрешениях спектрометра

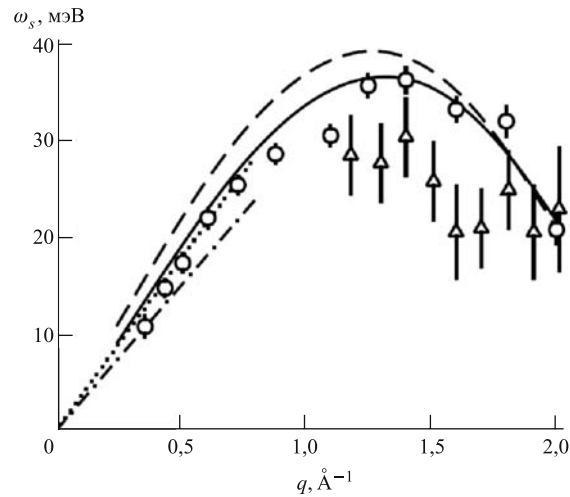


Рис. 23. Дисперсионные соотношения для элементарных возбуждений в жидком литии: открытые точки — синхротронные данные; треугольники — нейтронные данные; линии — расчеты по теоретическим моделям

мость энергии акустических фононов в жидкой фазе воды от величины вектора рассеяния, измеренная при различных разрешениях спектрометра [54]. Пунктирная линия на рис. 22 соответствует скорости звука — 3200 м/с. Этот результат хорошо согласуется с ранее проведенными экспериментами методом неупругого когерентного рассеяния нейтронов [55]. Но нейтронный эксперимент был проведен на тяжелой воде и при векторах рассеяния менее 6 nm^{-1} , поскольку при больших значениях векторов рассеяния затухание фононов было слишком велико и не позволило их выделение в спектре. Кроме того, синхротронный эксперимент позволил обнаружить новую ветвь коллективных возбуждений в жидкой фазе воды [54], обсуждение которой здесь мы не приводим. А сравнительно недавно [56] появились данные по неупругому рассеянию СИ, позволившие изучить коллективную динамику воды в суперкритическом состоянии.

В качестве следующего примера приведем измерения дисперсионных кривых элементарных возбуждений в жидком литии [57]. На рис. 23 представлены данные по неупругому рассеянию СИ (открытые точки), нейтронного рассеяния (треугольники) и теоретических расчетов (сплошная, штриховая, пунктирная и штрих-пунктирная линии). Очевидно, что синхротронные данные имеют меньшие ошибки и идеально согласуются с теоретической моделью молекулярной динамики (сплошная линия на рисунке).

На сегодняшний день имеется достаточно большое количество примеров измерения элементарных возбуждений в жидкостях с помощью неупругого

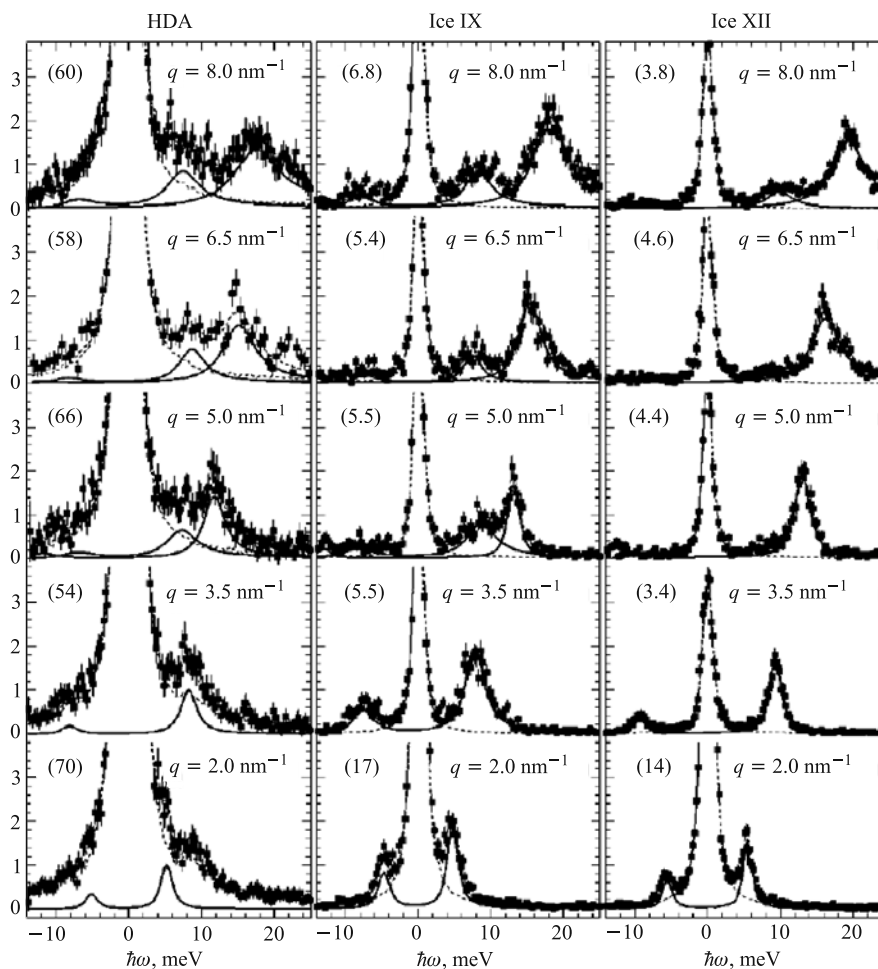


Рис. 24. Спектры неупругого рассеяния СИ в трех различных фазах льда (см. текст). Приведены измерения, отвечающие векторам рассеяния для первой зоны Бриллюэна кристаллических фаз. В скобках указана интенсивность пика [58]

рассеяния СИ (см., например, [1]). Имеются также примеры измерения фононов в аморфных материалах. В качестве иллюстрации приведем результаты измерений акустических фононов в аморфном льде высокой плотности (HDA) и их сравнение с аналогичными данными для кристаллических фаз льда IX и XII [58]. Все эти фазы возникают под действием высокого давления, причем кристаллические фазы не удается получить в виде монокри-

сталлов. Эксперименты по неупругому рассеянию СИ проводились с высоким разрешением (1,5 мэВ) в широком диапазоне векторов рассеяния: от 2 до $15,5 \text{ nm}^{-1}$ (см. рис. 24). Это позволило определить симметрию измеряемых элементарных возбуждений и отнести одну из ветвей возбуждений к продольным акустическим колебаниям, а вторую — к поперечным оптическим. С помощью нейтронов провести аналогичные измерения практически невозможно.

Итак, можно сделать вывод о том, что при измерениях дисперсии фононов в жидкостях, аморфных телах и на поликристаллах СИ имеет существенные преимущества перед нейтронами. И действительно, несколько лет назад наблюдался значительный отток пользователей, занимающихся изучением динамики некристаллических систем с нейтронных источников. Однако за последние пару лет этот процесс сменил направление. Пользователи стали возвращаться к нейтронным методам исследования. Дело в том, что во многих случаях интерпретация данных нейтронного рассеяния намного проще и более очевидна. Это связано с различным характером взаимодействия нейтронов и СИ с веществом. Поэтому, несмотря на конец эпохи доминирования нейтронных методов в данном секторе науки, они всегда будут оставаться важным дополняющим методом к синхротронным исследованиям.

Фононы в монокристаллах. Большое количество впечатляющих примеров изучения дисперсионных соотношений для фононов в кристаллах можно найти в [4]. Рассмотрим только несколько примеров, иллюстрирующих возможности СИ для решения проблем, недоступных для нейтронного рассеяния.

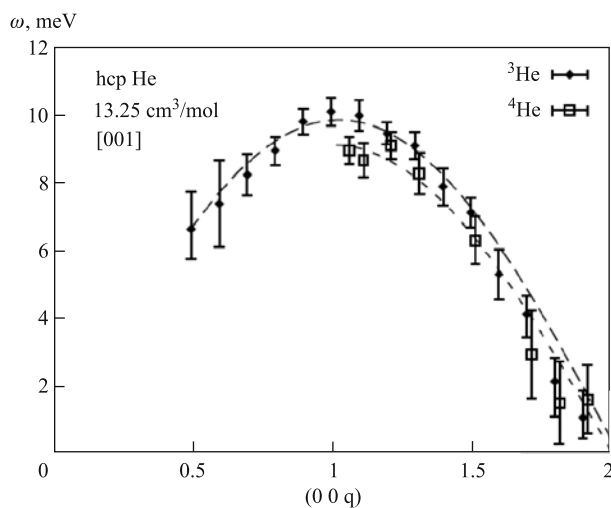


Рис. 25. Кривые дисперсии фононов в монокристаллах ^3He и ^4He [59]

Изучение элементарных возбуждений в квантовых жидкостях и кристаллах долгое время было традиционной областью нейтронного рассеяния. К настоящему моменту ситуация кардинально изменилась. Более того, изучать жидкий и твердый гелий-3 с помощью нейтронов невозможно из-за исключительно большого сечения поглощения тепловых нейтронов этим изотопом гелия. Для СИ данная проблема отсутствует. На рис. 25 показаны кривые дисперсии элементарных возбуждений в ^3He и ^4He в кристаллической гексагональной плотноупакованной фазе [59].

Сравнительный анализ результатов для двух изотопов гелия выявил существенные расхождения с предсказаниями гармонической теории. Кроме того, в экспериментах была обнаружена зависимость ширины фоновых линий от величины вектора рассеяния. Эти зависимости еще требуют детального теоретического анализа.

Следующий пример связан с измерениями фононов на образцах малого размера, таких, что нейтронные методы оказываются недостаточно светосильными для их изучения. Если для нейтронного эксперимента требуются монокристаллы размером, по крайней мере, в несколько кубических миллиметров, то для синхротронного исследования вполне достаточно образцов объемом в несколько кубических микрометров. В работе [60] приводятся измерения дисперсии фононов в сверхпроводнике MgB_2 на монокристалле размером $400 \times 470 \times 40$ мкм. Результат показан на рис. 26.

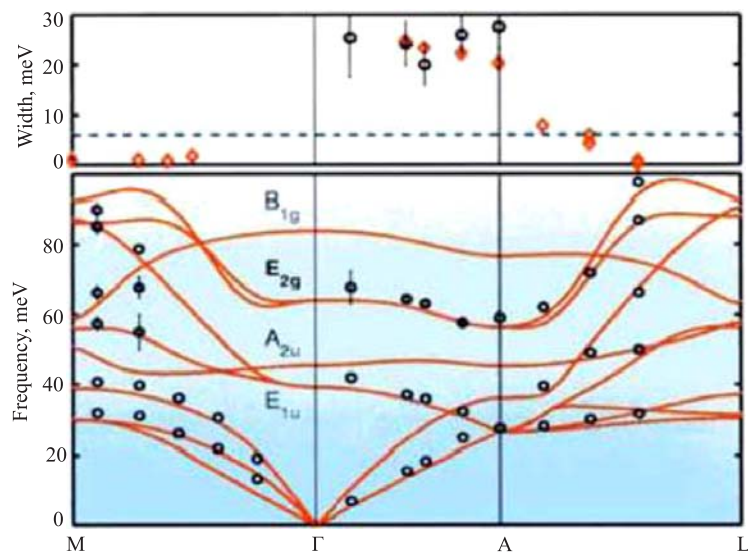


Рис. 26. Экспериментально измеренные (точки) и теоретические (линии) кривые дисперсии фононов в сверхпроводнике MgB_2 . В верхней части рисунка показана зависимость ширины линий E_{2g} -фононной моды от значения волнового вектора в зоне Бриллюэна [60]

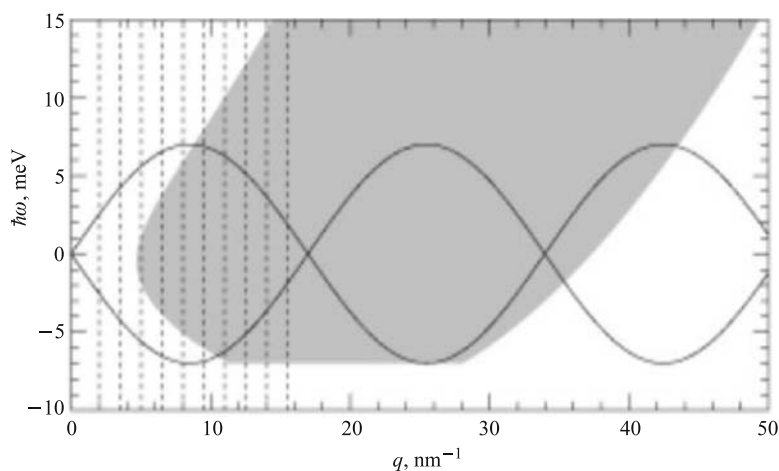


Рис. 27. Сравнение динамических диапазонов спектрометра ID16 на синхротронном источнике ESRF (Гренобль, Франция) и спектрометра неупругого рассеяния нейтронов IN6 на реакторе Института им. Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция)

Как видно из рисунка, экспериментально были измерены дисперсионные кривые как для акустических, так и для оптических фононов. Дополнительно было обнаружено значительное уширение E_{2g} -моды вдоль одного из направлений зоны Бриллюэна. Теоретический анализ показал, что данное анизотропное уширение связано с сильным электрон-фононным взаимодействием вдоль определенных направлений в обратном пространстве.

На первый взгляд может показаться, что в области измерений дисперсии фононов в монокристаллах неупругое рассеяние СИ вскоре заменит нейтронные методы. На синхротроне можно изучать образцы очень малого размера, нет проблем с большим сечением поглощения у ряда изотопов, что делает невозможным использование нейтронов. Рассеяние рентгеновских фотонов рассматриваемых энергий носит чисто когерентный характер. Некогерентность возникает лишь за счет эффекта Комптона, но он существенен только при передачах энергии выше 1 эВ, что выходит далеко за область энергий фононов. Можно исследовать образцы под воздействием очень высоких давлений, недоступных для нейтронов в силу того, что в последнем случае требуется использовать образцы много больших размеров. Так есть ли какие-либо ограничения для СИ, оставляющие нишу для нейтронных методов? Оказывается, есть, и немало!

Обратимся для начала к кинематике рассеяния. На рис. 27 показаны динамические диапазоны, доступные для исследования на спектрометрах неупругого рассеяния на синхротронном источнике и нейтронном реакторе (Ch. Vettier, частное сообщение).

Из рис. 27 видно, что в области малых величин вектора рассеяния СИ позволяет исследовать области, недоступные нейтронным методам. При этом практически нет ограничений на величину изменения энергии рентгеновского фотона. В этом, как отмечалось выше, и заключается дополнительное преимущество СИ перед нейтронами при изучении элементарных возбуждений в жидких и аморфных системах, особенно обладающих большой скоростью распространения звука. Однако диапазон доступных для исследования векторов рассеяния на синхротронных спектрометрах ограничен областью чуть более 20 нм^{-1} (на рис. 27 приведено меньшее значение, но более современные установки, например на источнике Spring8 в Японии, позволяют продвинуться в большие значения векторов рассеяния). И это дает принципиальное преимущество нейтронному рассеянию. С помощью нейтронов достаточно легко проводить изучение дисперсионных кривых фононов в зонах Бриллюэна высокой кратности, тогда как на синхротронах доступна лишь первая и, в ряде случаев, вторая (и не всегда полностью) зоны Бриллюэна. За счет этого в синхротронном эксперименте зачастую очень трудно наблюдать поперечные фононы, невозможно без теоретических расчетов только на основе экспериментальных данных определять симметрию фононных ветвей, а с использованием нейтронов эти проблемы решаются относительно легко.

Спектрометр неупругого рассеяния СИ автоматически реализует схему измерений по методу постоянного вектора рассеяния, как обсуждалось выше. Нейтронный спектрометр неупругого рассеяния также позволяет реализовать данный тип сканирования, но для каждой точки измерения требуется перенастройка элементов установки, хотя все это легко достигается с помощью автоматики. Но при этом нейтронный спектрометр позволяет реализовать и альтернативную схему измерений с постоянной передачей энергии, при которой вектор рассеяния изменяется по величине вдоль заданного направления в обратном пространстве. На синхротронных установках эту схему сканирования реализовать не удастся, а она в целом ряде случаев имеет определенные преимущества перед методом постоянного вектора рассеяния.

Еще одно важное различие состоит в виде функции разрешения и ее зависимости от переданной энергии и величины вектора рассеяния. Схематически функции разрешения для синхротронного и нейтронного спектрометров показаны на рис. 28.

Спектрометры на синхротронных источниках позволяют получить очень высокое разрешение по вектору рассеяния (как видно из рис. 28) и разрешение по энергии на уровне 1,3–1,5 мэВ. Указанное разрешение практически постоянно во всем динамическом диапазоне, доступном для измерений. Для трехосного нейтронного спектрометра функция разрешения имеет вид эллипсоида вращения. Функция сильно зависит от величины переданной энергии, и разрешение по вектору рассеяния уступает спектрометрам на синхротронных источниках. Однако для нейтронного спектрометра в области малых

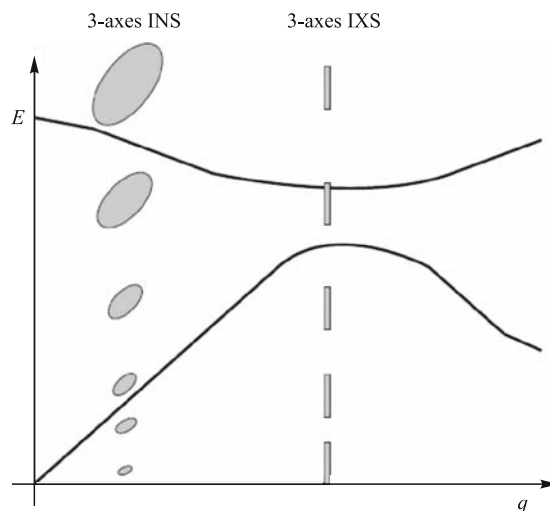


Рис. 28. Схематическое изображение акустической и оптической фононных ветвей (сплошные линии) и функций разрешения трехосного нейтронного спектрометра (эллипсоиды слева) и синхротронного спектрометра неупругого рассеяния (узкие прямоугольники справа)

передачу энергии без проблем достигается энергетическое разрешение на порядок лучше, чем на синхротронах. Только при передачах энергии выше 100 мэВ нейтронные спектрометры начинают проигрывать в энергетическом разрешении. Кроме этого для нейтронного спектрометра возможна настройка ориентации осей эллипсоида вращения (определяющего разрешение спектрометра) в обратном пространстве. Это позволяет существенно повысить его светосилу при измерениях фононных ветвей и разделять в процессе измерения близко расположенные ветви дисперсии.

Все вышеотмеченные факты зачастую затрудняют использование неупругого рассеяния СИ для исследования фононов в монокристаллах. Не случайно успешные примеры измерений дисперсии фононов на синхротронных источниках в основном относятся к относительно простым системам и к кристаллам достаточно высокой симметрии. Количество данных, полученных на нейтронных источниках, намного превосходит количество успешных синхротронных экспериментов. И это не только вопрос времени, связанный с относительно недавним внедрением метода неупругого рассеяния СИ. Универсальность, гибкость и адаптивность нейтронного рассеяния намного превосходят синхротронные методы. Если обратиться к примеру исследования фононов в высокотемпературных сверхпроводниках, то сразу выявляется взаимодополняемость нейтронных и синхротронных методов. Изучение фононов в таких системах, как $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [61], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [62], $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [63],

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [64], во-первых, возможно только на самом мощном сегодня синхротронном источнике Spring8 в Японии, а во-вторых, качество экспериментальных данных не идет ни в какое сравнение с результатами нейтронных экспериментов на аналогичных системах. Ни в коей мере не умаляя значимости полученных с помощью СИ результатов, следует отметить, что без нейтронных данных и теоретических моделей, протестированных на нейтронных экспериментах, интерпретация данных по синхротронному рассеянию была бы невозможна. Если же говорить о системах, в которых симметрия кристаллов низкая (например моноклинная) и которые содержат наряду с тяжелыми атомами металлов легкие атомы (например водород), то такие системы практически не доступны для изучения на синхротронных источниках, тогда как успешно могут исследоваться с помощью рассеяния нейтронов. Таким образом, в данном направлении исследований нейтронные и синхротронные методы не конкурируют, но успешно друг друга взаимодополняют.

Измерения плотности фононных состояний. Если в образце присутствуют мессбауэровские изотопы, то можно организовать схему эксперимента, позволяющую измерить парциальную функцию фононных состояний для этих ядер. Такую схему измерений удалось на сегодняшний день реализовать с помощью изотопа железа ^{57}Fe . Одной из возможных схем распада возбужденного состояния этого изотопа после поглощения гамма-кванта будет передача энергии от ядра к электронной оболочке и последующее испускание конверсионного электрона с последующей рентгеновской флуоресценцией и/или испускание электронов Оже. Если энергия фотонов, падающих на образец, не совпадает с резонансной энергией поглощения, то резонанс может быть достигнут за счет обмена энергии фотона с тепловыми колебаниями поглощающих ядер. Тогда выход продуктов реакции будет пропорционален парциальной плотности фононных состояний для данной энергии резонирующих ядер. Часто эта схема измерений называется неупругим ядерным рассеянием [65]. Схема эксперимента приведена на рис. 29.

Излучение из ондулятора после предварительной монохроматизации подается на монохроматор высокого разрешения, выделяющий фотоны с энергией, соответствующей мессбауэровскому резонансу для ядер ^{57}Fe . Изменяя

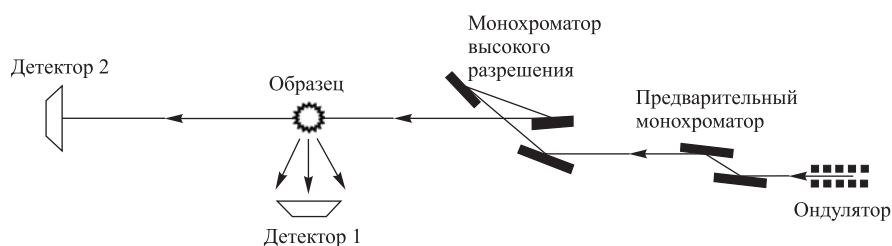


Рис. 29. Схема эксперимента по неупругому ядерному рассеянию

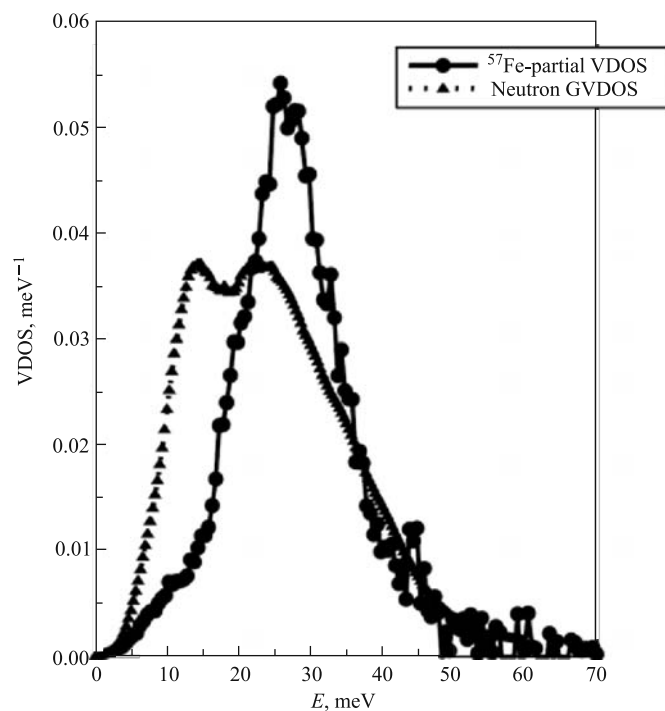


Рис. 30. Полная плотность фоновых состояний в квазикристалле $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, определенная с помощью рассеяния нейтронов (треугольники), и частичная плотность колебаний атомов железа, измеренная с помощью СИ (точки)

температуру монохроматора, можно варьировать энергию фотонов, которые облучают исследуемый образец. Выход продуктов реакции в зависимости от начальной энергии фотонов регистрируется детекторами. Поскольку угловое распределение интенсивности выхода продуктов реакции в таком эксперименте определяется свойством поглощающего атома и не зависит от истории процесса возбуждения ядра, то в данном эксперименте отсутствует корреляция между величиной переданной энергии и величиной переданного импульса от фотонов к колебаниям решетки (или от колебаний решетки к фотонам). Соответственно, реализуется интегрирование по величине переданного импульса в этом эксперименте по некогерентному неупругому поглощению рентгеновских фотонов.

В качестве примера приведем результат эксперимента по измерению частичной плотности фоновых состояний железа в икосаэдрическом квазикристалле $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ [66]. На рис. 30 показаны результаты измерений с использованием СИ в сравнении с полной плотностью фоновых состоя-

ний, измеренной с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов. Синхротронные измерения показывают, что атомы железа практически не участвуют в низкочастотных акустических колебаниях решетки.

Таким образом, видно, что СИ позволяет получать важную дополнительную к результатам нейтронных исследований информацию о плотности фононных состояний в кристаллах. Справедливости ради надо отметить, что парциальные плотности фононных состояний можно измерять и с помощью нейтронов, используя метод изотопного замещения. Но СИ позволяет получать парциальную плотность фононных состояний для тонкопленочных образцов или образцов очень малого размера [1], что абсолютно невозможно сегодня реализовать на источниках нейтронов.

Тем не менее причины, по которым СИ не сможет полностью заменить рассеяние нейтронов, но будет служить достаточно эффективным дополнительным методом при исследованиях плотности фононных состояний, достаточно очевидны. СИ позволяет изучать лишь парциальные плотности состояний для мессбауэровских ядер, а их не такое уж большое число, но при этом дает возможность изучать тонкопленочные образцы. Нейтроны достаточно легко и эффективно позволяют изучать плотность фононных состояний практически для любых систем, за исключением тонкопленочных образцов и образцов очень малого объема. Таким образом, всегда эти два метода будут не конкурирующими, а взаимодополняющими.

Исследования процессов самодиффузии. Для изучения процессов некоррелированной одночастичной диффузии необходимо иметь возможность измерения автокорреляционной функции, описывающей этот процесс. Фурье-образ автокорреляционной функции представляет собой закон некогерентного неупругого рассеяния. С помощью метода квазиупругого рассеяния нейтронов и метода нейтронного спинового эха данная зависимость рассеяния успешно измеряется и позволяет изучать процессы самодиффузии в интервале характерных времен от 10^{-11} до 10^{-7} с и для характерных расстояний от 1 до 100 Å. Указанные диапазоны позволяют изучать подавляющее большинство интересных с научной точки зрения процессов самодиффузии в твердых телах, жидкостях, полимерах, биомолекулах и т. д., а также определять микроскопические геометрические и временные параметры процессов.

Как уже отмечалось выше, неупругое рассеяние СИ носит чисто когерентный характер. Таким образом, с использованием схемы классического неупругого рассеяния СИ реализовать измерение процессов самодиффузии невозможно принципиально. Тем не менее, как описано в предыдущем пункте, используя эффект Мессбауэра, можно обеспечить возможность измерения сечений некогерентного рассеяния. Схема установки для такого рода экспериментов показана на рис. 31 [65].

В отличие от установки для измерений парциальной плотности фононных состояний, в данном случае исследуемый образец не содержит мессбауэров-

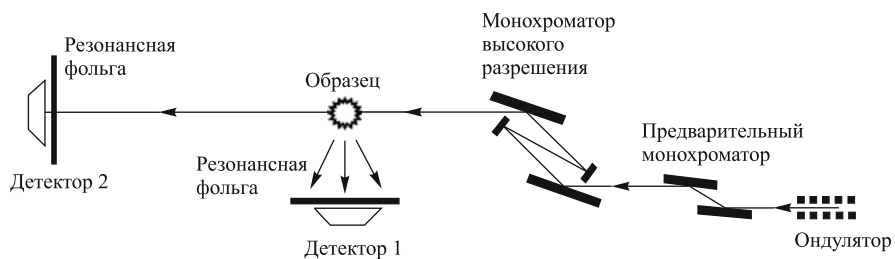


Рис. 31. Схема установки для измерения квазиупругого некогерентного рассеяния на синхротронных источниках

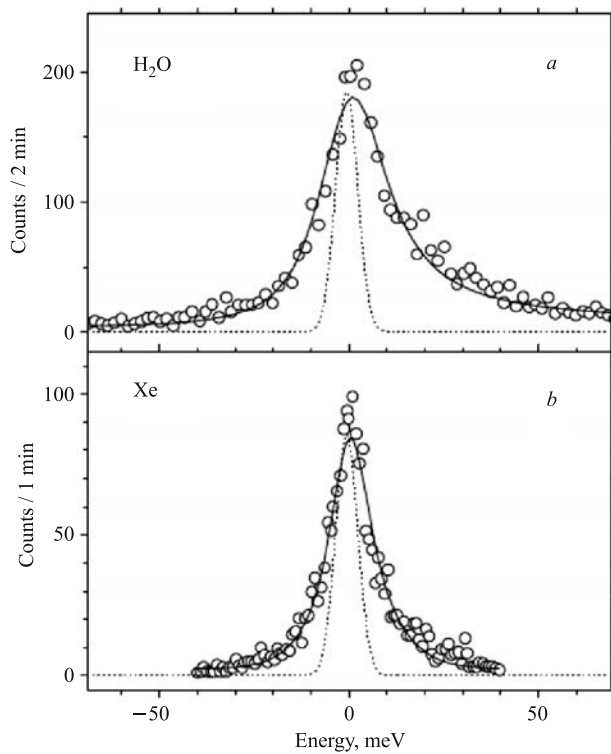


Рис. 32. Спектры квазиупругого рассеяния СИ в жидкой фазе воды и газообразном ксеноне [67]. Пунктиром показана функция разрешения. Сплошные линии — подгонка экспериментальных данных с использованием феноменологической модели

ских изотопов, но резонансная мессбауэровская фольга помещается перед детектором. Энергия фотонов, облучающих образец, варьируется, как и в предыдущем случае, с помощью изменения температуры монохроматора высокого разрешения. Изменения энергии фотонов происходят вблизи энергии резонансного поглощения фотонов фольгой. За счет обмена энергии фотонов с диффундирующими частицами в образце могут быть выполнены условия резонансного поглощения фотонов фольгой. В итоге получается центрированное на нулевом изменении энергии фотонов распределение интенсивности регистрируемых детектором сигналов.

В качестве примера на рис. 32 показаны спектры, измеренные с использованием рассматриваемого спектрометра, для жидкой фазы воды и газообразного ксенона. Рассеяние нейтронов в газах имеет очень малое сечение, и сегодня практически такие эксперименты не проводятся. Так что в данной области использование СИ представляется очень интересным методом. Что касается жидкостей, то квазиупругое рассеяние нейтронов позволяет получать гораздо более обширную информацию о диффузионных процессах в них, чем это можно сделать с помощью синхротронного рассеяния.

В обсуждаемой схеме эксперимента на синхротронном источнике происходит автоматическое интегрирование по векторам рассеяния. В итоге теряется информация о геометрических характеристиках процесса диффузии. Таким образом, данная методика ни в коей мере не заменит возможности нейтронных методов.

Имеется иная схема постановки эксперимента, использующая метод интерферометрии и позволяющая достичь энергетического разрешения на уровне нескольких наноэлектронвольт и исследовать процессы для векторов рассеяния до $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ [68]. Эти параметры сравнимы с возможностями метода спинового эха в нейтронном рассеянии. Однако получаемые с помощью нейтронов данные позволяют получить намного более прямую и легко интерпретируемую информацию об исследуемом объекте. Не случайно до сих пор нет (по крайней мере, авторам они неизвестны) работ в этой области за исключением демонстрационных экспериментов на очень простых системах. Дополнительное ограничение на использование методов СИ для исследования процессов диффузии в биологических системах накладывает высокая повреждающая способность гамма-излучения. В этом смысле слабое взаимодействие нейтронов с исследуемыми объектами дает существенные преимущества.

В заключение можно сделать вывод, что в данном направлении исследований доминирующими будут нейтронные методики, а СИ позволит в ряде случаев получать важную дополнительную информацию.

Молекулярная спектроскопия. При изучении колебаний молекул в твердых телах и жидкостях, в особенности водородсодержащих, нейтронная спектроскопия зарекомендовала себя как важный дополнительный метод к

традиционному рамановскому рассеянию света и инфракрасному поглощению. Процесс рассеяния в этом случае некогерентный, характерные энергии колебаний атомов и молекул находятся в диапазоне от нескольких мэВ до сотен мэВ. В данном сегменте исследований СИ не может дать никакой новой дополнительной информации (в силу когерентности взаимодействия излучения с образцом в указанном диапазоне энергий) и эта область всегда будет прерогативой нейтронных методов.

Исследования магнитных возбуждений. Сечение неупругого магнитного взаимодействия СИ намного меньше сечения томсоновского рассеяния, описывающего взаимодействие с тепловыми колебаниями атомов и молекул. Спин-зависимое сечение рассеяния рентгеновских фотонов содержит фактор $[\hbar\omega/mc^2]^2 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ и в области энергий фотонов около 10 кэВ с учетом других факторов, уменьшающих его величину, оказывается на 6 порядков меньше томсоновского сечения рассеяния. Поэтому исследование элементарных магнитных возбуждений (магнонов) стало возможным только с созданием очень ярких синхротронных источников третьего поколения, имеет более короткую историю, чем исследования тепловых колебаний в конденсированных средах, и потребовало создания методик, позволяющих разделять магнитное и томсоновское рассеяние. Важно отметить, сегодня неупругое магнитное рассеяние СИ позволяет получать информацию об объемных свойствах изучаемого объекта, а не только о его приповерхностных слоях вопреки бытующим устаревшим заблуждениям об ограниченности синхротронных методов. Методика измерений основана на использовании резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов. Энергия фотонов подбирается таким образом, чтобы соответствовать K - или L -краю поглощения элемента, для которого изучаются магнитные возбуждения.

Вместе с тем интерпретация экспериментальных данных в таких экспериментах, как правило, неоднозначна и требует привлечения теоретических моделей и расчетов. Возможно, с этим фактом связано то, что на сегодняшний день с помощью резонансного неупругого рентгеновского рассеяния успешно изучены только сильнокоррелированные купраты, в которых спин на ионах меди равен $1/2$ и расположены ионы на квазидвумерной сетке позиций, что существенно упрощает теоретическое рассмотрение таких систем. Теорию механизмов возникновения магнитных возбуждений при взаимодействии системы с рентгеновскими фотонами можно найти, например, в [69–72]. Все имеющиеся теоретические модели относятся к сильнокоррелированным $3d$ -магнитным системам со спином $1/2$ или 1 . Идея моделей заключается в том, что электрон с валентного s - или p -уровня за счет поглощения резонансного рентгеновского фотона перебрасывается на незаполненный уровень иона меди, лежащий по энергии выше $3d$ -уровня. В результате в валентной зоне образуется короткоживущая дырка, модифицирующая эффективный кулоновский потенциал, действующий на $3d$ -электроны. Это приводит к модифика-

ции суперобмена между ближайшими магнитными ионами и, как следствие, к переориентации двух спинов на ионах меди [73, 74]. Разность энергий между начальной и конечной конфигурацией спинов после рекомбинации возбужденного электрона в начальное состояние приводит к изменению энергии испускаемого рентгеновского фотона по сравнению с энергией поглощенного фотона. Анализируя импульсную зависимость изменения энергии фотонов, можно получить дисперсионные соотношения для бимагнных возбуждений в исследуемой системе.

Другой вариант, реализованный в эксперименте и обоснованный теоретически, состоит в поглощении рентгеновского фотона резонансной энергии, отвечающей переходу электрона с валентного $2p$ -уровня меди на $3d$ -уровень. В результате на одном из ионов меди электронная конфигурация $2p^63d^9$ переходит в $2p^53d^{10}$. Появляется немагнитная примесь в $3d$ -зоне, также модифицирующая суперобменное взаимодействие между магнитными моментами на ионах меди. После рекомбинации возбужденного электрона на равновесный $2p$ -уровень система остается в возбужденном состоянии, характеризуемом бимагнным возбуждением (рис. 33). Как и в предыдущем случае, импульсная зависимость разности энергий поглощенного и излученного фотонов позволяет определять дисперсионные соотношения для бимагнов [75].

К настоящему времени с помощью резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов изучены магнитные возбуждения в высокотемпературных сверхпроводниках [73], антиферромагнитных купратах [75], магнитных спиновых лестницах [76].

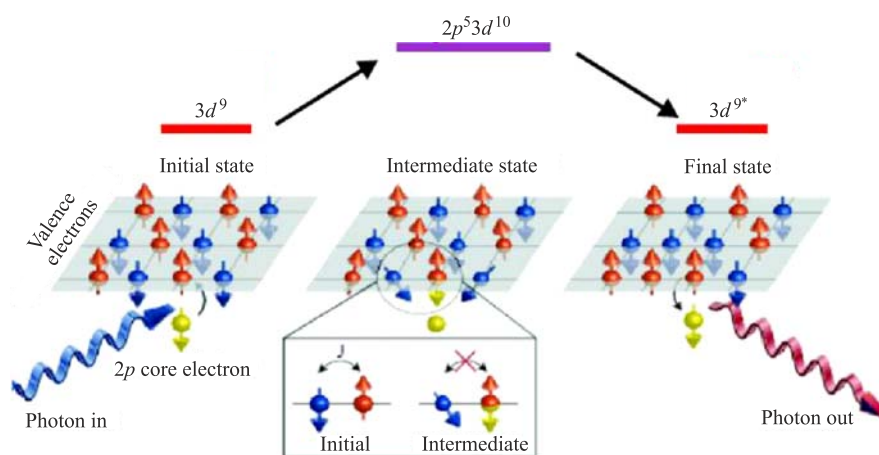


Рис. 33. Схема генерации бимагнона в купратах при поглощении резонансного рентгеновского фотона [75]

В заключение следует отметить поразительный прогресс в исследованиях элементарных магнитных возбуждений с помощью СИ. Эти эксперименты и их теоретическая интерпретация дают важную дополнительную информацию к данным нейтронных экспериментов. Вместе с тем возможности синхротронных методов существенно уступают в подавляющем большинстве случаев возможностям нейтронных исследований.

На сегодняшний день исследование магнитных возбуждений в конденсированных средах остается преимущественной сферой использования метода неупругого рассеяния нейтронов. Как уже отмечалось выше, с помощью СИ можно изучать двухчастичные магнитные возбуждения. Для нейтронов такие возбуждения, энергия которых достигает нескольких сотен миллиэлектронвольт, практически не доступны для прямых измерений. Вместе с тем синхротронные методы не позволяют исследовать одночастичные возбуждения, поскольку сечение рассеяния на таких возбуждениях для них пренебрежимо мало и наилучшее доступное в настоящее время разрешение синхротронных методов составляет 100 мэВ, что не позволяет изучать область низких энергий возбуждений. Для нейтронных методов именно область энергий ниже 100 мэВ может эффективно изучаться. Синхротронный метод является элементарно-чувствительным за счет разных значений резонансной энергии фотонов для различных элементов. Это дает ему неоспоримое преимущество перед нейтронными методами. Однако возможности синхротронного метода ограничены исследованиями диэлектриков и плохих металлов. Дело в том, что электроны проводимости сильно экранируют спин-орбитальное взаимодействие валентных и $3d$ -электронов. Это быстро приводит к исчезновению магнитного сигнала по мере увеличения металличности образца [69]. Для нейтронов подобных проблем нет. Синхротронное магнитное рассеяние чувствительно одновременно и к зарядовым и к спиновым степеням свободы. Нейтронное рассеяние флуктуаций зарядовой плотности не чувствует и измеряет только парные спиновые корреляции. В этом смысле оба метода прекрасно дополняют друг друга, позволяя разделить зарядовый и спиновый вклады в функцию отклика системы.

И, конечно, нейтроны незаменимы, когда речь идет об исследованиях возбуждений в трехмерных магнитных системах, где теоретическое описание рассеяния СИ сталкивается с большими трудностями, при изучении высокоспиновых состояний, несоразмерных магнитных структур, при изучении эффектов гибридизации, магнитоупругого взаимодействия и во многих других случаях.

3.3. Некоторые дополнительные методические замечания. Функция разрешения по энергии спектрометра неупругого рассеяния на синхротронном источнике имеет вид лоренциана, а для нейтронного спектрометра это функция Гаусса (а на времяпролетных спектрометрах она может быть и треугольной!). И этот факт дает важное преимущество нейтронным спектроме-

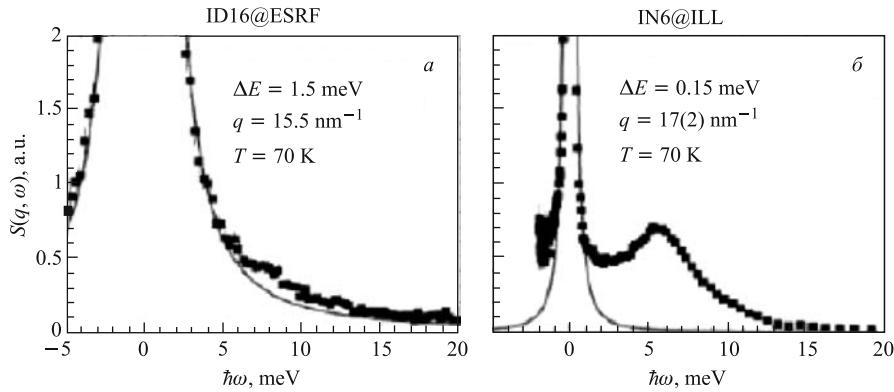


Рис. 34. Сравнение результатов измерения одного и того же образца в аналогичных условиях на нейтронном (а) и синхротронном (б) спектрометрах неупругого рассеяния

трам. Длинные хвосты лоренцианов затрудняют выделение слабых сигналов на фоне близко расположенных сильных. В качестве примера на рис. 34 показано сравнение измерений одного и того же образца в аналогичных условиях на нейтронном и синхротронном спектрометрах (Ch. Vettier, частное сообщение). Из приведенного рисунка очевидно, что возбуждение, уверенно регистрируемое на нейтронном спектрометре, на синхротронной установке практически не наблюдается.

И, наконец, нейтроны рассеиваются на ядрах атомов, СИ — на электронных оболочках атомов. Для нейтронов отсутствует систематическая зависимость длины рассеяния от порядкового номера элемента в таблице Менделеева. Легкие ядра зачастую могут быть более сильными рассеивателями, чем тяжелые. Элементы, соседствующие в таблице Менделеева, могут иметь очень разные нейтронные длины рассеяния, что позволяет с помощью нейтронов разделять сигнал от этих элементов. И так же, как в дифракции, метод изотопного замещения позволяет решить эту задачу в случае, когда естественные смеси изотопов обладают близкими амплитудами рассеяния. В случае СИ, чем больше электронов на оболочках атома, тем больше амплитуда рассеяния (на нулевой угол) для рентгеновских фотонов. Амплитуда рассеяния сильно затухает с ростом угла рассеяния в соответствии с угловой зависимостью фактора рассеяния фотонов электронами атомных оболочек. В общем случае амплитуда рассеяния рентгеновских фотонов (томсоновское рассеяние) возрастает пропорционально значению атомного номера элемента Z . Но проблема заключается в том, что и поглощение увеличивается с ростом числа электронов на оболочках. При этом для элементов с $Z > 4$ поглощение возрастает как Z^4 . В результате для изучения систем, содержащих атомы с большим Z , приходится уменьшать толщину образца. Но если образец содержит как тя-

желые, так и легкие атомы, возникает противоречие. Уменьшение толщины образца ведет к резкому падению интенсивности сигнала от легких атомов. Это обстоятельство затрудняет измерение дисперсии фононов в достаточно сложных кристаллах, содержащих и легкие и тяжелые атомы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы синхротронных исследований конденсированных сред продемонстрировали впечатляющее развитие за довольно короткий промежуток времени. В тех вышеописанных научных областях, где еще недавно полностью доминировали нейтронные методики, на сегодняшний день методы рассеяния СИ стали важным дополняющим способом исследований. Вместе с тем проведенный в данной статье анализ показывает, что в ближайшем будущем методы рассеяния СИ не смогут стать заменой методов рассеяния нейтронов и их развитие будет иметь взаимодополняющий, а не конкурирующий характер. Это связано с принципиальными физическими ограничениями, обусловленными различным характером взаимодействия нейтронов и фотонов с веществом, а также различиями в технической реализации экспериментальных методов и разницей в теоретических моделях, лежащих в основе методов обработки экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-02-00311а, 11-02-00416-а, гранта Президента РФ МД-696.2010.2 и Госконтракта 02.740.11.0542.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burkel E.* // Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P. 171.
2. *d'Astuto M., Krisch M.* // Collection SFN. 2010. V. 10 P. 487.
3. *Baron A. Q. R.* // J. of the Spectroscopical Society of Japan. 2009. V. 58, No. 5. P. 205. (In Japanese) / arXiv: 0910.5764 (In English)
4. *Krisch M., Sette F.* // Appl. Physics. Topics «Light Scattering in Solid IX». Springer-Verlag, 2007. V. 108. P. 317.
5. *Гуревич И. И., Тарасов Л. В.* Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 607 с.
6. *Dauter Z., Jaskolski M., Wlodawer A.* // J. Synchrotron Rad. 2010. V. 17. P. 433.
7. *Wilson C. C., Myles D. A.* Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications. Part I. Springer, 2006. P. 21.
8. *Espallargas G. M., Hippler M., Florence A. J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 15606.

9. Jayaraman A. // Rev. Mod. Phys. 1983. V. 55 P. 65.
10. Shen G., Rivers M. L., Wang Y. et al. // Rev. Sci. Instr. 2001. V. 72. P. 1273.
11. Chater P. A., David W. I. F., Johnson S. R. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 2439.
12. Gramm F., Baerlocher C., McCusker L. B. et al. // Nature. 2006. V. 444. P. 79.
13. Istomin S. Ya., Grins J., Svensson G. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 15. P. 4012.
14. McGreevy R. L. // Nucl. Instr. Meth. A. 1995. V. 354. P. 1.
15. Belushkin A. V., Kozlenko D. P., McGreevy R. L. et al. // Physica B. 1999. V. 269. P. 297.
16. Белушкин А. В., Козленко Д. П. // Природа. 2003. № 7. С. 53.
17. Zetterström P., Belushkin A. V., McGreevy R. L. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 321.
18. Васин Р. Н., Никитин А. Н., Плотникова Е. М. и др. // Изв. ТулГУ. 2006. Сер. «Физика». № 6. С. 126.
19. Dufour C., Dumesnil K., Gourieux T. // Lect. Notes Phys. 2006. V. 697. P. 243.
20. de Bergevin F., Brunel M. // Phys. Lett. A. 1972. V. 39. P. 141.
21. Namikawa K., Ando M., Nakajima T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 4099.
22. Schutz G., Wagner W., Wilhelm W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 737.
23. Rogalev A., Wilhelm F., Jaouen N. et al. // Lect. Notes Phys. 2006. V. 697. P. 71.
24. Wilkins S. B., Forrest T. R., Beale T. A. W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 207602.
25. Kenzelmann M., Harris A. B., Jonas S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 087206.
26. Hatton P. D., Wilkins S. B., Beale T. A. W. et al. // Adv. in Solid State Phys. 2004. V. 44. P. 467.
27. Boada R., Laguna-Marco M. A., Gallastegui J. A. et al. // J. Synchrotron Rad. 2010. V. 17. P. 308.
28. Stohr J., Magn J. // Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 470.
29. Ko K.-T., Noh H.-J., Kim J.-Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 207202.
30. Wilhelm F., Pouloupoulos P., Ceballos G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 413.
31. Feigin L. A., Svergun D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. N. Y.: Plenum Press/Springer, 1987.
32. Glatter O. // J. Appl. Crystallogr. 1977. V. 10. P. 415.
33. Stuhrmann H. // Acta Crystallographica. 1970. V. 26, Section A. P. 297.
34. Stuhrmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 23.
35. Stuhrmann H. // Acta Crystallographica. 2008. V. 64, Section A. P. 181.
36. Koch M. H. J., Stuhrmann H. B. // Methods in Enzymology. V. 59. P. 670.

37. *Lipfert J., Doniach S. // Ann. Rev. of Biophys. and Biomolecular Structure. 2007. V.36. P.307.*
38. *Hickl P., Ballauff M., Jada A. // Macromolecules. 1996. V.29. P.4006.*
39. *Dingenouts N., Ballauff M. // Acta Polymerica. 1993. V.44. P.178.*
40. *László K., Rochas C., Geissler E. // Adsorption. 2008. V.14. P.447.*
41. *Pépy G., Kuklin A. // Nucl. Inst. Meth. B. 2001. V.185. P.198.*
42. *Pépy G. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V.40. P.433.*
43. *Jacrot B. // Rep. on Progress in Physics. 1976. V.39. P.911.*
44. *Scharpf O. // J. Appl. Crystallogr. 1978. V.11. P.626.*
45. *Tapan C. Neutron Scattering from Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier, 2005.*
46. *Kalus J., Schmelzer U. // Physica Scripta. 1993. V.49. P.629.*
47. *Sinibaldi R., Ortore M., Spinozzi F. et al. // Eur. Biophys. J. 2008. V.37. P.673.*
48. *Hasegawa H., Tanaka H., Hashimoto T. et al. // Macromolecules. 1987. V.20. P.2120.*
49. *Sun Y. -S., Jeng U. S., Huang Y. -S. et al. // Physica B. 2006. V.385–386 P.650.*
50. *Petoukhov M., Svergun D. // Eur. Biophys. J. 2006. V.35. P.567.*
51. *Radlinski P., Mastalerz M., Hinde A. L. et al. // Intern. J. Coal Geology. 2004. V.59. P.245.*
52. *Balasoïu M., Craus M.L., Kuklin A.I. et al. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V.10, No.11. P.2932.*
53. *Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.K. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2003. V.36. P.679.*
54. *Sette F., Ruocco G., Krisch M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V.74. P.83.*
55. *Texeira J., Bellisant-Funel M.C., Chen S.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V.54 P.2681.*
56. *Yamaguchi T. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2005. V.238. P.146.*
57. *Sinn H., Sette F., Bergmann U. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V.78. P.1715.*
58. *Koza M.M., Schober H., Geil B. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V.69. P.024204.*
59. *Seyfert C. Thesis. University of Rostock, 1998.*
60. *Shukla A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V.90, No.9. P.095506.*
61. *Fukuda T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V.71. P.060501.*
62. *Baron A.Q.R. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V.69. P.3100.*
63. *Uchiyama H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V.92. P.197005.*
64. *Graf J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V.100. P.227002.*
65. *Chumakov A.I., Ruffer R. // Hyp. Int. 1998. V.113. P.59.*
66. *Brand R.A., Coddens G., Chumakov A.I. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V.59. P.145.*

67. *Chumakov A. I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4528.
68. *Baron A. Q. R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2823.
69. *de Groot F. M. F., Kuiper P., Sawatzky G. A.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, No. 23. P. 14584.
70. *van den Brink J., van Veenendaal M.* // Europhys. Lett. 2006. V. 73(1). P. 121.
71. *Ament L. J. P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 117003.
72. *Haverkort M. W.* arXiv:0911.0706v2 [cond-mat.str-el]. 2010.
73. *Hill J. P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 097001.
74. *Forte F., Ament L. J. P., van den Brink J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 134428.
75. *Braicovich L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 167401.
76. *Schlappa J. et al.* // Ibid. 2009. V. 103. P. 047401.

Получено 25 февраля 2011 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 23.06.2011.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3,13. Уч.-изд. л. 3,83. Тираж 240 экз. Заказ № 57353.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/