

热中子散射和凝聚态物质

叶春堂

为什么要用中子?

“热中子散射”是用热中子研究凝聚态物质静态结构和动力学特性的笼统提法。从实验方法上讲,它包括中子衍射、热中子非弹性散射、热中子准弹性散射和小角散射等技术。

凝聚态物质是固体和液体的总称。凝聚态物质有两个最基本的特性,一是它的静态结构,二是它的动力学特性。

物质内部原子或分子的位置、排列状况叫做静态结构或结构。对于磁性物质,结构的含义还包括原子的磁矩取向和排列方式,后者也叫磁结构。由于热运动和各种元激发,原子或分子总是处在不停歇的运动状态。与原子或分子的这种微观运动状态相关的各种特性就是物质的动力学特性。深入研究物质的结构和动力学特性,可以从微观层次对物质的宏观性能以及各种物理现象的原因和规律获得更深刻的认识。

凝聚态物质原子之间的距离大约1—10埃(1埃= 10^{-8} 厘米);原子热运动或各种元激发的平均能量大致为1—300毫电子伏(1电子伏= 1.602×10^{-12} 尔格)。这就是说,研究凝聚态物质的结构和动力学特性需要有这样一种工具,它能在1—10埃的尺度范围“量”距离、定方位;能在1—300毫电子伏范围内测能量。

我们知道,任何一种辐射,只要它的波长和原子间距离相当,就可以用来研究结构;当它的能量与原子热运动能量相当,就可以作为研究动力学性质的工具。

X射线的波长和原子间的距离有相同量级,所以它能用来进行结构研究;但其能量和原子热运动能量相距甚远(1—10埃的X射线能量高达1万电子伏左右!),所以它不适合作动力学性质研究。

红外辐射频率(能量)虽适合,但波长相差太多,所以它能测量分子谱而不能研究结构。

热中子的波长为几埃,能量约几至几十毫电子伏。前者使它适合作为静态研究的工具,后者使它具备研究物质动力学特性的条件。

在结构研究方面,中子和X射线的作用机理不同:X射线和电子相互作用,而中子是和核相互作用。机理不同,特点就不同,侧面便不一样:中子对氢原子和轻元素比较敏感,X射线正好相反;X射线分辨不出周期表中的近邻元素和同位素,中子却没有困难。除此以外中子还有两个值得注意的特点:第一,中子具有磁矩。它被磁性物质散射时,既有核散射,也有磁散

射。所以,中子能够用来研究磁结构,而且是迄今为止研究磁结构的唯一工具。第二,中子有很强的穿透本领,从而可以透过高温、低温、高压装置外壁研究在相应状态下物质的各种性能和有关物理现象。

因此,在结构研究方面,中子不是X射线的重复,而是一种重要的补充手段。

至于动力学研究方面,红外辐射除分子谱学的应用外,其它方面不能与中子相比。

怎样用中子研究凝聚态物质?

研究静态结构的方法是中子衍射和中子小角散射技术。

衍射是波的通性。热中子波长和原子间距离相当。所以,一束热中子通过大量原子组成的物质时也会产生衍射现象,这就是中子衍射。由规则排列的原子组成的晶格点阵对中子来说仿佛是一个三维光栅。中子通过这个“光栅”产生的衍射图案由各原子的散射波叠加而成。由于各原子间有一定的位相关系,所以,散射波出现干涉,并构成衍射图案中一系列散射中子波峰和谷。衍射波峰出现的角度和峰的强度随散射原子的类型及排列而不同。分析衍射峰的强度和角位置,就得到结构的有关信息。尽管非晶物质和液体的原子或分子的排列方式在大范围内是无序的,没有周期性的,散射中子波的分布也仍然能提供很丰富的结构信息。在过去一段相当长的时间内,中子衍射的研究对象主要是晶体。近年来,非晶材料异军突起,中子衍射作为研究非晶材料的工具也日益受到注目。

生物大分子和聚合物大分子的研究以及材料的缺陷、沉淀,大于原子尺度的不均匀分布的研究,要求测定的距离不是几个埃,往往达10—3000埃。研究这种远大于原子尺度的长程关联现象是中子衍射不能胜任的。这时需要改用中子小角散射。中子小角散射采用比热中子能量更低,因而波长更长的中子(波长4—5埃)。相对“热”中子而言,这种中子的温度更低,所以叫“冷”中子。小角散射只收集靠近入射中子束方向附近很小的一个角度范围($\leq 3-5^\circ$)内的衍射图案。因为它反映了长程关联的信息。

物质动力学特性的研究要用中子非弹性散射技术。固体中原子或分子热运动的主要形式是在平衡位置附近振动。这种振动的能量是量子化的。固体原子振动能量的量子叫做声子。声子的能量和热中子差不多。声子并不是真实的粒子。它是为了简化问题的处

理而假想的所谓“准粒子”。准粒子可以和中子、光子、电子…等相互作用。热中子被原子核散射前、后如果动能有了变化,散射过程就称为非弹性的。按照准粒子的概念,热中子的非弹性散射过程实际上是中子和声子作用的过程。因为中子被固体中的原子散射时,中子可以把一部分能量交给原子,用以激起某种模式的振动。根据准粒子图象,可以认为中子消耗了部分能量用以产生一个声子。反之,振动着的原子也可以把一部分能量交给中子,而使某种模式的振动湮灭,这时可以认为中子在散射过程中湮灭了一个声子而使动能有所增加。根据能量守恒原理,中子动能的变化量必定等于声子的能量。因此,利用一束单能热中子投向要研究的试样,测出被试样散射后的中子能谱——即散射中子强度按能量分布——就得到了反映固体中原子振动信息的声子谱。声子谱的测量提供了观察粒子微观运动的一个窗口。

当中子被液体散射时,由于分子的扩散,运动的分子将使弹性散射的中子能量有微小的改变,这种散射过程叫准弹性散射。很明显,准弹性散射过程是研究液体和固体中粒子扩散运动以及与此有关的物理现象的手段。

中子散射有哪些应用?

中子散射的应用面很广。限于篇幅,以下只列举几个典型的应用方向。

1.在测定原子位置的工作中,中子衍射的侧重点是确定氢原子位置、轻元素的原子位置和近邻元素的原子位置。

氢原子位置的测定涉及所有含氢物质及材料的结构,对氢键的研究也很有价值。许多含氢物质的结构研究都是在中子的参与下完成的。冰的结构就是一个典型的例子。X射线在30年代就把氧的位置定出来了。但由于X射线“看不见”氢原子,所以对它的位置一无所知。最终是在中子衍射参与下,定出了氢的位置才把冰的结构完全定下来。

近邻元素的区分,在合金结构研究中很重要。很多合金如CuZn(黄铜)、FeCo、Ni₃Mn等的结构和有序分布,只能用中子衍射研究。

有不少工业上有实用价值的高温陶瓷材料,都是由氧和重金属组成的。如核工业中的燃料元件材料UO₂,其热力学性能与氧原子所占位置有关。测定UO₂中氧原子位置用中子衍射特别适宜,因为中子对轻、重元素的散射强度不似X射线那样悬殊,而且中子还能模拟各种高温实际条件进行测量。

2.磁结构研究是中子衍射独有的领域。中子衍射对磁结构的研究,大大深化了我们对于磁现象的认识,是中子工作对固体物理的重大贡献。在中子衍射出现以前,理论上就提出存在一种反铁磁结构。在这种结

构中,相邻两原子的磁矩大小相等、方向相反。因此反铁磁性物质在宏观上并不呈磁性。但任何宏观实验手段无法检验这种模型。1949年,初露头角的中子衍射在研究MnO的磁结构时,明确无误地证实了MnO的反铁磁结构。到目前为止,用中子测定过一千多种反铁磁体和亚铁磁体的磁结构,并由此发现过多种新型磁结构。大凡磁的长程、短程有序现象,磁畴形状和尺寸,原子磁矩的大小、取向分布等都可用中子衍射和中子小角散射研究。此外,利用中子非弹性散射,还可以研究与自旋扰动形成的自旋波有关的磁的动力学性质。

3.晶格热振动涉及晶体的许多宏观物性和物理现象,晶格振动及其有关现象的研究已经形成一个专门的学科,称为晶格动力学。中子非弹性散射是研究晶格动力学的重要实验手段之一。通过它,可以从实验上观察声子谱和声子色散曲线。我们知道,晶体中的原子和原子之间有较强的耦合,一个原子偏离平衡位置的运动必然牵连到它最近邻的原子,近邻原子的运动又传给次近邻原子,……。因此,任何一个原子的振动都形成一个集体运动,并通过原子的集体运动形成一种振幅呈周期变化的前进波,叫做格波。格波在晶体中传播时频率和动量之间的关系叫声子色散关系。同时测量散射过程中中子的能量和动量的变化,就能测出声子色散关系。声子色散关系和声子谱不仅反映了晶体原子间的相互作用力的信息,而且也是研究与声子有关的物理现象和过程的重要资料。比如,超导微观理论认为,超导电性的产生是由于金属中电子的有序化。在超导态,电子两两成对,结成所谓库珀电子对。这种成对吸引的电子是电子通过离子运动,即电子-声子的耦合产生的:一个电子以很快的速度通过晶格点阵时,吸引周围的正离子,形成一个超正电荷区,通过它又吸引另外的电子。因而两个原来相互排斥的电子,通过声子(正离子的运动)的相互作用变成了相互吸引的电子对。声子频率越低,或者说晶格越“软”,电子-声子相互作用越强。这样,声子谱在一定程度上可以作为探索超导性能的一个手段。此外,超导物质的声子色散关系常常出现反常,这又提供了用中子非弹性散射研究超导微观机理的一个途径。当前通过声子谱和声子色散来研究和超导机理,探索高温超导材料,是中子散射研究领域一个很活跃的方向。

近年来,用中子散射对金属氢化物的晶格动力学、金属中氢原子的扩散、结构相变等方面进行了大量研究工作,在此不能一一列举。

4.中子散射的一个新的,也许是最有吸引力的领域是在生命科学中的应用。最近生物学家开始用中子研究生物膜和某些生物大分子如蛋白质、核糖体的结构。初步结果是令人鼓舞的,说明中子散射在生物分

子的研究中大有用武之地。有一些生物分子本身就是晶体,还有一些经过简单处理可以呈有序状态。因此,可以用中子衍射研究氢原子和其它轻原子的位置,用小角散射研究其结构和构形。

利用中子研究生物分子的优点在于,可以用同位素置换方法把氢原子氘化,即用氘原子取代试样中部分氢原子。氢和氘的散射振幅符号相反,氘化以后总的散射效应将由于氘和氢的抵消而减少,减少的程度可由氘化程度加以控制。这样氘化方法增大了待测部分与周围环境的反差,从而提高了测量精度。用中子进行生物试样研究的另一个优点是,中子几乎不对生物试样形成辐射损伤,这对某些实验是十分重要的。

氘化技术同样可用于聚合物大分子的研究,这方面工作虽然也是中子散射一个重要的研究方向,但限于篇幅,不再赘述。

5. 中子散射的应用最近有一个值得注意的倾向,

即除了基础研究以外,逐渐开展了一些工业上的应用。如测定金属中的织构、缺陷等。最令人感兴趣的是,FIAT 公司用小角散射成功地描绘了飞机涡轮机叶片中缺陷随使用时间变化的分布曲线,从而为精密、贵重机械部件生产过程中某些过程(老化、硬化处理等)的改进和监控以及使用过程中质量耗损情况的监督开辟了一个常规检验方法,具有一定的经济意义。

总之,热中子散射是一个正在发展中的多学科研究领域,其应用领域的广度和深度仍在继续扩大,早期偏重于基础应用研究,近年来已经在工业生产领域中找到了某些直接应用。

我国从 70 年代开始在中国原子能科学研究院利用实验性原子反应堆的中子束,陆陆续续开展了一些热中子散射工作,培养了一批人,建立了一些设备,也做出了一些初步成果。相信在今后的发展中,热中子散射工作一定能够为我们的科学研究和应用作出应有的贡献。