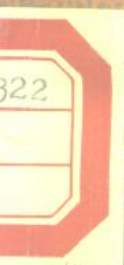


应用于生物研究中的 中子散射技术



科学出版社

53.83322

297

应用于生物研究中的 中子散射技术

何 敏 等 译



科 学 出 版 社

1986

8610395

内 容 简 介

本书着重介绍了先进的中子衍射、中子小角散射装置、有关实验技术及其在生物学研究中的应用与典型成就。可供从事中子散射、生物物理、固体物理和生物化学的研究人员,以及有关大专院校教师、高年级学生和研究生参考使用。

0187/05

应用于生物研究中的 中子散射技术

何 敏 等 译

责任编辑 刘 安

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年2月第 一 版 开本:787×1092 1/16
1986年2月第一次印刷 印张:8 3/8
印数:0001—1,700 字数:188,000

统一书号:13031·3088

本社书号:4070·13—10

定 价: 2.00 元

译 序

早在三十年代,人们就已认识到中子具有粒子和波动二重性,当它通过结晶物质时会发生衍射。由此也就联想到中子也一定能像X射线一样,成为研究物质重要特性的一种工具。然而这种设想直到原子反应堆建成后才成为现实。1945年美国 Argonne 国立实验室在该研究所的原子反应堆旁建成了第一台衍射仪,当时叫做“中子谱仪”,此后中子衍射技术按照与熟知的X射线衍射技术相类似的方式,以不同的规模发展起来了。随着物质结构分析理论不断发展,实验技术的不断完善,以及多道分析器、电子计算机、核电子学取得的一系列新成就,特别是加速器、高通量反应堆等强中子源的出现,更是极大地推动了低能中子散射技术的发展,使之逐渐成为一门独立而成熟的学科,其研究领域已扩展到物理、化学、化工、冶金、生物等多方面并生气蓬勃地发展起来。

近二十年来,低能中子散射广泛地应用于凝聚态物质结构的研究,提供了许多有关原子、分子结构的新资料。大量事实证明,低能中子散射已成为研究物质结构的有力工具。由于中子散射波本身所具有的特点(如能量低、波长长、不带电、有磁矩)使它在结构研究中不仅与X射线、电子衍射等技术一块,起到相互补充的作用,而且在某些方面还具有这些技术无可比拟的优点。后者在生物学研究中表现尤为突出,因而引起了生物学家的广泛兴趣。近十年来国外的一些实验室,利用中子散射的方法研究细胞组分的结构取得了一些可喜的成果,获得了利用其它方法无法得到的结构信息。为什么中子散射能成为研究生物分子结构的有力工具,而且比X射线有明显的优越性呢?首先,原子对X射线的散射主要是核外电子的散射,而原子(非磁性的)对中子的散射是原子核的散射,从而产生了中子散射与X射线散射的许多不同之处:如中子散射能区别各种同位素,X射线则不能;因此X射线区分不了氢与氘,而中子对氢和氘的散射振幅却有很大的差别。氢和它的同位素氘对中子具有异号的散射振幅,也就是说氢和氘所散射的中子波具有 180° 的位相差,因此在中子散射实验中,用氘置换生物分子中的氢,对区分生物分子基团之间的相互位置起了重要的作用,这是X射线无法得到的信息,这也正是中子散射区别于X射线而成为研究生物大分子结构的有力工具的关键。美国 Engelman 和 Moore 等人在 Brookhaven 的 HFBR 堆上利用中子小角散射测定核糖体(ribosome)中“蛋白质对”的工作,就是在生物学应用中的一个出色的实例,详见译文“用于分子生物学的小角中子数据获取系统”。第二,由于中子射线具有能量低的特点,因而对生物机体如蛋白质是非破坏性的。有人曾把蛋白质晶体置于中子束中照射几个月后再进行观察,竟没有看到明显的损伤。然而X射线的照射却会使生命物质很快死亡。第三,目前分子生物学中最感兴趣的是一些有关较大生命组分的结构问题,要研究这样一些问题就需要用较长波长的中子,最近由于一些技术的改进(如使用冷中子导管、位置灵敏探测器等),使得可以利用由核反应堆的冷源引出的 $10\text{ \AA}$ 以上的中子束来进行工作。用这样长波长的中子束可研究大至几千 $\text{\AA}$ 的晶胞结构,这就填补了X射线和光散射难以研究的 $10\text{ \AA}$ 至几千 $\text{\AA}$ 间的结构的空白。第四,低能中子的能量与晶体内声子的能量是同数量级的,因此有可能用低能中子的非弹性散射研究生物大

分子的动态特性,这也是生物学中一个尚待开发的领域。译文“中子非弹性散射及在生物学中应用的可能性”及“生物膜和膜组分的中子束研究”对这方面的情况作了介绍。

我国使用X射线研究小分子的结构已成为一门成熟的技术,并作出了显著的成绩,在研究某些生物大分子的结构方面也相当出色。但是用中子散射技术研究生物结构方面却是空白,我国在人工合成生物大分子方面具有世界先进水平,因此迫切希望能填补利用中子散射技术测量生物大分子这个空白,使我们能在更高的水平上了解生命现象,认识其本质,以促进生物学的进一步发展。为此我国各有关方面正在积极努力工作。我国虽然在五十年代就建立了研究用反应堆,但中子散射方面的工作尚未充分开展起来,因而建立相应的设备,积极开展有关方面的工作是很必要的。到目前为止,已在核工业部原子能研究所的反应堆旁建立了二轴中子衍射仪、三轴中子谱仪、四圆中子衍射仪、旋转晶体飞行时间(TOF)谱仪及铍过滤中子非弹性散射谱仪。开展了固体物理方面的研究工作,取得了显著的成绩;从今年开始,积极筹建冷源及中子小角散射装置,准备开展生物分子结构方面的研究工作。为此,我们组织翻译了有关中子散射技术及其在生物学中应用的几篇文章,供从事中子散射、生物物理、生物化学的科研及教学工作者参考。所收集的这几篇文章,就其内容来说,可归纳为三个方面:

1. 介绍先进的中子散射仪器;
2. 介绍低能中子散射在生物学中的应用;
3. 介绍生物分子氘化技术。

我们希望本书能在中子散射工作者和生物学工作者之间起到一个桥梁的作用,以促进他们相互之间的了解,使我国现有的一些先进设备能更充分地发挥作用,从而更好地推动我国生物结构研究及中子散射实验方面的工作。

杨继廉

目 录

译序.....	iii
利用脉冲中子源研究生物大分子——评论.....	1
线性位置灵敏探测器的平-锥形衍射仪的利用	23
探测热中子的二维位置灵敏探测器.....	31
在格林诺布尔高通量反应堆上的中子小角装置 D11	49
应用于分子生物学的小角中子数据获取系统.....	68
生物膜和膜组分的中子散射研究.....	77
中子非弹性散射及在生物学中应用的可能性.....	108
部分氘代胆固醇的合成.....	120
译后记.....	127

利用脉冲中子源研究生物大分子——评论

L. Cser

(Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, USSR)

序 言

近年来,在使用中子衍射和中子小角散射研究复杂的有机分子的晶体结构和分子结构方面已经取得了很大的进展。用这两种方法得到的信息是作为转移动量函数的散射中子束强度 $I(\kappa)$, 其中

$$\kappa = 2k_0 \sin(\theta/2), \quad k_0 = 2\pi/\lambda, \quad (1)$$

(1)式中的 θ 是散射角。

进行这种实验的常规方法是使单色化的入射束(即 k_0 为固定值)经样品散射后,用一个可移动的探测器或使用一组安装在不同角度上的探测系统,测量不同 κ 值处的强度。

不难指出,有了脉冲中子源还可采用另一方法。这种方法保持散射角不变而改变入射中子的动量。它是用飞行时间(TOF)技术进行的。由于不同波长的中子具有不同的速度,于是,在弹性散射情况下,从反应堆发出中子脉冲,到散射中子被记录这一段时间间隔,能完全决定它们的动量值,同时能得到高度单色化的中子。多探测器系统的使用能极大地提高该方法的效率。

值得注意的是:在 TOF 方法中可以利用整个入射中子谱,而常规方法只能利用入射中子谱的一小部分。

现在,我们将 TOF 方法在一些特殊方面的应用评论如下。

中子小角散射 (SASN)

首先我们应该注意到,为了描述所研究的现象而使用小角散射(SAS)这个名称是很不充分的。事实上将 SAS 称为小 κ 散射还更确切些。然而,当使用的中子的波长 λ 比要研究的晶格参数或粒子的特征尺寸(R)小得多时,散射角确实是很小的。当 θ 小时,公式(1)就变成:

$$\kappa \cong k_0 \theta \quad (2)$$

飞行时间方法的光强

因为实验条件要求具有高度准直的入射中子束,这就需要使中子飞行很长的路程,而由飞行时间(TOF)方法使中子单色化的过程不会导致入射中子束的强度受到任何额外的损失。这是 TOF 技术的优点之一。然而,众所周知,TOF 方法的另一个重要性也不

亚于前者的优点,即小角散射的截面随着 κR 值的增加而迅速地减小;例如,对于球形粒子来说,小角散射的截面就是按照 $(\kappa R)^{-4}$ 的趋势减少的。

截面的这个性质是一个限制性的因素,它使我们在进行小角散射的实验时,不必过多地超出 $\kappa R \approx 5$ 的测量范围。在使用白色脉冲入射中子束时,我们可以通过选择适当的散射角的办法来稍微扩大 κ 的范围。这样就可以利用麦克斯韦谱的高强度部分来测量小截面的区域。此外,还可以使得在所关心的 κ 范围内测量强度 $I(\kappa)$ 的统计精度更均匀,这样就意味着能更经济地利用测量时间。这种“补偿”作用显然是足够的。事实上,对于一定的散射角散射强度是:

$$I(\lambda)d\lambda \sim I_0(\lambda) \frac{d\sigma(\lambda)}{dQ} \sim \frac{1}{\lambda^5} \lambda^4 d\lambda \quad (3)$$

式中的 $\frac{d\sigma(\lambda)}{dQ}$ 是截面,当 $\lambda > \lambda_T$ 时, $I_0(\lambda) \sim \frac{1}{\lambda^5}$, 此处的 λ_T 是麦克斯韦分布参数, $I(\lambda)$ 是在给定的波长间隔 $d\lambda$ 内的测量强度。在 κ 坐标里,测量强度可以表示为:

$$I(\kappa)d\kappa \sim \frac{d\kappa}{\kappa} \quad (4)$$

而不是常规方法中的 $d\kappa/\kappa^4$ 。

总之,可以将麦克斯韦谱中强度最大的部分,对准 SAS 曲线上最感兴趣的区域(即尾部)进行测量(图 1),从而使小截面处的测量强度能够得到补偿。

与常规方法的比较

TOF 实验也可以在稳态反应堆上用切波器来进行。因此就能将 TOF 方法的光强与常规方法的光强比较。

令 Δt 为切波器导通状态所持续的时间, t 为重复时间。显然,穿过切波器的中子与被阻挡住的中子的比率为:

$$\frac{\Delta t}{t - \Delta t} \sim \frac{\Delta t}{t} \quad \text{当 } \Delta t \ll t \text{ 时} \quad (5)$$

决定 t 的最小值的必要条件是要避免由切波器发出的中子互相交叠。如果飞行路程为 L , 波长 λ 处于 $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$ 的区间之中,并且满足 $\lambda_2 \gg \lambda_1$ 的条件时,那么:

$$t \geq c(\lambda_2 - \lambda_1)L \sim c\lambda_2 L \quad (5a)$$

Δt 的上限取决于最大 κ 处的分辨率 $\Delta\kappa$ 、波长 $\lambda_2 \sim \lambda_1$ 的间隔以及实验设备的几何参数。

在此,必须指出分辨率的一些原始定义。

由公式(1)很容易得到:

$$(\Delta\kappa)^2 = k_0^2(\Delta\theta)^2 + \kappa^2(\Delta k_0/k_0)^2 \quad (6)$$

其中 Δ 为所考虑的参数的不确定算符。

(6) 式中的第一项来源于实验的几何参数,第二项对应于中子束的单色化程度。在 κ 值小的情况下,第一项占优势;而当 κ 为高值时,则第二项占优势。

由于可用的中子源强度低,因此,我们对源表面、样品和探测器要尽可能选择最大的面积。为了保持满意的分辨率,就必须使源与样品和样品与探测器之间的距离要足够长。因此比率:

$$\Delta k_0/k_0 = \Delta t/c\lambda L \quad (7)$$

通常对(6)式的贡献不大(例如: 当 $\lambda = 10 \text{ \AA}$, $L = 40 \text{ m}$, $\Delta t = 250 \mu\text{s}$ 时, $\Delta k_0/k_0 = 1/400$ 。)

将式(6)和式(7)联立得到:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_1 c L \frac{\Delta \kappa}{\kappa}; \quad (8)$$

在此,我们假定(6)式中对分辨率的两项贡献是相等的。那么,引入(5)式和(5a)式后可以得到:

$$\frac{I}{I_0} \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{\Delta \kappa}{\kappa}, \quad (9)$$

对于常规方法,在同样比率的估算情况下可以给出:

$$\frac{I}{I_0} \leq F\left(\frac{\lambda}{\lambda_T}\right) \Delta \lambda, \quad (10)$$

在高 κ 值的情况下可以导出:

$$\frac{I}{I_0} = F\left(\frac{\lambda}{\lambda_T}\right) \lambda \frac{\Delta \kappa}{\kappa} \quad (11)$$

此处的 $F(\lambda/\lambda_T)$ 是以通常的方法归一化了的麦克斯韦分布函数。

从(9)式和(11)式可以明显地看到,在这两种情况下的强度都受到 $\Delta \kappa/\kappa$ 这个因子的制约。(9)式中的其余部分的数值视不同波长而在 10^{-1} 到 5×10^{-2} 之间变化。(11)式中的 $F(\lambda/\lambda_T)\lambda$ 因子强烈地依赖于 λ , 并且当 $\lambda \geq 2\lambda_T$ 时变得 $< 10^{-1}$ 。这说明在长波长的情况下 ($\lambda \geq 3 \text{ \AA}$), 即使在稳定堆上 TOF 方法也优于常规的方法。

非相干本底

如果所研究的样品中含有大量的氢,那么本底主要是由于非相干散射引起的。在高 κR 值时, SAS 的截面会很快地减小,这时就会使微小的效应湮没于高的非相干散射本底之中。然而,使用 TOF 方法,这个困难可以得到部分地克服。

相干散射的强度 $I_{\text{coh}}(\kappa)\Delta\kappa$ 仅依赖于 κ 和分辨率 $\Delta\kappa$ 。因此,当 κ 和 $\Delta\kappa$ 一定时,强度不随 θ 、 λ 和立体角 $d\Omega$ 的变化而变化。非相干弹性散射的强度分布是各向同性的,并且不依赖于 λ 和 θ , 但是它的大小与对探测器所张的立体角成正比:

$$I_{\text{inc}} = \text{const} d\Omega = \text{const} \sin \theta d\theta d\phi \approx \text{const} (\lambda/2\pi)^2 \kappa \Delta \kappa d\phi \quad (12)$$

从(12)式中可以清楚地看到,当 κ 和 $\Delta\kappa$ 为常数时, $I_{\text{inc}} \sim \lambda^2$, 因此 $I_{\text{coh}}/I_{\text{inc}}$ 之比为 λ^{-2} 。就 TOF 方法来说,它允许使用小 λ 的中子束,这样就能有效地抑制非相干本底。当然,为了达到这个目的并不是没有代价的。要保持 $\Delta\kappa$ 为常数,同时又要减小 λ , 那么就只有通过减小 $d\theta$ 的方法才有可能实现,这就意味着要降低计数率。在狭缝几何条件下,散射强度的降低是与 λ^2 成正比的。无论如何,在 $\lambda > \lambda_T$ 的范围内,入射谱的强度随

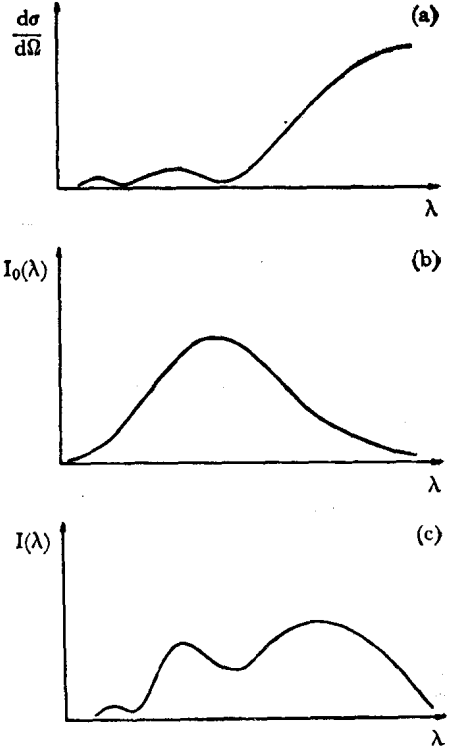


图1 补偿效应图。(a) 短波长(高 κ) 时的小角散射截面小; (b) 麦克斯韦分布的最大值对应于短波长区域; (c) 在高 κ 区测量强度增加了。

着波长的减小的增大,足以补偿上述散射强度的损失。

分辨率

为了阐明与 SAS 方法有关的 TOF 技术的某些方面,对于分辨率所给出的简化考虑是足够的了。

更真实的处理需要进行更详细的讨论。散射中子的测量强度可以表示为:

$$I(\kappa) = \int \cdots \int N(\lambda') R_i(\lambda - \lambda') D n_x \exp(-\Sigma_t D) \frac{d\sigma(\kappa')}{d\Omega} dx_1 dy_1 d\Omega_2 d\Omega_3 d\lambda' \delta(\kappa - \kappa') \quad (13)$$

式中的 $N(\lambda)$ 是满足下述条件的中子源的谱密度。

$$\int N(\lambda) d\lambda = S$$

而 $R_i(\lambda - \lambda')$ 为分辨函数, D 是样品的厚度, n_x 是溶剂中的粒子密度 (cm^{-3}), Σ_t 是总吸收截面 (cm^{-1}) $\hbar \cdot \kappa$ 是转移动量值。 κ'^2 的值可用累积变量表达如下:

$$\kappa'^2 = \left[\left(\frac{x_1 - x_2}{L_1} + \frac{x_3 - x_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{y_1 - y_2}{L_1} - \frac{y_3 - y_2}{L_2} \right)^2 \right] \left(\frac{2\pi}{\lambda'} \right)^2 = \theta^2 k_0^2 \quad (14)$$

(13) 式中的 dx_1, dy_1 是中子源的表面积元, $d\Omega_2 = dx_2 dy_2 / 4\pi L_1^2$ 是中子源对样品的立体角元, $d\Omega_3 = dx_3 dy_3 / 4\pi L_2^2$ 是样品对探测器的立体角元, L_1 和 L_2 分别为第一和第二飞行路程 (见图 2)。

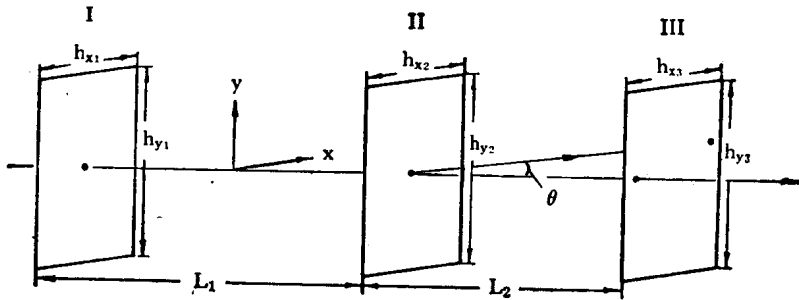


图 2 准直系统的几何安排。

在卷积 (13) 中与 $d\sigma/d\Omega$ 有关的物理信息,只有在已知分辨率的精确形式和入射谱的分布的情况下才能得到。

分辨率的计算

分辨率是由几何条件和单色化程度这两个因素决定的。在 TOF 方法中,第二个因素的影响总是比第一个因素的影响小得多。因此,将分辨率定义为 κ 的离差 [见 (6) 式]。

$$(\Delta\kappa)^2 = \sigma_\kappa^2 = k_0^2 \cdot \sigma_\theta^2 + \theta^2 \cdot \sigma_{k_0}^2 \quad (15)$$

简化后为:

$$\sigma_\kappa^2 = k_0^2 \cdot \sigma_\theta^2 \quad (16)$$

为了求 σ_θ^2 的值,我们认为 θ 是 6 个独立随机变量的函数 [式 (14)]。其中每一个变量在下面范围内的分布都具有相同的几率。

* $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数。——译注

$$\bar{x}_i \pm \frac{1}{2} h_{x_i}; \quad \bar{y}_i \pm \frac{1}{2} h_{y_i}$$

$i = 1, 2, 3$ (即矩形狭缝)

注意到 $\kappa^2 = \kappa_x^2 + \kappa_y^2$ 而且 κ_x 和 κ_y 为独立变量, 计算就比较简单。

κ_x^2 的平均值的表达式为:

$$\begin{aligned} \overline{\kappa_x^2} &= \overline{\left(\frac{x_1 - x_2}{L_1} + \frac{x_3 - x_2}{L_2} \right)^2} k_0^2 \\ &= \left\{ \frac{1}{12} \left[\frac{h_{x_1}^2}{L_1^2} + \frac{h_{x_2}^2}{L_2^2} + h_{x_2}^2 \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right)^2 \right] + \frac{\bar{x}_2^2}{L_2^2} \right\} k_0^2 \end{aligned} \quad (17)$$

为了推导(17)式, 我们考虑了 $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = 0$; $\overline{x_1 x_2} = \bar{x}_1 \bar{x}_2$; 以及 $\bar{x}_1 = \frac{1}{12} h_1^2 + \bar{x}_1^2$ 的情况。很明显(17)式中的最后一项为 $\bar{\kappa}_x^2$; 因此, 离差:

$$\begin{aligned} \sigma_{\kappa_x}^2 &= \overline{\kappa_x^2} - \bar{\kappa}_x^2 \\ &= \frac{k_0^2}{12} \left[\frac{h_{x_1}^2}{L_1^2} + \frac{h_{x_2}^2}{L_2^2} + h_{x_2}^2 \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (18)$$

$\sigma_{\kappa_y}^2$ 的表达式具有与(18)式类似的形式。最后, 我们得到:

$$\sigma_\kappa^2 = \frac{1}{\kappa^2} (\sigma_{\kappa_x}^2 \cdot \kappa_x^2 + \sigma_{\kappa_y}^2 \cdot \kappa_y^2) \quad (19)$$

最佳几何条件

我们由(13)式和(18)式出发进行讨论。为了简便起见, 我们利用被积函数的平均值并且忽略所有非本质的因子, 将(13)式中的被积函数表达如下:

$$I \approx \frac{1}{L_1^2 L_2^2} h_{x_1} h_{x_2} h_{x_3} h_{y_1} h_{y_2} h_{y_3} n_x \frac{d\sigma(\kappa)}{d\Omega} \quad (20)$$

寻求最佳条件的目的是为了在给定的 $\sigma_{\kappa_x}^2$ 和 $\sigma_{\kappa_y}^2$ 的情况下得到 L_i 和 h_i 的值, 以使强度 I 具有最大值。

计算结果为:

$$\frac{h_{x_1}}{L_1} = \frac{h_{x_2}}{L_2} = h_{x_2} \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) = \frac{2\sigma_{\kappa_x}}{k_0} \quad (21)$$

而且

$$L_1 = L_2; \quad L_1 + L_2 = L \rightarrow \infty \quad (22)$$

对于 y 向分量有类似的表达式。(21)式和(22)式表明了缝宽和飞行路程的最佳值之间的关系。(22)式表明, 如果源面积是无限大的, 则飞行路程可以无限增长。然而, 对于有限的源面积来说, L 的增加也是有限的。 L 要限制在能看到整个源面积的距离上。

散射强度可以借助于粒子的大小 R 写成简单的表达式。当 κR 的精确度为指定值 n 时,

$$n_x = \sigma_{\kappa_x} R, \quad n_y = \sigma_{\kappa_y} R, \quad (23)$$

于是

$$I_{\text{最佳}} \cong S L^2 n_x^3 n_y^3 (k_0 R)^{-6} d\sigma(\kappa) / d\Omega \quad (24)$$

从两种观点看来这个公式是令人感兴趣的。其一, 当准直所引起的失真 (n_x 和 n_y) 为

固定值时,强度应当与 $R^{-3} \approx \frac{1}{V}$ 成正比,此处的 V 是所研究的粒子的体积。虽然 $d\sigma/d\Omega \sim V^2$,但是 $n_x V$ 的乘积应为一适当的值(通常 ≤ 0.1),以避免粒子间的相互作用。因此, $n_x d\sigma/d\kappa \sim V$ 。

其二,可在上述的近似范围内,讨论强度与减速剂的温度(T)之间的依赖关系。如果入射中子谱是按麦克斯韦型分布的。

$$N(\lambda)d\lambda = 2S \exp\left(-\frac{\lambda_T}{\lambda}\right)^2 \left(\frac{\lambda_T}{\lambda}\right)^4 \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (25)$$

那么显然(23)式的条件仅仅对于给定的 λ_0 值是满足的。为了估算,我们选择 $\lambda_0 = \sqrt{\frac{2}{5}}$

λ_T , 这是与麦克斯韦谱强度的最大值相对应的。于是,散射强度为:

$$I(\lambda_0) \cong 2SL^2 n_x^3 n_y^3 \exp\left(-\frac{5}{2}\right) \left(\frac{5}{2}\right)^2 \lambda_0^3 (2\pi R)^6 d\sigma/d\Omega \quad (26)$$

谱仪的光强为: $I(\lambda_0) \sim T^{-2.5}$ (27)

因为 $\lambda_0^2 \sim \lambda_T^2 \sim 1/T$ 。

光强对于减速剂的温度的这种强烈的依赖关系,说明了近年来小角中子散射的发展是由于有了冷中子源之故。

用高斯曲线表示的分辨函数

使用上节中得到的离差 $\sigma_{\kappa_x}^2$ 和 $\sigma_{\kappa_y}^2$ 的最简单的方法是假定它们是高斯分布的偏离值。高斯函数的通常的解析性,正说明这个假定是正确的。

测得的谱可以用散射函数 $F(x)$ 和分辨函数 $R(x)$ 之间的卷积来表示。因为 κ_x 和 κ_y 是独立变量,因此可以写成 $R(\kappa) = R_x(\kappa_x)R_y(\kappa_y)$ 。

本节我们只讨论小角散射的几尼叶 (Guinier) 区。在此区域内散射函数有一个非常简单的形式^[4] $F(\kappa) = \exp(-\kappa^2 R_g^2/3)$ 。因此,我们求得:

$$\begin{aligned} \phi(\bar{\kappa}_x, \bar{\kappa}_y) &= \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \iint \exp\left(-\frac{(\kappa_x - \bar{\kappa}_x)^2}{2\sigma_x^2}\right) \exp\left(-\frac{(\kappa_y - \bar{\kappa}_y)^2}{2\sigma_y^2}\right) \\ &\quad \cdot \exp\left[-\frac{1}{3} R_g^2 (\kappa_x^2 + \kappa_y^2)\right] d\kappa_x d\kappa_y \\ &= \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{2}{3} R_g^2 \sigma_x^2\right) \left(1 + \frac{2}{3} R_g^2 \sigma_y^2\right)}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \bar{\kappa}_x^2 R_g^2}{1 + \frac{2}{3} R_g^2 \sigma_x^2}\right) \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \bar{\kappa}_y^2 R_g^2}{1 + \frac{2}{3} R_g^2 \sigma_y^2}\right) \end{aligned} \quad (28)$$

在狭缝情况下 $\bar{\kappa}_y = 0$, 因此(28)式中的最后一项不出现。如果用的是单色束(即 $k_0^2 = \text{常数}$),那么指数前的系数与散射角无关。

几尼叶曲线 ($\log \phi \sim \kappa^2$ 曲线)给出了迴旋半径 (R_g^{*2}) 的近似值。

$$R_s^{*2} = R_s^2 \left(1 + \frac{2}{3} R_s^2 \sigma_s^2 \right)^{-1} \quad (29)$$

当 $R_s^2 \sigma_s^2 \ll 1$ 时(分辨率好的情况下)可以很容易地得到迴旋半径的准确值,否则几尼叶曲线是无效的。正如前面曾提到的,TOF 方法的主要特点是散射角固定而 k_0 值变化。因为 σ_s^2 和 σ_y^2 是与 κ^2 成正比的,因此几尼叶曲线仅适用于 $\sigma_s^2 R_s^2 \ll 1$ 和 $\sigma_y^2 R_s^2 \ll 1$ 的情况。而对于狭缝情况来说,后一条件是永远不会满足的,因此必须用最小二乘拟合法得到迴旋半径的准确值。

分辨函数的精确表达式

现在我们对三种任意大小的矩形狭缝的情况推导分辨函数的精确表达式[见图(2)]。

当散射角很小时 ($\theta \ll 1$) 有:

$$\kappa_x = \left[\frac{x_1}{L_1} + \frac{x_3}{L_2} - x_2 \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) \right] k_0 = y_1 + y_2 + y_3 \quad (30)$$

式中 y_i 是在 $2\Delta_i$ 宽度上均匀分布的某些随机变量,其平均值为 $\bar{y}_i$,那么所希望的分辨率可用下列卷积来表示:

$$W(y) = \int R_1^c(y_1 - \bar{y}_1) R_2^c(y_2 - \bar{y}_2) R_3^c(y_3 - \bar{y}_3) \delta(y_1 + y_2 + y_3 - y) dy_1 dy_2 dy_3 \quad (31)$$

式中的 $R_{i,2,3}^c$ 是宽度为 2Δ 的矩形函数

$$R_i^c(x) = \frac{1}{2} \Delta \quad \text{当 } \bar{x} - \Delta \leq x \leq \bar{x} + \Delta \text{ 时。}$$

$$\text{否则:} \quad = 0 \quad (32)$$

在研究 $(n+1)$ 矩形函数的卷积的一般表达式时,使用阶梯函数 $\delta_n(x)$ 是很方便的。阶梯函数定义如下:

$$\begin{aligned} \delta_n(x) &= x^n/n! & \text{当 } x > 0 \text{ 时} \\ &= 0 & \text{当 } x \leq 0 \text{ 时} \end{aligned} \quad (33)$$

这些函数属于广义函数^[5],可由犹拉克 δ 函数推导而来。

$$\delta_0(x) = \int_{-x}^x \delta(t) dt$$

$$\delta_{(n+1)}(x) = \int_{-\infty}^x \delta_n(t) dt \quad (34)$$

特别是:

$$\begin{aligned} \delta_0(x) \equiv \theta(x) &= 1, & \text{当 } x > 0 \text{ 时} \\ &= 0 & \text{当 } x \leq 0 \text{ 时} \end{aligned}$$

借助于这个函数,矩形函数可表示为:

$$R^c(x) = \frac{1}{2\Delta} [\delta_0(x - \bar{x} + \Delta) - \delta_0(x - \bar{x} - \Delta)] \quad (35)$$

于是 $n+1$ 矩形函数的卷积为:

$$W_{n+1}(y) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{n+1} 2\Delta_i} \sum_{P_1=0}^1 \sum_{P_{n+1}=0}^1 (-1)^{\sum_{i=1}^{n+1} P_i} \delta_n \cdot \left(y - \sum_{i=1}^{n+1} [\bar{y}_i - (-1)^{P_i} \Delta_i] \right) \quad (36)$$

(36)式是借助于下式用归纳法得到的。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta_n(a-x) \delta_0(x-b) dx = \delta_{n+1}(a-b) \quad (37)$$

实际上我们关心的是狭缝的情况,它是与具有以下参数的 $W_s(y)$ 相应的。

$$\bar{y}_1 = \bar{y}_2 = 0; \quad \bar{y}_3 = \kappa_x; \\ \Delta_1 = \frac{h_1}{L_1} \frac{\pi}{\lambda}; \quad \Delta_2 = h_2 \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) \frac{\pi}{\lambda}; \quad \Delta_3 = \frac{h_3}{L_2} \frac{\pi}{\lambda} \quad (38)$$

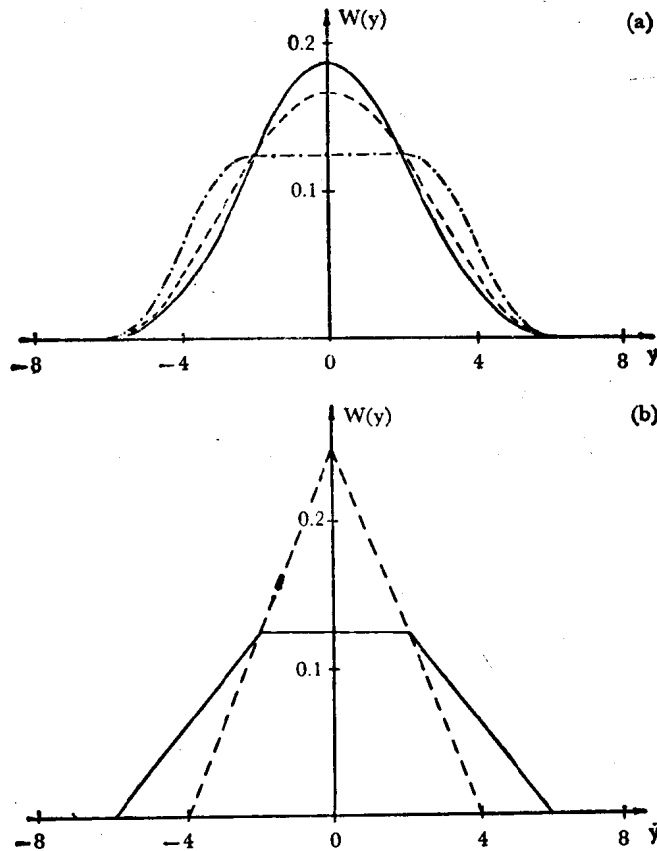


图3 分辨函数 $W_n(y)$ 。(a) $n=3$: —, $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = 2$; ---, $\Delta_1 = 1, \Delta_2 = 2, \Delta_3 = 3$; - · - · -, $\Delta_1 = \Delta_2 = 1, \Delta_3 = 4$ 。(b) $n=2$: —, $\Delta_1 = 4, \Delta_2 = 2$; ---, $\Delta_1 = \Delta_2 = 2$ 。

(36)式的解析性和普遍性使得它比最近 Fedorov 提出的类似公式更可取。此外,当源表面上的强度分布是不均匀的,或当探测器的效率沿着探测器的高度和半径变化时,对于这

样一些更复杂的情况,仍能利用(36)式来推导分辨函数。

图3表明了对于不同的 n 值和 Δ_i 值的 $W_n(y)$ 的函数。我们关心的是:只有当 $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3$ 时 $W_3(y)$ 函数才与高斯曲线类似,这也与它们的最佳值相符合[见(21)式]。

小角散射实验和结果

为了用 TOF 方法进行小角散射实验,在杜布纳的 IBR-30 脉冲反应堆旁,建造了一台相当简单的装置。该反应堆的平均功率为 15 kW, 对应的总通量为 10^{15} 个中子/s。减速剂表面的热通量为 5×10^{10} n/cm²·s。中子脉冲的重复频率为每秒钟 4 或 5 个脉冲,脉冲宽度大约为 150 μ s^[7]。

通量低这一点可以通过增加样品面积的办法部分地得到补偿,然而这对于分辨率是不利的。由于这个原因,需要选择狭缝的几何条件。实验装置示于图4。准直器安装在样品之前以便得到一个形状合适的人射束。第一准直器置于距减速剂 7 m 处,它决定了源面积的高和宽分别为 14 cm 和 4 cm。通过其它准直器使打在样品上的中子束的面积保持在 10×2 cm²。探测系统是由 16 个 BF₃ 计数管组成的(每支计数管的直径为 2.2 cm, 高为 30 cm),它们对称地安置在初级中子束的两侧,每对计数管都连接到一个公共的输出电路上。

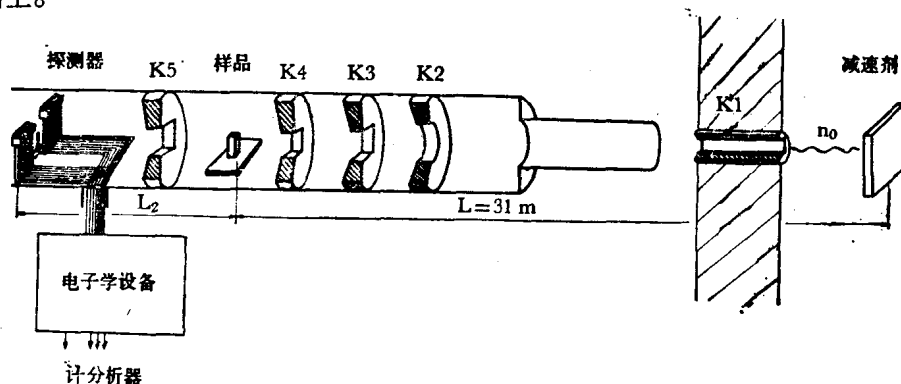


图4 TOF 小角散射装置剖视图。

反应堆到样品的距离固定为 31 m, 样品到探测器之间的距离可在 2 至 15 m 之间进行调整。两段飞行路程都密封在直径为 80 cm 的真空管内。

遗憾的是 IBR-30 反应堆中子束的几何特点不允许仪器按最佳几何尺寸安装。数据收集是采用 4096-多道时间分析器。该分析器带有可以同时测量 16 个谱的公共存储器(例如 8 个样品谱及 8 个本底谱)。

为了确定这台谱仪的性能,进行了两种不同的测量:

第一种是对含有 15% 的高铁血红蛋白重水溶液进行了测量,用 3 mm 厚的光学石英坩埚作为样品容器。由一个探测器经 12 小时测得的散射图样示于图 5 中。根据以上讨论,可以用两种方法从测量曲线中得到物理信息。第一种方法需要知道分辨函数的准确形式及完成随后的反卷积过程。然而这种解法只有在可以忽略测量点的统计的不准确性时是正确的,而我们的实验条件是不能满足这个条件的。因此我们使用第二种方法。这种方法更可行一些,也就是我们用最小二乘拟合法来得到模型函数的参数。在任何情况下,在 $\kappa R < 1.4$ 的区域内几尼叶近似是正确的。计算出经适当的方法修正过的谱(在测

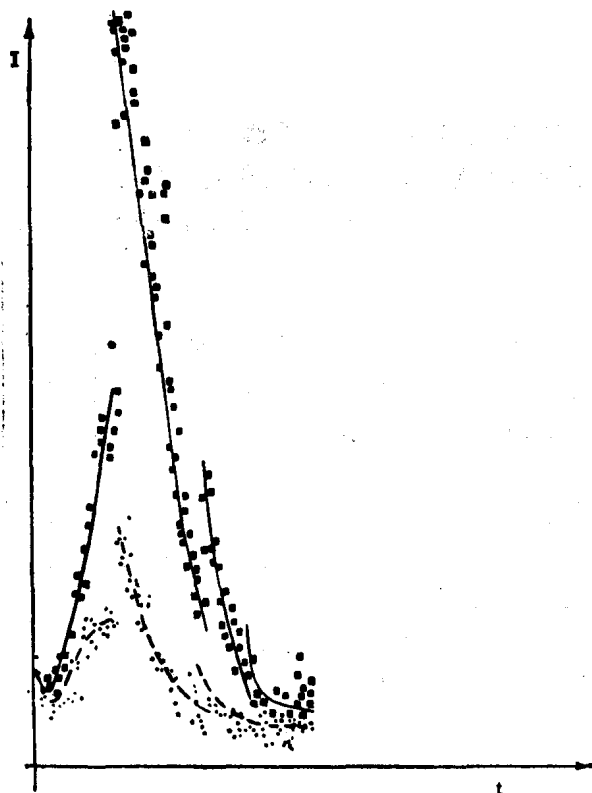


图 5 高铁血红蛋白的典型 TOF 谱。
上面的曲线对应于小角散射效应,下面的曲线是本底加纯溶剂的散射。不连续是由于道宽变化所致。

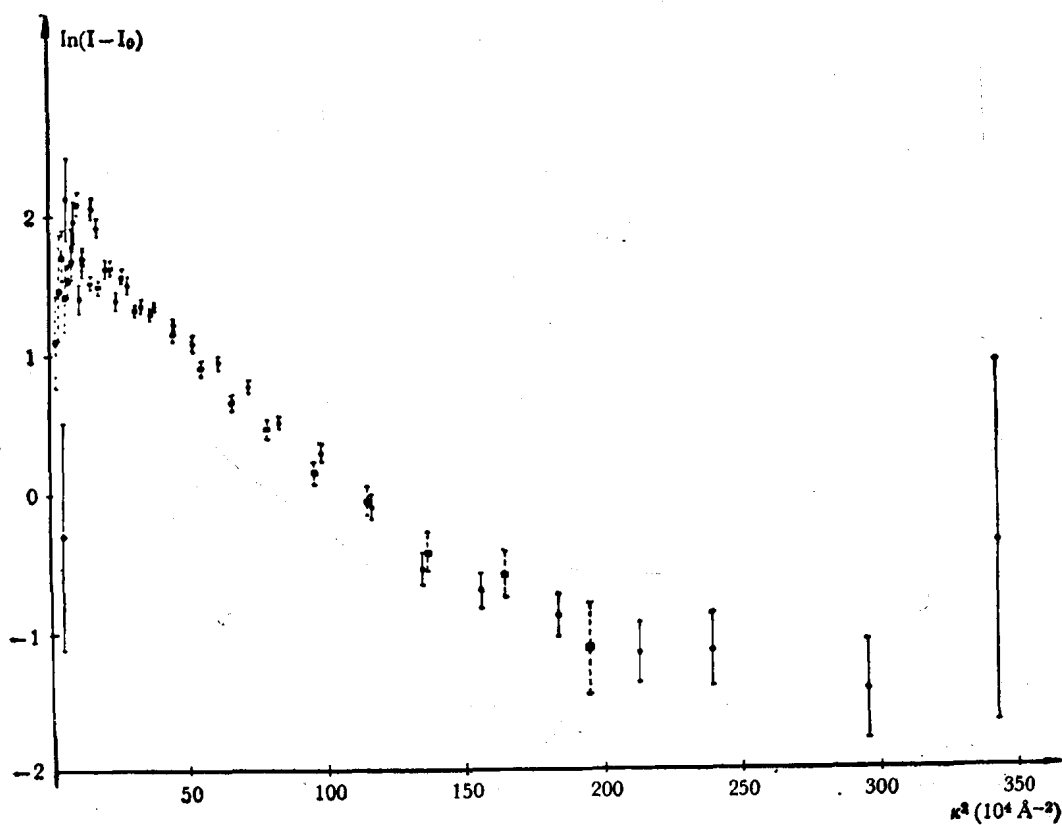


图 6 测量 12 小时后得到的高铁血红蛋白谱的几尼叶图。

量的麦克斯韦分布上,扣除了快中子本底后又归一化了的谱),其结果示于图 6 中。计算的主要参数迴旋半径为 $19.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$,这与 Conrad 等的结果^[8]很一致。

第二种是试测了鼠尾胶原纤维。我们将它置于两个石英片之间,使它们形成一维单晶样品,测量时使样品的方向垂直于计数管的轴。为了得到良好的分辨率,使样品到探测器的距离为 12 m。每个探测器所探测到的谱都显示出了一个与非相干弹性散射相对应的宽的凹口和几个很陡的衍射峰(图 7)。很容易鉴定出这些陡峰是由于胶原中的一维有序所引起的不同级次的布喇格散射。虽然对 H_2O 和 D_2O 中的胶原样品观察到了对应于第一、第三、第四、第五和第六级反射的 5 个衍射峰,但是二级反射仅在干胶原中稍微观察到了一点儿。同时注意到由于水的性质不同,在胶原的不

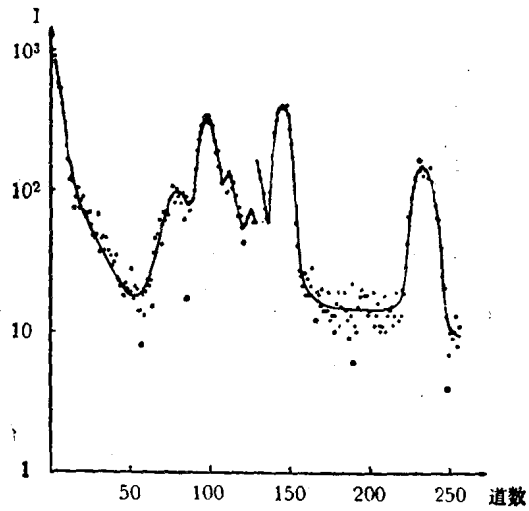


图 7 重水中的胶原样品的典型衍射图[散射角 $2\theta = 0.017 \text{ rad}$ (弧度)]。

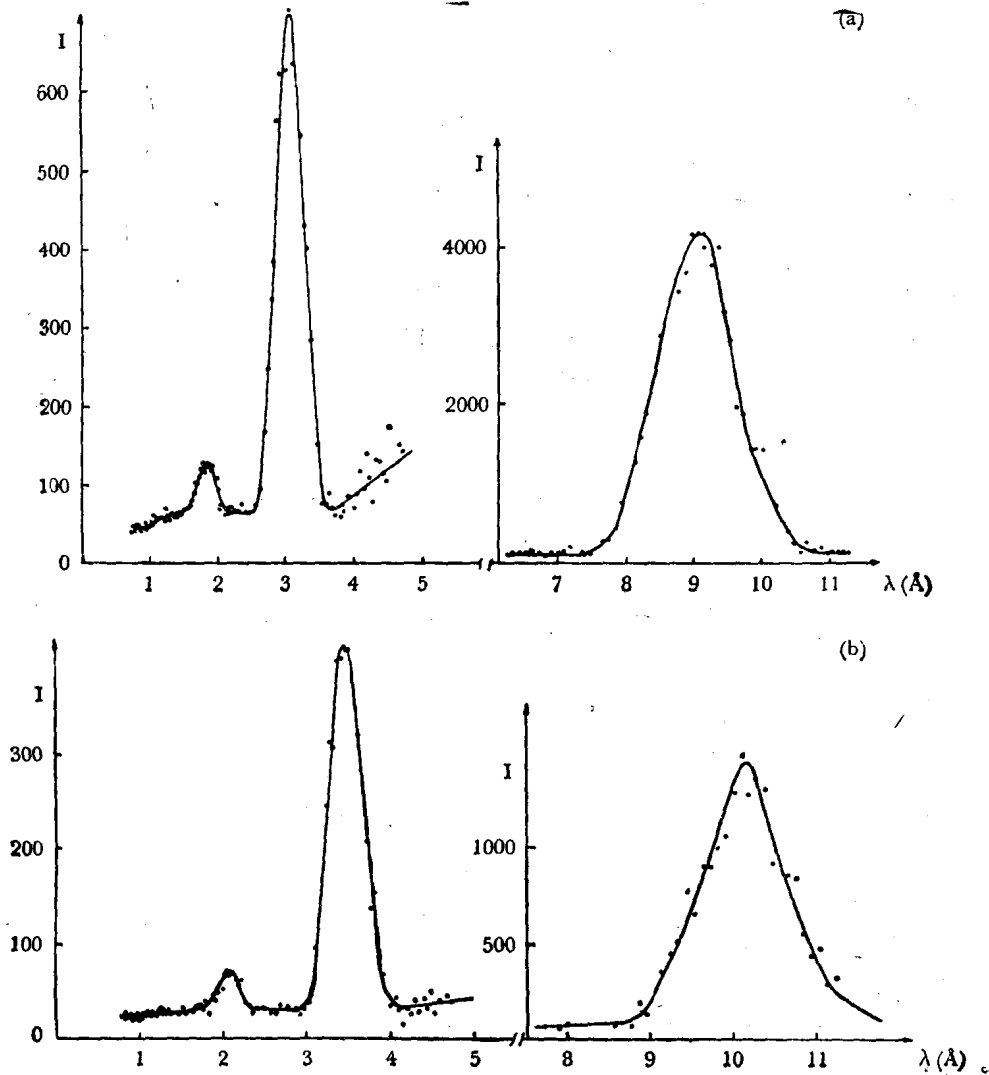


图 8 入射中子谱归一化后水中的胶原的衍射图。三个最陡的峰对应于第一、第三和第五级反射 [(a) 的散射角 $2\theta = 0.01483 \text{ rad}$ (弧度); (b) 的散射角 $2\theta = 0.017 \text{ rad}$]。