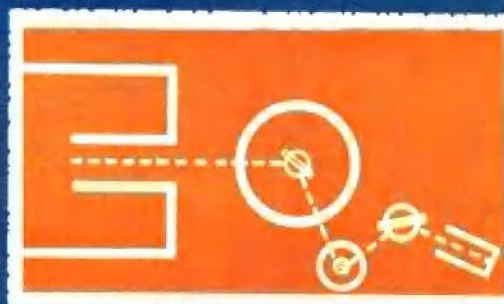


射 衍 子 中

〔英〕 G.E. 培根 著



科 学 出 版 社

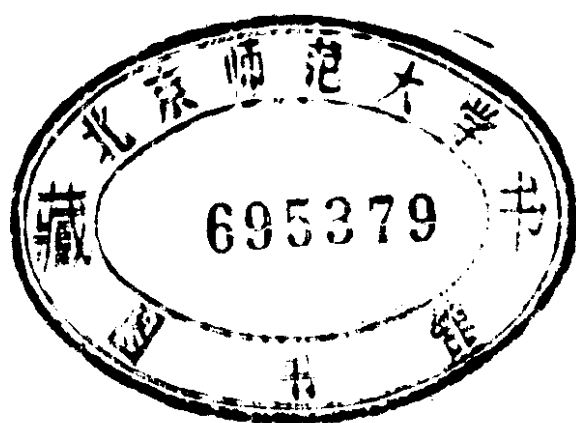
591182/11

中 子 衍 射

〔英〕G. E. 培根 著

谈 洪 乐 英 译

谈家桢 陆 挺 校



科 学 出 版 社

1 9 8 0

内 容 简 介

本书系统地介绍了中子衍射的基本原理和主要的应用。全书共分两个部分,前九章论述有关中子衍射方法的基本原理和基本测量,涉及原子的散射、晶体衍射、散射振幅的基本测量、磁性散射原理、磁性形状因数、磁性散射的观察及非弹性散射等。第二部分主要讲在各种领域中的应用,其中包括在固体、液体、聚合物、缺陷、生物材料及磁性材料方面的应用。按测量原理分六章,叙述在测定轻原子位置、氢键、区别原子序数相近的原子位置、磁性材料、气体、液体和玻璃结构研究上的应用。另有两章专论极化中子和小角散射的应用。本书可供物理、化学、生物、冶金、医学等方面关心物质结构的工作者及高等学校有关专业高年级学生、研究生的参考。本书根据第三版(1975年)译出。

G. E. Bacon

NEUTRON DIFFRACTION

Clarendon Press Oxford

中 子 衍 射

[英] G. E. 培根 著

谈 洪 乐 英 译

谈家桢 陆 挺 校

*

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

*

1980 年 6 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1980 年 6 月 第一次印刷 印张: 18

印数: 0001—4,480 字数: 472,000

统一书号: 13031·1237

本社书号: 1722·13—3

定 价: 3.30 元

译 序

一个新的观察手段的出现常常会引起一些学科的革命，这一点在生物学的发展中更显得突出。光学显微镜的出现使生物学达到了细胞水平，而从X射线衍射发现了脱氧核糖核酸的双螺旋结构，开始了分子生物学的新阶段。现在在生物学的研究中几乎采用了所有近代的物理学观察手段，这种情况是前所未有的，这标志着生命科学已经在迅速地变成一门定量的科学，人类解开生命之谜的日子已经不远了。

中子衍射技术正是这种有效的观察手段之一，中子束的波长和X射线的波长相近，其长度比固、液体中原子的间距略小，但每个能量子的能量前者要比后者低十万倍，此外，电子或原子核的作用分别决定了它们的散射。正是这些差别使中子衍射技术具有如下三个特点：

1. 是研究物质磁性结构的有效手段；
2. 可以用非弹性散射的方法研究晶格动力学的特征；
3. 特别适合于确定轻原子(尤其是氢原子)在晶格中的位置。

中子衍射技术的缺点在于需要庞大的反应堆(或加速器)中子源，这一点大大地限制了它的应用。

近年来这门技术正越来越多地被用于各种学科的研究，把它全面地介绍给我国读者，我们认为翻译这本书是合适的。

关于本书的内容和结构在原著者的序言中已经论述得非常清楚。

由于译、校者的水平所限，涉及到的专业知识面又很广，译文中肯定会存在不少错误和缺点，敬请读者批评指正。

谈 家 桢

第 三 版 序

本书第一版出版在 20 年之前，从第二版出版算起也有 12 年了。把中子衍射技术仅仅看作为 X 射线技术的一个近代分支已经变得不现实了，因为中子衍射技术中只有一部分属于它的前身，而且新领域中的应用还在不断发展。随着实验方法的改进，中子通量的增加和计算机程序以及数据分析的发展，已经非常容易区分和分别测量可能出现的各种不同类型的中子散射。这导致中子衍射技术在液体、缺陷、聚合物、生物材料和很多其它领域中的迅速进展。为此，广泛地指出这些各种各样的应用，我们把重点放在它们所包含的原理方面，仍把书分为基本原理和应用两大部份，在从文献资料中选择例子说明应用时不可避免地会带有个人的倾向。判别一门物理技术应用时代的到来往往看它是否广泛地被化学家所采用，从这一点讲，中子技术已经到达了这样的阶段。

然而，使用中子束的人数还是很少，他们只是可数的一批人，这是因为现今大部份的应用都需要核反应堆，最新的一些应用还需要非常高的中子通量，而目前世界上只有三个合适的反应堆。因此，本书的很多读者不可避免地不曾进行过中子实验或者只是初次开始这方面的工作，看来在这一版的有些地方还是需要叙述一些早期的技术和测量，因为在那些地方它们能最好地说明中子衍射的重要原理，虽然这些测量在现在细致地预定实验程序的时代中看来是过于原始了。同时，我在这里要着重介绍中子衍射现今的最新观点，从早期和近期工作中选择例子，尽可能广泛地说明它的应用。

我们试图采用统一的符号和单位，但希望尽可能保持原作者文章中的符号，所以统一并不是总能做到的。磁性散射和非弹性散射文献的读者，尤其会发现所用的符号有多种多样。面对这一点，我们一般保留在前两版中所用的符号。

G. E. B.

Edale, 1975 年 4 月

• iii •

第 二 版 序

从这本书出版至今的七年中，“中子衍射”已经从研究的课题变为用于研究固体和液体的一种方法。在世界上已经有核反应堆的大多数国家中已经建立了引出中子和使用中子的设备。同时，出现了能给出较高中子通量的反应堆，这大大地增加了可以进行的中子衍射工作的范围和精度。

随着这个课题的成长，发表了很多这方面的文章，要全部讨论它们是不太可能的。我们将大部份篇幅用于阐明中子衍射的基本原理或最清楚地指明应用的类型和范围。主要的应用还在磁性和轻原子定位方面，利用单晶，按照通常的晶体学的途径，各个方面的结构研究正在不断发展。在此同时，由于可以采用更强的中子束，从磁学和晶格动力学的观点，非弹性散射方面研究的吸引力日益增加，本版中有一章概述这方面的工作。

G. E. B

Goring, 1962 年 1 月

第 一 版 序

这本书旨在比较全面地论述中子衍射原理、实验和成就——中子衍射技术在最近十年中由于可从原子反应堆中取得高强度的热中子束而得到发展。这本书是按照这样的观点写成的，即认为中子衍射技术原则上是实验研究物质原子和分子结构的一种方法，是X射线衍射研究方法的一种补充和发展。希望它能特别引起从事固体研究的人们的兴趣（无论从基础研究还是着重技术上的应用），尤其是对于那些有可能方便地和广泛地应用中子衍射方法的人们的注意。

书分两部份，前六章是中子衍射的物理原理、实验方法和结构研究基本数据的确定，后七章是中子衍射的应用，目的是详细地介绍至今已经进行的研究内容并指出应用这方面知识的许多不同的领域。

G. E. B.

Goring, 1954年8月

目 录

第一章 导论	1
1.1 中子的波动性	1
1.2 核反应堆中子束	2
1.3 单色化	4
1.4 中子衍射计	6
1.5 中子和 X 射线	20
第二章 原子的中子散射	21
2.1 导论	21
2.2 单核中子散射	24
2.3 固体原子核系集	33
2.4 元素及同位素的散射常数实验值	36
2.5 多晶物质的积分散射	49
2.6 有限核质量的影响: 非弹性效应	53
2.7 X 射线和中子散射振幅	60
第三章 晶体的衍射	62
3.1 初级消光和次级消光	62
3.2 X 射线和中子的真实吸收系数	67
3.3 理想非完美晶体: 平面平行切片	72
3.4 单晶的实验测量	74
3.5 反射区 Q 值测定	77
3.6 Zachariasen 计算	80
3.7 Zachariasen 计算的进一步发展	81
3.8 热漫散射修正	85
3.9 粉末晶体的应用	88
第四章 衍射测量实验技术	90

4.1	单色射线的产生	90
4.2	单色器的选择	93
4.3	单色束的分析: 平行和逆平行位置	95
4.4	准直系统光学	97
4.5	粉末衍射方法	104
4.6	单晶测量	116
4.7	粉末衍射的剖面精化	121
4.8	在高温和低温下测量	124
4.9	采用“冷”源和“热”源	129
4.10	应用“连续”辐射技术: 飞行时间晶体学	131
第五章	散射振幅的基本测量	144
5.1	$\bar{b}$ 符号的一般测定	144
5.2	测定 $\bar{b}$ 值的一般方法	151
5.3	测定 $\bar{b}$ 值的辅助方法	155
5.4	重力镜折射计: Christiansen 过滤器	159
5.5	Pendellösung 条纹	165
5.6	复数散射振幅	168
第六章	磁性散射原理	175
6.1	导论	175
6.2	顺磁材料	177
6.3	自旋和轨道耦合	183
6.4	反铁磁和铁磁材料的散射	186
6.5	应用未极化中子	190
6.6	极化中子束	196
6.7	稀土原子的散射	205
第七章	磁性形状因数	208
7.1	过渡金属铁族	208
7.2	4d 金属	222
7.3	稀土元素	226
7.4	铀	231

7.5	盐的共价效应	232
第八章	磁性散射的观察	239
8.1	顺磁材料	239
8.2	铁磁性	240
8.3	反铁磁性	240
8.4	螺线自旋排列: 螺旋磁性	241
8.5	反相畴和矩的正弦变化	249
8.6	磁对称性	253
第九章	非弹性散射	260
9.1	导论	260
9.2	能量和动量的关系	263
9.3	实验测量和设备	265
9.4	非相干散射	274
9.5	磁性散射	279
9.6	临界散射	287
	中子衍射的原理和应用范围简要	292
第十章	测定轻元素的原子位置	294
10.1	导论	294
10.2	多晶样品的研究	295
10.3	单晶方法的发展	299
10.4	应用傅里叶综合法处理单晶数据	302
第十一章	分子结构的研究	312
11.1	水合物	312
11.2	芳香族化合物的氢键	317
11.3	X射线和中子数据的相互关系	320
11.4	生物材料	327
11.5	测定热运动和键长	329
11.6	非弹性非相干散射的研究	335
第十二章	识别原子序数相近原子的结构研究	345
12.1	过渡元素的合金	345

12.2	尖晶石型结构	351
12.3	无机氰化物	355
12.4	σ 相	356
第十三章	磁性材料的研究 I. 金属和合金	359
13.1	3d 族过渡金属	360
13.2	稀土金属	371
13.3	稀土合金	379
13.4	过渡金属合金	381
13.5	铁磁合金的无序和缺陷	392
第十四章	磁性材料的研究 II. 氧化物、硫化物和卤化物等	402
14.1	MX、MX ₂ 型氧化物和硫化物	402
14.2	过渡族卤化物和有关的化合物	418
14.3	赤铁矿和钛铁矿的结构	424
14.4	钙钛矿型结构	431
14.5	锰氧体 RMnO ₃ ; 非共线性结构	440
14.6	铁族三氟化物	448
14.7	磁铁矿、铁氧体和铬氧体	451
14.8	硫酸盐 RSO ₄ 和 CrVO ₄	457
第十五章	中子极化的一些问题	463
15.1	导论	463
15.2	单透射效应	465
15.3	双透射效应	468
15.4	畴尺寸的测量	469
15.5	在畴边界的磁性折射	471
15.6	磁化镜的反射	473
15.7	镜面反射束的极化	475
15.8	布喇格反射束的极化效应	476
15.9	极化分析	477
15.10	极化过滤器	488
第十六章	液体、玻璃和气体的研究	491

• x •

16.1	导论	491
16.2	空间-时间相关函数	493
16.3	中子散射谱	495
16.4	简单液体的实验测量	498
16.5	二元合金	506
16.6	分子液体	511
16.7	原子的运动	511
16.8	玻璃的结构	517
16.9	气体的衍射	521
第十七章	缺陷和小角散射	524
17.1	应用长波中子	524
17.2	缺陷的透射测量	525
17.3	散射随角度的变化	529
17.4	非化学计量的化合物	531
17.5	小角散射	533
符号		544
参考文献		547

第一章 导 论

1.1 中子的波动性

早在 1936 年就发现了中子的衍射特性，但只是在 1945 年之后，随着核反应堆技术的进步，中子衍射才成为固体和液体研究中的一个重要手段。Elsasser 在 1936 年首先提出，应当由波动力学来确定中子的运动，因而中子通过结晶物质时将发生衍射。不久 Halban 和 Preiswerk (1936) 以及 Mitchell 和 Powers (1936) 都在实验上证明了这一点。这些实验采用镭铍中子源，这种中子源发出的中子速度是不恒定的，也就不是“单色”的，虽不能期望得到任何定量的数据，但足能证明中子衍射的发生。

图 1 是 Mitchell 和 Powers 采用的实验装置示意图。镭铍源的周围充以石蜡，成为一个热中子源。这个中子源速度分布的峰值对应于 1.6 埃，沿着柱形装置的周线放置 16 块氧化镁单晶，晶体的表面平行于 (100) 面，当晶面与中子束成 22° 倾角时，正好为从 (200) 面反射的衍射角，此时得到衍射强度的峰值。当晶体从这

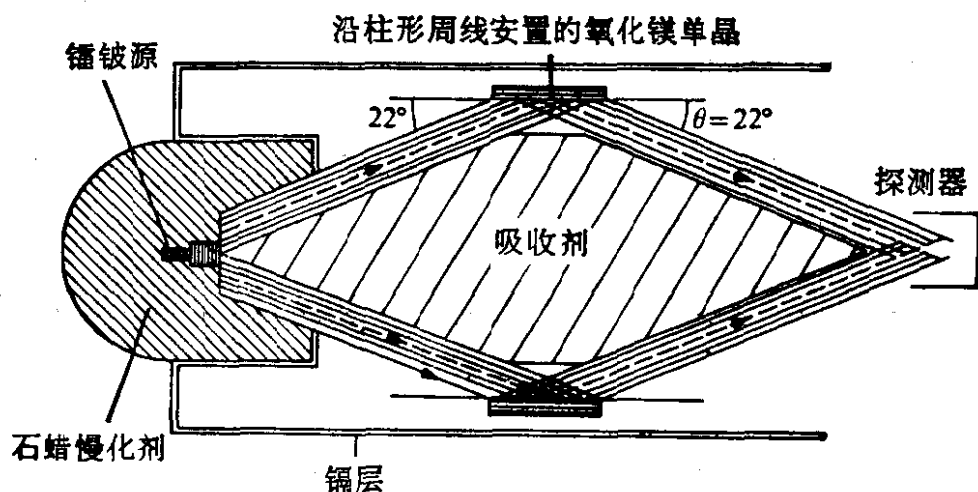


图 1 Mitchell 和 Powers 用以证明中子衍射的装置。

一位置转开时,计数器接受的中子数就大大地减少了。

1.2 核反应堆中子束

随着核反应堆技术的进步,可以在很窄的能量带内得到充分数量的中子,形成一束准直的中子射线,从而兴起了中子衍射技术。中子衍射技术与X射线衍射技术很相似,但在尺度上不一样。X射线衍射技术是从劳厄(Laue)在1912年发现晶体能衍射X射线之后发展起来的。第一个这类装置在1945年于美国阿贡(Argonne)国立实验室建成(Zinn, 1947),当时称它为“中子谱仪”,现在一般都采用更为确切的名称——“中子衍射计”。从那以后文献中描述了各种各样的装置,Stirling(1973)对近代的中子装置和技术作了综述。

从实用观点来看,维持一个核反应堆需要庞大的工艺投资是一个很大的缺点,近年来好几个研究小组已经从电子直线加速器获得进行衍射研究的中子束。(Moore, Kaspar 和 Manzel, 1968; Sugawara, Kimura, Oyamada, Tomiyoshi, Suzuki, Watanabe 和 Takeda, 1969)。

中子或者任何其它的具有波动性质的辐射源,只要其波长和原子之间的间距是一个数量级,都能用以研究固体中原子的空间排列。铜的X辐射波长是1.54埃,所以被X射线晶体学家广泛应用。对于中子,根据波动理论,对应的波长由下式给出,

$$\lambda = h/mv \quad (1.1)$$

其中 h 是普朗克常数, m 和 v 是中子的质量和速度。如果中子从反应堆逸出之前,在温度为 T 的反应堆中和原子进行过多次的碰撞,那么中子的均方根速度和温度 T 之间的关系能表达为

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (1.2)$$

其中 k 是玻尔兹曼常数。从方程(1.1)和(1.2)可知,

$$\lambda^2 = h^2/3mkT, \quad (1.3)$$

由(1.3)可以算出平衡温度为 0°C 和 100°C 时, 中子均方根速度对应的波长分别为 1.55 埃和 1.33 埃。很幸运, 这个波长正是研究原子排列所期望的波长, 而反应堆又是最容易控制在这一温度范围内。中子和石墨或者重水慢化剂进行多次碰撞而慢化, 最后在反应堆温度下达到热平衡, 这时中子的速度分布将是在 100°C 温度量级下的麦克斯韦曲线, 在反应堆中插入一准直器就能得到中子射线。培根等人 (1949) 给出了这种准直中子束的波长分布特性, 假定中子在反应堆中热平衡温度是 T , $\nu_{\lambda}d\lambda$ 是波长在 λ 和 $\lambda+d\lambda$ 之间每秒钟射出的中子数, 则有

$$\nu_{\lambda} = \frac{2\mathcal{N}_1}{\lambda} \left(\frac{E}{kT} \right)^2 e^{-E/kT}, \quad (1.4)$$

其中 $\mathcal{N}_1$ 是每秒钟射出的各种速度值的中子总数, E 是对应波长 λ 的中子具有的能量。实际上得到的中子束波长分布曲线如图 2(a) 所示, 它表示用氟化钙单晶反射中子束时, 计数率或每分钟记录的中子数随波长的变化。这条曲线的形状和反应堆中输出中子束的波长特性并不完全吻合, 这是因为晶体的有效反射率随波

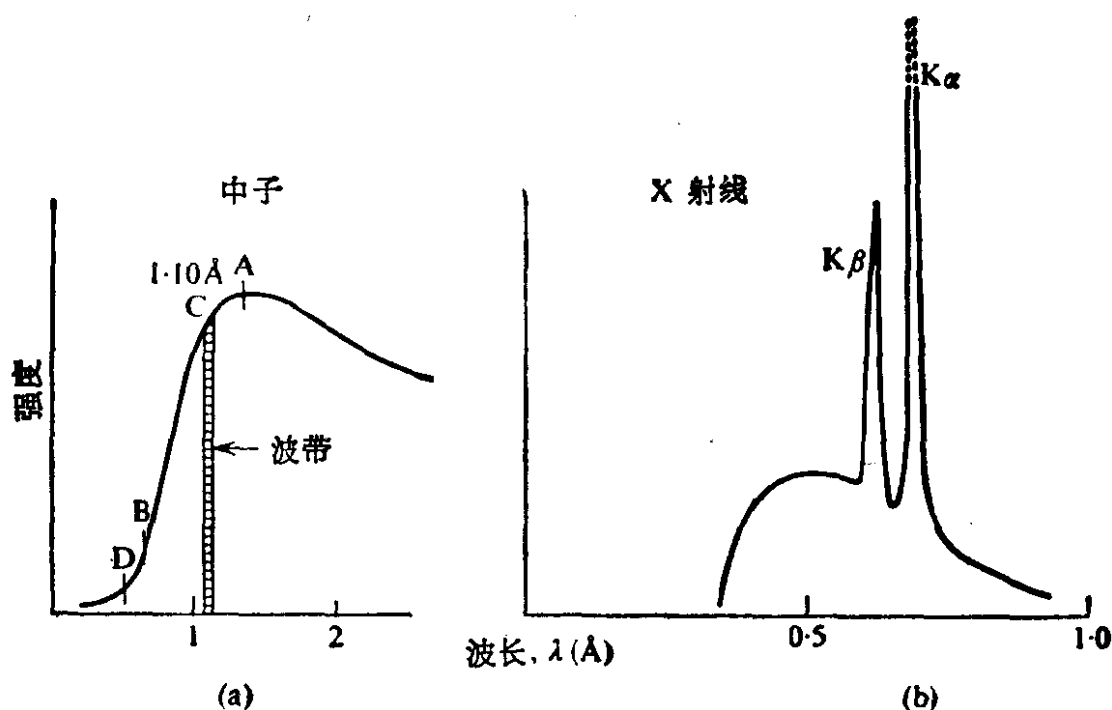


图 2 强度对波长的分布。(a) 是从反应堆逸出的中子束, 单色器选择的波长带和 X 射线管给出的强特征辐射线 (b) 成对照。

长有所变化,这一问题将在以后详细讨论. 从这一曲线可以看出中子谱的一般特征,特别是它指出了探测器给出最大计数率的波长值,很明显,中子束的谱上不会有如图 2(b) 所示的, X 光管射出的 X 射线谱上存在的某些特征线,我们称这样的中子谱是“连续”的.

我们应当强调,公式(1.2)中速度 v 是中子在温度 T 平衡时的均方根速度,若记 v_p 为对应于分布曲线的峰值速度,可以推出:

$$\frac{1}{2} m v_p^2 = kT.$$

另一方面,如果我们测量从准直器输出的中子束中的速度分布,那么分布曲线的峰值由 $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$ 给出.

另一更有用的方法是用函数 $\phi(\lambda)$ 对波长的分布来表示中子束的特性. $\phi(\lambda)d\lambda$ 定义为每秒从准直器射出的中子束中波长在 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 之间的中子数目. 可以推出,

$$\phi(\lambda) = \frac{c}{\lambda^5} \exp \left(- \frac{h^2}{2mkT\lambda^2} \right)$$

其中 c 是常数,这条曲线峰值对应的波长是

$$\lambda = h / \sqrt{5mkT}. \quad (1.5)$$

1.3 单 色 化

图 3 示意地说明了获得波长分布曲线的实验装置. 从反应堆输出的中子束射向一块大到足以接受全部中子束的晶体,并记录其在不同角度 θ 值时的计数率. 在任何一个特定的角度下,在中心波长 λ 附近一个很小波段内的中子将被反射进入计数器,波长 λ 应满足布喇格 (Bragg) 方程

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.6)$$

其中 d 是平行的晶体面之间的间距.

由图 3 的装置说明可见,它是产生单色中子束的一个最简单

的方法。虽然以后还要讨论其它方法，但这种方法是考察晶体结构的重要基础。适当地选择 θ 角，晶体分离出任一期望波长的中子束，把试样放在图上计数器所在的位置就能得到有效的衍射。初看起来，角度选择应使图 2(a) 分布曲线峰值 A 的中子被反射。然而，事实上在考虑了二级反射以后并非如此，切割氟化钙晶体使其表面平行于(111)面，对应峰值 A 的中子被反射的角

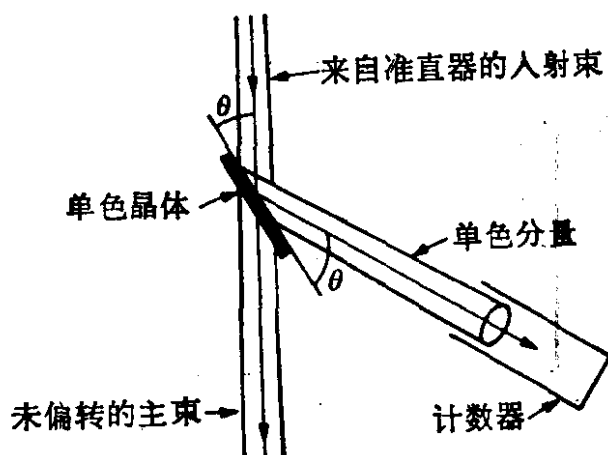


图3 测量中子谱。

度必然会在反射峰值波长 λ (约 1.5 埃) 的同时，亦使(222)面反射上述值之半波长，即 0.75 埃，对应于 B。从曲线形状可以很清楚地看到对应 B 点的波长强度仍很大，致使以后分析衍射图时发生混乱和错误。因而，宁可选择峰值波长的短波端如 C，这时二级波长 D 将位于曲线上计数率足够低的地方，这样就使衍射束中二级分量的强度不仅和入射中子束谱形状无关，而且和晶体(111)和(222)反射面相对结构参数无关。以后还要讨论这个问题，在此我们只是说，在实验上束中的二级分量不能超过百分之一。在探测非铁磁材料的弱反射时，尽量地减小二级分量尤为重要。这一点可用另一块晶体分析反射束的结果来说明，见图 4。这第二块晶体仍用氟化钙，但其安置方法使(220)平面反射，反射的基波波长是 1.16 埃，具有的峰值强度约为 4000 计数/分，而反射的基波半波长分量仅为 30 计数/分。这一衍射分量小于基波的百分之一，在分析图上几乎不能辨认。在第四章中我们将再次讨论单色器中适用的晶体。

上述产生“单色”中子束的方法和熟知的用晶体反射 X 射线做单色器的方法相比较，有一个很重要的差异。后者反射的仅是一条单线或者是 X 射线谱中很靠近的重线，例如钨的 K_α 线，单色器