

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

---

Б-20

14 - 12044

БАЛАГУРОВ  
Анатолий Михайлович

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
МЕТОДОМ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

Специальность: 01.04.01 - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Дубна 1978

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
старший научный сотрудник Ю.М. Останевич.

Официальные оппоненты:  
доктор физико-математических наук  
старший научный сотрудник Д.М. Хейкер,  
кандидат физико-математических наук  
старший научный сотрудник Ю.З. Нозик.

Ведущая организация:  
Институт атомной физики им. И.В. Курчатова, г. Москва.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1979 года  
на заседании специализированного совета Д.047.01.05  
при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций  
Объединенного института ядерных исследований (г.Дубна, Моск.обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1979 г.

Ученый секретарь специализированного совета Ю.В.Таран.

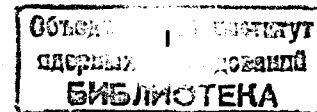
### Общая характеристика работы

Актуальность темы. Дифракция нейтронов как метод исследования находит все более широкое применение в решении самых разнообразных вопросов физики конденсированного состояния вещества. Особенно сильное развитие получила в последнее время классическая область применения дифракции нейтронов – изучение структуры кристаллов. Успешно были решены вопросы, связанные с расшифровкой структуры очень сложных органических объектов, при совместном применении рентгеновского и нейтронного анализов в изучении распределения плотности заряда в молекулах. Наконец, появление высокопоточных реакторов позволило применить дифракцию нейтронов к решению наиболее сложной задачи – определению структуры биологических молекул.

Перспективным прибором для изучения структуры сложных кристаллов, а также решения некоторых других дифракционных задач, например, исследования структурных фазовых переходов малой длительности, является нейтронный дифрактометр по времени пролета (ДВП), сочетающий высокую светосилу и хорошую разрешающую способность с относительной простотой анализа измеренных дифракционных спектров. Применимость ДВП для структурных исследований начала обсуждаться достаточно давно, но до сих пор количественные структурные эксперименты, особенно с монокристаллами, практически отсутствуют. Это связано как с некоторыми техническими и методическими трудностями использования ДВП, так и с недостаточной мощностью существующих импульсных источников нейтронов. С появлением в ближайшее время новых мощных импульсных источников нейтронов вопрос о проведении структурных исследований методом времени пролета становится актуальным.

Задачами диссертационной работы являлись: создание экспериментальной установки – нейтронного дифрактометра по времени пролета для исследования структуры монокристаллов, разработка методики нейтронографических исследований на ДВП и ее применение для решения ряда актуальных структурных задач.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые разработана методика структурного исследования на ДВП, включающая все основные стадии предварительного этапа структурного анализа: ориентирование и определение параметров элементарной ячейки кристалла, обработку экспериментальных спектров и переход от интегральных



интенсивностей дифракционных пиков к структурным факторам кристалла. Впервые на ДВП проведены структурные эксперименты с монокристаллами: исследована структура двойного лантан-магниевого нитрата, определены кристаллографические данные дисульфида таллия-галлия, в котором обнаружен сверхструктурный период, в 8 раз превышающий основной. Впервые метод времени пролета применен к изучению доменной структуры сегнетозлектриков и получены геометрические характеристики доменной структуры дидеитерофосфата калия. Впервые создан комплекс программ для ЭВМ, обеспечивающий проведение на ДВП структурных экспериментов с монокристаллами.

Практическое значение. Созданный дифрактометр и развитая методика проведения дифракционного эксперимента позволяют даже на сравнительно маломощном импульсном источнике нейтронов эффективно и с достаточно высокой степенью точности решать многие задачи структурного анализа кристаллов. Ввод в действие новых мощных импульсных источников нейтронов позволит начать на дифрактометрах по времени пролета систематические структурные исследования сложных органических и биологических молекул, имеющих важное значение для квантовой химии и молекулярной биологии. Часть результатов диссертации может быть использована в дальнейших исследованиях слоистых полупроводников и доменных комплексов в кристаллах.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на Международной конференции по нейтронной дифракции в Петтене (Голландия, 1975 г.), на Международной конференции по профильному анализу дифракционных спектров в Кракове (Польша, 1978 г.), на Международных школах по нейтронной физике (Адушта, 1974 и 1978 годы), на I Всесоюзном совещании по автоматизации научных исследований в ядерной физике (Киев, 1976 г.), на Всесоюзном семинаре по программированию и математическим методам решения физических задач (Дубна, 1977 г.), на семинарах Института кристаллографии им. А.В. Шубникова АН СССР, кафедры твердого тела Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 10 статей.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах, включает 28 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 95 наименований.

## Содержание работы

Во введении обосновывается интерес к изучению вопросов, рассматриваемых в диссертации, и дается краткое изложение содержания работы.

Первая глава носит вводный характер. В ней рассмотрены особенности нейтронного структурного эксперимента и новые экспериментальные методы нейтронографии, в которых в отличие от классического метода двухосевого спектрометра образец облучается нейтронами с "белым" (максвелловским) энергетическим спектром. Расширение спектрального интервала излучения приводит к резкому увеличению скорости набора информации в эксперименте, во многих случаях позволяет упростить методику исследования и преодолеть некоторые трудности классического метода. Особенно подробно рассмотрены достоинства и недостатки метода времени пролета (МВП) и ряд дифракционных экспериментов, выполненных с помощью этого метода на импульсных источниках нейтронов. В заключение главы различные экспериментальные методы нейтронографии сравниваются между собой. Делается вывод, что в методе времени пролета особенности нейтронного излучения используются наиболее полно, чем и определяется его наибольшая универсальность. В МВП труднее достичь высокой точности измерения структурных факторов кристалла, чем в классическом методе, но он более производителен и годится для анализа структур любой степени сложности. Особенно эффективно МВП позволяет решать структурные задачи, связанные с необходимостью подробного изучения больших объемов в обратном пространстве с высоким разрешением, и задачи, в которых используются специфические особенности метода, например, импульсный характер облучения образца.

Во второй главе изложена методика проведения структурного эксперимента на нейтронном дифрактометре по времени пролета. Большинство результатов этой главы являются оригинальными, к ним относятся: ориентирование и определение параметров элементарной ячейки кристаллов на ДВП, предварительная обработка экспериментальных спектров, переход от интенсивностей дифракционных пиков к структурным факторам кристалла, методы преобразования дифракционных спектров с целью сжатия информации и некоторые другие.

В части I этой главы анализируются геометрические характе-

ристики дифракционных спектров, измеряемых на ДВП. При рассмотрении различных методов регистрации информации, измеряемой на ДВП, показано, что обычный метод регистрации временных дифракционных спектров анализаторами с постоянной шириной канала не является оптимальным с точки зрения заполнения оперативной памяти регистрирующего устройства. Существенного сжатия дифракционного спектра от монокристалла (в  $5 \div 50$  раз) без потери полезной информации можно достичь, используя анализаторы с зависящей от времени шириной канала  $\tau \sim t$  или  $\tau \sim t^2$ . Во втором случае информация представляется с постоянным шагом вдоль исследуемого направления в обратном пространстве кристалла, при этом расстояния между соседними порядками отражения становятся одинаковыми. На рис. 1 приведен дифракционный спектр от плоскости (001) кристалла слюды ( $d \approx 10 \text{ \AA}$ ), измеренный с временным кодировщиком, ширина канала которого изменялась  $\sim t^2$ . В данном случае потребовалось в 7 раз меньше ячеек памяти для записи спектра, чем при обычном методе регистрации.

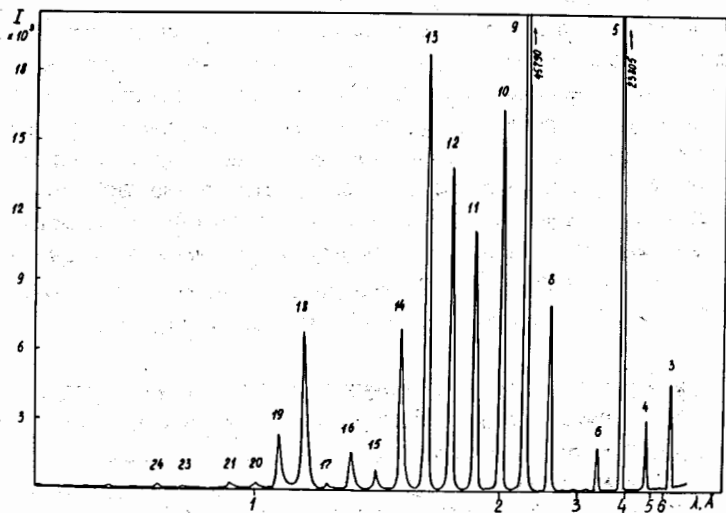


Рис. 1. Дифракционный спектр от плоскости (001) кристалла слюды. Ширина канала временного кодировщика  $\sim t^2$ .

При обсуждении вопросов, связанных с разрешающей способностью ДВП, применяется метод, основанный на расчете плотности вероятности регистрации нейтронов с учетом корреляции между отклонениями от номинальных значений модуля волнового вектора и угла рассеяния.

В предположении, что распределение времени замедления нейтронов описывается затухающей экспонентой  $\exp(-x/\sigma_m)$ , для временного контура дифракционного пика получено выражение

$$I(x) = A [1 + \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}\sigma - \sigma/\sqrt{2}\sigma_m)] \exp(-x/\sigma_m), \quad (1)$$

где  $x = t - t_0$ ,  $t$  - полное, а  $t_0$  - номинальное время пролета,  $\operatorname{erf}(x)$  - интеграл вероятности,  $\sigma^2 = \sigma_r^2 + \sigma_\theta^2 \cdot t_0^2 \cdot \operatorname{ctg}^2 \theta$ ,  $\sigma_r^2$  - дисперсия импульсов быстрых нейтронов,  $\sigma_\theta^2$  - дисперсия, связанная с угловыми неопределенностями в эксперименте. Дисперсия функции  $I(x)$  в этом приближении есть  $D = \sigma^2 + \sigma_m^2$ .

На основе формулы, описывающей двумерное распределение интенсивности  $I(t, 2\theta)$  в окрестности узла обратной решетки кристалла, проведен анализ возможных экспериментальных методов изучения на ДВП трансформационных двойников в кристалле и получены соотношения, связывающие геометрические характеристики расщепления узла обратной решетки с наблюдаемым распределением интенсивности. Эти результаты используются при интерпретации рассматриваемых ниже экспериментов по изучению доменной структуры сегнетоэлектрика  $KD_2PO_4$ .

В этой же части диссертации рассмотрено решение на ДВП двух задач предварительного этапа структурного анализа: ориентирование кристаллов и определение параметров элементарной ячейки.

В части 2 гл. II рассмотрены вопросы, связанные с измерением интенсивности пиков на ДВП. Выведена формула для интегральной интенсивности дифракционного пика и проведено сравнение средних скоростей счета для классического метода и МВП. Показано, что в экспериментах с кристаллами белков на ДВП по сравнению с классическим дифрактометром можно достичь увеличения скорости набора экспериментальной информации в 100 и более раз при средней мощности импульсного источника, в 10 раз меньшей мощности стационарного реактора.

Далее обсуждается один из наиболее сложных при работе по методу времени пролета вопросов - переход от интенсивностей пиков к структурным факторам кристалла. В МВП связь измеренной интег-

ральной интенсивности дифракционного пика  $I_{hke}$  с соответствующим структурным фактором  $F_{hke}$  в кинематическом приближении дается формулой

$$I_{hke} = \Phi(\lambda) \lambda^4 F_{hke}^2 A(\lambda) Y(\lambda), \quad (2)$$

где в выражение для спектра нейтронов  $\Phi(\lambda)$  включены все постоянные для фиксированного  $\theta$  величины и эффективность детектора,  $A(\lambda)$  — фактор поглощения,  $Y(\lambda)$  — коэффициент экстинкции. Проблема корректного учета экстинкции в МВП в целом сложнее, чем в обычном методе, так как зависимость коэффициента экстинкции от  $\lambda$  более сложная, чем от  $\theta$ . Следует, однако, учесть, что основная часть дифракционных пиков сосредоточена в области малых длин волн, то есть там, где экстинкция невелика. При структурном анализе сложных объектов влияние этой поправки обычно несущественно как из-за малой в среднем величины структурных факторов, так и из-за низкого качества монокристаллов.

Определение эффективного спектра нейтронов  $\Phi(\lambda)$  является, по-видимому, основной проблемой при переходе от интегральных интенсивностей к структурным факторам. В диссертации для определения  $\Phi(\lambda)$  используется комбинированный метод, основанный на описании спектра параметрической функцией, параметры которой находят из измерений с некогерентным рассеивателем и поликристаллом, а затем уточняют при окончательной обработке дифракционных данных. Эффективный спектр описывается шестипараметрической функцией

$$\Phi(\lambda) = \Phi_0 \left( e^{-c_1^2/\lambda^2} / \lambda^{c_2} \right) e^{-c_3 \lambda - c_5 \Sigma(\lambda)} (1 - e^{-c_4 \lambda}), \quad (3)$$

где  $\Phi_0$  — нормировочная константа,  $c_1 \div c_5$  — параметры,  $\Sigma(\lambda)$  — макроскопическое когерентное сечение алюминия. В этом выражении учтены максвелловская форма спектра, ослабление нейтронного пучка в воздухе и алюминии заглушек нейтронвода и эффективность детектора. Этот метод учета  $\Phi(\lambda)$  удобен своей компактностью и тем, что значения параметров  $c_i$  можно уточнять в ходе решения структурной задачи.

В 3 части главы II рассмотрена первичная обработка спектров, измеренных на ДВП. Для определения основных параметров дифракционного пика — положения  $P$ , амплитуды  $A$  и ширины  $W$  — используется "метод геометрических характеристик", в котором форма пика определяется как экспериментально измеренная гистограмма, которая затем сглаживается интерполяцией, и полученная гладкая функ-

ция  $m(x)$  используется как модель для реального пика. Этот метод дает существенно более высокую точность определения основных параметров  $P$ ,  $A$  и  $W$ , так как обеспечивает лучшее соответствие модели и реального пика и меньшие корреляции между параметрами, чем обычно применяемые методы описания формы с помощью какой-либо аналитической функции. Последнее особенно важно для спектров, измеренных на ДВП, пики в которых имеют довольно сложную форму (см. формулу (1)). Для иллюстрации обработки перекрывающихся пиков на рис. 2 представлен дифракционный максимум от монокристалла  $KD_2PO_4$  ( $DKDP$ ), находящегося в сегнетоэлектрической фазе (максимум является тройным из-за наличия в образце доменов, ориентированных различным образом). В качестве модели в данном случае использовался одиночный пик от  $DKDP$ , находящегося в параэлектрической фазе. Вверху рис. 2 приведены квадраты отклонений экспериментальных значений интенсивности  $I_e$  в данном канале от вычисленной  $I_c$ , деленные на дисперсию  $I_e$ . Величина  $\chi^2$  для этого участка равна 1,34.

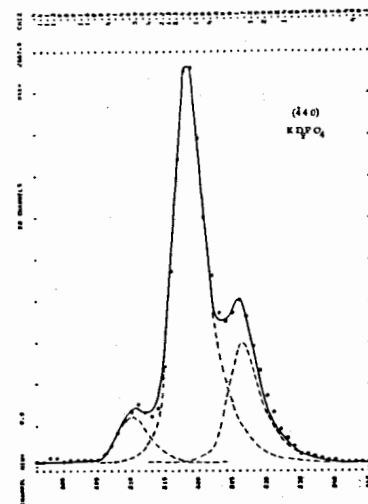


Рис. 2. Обработка дифракционного пика от кристалла  $KD_2PO_4$ .  
Сплошная и пунктирные линии проведены согласно расчету.

Третья глава диссертации содержит описание созданного на импульсном реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ нейтронного дифрактометра по времени пролета. Основными отличиями дифрактометра от прототипов являются наличие поворотной платформы для смены угла рассеяния и планируемое применение прерывателя первичного пучка, зеркального нейтропровода и многократного детектора большой площади. Хотя изменение угла рассеяния не является необходимым в дифрактометрии по времени пролета, эта возможность позволяет оптимизировать эксперимент и улучшить его качество, а перспектива использования позиционно-чувствительного детектора большой площади, обеспечивающего большую скорость набора данных, позволила отказаться от создания многодетекторной системы, состоящей из нескольких детекторов на разных углах рассеяния.

Схема механических узлов дифрактометра показана на рис. 3.

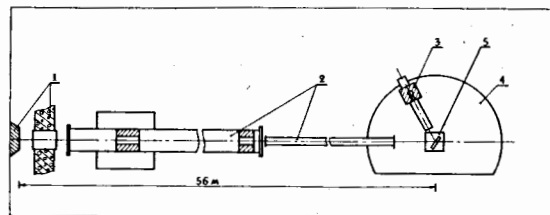


Рис. 3. Схема дифрактометра. 1 - активная зона реактора и биологическая защита, 2 - вакуумные и аргоновые нейтропроводы, 3 - детектор в защите на поворотной платформе, 4 - основание дифрактометра, 5 - гониометр с образцом.

Все включенные в диссертацию эксперименты были проведены при расстоянии от активной зоны реактора до гониометра с образцом около 56 м. Трехосный гониометр GKS-100 расположен на массивном основании, на котором также находится поворотная платформа с коллиматором и детектором. Поворотная платформа позволяет устанавливать любой угол рассеяния от  $-30^\circ$  до  $210^\circ$  с точностью около  $2'$ . Детек-

тор, состоящий из  $^3\text{He}$  счетчика в массивной защите с окном  $3 \times 4$  см, расположен на тележке, перемещаемой вдоль платформы в пределах  $0,5 + 2$  м от образца.

Электронная аппаратура дифрактометра состоит из стандартных спектрометрических блоков, временного кодировщика с памятью 4К, блоков управления гониометром и поворотной платформой. На некоторых стадиях эксперимента используются вспомогательные блоки, такие, как временные окна со счетчиками, интенсиметры и др. Практически вся аппаратура выполнена в стандарте КАМАК. После окончания измерительного цикла информация через ЭВМ БЭСМ-4 записывается на магнитную ленту для хранения и последующей обработки. Основная часть обработки производится на больших ЭВМ БЭСМ-6 и СДС-6500.

При пролетном расстоянии 56 м и средней мощности ИБР-30 25 кВт полный тепловой поток нейтронов составляет на образце около  $10^5$  н/см<sup>2</sup>/с. Значение отношения  $\mathcal{D}_z^{1/2}/\lambda$  ( $\mathcal{D}_z$  - дисперсия дифракционного пика), характеризующее разрешающую способность дифрактометра, равно 0,5% при  $\theta = 45^\circ$  и  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  и монотонно уменьшается с ростом  $\theta$  и  $\lambda$ , составляя 0,15% при  $\theta = 70^\circ$  и  $\lambda = 4 \text{ \AA}$ . Диапазон длин волн, в котором вид спектра нейтронов достаточно надежно установлен, лежит в пределах  $0,7 + 6,0 \text{ \AA}$ . В принципе частота импульсов мощности реактора  $4 + 5$  Гц и пролетное расстояние позволяют работать с нейтронами, имеющими длину волны вплоть до  $13 + 17 \text{ \AA}$ .

Четвертая глава содержит результаты нейтронографических исследований на ДВП, некоторые из них являются тестовыми и связаны с проверкой методики определения структурных факторов и параметров элементарной ячейки, остальные связаны с получением новой физической информации.

#### Тестовые эксперименты по определению структурных факторов.

Для проверки точности определения на ДВП структурных факторов были выбраны поликристаллический молибден и монокристаллы дейтеронафталина  $\text{C}_{10}\text{D}_8$ , структурные характеристики которых хорошо известны. Для определения эффективного спектра нейтронов были проведены дополнительные измерения с поликристаллическим ванадием. Спектр рассеянных на V нейтронов после вычитания фона и исправления на поглощение в образце обрабатывался по МНК с использованием функции (3). Обработка 120 точек в интервале длин волн  $0,95 + 3,4 \text{ \AA}$  дала для  $R_w$  значение 0,015, причем средний

статистический разброс составлял 0,011. Значения параметров функции (3) затем уточнялись в экспериментах с Mo. Для интенсивностей 36 пиков Mo был получен фактор расходимости  $R_w(I) = 0,04$  ( $R(F) = 0,033$ ), среднее экспериментальное значение нормированного структурного фактора Mo составило  $\bar{F}_3 = 2,002 \pm 0,03$  ( $F_6 = 2$ ). Интенсивности измеренных дифракционных пиков от  $C_{10}D_8$  сравнивались с расчетом по данным работы G.S.Pawley, E.A.Yeats. Acta Cryst. B25, 2009, 1969. Конечные значения факторов расходимости составили  $R(I) = 0,066$  и  $R(F) = 0,052$  для сферического образца  $\phi$  15 мм. Эти результаты подтвердили правильность применяемой методики введения поправок в интегральные интенсивности и позволили провести структурное исследование кристалла дейтерированного лантан-магниевого нитрата.

Уточнение структуры  $La_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24D_2O$  (LMN)

(пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $a = 11,041 \pm 0,005$ ,  $c = 34,610 \pm 0,015$ ,  $Z = 3$ ).

Измерение отражений от кристалла LMN проведено при фиксированном угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  в интервале длин волн  $0,8 + 6,0 \text{ \AA}$ , что дало около 200 независимых пиков. Один из экспериментальных спектров показан на рис. 4. Задачей исследования являлось определение структурных параметров атомов дейтерия в LMN, данные о

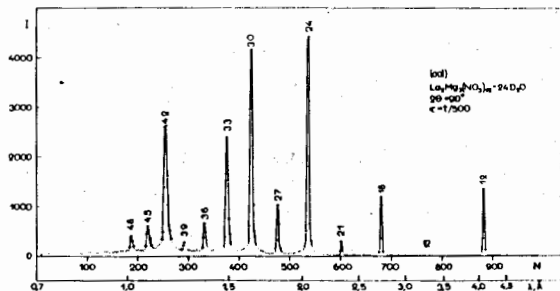


Рис. 4. Дифракционный спектр от плоскости (001) кристалла LMN. Ширина канала временного кодировщика  $\sim t$ .

тяжелых атомах брались из рентгенографического анализа изоморфной структуры  $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ . До уточнения характеристик атомов дейтерия между измеренными и вычисленными интенсивностями дифракционных пиков наблюдалось сильное различие ( $R(I) = 0,42$ ), варьирование координатных и изотропных тепловых параметров восьми независимых атомов дейтерия LMN привело к  $R(I) = 0,14$ . В табл. 1, 2 и 3 приведены относительные координаты и тепловые параметры атомов дейтерия после уточнения и сопоставлены некоторые длины связей и валентные углы, рассчитанные по рентгеновским и нейтронным данным (P означает водород или дейтерий соответственно). Систематический характер изменений длин связей и валентных углов объясняется различием "рентгеновских" и "нейтронных" координат дейтерия из-за смещения его электронного облака к атому, с которым он связан.

Таблица 1. Относительные координаты и изотропные тепловые параметры атомов дейтерия. Стандартные отклонения составляют  $\sigma(x) = \sigma(y) = 0,003$ ,  $\sigma(z) = 0,001$ ,  $\sigma(B) = 1,0 \text{ \AA}^2$ .

АТОМ	x	y	z	B, $\text{\AA}^2$
D(1W1)	0,070	0,190	0,058	2,6
D(2W1)	-0,007	0,226	0,022	4,1
D(1W2)	0,170	0,050	0,370	2,5
D(2W2)	0,167	-0,068	0,393	1,2
D(1W3)	0,253	0,199	0,452	1,5
D(2W3)	0,152	0,213	0,477	5,3
D(1W4)	0,235	0,195	0,107	3,1
D(2W4)	0,121	0,195	0,130	3,0

С этим же кристаллом LMN проведены измерения на разных углах рассеяния, что дает возможность получить зависимость  $F_3(\lambda)$ . На рис. 5 представлены некоторые из полученных результатов для различных порядков отражения от плоскости (001).

Таблица 2. Сравнение некоторых нейтронных и рентгеновских меж-  
атомных расстояний. В графе "Расстояния" первый стол-  
бец - нейтронные, второй - рентгеновские расстояния.

Атомы	Расстояния, А	Разн., А	Разн., А
0(WI) - P(IWI)	0.97/3/	0.75	0.22
0(WI) - P(2WI)	0.99/4/	0.71	0.28
0(W2) - P(IW2)	0.87/3/	0.53	0.34
0(W2) - P(2W2)	0.97/4/	0.81	0.16
0(W3) - P(IW3)	0.97/3/	0.76	0.21
0(W3) - P(2W3)	0.88/4/	0.63	0.26
0(W4) - P(IW4)	0.98/4/	0.87	0.11
0(W4) - P(2W4)	1.00/3/	0.82	0.18
P(IWI)...0(W4)	1.86/3/	2.11	-0.25
P(2WI)...0(WI2)	2.02/4/	2.31	-0.29
P(IW2)...0(WII)	2.13/4/	2.50	-0.37
P(2W2)...0(WI3)	1.81/4/	1.98	-0.17
P(IW3)...0(W4)	1.85/3/	2.06	-0.21
P(IW4)...0(W23)	1.93/4/	2.13	-0.20
P(2W4)...0(W2I)	2.16/4/	2.40	-0.24
P(2W4)...0(W22)	2.41/4/	2.41	-0.00

Таблица 3. Сравнение некоторых нейтронных и рентгеновских валент-  
ных углов. В графе "Угол" первый столбец-нейтронные,  
второй - рентгеновские углы.

Атомы	Угол, град.	Угол, град.
0(WI) - P(IWI)...0(W4)	I73/3/	I58
0(WI) - P(2WI)...0(WI2)	I64/3/	I57
0(W2) - P(IW2)...0(WII)	I60/3/	I46
0(W2) - P(2W2)...0(WI3)	I77/2/	I68
0(W3) - P(IW3)...0(W4)	I75/3/	I68
0(W4) - P(IW4)...0(W23)	I62/3/	I44
0(W4) - P(2W4)...0(W2I)	I53/2/	I42
0(W4) - P(2W4)...0(W22)	II4/3/	I27

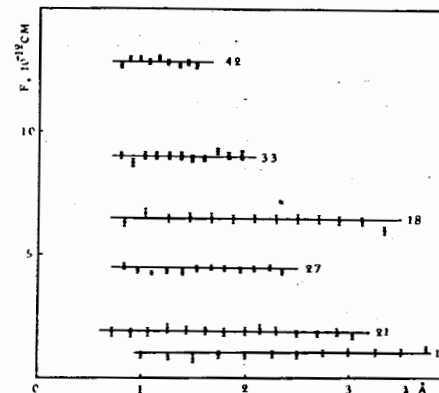


Рис. 5. Структурные факторы некоторых порядков отражения от плос-  
кости (001) кристалла LMN, измеренные при разных дли-  
нах волн.

В  $I_3$  вводились поправки на эффективный спектр, поглощение и экс-  
тинкцию. Из рис. 5 видно, что  $F_3$  фактически в пределах статичес-  
ких ошибок не зависит от  $\lambda$ , что означает корректный учет пере-  
численных поправок. Характеристикой точности введения поправок  
может быть величина  $R' = \sum |F_3 - \bar{F}_3| / \sum F_3$  (сумма значений, полу-  
ченных при разных  $\lambda$ ). Для отдельных порядков отражения  $R'$  менялся  
от 0,7% до 1,5%, составляя для всех измеренных точек 1,2%.

Обнаружение сверхструктуры дисульфида таллия-галлия. Халько-  
гениды типа  $TlGaS_2$  являются слоистыми полупроводниками, и были  
основания полагать, что  $TlGaS_2$  имеет сверхструктуру с периодом  
по оси с, примерно в 8 раз превышающим основной. Значения пара-  
метров элементарной ячейки находились из дифракционных спектров  
сечений  $[h0\ell]$ ,  $[0k\ell]$  и  $[hhl]$ , измеренных при  $2\theta = 160^\circ$ .  
Спектры регистрировались анализатором с постоянной шириной вре-  
менного канала  $\tau_0$ , положения дифракционных пиков обрабатывались  
по МНК с использованием формулы

$$N_k = C_1 / H_k + C_2, \quad (4)$$

где  $C_1$  - постоянная прибора,  $H_k$  - модуль вектора обратной ре-  
шетки  $K$ -го порядка отражения,  $C_2$  - сдвиг между запуском



анализатора и импульсом мощности источника нейтронов. Величина  $C_1$  была определена в экспериментах с поликристаллическими алмазом, кремнием и молибденом, а также монокристаллом кремния с точностью 0,02% (эти эксперименты также описаны в гл. IV). С учетом систематических погрешностей при установке и юстировке образца и неопределенности в константе прибора получены следующие кристаллографические данные для  $TlGaS_2$ :

Симметрия:  $P 2_1/m$  или  $P 2_1$ ,

$$a = b = 7,314 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$c = 59,99 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad c/a = 8,2,$$

$$\gamma = 90^\circ 10' \pm 7',$$

$$V_c = 3206,5 \text{ \AA}^3, \quad Z = 32.$$

Изучение характеристик доменной структуры дидейтерофосфата калия. Как отмечалось выше, ДВП является очень эффективным прибором для изучения больших объемов в обратном пространстве. Такая необходимость возникает, в частности, при исследовании геометрических характеристик доменных структур в кристаллах. В диссертации приведены результаты экспериментов с сегнетоэлектрическим кристаллом  $KD_2PO_4$  (пр. гр.  $F4d2$ ,  $a = 10,55$ ,  $c = 6,98$ ). Изменялись двумерные дифракционные спектры в координатах  $(t, 2\theta)$  с помощью сканирования детектором. При переходе образца через точку Кюри ( $T \lesssim 214 \text{ K}$ ) наблюдалось расщепление дифракционных пиков (см. рис. 2), что свидетельствовало о появлении в образце трансформационных двойников. Обработка экспериментальных спектров заключалась, во-первых, в построении сечений узлов обратной решетки кристалла, во-вторых, в вычислении и анализе временного и углового сечений  $I(t)$  и  $I(2\theta)$ , полученных интегрированием двумерного распределения интенсивности соответственно по  $2\theta$  или  $t$ . На рис. 6 приведено сечение узла  $(\bar{6}60)$ , преобразованное в координаты обратной решетки  $(x^*, y^*)$ . Отчетливо видно расщепление узла на три компонента, что подтверждает известные варианты упаковки доменов в  $DKDP$ , отвечающие простым сдвигам по направлениям  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  с сохранением сплошности кристалла. Определение параметров расщепления пиков позволило вычислить угол спонтанного сдвига, который оказался равным  $\alpha_y = (31,3 \pm 0,6)^\circ$ , и изменение параметров элементарной ячейки при переходе  $|\Delta a| = |\Delta b| = 0,052 \text{ \AA}$ .

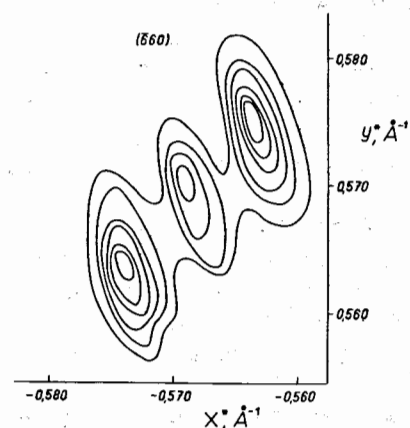


Рис. 6. Сечение узла  $(\bar{6}60)DKDP$  при  $T < T_c$  в координатах  $(x^*, y^*)$ .

В последней 5 главе описано созданное математическое обеспечение экспериментов на ДВП. Оно состоит из пяти частей: программ предварительных расчетов, ориентирования монокристаллов, уточнения параметров элементарной ячейки, предварительной обработки спектров и определения структурных характеристик образца. Все программы написаны на языке ФОРТРАН-4 и адаптированы к ЭВМ БЭСМ-6 и СДС-6500.

#### Основные результаты диссертационной работы

1. Создана установка – нейтронный дифрактометр по времени пролета для исследования монокристаллов.
2. Развита методика и создан комплекс программ для ЭВМ, которые позволяют осуществить предварительное исследование кристалла на ДВП, обработку дифракционных спектров и переход от измеренных интенсивностей дифракционных пиков к структурным факторам кристалла.
3. Предложены и практически испытаны методы сжатия дифракционной информации, позволяющие существенно (в 5 + 50 раз) уменьшить объем памяти регистрирующего устройства.

4. Показано, что при введении в измеренные на ДВП интегральные интенсивности дифракционных пиков поправок на эффективный спектр, экстинкцию и поглощение нейтронов в образце может быть достигнута точность определения структурных факторов около 5%. При измерениях на нескольких углах рассеяния и совместной обработке результатов достигается независимость структурных факторов от длины волны в пределах 2% в диапазоне  $0,7 + 6,0 \text{ \AA}$ .

5. Проведено структурное исследование кристалла дейтерированного лантан-магниевого нитрата, определены положения атомов дейтерия в структуре. Эти положения существенно отличны от положений атомов водорода в изоморфной структуре церий-магниевого нитрата, определенных рентгенографически. Показано, что отличие в основном связано со смещением центра электронного облака относительно ядра, в то время как искажения структуры из-за замены Ce на La и H на D незначительны.

6. Определены основные кристаллографические данные дисульфида таллия-галлия. Установлено, что в отличие от ранее имевшихся сведений кристаллы  $TlGaS_2$  принадлежат к моноклинной сингонии и обладают сверхструктурным периодом, в 8,2 раза превышающим основной. Линейные параметры элементарной ячейки кристалла

$$a = b = 7,314 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ и } c = 59,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

измерены с точностью более чем в 10 раз более высокой по сравнению с рентгеновским экспериментом.

7. Изучены геометрические характеристики доменной структуры сегнетоэлектрической фазы дидейтерофосфата калия, подтверждена модель трансформационного двойникования, найдены величины спонтанного сдвига  $U_{xy} = (31,3 \pm 0,6)'$  и изменения параметров элементарной ячейки  $|\Delta a| \approx |\Delta b| \approx 0,05 \text{ \AA}$  при фазовом переходе.

8. Созданный дифрактометр и развитая методика проведения дифракционного эксперимента позволяют даже на сравнительно маломощном импульсном источнике нейтронов эффективно и с достаточно высокой точностью решать многие задачи структурного анализа. Ввод в действие новых мощных импульсных источников нейтронов со средним потоком около  $10^{12} + 10^{13} \text{ н/см}^2/\text{с}$  позволит начать на дифрактометрах по времени пролета систематические структурные исследования сложных органических и биологических молекул.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. А.М. Балагуров. ОИИИ, 3-7526, Дубна, 1973.
2. А.М. Балагуров. ОИИИ, 3-10243, Дубна, 1976.
3. А.М. Балагуров, И.П. Барабаш, В.Д. Шибяев. ПТЭ, 2, 79, 1977.
4. А.М. Балагуров, Е. Борка, М. Длоуга, Г.М. Миронова. Кристаллография, 22, 718, 1977.
5. А.М. Балагуров, Е. Борка, М. Длоуга, Г.М. Миронова. ОИИИ, Р14-10383, Дубна, 1977.
6. А.М. Балагуров, М. Длоуга, В.Б. Злоказов, Г.М. Миронова. ОИИИ, Р10-11106, Дубна, 1977.
7. А.М. Балагуров, М. Длоуга, В.Б. Злоказов, Г.М. Миронова. ОИИИ, Р10-11107, Дубна, 1977.
8. Б.Н. Ананьев, А.М. Балагуров, И.П. Барабаш, З. Георгиу, В.Д. Шибяев. ОИИИ, 13-11113, Дубна, 1977.
9. А.М. Балагуров, И.Д. Датт, Б.Н. Савенко, Л.А. Шувалов. ОИИИ, Р14-11811, Дубна, 1978.
10. А.М. Балагуров, М. Длоуга, Г.М. Миронова. ОИИИ, Р14-11981, Дубна, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 ноября 1978 года.