

Балягуров, А.М. и др.

Б1-3-9011.



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С342Г1 + С344.1

Б-20

2760/75

Б1-3-9011

ДЕПОНИРОВАННАЯ ПУБЛИКАЦИЯ

Дубна 1975

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лаборатория нейтронной физики

А.М.Балагуров, Д.Балли^{*}, З.Георгиу^{*}, В.Кирток^{*}, М.Попович^{*},
А.Д.Стойка^{*}, Э.Царинэ^{*}.

Б1-3-9011

НЕЙТРОННЫЙ ДИФРАКТОМЕТР ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА
ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ БОЛЬШОГО ПОТОКА

24 июля 78

Дубна, 1975

* Институт атомной физики, Бухарест

Содержание.

Стр.

- I. Введение.
- I. Метод времени пролета в структурных исследованиях.
4. I.1. Особенности метода времени пролета .
- 8 I.2. Доступная область и разрешение в обратном пространстве.
- 13 I.3. Проблема разделения дифракционных максимумов.
- 16 I.4. Интенсивность отражений.
- 19 I.5. Особенности применения нейтронвода.
- 21 I.6. Оптимизация температуры замедлителя .
- 23 I.7. Сравнение с обычным методом дифракции.
- 25 I.8. Проблема экстинкции.
- 26 I.9. Вклад некогерентного рассеяния и неупругих процессов.
- 31 I.10. Выводы.
- II. Экспериментальное оборудование. Составные части и основные параметры.
- 33 2.1. Формирование пучка падающих нейтронов.
- 39 2.2. Оборудование для дифракции .
- 47 2.3. Управление экспериментом.
- 48 2.4. Оценка физических характеристик дифрактометра.
- 50 Общие выводы.

ВВЕДЕНИЕ.

Исследование кристаллической структуры сложных органических соединений достигло за последние 20 лет значительных успехов. Метод дифракции рентгеновских лучей в сочетании с быстродействующими счетными машинами позволил определить структуры нуклеиновых кислот и некоторых протеинов. Выяснены общие принципы образования биологических молекул. Рентгеноструктурные исследования дополняются исследованием дифракции электронов, резонансного гамма-излучения и нейтронов.

В последние годы особое внимание уделяется применению метода дифракции нейтронов к определению структуры биологических веществ. Основное преимущество этого метода над рентгеновским состоит в том, что нейтроны позволяют легко наблюдать атомы водорода и различают атомы с близкими атомными номерами, например, углерод, кислород и азот. Однако это преимущество трудно реализовать, так как поток монохроматических нейтронных пучков в 10^5 раз меньше достигаемых потоков рентгеновских лучей, даже для такого источника нейтронов как высокопоточный реактор HFBR в Брукхейвене /1/.

Сложные органические вещества имеют большой объем элементарной ячейки V_c (примерно в 10^3 раз больше, чем у простых кристаллов). Вследствие этого число отражений, которое необходимо измерить для определения структуры путем построения Фурье-синтеза, становится весьма большим. Если измерено N_o отражений, то соответствующее пространственное разрешение выражается приблизительно как $\Delta r \sim (V_c / N_o)^{1/3}$, и для достижения разрешения порядка 2 \AA при объеме элементарной

ячейки $V_c \sim 10^5 \text{ \AA}^3$ необходимо измерить десятки тысяч отражений. С другой стороны, средняя интенсивность рефлексов мала. Действительно, интенсивность, дифрагированная образцом объема V , определяется величиной $(V/V_c) \sigma(\vec{Q})$, где $\sigma(\vec{Q})$ - сечение Брэгговского рассеяния на одну элементарную ячейку

$$\sigma(\vec{Q}) = V_c^* \sum_{\vec{r}} |F_{\vec{r}}|^2 \delta(\vec{Q} + \vec{r}), \quad (I)$$

где $V_c^* = (2\pi)^3/V_c$ - объем элементарной ячейки в пространстве обратной решетки, $F_{\vec{r}}$ - структурный фактор, соответствующий вектору \vec{r} обратной решетки, а $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ - вектор рассеяния. Среднее значение $|F_{\vec{r}}|^2$ пропорционально V_c , так что при заданном объеме V средняя интенсивность одного рефлекса обратно пропорциональна V_c . Следовательно, сложные биологические кристаллы дают рефлекс в среднем в 10^3 раз слабее, чем простые кристаллы.

По этим причинам развитие исследований структуры биологических веществ методом дифракции нейтронов требует высоких потоков нейтронов. Эксперименты, сделанные на высокопоточном реакторе ИФВР в Брукхейвене группой Шёнборна за последние годы /2,3/ показательны для оценки возможностей структурного анализа биологических веществ с помощью нейтронов. Была исследована структура белка миоглобина, для которого незадолго перед этим был построен Фурье-синтез с разрешением в $1,4 \text{ \AA}$ на основе измерения рентгеновским методом 25000 отражений. Моноклинная элементарная ячейка миоглобина содержит 1200 атомов в объеме $V_c \approx 0,7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$. Использовалась обычная техника дифракции в монохроматическом па-

дающем пучке ($\lambda = 1,6 \text{ \AA}$, поток $10^7 \text{ n /cm}^2/\text{сек}$) с последовательным измерением отражений. Для образца объемом в 25 мм^3 , в котором 45% водорода замещалось дейтерием, средняя интенсивность отражений составляла 600 импульсов в мин. при фоне в 100 имп/мин. Среднее время измерения одного рефлекса составляло 5 минут. Для определения структуры с разрешением в $2,8 \text{ \AA}$ измерялось 4600 отражений. Впоследствии разрешение Фурье-синтеза доводилось до 2 \AA использованием 10^4 значений амплитуд структурных факторов. Вывод авторов описанных работ состоит в том, что изучение структуры биологических веществ с помощью нейтронов возможно, и оно дает интересные и полезные сведения, которые не могут быть получены рентгеновскими методами.

Дифракция нейтронов используется, главным образом, для уточнения и дополнения структурных данных, полученных дифракцией рентгеновских лучей. Даже при такой постановке вопроса для исследования сложных структур нейтроны подходят только в том случае, если обеспечивается высокая скорость накопления информации. Возможный путь реализации последнего условия — это отказ от монохроматического пучка и переход к пучкам с широким спектром. Особенности такого способа работы обсуждались довольно давно Лаудом /4/.

Метод времени пролета в дифракции нейтронов, в котором используются полихроматические пульсирующие пучки нейтронов, раз-

вивался за последние годы как на стационарных реакторах /6-8/, так и на импульсных источниках - реактор в Дубне /9/ или ускорителе /10,11/. При изучении поликристаллов, жидкостей и аморфных тел этот метод лучше обычного метода дифракции. Что касается монокристаллов, то считают /12/, что метод времени пролета является менее удобным, так как спектр дифрагированных нейтронов относительно беден и анализ по времени пролета может оказаться неэкономичным.

В случае дифракции на сложных структурах с большими элементарными ячейками мы покажем, что метод времени пролета существенно лучше обычного метода. В настоящей работе анализируются особенности применения метода времени пролета к дифракции нейтронов на сложных органических веществах. Обсуждается вопрос об интенсивности и разрешении и даются формулы для интерпретации измерений. Проводится сравнение с обычным методом дифракции нейтронов и подчеркиваются преимущества метода времени пролета при его использовании на импульсном реакторе высокого потока. Описывается проект установки для структурного анализа биологических веществ на реакторе ИБР-2.

I. Метод времени пролета в структурных исследованиях

I.1. Особенности метода времени пролета

Величина, представляющая интерес для определения структуры - это Фурье-образ кристалла

$$F(\vec{Q}) = V_c^* \sum_{\vec{r}} F_{\vec{r}} \delta(\vec{Q} + \vec{r}) \quad (2)$$

Дифракционные же измерения позволяют определить сечение (1), которое отличается от (2) тем, что в него входят величины $|F_{\vec{r}}|^2$ вместо $F_{\vec{r}}$. Ниже будем считать, что целью эксперимента является лишь правильное определение величин $|F_{\vec{r}}|^2$ и не будем обсуждать проблему фаз. Отметим все же, что нейтроны дают, по сравнению с рентгеновскими лучами, дополнительные возможности прямого определения фаз путем использования аномального рассеяния на Ca^{43} и Sm^{149} /13/, путем изучения магнитного взаимодействия с парамагнитными центрами молекул /14/ и, возможно, путем сравнения дифракции на кристаллах с различным ^{изотопическим} составом определенных атомов.

Спецификой биологических монокристаллов является большая плотность узлов в обратной решетке. Для получения путем обращения соотношения (2), Фурье-синтеза с разрешением Δr необходимо измерить все узлы, расположенные в полусфере радиуса $Q_M \sim 2\pi/\Delta r$. Обычный метод исследования состоит в последовательном сканировании этих узлов. В отличие от него, метод дифракции по времени пролета является по существу методом одновременного измерения отражений при заданном положении кристалла. Метод времени пролета тем выгоднее, чем больше число одновременно измеренных рефлексов.

Ниже будут рассматриваться, для случая импульсного реактора, три возможных способа работы: 1) с использованием некоторого числа обычных детекторов, расположенных под углами, соответствующими направлениям с большой плотностью узлов в обратной решетке; 2) с использованием позиционных детекторов, покрывающих фиксированные угловые интервалы в одной плоскости; 3) с использованием двумерных позиционных детекторов. Последний способ в принципе,

является наиболее эффективным способом реализации эксперимента по дифракции на монокристаллах по времени пролета. В настоящее время его применение ограничено в первую очередь значительным объемом оперативной памяти, необходимой для записи и обработки информации.

Рассмотрим сечение обратной решетки кристалла (рис.1) плоскостью рассеяния. Для детектора, расположенного под данным углом 2θ , каждый импульс полихроматических нейтронов производит сканирование вдоль прямой, проходящей через начало обратной решетки. Это позволяет измерить основной и высшие порядки того отражения hkl , которое соответствует точно углу 2θ . Если направление сканирования параллельно базисному вектору обратной решетки, то число одновременно измеряемых отражений равно $n \approx 2(k_M - k_m)$.

$\sin\theta / v_c^{1/3}$, где k_M и k_m — максимальный и минимальный волновые векторы в рабочем участке спектра падающих нейтронов. Для кристалла типа миоглобина число измеряемых одновременно отражений при, например, $k_M - k_m = 3 \text{ \AA}^{-1}$ и $\theta = 60^\circ$ может таким образом достигнуть $n \sim 35 + 40$. Однако среднее число узлов обратной решетки лежащих точно на одной прямой при случайно выбранном направлении сканирования невелико: можно рассчитать, что оно равно $3/2$, если требуется измерять абсолютно все узлы в секторе радиуса Q_M . Эффективность измерительного процесса растет, если сканирование ведется вдоль направлений в обратной решетке, богатых узлами (в случае использования нескольких детекторов это подразумевает возможность независимого углового перемещения детекторов). Возможная методика работы состоит в измере-

нии всех узлов в сфере $\tau \leq Q_1$ (где значение Q_1 выбирается из условия достаточного ~~разрешения~~ разрешения Фурье-синтеза), вместе с их высшими порядками отражения в расширенном интервале $Q_1 < \tau \leq Q_M$. Измеренная область в обратном пространстве будет иметь вид ежа. Такая процедура может увеличить в несколько раз число одновременно и правильно измеренных отражений: вместо 3/2 это число становится $n \approx (3/2)(Q_M / Q_1)$.

Позиционный детектор, покрывающий угловой интервал $\Delta(2\theta)$ в плоскости рассеяния, производит двумерное сканирование в обратной решетке и дает путем бипараметрического анализа по θ и времени пролета, положения и интенсивности рефлексов в соответствующем секторе (рис. I) обратного пространства. Площадь этого сектора равна $\Delta S^* = (k_M^2 - k_m^2) \sin^2 \bar{\theta} \Delta(2\theta)$. Если плоскость рассеяния соответствует слою обратной решетки, то плотность узлов равна приблизительно $\sqrt{c}^{*-2/3}$, и число одновременно измеряемых плоскостей равно $n \approx \Delta S^* / \sqrt{c}^{*2/3}$. Для $\Delta(2\theta) = 0,3$ в условиях вышеуказанного примера, $n \sim 100$. Для случайно выбранной зоны плотность узлов значительно меньше, и соответственно меньше число n . Можно и здесь принять описанную выше процедуру увеличения эффективности измерений путем отбора зон.

Наконец, если используются позиционные двумерные детекторы, покрывающие телесный угол $\Delta\Omega$ в реальном пространстве, то они производят трехмерное сканирование в обратной решетке. Объем в обратном пространстве $\Delta V^* = (2/3) \cdot (k_M^3 - k_m^3) \sin^2 \bar{\theta} \Delta\Omega$ содержит $n = \Delta V^* / \sqrt{c}^*$ узлов при любой ориентации образца. В рассмотренном выше конкретном примере одним позиционным детектором, по-

крывающим телесный угол $\Delta\Omega = 0,1$, одновременно измеряется 360 отражений. Для всех перечисленных способов работы эффективность метода, выраженная числом одновременно измеряемых отражений, тем выше, чем шире спектральная полоса κ_m, κ_M падающего пучка и чем больше брэгговские углы θ . При заданном положении кристалла число отражений, приходящихся на интервал $\frac{\pi}{4} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, составляет соответственно 82%, 82% и 75% от полного числа в интервале $0 \leq \theta \leq \pi/2$. Следовательно, в методе времени пролета детекторы разумно располагать преимущественно в области отражения назад $2\theta \geq \pi/2$.

I.2. Доступная область и разрешение в обратном пространстве

Угловой интервал, перекрываемый детекторами, и рабочая полоса спектра падающих нейтронов, определяют некоторую ограниченную область доступа прибора в обратное пространство. Эта область должна простираться, по крайней мере, до значений Q , диктуемых желательным разрешением Фурье-синтеза. Разумное значение — это $\Delta r \sim 1,5 \text{ \AA}$, соответствующее значению $Q_m \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$.

В случае дифракции нейтронов на сложных структурах серьезное ограничение области доступа в обратное пространство связано с разрешением прибора. Разрешение может быть описано с помощью некоторой функции $R(\vec{q}' - \vec{q})$, дающей относительный вес различных точек обратного пространства при измерении, произведенном для номинального значения \vec{q} (это значение определяется углом рассеяния и номинальным временем пролета T).

В нормальном приближении функция $R(\vec{x})$ имеет вид /16/:

$$R(\vec{x}) = \frac{R_0}{V_R^*} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{ij} x_i x_j\right) \quad (3)$$

где матрица $\{M_{ij}\}$ обратна матрице моментов второго порядка $\{<x_i x_j>\}$,

$$\{M_{ij}\}^{-1} = \{<x_i x_j>\} \quad (4)$$

Величины x_1 , x_2 и x_3 — компоненты вектора $\vec{Q}' - \vec{Q}$. Система координат выбирается с осью x_1 вдоль \vec{Q} и с осью x_3 нормально к плоскости рассеяния. Величина V_R^* имеющая размерность объема в обратном пространстве (объем разрешения), дается выражением

$$V_R^* = (2\pi)^{3/2} \sqrt{\det\{<x_i x_j>\}} \quad (5)$$

так что функция разрешения нормирована к $\int R(\vec{x}) d\vec{x} = R_0$.

Нормировочный множитель R_0 , позволяющий производить калибровку абсолютных значений интенсивностей, имеет выражение

$$R_0 = \frac{\Omega_i \Omega_f}{4\pi} \frac{d\Phi}{dk_I} (\Delta k_I) \quad (6)$$

где $\frac{d\Phi}{dk_I}$ — распределение потока источника нейтронов,

Ω_i и Ω_f — телесные углы, определяемые геометрией

источник-образец (Ω_i) и образец-детектор (Ω_f), а $\Delta k_I = \kappa_I (\Delta t_a) / T$, где Δt_a — ширина канала временного анализатора

Величины R_0 и V_R^* характеризуют соответственно светосилу и разрешение прибора. Мерой качества разрешения прибора является также величина

$$\langle x^2 \rangle = \text{Tr} \{<x_i x_j>\} \quad (7)$$

Поверхности равного значения $R(\vec{x})$ в приближении (3) - это эллипсоиды в обратном пространстве. Для наглядного представления обычно изображают эллипсоид, на котором $R(\vec{x}) = 0,5 R_0$ (эллипсоид разрешения).

Для случая обычной дифракции функция $R(\vec{x})$ была рассчитана Купером и Натансом /I5/, а для дифракции по времени пролета на импульсном реакторе - одним из авторов /I6/. Экспериментальная проверка показала /I7/, что полученные в /I6/ соотношения хорошо описывают оптические свойства дифрактометра по времени пролета. В принципе можно включить в расчеты моменты не только второго порядка, но и высших порядков /I8/ и таким образом могут быть описаны наблюдаемые экспериментально /I7/ детали формы $R(\vec{x})$.

Общие выражения матричных элементов $\langle x_i x_j \rangle$ даны в /I6/. Эти элементы зависят как от прибора, так и от размеров и формы образца. Для биологических кристаллов размеры образцов пренебрежимо малы. В этом случае выражения отличных от нуля моментов $\langle x_i x_j \rangle$ - следующие:

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= Q^2 \left[\langle \epsilon^2 \rangle + \sigma_g \theta (\langle \epsilon \delta_i \rangle - \langle \epsilon \delta_i \rangle) + \sigma_g^2 \theta \frac{\langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle}{4} \right] \\ \langle x_2^2 \rangle &= Q^2 \frac{\langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle}{4} \\ \langle x_3^2 \rangle &= Q^2 \frac{\langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle}{4 \mu^2 \theta} \\ \langle x_1 x_2 \rangle &= \frac{Q^2}{4} \left[\langle \epsilon \delta_i \rangle - \langle \epsilon \delta_f \rangle + \sigma_g \theta (\langle \delta_f^2 \rangle - \langle \delta_i^2 \rangle) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\delta_i, \delta_f, \delta_l, \delta_f$ - угловые отклонения (в плоскости рассеяния и перпендикулярно к ней) текущих волновых векторов \vec{k} и \vec{k}_f от наиболее вероятных векторов \vec{k}_l и \vec{k}_f ,

а $\varepsilon = (k_i - k_f) / k_f$. (номинальное значение - $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$,
 $Q = 2 k_f \sin \theta$). Моменты второго порядка, входящие в правые
 части соотношений (8), определяются геометрией установки и фор-
 мой вспышки тепловых нейтронов (явные выражения даны в работе /16/).
 Величина $\langle \varepsilon^2 \rangle$ имеет выражение:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{\sigma_t^2}{T^2} = \frac{\langle t_r^2 \rangle + \langle t_a^2 \rangle + \langle t_d^2 \rangle}{T^2} \quad (9)$$

где $\langle t_r^2 \rangle$ - временная дисперсия импульса тепловых нейтронов ре-
 актора, $\langle t_a^2 \rangle$ - дисперсия канала временного анализатора,
 $\langle t_d^2 \rangle$ - вклад во временную дисперсию от толщины детектора, а
 $T = \left(\frac{h}{2m} \right) \left(\frac{Q}{L \sin \theta} \right)$ - номинальное пролетное время.

Каждому каналу временного анализатора соответствует своя
 функция разрешения. Интенсивность дифрагированных нейтронов рас-
 считывается с помощью соотношения:

$$I(\vec{Q}) = \frac{V}{V_c} \int R(\vec{Q}' - \vec{c}_i) \sigma(\vec{Q}') d\vec{Q}' \quad (10)$$

где множитель $\frac{V}{V_c}$ представляет собой число ячеек в рассеиваю-
 щем образце и $\sigma(\vec{Q})$ - сечение рассеяния на одну ячейку.
 Здесь и ниже считается, что поправки на поглощение, многократное
 рассеяние и эффективность регистрации введены отдельно.

Для образцов с мозаичной структурой выражение сечения (I)
 должно быть усреднено по распределению мозаичных блоков. Эффект
 этого усреднения может быть учтен изменением самой функции раз-
 решения, оставляя сечение (I) неизменным. Моменты модифицирован-
 ной функции $\langle x_i x_j \rangle'$ даются выражениями :

$$\begin{aligned}
 \langle x_1^2 \rangle' &= \langle x_1^2 \rangle \\
 \langle x_2^2 \rangle' &= \langle x_2^2 \rangle + Q^2 \eta^2 \\
 \langle x_3^2 \rangle' &= \langle x_3^2 \rangle + Q^2 \eta'^2 \\
 \langle x_1 x_2 \rangle' &= \langle x_1 x_2 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{I4}$$

где η и η' , при пренебрежимо малой экстинкции, равны стандартным отклонениям углового распределения мозаичных блоков в плоскости рассеяния и перпендикулярно к ней.

Соответственно определяются модифицированные величины:

$$\{M_{ij}'\} = \{ \langle x_i x_j \rangle' \}^{-1} \tag{4a}$$

$$V_R^{\nu'} = (2\pi)^{3/2} \sqrt{\det \{ \langle x_i x_j \rangle' \}} \tag{5a}$$

$$\langle x^2 \rangle' = \text{Tr} \{ \langle x_i x_j \rangle' \} \tag{7a}$$

Соотношение (10) позволяет рассчитать профиль измеренных максимумов. Сканирование по времени пролета означает изменение \vec{Q} вдоль оси x_1 . Временная дисперсия $\langle \Delta T^2 \rangle$ дифракционного максимума равна

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \left(\frac{T}{Q} \right)^2 M_{11}'^{-1} = \left(\frac{T}{Q} \right)^2 \left[\langle x_1^2 \rangle - \frac{\langle x_1 x_2 \rangle'^2}{\langle x_2^2 \rangle + Q^2 \eta^2} \right] \tag{12}$$

В пределе $\langle \delta_1^2 \rangle \rightarrow \infty$ это ведет к выражению, полученному в работе /19/.

Зависимости проинтегрированной по времени пролета интенсивности дифракционного максимума от углов отклонения от положения Брэгга ω и χ (см. рис. 8) характеризуются дисперсиями $\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle' / Q^2$ и $\langle \Delta \chi^2 \rangle = \langle x_3^2 \rangle' / Q^2$. Явные выражения имеют вид

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{\langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle}{4} + \eta^2 \quad (I3)$$

для рокинг-кривой в плоскости рассеяния, и

$$\langle \Delta \chi^2 \rangle = \frac{\langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle}{4 \alpha n^2 \theta} + \eta'^2$$

для рокинг-кривой в вертикальной плоскости.

Если рокинг-кривые измеряются не интегрально, а при фиксированном времени пролета ($\Delta T = 0$), то соответствующие угловые дисперсии равны $\langle \Delta \psi^2 \rangle = \frac{1}{Q^2 M'_{22}}$ (для рокинг-кривой в плоскости рассеяния) и $\langle \Delta \psi^2 \rangle = \frac{1}{Q^2 M'_{33}}$ (в вертикальной плоскости).

Представляют интерес также профили дифракционных максимумов, измеренные движением детектора при фиксированном кристалле. Дисперсии зависимости интегральной интенсивности от угловых отклонений щели детектора равны $\langle \Delta \gamma^2 \rangle = 4 \langle \Delta \omega^2 \rangle$ при движении в горизонтальной плоскости и $\langle \Delta \delta^2 \rangle = 4 \alpha n^2 \theta \langle \Delta \chi^2 \rangle$ при движении в вертикальной плоскости. В явном виде это записывается:

$$\langle \Delta \gamma^2 \rangle = \langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle + 4 \eta^2 \quad (I3a)$$

$$\langle \Delta \delta^2 \rangle = \langle \delta_i^2 \rangle + \langle \delta_f^2 \rangle + 4 \eta'^2 \alpha n^2 \theta \quad (I3b)$$

В пределах $\langle \delta_f^2 \rangle \rightarrow 0$ и $\langle \delta_i^2 \rangle \rightarrow 0$ получаются угловые дисперсии дифрагированного пучка.

I.3. Проблема разделения дифракционных максимумов

Измерение отражения является правильным, если размеры эллипсоида разрешения достаточно малы, так что вклад соседних узлов

обратной решетки в измеряемую интенсивность пренебрежимо мал. Размеры эллипсоида разрешения растут монотонно с ростом K_T при фиксированном θ , а при фиксированных достаточно больших K_T растут монотонно также и с ростом θ . Положение иллюстрируется рисунком 2. Условие отдельной регистрации отражений во всей области доступа прибора в обратное пространство сводится к ограничению размеров эллипсоида разрешения при $K_T = K_M$, $\theta = \pi/2$ ($\varphi_M = 2K_M$).

Для получения явных условий разделения максимумов обратную решетку кристалла будем считать кубической решеткой со стороной $a^* = v_c^*{}^{1/3} = (2\pi)/v_c^*{}^{1/3}$. Направление сканирования по времени пролета выберем вдоль одного из базисных векторов обратной решетки (самый неблагоприятный случай). Более того, допустим, что все отражения имеют одинаковую интенсивность.

Если потребовать, чтобы пиковые интенсивности отражения не содержали бы более 1% вклада от соседних узлов обратной решетки, то при учете того, что $M_{ii}^{-1} \leq \langle x_i^2 \rangle$, получаются следующие условия:

$$\sqrt{\langle x_i^2 \rangle} \leq a^*/3 \quad i=1,2,3 \quad (I4)$$

что означает $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \leq 0,6 a^*$ и $v_R^* \leq 0,6 v_c^*$.

Условие правильности измерения интегральной интенсивности зависит от типа сканирования, которым ведется интегрирование. Для одномерного сканирования по времени пролета вклад соседних узлов меньше 1% если

$$\sqrt{\langle x_1^2 \rangle} \leq a^*/5 ; \sqrt{\langle x_2^2 \rangle} \leq a^*/3 ; \sqrt{\langle x_3^2 \rangle} \leq a^*/3 \quad (I5)$$

что означает $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \leq 0,5 a^*$ и $v_R^* \leq 0,35 v_c^*$.

Для двумерного сканирования псзиционным детектором интегральная интенсивность получается правильно (вклад соседей ниже 1%) если:

$$\sqrt{\langle x_1^2 \rangle'} \leq a^*/6; \quad \sqrt{\langle x_2^2 \rangle'} \leq a^*/6; \quad \sqrt{\langle x_3^2 \rangle'} \leq a^*/3 \quad (16)$$

что означает $\sqrt{\langle x^2 \rangle'} \leq 0.4 a^*$ и $V_R^* \leq 0.15 V_C^*$. Первые два из неравенств (16) соответствуют условиям, выведенным в работе/19/.

Наконец, для полноты дадим и условие 1%-ой аккуратности для интегральной интенсивности при трехмерном сканировании :

$$\sqrt{\langle x_i^2 \rangle'} \leq a^*/7.2 \quad i = 1, 2, 3 \quad (17)$$

что ведет к $\sqrt{\langle x^2 \rangle'} \leq 0.24 a^*$ и $V_R^* \leq 0.04 V_C^*$.

Очевидно, условия (14-17) лишь ориентировочные, так как разделение зависит и от относительных интенсивностей соседних отражений.

Следует отметить, что пиковые значения интенсивности получаются правильными даже в плохих условиях разрешения, когда интегральные интенсивности уже нельзя определить без аналитического выделения вклада соседних отражений.

Ограничения, накладываемые на моменты $\langle x_2^2 \rangle'$ и $\langle x_3^2 \rangle'$, определяют допустимую коллимацию в падающем и отраженном пучках. Вопреки обычной практике вертикальную коллимацию надо выбрать сравнимой с горизонтальной, а в общем даже меньше горизонтальной. Это - следствие того, что слои обратной решетки лежат очень близко друг к другу.

Для кристаллов с мозаичной структурой при больших значениях Q отражения будут перекрываться даже при идеальном разрешении. Это ограничивает соответственным образом область доступа прибора в обратное пространство. Например, для $V_c = 10^5 \text{ \AA}^3$ и $\eta = \eta' = 10^2$ условия углового разрешения из (I4) и (I5) могут быть удовлетворены только при $Q \leq 4 \text{ \AA}^{-1}$. Ограничения, накладываемые на $\langle x_i^2 \rangle$, по существу определяют нижний предел пролетного расстояния: при больших значениях Q доминирующий вклад в $\langle x_i^2 \rangle$ - временной (член $Q^2 \langle \epsilon^2 \rangle$ в выражении (5) для $\langle x_i^2 \rangle$). Если поставить условие $Q_M \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \leq a^*/6$, то для пролетного расстояния L получается

$$L \geq 3 \cdot 10^{-4} \sigma_t Q_M^2 V_c^{1/3} \quad (I8)$$

где стандартное отклонение σ_t выражается в микросекундах, Q_M в \AA^{-1} , V_c в \AA^3 , а L в метрах. Для измерения с разрешением в $1,5 \text{ \AA}$ ($Q_M \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$) решеток со сторонами ячейки в 60 \AA , минимальное пролетное расстояние для $\sigma_t = 80 \text{ мсек}$ получается в 25 метров. При таких расстояниях становится разумным применение ^{зеркальных} нейтронпроводов.

I.4. Интенсивность отражений

Экспериментально определенные интенсивности отражений должны быть обработаны для извлечения структурных факторов. В частности, нужно произвести нормировку интенсивностей для учета зависимости потока падающих нейтронов от длины волны. Поток нейтронов, падающих на образец Φ_i , выражается следующим образом:

$$\Phi_i = \frac{1}{4\pi} \frac{d\Phi}{dk_f} (\Delta k_i) \cdot \Omega_i = \frac{R_o}{\Omega_f} \quad (I9)$$

где R_0 - нормировочный множитель (6). Соотношение (19) указывает, что R_0 может быть найдено измерением ϕ_i . Для определения R_0 может быть использован также упруго и изотропно рассеивающий эталон, например, ванадий. Измеренная интенсивность рассеянных нейтронов будет $I_v = R_0 (d\sigma/d\Omega)_v$.

С помощью соотношения (10) пиковое значение интенсивности дифракционного максимума получается в виде

$$I_{max} = A \cdot \frac{R_0}{V_R^*}, \quad (20)$$

где A - величина, содержащая физическую информацию о кристалле

$$A = (2\pi)^3 \frac{V}{V_c^2} |F_c|^2 \quad (21)$$

Извлечение информации из пиковых значений интенсивности предполагает знание функции разрешения и параметров мозаичной структуры образца.

Интегральные интенсивности отражений в рассмотренных в I.I способах измерения получаются: при одномерном сканировании - суммированием содержания каналов анализатора времени пролета, а при двух- и трехмерном сканировании - двойным и, соответственно, тройным суммированием по временным и позиционным каналам. Выражение интегральной интенсивности во всех случаях может быть представлено в виде:

$$I_{int}^{(j)} = \frac{1}{(\Delta\kappa_x)} \cdot \phi_i \cdot f^{(j)} \cdot Q^k \cdot V \cdot t \quad (22)$$

где t - время измерения, а величина Q^k имеет выражение:

$$Q^K = \frac{2A}{\sqrt{Q^2}} \quad (23)$$

Q^K связана с аналогичной величиной Q^Θ в обычном методе дифракции соотношением $Q^K = \kappa_T \operatorname{ctg} \Theta \cdot Q^\Theta$.

Множитель $f^{(j)}$ - это поправочный множитель, зависящий от типа сканирования. Для одномерного сканирования (анализ по времени пролета при фиксированном Θ) выражение для $f^{(1)}$ следующее:

$$f^{(1)} = \frac{\Omega f}{2\pi \sqrt{\langle \Delta \delta^2 \rangle \langle \Delta \delta'^2 \rangle}} \quad (24)$$

где $\langle \Delta \delta^2 \rangle$ и $\langle \Delta \delta'^2 \rangle$ - выражаемые формулами (I3a) и (I3б) угловые дисперсии профиля дифракционного максимума, измеренного движением детектора.

Для двумерного сканирования (двухпараметрический анализ по времени пролета и Θ) множитель $f^{(2)}$ имеет следующее выражение

$$f^{(2)} = \frac{\Omega f}{(\Delta \alpha) \sqrt{2\pi \langle \alpha'^2 \rangle}} \quad (25)$$

где смысл $\Delta \alpha$ зависит от способа осуществления двумерного сканирования. Если применяется позиционный детектор, то $\Delta \alpha$ - это ширина позиционного канала, выраженная в угловых единицах. Если сканирование производится обычным детектором последовательными измерениями, то $\Delta \alpha$ - это угловой шаг: если вращается кристалл, то $\Delta \alpha = 2 \Delta \omega$, а если движется детектор, то $\Delta \alpha = 2 \Delta \Theta$.

Наконец, для трехмерного сканирования двумерным позиционным детектором (трехпараметрический анализ), соответственный множитель $f^{(3)}$ равен единице.

Поправочные множители $\phi^{(j)}$ зависят от геометрии прибора, от κ_1 (если есть нейтронород) и ст мозаичного разброса образца. При увеличении апертуры детектора $\phi^{(1)}$ приближается к единице, что соответствует регистрации всего дифрагированного пучка. В случае простых кристаллов коллимацию можно взять достаточно широкой с тем, чтобы эллипсоид разрешения захватил полностью узел обратной решетки, размазанный мозаичным разбросом. В случае же кристаллов с большой ячейкой требование разделения соседних отражений ограничивает размеры эллипсоида разрешения, и часть интенсивности теряется, что и учитывается множителями $\phi^{(j)}$.

1.5. Особенности применения нейтронорода

Если применяется нейтронород с полным отражением от всех стенок, то моменты $\langle \delta_i^1 \rangle$ и $\langle \delta_i^2 \rangle$, входящие в соотношения (8), будут равняться $\langle \delta_i^1 \rangle = \langle \delta_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{\kappa_{с\alpha}^2}{\kappa_1^2}$, где $\kappa_{с\alpha}$ — постоянная, зависящая от материала отражающих стенок нейтронорода (для никеля $\kappa_{с\alpha} = 0,0108 \text{ \AA}^{-1}$). Так как нейтронород нарушает корреляцию ^{временем и} между направлением пролета до образца, то $\langle \epsilon \delta_i \rangle = 0$.

Тот факт, что угловая расходимость падающего пучка растет при увеличении длины волны нейтронов, не сказывается на условия раздельной регистрации отражений: как с нейтронородом, так и без него, размеры эллипсоида разрешения монотонно растут с увеличением κ_1 и (при κ_1 достаточно большом) с увеличением Θ .

Влияние нейтронорода на интенсивность отражений удобно описать фактором ϕ , равным отношением между значениями усредненной интегральной интенсивности с нейтронородом и без него.

Усреднение интегральной интенсивности (22) по θ и k_T при учете постоянства ^{плотности} узлов в обратной решетке и для $d\phi/dk_T$ максвелловской формы

$$\frac{d\phi}{dk_T} = 2\phi_0 \frac{k_T^3}{k_T^4} e^{-k_T^2/k_T^2} \quad (26)$$

при $k_m \ll k_M$, $\phi^{(j)} = I$ и в пренебрежении тепловым фактором дает в отсутствии нейтроновода

$$\bar{I}_{int} = \frac{\Omega_i}{4\pi} \phi_0 t \cdot \frac{3\bar{A}}{k_M^3} \left[1 - \left(1 - \frac{k_M^2}{k_T^2} \right) e^{-k_M^2/k_T^2} \right] \quad (27)$$

где \bar{A} - среднее значение величины, определенной соотношением (21), а t - время измерения.

Производя то же усреднение при учете того, что в случае нейтроновода Ω_i надо заменить на $4k_{cr}^2/k_T^2$, получим для фактора выигрыша g выражение

$$g = \frac{4}{\Omega_i} \frac{k_{cr}^2}{k_T^2} \cdot \frac{1 - e^{-k_M^2/k_T^2}}{1 - \left(1 + \frac{k_M^2}{k_T^2} \right) e^{-k_M^2/k_T^2}} \quad (28)$$

Для жидководородного замедлителя $k_T \approx 1,4 \text{ \AA}^{-1}$, так что для нейтроновода из никеля $4k_{cr}^2/k_T^2 = 2,35 \cdot 10^{-4}$. Если принять за верхний предел рабочей спектральной полосы значение $k_M = 3 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda_m \sim 2 \text{ \AA}$), то выигрыш g идеального нейтроновода равен примерно 5 при $\Omega_i = 5 \cdot 10^{-5}$ (что соответствует замедлителю с площадью 300 см^2 , видимому с расстояния в 25 метров).

Если применяется нейтроновод, в котором отражают только боковые стенки, то фактор выигрыша имеет выражение:

$$g = \frac{2 K_{ex}}{\alpha_H K_T} \cdot \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{K_H}{K_T} \right) - \frac{K_H}{K_T} e^{-K_H^2/K_T^2}}{1 - \left(1 + \frac{K_H^2}{K_T^2} \right) e^{-K_H^2/K_T^2}} \quad (28a)$$

где α_H - горизонтальная расходимость пучка без нейтронОВОДА.
 При тех же условиях, что и выше, g получается равным 2.

1.6. Оптимизация температуры замедлителя

Рассмотрим влияние температуры спектра нейтронов на интенсивность. Определенная выше усредненная интегральная интенсивность растет монотонно при охлаждении замедлителя и достигает максимума при $K_T = 0$ как с нейтронОВОДОМ, так и без него. Однако температуру замедлителя разумнее выбрать не из условия максимальной средней интенсивности, а из условия равномерного распределения интенсивностей отражений по рабочему участку спектра.

Если ввести в рассмотрение фактор Дебая-Валлера, то зависимость от K_T и K_T интегральной интенсивности имеет вид:
 (в отсутствии нейтронОВОДА)

$$I_{int} \propto \frac{K_T}{K_T^4 \mu u^2 \Theta} e^{-K_T^2/K_T^2 - 4K_T^2 \mu u^2 \Theta \langle u^2 \rangle} \quad (29)$$

а с нейтронОВОДОМ

$$I_{int} \propto \frac{1}{K_T K_T^4 \mu u^2 \Theta} e^{-K_T^2/K_T^2 - 4K_T^2 \mu u^2 \Theta \langle u^2 \rangle} \quad (30)$$

где $\langle u^2 \rangle$ - среднеквадратичное смещение атомов образца от равновесных положений.

В случае нейтроновода I_{int} минимально при $k_T = k_M$.
Условие максимума $I_{int}(k_M)$ имеет вид

$$k_T = k_M / \sqrt{2} \quad (31)$$

Если принять $Q_M \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ в качестве разумной границы области измерений, то достаточно взять $k_M \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$. Тогда (31) дает температуру спектра в 50°K , что соответствует как раз жидководородному замедлителю.

В отсутствие нейтроновода I_{int} в зависимости от k_T имеет максимум и в общем минимально на концах интервала k_m, k_M . Разумно ставить условие равенства минимальных интенсивностей $I_{int}(k_m) = I_{int}(k_M)$. После усреднения по углам приближенное выражение этого условия имеет вид

$$k_T = k_M / \sqrt{\ln\left(\frac{k_M}{k_m}\right) - 2k_M^2 \langle u^2 \rangle} \quad (32)$$

Для $k_M = 2 \text{ \AA}^{-1}$, $k_M/k_m = 10$ и $\langle u^2 \rangle$ между 0 и $0,2 \text{ \AA}^2$, оптимальная температура спектра получается между 45° и 150°K .

Следовательно, если физически интересная область лежит при малых Q , как это имеет место в случае исследования структуры кристаллов с большой ячейкой, то дифрактометр по времени пролета следует разместить при холодном источнике нейтронов.

Для измерений же в области больших значений Q обычный замедлитель или даже горячий может оказаться более выгодным.

I.7. Сравнение с обычным методом дифракции

Сравним интегральные интенсивности дифракционных максимумов, измеренные техникой времени пролета и обычной техникой. Для обычного дифрактометра на стационарном реакторе нормировочный множитель функции разрешения \mathcal{Q}_0 выражается тем же самым соотношением (6), что и для дифрактометра по времени пролета, с той лишь разницей, что (Δk_1) следует заменить на

$$\Delta k_1 = k_1 \operatorname{ctg} \theta_M \cdot R_M^\theta \quad (33)$$

где θ_M - брэгговский угол кристалла-монокроматора, а R_M^θ - его интегральная отражательная способность. Учитывая, что направление сканирования в методе $\theta:2\theta$ такое же, что и в методе времени пролета, для интегральной интенсивности получаем:

$$I_{int}^{conv} = \frac{\phi_i}{k_1 \operatorname{ctg} \theta \cdot \frac{d\theta}{dt}} \cdot f^{(1)} \cdot Q^k V \quad (34)$$

где $\frac{d\theta}{dt}$ - скорость изменения угла θ при сканировании, а ϕ_i - поток падающих на образец нейтронов,

$$\phi_i = \frac{\Omega_i}{4\pi} \frac{d\phi}{dk_2} k_1 \operatorname{ctg} \theta_M R_M^\theta$$

Пренебрегая опять тепловым фактором и полагая $f^{(1)} = 1$, усреднением по углам для $Q < Q_M$ при учете постоянной плотности узлов в обратном пространстве, получаем следующее выражение для средней интегральной интенсивности:

$$\overline{I}_{int}^{conv} = \frac{\phi_i}{\frac{d\theta}{dt}} \cdot \frac{12\overline{A}}{Q_M^3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{Q_M^2}{4k_2^2}} \right) \quad (35)$$

Для представленных во введении экспериментов группы Шёнборна на миоглобине /2,3/ параметры, входящие в (35), имеют следующие значения: $\phi_i = 10^7$ н/см²/сек, $\kappa_T = 4,1 \text{ \AA}^{-1}$, $Q_M = 2,3 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{A} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{ \AA}^3$. Соотношение (35) дает для $d\theta/dt = 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, значение $\bar{\Gamma}_{int}^{conv} = 2300$ нейтронов.

Используя соотношения (27) и (28) и подставляя данные по потоку жидководородного замедлителя реактора ИБР-2 ($\phi_0 = 10^{13}$ н/см²/сек, $\kappa_T = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$), при $\kappa_M = 2 \text{ \AA}^{-1}$ средняя интегральная интенсивность максимумов дифракции на том же образце миоглобина получается равной 30 нейтронам в секунду, если используется никелевый нейтронпровод, в котором отражают только боковые стенки. Учет фактора Дебая-Валлера и эффективности регистрации снизит выше приведенные цифры в несколько раз, но относительные значения останутся прежними. Это значит, что среднюю интегральную интенсивность, равную той, которая получена на реакторе HFR в Бруккейвене, на реакторе ИБР-2 можно получить за время измерения около минуты. Напомним, что на измерение одного отражения в опытах Шёнборна уходило около пяти минут. Можно утверждать, что выигрыш в скорости счета на реакторе ИБР-2 по сравнению с реактором HFR будет по меньшей мере равен числу одновременно измеренных отражений.

Скорость набора информации получается наибольшей при использовании позиционных детекторов, регистрирующих одновременно десятки и даже сотни отражений. В условиях, когда один спектр снимается за минуту, двухпараметрический анализ может производиться так же с помощью обычных детекторов последовательными измерениями с постоянным угловым шагом вращения образца или детекторов. Ско-

рость накопления данных по сравнению с вариантом применения позиционных детекторов меньше, зато имеется возможность обработки данных по мере их накопления, что снижает требования к объему оперативной памяти регистрирующей аппаратуры.

Несмотря на то, что сложные кристаллы отражают слабо, мгновенная скорость счета получается значительной из-за импульсности метода. Если принять, что средняя интегральная интенсивность равна 10 н/сек, то при частоте импульсов реактора в 5 гц и полуширине дифракционного максимума порядка 200 мсек, мгновенная скорость счета получится равной 10^4 н/сек для одного отражения. Для сильных отражений эта цифра может быть даже в 100 раз больше. Этим определяются ^{высокие} требования к быстродействию регистрирующей электронной аппаратуры.

1.8. Проблема экстинкции

Как уже говорилось, интенсивность отражений для кристаллов с большими ячейками в среднем намного слабее, чем для простых кристаллов. Поэтому экстинкция будет в общем менее значительной. Однако в силу статистического распределения структурных факторов имеется вероятность, что на некоторые отражения экстинкция может влиять сильно. Оценим эту вероятность.

Эффект экстинкции состоит в уменьшении интенсивности по сравнению с ожидаемой в кинематическом приближении (I). Уменьшение описывается фактором экстинкции γ , который в приближении Захариасена /20/ имеет выражение

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 + 2 \times_0}} \quad (36)$$

Для интересующих нас кристаллов первичная экстинкция пренебрежима. Более того, кристаллы можно отнести к типу I^{/20/}, и в этом случае \bar{x}_0 имеет выражение

$$\bar{x}_0 = \frac{\bar{T}}{2\sqrt{\pi}\eta} Q^\theta = \frac{\bar{T}}{2\sqrt{\pi}\eta} \cdot \frac{(2\pi)^3 |F_{\vec{r}}|^2}{k_T^3 v_C^2 \sin 2\theta} \quad (37)$$

где \bar{T} - средний путь нейтрона через кристалл.

Долю $n(z)$ дифракционных максимумов, для которых $|F_{\vec{r}}|^2$ больше заданного значения z , можно оценить с помощью формулы, верной для нецентросимметрических кристаллов /21/:

$$n(z) = e^{-\frac{z}{|F_{\vec{r}}|^2}} \quad (38)$$

где $|F_{\vec{r}}|^2 = \sum b_i^2 = N \bar{b}^2$ (b_i^2 - квадрат амплитуды когерентного рассеяния i -го атома в ячейке, суммирование ведется по всем атомам ячейки). Среднее значение b^2 равно $\bar{b}^2 = 0,31 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для недеутерированных протеинов и $\bar{b}^2 = 0,45 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для полностью дейтерированных.

Используя соотношение (38), можно оценить полное число отражений, для которых \bar{x}_0 больше заданного значения h :

$$n(x_0 \geq h) \approx \frac{8\sqrt{\pi}}{3} \frac{|F_{\vec{r}}|^2 \cdot \bar{T}}{\eta v_C} \left(\frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right) \cdot \frac{1}{h} \quad (39)$$

где $\left(\frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right)$ - усредненная по области измерений величина.

Для углового интервала 0-80° ее значение равно 1,87.

Для случая образца миоглобина, измеренного в опытах Шёнборна /2,3/, ($\bar{T} = 0,27 \text{ см}$, $\eta = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $\bar{b}^2 = 0,38 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ - частично дейтерированный кристалл), соотношение (39) принимает

вид $n(x_0 \geq h) = 7,5/h$. Получается 750 отражений, для которых $\bar{x}_0 > 0,01$, т.е. для которых экстинкция ощутима. Если допустить, что теория Захариасена и ее обобщения на анизотропный случай /22,23/ дает верные результаты вплоть до $\bar{x}_0 = 0,2$, то полное число отражений, для которых обычная поправка на экстинкцию недостаточна, ($\bar{x}_0 > 0,2$) получается равным приблизительно 40. Это завышенная оценка, так как фактор Дебая-Валлера в расчет не принимался. Если иметь в виду громадное число измеренных отражений при дифракции на биологических кристаллах (порядка 10^4), то можно заключить, что для поправок на экстинкцию приближение Захариасена в общем достаточно. Для максимумов, сильно искаженных экстинкцией, в методе времени пролета имеется возможность экспериментального определения фактора экстинкции путем повторения измерения при другом угле и другой длине волны нейтронов /10/.

Кроме экстинкции на интенсивность отражений могут повлиять паразитные отражения. Из-за большой плотности узлов в обратной решетке условия возникновения этих отражений выполняются очень легко. В отличие от случая дифракции электронов, где встречается аналогичная ситуация, следует ожидать, что интенсивность многократных отражений мала из-за общей слабости отражений в случае биологических кристаллов. Количественная оценка эффектов паразитных отражений для сложных кристаллов представляла бы интерес.

1.9. Вклад некогерентного рассеяния и неупругих процессов

1.9.1. Упругий некогерентный фон

Упругое некогерентное рассеяние на биологических веществах обусловлено почти целиком рассеянием на водороде. Для протеинов

среднее значение сечения некогерентного рассеяния на атом

$\sigma_{inc} = 4\pi \overline{b_{inc}^2}$ равно 40 барнам. Скорость счета упругого некогерентного рассеяния в дифрактометре равна

$$I_{inc}^{el} = R_0 \cdot \overline{b_{inc}^2} e^{-2W} N \frac{V}{V_c} \quad (40)$$

(нет никакой разницы между дифрактометром по времени пролета и обычным дифрактометром).

Отношение средней интенсивности в максимуме дифракционных пиков к интенсивности упруго и некогерентно-рассеянных нейтронов записывается в следующем виде:

$$\frac{\overline{I_{max}}}{I_{inc}^{el}} = \frac{\overline{b^2}}{\overline{b_{inc}^2}} \cdot \frac{V_c^*}{V_R^{*'}} \quad (41)$$

где $V_R^{*'}$ - объем разрешения, определяемый соотношением (5а).

Для протеинов $\overline{b^2}/\overline{b_{inc}^2} = 0,1$, в то время как для полностью дейтерированных протеинов $\overline{b^2}/\overline{b_{inc}^2} = 4,7$. Для разделения максимумов по времени пролета согласно (15) должно выполняться условие $V_c^*/V_R^{*' } \gtrsim 3$ на границе области доступа прибора в обратное пространство (внутри этой области это неравенство будет заведомо выполняться). Отсюда следует, что в области измерений

$$\overline{I_{max}}/I_{inc}^{el} > 0,3 \quad \text{для недейтерированных образцов и}$$

$$\overline{I_{max}}/I_{inc}^{el} > 14 \quad \text{для полностью дейтерированных образцов.}$$

Ясно, что если образец не дейтерировать, то область доступа прибора в обратное пространство будет ограничена в первую очередь плохим отношением эффекта к фону.

Г.9.2. Вклад неупругих процессов

Так как в дифракции по времени пролета ни начальная, ни конечная энергия нейтронов не фиксирована, то интенсивность неупруго рассеянных нейтронов под заданным углом и при заданном времени пролета дается не сечением $d\sigma/d\Omega$, определенном для обычного метода дифракции:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{E_i=E_0} dE_f \quad (42)$$

где $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}$ - дважды дифференциальное сечение рассеяния одной ячейкой кристалла, а выражением

$$I_{inel} = \frac{1}{4\pi} \frac{V}{V_0} (\Delta E_0) \int_{\Gamma} \frac{d\phi}{dE_i} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\Omega_i, \Omega_f} d\epsilon \quad (43)$$

где ΔE_0 - энергетическая ширина, соответствующая одному каналу анализатора, $\Delta E_0/E_0 = 2(\Delta k_z)/k_f$, причем E_0 - это энергия упруго рассеянных нейтронов при заданном времени пролета, а $d\epsilon$ - это элемент дуги кривой интегрирования Γ .

Эта кривая определяется соотношением

$$\frac{1}{\sqrt{E_i}} + \frac{L_2}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{E_f}} = \frac{1}{\sqrt{E_0}} \quad (44)$$

где L_2 - пролетное расстояние от образца до детектора.

На рис.3 представлена кривая в плоскости Q, ω , по которой интегрируется дважды дифференциальное сечение для $L_2/L = 0,0$

Видно, что для $E_f > E_i$ ($\hbar\omega < 0$) кривая интегрирования практически совпадает с кривой, входящей в определение (42) сечения

$d\sigma/d\Omega$. Для $\hbar\omega \geq E_0$ кривая интегрирования в методе времени пролета стремится асимптотически к кривой интегрирования, соответствующей обычному обратному дифрактометру (т.е. с фиксированной конечной энергией E_f), для которого $E_f = \left(\frac{L_2}{L}\right)^2 E_0$.

При $(L_2/L) \ll 1$ скорость счета для неупругих процессов при фиксированном угле рассеяния и времени пролета может быть записана приближенно как сумма интегралов вдоль двух описанных кривых:

$$\Gamma_{inel} = \frac{1}{4\pi} \frac{V}{V_c} (\Delta E_0) \left[\left(\frac{d\phi}{dE} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_i \Omega_f \right)_{E_i=E_0} + \frac{L_2}{L} \int_{E_0}^{\infty} \frac{d\phi}{dE} \Omega_i \Omega_f S\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \frac{E}{\hbar}\right) \sqrt{\frac{E_0}{E}} \frac{dE}{\hbar} \right] \quad (45)$$

где $S(q, \omega)$ - обобщенный закон рассеяния, который предполагался изотропным. Первый член представляет собой неупругий некогерентный фон и вклад когерентного рассеяния для обычного дифрактометра с $E_i = E_0$. Так как в обычном методе E_i фиксировано и, как правило, выбирается на максимуме максвелловского спектра, то в среднем для метода времени пролета первый член меньше.

Второй член мал из-за множителя L_2/L , но может стать значительным, если спектр $d\phi/dE$ богат большими энергиями. Для уменьшения неупругого фона необходимо поэтому исключить из спектра падающих нейтронов все энергии, лежащие выше полезного для дифракции интервала. Вклад некогерентного неупругого рассеяния может быть рассчитан по (45), если известен обобщенный спектр частот образца. При расчете вклада когерентного рассеяния из-за малости размеров обратной ячейки интегрирование вдоль соответствующих

кривых производит некое усреднение по ячейкам, так что в первом приближении этот вклад определяется тоже частотным спектром образца. Измерения неупругих процессов представляют интерес как для повышения аккуратности данных по дифракции (поправки на неупругое рассеяние вообще не малы /24,25,26/), так и сами по себе, поскольку они могут давать полезную информацию о микродинамике исследуемых объектов.

1.10. Выводы

Общий вывод, вытекающий из вышеизложенных соображений, состоит в том, что исследования структуры сложных биологических кристаллов методом дифракции по времени пролета вполне осуществимы, и что метод времени пролета на реакторе ИБР-2 может обеспечить скорость накопления данных значительно большую, чем обычный метод дифракции на стационарном реакторе HFBR . Выигрыш в скорости счета по сравнению со стационарным реактором выражается, по меньшей мере, числом одновременно измеренных отражений при заданном положении кристалла. Время, необходимое для снятия одного спектра по времени пролета - порядка минуты, при этом средняя интегральная интенсивность дифракционных максимумов такая же, как при измерениях на стационарном реакторе HFBR .

При пролетной базе в 25 метров ширина вспышки реактора ИБР-2 позволяет измерить достаточное число неперекрывающихся отражений для получения разрешения в $2 + 3 \text{ \AA}$ в синтезе Фурье кристаллов со сторонами ячеек в $60 + 100 \text{ \AA}$. Применение нейтроновода при такой пролетной базе может дать выигрыш в 5 раз в средней интеграль-

ной интенсивности отражений при значительном подавлении фона быстрых нейтронов и гамма-лучей.

Детекторная система должна обеспечить регистрацию без потерь нейтронов при мгновенных скоростях счета, для одного отражения порядка 10^4 н/сек. Наибольшая эффективность работы получается при использовании позиционных детекторов. При использовании обычных детекторов эффективность работы дифрактометра, особенно для не очень сложных структур, заметно повышается, если обеспечивается независимое позиционирование детекторов.

Скорость поступления информации достаточно велика, чтобы производить двухпараметрический анализ по времени пролета и по углу с помощью обычных детекторов. При этом не требуется предварительного знания направлений, по которым отражаются нейтроны.

II. Экспериментальное оборудование.

Составные части и основные параметры

В связи с планируемым развитием структурных исследований биологических объектов на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 методом дифракции по времени пролета, на основе изложенных выше соображений был разработан проект измерительной установки. Экспериментальное оборудование будет состоять из следующих основных элементов, представленных на рис.4 :

- 1) изогнутый нейтронотвод NG ,
- 2) прерыватель C_1 для ограничения спектра нейтронов,
- 3) гониометр образца G ,
- 4) система детектирования нейтронов DA и
- 5) узел анализа энергии рассеянных нейтронов, состоящий из модулирующего прерыва-

теля C_2 и кристаллических анализаторов A . Последний узел расширяет возможности установки, позволяя производить также измерение неупругого рассеяния нейтронов на биологических объектах (не обязательно монокристаллических).

Для автоматизации управления экспериментом, а также для сбора и предварительной обработки информации будет использована электронная вычислительная машина.

Установка будет размещена на шестом канале реактора ИБР-2 с использованием нейтронов от жидководородного замедлителя. Из канала нейтронноводами будет выводиться два пучка нейтронов, что накладывает дополнительные требования на некоторые параметры установки. В частности, оба пучка нейтронов должны использовать один и тот же прерыватель C_1 ^{установленный} по возможности ближе к выходу канала в защите реактора. Защита вокруг пучков вблизи реактора, общая для двух установок, строится с учетом того, что на протяжении почти всей своей длины нейтронноводы создают фон рассеянных быстрых нейтронов и δ -излучения.

II.1. Формирование пучка падающих нейтронов

Оборудование для формирования пучка падающих на образец нейтронов выполняет следующие функции: 1) перенос нейтронов на значительное расстояние от реактора для обеспечения достаточного разрешения по времени, 2) устранение возможности регистрации на детекторе рециклических нейтронов, 3) подавление быстрых нейтронов и δ -излучения, падающих на образец.

Перечисленные функции выполняются нейтронноводом NG и прерывателем для ограничения спектра C_1 .

П.И.И. Нейтронород

Изогнутый нейтронород выполняет одновременно функции 1) и 3). Для оценки оптических характеристик нейтронорода рассчитывалось его относительное пропускание T_c при коэффициенте отражения $R < 1$ с учетом среднего числа отражений в зависимости от угла скольжения. Полученный результат имеет вид:

$$T_c = \begin{cases} 2 \times E_4 \left(\frac{\alpha}{x} \right) ; & x \leq 1 \\ \frac{e^{-2\alpha} - e^{-2\alpha/\epsilon}}{4\alpha x} + \frac{1}{2x} \left[\epsilon^3 E_4 \left(\frac{2\alpha}{\epsilon} \right) - E_4(2\alpha) + 4E_4(\alpha) \right] ; & x > 1 \end{cases}$$

где $x = \delta_{cr} / \delta^*$, $\delta^* = \sqrt{2d_G/\rho}$, d_G - ширина нейтронорода, ρ - радиус кривизны, $\alpha = \frac{L_G}{L^*} \ln \left(\frac{1}{R} \right)$, L_G - длина нейтронорода, L^* - длина прямой видимости $L^* = \sqrt{2d_G\rho}$, $E_4(y) = \int_1^y \frac{e^{-yt}}{t^4} dt$, $\epsilon = x - \sqrt{x^2 - 1}$.

На рис.5 представлено относительное пропускание T_c (отношение пропускания изогнутого нейтронорода с $R \neq 1$ к пропусканию идеального прямого нейтронорода с теми же сечением и длиной) для $L = L^*$ и $R = 0,98$. В области $\delta_{cr} < \delta^*$ отличие R от 1 не сказывается на пропускании. При $\delta_{cr} > 3\delta^*$ пропускание изогнутого нейтронорода практически равно пропусканию прямого нейтронорода с тем же коэффициентом отражения R :

$$T_D = \frac{1}{4x} \frac{R^{4x} - 1}{\ln R}$$

При больших длинах волн достигается насыщение абсолютного пропускания: оно стремится к пределу, соответствующему идеаль-

ному прямому нейтроноводу с предельным критическим углом

$$\delta_{cr}^* = \frac{L^*}{4L \ln(\frac{1}{R})} = \frac{d_G}{L \ln(\frac{1}{R})} = \delta_c(\lambda_\infty)$$

Недостатком изогнутого нейтроновода является то, что спектральное распределение потока заметно зависит от места выхода нейтронов из нейтроновода /27,28/. Возможным путем обхода этого затруднения могло бы являться применение изогнутого многощелевого коллиматора с отражающими стенками /29/, за которым бы следовал прямой нейтроновод. Сравним (при равных пропусканиях) отклонение D нейтронного пучка системой изогнутый коллиматор + прямой нейтроновод с отклонением D_G , даваемым изогнутым нейтроноводом. Отношение D/D_G зависит от отношения L_c/L_t длины коллиматора к полной длине системы, а также от отношения

d_c/d_G , где d_c - ширина одной щели коллиматора. Эта зависимость представлена в нижней части рис.6. В верхней части этого же рисунка изображено отношение L_G/L_t при равных пропусканиях рассматриваемых вариантов. Максимальное отношение

D/D_G равно

$$\left(\frac{D}{D_G}\right)_{max} = \frac{1}{4} \frac{L_t - L_c/2}{L_t - L_c} \approx \frac{1}{4}$$

Длина изогнутого нейтроновода, соответствующая этому пропусканию, равна

$$L_G = 2(L_t - L_c) \approx 2L_t$$

Следовательно, при равных пропусканиях система изогнутый коллиматор + прямой нейтронотвод в лучшем случае дает отклонение пучка в четыре раза меньше, а имеет длину в два раза меньше, чем изогнутый нейтронотвод. Поглощение нейтронов в стенках коллиматора еще ухудшит его пропускание. Кроме того, построить коллиматор технически сложно. Все эти соображения заставляют предпочесть изогнутый нейтронотвод при всех его недостатках.

При расчете нейтронотвода задается длина волны λ^* (соответствующая критическому углу δ^*), при которой пропускание равно $2/3$. Для установки по дифракции это значение выбрано равным $\lambda^* = 2 \text{ \AA}$, и оно рассматривалось как нижний предел рабочего участка спектра длин волн. Для нейтронотвода из стекла с никелевым покрытием предусмотрены следующие параметры: сечение; ширина $d_G = 1,5 \text{ см}$, высота $h_G = 10 \text{ см}$, длина $L_G = 20 \text{ м}$, радиус кривизны $\rho = 2500 \text{ м}$, длина прямой видимости $L^* = 17,3 \text{ м}$, насыщение пропускания - при $\lambda_\infty = 36 \text{ \AA}$ для $R = 0,98$. Отклонение пучка таким нейтронотводом равно $D_G = 8 \text{ см}$, а отношение L_G / L^* равно $1,16$, что обеспечивает подавление быстрых нейтронов и δ -излучения от активной зоны /28/.

II.1.2. Прерыватель для ограничения спектра

Общий прерыватель для двух пучков устанавливается с целью избежания одновременной регистрации нейтронов от различных вспышек реактора, а также для устранения ненужных для дифракции нейтронов. Так как зеркальные нейтронотводы пропускают только тепловые нейтроны, то для прерывателя можно использовать погло-

титель из Cd или Gd , что значительно упрощает его конструкцию. Наиболее разумным решением является прерыватель в виде поглощающего тепловые нейтроны диска с секторной щелью, сфазированный с импульсным реактором.

Если сечение пучка $g \times h$, а раствор щели прерывателя β , то пропускание в зависимости от угла поворота диска приближенно выражается следующей формулой:

$$T(\varphi) = \begin{cases} \frac{\varphi - \varphi_0}{2\chi^*} & \varphi_0 \leq \varphi \leq \varphi_0 + 2\chi^* \\ 1 & \varphi_0 + 2\chi^* \leq \varphi \leq \varphi_0 + \beta \\ 1 - \frac{\varphi - \varphi_0 - \beta}{2\chi^*} & \varphi_0 + \beta \leq \varphi \leq \varphi_0 + \beta + 2\chi^* \end{cases}$$

где $\chi^* = \frac{g}{2R_c} \cdot \left(1 + \frac{3}{2} \frac{h}{R_c}\right)$, R_c - средний радиус прерывателя на уровне пучка. Зависимость от времени входит через $\varphi = \pi f_c t$, где f_c - частота вращения прерывателя.

Угол φ_0 соответствует началу открывания пучка и имеет свое значение для каждого из двух пучков, обслуживаемых одним прерывателем. Если у прерывателя расстояние между симметрично расположенными нейтронотодами равно d_{12} , то разность $\varphi_{01} - \varphi_{02}$ определяет относительное смещение голос пропускания для двух установок $\lambda_{01} - \lambda_{02} = \frac{1260}{f_c e_1} \arctg \left(\frac{d_{12}}{2R_c}\right)$

где f_c - в герцах, $\lambda_{01} - \lambda_{02}$ - в Å, а e_1 - это расстояние от замедлителя до прерывателя в метрах. Во избежание перекрытия спектров упруго рассеянных нейтронов на детекторе должно выполняться условие $\lambda_m - \lambda_m \leq \frac{\tau_r}{253L}$, где τ_r - период между вспышками реактора в микросекундах. При $L = 25$ м и частотах следования импульсов реактора $f_r = 10$ гц и $f'_r = 5$ гц

это соответствует условиям $\lambda_m - \lambda_m \leq 16 \text{ \AA}$ и $\lambda'_m - \lambda'_m \leq 32 \text{ \AA}$.
Если частота вращения прерывателя равна кратной частоте импульсов реактора $\omega_c = m \omega_r$ то угол раствора β и расстояние l_1 от прерывателя до замедлителя должны удовлетворять соотношению $\frac{\beta}{2\pi m} \leq \frac{l_1}{L}$.

Одной из особенностей импульсного реактора ИБР-2 является наличие побочных всплесков мощности (сателлитов), следующих с частотой в 50 гц в интервале между основными всплесками. Быстрые нейтроны от сателлитов подавляются нейтроноводом, тепловые же пропускаются. Их можно срезать тем же прерывателем, если выполнить два условия:

- 1) частоту вращения прерывателя выбрать равной частоте следования основных импульсов реактора и
- 2) расстояние l_1 от прерывателя до замедлителя выбрать меньше, чем $\frac{T_s}{253 \lambda_m}$, где T_s - период следования сателлитов в микросекундах. Выполнение первого условия связано с проблемой обеспечения стабильности и фазировки при малых скоростях вращения (300 оборотов в минуту). Второе же условие может быть выполнено, если прерыватели придвинуть вплотную к стене защиты реактора: при $\lambda_m - \lambda_m = 26 \text{ \AA}$ и $\lambda_m < 4 \text{ \AA}$ минимальное значение для l_1 получается равным 2,65 м. (В принципе можно отказаться от требования равенства частоты вращения прерывателя частоте следования импульсов от реактора, если ввести второй сфазированный прерыватель с широкой щелью на некотором расстоянии от первого. Это бы устраняло также очень медленные нейтроны от сателлита, предшествующего основной вспышке, которые первым прерывателем пропускаются). Прерыватель, расположенный при $l_1 = 2,5 \text{ м}$,

должен иметь одну секторную щель с углом раствора, равным $\beta = 30^\circ$. Функции пропускания такого прерывателя при $R_c = 50$ см для двух установок, размещенных на одном канале, имеют представленный на рис.7 вид. Сплошной линией изображено пропускание пучка установки для дифракции на биологических веществах. Направление вращения прерывателя такое, что этот пучок открывается вторым. Полосы пропускания по длине волны получаются удовлетворительными для обеих установок. Изменением фазы прерывателя можно варьировать в достаточно широких пределах нижний край полосы пропускаемых длин волн в установке для дифракции на биологических кристаллах, что существенно для уменьшения неупругого фона.

Система синхронизации должна обеспечить постоянство фазы вращения прерывателя по отношению к импульсам от реактора с точностью порядка 500 микросекунд при скоростях вращения в 300 и 600 оборотов в минуту.

П.2. Оборудование для дифракции

Собственно дифрактометр состоит из гониометра и системы детекторов. Управление движением гониометра и детекторов, а также накопление и предварительная обработка данных по расстоянию нейтронов осуществляются с помощью электронно-вычислительной машины.

П.2.1 Гониометр

Образец ориентируется относительно пучка падающих нейтронов путем вращения по трем эйлеровым углам ω , χ и ϕ (рис.8).

Для этого используется гониометр с тремя кругами, являющийся стандартным оборудованием в дифракции рентгеновских лучей и нейтронов в монохроматических пучках. Так как пучок нейтронов имеет большое сечение, то требования по точности совмещения трех осей вращения гониометра значительно ниже, чем в случае рентгеновских лучей: точности в 0,2 мм вполне достаточно. Из-за значительной угловой расходимости нейтронного пучка установку углов можно производить также с относительно невысокой точностью: шаг изменения углов не требуется брать меньше, чем в I', при допустимой ошибке установки угла в 0,5'. Максимальные требуемые скорости изменения углов около 4°/сек. Угловые положения необходимо контролировать с помощью угловых датчиков. Управление одновременным изменением углов ω , χ и ϕ должно быть автоматизировано.

П.2.2. Детекторная система

Как уже обсуждалось в части I, метод дифракции по времени пролета по сравнению с обычным методом дифракции тем лучше, чем больше число одновременно регистрируемых дифракционных максимумов. В принципе желательно заполнить хотя бы четверть сферы вокруг образца позиционными двумерными детекторами. Основное затруднение возникает из-за большого потока информации при ограниченном объеме оперативной памяти регистрирующей аппаратуры.

Если анализ нейтронов по времени пролета производить с помощью анализаторов с постоянной шириной канала Δt_a , то необходимое число временных каналов для регистрации спектра шириной $\lambda_m - \lambda_m$ будет равно

$$\Delta N = \frac{253 L}{\Delta t_a} (\lambda_M - \lambda_m)$$

где L выражено в метрах, $\lambda_M - \lambda_m$ в \AA и Δt_a в микро- секундах.

Максимальная ширина спектра в проектируемой установке - $\lambda_M - \lambda_m = 26 \text{\AA}$ при $L = 25$. При ширине канала $\Delta t_a = 32$ микро- секунд этому соответствовало бы $\Delta N \sim 5000$ временных каналов. Для позиционного детектора с 40 каналами равной угловой ширины необходимая емкость оперативной памяти составила бы больше 200 К, т.е. память современной большой ЭВМ. Существенного уменьшения числа временных каналов можно достичь, если отказаться от тради- ционного анализа по времени пролета с постоянной шириной канала и перейти к анализу по естественным переменным задачи - коорди- натам обратного пространства. Это означает отнесение каждого регистрируемого нейтрона к соответствующей ему ячейке сканируемо- го участка обратного пространства. При одномерном сканировании по времени пролета элемент длины в обратном пространстве вдоль направления сканирования есть $dX_1 = 2 \sin \theta dk_1 = \frac{2m}{h} L \sin \theta dT / T^2$, так что равномерному распределению узлов в обратном пространстве соответствует убывающая как $1/T^2$ плотность дифракционных мак- симумов на временной шкале. Если ширину временного канала сделать переменной и пропорциональной T^2 , то распределение максимумов на измеренном спектре будет уже равномерным. Ширина дифракцион- ного максимума вместе с прилегающим участком фона в этом пред- ставлении соответствует интервалу $\Delta X_1 \approx V_c^{*1/3}$. Если потре- бовать, чтобы в этом интервале имелось хотя бы 16 измеренных

точек, то полное число точек на спектр шириной $k_M - k_m$ получается равным теперь $\Delta N = 32 (k_M - k_m) \sin \theta / v_c^{*1/3}$. Для $v_c^{*1/3} = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует кристаллу миоглобина, при $k_M - k_m = 3 \text{ \AA}^{-1}$ и $\sin \theta = 1$ получаем всего $\Delta N = 640$ необходимых адресов памяти на один детектор - значительно меньше, чем при постоянной ширине временного канала.

В случае двумерного сканирования позиционным детектором нейтроны должны быть отнесены, уже в процессе измерения, к ячейкам равной площади сканируемого сектора обратного пространства (см. рис. I). Площадь, занимаемая одним рефлексом, равна в среднем $v_c^{*2/3}$. Разделив ее на $16 \times 16 = 256$ ячеек и учитывая выражение для полной площади сканируемого сектора (§ I. I), получим полное число точек двумерного массива

$$\Delta N = 256 (k_M^2 - k_m^2) \sin^2 \theta \Delta(2\theta) / v_c^{*2/3}$$

В случае миоглобина позиционному детектору, покрывающему интервал $\Delta(2\theta) = 0,3$ нужно выделить около 30000 ячеек памяти, т.е. снова значительно меньше, чем при традиционном способе организации массива данных.

При трехмерном сканировании число рефлексов на один двумерный детектор, согласно оценке приведенной в § I. I, для того же случая миоглобина получается около 260. Для четкого выделения фона каждому рефлексу нужно выделить $16 \times 16 \times 16 = 4096$ ячеек, так что регистрация всей информации, которую в принципе можно получить за время нескольких минут от одного двумерного детектора потребует памяти в 10^6 ячеек. Эту цифру можно значительно сни-

зять, если довольствоваться умеренным разрешением Фурье-синтеза, и соответственно ограничить измеренную область обратного пространства: для разрешения в 5 \AA необходимый объем памяти в 15 раз меньше того, который требуется для измерений с разрешением в 2 \AA .

Из сказанного ясно, что выбор типа и числа детекторов (и даже физических проблем) определяется параметрами имеющейся в распоряжении данного эксперимента ЭВМ. В качестве основного ниже рассматривается вариант установки с восьмью детекторами, расположенными в одной плоскости. Если детекторы не позиционные, то для записи и предварительной обработки информации может служить ЭВМ малого объема памяти (8-16 к), одновременно являющейся управляющей ЭВМ всего дифрактометра. Применение восьми позиционных счетчиков потребует емкости оперативной памяти примерно в 250 к и соответственно большей скорости предварительной обработки данных. Конкретно предусматривается, что детекторная система будет расположена в горизонтальной плоскости с одной только стороны падающего пучка. Предусмотрена возможность независимого одновременного перемещения всех восьми детекторов по окружности радиусом в 1 м с перекрытием углового интервала 2θ от -10° до $+170^\circ$. Детекторы установлены на тележках, перемещаемых по программе, задаваемой управляющей ЭВМ. Точность установки в заданном положении по углу 2θ - около $1'$, при минимальном значении углового шага в $3'$. Сведения о положении каждого детектора подаются на управляющую систему и запоминаются.

Каждый детектор расположен внутри легкой защиты от нейтронов, имеющей входное окно с регулируемыми размерами. Детекторы вместе с защитой могут поворачиваться вокруг вертикальных осей

для изменения угла наклона к дифрагированному пучку. Вся система детекторов заключена внутри общей защиты.

Рассмотренная система детекторов обладает достаточной гибкостью, позволяющей вести работу в различных вариантах измерительной методики, рассмотренных в части I.

Если окажется возможным рассчитывать на использование ЭВМ с емкостью оперативной памяти большей, чем в 250 К, то следует иметь в виду расположение позиционных детекторов уже не в одной плоскости, а на поверхности сферы с обеспечением двух степеней свободы по широте и меридиану сферы.

П.2.3. Узел анализа энергии

Оборудование пучка предполагается дополнить приспособлением, имеющим общие узлы с дифрактометром и позволяющим измерять спектры неупругого рассеяния нейтронов в области малых и средних передач энергии и импульсов с хорошим разрешением по энергии. Будет применяться метод обратной геометрии, привлекательной особенностью которого в данном случае является компактность и простота. Для того, чтобы одновременно обеспечить как высокое энергетическое разрешение, так и возможность измерений при достаточно больших конечных энергиях (что позволит работать в режиме выигрыша энергии, выгодном при холодном замедлителе, а также расширит область доступа в $Q, \omega \hbar$ пространстве), имеется в виду использование различных порядков отражения нейтронов от монокристаллов анализаторов, поставленных под большими углами отражения. При больших брэгговских углах отражательная способность хороша даже

для высоких порядков (расчеты показывают, что, например, плоскость (002) кристалла цинка отражает при $\theta_m = 85^\circ$ в четвертом порядке лишь в два раза слабее, чем в первом). Для разделения спектров, соответствующих различным порядкам отражения от монокристаллов анализаторов, обычный метод фильтров не пригоден. Предполагается применить новый метод разделения, использующий разницу во времени пролета рассеянных нейтронов, пропущенных анализатором в разных порядках. Для этого перед образцом помещается секторный прерыватель (положение C_2 на рис.4) с широким раствором щели. Геометрия одного анализатора энергии представлена на рис.9. Принцип работы поясняется рисунком 10, на котором изображена диаграмма время - расстояние для рассеянных нейтронов, принадлежащих различным порядкам отражения. Если τ_0 - время, в течение которого полихроматические нейтроны попадают через открытый прерыватель на образец, и v_1 - скорость нейтронов, отраженных кристаллом-анализатором в первом порядке, то порядки вплоть до n , будут регистрироваться отдельно, если расстояние x от образца до детектора (через кристалл-анализатор) достаточно большое, а именно $x > v_1 \tau_0 n(n+1)$. Регистрация детектором ведется в режиме запаздывающих совпадений со временем попадания нейтронов на образец через прерыватель, причем спектры, относящиеся к разным порядкам отражения, поступают на отдельные анализаторы времени пролета.

Период повторения модуляции пучка прерывателем t_c ограничен снизу, $t_c > \tau_0 (n^2 + n + 1)$, что для разделения только первого порядка означает коэффициент использования времени

$\tau_0 / t_c \sim \frac{1}{3}$. При этом не ставится условие синхронизации преры-

вателя с импульсами от реактора. Если синхронизацию производить, то можно сосредоточиться на измерениях определенных участков спектра неупруго рассеянных нейтронов уже со 100%-ым коэффициентом использования времени. Особенности изложенной техники обсуждаются подробно в отдельном материале.

Прерыватель C_2 выполнен в виде тонкого диска диаметром 50 см с кадмиевым покрытием, имеющим 4 щели регулируемого раствора вплоть до 30° . Частота вращения фиксирована (стабилизации не требуется) и определяется используемым кристаллом-анализатором (для цинка (002) это около 3000 об/мин).

Установка будет оснащена двумя кристаллами-анализаторами большой площади, установленными на столиках позади детекторов. Поворотом детекторов в сторону кристаллов можно переходить на работу в режиме анализа энергии. Для фокусировки нейтронов на детекторы кристаллы будут изогнуты, что улучшит одновременно и энергетическое разрешение при большом телесном угле охвата рассеянных нейтронов.

Предусмотрена возможность перемещения столиков кристаллов-анализаторов по окружности радиуса 2,4 м, перемещение кристаллов вдоль радиуса и вращение кристалла для установки в положение отражения. Управление всем узлом автоматизировано. Точность установки углов - $5'$. Электронное оснащение включает в себя канал управления регистрацией нейтронов в режиме запаздывающих совпадений с открыванием щели прерывателя.

П.3. Управление экспериментом

Полное использование достоинств метода времени пролета требует применения совершенной системы управления экспериментом, накопления и обработки данных.

Дифракционные измерения состоят в многократном повторении некоторого цикла стандартных операций, в числе которых установка заданной ориентации образца, установка детекторов в заданные положения, снятие спектров рассеянных нейтронов с записью информации в оперативную память, первичная обработка информации. После предварительного этапа определения ориентации элементарной ячейки кристалла относительно гониометра, положение рефлексов по углу и времени пролета становится известным, и выполнение всего процесса измерений может быть полностью автоматизировано. За время операций по установке образца и детекторов для нового измерения оперативная память ЭВМ может быть в значительной степени освобождена проведением первичной обработки информации. Первичная обработка состоит в уточнении положения дифракционных максимумов, выделении фона, в подсчете интегральных интенсивностей (простым или двойным суммированием содержания соответствующих ячеек памяти) и, наконец, в вычислении величин $|F_{\vec{r}}|^2$. В результате информация конденсируется в наборе значений $|F_{\vec{r}}|^2$ и индексов h, k, l . Время обработки одного дифракционного максимума должно быть порядка секунды, что потребует значительной скорости выполнения арифметических операций (до 10^6 операций/сек при обработке двумерных массивов, получающихся в случае применения позиционных детекторов).

В случае применения обычных детекторов требования по скорости выполнения операций снижаются, и предварительная обработка может быть произведена управляющей ЭВМ с относительно скромными характеристиками.

П.4. Оценка физических характеристик дифрактометра

Для получения наглядного представления о возможностях проектируемого дифрактометра в экспериментах на белковых молекулах рассчитаны его оптические характеристики. Результаты представлены на рис. II-I3. Рис. II изображает расчетные контуры равного разрешения в обратном пространстве. Расчет проведен для обычных детекторов с размером входных окон 2 x 2 см на расстоянии в 1 м от образца, при учете ожидаемой длины вспышки реактора ИБР-2 и для случая нейтронотода из никеля. Разрешение описывается величиной $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$, определенной соотношением (7), имеющей смысл среднеквадратичного отклонения точек измерения в обратном пространстве от номинального значения \vec{Q} . Сравнение с условиями разделения максимумов в § I.3 показывает, что прибор обеспечивает получение разрешения в 1,5 Å при измерении кристаллов со средней стороной ячейки a до 70 Å и мозаичным разбросом до $0,4^\circ$ (стандартное отклонение) при одномерном сканировании по времени пролета, а при двумерном сканировании - для решеток с $a \leq 60$ Å. Если используются пиковые значения интенсивностей, то структурные факторы можно определить аккуратно и дальше, до $a \sim 115$ Å.

Если довольствоваться более низким, чем $\Delta r \sim 1,5$ Å, разрешением, то допустимые размеры ячеек увеличиваются, грубо говоря, пропорционально Δr .

Средняя интегральная интенсивность была рассчитана для образца недейтерированного миоглобина того же объема в 25 мм^3 , что и образец в эксперименте Шёнборна. В расчетах использовался спектр нейтронов от холодного замедлителя, учитывался тепловой фактор кристалла и пренебрегалось потерями в нейтроноводе. Результаты представлены на рис. 12 в виде контуров равного значения интегральной интенсивности. Измерения Шёнборна относятся к области $Q < 3 \text{ \AA}^{-1}$. В этой же области средние интегральные интенсивности отражений больше 2 н/сек и, как видно, достигают 200 н/сек для узлов с малыми индексами h, k, l . Это соответствует ошибкам от 4% до 0,4% в интегральных интенсивностях, измеренных за время ~ 5 минут.

Пиковые значения интенсивностей представлены на рис. 13 для случая анализа по времени пролета с постоянной шириной канала в 64 микросекунды. Расчеты соответствуют тем же условиям, что и для предыдущего рисунка. Мгновенные скорости счета получаются от 10^2 н/сек в районе $Q < 4 \text{ \AA}^{-1}$ до 10^5 н/сек и даже больше в области малых Q . Наблюдаемые лепестки большой интенсивности обусловлены: центральный — уменьшением объема разрешения при малых k_1 и $\Theta \rightarrow \pi/2$, а боковые — максимумом спектра падающих нейтронов. Следует обратить внимание на то, что пиковые значения интенсивности слабо зависят от длины волны при $Q \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$ и в области малых Q практически не уменьшаются: происходит компенсация падения спектра нейтронов от замедлителя при больших λ фактором Q^{-2} в выражении (23), а также эффектом нейтроновода. Это лишний раз подчеркивает достоинства метода времени пролета для дифракционных измерений в области малых значений Q , достигаемых легко при использовании длинноволновых нейтронов.

Общие выводы

Скорость накопления экспериментальных данных по структуре в методе дифракции нейтронов по времени пролета на импульсном реакторе существенно больше, чем в обычном методе дифракции нейтронов на стационарном реакторе. В настоящее время предел этой скорости определяется техническими возможностями приема и переработки больших потоков информации. На реакторе ИБР-2 эксперимент типа экспериментов Шёнборна на миоглобине займет время измерений около суток при условии, что будет использоваться многодетекторная система на линии с ЭВМ большой емкости оперативной памяти.

Преимущества метода времени пролета проявляются с наибольшей полнотой в тех опытах, в которых существенно одновременное измерение многих отражений, например, когда состояние исследуемой системы меняется за время, сравнимое со временем эксперимента.

Хотя структурных экспериментов, выполненных методом дифракции по времени пролета еще совсем мало, не видно принципиальных затруднений в применении этого метода к монокристаллам, особенно к монокристаллам с большими размерами элементарных ячеек. Следует ожидать, что структурные исследования веществ с особенно большими ячейками (со средними размерами больше 100 Å) окажется предпочтительнее проводить именно методом времени пролета.

Особенности метода времени пролета рассматривались выше в применении к монокристаллам, т.е. структурам со строгой трехмерной периодичностью. Однако тот факт, что метод времени пролета дает сразу картину рассеяния в большой области обратного прост-

ранства, делает его весьма подходящим и для изучения квазипериодических систем, какими по существу являются большинство биологических объектов.

Абшманс Д. Балли
Кирток Георги Коппин Сун
Цуспин

ЛИТЕРАТУРА.

1. A.C.Nunes, R.Nathans and B.P.Schoenborn. Acta Cryst. A27(1971)284.
2. B.P.Schoenborn. Nature, 224(1969)143.
3. B.P.Schoenborn, A.C.Nunes and R.Nathans. Berichte Bunsenges 74(1970)1202.
4. R.D.Lowde. Acta Cryst. 9(1956)151.
5. B.Klar, ILL Report, 1971.
6. B.Bures, J.Leciejewicz, Nucleonika, 8(1963)75.
7. B.Lebech, K.Mikke. RisöReport 164(1967).
8. E.Steichele, P.Arnold. Phys.Lett.A44(1973)165.
9. B.Buras, J.Leciejewicz, V.Nitc, I.Sosnowska, J.Sosnowski and F.Shapiro. Nukleonika 9(1964)523.
10. P.H.Синклер, Д.Г.Дей, ЭЧАЯ, т.2, 4 (1972) 98I.
11. N.Niimura, S.Tomiyoshi, N.Watanabe, M.Kimura, EUR-4954 (1973).
12. O.K.Harling. Nucl.Instr.Meth. 119(1974)217.
13. S.K.Sikka. Acta Cryst.A25(1969)621.
14. Ф.Л.Шапиро, ЭЧАЯ, т.2, 4 (1972) 973.
15. M.J.Cooper and R.Nathans. Acta Cryst. A24(1968)481.
16. A.D.Stoica. Acta Cryst. A30(1974), IFA-FN-45(1974).
17. M.Popovici, A.D.Stoica, A.Bajorek. Acta Cryst. A30(1974).
18. A.D.Stoica. Acta Cryst. A30(1974).
19. А.М.Балагуров, ОИЯИ, 3-7526, Дубна, 1974г.
20. W.H.Zachariasen. Acta Cryst.23(1967)558.
21. H.Lipson, W.Cochran, "Determination of Crystal Structures", London, Bell and Sons, 1953, p.35.
22. P.Coppens, W.C.Hamilton, Acta Cryst.A27(1970)71. *
23. M.J.Cooper, K.D.Rouse. Acta Cryst. A26(1970)214.

24. M.J.Cooper and K.D.Rouse. Acta Cryst. A24(1968)405.
25. W.Cochran. Acta Cryst. A25(1969)95.
26. M.J.Cooper and K.D.Rouse. Acta Cryst. A25(1969)615.
27. M.Maier-Leibnitz, T.Springer. J.Nucl.Energy A and B17
(1963)317.
28. B.Farnorex, B.Heunion, J.Fagot. "Neutron Inelastic Scat-
tering", IAEA, Vienna 1968,v.II,p.353.
29. M.Friedmann, H.Rauch. Nucl.Instr.Meth.86(1970)55.

Подписи к рисункам

- Рис.1 Сечение через пространство векторов рассеяния, соответствующего слою $[HKO]$ кристалла миоглобина. Указаны линии равных Θ и K_x .
- Рис.2. Расчетные эллипсы разрешения в плоскости рассеяния для нескольких значений K_x и Θ . Численные значения параметров, входящих в расчеты, соответствуют установке, описанной в части II.
- Рис.3 Кривые в плоскости Q, ω , по которым производится интегрирование дважды дифференциального сечения в измерениях рассеяния под фиксированным углом без анализа по энергии. Сплошные линии соответствуют методу времени пролета прерывистые - обычному дифрактометру.
- Рис.4 Составные элементы проектируемой установки для исследования структуры биологических веществ на реакторе ИБР-2:
 C_1 - прерыватель для ограничения спектра нейтронов;
 NG - изогнутый нейтронпровод; G - гониометр образца;
 DA - детекторная система; C_2 - модулирующий прерыватель для анализа энергии рассеянных нейтронов; A - кристаллы-анализаторы. M - холодный замедлитель, RS - стены защиты реактора.
- Рис.5 Относительное пропускание нейтронпроводов:
а) прямого, с коэффициентом отражения $R = 0,98$;
б) изогнутого, с $R = 1$ и в) изогнутого с $R = 0,98$.
- Рис.6 К определению оптимального варианта нейтронпроводной системы. Объяснения в тексте.
- Рис.7 Полосы пропускания (по времени и длине волны) прерывателя для ограничения спектра при частотах повторения импульсов от реактора в 10 гц и 5 гц.
- Рис.8 Углы вращения для гониометра с четырьмя кругами. (четвертый круг - вращение по 2Θ).

Рис.9 Схема узла для анализа энергии рассеянных нейтронов.

C_2 - модулирующий прерыватель; S - образец;
 A - кристалл-анализатор; \mathcal{D} - детекторы.

Рис.10 К объяснению принципа разделения спектров, соответствующих различным порядкам (I, II, III) отражения кристаллами-анализаторами.

Рис.11 Контурь равного разрешения в обратном пространстве для проектируемого дифрактометра.

Рис.12 Ожидаемые интегральные интенсивности (нейтроны в секунду) дифракционных максимумов для образца миоглобина объемом в 25 мм^3 в дифрактометре по времени пролета на реакторе ИБР-2. Изображены контурь равного значения интегральной интенсивности.

Рис.13 Контурь равного значения ожидаемой пиковой интенсивности (нейтроны на временной канал в 64 микросекунд) для дифракционных максимумов образца миоглобина объемом в 25 мм^3 .

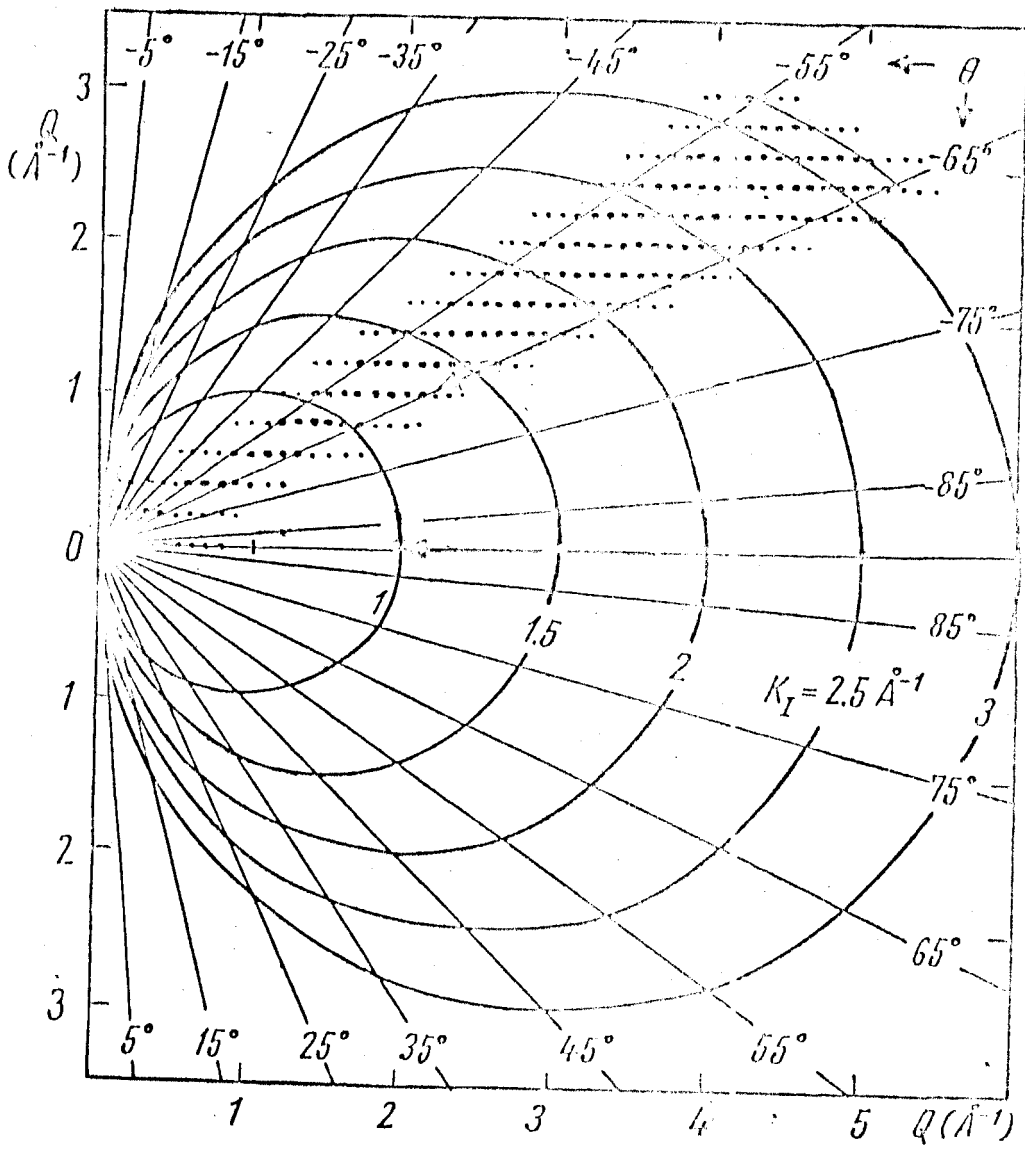
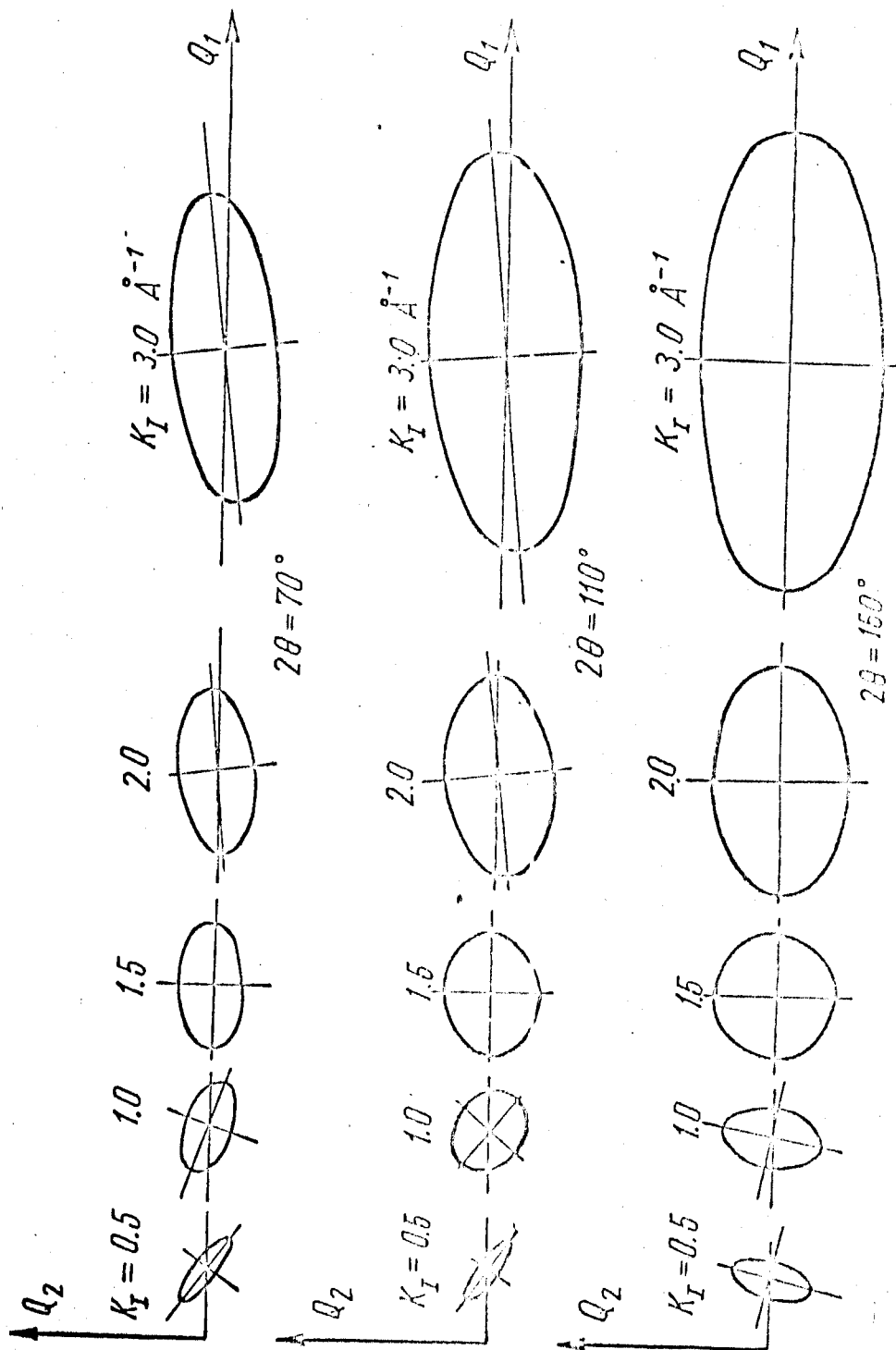


Рис. 1



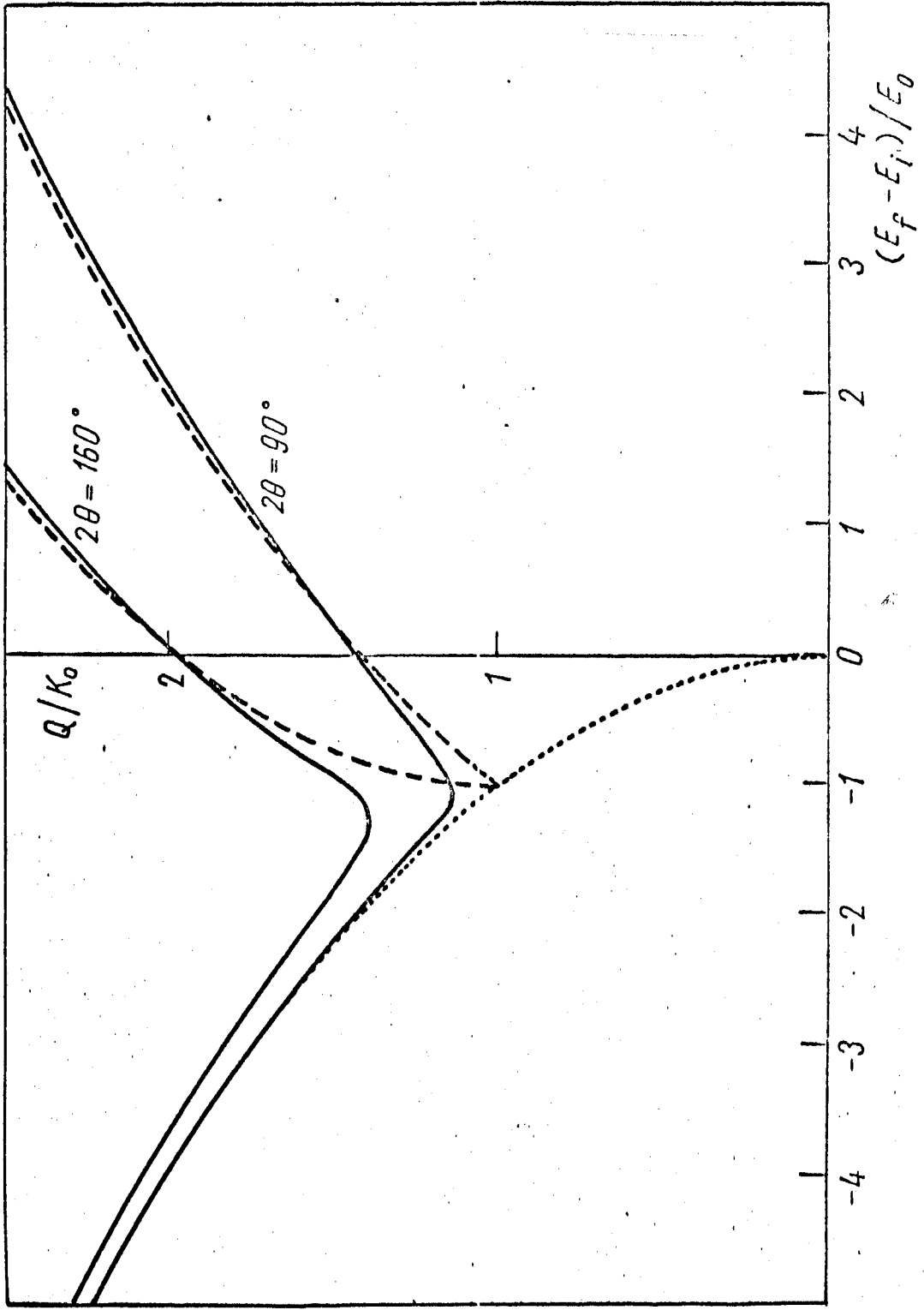


Рис. 3

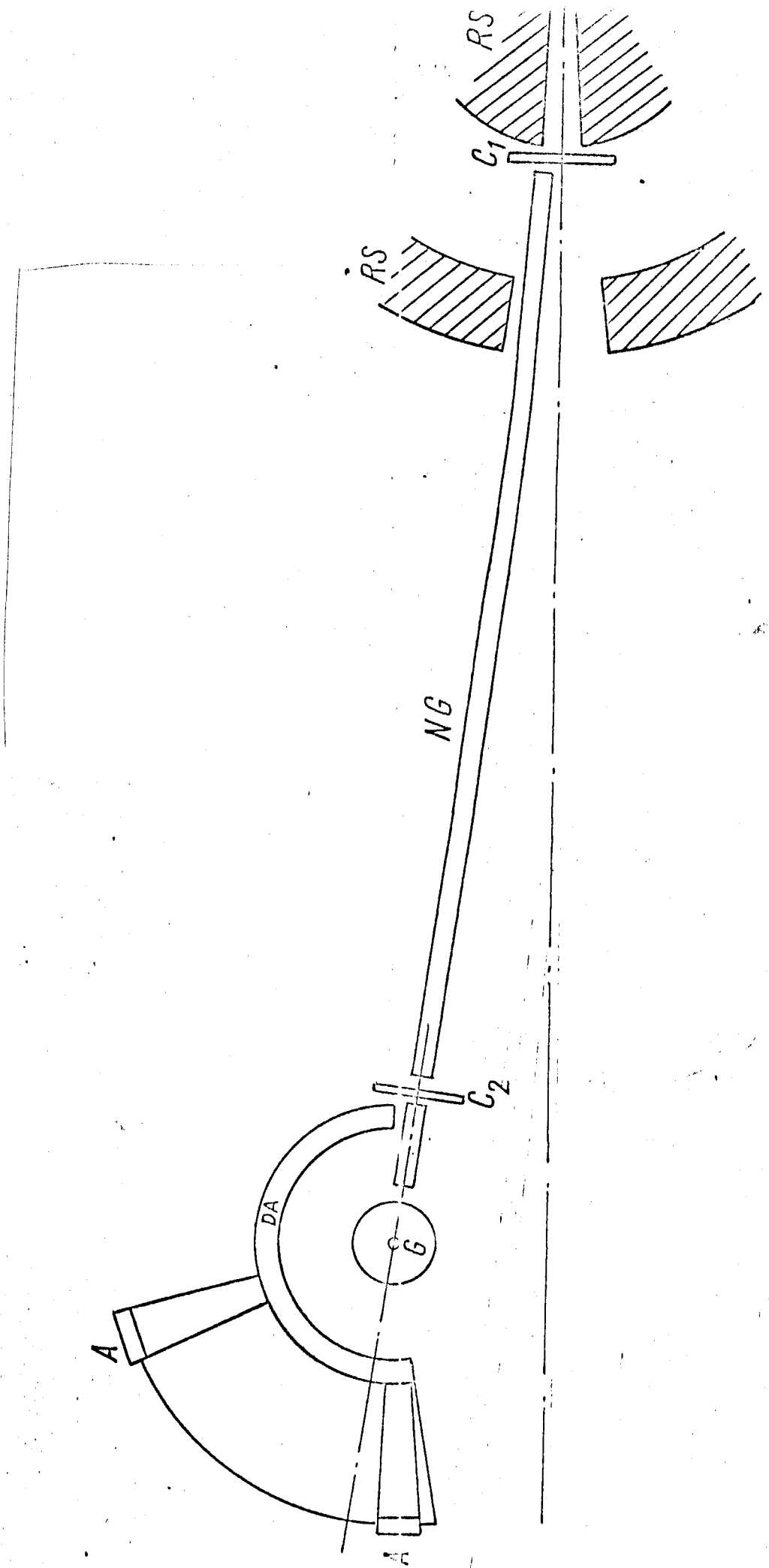
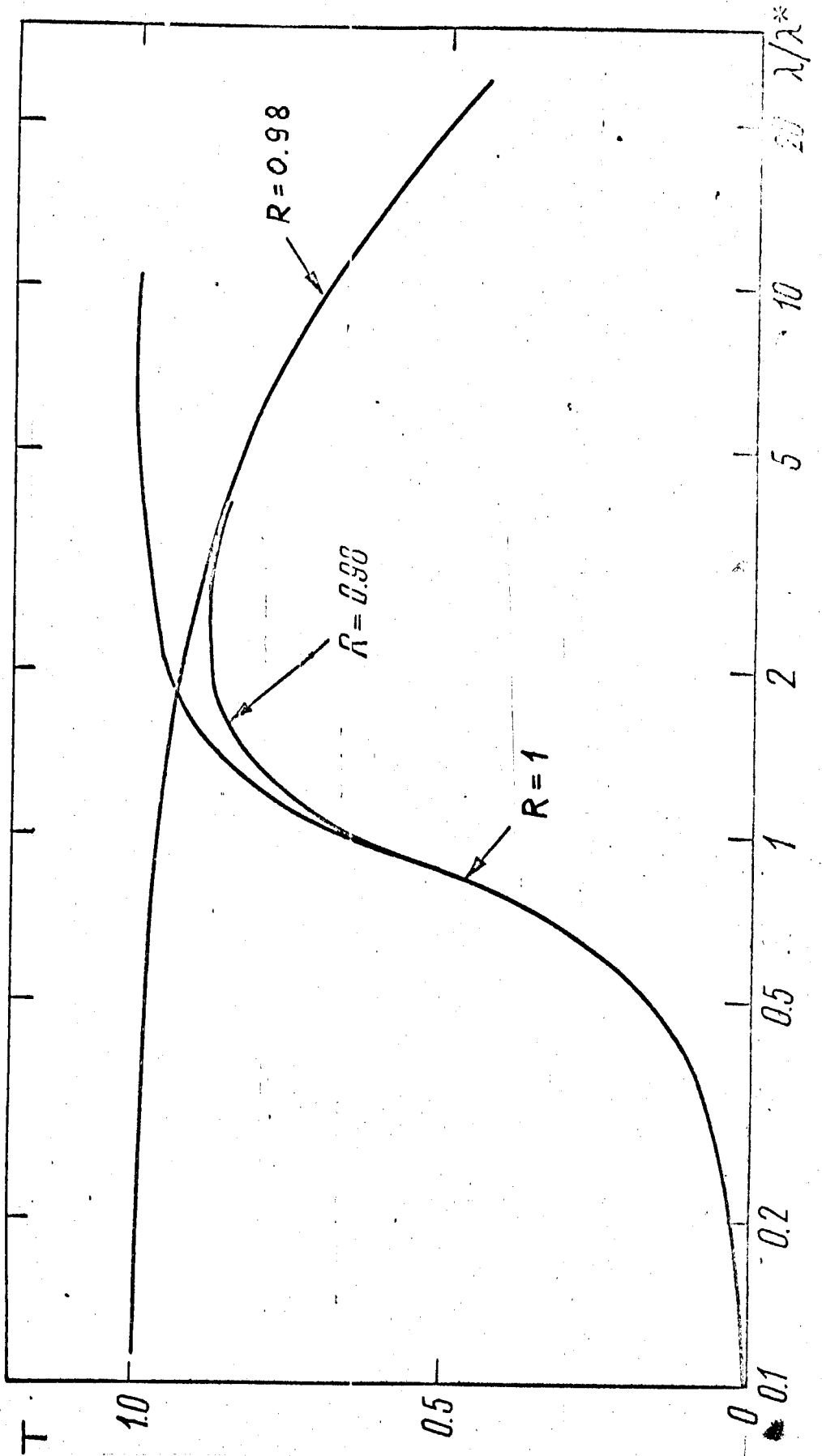
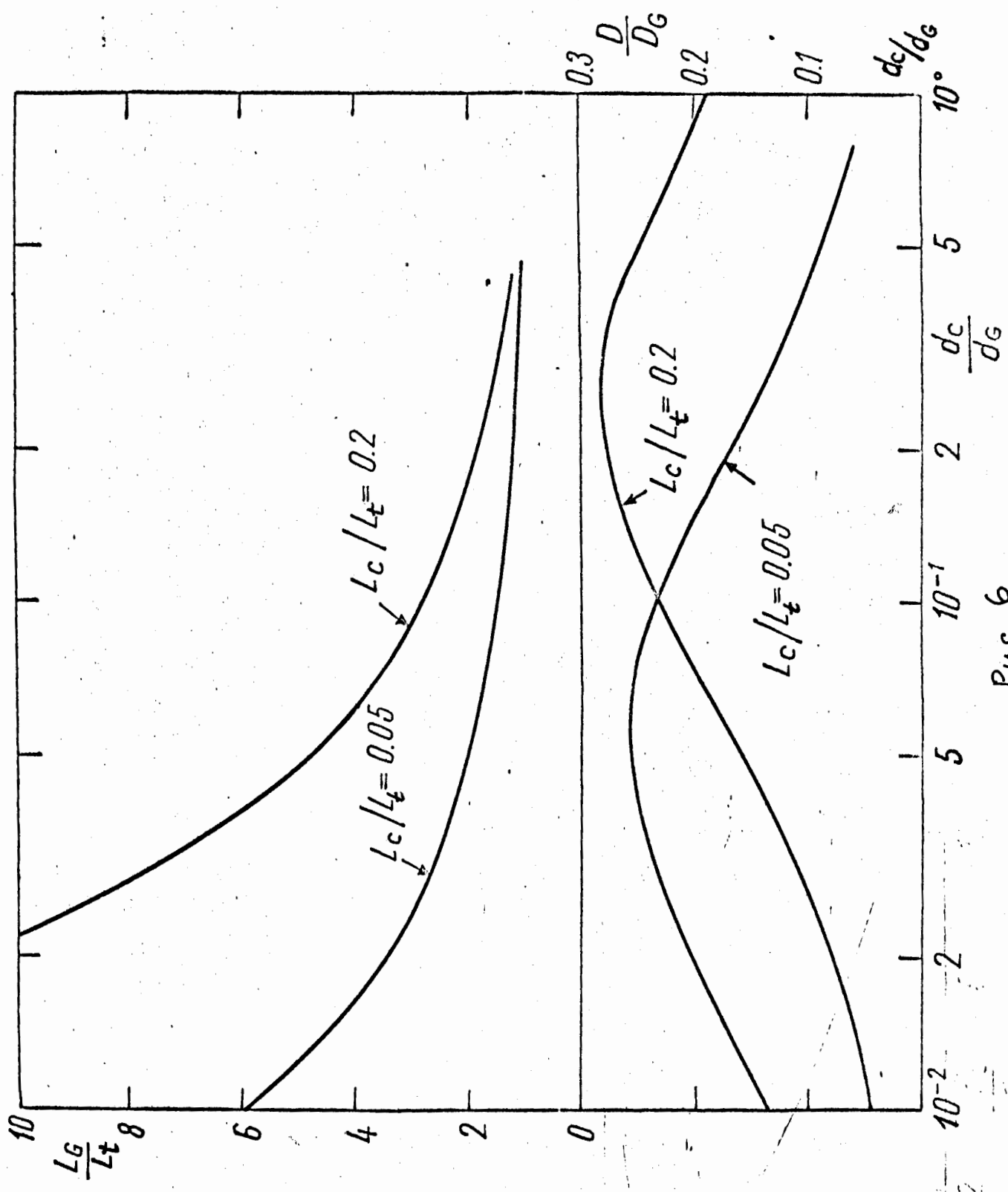


Рис. 4





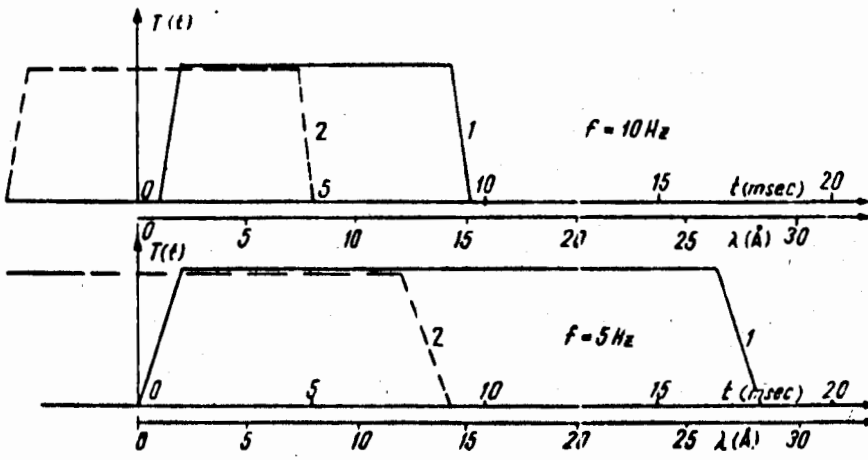


Рис. 7

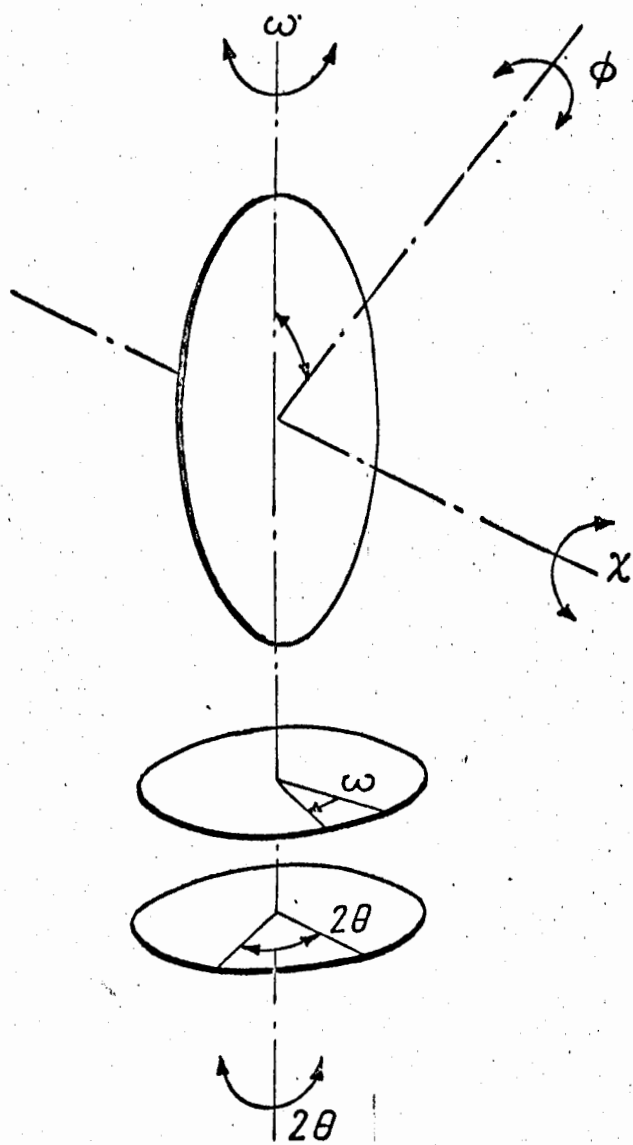


Рис. 8

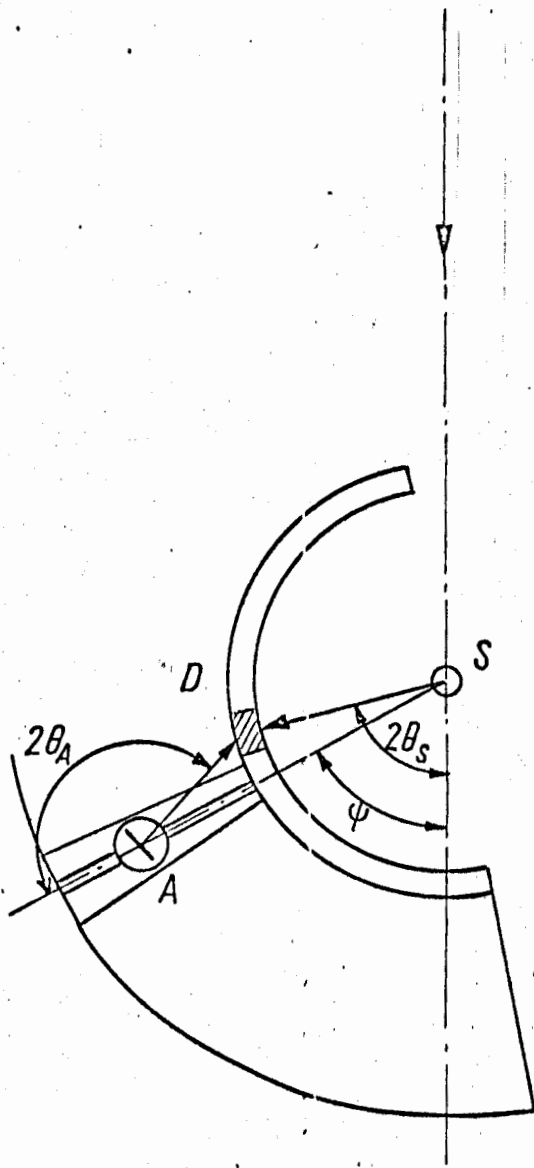


Рис. 9

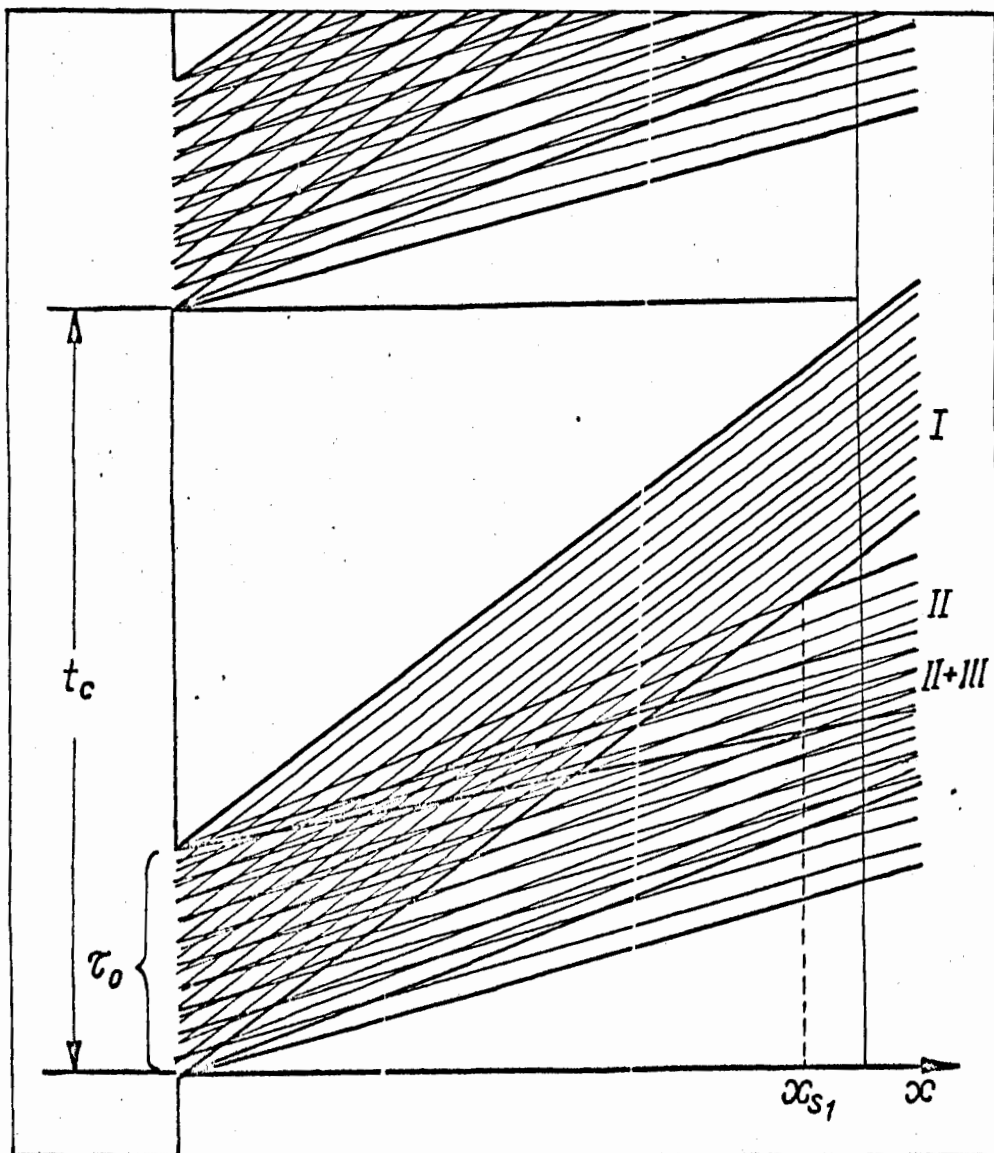


Рис. 10

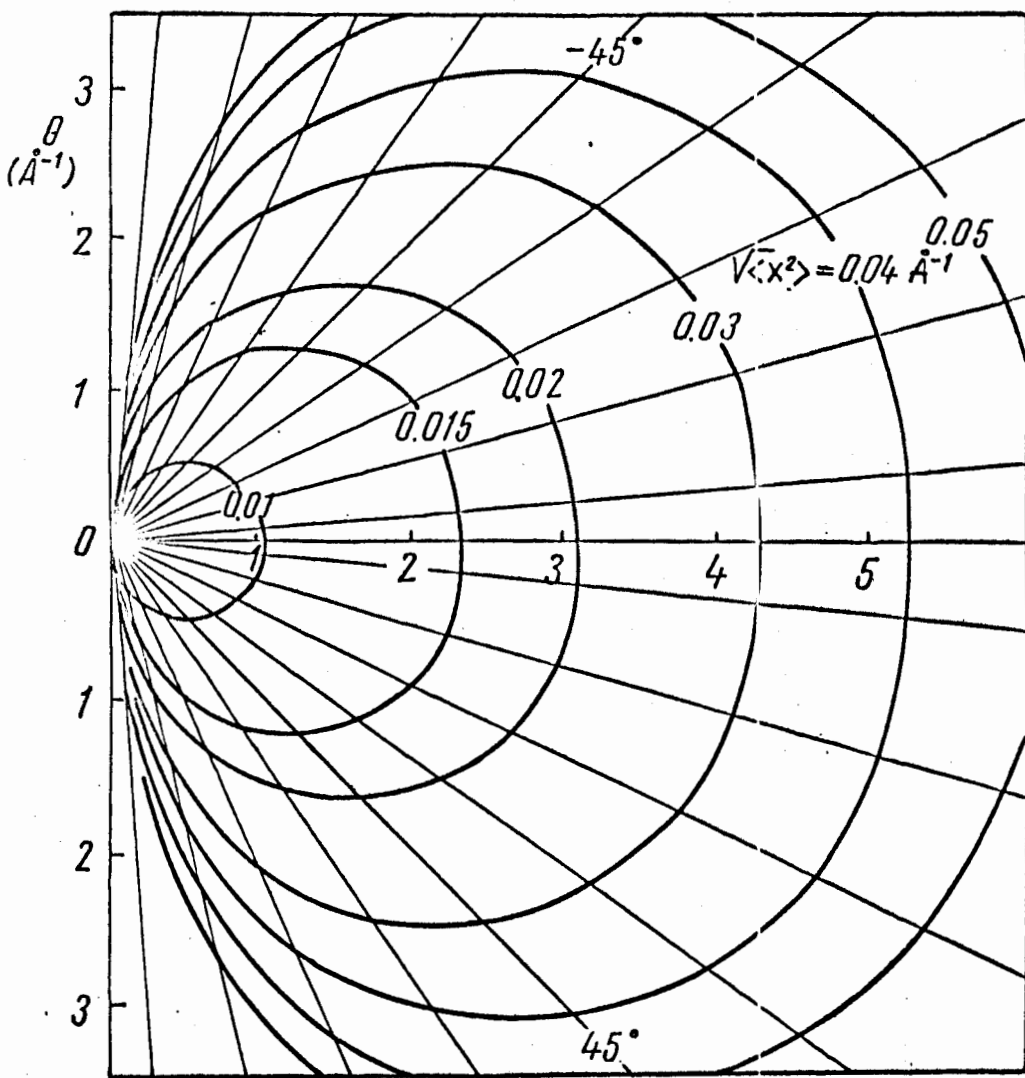


Рис. 11

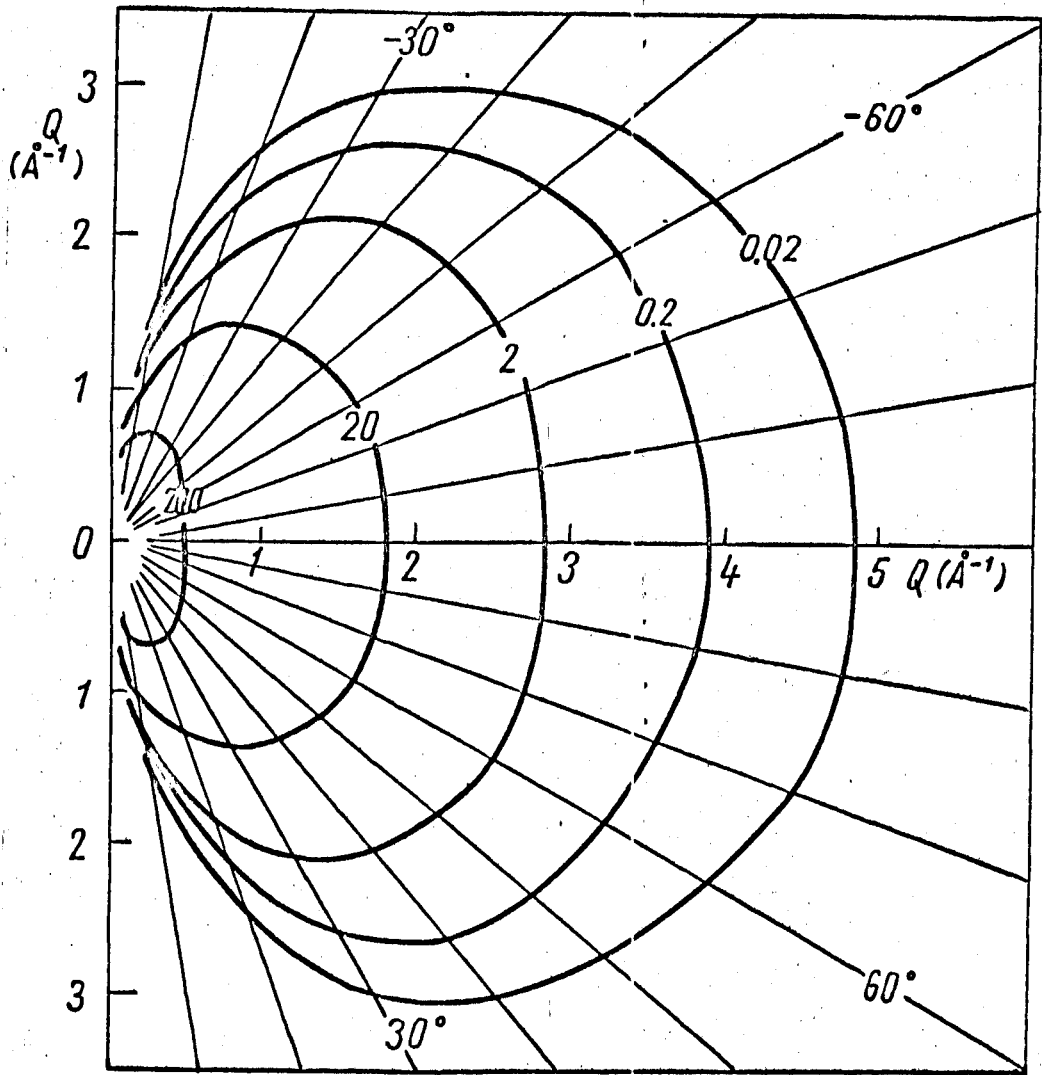


Рис. 12

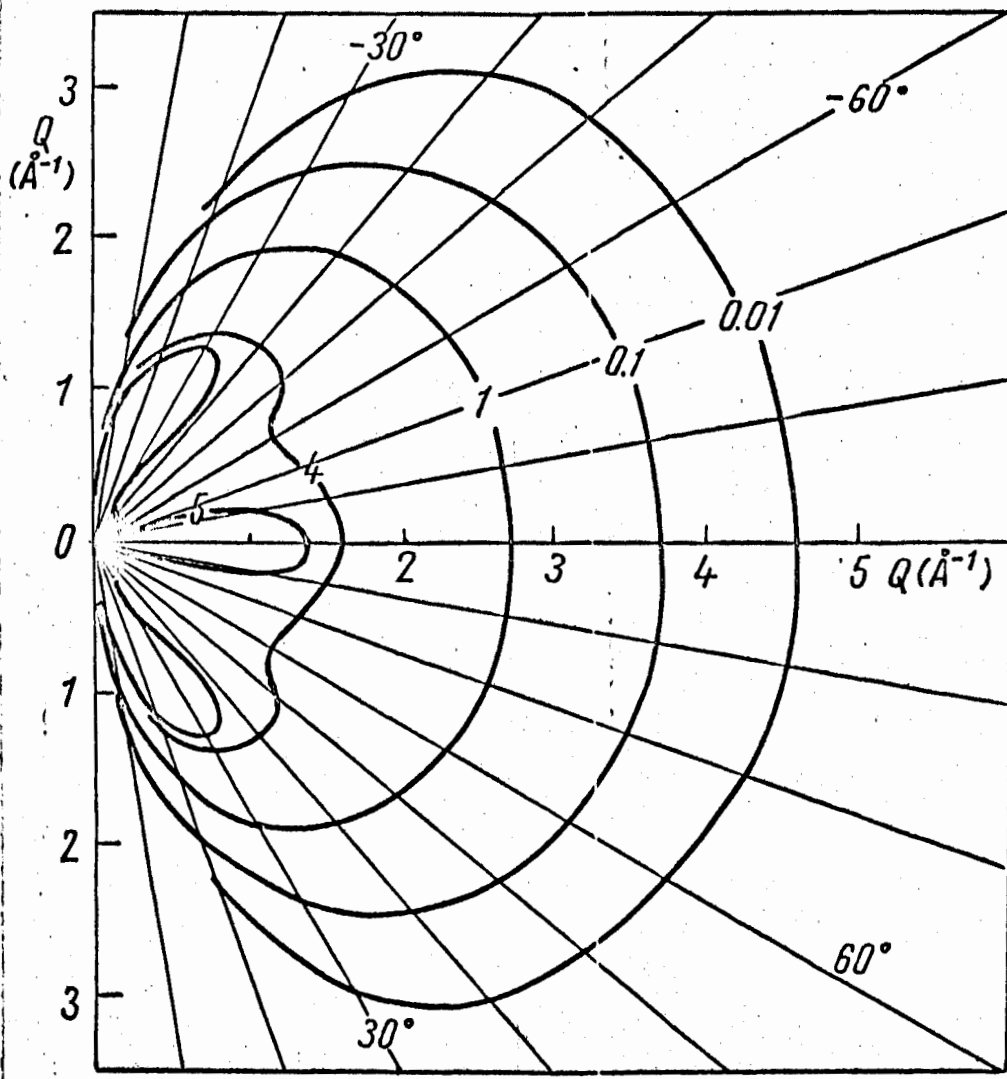


Рис. 13.