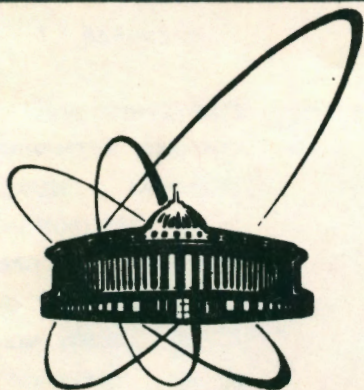


90-372



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Б-20

P14-90-372

А.М.Балагуров, Г.М.Миронова

**НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ**

Направлено в журнал "Кристаллография"

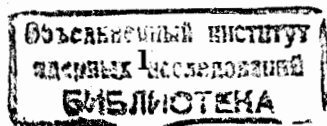
1990

1. Введение

Под нейтронографией в реальном масштабе времени (НРМВ) понимается изучение неравновесного состояния в конденсированной среде с помощью рассеяния нейтронов непосредственно в ходе релаксации этого состояния к равновесному. Нейтронография является микроскопическим методом изучения структуры вещества, и, таким образом, ход процесса может быть прослежен на атомном уровне. В этом отношении возможности нейтронного и рентгеновского или синхротронного излучений, также широко применяемых для наблюдения переходных процессов, эквивалентны. Но НРМВ сохраняет все достоинства, присущие нейтронам, прежде всего способность "видеть" легкие атомы вблизи тяжелых и различать изотопы элементов. Часто при постановке экспериментов в реальном масштабе времени немаловажным фактором является высокая проникающая способность нейтронов.

Нейтроннографические эксперименты в режиме реального времени начали развиваться в течение последних 10-15 лет (см. обзор^{1/}) в основном на высокопоточных источниках нейтронов. В качестве примеров проведенных исследований можно назвать изучение химических реакций в твердой фазе^{2,3/}, процессов изотопного обмена^{4,5/}, процесса переключения поляризации сегнетоэлектрика^{6/}, релаксации намагниченности в спиновом стекле^{7/}.

Масштаб характерных времен, доступных для изучения, существенно различается в зависимости от того, является процесс воспроизводимым или нет. Для воспроизводимых явлений доступны времена порядка 10^{-3} с, как при переключении поляризации кристалла NaNbO_3 ^{6/}, и даже 10^{-4} с, как в случае спин-флуп перехода в импульсном магнитном поле в кристалле Sr_2O_3 ^{8/}. В этих экспериментах нижняя граница временного разрешения возникает в основном из-за неопределенностей при воздействии переключающих импульсов на кристалл. Статистическая точность измеряемых спектров зависит от числа повторений процесса и может быть как угодно хорошей.



В случае необратимого процесса, например, такого, как химическая реакция, его наблюдаемость определяется условием $t_s \ll \tau$, где τ - характерное время процесса, t_s - время измерения одного спектра с достаточным для целей эксперимента уровнем статистики. Величина t_s зависит от потока нейтронов в первичном пучке, площади, рассеивающей способности образца, других факторов (см. ниже), и для наиболее светосильных нейтронных дифрактометров на стационарных реакторах составляет 5-15 мин (D1B на реакторе HFR в ILL, Гренобль², ДИСК на реакторе ИР-8 в ИАЭ, Москва⁹).

Сравнение по светосиле нейтронных дифрактометров с монохроматором на стационарных реакторах и дифрактометров по времени пролета (ДВП) на импульсных источниках нейтронов в общем случае показывает преимущество последних¹⁰, несмотря на то, что средний по времени поток от стационарного реактора больше по крайней мере на два порядка. Для экспериментов в режиме реального времени основными факторами, позволяющими на ДВП резко увеличить скорость набора данных, являются следующие: отсутствие предварительной монохроматизации пучка нейтронов, параллельная регистрация данных в большом интервале D_{hkl} и большом телесном угле, возможность использования образцов большой площади. В результате при исследовании одинаковых процессов на D1B (ILL, Гренобль) и на дифрактометре по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2¹¹ (ОИЯИ, Дубна) время измерения дифракционных спектров во втором случае оказалось примерно на порядок меньше (см. раздел 3.1). Более того, как показано в¹², на ИБР-2 имеется принципиальная возможность измерения нейтронограмм от одного импульса мощности реактора, и в этом случае специальная организация детекторной системы позволит исследовать необратимые процессы с временным разрешением $\Delta t \approx 300$ мкс. Такое разрешение в дифракционных экспериментах достижимо пока только на сверхярких источниках синхротронного излучения.

В настоящей работе рассмотрены возможности и особенности проведения дифракционных экспериментов на нейтронном дифрактометре ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 и представлены результаты некоторых исследований.

2. Метод НРМВ на импульсном источнике нейтронов

Информативность дифракционного эксперимента в реальном масштабе времени определяется в основном тремя характеристиками:

- светосилой, т.е. возможностью достижения необходимой величины t_s ,
- диапазоном одновременно регистрируемых d_{hkl} ,
- разрешающей способностью, т.е. величиной $\Delta d/d$.

Рассмотрим соответствующие возможности дифрактометра по времени пролета ДН-2¹³ на импульсном реакторе ИБР-2.

Дифрактометр расположен на 6-м канале ИБР-2 на расстоянии 24 м от активной зоны реактора. Пучок нейтронов на образце формируется изогнутым зеркальным нейтроноводом длиной 19 м с радиусом кривизны 1200 м, сечение нейтроновода на выходе 1.5×18 см. При обычном режиме работы реактора - средняя мощность 2 МВт, частота 5 Гц, средний поток тепловых нейтронов с поверхности замедлителя около $8 \cdot 10^{12}$ н/см²/с, полный поток нейтронов на образце в диапазоне длин волн 1-20 Å составляет $\Phi_0 \approx 10^7$ н/см²/с. Форма импульса тепловых нейтронов является сверткой импульса быстрых нейтронов и функции отклика замедлителя и при $\lambda > 2$ Å представляет собой близкое к гауссиану слегка асимметричное распределение с шириной на половине высоты $\Delta t = 320$ мкс. Разрешающая способность дифрактометра в первом приближении определяется двумя слагаемыми

$$(\Delta d/d)^2 = (\Delta t/t)^2 + (\Delta \theta/tg\theta)^2, \quad (1)$$

где d - межплоскостное расстояние, $t = 505.6 \cdot L \cdot d \cdot \sin(\theta)$ - полное время пролета пути L от замедлителя до детектора, θ - угол Брэгга, $\Delta \theta$ - угловые неопределенности процесса рассеяния, связанные с коллимацией первичного пучка, размерами образца и апертурой детектора. Разрешение улучшается с увеличением θ , а при фиксированном θ с увеличением d , для больших углов рассеяния ($\theta \geq 70^\circ$) оно практически равно первому слагаемому в (1) и составляет $\Delta d/d = 0.025/d$, где d в Å. Такое разрешение позволяет уверенно расшифровывать нейтронограммы с $d \geq 2$ Å, что обычно достаточно при изучении химических реакций.

Важным моментом в организации НРМВ на дифрактометре по времени пролета является возможность с помощью небольшого числа детекторов охватить весь необходимый интервал межплоскостных расстояний. Так, при работе в диапазоне 1.5–8 Å (наиболее интенсивная часть спектра нейтронов на ДН-2) всего два детектора, поставленные на углах рассеяния 160° и 20°, позволяют регистрировать дифракцию в интервале от 0.8 до 24 Å. Поставка дополнительных детекторов на малых (~1–3°) углах дает возможность параллельно с дифракционными регистрировать спектры малоуглового рассеяния нейтронов. Как известно, это позволяет получить информацию о крупномасштабных неоднородностях рассеивающей способности вещества. Для длин волн 1.5–8 Å характерные размеры наблюдаемых неоднородностей составляют от 10 до 100 Å. При изучении переходных процессов регистрация малоуглового рассеяния позволяет определить момент возникновения зародышей новой фазы, оценивать их размер и динамику развития.

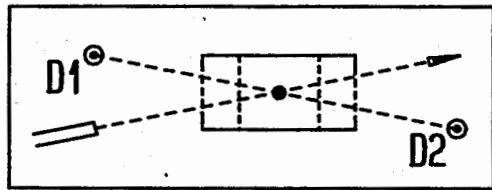


Рис.1: Схема эксперимента с печью (вид сверху). Д1(2θ=160°) и Д2(2θ=20°) – детекторы нейтронов.

На рис.1 показана схема проведения эксперимента, в ходе которого образец нагревается в печи, имеющей большой внутренний объем и большие входное и выходное окна, которые закрываются прозрачными для нейтронов экранами. Детекторы D1 и D2 размещаются на углах рассеяния 160° и 20°. Число нейтронов, регистрируемых одним детектором, есть

$$I = \Phi_0 \cdot S \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \sigma, \quad (2)$$

где S – сечение образца, Ω – телесный угол детектора, σ – вероятность рассеяния на образце. На большом угле регистрация рассеянного пучка возможна без дополнительной коллимации, телесный угол детектора D1 равен 0.013 ср и в случае изотропного рассеивателя с σ=0.2 площадью 10 см² D1 будет регистрировать ~3·10⁴ н/с. Этой величиной и определяется интервал t_с слежения

за ходом процесса. Для сохранения умеренного разрешения детектор D2 используется с дополнительным коллиматором, и его телесный угол существенно меньше, чем у D1. Однако, вследствие того, что структурные факторы дифракционных пиков с малыми индексами Миллера относительно велики, регистрируемая интенсивность обычно достаточна для идентификации фаз. На рис.2 показаны дифракционные спектры в области больших d_{hkl}, измеренные детектором D2 в процессе синтеза YBa₂Cu₃O_x.

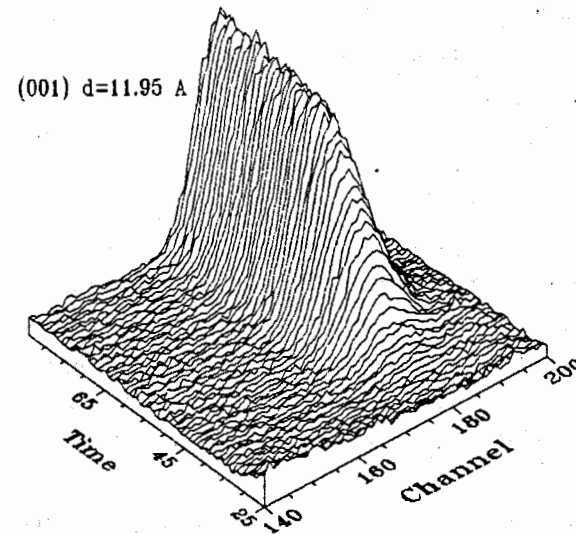


Рис.2. Последовательность дифракционных спектров, измеренная в ходе синтеза YBa₂Cu₃O_x. Вдоль оси времени расположено 60 дифракционных спектров, каждый из которых измерялся 5 мин. Показан небольшой участок нейтронограммы в области d=12 Å.

В ходе экспериментов в реальном масштабе времени регистрируются большие объемы данных. Типичный эксперимент, длящийся несколько часов с временем измерения одного спектра t_с=1–3 мин, с использованием 2–4 детекторов, поставляет ~1 Мбайт информации. Для ее накопления и анализа разработано специальное электронное и программное обеспечение¹⁴. В настоящее время как ведение эксперимента, так и последующий анализ данных осуществляется с помощью персональной ЭВМ класса PC/AT-286.

Программы обработки информации позволяют выполнить разнообразные типы просмотра спектров и идентификацию дифракционных пиков по d_{hkl}, проследить их эволюцию во времени, определить основные характеристики пиков (положение, площадь, ширину), выполнить структурный анализ по методу Ритвельда.

3. Эксперименты в режиме НРМВ на дифрактометре ДН-2

В ходе развития метода НРМВ на ДН-2 были выполнены многочисленные эксперименты, носящие как тестовый, так и физический характер. Ниже рассмотрены постановка и результаты некоторых наиболее типичных из них.

3.1. Химическая реакция гидратации^{15/}

В работе^{2/}, выполненной на D1B в ILL, был исследован процесс гидратации одной из составляющих цемента - трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (краткое обозначение - C_3A , где $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$). Нейтронограммы измерялись с $t_s=6-12$ мин позиционно-чувствительным детектором одновременно в широком интервале углов рассеяния ($\Delta\theta=80^\circ$, $1.7 \leq d \leq 9.6 \text{ \AA}$). Авторы дали оценку времени полураспада исходной фазы в процессе реакции ($t_{1/2} < 0.1 \text{ ч}$), установили факты более быстрого исчезновения C_3A , по сравнению с появлением стабильной гидратной фазы C_3AD_6 ($\text{D}=\text{D}_2\text{O}$), и отсутствия дифракционной картины в промежуточном интервале времени, на основании чего был сделан принципиальный вывод о возникновении конечной фазы из аморфного состояния реагирующей смеси.

Результаты нашего эксперимента были получены в двух измерениях при следующих условиях: 1) угол рассеяния 112° , масса сухого вещества 8 г, $t_s=40$ с, 4 мл D_2O в течение 3 с заливались в контейнер без последующего перемешивания в начале съемки второго кадра измерения, 2) угол рассеяния 40° , масса сухого вещества 6 г, $t_s=10$ с, образец в виде пасты, полученной перемешиванием в течение 20 с смеси порошка и 3 мл D_2O , ставился на пучок нейтронов на 60-й секунде с начала приготовления пасты. В обоих случаях площадь образца составляла около 6 см^2 , контейнеры были из алюминиевой фольги, измерения проводились без термостатирования при комнатной температуре. Нейтронограммы сухого вещества и конечного продукта гидратации соответствовали известным данным: пр.гр.Па3, $a=15.263 \text{ \AA}$, $Z=32$ ^{16/} и пр.гр.1a3d, $a=12.47 \text{ \AA}$, $Z=8$ ^{17/}.

Эксперимент, в котором контакт D_2O с сухим C_3A происходил в процессе съемки ($\Delta t=40$ с), позволил наблюдать начальную стадию реакции. На рис.3 представлены участки нейтронограмм 1, 4, 6 и 8-го кадров; первый кадр соответствует сухому C_3A , 8-й интервалу времени 240-280 с с момента заливки D_2O . Сравнение нейтронограмм показывает, что уже к 120-й секунде (4-й кадр) дифракционные пики от исходной фазы почти исчезают. Параллельно с их исчезновением появляются и исчезают пики, не принадлежащие ни C_3A , ни C_3AD_6 . Например, пик с $d=2.69 \text{ \AA}$ появляется в 4-м кадре и исчезает в 6-м, пик с $d=2.5 \text{ \AA}$ есть только в 6-м кадре и т.д. На нейтронограмме 8-го кадра удается почти все наблюдаемые дифракционные пики проиндексировать на основе решетки C_3AD_6 , хотя их интенсивности еще не полностью соответствуют картине, полученной в конце эксперимента (спустя 8 ч).

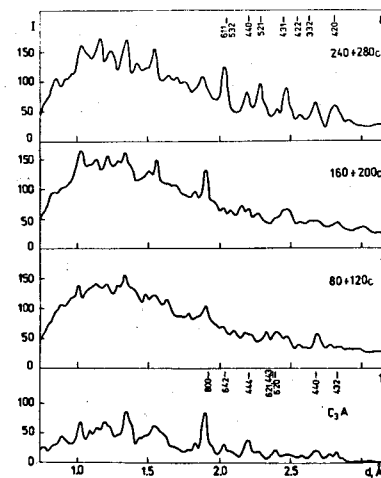


Рис.3. Нейтронограммы, измеренные в ходе гидратации C_3A . Указан интервал съемки, отсчитанный от начала заливки воды. Для 8-го кадра указаны положения и индексы Миллера пиков, соответствующие C_3AD_6 .

Временные зависимости полной интенсивности рассеяния и интенсивности некоторых дифракционных пиков показаны на рис.4. На представленных зависимостях можно выделить несколько характерных временных участков. В интервале $0 < t < 2$ мин. происходит почти полное исчезновение пиков от сухого C_3A , начинают возникать пики промежуточных кристаллических фаз, хорошо наблюдаемые вплоть до $t=4$ мин. С этого момента начинается образование стабильной гидратной фазы C_3AD_6 . Вплоть до $t \approx 25$ мин происходят сравнительно быстрые изменения дифракционных спектров, связанные с продолжающимся формированием конечной фазы,

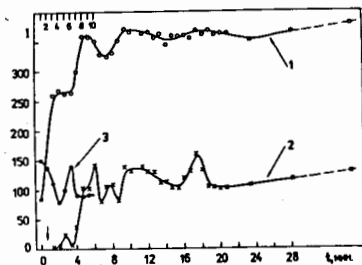


Рис.4. Зависимость полной интенсивности (1) и интенсивности дифракционных пиков от времени для интервала $1.98 \leq d \leq 2.06 \text{ \AA}$ (2) и $1.81 \leq d \leq 1.98 \text{ \AA}$ (3). За пунктирной линией - точки, измеренные спустя 8 ч после начала гидратации.

далее наблюдаются лишь незначительные медленные изменения, длящиеся до конца эксперимента (8 час).

В измерении на малом угле рассеяния ($2\theta = 40^\circ$) с $t_s = 10$ с наблюдалось возникновение характерного для C_3AD_6 рефлекса (211) с $d = 5.13 \text{ \AA}$. Появление новой фазы, так же как и в предыдущем случае, происходило на 5-й минуте контакта вещества с водой и носило скачкообразный характер.

По результатам эксперимента можно сделать следующие выводы:

- распад исходной фазы практически завершается за время 2 мин,
- конечная фаза возникает на 5-й минуте контакта C_3A с D_2O скачкообразно,
- в интервале $1 < t < 4$ мин нейтрограммы содержат большое число дифракционных пиков, быстро изменяющихся по интенсивности и положению,

Т.о., наши результаты дают альтернативную по отношению к выводам работы²⁰ трактовку процесса, а именно: гидратная фаза образуется через последовательность промежуточных метастабильных кристаллических состояний.

3.2. Химическая реакция синтеза

После открытия высокотемпературных сверхпроводников большое внимание было уделено процессам, идущим при их синтезе. В основном использовались методы ДТА и ТГА, а также рентгеновский анализ промежуточных фаз, полученных в различных вариантах внешних условий с остановкой реакции и быстрой закалкой продукта.

Мы применили НРМВ для исследования процессов синтеза некоторых ВТСП-материалов (иттриевых и висмутовых керамик), результаты которых частично опубликованы в¹⁸. Эксперименты проведены по схеме, изображенной на рис.1. При синтезе $YBa_2Cu_3O_x$ образец представлял собой стехиометрическую смесь исходных компонент Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO в контейнере из платиновой фольги в форме параллелепипеда с размерами $1.5 \times 0.5 \times 4$ см. Температура в печи плавно поднималась от комнатной до $940^\circ C$ за ~ 5 ч, дифракционные спектры измерялись непрерывно с $t_s = 5$ мин. При $600^\circ C$ началось образование основных промежуточных фаз этой реакции: $BaCuO_2$, Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$. Формирование фазы 1-2-3 началось при $870^\circ C$ с одновременным уменьшением содержания промежуточных фаз. Подробное рассмотрение химических аспектов процесса проведено в¹⁹, здесь мы анализируем только конечную стадию реакции: кинетику образования и структурные характеристики фазы 1-2-3.

Из дифракционных спектров от детектора D2, содержащих пик (001) с $d = 11.95 \text{ \AA}$ тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_6$ (рис.2), можно определить его интегральную интенсивность, изменение которой характеризует рост содержания фазы 1-2-3 в реагирующей смеси (рис.5). Т.к. при $t \geq 225$ мин ($T \geq 900^\circ C$) режим реакции почти изотермический, можно провести анализ кинетики идущей реакции. Как показано в работе²⁰ (методы ДТА и ТГА), возможными механизмами могут быть трехмерная диффузия или взаимодействие на границах раздела фаз. В первом случае линейной во времени должна быть функция $[1 - (1 - y)^{1/3}]^2$, где y - доля новой фазы в образце, во втором - функция $1 - (1 - y)^{1/2}$, если реакция идет на двумерных (цилиндрических) поверхностях раздела фаз, или $1 - (1 - y)^{1/3}$, если поверхность раздела сферическая²¹. Соответствующие зависимости представлены на рис.6, из которых видно, что наилучшим образом экспериментальные точки описываются уравнением $kt = 1 - (1 - y)^{1/2}$, что для иттриевой керамики отвечает и данным работы²⁰, хотя нельзя полностью исключить взаимодействия фаз на сферических поверхностях раздела.

После того как содержание фазы 1-2-3 достигло максимума, примесь других фаз была уже незначительна, оказалось возможным выполнить структурный анализ по методу Ритвельда.

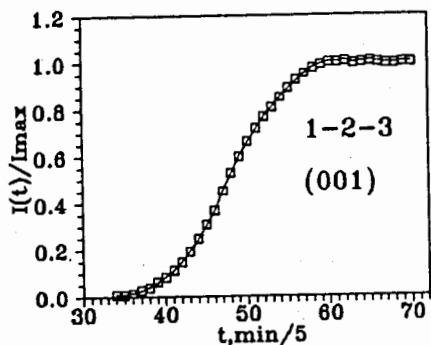


Рис.5. Зависимость содержания фазы 1-2-3 в смеси от времени.

Он показал, что получена действительно тетрагональная фаза $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $\delta \approx 0.02-0.04$ и небольшим дефицитом меди в позиции Cu1 ($\kappa(Cu1)=0.95$). В нейтронограммах присутствовали два посторонних дифракционных пика при $d=2.11$ и 1.83 Å. Введение в качестве второй фазы металлической меди позволило описать нейтронограмму полностью (рис.7). Результаты анализа приведены в таблице 1.

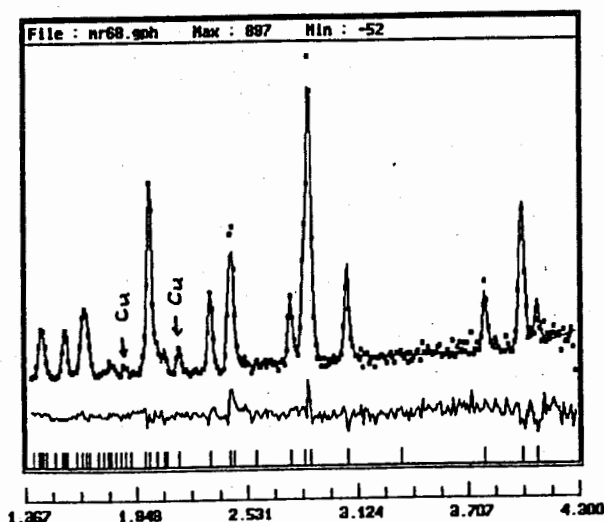


Рис.7. Дифракционный спектр тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_6$ при $T=940^\circ C$. Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль и разностная кривая. Время измерения 5 мин.

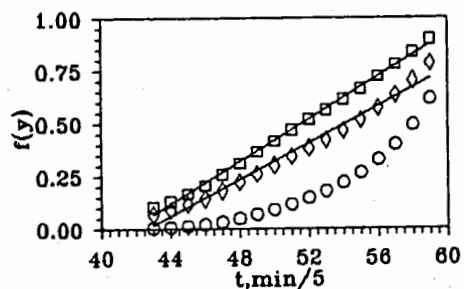


Рис.6. Зависимость от времени функция $[1-(1-y)^{1/3}]^2$ (о), $1-(1-y)^{1/2}$ (Δ) и $1-(1-y)^{1/3}$ (□) $y=I(t)/I_{max}$.

Таким образом, применение НРМВ позволило выполнить непрерывный дифракционный контроль хода синтеза керамики $YBa_2Cu_3O_x$ из исходных компонентов, определить закон кинетики образования продукта реакции и провести его структурный анализ. В частности, оказалось, что на последней стадии реакции возникает в виде отдельной фазы металлическая медь, при одновременном ее дефиците в позиции Cu1 структуры 1-2-3.

Таблица 1. Факторы заполнения, координаты атомов и параметры решетки $YBa_2Cu_3O_6$ при $T=940^\circ C$, $t_s=5$ мин (пр.гр.Р4/ммм). В скобках – стандартные отклонения, выраженные в единицах последней значащей цифры. R_{wp} и R_{exp} – взвешенный и ожидаемый R – факторы.

АТОМ	n	x	y	z
Y	1	0.5	0.5	0.5
Ba	2	0.5	0.5	0.5
Cu1	0.95(3)	0	0	0
Cu2	1.98(3)	0	0	0.36(1)
O1	0.04(2)	0	0.5	0
O2	2	0	0.5	0.379(1)
O3	1.92(2)	0	0	0.152(1)
a, Å	3.815(1)		R_{wp}	0.0447
b, Å	11.966(3)		R_{exp}	0.0458

3.3. Процесс изотопного обмена в липидных мультислоях

Одной из наиболее существенных особенностей взаимодействия нейтронов с веществом является зависимость вероятности рассеяния от изотопного состава среды. Особенно ярко это проявляется во взаимодействии с водородом и дейтерием – когерентные длины рассеяния для этих изотопов b_H и b_D равны, соответственно, -0.374 и 0.665 в единицах 10^{-12} см. Примерами кинетических экспериментов, основанных на большой разнице между

b_H и b_D , являются наблюдения замещения H_2O на D_2O и обратно в коллагене, миелине и мультислойных липидных структурах. В частности, в работе⁵, выполненной на ДН-2, было показано, что процесс замещения с одновременным изменением уровня влажности является сложным, т.е. состоящим из нескольких стадий, различающихся постоянными времени. Начальную, самую быструю, стадию в этих экспериментах наблюдать не удалось, была лишь дана оценка, что ее постоянная времени близка к 1 мин. Две последующие стадии протекали с характерными временами 3-4 мин и 10-30 мин. Их конкретная величина зависела от начального и конечного уровней влажности. Мы выполнили эксперимент* по кинетике изотопного обмена в липидных мультислоях из фосфатидилхолина-фосфатидилглицерина (ФХ:ФГ, стехиометрия 1:1), основной целью которого было наблюдение начальной стадии процесса. Образец в виде нанесенных на покровное стекло (24×24 мм) ориентированных слоев смеси липидов помещался в герметичную камеру с окнами из алюминиевой фольги. Влажность в камере задавалась помещением в нее куветы с тканью, смоченной в тяжелой или легкой воде. Замена одной куветы на другую происходила в течение ~1 с, без сообщения с внешней средой.

Можно предположить, что изменение количества D_2O в образце в процессе замены $H_2O \rightarrow D_2O$ (или H_2O при обратном процессе) будет происходить по экспоненциальному закону т.е.

$$m(t) = M \cdot (1 - e^{-t/\tau}),$$

где t - время, прошедшее с начала процесса, M - соответствует массе воды в насыщенном состоянии, τ - характерное время. Поскольку полный структурный фактор липидного бислоя можно представить в виде суммы $F_T = F_L + F_W$, где F_L и F_W - структурные факторы липидной и водной частей, а $F_W \sim m(t)$, то зависимость F_T от времени должна быть также экспоненциальной:

$$F_T(t) = F_\infty + F_1 \cdot e^{-t/\tau},$$

где F_∞ и F_1 - некоторые константы.

На рис.8 показаны зависимости от времени интенсивности первого порядка дифракционного отражения от мультислоя ($d \approx 40 \text{ \AA}$), измеренные с $t_s = 2 \text{ с}$ в течение первых 250 с процесса.

* Эксперимент выполнен при участии А.И.Луначевича.

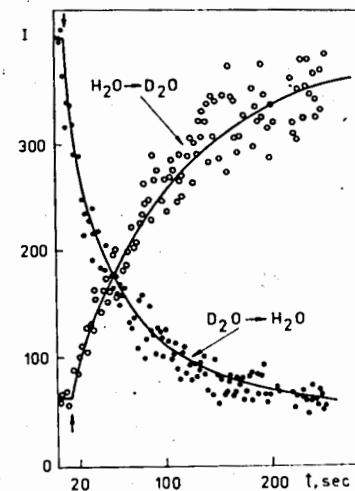


Рис.8. Зависимость от времени интегральной интенсивности пика (001) от мультислоя ФХ:ФГ в ходе процессов обмена легкой воды на тяжелую и обратно. Стрелкой показан момент смены среды.

Увеличение интенсивности при замене H_2O на D_2O соответствует увеличению структурного фактора за счет большей длины когерентного рассеяния у D_2O . При отсутствии эффектов экстинкции $F_T \sim I^{1/2}$, где I - интенсивность пика, и, следовательно, зависимость $\ln|F(t) - F_\infty|$ должна быть линейной во времени. Эта функция для обоих процессов показана на рис.9, из которого видно, что линейность действительно имеет место. Из наклона прямых определяются величины $\tau(H \rightarrow D)$ и $\tau(D \rightarrow H)$, которые оказались равными 92 и 71 с соответственно.

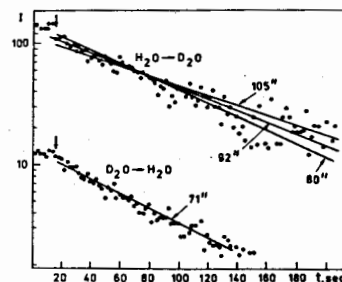


Рис.9. Графики $\ln|F(t) - F_\infty|$ для зависимостей, показанных на рис.8.

Итак, в этом эксперименте были определены постоянные времени начальной стадии процессов замены легкой воды на тяжелую и обратно в липидном мультислое из ФХ:ФГ. Оказалось, в частности, что легкая вода вытесняет тяжелую заметно быстрее.

3.4. Взаимодействие водорода с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Одной из особенностей нового высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ является его высокая реакционная способность взаимодействия с газовыми средами. В нескольких работах²²⁻²⁴ указывалось, в частности, на сильную деградацию $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при взаимодействии с водородом, а также на тетрагонализацию решетки 1-2-3, происходящую при возрастании концентрации внедренного водорода. Чтобы получить дополнительные данные об этом процессе, мы предприняли исследование взаимодействия водорода с керамикой 1-2-3 с помощью НРМВ²⁵.

Исследованный образец состоял из зерен $\sim 8 \text{ мкм}^3$ и помещался в кварцевой трубке в печь. Эксперимент был проведен в три стадии. Сначала водород пропусклся через образец при комнатной температуре, затем температура поднималась с примерно постоянной скоростью ($\Delta T/\Delta t = 5 \text{ град/мин}$) до 350°C . Далее водород был заменен на аргон, и образец был нагрет до 700°C .

При комнатной температуре (1-42 мин эксперимента), кроме незначительного увеличения некогерентной подложки, изменений дифракционных спектров не происходило. Подъем температуры происходил в интервале с 42 по 114 мин. Обработка спектров по методу Ритвельда дала эволюцию во времени параметров структуры. Так, на рис.10 и 11 представлены заселенность кислородом позиции 04 и размеры элементарной ячейки. Отмеченного в²⁴ уменьшения орторомбического расщепления в нашем случае не

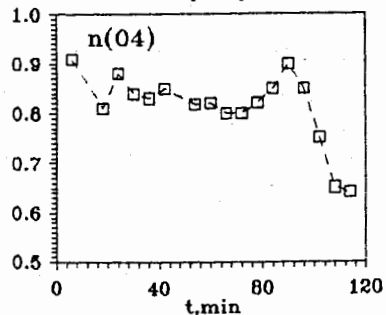


Рис.10. Эволюция во времени заселенности позиции 04 в структуре 1-2-3. На 90-й минуте (начало резкого спада заселенности) температура 220°C .

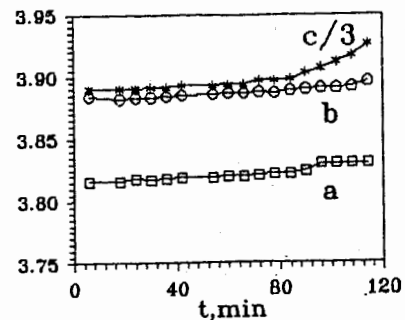


Рис.11. То же, что на рис.10, но для параметров элементарной ячейки 1-2-3.

наблюдалось, по крайней мере, до момента декомпозиции. На рис.12 показаны как функции времени (и, соответственно, температуры) содержание фазы 1-2-3 в образце, величина некогерентного фона, полуширина дифракционных пиков и количество новой фазы, которая, как показал анализ, является металлической медью. По достижении температуры 220°C все параметры, представленные на рис.10-12, обнаруживают заметные изменения. Анализ спектров по методу Ритвельда показал, что на заключительном этапе реакции вещество, находящееся в кристаллическом состоянии, может быть представлено как обычная структура 1-2-3, без признаков локализации водорода, и медь. При достижении 350°C декомпозиции подверглось около 80% исходной структуры.

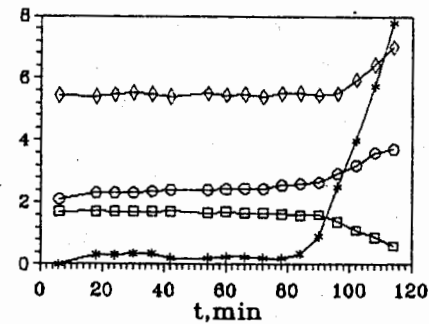


Рис.12. То же, что на рис.10, для ширины дифракционных пиков (◇), некогерентной фоновой подложки (□), содержания в образце ромбической фазы 1-2-3 (○) и содержания в образце металлической меди (☆).

На последней стадии эксперимента происходило удаление водорода в потоке аргона при температуре до 700°C . Переход 1-2-3 в тетрагональную фазу завершился до 500°C , что существенно ниже обычного значения ($\sim 650^\circ\text{C}$). По мере удаления водорода аморфизованная часть структуры и медь трансформировались в новые кристаллические фазы. Величина некогерентного фона при этом уменьшилась почти до стартового значения.

Итак, в процессе реакции водорода с керамикой происходила частичная аморфизация структуры без образования твердого раствора $1-2-3+\text{H}_2$ и с выделением значительного количества металлической меди. Представленные результаты можно интерпретировать как адсорбцию водорода на поверхностях гранул керамики при низких температурах, а при температурах, больших, чем 220°C , активное разрушение им структуры 1-2-3 с отгонкой кислорода из цепочек Cu-O и с выделением металлической меди.

4. Заключение

Долгое время считалось, что нейтроны мало подходят для экспериментов в реальном масштабе времени вследствие относительно низкой светосилы источников. Создание высокопоточных реакторов и широкоапертурных детекторов позволило резко увеличить скорость набора данных и снизить время измерения одного дифракционного спектра до нескольких минут. Как продемонстрировано в настоящей работе, при постановке экспериментов в режиме НРМВ на импульсном реакторе ИБР-2 удается уменьшить это время еще на порядок.

Помимо рассмотренных экспериментов, на дифрактометре ДН-2 методом НРМВ проведены исследования кинетики окисления меди, процессов синтеза ВТСП на основе висмута, кинетики отжига закаленной из расплава висмутовой керамики состава 1-1-1-2, кинетики дегидратации геля полимера диэтилакриламида и др. Продолжается развитие методики, связанное с одновременным измерением брэгговской дифракции и малоуглового, а также диффузного рассеяния нейтронов.

Хотя потенциальные возможности метода далеко не исчерпаны, уже на существующем уровне развития имеются широкие возможности для его успешного применения при изучении кинетики химических реакций в твердой фазе, идентификации промежуточных фаз, процессов кристаллизации, отжига, интеркаляции и других переходных процессов в конденсированных средах.

Авторы признательны В.Л.Аксенову и Д.М.Останевичу за внимание и поддержку, В.Б.Злоказову, В.Е.Новожилову и А.И.Островному за большую помощь в проведении экспериментов и обработке результатов.

Литература

1. Riekel C.-Proc. of the Workshop, Maria Laach, 3-5 Sept. 1984, p.17.

2. Christensen A.N., Lehmann M.S.-J.Sol.St.Chem., 1984, 51, p.196.
3. Christensen A.N., Lehmann M.S., Pannetier J.-JAppl.Cryst., 1986, 18, p.170.
4. Miller A.-Brookhaven Symp. Biol., 1975, vol.27, p.III-86.
5. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С.-Биофизика, 1986, 31, с.1004.
6. Niimura N., Muto M.-Nucl.Instr. and Methods, 1975, 126, p.87.
7. Ishikawa Y.-KENS Report IV, 83-4, KEK Internal, 1983.
8. Георгиев Д. и др.-ОИЯИ, P14-89-578, Дубна, 1989.
9. Наумов И.В. и др.-ИАЭ, 4204/9, Москва, 1985.
10. Уиндзор К.-Рассеяние нейтронов от импульсных источников, Москва, Энергоатомиздат, 1985, с.124.
11. Frank I.M., Pacher P.-Physica, 1983, 120B, p.37.
12. Миронова Г.М.-ОИЯИ, P13-88-326, Дубна, 1988.
13. Балагуров А.М. и др.-ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
14. Балагуров А.М. и др.-ОИЯИ, P3-89-601, Дубна, 1989.
15. Балагуров А.М., Миронова Г.М.-Краткие сообщения ОИЯИ, 19-86, Дубна, 1986, с.50.
16. Cohen Addad C., Ducros P., Bertaut E.F.-Acta Cryst., 1967, 23, p.220.
17. Mondal P., Jeffrey J.W.-Acta Cryst., 1975, B31, p.689.
18. Balagurov A.M., Mironova G.M., Simkin V.G.-Prog. in High Temp. Superconductors, Ed. V.L.Aksenov, N.N.Bogolubov and N.M.Plakida, World Scientific, 1989, vol.21, p.263.
19. Балагуров А.М., Миронова Г.М.-Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990, 3, с.545.
20. Bellosi A., De Portu G., Babini G.N. et al.-Mater.Chem.Phys., 1988, 20, p.261.
21. Gadalla A.M., Hegg T.-Thermochimica Acta, 1989, 145, p.149.
22. Reilly J.J. et al.-Phys.Rev., 1987, B36, p.5694.
23. Fujii H. et al.-Jap.JAppl.Phys., 1988, 27, p.1525.
24. Tran Qui Det et al.-XII Europ. Cryst. Meet., Moscow, 1989, v.1, p.142.
25. Balagurov A.M. et al.-JINR, E14-90-246, Dubna, 1990.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 июня 1990 года.

Балагуров А.М., Миронова Г.М.
Нейтроннографические исследования
в реальном масштабе времени

P14-90-372

Рассмотрены возможности проведения нейтронных дифракционных экспериментов в режиме реального времени на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ, Дубна. Приведены результаты исследования: реакции гидратации $C_3A + D_2O$, реакции синтеза ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_x$, изотопного обмена $H_2O - D_2O$ в липидном мультислое, взаимодействия водорода с 1-2-3-керамикой при нагревании. Характерные времена исследованных процессов составляли от одной до нескольких минут.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1990

Перевод авторов

Balagurov A.M., Mironova G.M.
Real Time Neutron Diffraction Studies

P14-90-372

The conditions for the real time neutron diffraction experiments on the pulsed reactor IBR-2 in JINR, Dubna are considered. The results of some studies are given: hydration reaction between C_3A and D_2O , reaction of synthesis of $YBa_2Cu_3O_x$ ceramic, isotope exchange $H_2O - D_2O$ in lipid multilayer, interaction of hydrogen and 1-2-3 ceramic. The characteristic time of processes to be investigated varied from 1 up to several minutes.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1990