

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



11/2-76

РЗ - 9796

Б-20

3965/2-76

А.М.Балагуров, Е.Борка, М.Длоуга, Г.М.Миронова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В НЕЙТРОНОГРАФИИ
ПО МЕТОДУ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

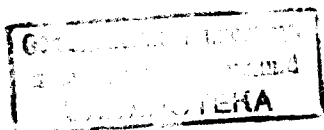
1976

РЗ - 9796

А.М.Балагуров, Е.Борка, М.Длоуга, Г.М.Миронова

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В НЕЙТРОНОГРАФИИ
ПО МЕТОДУ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА**

Направлено в журнал "Кристаллография"



S u m m a r y

The time-of-flight technique has been used to measure the intensities of the diffraction peaks from the single crystal of perdeuteronaphthalene $C_{10}D_8$. The measurements of the neutron scattering by polycrystalline specimens **V** and **Mo** were performed for determination of the incident neutron spectrum. The measured intensities from $C_{10}D_8$ corrected for the effective flux, absorption, and extinction have been compared with the calculated ones, to find which the data of G.S.Pawley and E.A.Yeats (Act. Cryst., B25, 2009, 1969) have been used.

The final **R(F)** value was about 6%. We have come to the conclusion that the time-of-flight technique can provide rather precise value of the structure factors for the solution of various problems concerning a structure analysis.

1. Введение

Метод времени пролета /МВП/ для изучения дифракции нейтронов начал использоваться достаточно давно ^{/1,2/}, однако до сих пор экспериментов по МВП, особенно с монокристаллами, проведено совсем мало. Из экспериментов, поставленных с целью выяснения способности МВП давать корректные значения структурных факторов, нам известно только исследование структуры монокристалла Mn_5Ge_3 ^{/3/}, в котором, однако, делаются только качественные выводы о согласии измеренных и рассчитанных структурных факторов. Вероятно, это объясняется тем, что в МВП переход от измеренных интенсивностей к структурным факторам требует введения нескольких существенных поправок, зависящих от длины волны нейтрона. В первую очередь это относится к учету спектра нейтронов, эффективности детектора, экстинкции и поглощения нейтронов в образце.

Возможность корректного введения всех этих поправок для метода "белого пучка" показана в работах ^{/4,5/}, в которых для структур $\alpha-(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ и K_2NaCrF_6 были получены R_w -факторы, равные соответственно 0,102 и 0,100. Нейтронографическое исследование первой из этих структур обычным методом ^{/6/} привело к R_w -фактору 0,092, что лишь немного лучше результата ^{/4/}.

МВП явно предпочтительнее метода "белого пучка", поскольку трудности, связанные с разделением интенсивностей от разных порядков отражения, в МВП практически не возникают. Это обстоятельство, по-видимому, окажется решающим при исследовании кристаллов с большой элементарной ячейкой. Вместе с тем можно пока-

зять, что МВП должен иметь большое преимущество и по сравнению с обычным методом, связанное со скоростью накопления экспериментальной информации^{/7/}.

В настоящей работе приведены результаты нейтронографических экспериментов по МВП на импульсном реакторе ИБР-30 ЛНФ, основной целью которых было выяснение точности определения структурных факторов, а также отработка методики их получения из дифракционных спектров. Для определения эффективного спектра нейтронов и для оценки систематических погрешностей в его описании были проведены дополнительные измерения рассеяния нейтронов на поликристаллических V и Mo. В дальнейшем эти данные применялись к анализу дифракции от монокристалла дейтеронафтalina $C_{10}D_8$. Сравнение наших экспериментальных данных производилось с величинами, рассчитанными по данным о структуре $C_{10}D_8$, приведенным в работе^{/8/}.

2. Эксперимент

Эксперимент проводился по схеме, стандартной для дифракционных исследований по МВП^{/2,3/}, на одном из пучков импульсного реактора ИБР-30 /рис. 1/. Все

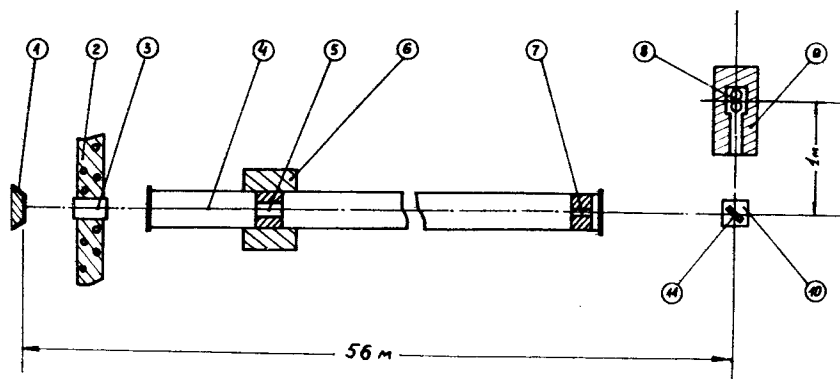


Рис. 1. Горизонтальный разрез измерительной установки. 1 - замедлитель нейтронов, 2 - защита, 3 - шибер, 4 - вакуумный нейтронный канал, 5 - коллиматор, 6 - защита, 7 - коллиматор, 8 - детектор, 9 - защита, 10 - гониометр, 11 - образец.

измерения были проведены с детектором, состоящим из двух вертикально поставленных борных счетчиков с окном $3 \times 5 \text{ см}^2$. Средняя мощность реактора во время эксперимента составляла 15 кВт . Нейтронные спектры по времени пролета регистрировались многоканальным анализатором АИ-4096 и записывались через ЭВМ БЭСМ-4 на магнитную ленту для хранения и последующей обработки.

Для наблюдения формы спектра падающих на образец нейтронов использовалось рассеяние на поликристаллической ванадиевой пластинке толщиной $\sim 1 \text{ см}$, поставленной в положение симметричного отражения. Угол рассеяния составлял 90° . Фон быстрых нейтронов измерялся в той же геометрии, но образец закрывался кадмием.

Кроме того, для определения формы спектра были сделаны дифракционные измерения на поликристаллическом образце Mo. Порошок Mo естественного изотопного состава насыпался в цилиндрический алюминиевый контейнер $\phi 20 \text{ мм}$ и толщиной стенок $0,2 \text{ мм}$. Измерения проводились при углах рассеяния 90° и 146° . Спектр, зарегистрированный при угле рассеяния 146° , представлен на рис. 2. Хорошее временное разрешение, обусловленное большим пролетным расстоянием и хорошей коллимацией, позволило наблюдать довольно много дифракционных максимумов, пригодных для обработки /13 при $2\theta = 90^\circ$ и 25 при $2\theta = 146^\circ$ /. Для контроля были проведены измерения с цилиндрическим образцом Mo $\phi 15 \text{ мм}$ при угле рассеяния 90° .

Дифракция от монокристаллов дейтеронафтalina $C_{10}D_8$ исследовалась на двух сферических образцах с диаметрами 15 и 12 мм, заключенных в шарообразные тонкостенные стеклянные контейнеры для уменьшения возгонки. Все измерения были проведены при $2\theta = 90^\circ$. Один из дифракционных спектров представлен на рис. 3. В рабочей области спектра при длинах волн от $0,9 \text{ \AA}$ до $5,0 \text{ \AA}$ было зарегистрировано 98 дифракционных максимумов за 18 съемок /в среднем 5,5 максимума на одну плоскость/. Отражения от некоторых плоскостей измерялись дважды для контроля стабильности условий экспери-

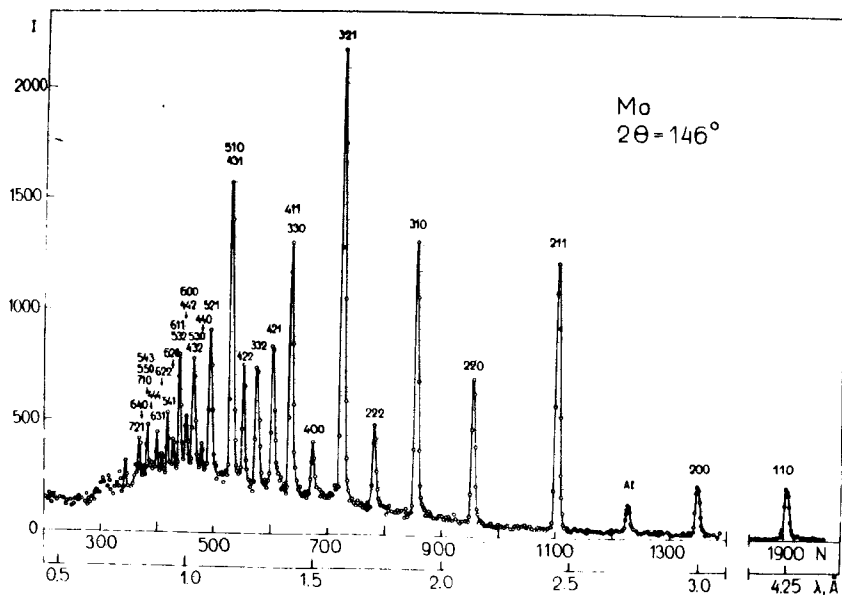


Рис. 2. Нейтронограмма от поликристалла Mo.

мента, и, кроме того, были проведены измерения с узкой щелью перед детектором, что имитировало регистрацию только пиковой интенсивности. Незэквивалентных максимумов было измерено 45 от 12 плоскостей, т.е. в среднем около 3,7 максимумов на плоскость. Для проверки качества кристаллов и оценки их мозаичности была измерена рокинг-кривая в плоскости рассеяния при вращающемся образце и неподвижном детекторе с узкой апертурой.

3. Обработка данных и результаты

Основная обработка информации осуществлялась на ЭВМ БЭСМ-6 и CDC-6400 Вычислительного центра ОИЯИ. Интегральные интенсивности дифракционных максимумов получались на основе временных спектров по методу, изложенному в ^{19/}, позволяющему находить ин-

тенсивности перекрывающихся максимумов. Переход от интенсивностей к структурным факторам и сравнение последних с расчетом проводились по специально написанным программам с привлечением программы минимизации функционалов FUMLI ^{10/} из библиотеки стандартных программ Вычислительного центра.

Рассеяние на ванадии

Спектр рассеянных на V нейтронов после вычитания фона и исправлений на поглощение в образце обрабатывался по МНК с использованием функции

$$\Phi(\lambda) = \Phi_0 e^{-C_1/\lambda^2} \frac{e^{-C_3\lambda}}{\lambda^{C_2}} (1 - e^{-C_4\lambda}) e^{-C_5\sigma_{\text{КОГ}}(\lambda)}, \quad /1/$$

где $\Phi_0, C_1 \div C_5$ - параметры, $\frac{1}{\lambda^{C_2}} e^{-C_1/\lambda^2}$ - моделирует максвелловскую форму спектра, $e^{-C_3\lambda}$ - ослабление нейтронного пучка из-за поглощения в воздухе и алюминии, $\sigma_{\text{КОГ}}(\lambda)$ - интегральное когерентное сечение алюминия, $(1 - e^{-C_4\lambda})$ - эффективность детектора. Минимизировался функционал

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{I_i - Y_i}{\sigma_i} \right)^2, \quad /2/$$

где I_i - экспериментальная интенсивность, Y_i - рассчитанное значение, σ_i - среднее квадратичное отклонение экспериментальной величины, сумма берется по всем точкам.

Аналогичная форма спектра, но без учета $\sigma_{\text{КОГ}}(\lambda)$, использовалась в ^{14/} для моделирования спектра в "методе белого пучка".

Обработка 120 точек в интервале длин волн $0,95 \div 3,40 \text{ \AA}$ выявила сильную корреляцию между некоторыми параметрами, что говорит об избыточной параметризации функции /1/. Дальнейшая обработка проводилась при фиксированном C_4 и изменяющемся с шагом $0,25 C_2$.

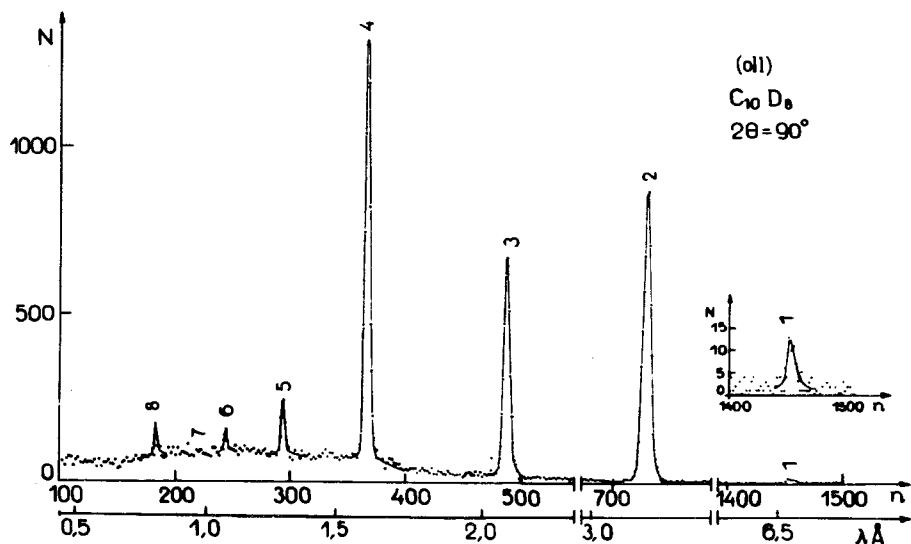


Рис. 3. Нейтронограмма от монокристалла $C_{10}D_8$.

На рис. 4 показаны экспериментальные точки и кривая, соответствующая /1/ с параметрами $C_1 = 1,59 \text{ \AA}$; $C_2 = 4,5$; $C_3 = 0,56 \text{ \AA}^{-1}$; $C_4 = 0,16 \text{ \AA}^{-1}$; $C_5 = 3,2 \text{ см}$. Учет когерентного рассеяния в Al существенно сказывается на качестве подгонки. В табл. 1 даны величины, характеризующие соответствие экспериментальных точек функции /1/, и значения параметров с учетом и без учета когерентного рассеяния на Al.

Обозначения в табл. 1 имеют следующий смысл: $\chi_n^2 = \chi^2 / (n-m)$, n - число экспериментальных точек, m - число нефиксированных параметров, $R_w = [\chi^2 / \sum_i (I_i / \sigma_i)^2]^{1/2}$ средняя эмпирическая относительная погрешность для одной точки /весовой фактор расходимости/. В R_w наряду со статистическими флуктуациями вносит вклад и возможное несоответствие функции /1/ экспериментальному спектру. Оценить это несоответствие можно, если учесть, что средняя статистическая относительная погрешность для одной экспериментальной точки $\sigma = [n / \sum_i (I_i / \delta_i)^2]^{1/2}$ в этом эксперименте составила 0,011. Следовательно, нестатистический разброс точек

Таблица 1
Результаты рассеяния на V

C_5 (см)	χ_n^2	R_w	C_1	C_2	C_3
0,0	2,9	0,019	1,62	5,0	0,36
3,2	1,7	0,015	1,59	4,5	0,56

Таблица 2
Результаты рассеяния на Mo

ϕ , мм	n	χ_n^2	$R_w(I)$	$R(F)^*$	C_1	C_2	C_3	C_4
20	38	4,2	0,040	0,033	1,70(2)	2,5	0,54(2)	0,24(2)
15	15	3,2	0,043	0,033				

$$*R(F) = \frac{\sum_i |F_{\theta_i} - F_p|}{\sum_i F_{\theta_i}}$$

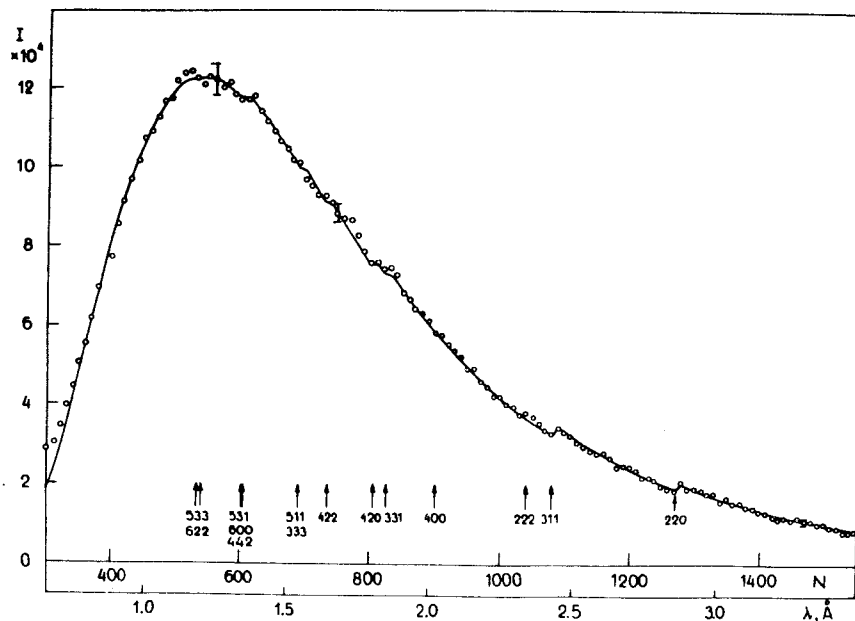


Рис. 4. Спектр нейтронов, рассеянных на V. Кружки - экспериментальные точки, сплошная линия - расчет по $1/\lambda$. Стрелками указаны положения брэгговских скачков в сечении рассеяния Al. Вертикальные черточки показывают 3%-ное отклонение от расчетной кривой.

не превышает в среднем 1%. Максимальные отклонения в отдельных точках не превышали трех ошибок. Вместе с тем этот эксперимент не позволяет сделать окончательного заключения о спектре из-за невозможности точного учета фона, влияния многократного рассеяния, а также из-за малой интенсивности длинноволновой части спектра. Более надежные значения параметров функции $1/\lambda$ находились путем дифракционных измерений с Mo, а основным результатом эксперимента с V является то, что функция $1/\lambda$ достаточно хорошо описывает наблюдаемый спектр.

Дифракция на Mo

Интегральные интенсивности дифракционных максимумов от поликристалла описывались формулой

Таблица 3

	$\sigma(I_p)$	I_p	$\sigma(I_p)$	I_p	L	K	H
1	97	6943	97	13095	1	2	3
2	82	3766	82	1540	0	0	4
3	133	13410	133	7374	1	1	4
4	96	5524	96	4200	0	2	4
5	114	8627	114	3642	2	3	3
6	86	2189	86	3165	2	2	4
7	131	9946	131	8085	0	1	5
8	71	933	71	3822	1	2	5
9	106	4159	106	789	0	4	4
10	86	2059	86	2836	0	3	5
11	71	1525	71	1314	0	0	6
12	63	1126	63	2646	1	1	6
13	80	2482	80	701	0	2	6
14	66	2516	66	1254	1	4	5
15	69	2266	69	481	2	2	6
16	106	9675	106	833	1	3	6
17	84	4592	84	1002	3	4	5
18	117	8666	117	218	0	4	6
19	75	2564	75	785	1	2	7

$$I_{hkl} = \Phi(\lambda)\lambda^4 \cdot (jF^2)_{hkl} \cdot A(\lambda), \quad /3/$$

где j - фактор повторяемости, F - структурный фактор с учетом теплового движения, $A(\lambda)$ - фактор поглощения, который рассчитывался обычным образом:

$$A(\lambda) = \frac{1}{V} \int e^{-\mu(\lambda)t} dV, \quad /4/$$

где V - объем образца, t - путь нейтрона в образце, $\mu(\lambda)$ - зависящий от длины волны линейный коэффициент поглощения, основной вклад в который дают сечения поглощения, некогерентного и когерентного рассеяний.

Обработка по МНК осуществлялась аналогично обработке спектра от V , т.е. минимизировался функционал /2/. Нормировочный параметр Φ_0 вводился независимо для каждого угла рассеяния. Результаты обработки данных от образца $\phi 20$ мм приведены в табл. 2.

Для всех экспериментальных точек фактор поглощения находился в пределах от 0,68 до 0,85. Набор параметров, полученный для образца $\phi 20$ мм, использовался для обработки данных от образца $\phi 15$ мм. Результат также приведен в табл. 2.

В табл. 3 представлены данные для образца $\phi 20$ мм для всех измеренных максимумов: экспериментальные и расчетные интенсивности и средние квадратичные отклонения экспериментальных интенсивностей. Первые 13 точек относятся к углу рассеяния 90° .

Оценим нестатистический вклад в разброс экспериментальных точек. Расчетная величина структурного фактора M_0 , деленного на амплитуду рассеяния и тепловой множитель, равна числу атомов в ячейке $F_p = 2$. Среднее экспериментальное значение $\bar{F}_9 = \sum_i \omega_i F_{i9}^p / \sum_i \omega_i^* = 2,002 \pm 0,03$ /суммирование по 38 точкам, ошибка

$$* \omega_i = 1/\sigma_i^2.$$

статистическая/. Видно, что в среднюю величину возможные нестатистические отклонения вклада практически не дают. Их вклад в отдельных точках можно оценить, принимая во внимание, что средние величины относительных статистической и эмпирической ошибок точек составляют 0,01 и 0,02 соответственно. Следовательно, нестатистический вклад в отклонения экспериментальных точек от расчетных значений в среднем не превышает 1%.

Дифракция на $C_{10}D_8$

При обработке результатов экспериментов с монокристаллами дейтеронафталина интенсивности дифракционных максимумов описывались формулой

$$I_{hkl} = \Phi(\lambda)\lambda \cdot F_{hkl}^2 A(\lambda) \cdot Y(\lambda), \quad /5/$$

$Y(\lambda)$ - поправка на экстинкцию. Обработка рокинг-кривых дала для мозаичности обоих кристаллов величину около $30'$. Столь большая мозаичность позволила отнести кристаллы к типу 1 и для расчета $Y(\lambda)$ использовать приближение Захаряна

$$Y(\lambda) = (1 + 2g \frac{\lambda^3 F^2}{V_c^2 \sin 2\theta} \bar{T})^{-1/2}, \quad /6/$$

где g - свободный параметр, \bar{T} - средний путь нейтрона в образце, V_c - объем элементарной ячейки. Сечения поглощения атомов углерода и дейтерия настолько малы, что фактор поглощения практически не зависит от λ и, следовательно, $\bar{T} = \text{const}$. Структурные факторы рассчитывались по параметрам структуры для симметрии 1 из работы /8/, в которой по 331 максимуму без введения поправок на поглощение, экстинкцию и тепловое диффузное рассеяние был получен фактор расходимости для структурных факторов $R(F) = 0,051$. В ходе обработки экспериментальных данных по МНК для плоскостей с

Таблица 4

Ход обработки данных от $C_{10}D_8$

	ϕ 12 мм				ϕ 15 мм					
	R(I)	R(F)	g	C ₃	C ₄	R(I)	R(F)	g	C ₃	C ₄
1	0,113	0,089	64	0,54	0,24	0,100	0,075	64	0,54	0,24
2	0,101	0,081	88	0,54	0,24	0,063	0,065	84	0,54	0,24
3	0,070	0,060	74	0,64	0,26	0,066	0,052	74	0,63	0,34

большим количеством одновременно наблюдаемых порядков отражения вводились независимые нормировочные параметры. Минимизировался функционал /2/, причем ошибки экспериментальных точек задавались по формуле $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \delta^2 \cdot I^2$, где σ_1 - статистическая ошибка, $\delta = 0,02$ - относительная ошибка, связанная с нестабильностью условий эксперимента. На первых итерациях свободными являлись только нормировочные параметры. Для вычисления спектра использовались параметры, определенные из эксперимента с Mo /табл. 2/. В конце обработки уточнялись величина g и параметры C_3 и C_4 , значения которых могли измениться за время между экспериментами. В табл. 4 приведены данные, описывающие ход обработки. Цифры в первой колонке означают: 1 - уточнение только нормировочных параметров, 2 - добавлено уточнение g, 3 - добавлено уточнение C_3 и C_4 ; R(I) и R(F) - обычные R-факторы для интенсивностей и структурных факторов. Для g, C_3 и C_4 приводятся их конечные значения на каждом шаге. Ошибки параметров g, C_3 и C_4 составляют около 10; 0,05 и 0,05 соответственно. В табл. 5 приведены данные для всех измеренных максимумов от образца ϕ 15 мм.

Заключение

Полученные результаты показывают, что уже на данном этапе развития методики эксперимента метод времени пролета может давать значения экспериментальных факторов со средней точностью лучше 10%, что достаточно для очень широкого круга задач структурного анализа^{/11/}. Окончательным подтверждением этого вывода должно явиться независимое определение какой-либо структуры, например, $C_{10}D_8$, которое мы планируем провести.

Авторы выражают искреннюю благодарность И.М.Франку, по предложению и при поддержке которого начались эти исследования, Ю.М.Останевичу за внимание и полезные обсуждения, Е.Ф.Шеке, предоставившей нам монокристаллы дейтеронафталина, З.Георгиу за помощь в проведении эксперимента с поликристаллами.

Таблица 5

H	K	L	I_p	I_p	$\sigma(I_p)$	γ	χ
0	1	3	12944	11620	287	0,858	-4,6
0	2	6	18390	19524	406	0,968	2,8
2	-6	2	3166	3316	198	0,995	0,8
0	0	2	313	178	29	0,868	-4,7
0	0	3	5403	5105	149	0,577	-2,2
0	0	4	9237	9393	211	0,736	0,7
0	0	5	893	831	45	0,986	-1,3
0	0	7	672	426	59	0,996	-4,2
0	0	3	1085	1035	41	0,577	-1,2
0	0	4	1901	1904	59	0,736	0,1
0	0	5	197	169	16	0,986	-1,7
0	0	7	129	87	14	0,996	-3,0
0	0	2	574	295	91	0,868	-3,1
0	0	4	15484	15599	337	0,736	0,3
0	0	5	1448	1381	63	0,986	-1,1
0	0	7	915	711	51	0,996	-1,0
0	0	-3	44958	45156	926	0,577	0,2
0	0	-4	76134	83096	1549	0,736	4,5
0	0	-5	9125	7354	219	0,986	-8,1
0	0	-7	5264	3787	184	0,996	-8,0
0	0	-9	90	580	83	0,999	-3,9
0	0	-10	691	366	101	1,000	-3,2
0	2	2	12187	12181	270	0,717	-0,0
0	3	3	7964	8059	195	0,951	0,5
0	4	4	10941	10282	252	0,968	-2,0
0	5	5	1326	1315	91	0,997	-0,1
0	1	4	5736	5389	172	0,922	-2,0
0	3	1	7102	7154	175	0,903	0,3
0	6	2	10297	10354	245	0,956	0,2
0	1	-4	8938	8872	204	0,907	-0,3
0	1	-3	5132	4294	142	0,877	-5,9
0	2	-6	6140	6808	172	0,975	3,9
0	2	-2	2383	2598	83	0,731	2,6
0	3	-3	1633	1532	67	0,959	-1,5
0	4	-4	2450	2059	98	0,972	-4,1
-2	-2	3	3150	3321	87	0,967	2,0
-4	-4	5	1152	760	54	0,995	-7,2

Литература

1. B. Buras et al. *Phys. Stat. Sol.*, 11, 567 /1965/.
2. В.В. Хумц и др. *ФТТ*, 6, 1370 /1964/.
3. D.H. Day, R.N. Sinclair. *Acta Cryst.*, B26, 2079 /1970/.
4. C.R. Hubbard et al. *Acta Cryst.*, A28, 236 /1972/.
5. S.A. Willis, M.J. Cooper. *Acta Cryst.*, A29, 90 /1973/.
6. T.M. Sabine, G.W. Cox. *Acta Cryst.*, B25, 2437 /1969/.
7. B. Bally et al. *IFA, FN-48, Bucharest, 1975*;
А.М. Балагуров и др. *ОИЯИ, Б1-3-9011, Дубна, 1975*.
8. G.S. Pawley, E.A. Yeats. *Acta Cryst.*, B25, 2009 /1969/.
9. V.B. Zlokazov. *JINR, E10-9059, Dubna, 1975*.
10. С.Н. Соколов, И.Н. Силин. *ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961*.
11. Г. Мильбурн. *Рентгеновская кристаллография*.
М., Мир, 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 мая 1976 года.