

УДК 535.324, 539.2

Нагорна Т.В.¹, асп.,
Свечнікова О.С.¹, к.ф.-м.н.,
Худоба Д.², к.ф.-м.н.

Дослідження непружного розсіювання нейтронів за допомогою спектрометра НЕРА

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська, 64/13,
e-mail: svechnikova@univ.kiev.ua
² Університет імені Адама Міцкевича,
Познань, Польща
e-mail: dmn@amu.edu.pl

T. Nagorna¹, PhD. stud.,
O. Svechnikova¹ PhD.,
D. Chudoba², PhD.

Inelastic neutron scattering studying by NERA spectrometer

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska str., 64/13,
e-mail: svechnikova@univ.kiev.ua

² Adam Mickiewicz University,
Poznan, Poland e-mail: dmn@amu.edu.pl

Робота присвячена огляду методу непружного розсіювання нейтронів для дослідження динаміки молекул. Завдяки можливостям, реалізованим на установці НЕРА, розташованій на 7 каналі реактора ІБР-2 Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна), одночасно можна вимірювати спектри пружного та непружного розсіювання нейтронів, дифракційні спектри. Висока практичність установки зумовлена також функцією підтримки температурного режиму у діапазоні від температури рідкого гелію 4 К до 400 К. Зазначені параметри дають змогу проводити експерименти для отримання інформації щодо внутрішньої динаміки та структури молекул, зокрема, дослідження речовин, в яких фазові переходи супроводжуються змінами структури, динаміки решітки або характеру стохастичного руху молекул або молекулярних груп. У роботі на прикладі отриманого з експерименту спектру непружного розсіювання нейтронів викладена процедура обробки експериментальних даних для інтерпретації результатів. Наводиться короткий аналіз переваг та недоліків установки НЕРА.

Ключові слова: непружне розсіювання нейтронів, метод часу прольоту, метод нейтронної порошкової дифракції, молекулярні кристали.

The work is devoted to review of inelastic neutron scattering method to study the dynamics of molecules. To obtain information about elastic and inelastic parts of spectra, neutron diffraction simultaneously is possible due to opportunities realized on NERA spectrometer located on the 7th channel of reactor IBR-2 of Joint institute for nuclear research (Dubna). The high practicality of the spectrometer is also due to possibility of changing the temperature in the range from the temperature of liquid helium 4 K to 400 K. These parameters make it possible to do experiments for obtain information about internal dynamics and structure of molecules, particularly, investigation of substances in which phase transitions are accompanied by changes in the structure, lattice dynamics or in the character of stochastic motion of the molecules or molecular groups. The processing of experimental data for inelastic neutron scattering is demonstrated on example of calculating of experimental spectrum. A brief analysis of the advantages and deficiencies of NERA spectrometer is provided in the article.

Key Words: inelastic neutron scattering, time-of-flight method, neutron powder diffraction method, molecular crystal.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л. А.

Вступ

Спектрометр оберненої геометрії НЕРА розташований на 7 горизонтальному каналі реактора ІБР-2 у Лабораторії нейтронної фізики

ім. І.М. Франка Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна). Установка є ефективним приладом для вивчення динаміки молекул, а також дифракції досліджуваних речовин [1-3].

Метод непружного розсіяння нейтронів є найбільш чутливим до коливань молекулярних комплексів, що у своєму складі мають атоми водню. Таким чином, спектрометр НЕРА є унікальним інструментом для дослідження насичених протонами біологічних речовин.

У методі оберненої геометрії на зразок падає «білий» спектр нейтронів від імпульсного джерела. Це дозволяє ефективно використовувати повний спектр нейтронів, отриманих із джерела. Після розсіяння реєструються монохроматичні нейтрони. Енергія нейтронів, які потрапили на зразок, аналізується за часом прольоту від джерела до зразка.

Спектрометр НЕРА

Спектрометр оберненої геометрії НЕРА розташований на відстані 109,05 м від сповільнювача реактору ІБР-2 (рис. 1) [4]. У залежності від використаного модератора (вода або холодний сповільнювач) імпульс швидких нейтронів сповільнюється до величини імпульсу термічних або холодних нейтронів [5].

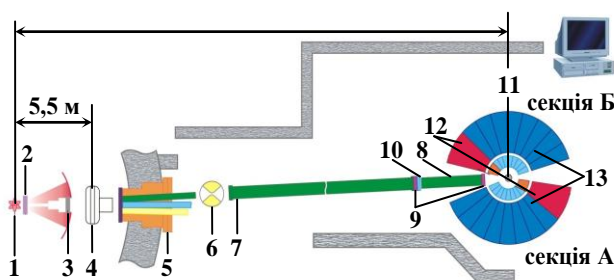


Рис. 1. Блок-схема розташування НЕРА та сповільнювача реактору ІБР-2 [4]: 1 – активна зона ІБР-2, 2 – тепловий та холодний сповільнювач, 3 – шибер пучка, 4 – чопер швидких нейтронів, 5 – вакуумний спліттер трьох нейтронних каналів, 6 – λ -чопер, 7 – вакуумний дзеркальний Ni-нейтронвід, 8 – вакуумна секція доводки пучка до зразка, 9, 10 – монітор та діафрагми падаючого пучка, 11 – зразок, 12 – секції нейтронної дифракції, 13 – секції непружного (INS) та квазіпружного розсіяння нейтронів (QNS).

Далі пучок нейтронів проходить через вікно шиберу пучка (3) та чопер швидких нейтронів (4). Після чого у спліттері довжиною 16,5 м (5) 7-го каналу починаються дзеркальні нейтроніводи трьох установок: НЕРА (7), СКАТ та ЕПСІЛОН. У зв'язку з тим, що на

установках СКАТ та ЕПСІЛОН планувалось проведення експериментів із холодними нейтронами до $\lambda = 14 \text{ \AA}$ була необхідна інсталяція нового λ -чопера. Діаметр чопера швидких нейтронів складає 134 cm^2 із товщиною поглинаючого шару TiH_2 6,2 см та радіусом 48 см. Переривач розташований на відстані 26,95 см від сповільнювача та обертається із частотою 2,5 Гц.

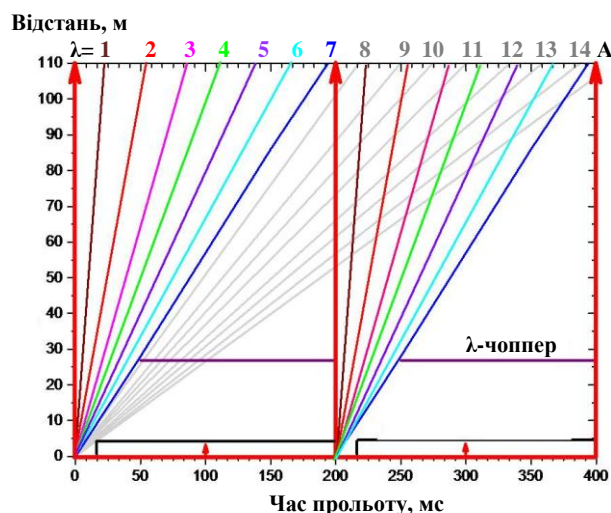


Рис. 2. Діаграма часу-прольоту λ -чопера [4].

Із діаграми часу-прольоту, представленій на рис. 2, видно, що для установки НЕРА λ -чопер дозволяє використовувати нейтрони з довжиною хвилі до 7 \AA .

Загальна довжина дзеркального вакуумного нейтроніводу (7) складає 80 м. Його переріз дорівнює $(5 \times 16) \text{ cm}^2$. Нейтронвід закінчується монітором та діафрагмами колімації пучка (9, 10). Останні 2 м до зразка пучок проходить по вакуумованому нейтроніводу (8).

Спектрометр НЕРА складається з двох симетричних частин (А і Б на рис. 3 а), що містять секції для вимірювання нейтронної дифракції, непружного і квазіпружного розсіяння нейтронів.

При проведенні експерименту з дифракції розсіяння на зразку (1) нейтрони проходять через коліматори (3) і детектуються двома видами детекторів: циліндричними гелієвими лічильниками (7) без додаткової колімації з високою яскравістю і прямокутними гелієвими лічильниками (8) з високим рівнем колімації, які записують спектр із низьким рівнем фону. Отримані дані реєструються для кутів $30^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ та $110^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$.

Деталі камер непружного і квазіпружного розсіяння більш докладно проілюстровані на

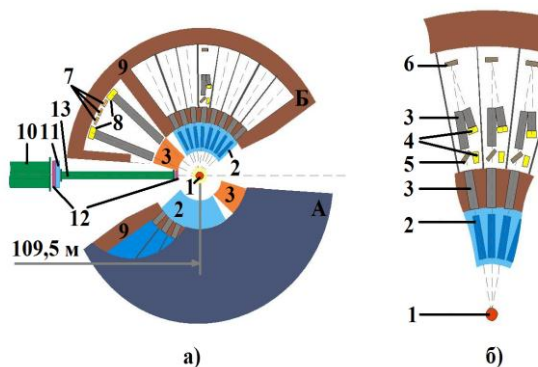


Рис. 3. Основні складові спектрометра НЕРА [4]: 1 - зразок, 2 - берилієві фільтри, 3 - коліматори, 4 - детектори He-3 (INS і QNS), 5 – PG-аналізатори (INS), 6 - монокристалічні аналізатори (QNS), 7 - детектори високоінтенсивної нейтронної дифракції, 8 - дифракційні детектори з високою роздільною здатністю, 9 - захист спектрометра, 10 - нікелевий дзеркальний нейтронвід у вакуумній трубі, 11, 12 - діафрагми та монітор падаючого пучка, 13 - вакуумний нейтронвід.

рис. 3 б. Розсіяні зразком (1) нейтрони проходять через берилієві фільтри (2), що охолоджуються рідким азотом. Після цього енергія нейтронів не перевищує 5,25 MeV. Спектри непружного та квазіпружного розсіяння реєструються для кутів від 20° до 160° із кроком 10° .

Аналіз енергії розсіяних нейтронів може здійснюватися такими трьома способами.

- Детектор (4) розташовується безпосередньо за берилієвим фільтром (2). Такий спосіб дозволяє вимірювати спектр непружного розсіяння з високою інтенсивністю, проте з низькою роздільною здатністю.

- Використовуючи берилієві фільтри і піролітичний кристал-аналізатор (PG-аналізатор), що розсіює нейтрони під кутом $2\Theta = 90^\circ$ до детектора. Такий тип можна застосовувати для вимірювань спектру непружного розсіяння із середнім значенням інтенсивності та роздільної здатності спектрометра.

- Аналіз за допомогою берилієвих фільтрів та кристала-аналізатора (Cu, Al, Zn або PG) із кутом розсіяння $2\Theta = 174^\circ$. У такому випадку інтенсивність обмежена, але через розсіяння назад роздільна здатність спектрометра значно

зростає. Цей тип підходить для досліджень квазіпружного розсіяння. Також він може використовуватись разом із способом 2.

Залежно від обраної методики аналізу енергії розсіяних нейтронів отримані спектри мають різну роздільну здатність. Із збільшенням роздільної здатності інтенсивність падаючих нейтронів помітно зменшується. Функції роздільної здатності різних компонент спектрометрів оберненої геометрії більш детально представлені у роботі [6].

Інтенсивність розсіяних нейтронів $I(t, \theta, T)$ визначається як згортка поперечного перерізу розсіяння $\sigma(E_i, E_f, \theta, T)$ та потоку падаючих нейтронів $\Phi(E_i)$ із функцією роздільної здатності спектрометра $R(E_i, E_f, t_0, t)$:

$$I(t, \theta, T) \Delta t = \Delta t \iiint \sigma(E_i, E_f, \theta, T) \Phi(E_i) \times R(E_i, E_f, t_0, t) dE_i dE_f dt_0 \quad (1)$$

де Δt – інтервал часу, який відповідає ширині каналу аналізатора, E_i і E_f – енергії падаючих та розсіяних нейтронів, відповідно.

Функцію роздільної здатності спектрометра НЕРА можна записати у вигляді:

$$R(E_i, E_f, t_0, t) = \rho(E_i, t_0) n(E_f) \delta(t - t_0 - t_1 - t_2), \quad (2)$$

де $\rho(E_i, t_0)$ – розподіл за часом падаючих нейтронів із енергією E_i , що вилетіли із джерела у момент часу t_0 , $n(E_f)$ – розподіл по енергії розсіяних нейтронів, $\delta(t - t_0 - t_1 - t_2)$ задає умову реєстрації у момент часу t нейтронів, які вилетіли із джерела, у момент часу t_0 та після розсіяння на зразку мали енергію E_f . Час $t_1 = \alpha L_1 / \sqrt{E_i}$ – час прольоту нейтронів із енергією E_i відстані L_1 (109,05 м) та $t_2 = \alpha L_2 / \sqrt{E_f}$ – час прольоту нейтронів із енергією E_f відстані від зразка до детектора L_2 (1,015 м), α – коефіцієнт відповідності швидкості та енергії нейтрона.

Відносна роздільна здатність спектрометра НЕРА для непружного розсіяння, яка була виміряна із використанням PG-аналізатора для кутів розсіяння $2\Theta = 90^\circ, 120^\circ, 174^\circ$, представлена на рис. 4.

$\Delta \omega / \omega, \%$

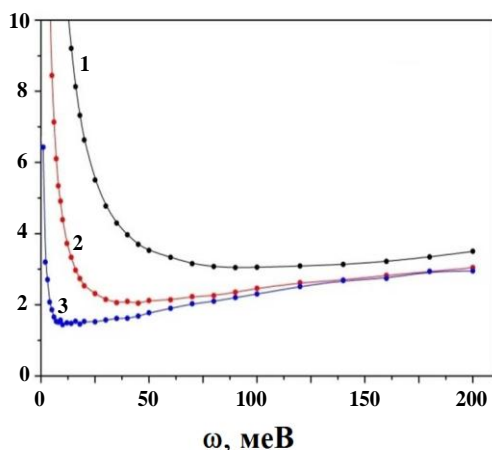


Рис. 4. Залежність відносної роздільної здатності спектрометра НЕРА від передачі енергії нейтронів для кутів 90° (1), 120° (2), 174° (3).

Роздільна здатність спектрометра у діапазоні передачі енергії від 5 меВ до 100 меВ розраховується від 2 до 3 %. Зі збільшенням передачі енергії роздільна здатність спектрометра зменшується.

Метод часу прольоту

В основі роботи спектрометра НЕРА лежить метод часу прольоту, суть якого полягає у визначенні довжини хвилі нейтрона шляхом співставлення відстані від джерела до детектора (109,5 м) та часу, за який нейтрон подолав цю відстань. Тоді довжина хвилі зареєстрованого нейтрона буде визначатися формулою [7]:

$$\lambda = h / mv = (h / mL)t, \quad (3)$$

де m – маса нейтрона, v – його швидкість, L – відстань, яку пролетів нейтрон, t – час прольоту нейтрона.

З джерела, що знаходиться на відстані L від детектора, із періодичністю t за час Δt вилітають пучки нейтронів. Нейтрони з більшою енергією потрапляють у детектор пізніше, ніж нейтрони з меншою. Таким чином, детектор реєструє інтенсивність падаючих нейтронів та їхній час прольоту. Отриманий спектр розсіяних нейтронів нормується на падаючий потік нейтронів, після чого проводиться корекція на фон.

Аналіз експериментальних даних

Обернена геометрія спектрометра НЕРА дає унікальну можливість одночасної реєстрації часово - прольотних спектрів непружного розсіяння нейтронів і спектрів дифракції нейтронів від досліджуваного зразка. Після вимірювання спектрів непружного розсіяння нейтронів за допомогою програми *NuVIS* здійснюється підсумовування спектрів непружного розсіяння з детекторів, які знаходяться під різними кутами. Після цього віднімається фон від тримача зразка і кріостату. Слід зазначити важливість цієї процедури, оскільки коректне віднімання фону має велике значення при інтерпретації даних. Приклад отриманого на спектрометрі НЕРА спектру, представлений на рис. 5.

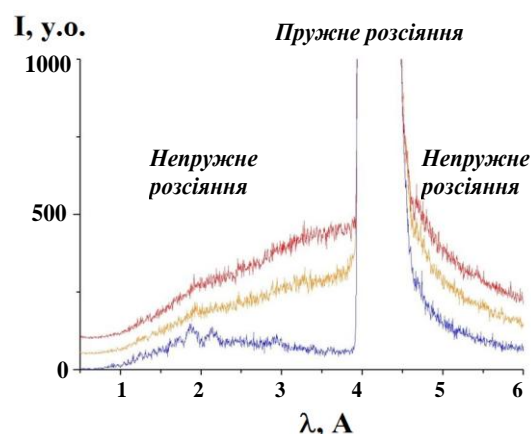


Рис. 5. Спектри непружного розсіяння нейтронів амлодипіну бесилату, отримані при різних температурах: 290 К (1), 150 К (2), 10 К (3).

У спектрі можна виділити частини, пов'язані із непружним розсіянням нейтронів (до 3,85 Å), та пружним розсіянням нейтронів (від 3,9 Å до 5 Å). Для дослідження внутрішньої динаміки молекул зразка необхідно інтерпретувати непружну частину. У наведеному прикладі вона знаходиться у межах до 3,85 Å і складається з оптичних та акустичних мод. При кімнатній температурі оптична та акустична моди відрізняються незначним чином. Однак при температурі 10 К можна бачити, що до 2,2 Å мають місце міжмолекулярні коливання (оптичні моди), а у діапазоні від 2,2 Å до 3,9 Å – міжмолекулярні коливання (акустичні моди). Можливість розрізнити дані області може свідчити про наявність впорядкування у кристалічній фазі.

Аналізуючи частину спектру, яка відповідає непружному розсіянню нейтронів, можна припустити, що при кімнатній температурі та температурі 150 К внутрішньомолекулярні (оптичні) та міжмолекулярні (акустичні) коливання не мають явного розмежування. Однак при температурі 10 К можна бачити, що міжмолекулярні коливання знаходяться у діапазоні від 2,2 Å до 3,9 Å, а внутрішньомолекулярні коливання - у межах, менших за 2,2 Å.

При подальшому представленні отриманих результатів використовується шкала переданих енергій або частот. При перетворенні тимчасової шкали в енергетичну для функції фононних станів $G(\omega)$ використовується середнє значення E_i , яке відповідає певному каналу тимчасового аналізатора. Для зручності при згортці у рівнянні (1) використовують середні величини енергетичного розподілу розсіяних нейтронів E_f , середня величина часового розподілу падаючих нейтронів t_0 та середній кут розсіяння $\varphi_0 = 90^\circ$. Після цього відновлюють узагальнені функції фононних станів $G(\omega)$ в однофононному наближенні (рис. 6).

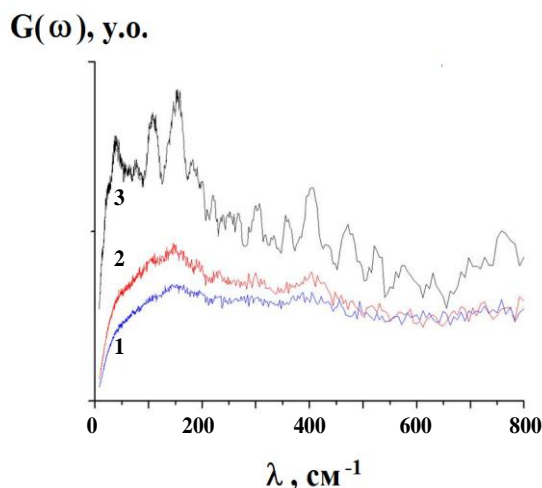


Рис. 6. Спектр густини фононних станів при температурах: 290 К (1), 150 К (2), 10 К (3).

Однофононне наближення коректне при низьких температурах, у той час як із збільшенням температури необхідно

враховувати внесок багатофононних процесів. Спектр густини фононних станів загалом представляють у шкалі хвильових чисел для зручності подальшого порівняння із іншими результатами, наприклад, ІЧ-спектроскопії або комбінованого світлорозсіяння.

Як видно з рис. 5, при температурі 10 К спектр густини станів можна умовно поділити на дві частини, які пов'язані з внутрішньомолекулярними та міжмолекулярними коливаннями. Дійсно, при передачі енергії 105 cm^{-1} і 155 cm^{-1} спостерігається два максимуми. Це свідчить про рух лише певних груп атомів, а не всієї молекули разом.

Висновки

Метод непружного розсіяння нейтронів є найбільш оптимальним способом досліджень речовин із високим вмістом водню. Спектрометр НЕРА дає можливість отримати спектри передачі низьких енергій із високою роздільною здатністю для молекулярних кристалів, що дозволяє описати динаміку коливання атомів.

Однчасне вимірювання спектрів дифракції, пружного та квазіпружного розсіяння нейтронів із можливістю варіювати роздільну здатність спектрометра дає унікальну нагоду для спостереження динаміки молекул та структури досліджених зразків, що є необхідним для досліджень органічних сполук.

Тим не менш, спектрометр НЕРА на реакторі ІБР-2 на сьогодні значно поступається існуючим світовим аналогам та спланованим спектрометрам схожого типу (TOSCA на імпульсному джерелі ISIS (Великобританія) та LAGRANGE в ILL (Франція), тому для оптимізації роботи спектрометру необхідна установка нового «балістичного» нейтроноводу. У цьому випадку нейтрони захоплюються із максимально можливої поверхні сповільнювача, перенос потоку нейтронів на великі відстані здійснюється дзеркальним нейтроноводом більшого перерізу та фокусування пучка на зразку здійснюється за допомогою конусної супердзеркальної секції.

Список використаних джерел

1. Pawlukojć A. The molecular structure and dynamics of 2-aminopyridine-3-carboxylic acid by X-ray diffraction at 100 K, inelastic neutron scattering, infrared, Raman spectroscopy and from first principles calculations / A. Pawlukojć, W. Starosta, J. Leciejewicz et.al. // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – V. 437. – P. 32-37.
2. Habrylo S. A setup for neutron studies of condensed phases under high pressure at the spectrometer of inverted geometry / S. Habrylo, S. Bragin, J. Brańkowski et.al. // *High Pressure Research*. – 1990. – V. 4. – P. 457-459.
3. Filarowski A. Inelastic neutron scattering and vibrational spectra of 2-(N-methyl- α -iminoethyl)-phenol and 2-(N-methyliminoethyl)-phenol: Experimental and theoretical approach / A. Filarowski, A. Koll, P. Lipkowski et.al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – V. 880. – P. 97-108.
4. Natkaniec I. Parameters of the NERA spectrometer for cold and thermal moderators of the IBR-2 pulsed reactor / I. Natkaniec, D. Chudoba, L. Hetmańczyk et.al. // *Journal of Physics: Conference series*. – 2014. – V.554. – P. 012002(12).
5. Ananiev V. The world's first pelletized cold neutron moderator at a neutron scattering facility / V. Ananiev, A. Belyakov, M. Bulavin et.al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2014. – V.320. – P. 70-74.
6. Bodnarchuk I. The effect of gravity on the resolution for time-of-flight specular neutron reflectivity / I. Bodnarchuk, S. Manoshin, S. Yaradaikin et.al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2011. – V.631 (1). – P. 121-124.
7. Булавін Л.А. Нейтронна діагностика рідкого стану речовини / Л.А. Булавін.- Чорнобиль: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. – 532 с.

References

1. PAWLUKOJĆ, A., STAROSTA, W., LECIEJEWICZ, J. et.al. (2007). The molecular structure and dynamics of 2-aminopyridine-3-carboxylic acid by X-ray diffraction at 100 K, inelastic neutron scattering, infrared, Raman spectroscopy and from first principles calculations *Chemical Physics Letters*. 437, p. 32-37.
2. HABRYLO, S., BRAGIN, S., BRAŃKOWSKI, J. et.al. (1990). A setup for neutron studies of condensed phases under high pressure at the spectrometer of inverted geometry *High Pressure Research*. 4, p. 457-459.
3. FILAROWSKI, A., KOLL, A., LIPKOWSKI, P. et.al. (2008). Inelastic neutron scattering and vibrational spectra of 2-(N-methyl- α -iminoethyl)-phenol and 2-(N-methyliminoethyl)-phenol: Experimental and theoretical approach *Journal of Molecular Structure*. 880, p. 97-108.
4. NATKANIEC, I., CHUDOBA, D., HETMAŃCZYK, L. et.al (2014). Parameters of the NERA spectrometer for cold and thermal moderators of the IBR-2 pulsed reactor *Journal of Physics: Conference Series*. 554, 012002 (12 p).
5. ANANIEV, V., BELYAKOV, A., BULAVIN, M. et.al. (2014). The world's first pelletized cold neutron moderator at a neutron scattering facility *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 320, p. 70-74.
6. BODNARCHUK, I., MANOSHIN, S., YARADAIKIN, S. et.al (2011). The effect of gravity on the resolution for time-of-flight specular neutron reflectivity *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 631 (1), p. 121-124.
7. BULAVIN, L. (2012) *Neutron diagnostics liquid state of matter*. Chernobyl: Institute for Security AES.

Надійшла до редколегії 27.06.17