

( - )

---

**Ядерно-физические методы решения  
задач прикладной физики  
конденсированного состояния**

« »

,

. . .



	.	4
		5
1.		7
2.		
		29
3.		53
4.		
		76
5.	-	
		87
6.		
		96
		110

## Указания по выполнению лабораторной работы.

При подготовке к лабораторной работе студент обязан внести в лабораторный журнал: название работы и ее цель, принципиальную и рабочую схемы установки, теоретическую часть, основные расчетные формулы и формулы для оценки погрешностей, используемые методы, оборудование, материалы.

При выполнении задания студент должен быть сосредоточен, внимателен и осторожен при работе с установками или отдельными их деталями. Он должен руководствоваться правилами техники безопасности и мерами предосторожности, указанными в описаниях. Выполнение задания требует от студента отчетливого представления о тех действиях, которые необходимо произвести при работе с установками, причем в том порядке, который рекомендуется в описаниях.

В процессе измерений следует систематически и аккуратно записывать результаты в лабораторный журнал. Результаты, как правило, заносятся в таблицы, форма которых приведена в описаниях работ. Все факторы, способные оказать влияние на точность измерений, должны быть записаны. В тех случаях, когда это рекомендуется, графические построения необходимо производить в процессе работы.

Выполнение работы заканчивается составлением краткого отчета (заключения), в котором следует указать:

- 1) что и каким методом исследовалось или определялось;
- 2) какой результат и с какими погрешностями (абсолютными и относительными) был получен;
- 3) краткое обсуждение полученных результатов (соответствуют ли полученные результаты теоретическим предсказаниям или табличным данным, если нет, то какова возможная причина этого несоответствия и т.п.);
- 4) анализ погрешностей (указать, каков характер погрешностей результатов, приборный или случайный, какие из непосредственно измеряемых величин вносят наибольший вклад в погрешность результата).

## Введение

Настоящий лабораторный практикум посвящен применению ядерно-физических методов для решения прикладных задач физики конденсированного состояния. Эти методы нашли широкое применение для решения разнообразных задач физики, в которых требуется знание структуры, свойств и состава вещества на микроскопическом уровне. В качестве примеров использования ядерно-физических методов рассмотрены: метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для исследования магнитодиэлектриков, метод аннигиляции позитронов для диагностики структурных дефектов в веществе, метод вращения спина мюона для определения параметров магнитной текстуры и магнитной неоднородности в ферромагнитных металлах, метод структурной нейтронографии для исследования структур кристаллических материалов, а также метод ЯГР для исследования свойств приповерхностных слоев вещества и для изучения свойств сверхпроводящих покрытий.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нашел широкое применение в исследовании разнообразных электроизоляционных материалов. Его преимущества – возможность прецизионного исследования магнитных свойств материала, а в некоторых случаях – и его элементного состава.

Метод аннигиляции позитронов основан на изменении характеристик аннигиляции в зависимости от структурных дефектов вещества и позволяет с малой погрешностью определять концентрацию дефектов и диагностировать их тип.

Метод структурной нейтронографии, основанный на изучении особенностей когерентного упругого рассеяния нейтронов, нашел весьма широкое применение в различных задачах физики конденсированного состояния, исследований в области магнетизма, фазовых превращений, распределения разнообразных примесей, свойств наноматериалов. Его главное преимущество – возможность исследовать материалы, содержащие легкие элементы, относительно массивные образцы, а также в независимости характеристик рассеяния нейтронов от величины заряда рассеивающего ядра.

Отличительная особенность и преимущества метода вращения спина мюонов- возможность получения экспрессной информации о

разнообразных свойствах массивных образцов материалов вне зависимости от их состава, качества обработки поверхности и других факторов.

Наконец, главная особенность метода ЯГР – высокая чувствительность к изменениям в ближнем порядке, что может быть использовано для широкого класса исследований в материалах. В особенности малы ограничения на использование метода ЯГР в случае применения методики с регистрацией характеристического рентгеновского излучения, поскольку в этой методике отсутствуют ограничения на толщину поглотителя и качество обработки его поверхности. В связи с этим в практикум включена работа по исследованию приповерхностных слоев материала методом ЯГР с регистрацией характеристического излучения.

Лабораторные работы по ядерно-физическим методам исследования структуры и свойств вещества требуют применения специальных методов обработки результатов измерений на компьютере. Поэтому там, где это необходимо, описания работ снабжены подробными инструкциями по порядку обработки полученных результатов.

# Лабораторная работа 1.

## Ядерный магнитный резонанс

**Цель работы:** ознакомить студентов с физическими основами метода ЯМР и основными параметрами ЯМР-спектров и практически определить некоторые важнейшие ЯМР параметры оксидных магнетиков на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

### Теоретическая часть

#### *Введение*

Метод ЯМР основан на явлении ядерного магнитного резонанса, которое в общем виде можно определить как резонансное поглощение энергии высокочастотного электромагнитного поля системой ядер, находящихся в постоянном внешнем магнитном поле.

ЯМР, открытый в середине 1940-х годов, развивается бурными темпами и получил широкое применение в химии, химической физике, биофизике, физике твёрдого тела, медицине, фармакологии, пищевой промышленности, агрохимии и т.д. Разработано множество оригинальных методик, стабильность и разрешение аппаратуры возросли на четыре порядка, на столько же увеличилась эффективная чувствительность. Всё это привело к тому, что метод ЯМР в настоящее время является одним из наиболее мощных и перспективных ядерно-физических методов исследования.

#### *Система ядерных спинов в постоянном магнитном поле*

Рассмотрение важнейших физических аспектов ЯМР удобно проводить поэтапно, начав с анализа поведения системы ядер, обладающих отличным от нуля спином (системы спинов) в постоянном магнитном поле, затем – при наложении внешнего вращающегося поля, рассмотреть некоторые методические и технические аспекты применения ЯМР.

Любое ядро с отличным от нуля спином  $\vec{I}$  обладает полным механическим моментом  $\vec{a}$ , а, следовательно, и магнитным моментом  $\vec{\mu} : \vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

В постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$  магнитный момент  $\vec{\mu}$  обладает энергией  $E = -\vec{\mu}\vec{H}_0$ . Соответствующий член гамильтониана  $H_{\text{маг}} = -\gamma\sigma_i H_{0i} / 4\pi$ , где  $\sigma_i$  - матрица Паули ( $i=1,2,3$ ). Из вида члена гамильтониана, зависящего от магнитного поля, следует, что в общем случае этот член не коммутирует с операторами  $\sigma_i$ . Это означает, что данные операторы и их средние значения должны изменяться во времени. На классическом языке это соответствует вращению спина в поле, направление которого не совпадает с направлением спина, поскольку коммутатор отличен от нуля только для членов, у которых компонент поля  $H_{0k}$  не совпадает с направлением компонента спина. Например, в поле, направленном по оси  $Z$ , определенные значения имеют только компоненты  $\sigma_3$  (эта матрица диагональна). Матрицы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  не диагональны, поэтому не коммутируют с гамильтонианом, вследствие чего и средние значения компонентов спина, направленные по осям  $X$  и  $Y$ , изменяются во времени. Система уравнений, описывающая это изменение, имеет вид:

$$\begin{aligned} d\sigma_1/dt &= \gamma H_0 \sigma_2; \\ d\sigma_2/dt &= -\gamma H_0 \sigma_1. \end{aligned}$$

При классическом рассмотрении эта система эквивалентна уравнению Лармора:

$$d\vec{\sigma}/dt = \gamma h[\vec{\sigma}; \vec{H}]/2\pi.$$

В случае постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ , направленного по оси  $Z$ , выражение для энергии магнитного момента ядра имеет вид:  $E = -\gamma H_0 I_z h/2\pi$  и, поскольку число проекций спина равно  $2I+1$ , наблюдается  $2I+1$  энергетических уровней, причем заселенность уровней в соответствии с законом Больцмана будет тем выше, чем ниже энергия состояния. Разность энергий соседних уровней равна  $\gamma H_0 h/2\pi$ . Если систему спинов, находящихся в постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$ , подвергнуть воздействию электромагнитного поля с частотой  $\varpi_0$ , удовлетворяющей условию:



$$\varpi_0 = \gamma H_0, \quad (1.1)$$

то, благодаря тому, что система спинов может поглотить резонансную энергию, станет возможным переход между состояниями с разной заселенностью. Отметим, что, поскольку в резонансных переходах действуют правила отбора  $\Delta I_z = 0; \pm 1$ , то данная частота характеризует переход между двумя любыми соседними уровнями, для которых проекция спина на ось  $Z$  отличается на единицу. Схема уровней энергии для ядер со спином  $I=1/2$  в постоянном магнитном поле показана на рис. 1.1.

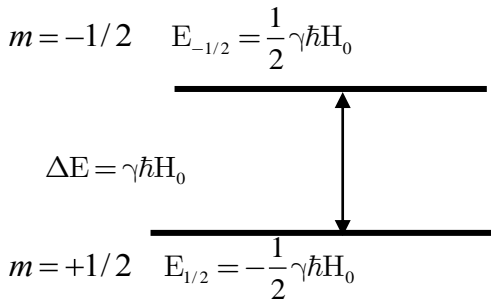


Рис.1.1. Уровни энергии ядер со спином  $I=1/2$  в постоянном магнитном поле.

Данная схема иллюстрирует тот факт, что один из уровней (в случае ядра с  $I=1/2$  – тот, для которого  $I_z=+1/2$ ), обладает наименьшей энергией, и, следовательно, наибольшей заселенностью в равновесном состоянии. Следует подчеркнуть, что в отсутствие поперечного поля переходы из одного состояния в другое запрещены, поскольку нарушают равновесие системы. Радиочастотное поле, изменяющееся в соответствии с законом  $H_1(t) = H_{10} \cdot (\vec{n}_y \sin \varpi t + \vec{n}_x \cos \varpi t)$ , где  $\vec{n}_y$  и  $\vec{n}_x$  – орты векторов координатных осей  $Y$  и  $X$ , называется вращающимся. Подробнее поведение спинов ядер во вращающемся магнитном поле будет рассмотрено ниже.

Поскольку экспериментатор не может работать с одним изолированным спином, а лишь с макроскопическим образцом, содержащим большое число ядер, обладающих спинами и взаимодейст-

вующих друг с другом и с решеткой образца, рассмотрим поведение системы спинов во внешнем постоянном магнитном поле  $H_0$ . Далее для определенности будем полагать  $I=1/2$  (см. рис 1.1).

Обозначим общее число спинов через  $N$ , число спинов на нижнем энергетическом уровне  $N_+$ , а число спинов на верхнем энергетическом уровне  $N_-$ . Очевидно, что  $N_- + N_+ = N$ . Соотношение заселенностей уровней будет определяться фактором Больцмана

$$N_+ / N_- = \exp(\Delta E / kT) = \exp(\gamma H_0 \hbar / kT) \quad (1.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура. Отметим, что для реальных условий эксперимента (кроме самых низких температур  $T \approx 1\text{К}$ ) показатель степени в экспоненте (1.2) очень мал, поэтому отношение  $N_+ / N_-$  лишь незначительно отличается от единицы. Так, в поле 1Тл для протонов при  $T=300\text{ К}$  величина  $\gamma H_0 \hbar / kT = 10^{-5}$ . Отсюда, разложив экспоненту в ряд и ограничившись первыми двумя членами, получим:

$$N_+ / N_- = 1 + \gamma H_0 \hbar / kT = 1 + 10^{-5}.$$

Следует подчеркнуть, что наблюдение такого малого эффекта требует, безусловно, макроскопического количества ядер, которое в дальнейшем будем называть спиновой подсистемой и, как правило, магнитного поля с достаточно большой величиной индукции, чтобы «развести» энергетические состояния с различными значениями спинов на достаточно большую величину энергетического интервала.

### ***Резонансное поглощение энергии***

Рассмотрим двухуровневую систему, содержащую  $N$  ядер со спином  $I=1/2$ . Под воздействием переменного поля резонансной частоты будут происходить вынужденные переходы ядер с нижнего уровня на верхний с поглощением энергии высокочастотного поля и обратные – с выделением кванта энергии  $h\nu$ , при этом вероятности переходов в единицу времени –  $w$  (коэффициенты Эйнштейна) для одного ядра в обе стороны равны между собой в том

случае, если отсутствует передача энергии от данной подсистемы спинов окружающим их ядрам. Однако, в силу того, что равновесное значение намагниченности ядер во внешнем магнитном поле отлично от нуля, эти коэффициенты не равны друг другу, а подчиняются соотношению:  $N_+(0)/N_-(0) = w_-/w_+$ . Например, число ядер, покинувших нижний уровень и попавших на верхний в единицу времени, будет равно произведению  $w_+$  на заселенность нижнего уровня  $N_+$  (аналогично – и для верхнего уровня). Вследствие малого, но конечного избытка спинов на нижнем уровне, число переходов снизу вверх в единицу времени будет превышать число переходов в обратном направлении, что приведет к поглощению энергии высокочастотного поля и постепенному установлению равновесного значения заселенностей. В самом деле, скорость изменения заселенности нижнего уровня:

$$dN_+/dt = w_-N_- - w_+N_+ + W(N_- - N_+),$$

где член  $w_-N_-$  – число ядер, перешедших в единицу времени с верхнего уровня на нижний, второй член,  $w_+N_+$  – число ядер, покинувших нижний уровень в единицу времени,  $W$  – вероятность перехода с одного уровня на другой под действием внешнего поля. Аналогично:

$$dN_-/dt = w_+N_+ - w_-N_- + W(N_+ - N_-).$$

Если ввести величину  $n$  – разность заселенностей уровней  $n = N_+ - N_-$ , то можно получить:

$$dn/dt = -n(w_+ + w_-) - 2Wn + n_0(w_+ + w_-).$$

При  $W/(w_+ + w_-) \ll 1$  решение этого уравнения имеет вид:

$$n(t) = n_0(1 - \exp(-(w_+ + w_-)t)) = n_0(1 - \exp(-t/T_1)), \quad (1.3)$$

где  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации, а  $n_0 = (N_+ + N_-)(w_+ - w_-)/(w_+ + w_-)$  представляет собой равновесное значение разности заселенностей. Из формулы (1.3) видно, что, каковы бы ни были условия эксперимента в слабом магнитном

поле, разность заселенностей уровней из-за обмена спиновой подсистемы энергией с решеткой стремится к равновесному значению. Этот эффект называется насыщением. Величина  $n_0$  стремится к нулю в том случае, если обмен энергией с решеткой отсутствует. Следовательно, время спин-решеточной релаксации – это время, за которое разность заселенностей уровней не находящейся в равновесии с решеткой спиновой подсистемы убывает в  $e$  раз.

Наряду с процессом восстановления равновесного значения магнитного момента ядер во всей решетке имеет место также промежуточная стадия восстановления равновесия: поперечные компоненты магнитного момента стремятся к нулю за несколько меньшее время, чем продольные. Действительно, в спиновой подсистеме существуют взаимодействия спинов друг с другом, поскольку окружающие данное ядро магнитные моменты создают на нем локальные магнитные поля, а, так как они случайны, магнитные поля на различных ядрах различны. Это приводит к расфазировке прецессионной картины в поперечном поле, и, следовательно, к затуханию колебаний поперечных компонентов магнитного момента за время, меньшее, чем  $T_1$ . Обычно считают закон затухания этих компонентов экспоненциальным и характеризуют временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Важно подчеркнуть, что, если нет резонансного насыщения, то процесс спин-спиновой релаксации происходит без обмена энергией с остальной системой и характеризуется временем  $T_2$  порядка  $2\pi r^3 / (\gamma^2 h)$ . Если наблюдение сигнала ЯМР происходит в условиях, близких к резонансному поглощению энергии, то передачей энергии пренебрегать нельзя, и время  $T_2$  приближается к  $T_1$ , хотя и не равно ему.

### ***Поведение системы спинов в переменном магнитном поле***

Выберем систему координат  $OXYZ$  так, чтобы ось  $OZ$  совпадала с направлением поля  $\vec{H}_0$ . Тогда поперечные компоненты магнитного момента  $\vec{\mu}$  будут прецессировать вокруг направления  $\vec{H}_0$ . Закон прецессии описывается уравнением Лармора:

$d\vec{\mu} / dt = \gamma[\vec{\mu} ; \vec{H}_0]$ . Приложим теперь к магнитному моменту  $\vec{\mu}$  поле  $\vec{H}_1$ , вектор которого вращается в плоскости  $OXY$  вокруг оси  $OZ$  с частотой  $\vec{\omega}$  в ту же сторону, что и прецессирующий момент  $\vec{\mu}$ . Можно показать, что описать поведение ядра во вращающемся поле удобно путем введения вращающейся системы координат (ВСК), в которой оси  $X'$  и  $Y'$  прецессируют вокруг направления  $Z$  с частотой изменения магнитного поля. В этом случае магнитное поле  $\vec{H}_1$  должно быть заменено на некоторое эффективное поле  $\vec{H}_1 + \vec{\omega} / \gamma$ . Выберем вращающуюся систему координат  $OX'Y'Z$  таким образом, что вектор  $\vec{H}_1$  неподвижен. В такой системе координат уравнение Лармора запишется в виде:

$$d\vec{\mu} / dt = \gamma[\vec{\mu} ; \vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{эфф}}]. \quad (1.4)$$

Из уравнения (1.4) видно, что магнитный момент в ВСК прецессирует вокруг направления поля  $\vec{H}_{\text{эфф}} + \vec{H}_0$  с угловой частотой, отвечающей модулю этого поля. В случае  $\vec{H}_0 = -\vec{\omega} / \gamma$   $\vec{H}_0$  в точности скомпенсировано, и прецессия происходит в поле  $\vec{H}_1$ , которое, в свою очередь вращается вокруг оси  $Z$ . Следовательно, прикладывая к магнитному моменту ядра магнитное поле  $\vec{H}_1$  даже небольшой величины в течение некоторого промежутка времени, мы можем повернуть  $\vec{\mu}$  на любой угол относительно  $\vec{H}_0$ , в частности, ориентировать его противоположно направлению поля.

Это справедливо и для суммарного магнитного момента  $\vec{M}$  образца, который есть сумма всех элементарных магнитных моментов  $\vec{\mu}$ . Если путем подачи переменного поля  $\vec{M}$  вывести из равновесного состояния, то после выключения поля элементарные магнитные моменты  $\vec{\mu}$  будут стремиться занять равновесное положение, т.е. спиновая система будет релаксировать. В любой мо-

мент времени  $\vec{M}$  можно определить компонентами по осям  $OX, OY, OZ$  (ось  $OZ$  выбирается вдоль направления внешнего постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ ) -  $M_x, M_y, M_z$ . Уравнения, описывающие их изменение во времени, должны учитывать:

- прецессию поперечных компонентов в эффективном поле;
- релаксацию продольного компонента со скоростью  $1/T_1$ ;
- релаксацию поперечных компонентов со скоростью  $1/T_2$ .

Ф.Блох предложил феноменологические уравнения, описывающие изменение магнитного момента ядер в следующем виде:

$$\begin{aligned} d\vec{M}/dt = \gamma[\vec{M};(\vec{H}_{\text{эфф}} + \vec{H}_0)] + \\ + (M_0 - M_z)\vec{k}/T_1 - (M_x\vec{i} + M_y\vec{j})/T_2. \end{aligned} \quad (1.5)$$

В формуле (1.5) первое слагаемое правой части описывает прецессию, второе – релаксацию продольного компонента, а третье – релаксацию прецессирующих компонентов. Из определения величин  $T_1$  и  $T_2$  видно, что эти два параметра являются одними из наиболее структурно-чувствительных, а поэтому представляют особый интерес для экспериментатора. Поэтому рассмотрим подробнее экспериментальные возможности их определения.

### ***Практическая реализация метода ЯМР.***

#### ***Методики ЯМР***

В экспериментах, реализующих метод ЯМР, как правило, используются две методики: стационарная (непрерывная) и импульсная. В обеих методиках образец помещается во внешнее постоянное магнитное поле  $\vec{H}_0$ . В стационарном методе переменное поле  $\vec{H}_1$  подается непрерывно: резонанс, соответствующий условию  $\omega_0 = \gamma H_0$ , осуществляется путем изменения либо  $\omega_0$ , либо  $H_0$ , при этом контролируется поглощение образцом энергии переменного поля. В импульсном ЯМР ядра возбуждаются короткими им-

пульсами, при этом регистрируется отклик спиновой системы по так называемым сигналам "спада свободной индукции", или "спинового эха". Импульсный метод является более информативным, экспрессным и перспективным с точки зрения совершенствования методик эксперимента. Наиболее заметный недостаток импульсного метода – в том, что возбуждаемая широкая полоса частот вследствие конечной длительности возбуждающих импульсов ( $\Delta f \approx 1/t_u$ ) не позволяет напрямую использовать этот метод для спектроскопии тонких линий в жидкостях и газах. Однако развитая в настоящее время фурье-спектроскопия ЯМР, при которой коротким импульсом возбуждают все линии сложного спектра, а затем, производя фурье-преобразование спада сигнала во времени, получают частотную зависимость амплитуды сигнала. Следовательно, частотный спектр, получаемый при фурье-анализе свободен от паразитных сигналов, что позволяет приблизить импульсную ЯМР-методику к стационарной по разрешению. При исследовании же твердых тел, в которых сильные связи атомов между собой и с решеткой приводят к значительному уширению линий спектра, частотное разрешение при реальных длительностях возбуждающих импульсов ( $t_u$ -10 мкс) оказывается вполне достаточным. В данной работе исследования будут производиться импульсным методом, поэтому остановимся на нем подробнее.

Вместо вращающегося магнитного поля  $\vec{H}_1$ , которое создать довольно трудно, используется переменное магнитное поле соленоида (рис.1.2), к зажимам которого приложено переменное напряжение.

Образующееся внутри соленоида переменное магнитное поле  $\vec{H}_1$  направлено вдоль оси соленоида  $OX$ . Однако такое поле можно представить в виде суммы двух вращающихся в одной плоскости  $OXY$ , но в противоположные стороны полей  $\vec{H}_1^{(a)}(t)$  и  $\vec{H}_1^{(b)}(t)$ . Поскольку плоскость  $OXY$  перпендикулярна оси  $Z$ , вдоль которой направлено постоянное поле  $\vec{H}_0$ , один из этих компонентов, вращающийся в "нужную" сторону (на рис.1.2

это  $\vec{H}_1^{(b)}(t)$ , будет играть роль вращающегося возбуждающего поля, другой компонент влияния на спиновую систему оказывать не будет. Причина этого заключается в том, что при приближении к резонансу замедлять прецессию спинов в постоянном поле будет только тот его компонент, для которого вектор  $\vec{\omega}$  направлен в противоположную от постоянного поля сторону. Таким образом, для возбуждения ЯМР в образце достаточно соленоид с образцом расположить между полюсами магнита так, чтобы ось соленоида была перпендикулярна полю  $\vec{H}_0$ , а к зажимам соленоида приложить напряжение нужной частоты и мощности. Разумеется, такой способ возбуждения спиновой системы пригоден и для стационарной методики.

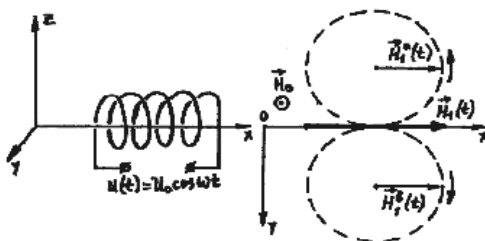


Рис.1.2. Вращение спинов

Выше уже было показано, что, прикладывая возбуждающее вращающееся поле  $\vec{H}_1$  резонансной частоты в течение некоторого промежутка времени  $t_{ин}$ , можно отклонить суммарную намагниченность  $\vec{M}$  от равновесного положения на некоторый угол  $\theta$ , который определяется из соотношения, аналогично основному условию резонанса:  $\theta = \gamma H_1 t_{ин}$ , где  $t_{ин}$  - длительность импульса. При определенной величине поля  $H_1$ , варьируя  $t_{ин}$ , можно повернуть  $\vec{M}$ , например, на  $180^\circ$  относительно равновесного положения, т.е. против поля (такой импульс принято называть 180-градусным),



или, например, на  $90^\circ$ , т.е. "уложить" в плоскость  $Ox'y'$  вращающейся системы координат (90-градусный импульс). В первом случае после окончания действия возбуждающего импульса продольный компонент намагниченности будет:  $M_z = -M_0$

В соответствии с формулой (1.5)  $M_z$  будет релаксировать к равновесному положению  $M_0$  с характеристическим временем продольной релаксации  $T_1$  и спустя время  $\approx 5T_1$  систему можно считать полностью пришедшей к равновесному состоянию. Во втором случае, если, например, поле  $\vec{H}_1$  было приложено вдоль оси  $Ox'$  ВСК (см.рис.1.3), то сразу по окончании действия возбуждающего импульса компоненты момента в ВСК будут:  $M_z = 0$ ,  $M_{x'} = 0$ ,  $M_{y'} = M = |\vec{M}_0|$

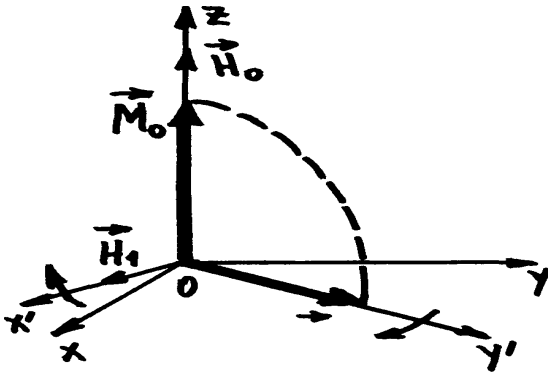


Рис.1.3. Вращающаяся система координат

В соответствии с уравнением (1.5) поперечный компонент  $\vec{M}$  будет релаксировать с характеристическим временем поперечной (спиновой) релаксации

$T_2$ . В лабораторной же системе координат вектор  $\vec{M}$  будет прецессировать с частотой  $\omega_0$  в плоскости  $OXY$ , т.е. пересекать плоскости витков соленоида (см.рис.1.2) а, следовательно наводить на его зажимах переменную ЭДС с частотой  $\varpi_0$  и спадающую по амплитуде. Подключив сразу же по окончании возбуждающего импульса к клеммам соленоида чувствительный приемник, можно

зарегистрировать этот сигнал спада свободной индукции (ССИ), огибающая которого показана на рис.1.4 сплошной линией. Однако спад сигнала ССИ будет происходить с характеристическим временем, обозначенным  $T_2^*$ , причем  $T_2^* < T_2$ , так как уменьшение суммарной проекции на ось элементарных магнитных моментов ядер будет происходить не только вследствие процессов поперечной релаксации, а и вследствие расфазировки спиновой системы в плоскости  $Ox'y'$  объясняемой неодинаковой частотой прецессии всех спинов (из-за обязательной неоднородности поля  $\vec{H}_0$  по образцу).

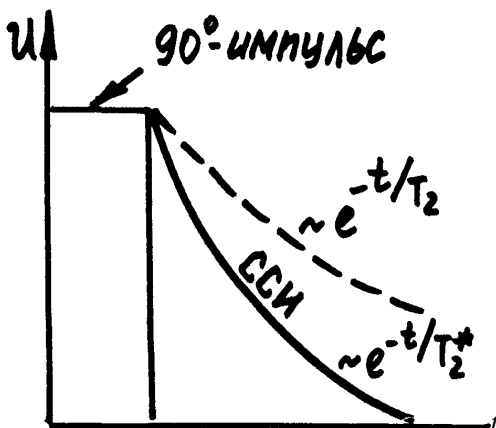


Рис.1.4.Спад сигнала индукции  $U$  в зависимости от времени  $t$

Избежать влияния неоднородности поля по образцу можно, реализовав методику так называемого «спинового эха», которое еще будучи студентом открыл Эрвин Хан в 1950 году, войдя тем самым в мировую науку. Она заключается в том, что на спиновую систему воздействуют последовательностью импульсов переменного поля и по сигналу спада магнитной индукции наблюдают отклик спиновой системы на это воздействие. Нагляднее всего это проиллюстрировать на примере так называемой последовательности Карра – Парселла.

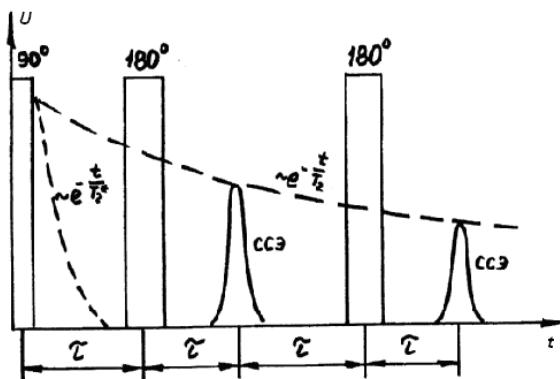


Рис.1.5. Последовательность Карра- Парселла

Первый импульс в этой последовательности должен обладать следующими свойствами: частота переменного поля равна резонансной, а амплитуда его колебаний удовлетворяет условию:  $\gamma H_1 t_{\pi} = \pi/2$  (такой импульс называется 90-градусным). Если спустя время  $\tau$  после этого импульса подать 180-градусный импульс, то спустя время  $\tau$  после прихода этого сигнала спиновая система вырабатывает еще один сигнал – сигнал спинового эха (ССЭ), причем амплитуда его будет уменьшаться с ростом  $\tau$  с характерным временем поперечной релаксации  $T_2$  и не будет зависеть от неоднородности поля  $H_0$ . Рассмотрим образование ССЭ подробнее.

После воздействия  $90^\circ$  импульса, приложенного вдоль оси ВСК, полная намагниченность  $\vec{M}$  направлена вдоль оси  $OY'$  ВСК, т.е. в лабораторной системе координат  $\vec{M}$  будет вращаться в плоскости  $OXY$  с частотой  $\omega_0$  (рис.1.6, а). Однако из-за неоднородности поля  $H_0$  по объему образца, как было показано выше, будет происходить расфазировка магнитных моментов, а, следовательно, быстрое уменьшение суммарного магнитного момента  $\vec{M}$ . В ВСК это будет выглядеть как веерообразное "расползание" магнитных моментов в плоскости  $OX'Y'$  (рис.1.6, б), а приемное устройство

зафиксирует спад свободной индукции. Если теперь в момент времени  $\tau$  приложить поле  $\vec{H}_1$  вдоль, например, той же оси  $OX'$  вдвое большей величины или в течение вдвое большего промежутка времени, т.е.  $180^\circ$  импульс, то под действием этого импульса каждый из векторов намагниченности поворачивается на  $180^\circ$  вокруг оси  $OX'$  (рис.1.6, в). Поскольку после такого поворота магнитные моменты продолжают прецессировать в том же направлении, что и до поворота на  $180^\circ$  (т.к. направление прецессии определяется направлением постоянного поля  $\vec{H}_0$ , которое остается неизменным), нетрудно увидеть, что неоднородность поля  $\vec{H}_0$ , приведшая к расфазировке спиновой прецессии теперь будет ее фазировать (рис.1.6, г) ,и в момент времени  $2\tau$  все магнитные моменты окажутся совпадающими по фазе и направленными вдоль отрицательного продолжения оси  $OY'$  (рис.1.6, д). Возрастающий вследствие этой фазировки суммарный магнитный момент  $\vec{M}$ , прецессируя в плоскости  $OXY$ , наведет в соленоиде ЭДС, максимум которой будет наблюдаться в момент времени  $2\tau$  – сигнал спинового эха (ССЭ). Величина магнитного момента  $M$ , а, следовательно, и амплитуда наведенной ЭДС будет меньше этих же величин в момент окончания первого,  $90^\circ$  импульса, так как  $\vec{M}$ , прецессируя в плоскости  $OXY$ , будет релаксировать к равновесному положению с характеристическим временем  $T_2$  поперечной релаксации благодаря спин-спиновому взаимодействию, поэтому амплитуда ССЭ зависит от  $\tau$  следующим образом:

$$A = A_0 \exp(-2\tau/T_2). \quad (1.6)$$

После момента  $2\tau$  будет наблюдаться расфазировка спинов, и ССЭ быстро спадет до нуля (рис.1.6, е). Попутно заметим, что, если, например, в момент времени  $3\tau$  воздействовать на систему еще одним  $180^\circ$  импульсом, то в момент  $4\tau$  вновь будет наблюдаться ССЭ и так далее. Новую последовательность возбуждающих импульсов можно подавать не ранее, чем через промежуток времени  $5T_1$  после последнего импульса данной серии - лишь к этому вре-

мени спиновую систему можно считать полностью релаксировавшей к равновесному состоянию.

Из формулы (1.6) видно, что для измерения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  достаточно измерить две амплитуды ССЭ при различных  $\tau$ . На практике, разумеется, несложно провести большее число измерений для увеличения точности.

Для измерения времени продольной (спин-решеточной) релаксации  $T_1$  сначала необходимо подать на спиновую систему  $180^\circ$  импульс, после которого  $\vec{M}$  окажется ориентированным против поля  $\vec{H}_0$ . Спустя время  $\tau$  величину уменьшенного вследствие процессов продольной релаксации момента  $M$  можно определить, подав  $90^\circ$  импульс и тем самым повернув  $\vec{M}$  так, что он не будет прецессировать в плоскости ОХУ. Такую последовательность обозначают  $180^\circ - \tau - 90^\circ$ . Измеряя амплитуду спада свободной индукции сразу после  $90^\circ$  импульса при различных  $\tau$ , можно вычислить  $T_1$ , пользуясь выражением:  $A = A_0(1 - 2\exp(-\tau/T_1))$ .

Для снятия частотного ЯМР-спектра образца необходимо изменить зависимость амплитуды отклика спиновой системы от частоты возбуждающих радиочастотных импульсов при неизменном  $\tau$ .

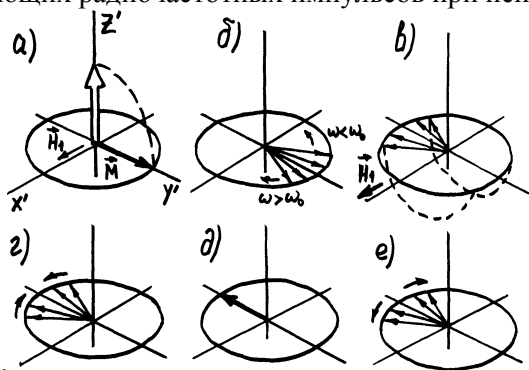


Рис.1.6. Образование сигнала спинового эха.

## Экспериментальная часть

Одна из наиболее важных возможностей метода ЯМР – получение структурной информации при исследовании твердых тел. Этот метод обладает рядом специфических возможностей при определении взаимного расположения легких ядер, выборе правильных структурных моделей, уточнении симметрии кристаллической структуры, выявлении и определении характера внутренней подвижности в твердых телах и др. К достоинствам ЯМР в этом направлении относятся сравнительная простота аппаратуры и экспериментальной методики, а также возможность получения структурной информации при работе с легкими ядрами. Например, при исследовании структуры кристаллов с обособленными двухспиновыми системами с помощью метода ЯМР можно определить расстояние между соседними атомами, а также их ориентацию относительно кристаллографических осей. Это возможно потому, что каждое из ядер "  $i$  " создает в месте расположения своего соседа "  $j$  ", находящегося на расстоянии  $\vec{r}_{ij}$ , статическое магнитное поле, компонент которого, параллельный внешнему магнитному полю  $\vec{H}_0$ , определяется выражением:  $h_{лок} = \pm 2\mu r_{ij}^{-3} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1)$ , где:  $h_{лок}$  – напряженность локального магнитного поля,  $\theta_{ij}$  – угол между направлением вектора дипольного момента ядра и радиусом-вектором, соединяющим данное ядро,  $i$ , с точкой, где находится ядро  $j$ ,  $\mu$  – магнитный дипольный момент ядра.

Знак "+" или "-" зависит от того, параллелен или антипараллелен полю  $\vec{H}_0$  спин  $i$ -го ядра. Следовательно, ЯМР спектр "  $j$ -х " ядер будет представлять собой дублет с расстоянием между компонентами, равным:  $\Delta H = 2\mu r_{ij}^{-3} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1)$ .

Измеряя это расстояние  $\Delta H$  в зависимости от угла поворота кристалла относительно направления поля  $\vec{H}_0$ , можно определить  $\vec{r}_{ij}$  и  $\theta_{ij}$  для данного кристалла.

Важную информацию дает метод ЯМР при исследовании фазовых переходов в кристаллах. Особенно это относится к исследованию ядер, обладающих квадрупольным моментом. Поскольку тензор градиента электрических полей (ГЭП) на ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. Вследствие этого резонанс на ядрах со спином  $I > 1/2$  является чувствительным инструментом фиксации и исследования фазовых переходов, неоднократно применявшимся на практике. Следует подчеркнуть, что метод исследования квадрупольных переходов может применяться и в отсутствие внешнего магнитного поля. Такая методика может быть использована для поиска особо опасных веществ.

Метод ЯМР можно применять также для исследования диффузии атомов и молекул в кристаллах. Известно, что ширина и форма спектров связаны с подвижностью ядер. При достаточно быстрых движениях ядер усреднение локальных полей приводит к сужению спектров ЯМР и изменению их формы. Помимо формы спектров внутренняя подвижность атомов и молекул в твердых телах влияет также и на процессы спин-решеточной релаксации, обуславливая, таким образом, еще одну возможность изучения внутренних движений.

Особое место метод ЯМР занимает при исследовании магнитных материалов. Благодаря спонтанному упорядочению магнитных моментов на ядрах различных ионов в этих материалах существуют локальные магнитные поля, величину которых можно определить методом ЯМР с точностью до долей процента. Эти локальные магнитные поля могут играть роль поля  $\vec{H}_0$  в экспериментах по ЯМР, благодаря чему отпадает необходимость во внешнем постоянном магнитном поле с  $\vec{H}_0$  (эта особенность магнитных материалов использована в лабораторной работе). По распределению в кристалле локального поля можно судить о распределении локальной намагниченности электронной системы, которое имеет большое значение для построения и развития теории магнитоупорядоченного состояния вещества.

Как известно, магнитное поле на ядре создается электронами, имеющими отличную от нуля плотность на ядре (контактное поле), магнитными дипольными моментами окружающих атомов и ядер (дипольное поле) и внешними источниками (внешнее поле). Контактное поле пропорционально произведению поляризации электронов на ядре на их плотность в той же точке, его можно считать коллинеарным направлению намагниченности домена.

Дипольное поле по порядку величины обычно много меньше контактного и в случае кубической симметрии окружения ядра также коллинеарно вектору намагниченности домена. Следовательно, в отсутствие внешнего поля при сделанных предположениях можно положить:  $\varpi_0 = \gamma AM(T)$ , где  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия, и, поскольку величина  $A$  достаточно велика, то ЯМР можно применять как метод прецизионного измерения температурной зависимости  $M(T)$ . Более того, если в кристалле имеется несколько неэквивалентных ядер, то по соответствующей резонансной частоте можно определить температурную зависимость среднего магнитного момента каждого сорта атомов (ионов).

Очень важную информацию метод ЯМР дает при исследовании доменной структуры и границ между доменами. Дело в том, что высокочастотное поле, создаваемое в катушке с образцом, действует на ядерные спины исследуемого образца не непосредственно, а через электронную подсистему. В результате этого на спины ядер действует поле  $\vec{H}_1 = \eta \vec{h}_1$ , где  $\vec{h}_1$  – поле, создаваемое в контуре;  $\eta$  – коэффициент усиления ЯМР. Коэффициент усиления ЯМР,  $\eta$ , для ядер, находящихся в доменах и доменных границах, имеет различное значение. Для ядер в доменах он определяется как  $\eta = H_{лок} / H_{ан}$ , где  $H_{лок}$  – локальное поле на ядре,  $H_{ан}$  – поле анизотропии, и имеет значение  $10^2 - 10^3$ . Для ядер, находящихся в доменных границах  $\eta = -A\psi_{см}$ ,  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия;  $\psi_{см}$  – начальная магнитная восприимчивость смещения) и имеет значение  $10^4 - 10^6$ . Это означает, что сигнал ЯМР от ядер, находящихся в доменных границах, будет наблюдаться при гораздо меньших значениях мощности возбуждающих РЧ-импульсов, чем



сигнал от ядер в доменах. Исследование зависимости амплитуды спинового эха от интегральной мощности возбуждающих РЧ-импульсов дает информацию о распределении полей анизотропии в доменах и о распределении начальной магнитной восприимчивости смещения ядер по глубине доменных границ, кроме того, в отдельных случаях по форме ЯМР-спектра ядер в доменных границах можно судить о характере распределения локальной намагниченности по глубине исследуемой границы. Причиной данного эффекта является различие магнитной восприимчивости при процессе смещения доменных границ и магнитной восприимчивости при вращении вектора намагниченности домена: магнитная восприимчивость при процессе смещения доменных границ на 2 – 3 порядка выше. Следовательно, при одинаковых изменениях напряженности внешнего магнитного поля напряженность магнитного поля на ядрах в доменных границах изменяется на большую величину, чем на ядрах внутри домена.

В случае магнитоупорядоченных материалов время поперечной релаксации  $T_2$  гораздо более сложным образом связано с характеристиками ядер. Оно отличается для ядер, находящихся в доменах и доменных границах, и определяется такими параметрами ядер, как  $\varpi_E$  – частота обменного взаимодействия;  $H_{ан}$  – поле анизотропии;  $\varpi_0$  – частота ЯМР;  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия и др.

### ***Импульсный спектрометр ЯМР***

Измерения в настоящей работе проводятся на импульсном спектрометре ЯМР, структурная схема которого представлена на рис.1.7.

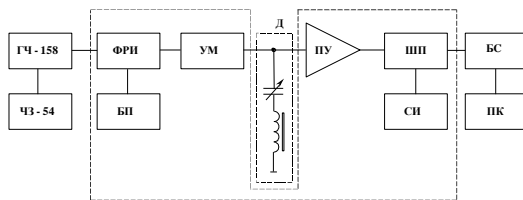


Рис.1.7. Структурная схема импульсного спектрометра ЯМР

С выхода генератора ГЧ-158 высокочастотное напряжение подается на вход формирователя радиоимпульсов (ФРИ). На другой вход ФРИ с блока программ (БП) подается требуемая последовательность радиоимпульсов, для контроля частоты ВЧ-напряжения используется частотомер, встроенный в генератор. Блок программ предназначен для создания последовательности радиоимпульсов с заданными длительностями импульсов, интервалами между ними и частотой повторения. ФРИ предназначен для заполнения высокой частотой радиоимпульсов и предварительного усиления их до мощности 1 Вт. С выхода ФРИ радиоимпульсы с высокочастотным заполнением мощностью 1 Вт подаются на вход широкополосного усилителя мощности (УМ), который усиливает их до требуемой амплитуды. Усиленные радиоимпульсы возбуждают образец, помещенный в колебательный контур датчиков (Д). Датчик импульсного спектрометра ЯМР должен обеспечивать эффективный отбор мощности в образец и передачу сигнала спинового эха, наводимого в контуре с образцом, поскольку этот сигнал очень слаб, он усиливается предварительным усилителем и далее подается на вход широкополосного приемника (ШП), который осуществляет его дальнейшее усиление и детектирование. С выхода ШП детектированный сигнал подается на блок сопряжения БС и на вход стробоскопического интегратора (СИ). СИ предназначен для измерения и накопления амплитуды сигнала спинового эха. С блока сопряжения сигнал поступает на компьютер для дальнейшей обработки.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Ознакомиться с описанием лабораторной работы. Все даль-

нейшие операции выполняются под руководством преподавателя или проводящего работу инженера.

2. Ознакомиться с расположением приборов, входящих в импульсный ЯМР-спектрометр, а также с назначением органов управления ими.

3. Установить на панели программатора временные параметры возбуждающей последовательности, заданные преподавателем. Записать в журнал эти данные, а также название и химическую формулу образца, температуру измерений.

4. Изменяя частоту задающего генератора ручкой "Установка частоты" и наблюдая сигнал спинового эха на экране осциллографа, определить начальную и конечную частоту измерений так, чтобы весь спектр ЯМР полностью и с запасом оказался в этих пределах.

5. Выбрать шаг изменения частоты так, чтобы на спектре получилось 20 – 30 точек. Для удобства дальнейшего построения спектра шаг обычно выбирают из ряда 10, 20, 25, 50 или 100 кГц. Выбранные параметры согласовать с преподавателем.

6. Снять спектр ЯМР образца, для чего измерить три раза на каждой частоте выбранной частотной сетки амплитуду ССЭ. Измерение производится нажатием кнопок "сброс" и "пуск" на панели стробоскопического интегратора. Измеряемое значение заносится в память компьютера после того, как погаснет красный светодиод на панели интегратора. Записать результаты в память компьютера. Вычислить среднее значение по нескольким (3-4) точкам за верхним и нижним краями спектра, где отсутствуют заметные (учитывая статистический разброс) изменения амплитуды сигнала (что указывает на отсутствие сигнала).

7. Построить на компьютере отнормированный ЯМР-спектр образца, представляющий собой зависимость  $(A - A_0)/(A_{\max} - A_0)$ , где  $A$ ,  $A_{\max}$  – текущее и, соответственно, максимальное значение амплитуды колебаний, все измерения выполняются 3 – 4 раза, результаты усредняются. Определить частоту ядерного магнитного резонанса ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце. Для этого построить зависимость  $A(\nu)$  ( $\nu$  – частота радиочастотного поля).

,  $\gamma$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,

8.

$T_2$ .

(  
10

$\tau$ ,

8 –

10

$$A \quad \sigma = \left[ \sum_{i=1}^{10} (A - A_i)^2 / 10 \right]^{1/2}.$$

$A_0$

$\tau$ ,

$$\ln(A - A_0) = f(2\tau),$$

$T_2$

$$\Delta f(x) = f'(x)\Delta x.$$

### Контрольные вопросы

1.

?

?

2.

?

3.

?

4.

$T_1$

**Лабораторная работа 2.  
Изучение структурных дефектов в твёрдых телах  
методом измерения времени жизни позитронов**

*Цель работы:*

;

;

**Теоретическая часть**

*Введение*

-

—

-

,

—

.

,

.

,

,

,

,

.

-

,

.

—

,

.

,

,

,

-

### *Характеристики аннигиляции позитронов в твердом теле*

$^{22}\text{Na}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  ,

0,5 – 1,5 .

( 3%).

$e^+e^-$  ( ).

, τ.

$$5 \cdot 10^{-12}$$

$$T = 20$$

$$10^{-10}$$

$$180^0 ( )$$

(

).

:

$$2\gamma; 3\gamma -$$



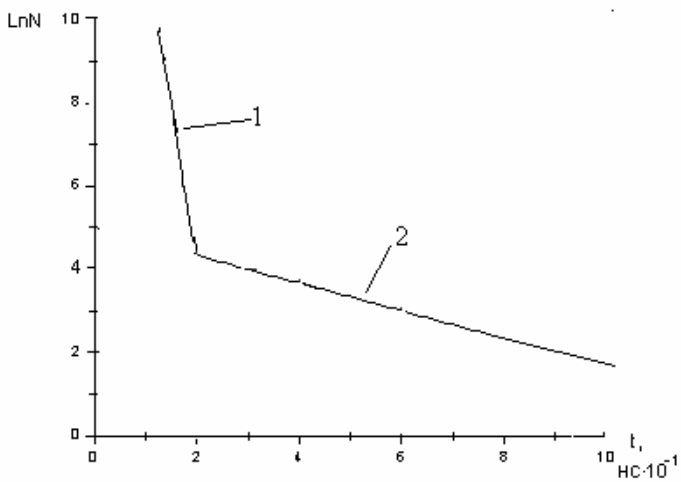
$10^{-11}$

1,27

0,511

$10^6$

.2.1.



.2.1.

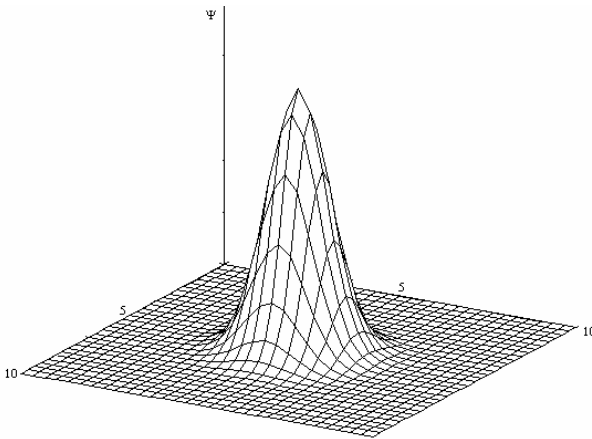
: 1 -

: 2 -





.2.2



.2.2.

$$a_0; a_0 = h^2 / 4\pi^2 m e^2 = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ (100)}$$

(010),

0)

$\Phi(\alpha)$

$$\rho(\vec{K}) = \begin{cases} 1 & K < K_f \\ 0 & K > K_f \end{cases} \quad (2.2)$$

$K_f$  -

$$(2.2) \quad (2.1)$$

$$\alpha = hK_z / 2\pi mc,$$

$$\Phi(\alpha) = A(\alpha_m^2 - \alpha^2), \quad \alpha_m = hK_f / 2\pi mc,$$

$$C_1(mc)^2 / 4 h^2.$$

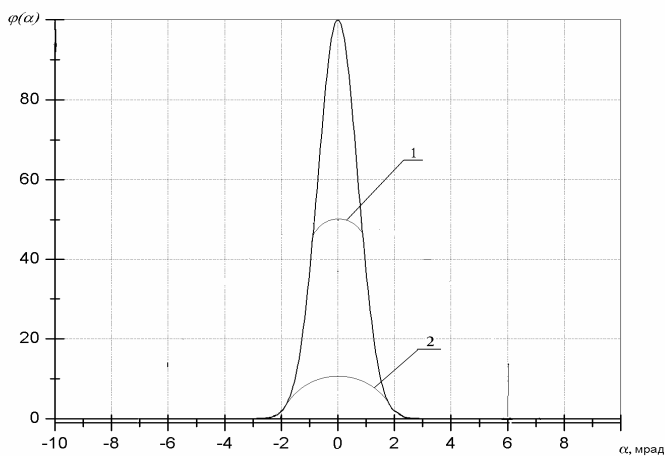
m.

$\Phi(\alpha)$  $\Phi(\alpha)$  $\Phi(\alpha)$ 

$$\Phi(\alpha) = \Phi_{\pi}(\alpha) - \Phi(\alpha) = (\alpha_m^2 - \alpha^2) \Theta(|\alpha_m| - |\alpha|) + B \exp(-\alpha^2 / C^2),$$

$$\Theta(|\alpha_m| - |\alpha|) = \begin{cases} 1 & |\alpha| > |\alpha_m| \\ 0 & |\alpha| < |\alpha_m| \end{cases}$$

.2.3.



.2.3.

: 1- , 2-

W,

$$W_{\Pi} = \int \Phi_{\Pi}(\alpha) d\alpha / \int \Phi(\alpha) d\alpha, \quad (2.3)$$

$\Phi_{\Pi}(\alpha) -$

$\Phi(\alpha)$

Ge(Li)

1 – 1,5

2  
0,511

Ge(Li)

$$\Delta E = E_0 p_{e\Pi} / 2m_e c = E_0 m_e c \Theta / 2m_e c$$

$$= E_0 \Theta / 2$$

:  $E_0$  -

;  $p_{e\Pi}$  -

;  $\Theta$  -

511

1,5

.

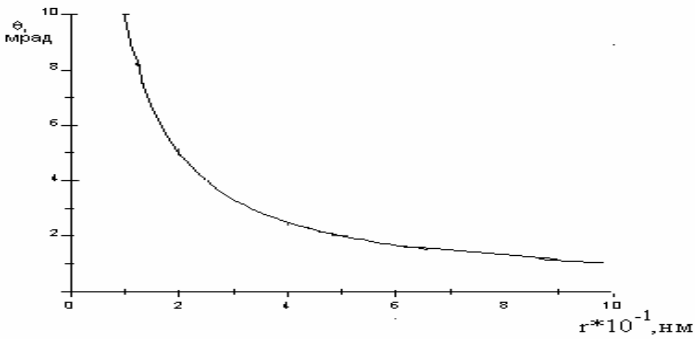
,  $\Psi$ ,

.2.2,

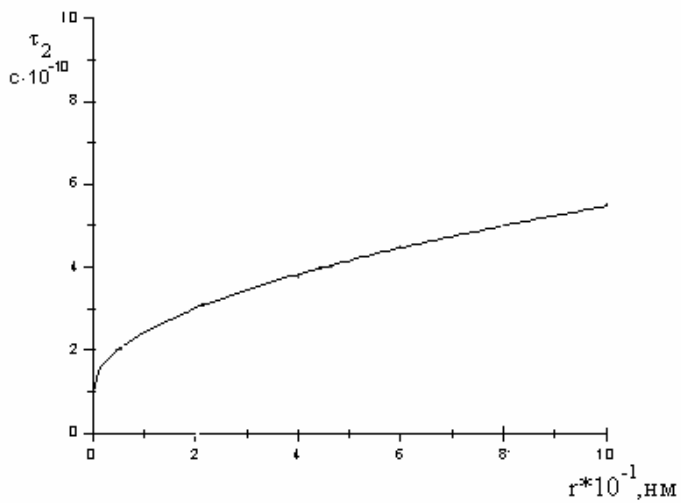
,  $E_e$ ,

$E_e$

.2.4 2.5



P .2.4.



.2.5.

,  
 .  
 -  
 500 ,  
 .  
 -  
 -  
 -  
 .  
 .2.4 2.5,  
 ,  
 -  
 .  
 -  
 " ,  
 . ,  
 .  
 : ,





$$(2.4),$$

; ...

):

$$N(t) = n_0(t) + n(t) = ((\lambda_0 - \lambda_1) \cdot \exp(-(\lambda_0 + \mu_1 C_1)t) + \mu_1 C_1 \cdot \exp(-\lambda_1 t)) / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1) \quad (2.5)$$

(2.5),

$$\lambda_0, \lambda_1, \mu_1 C_1, \quad , \quad ,$$

$$1/\lambda_1 = \tau_1 \quad ( \quad .2.5).$$

$$L^2 / ( \quad , \quad L = (aD/v)^{1/2} \quad a - \quad v \quad , \quad 0,7 - 1$$

$$\tau = \int_0^{\infty} (\lambda_0 + \mu_1 C_1) t n_0(t) dt + \int_0^{\infty} \lambda_1 t n_1(t) dt =$$

$$= I_1 / (\lambda_0 + \mu_1 C_1) + I_2 / \lambda_1,$$

$$I_1 = (\lambda_0 - \lambda_1) / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1), I_2 = \mu_1 C_1 / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1).$$

$$1 ( \quad .2.5)$$

$C_1$

$$(10^{-7} \dots) \quad (10^{-7} - 10^{-4} \dots) \quad (2.6)$$

$k$

$$dn_0 / dt = -\lambda_0 n_0 - \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (2.6)$$

$$dn_i / dt = -\lambda_i n_i + \nu_i C_i n_i,$$

$$n_0(0) = 1, n_i(0) = 0, \quad n_i -$$

$$i - \quad ; \mu_i -$$

$$i - \quad ; C_i - \quad i - \quad ; \lambda_i -$$

$i -$

(2.6),

$$n(t) = n_0(t) + \sum n_i(t) = \sum I_k \exp(-\gamma_k t), \quad I_k, \gamma_k -$$

### Экспериментальная часть

#### Метод определения времени жизни позитронов

( )

( ),

$10^{-12}$

.2.1

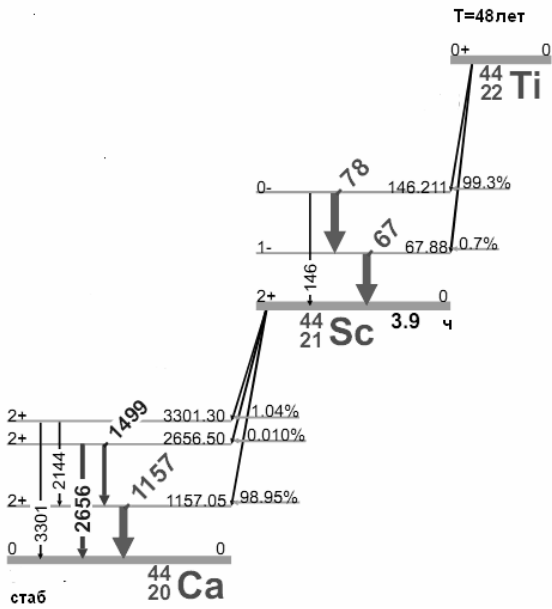
2.1.

	$T_{1/2}$	$E_{\beta\max}$
$^{22}\text{Na}$	2.62	0.545
$^{44}\text{Ti}$ $^{44}\text{Sc}$	48.0	1,470
$^{58}\text{Co}$	71.3	0,474

-22

-44,

.2.6.



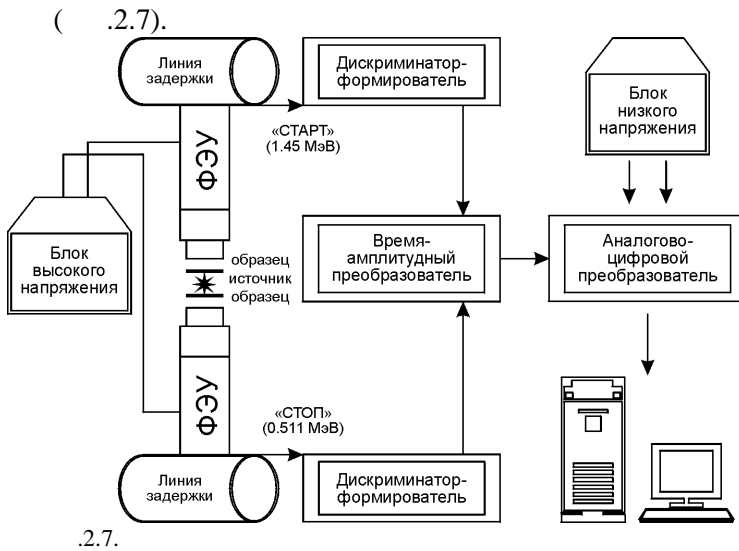
.2.6.

- 44.

-44)

( , 1,15 (0,511 )

( , )



0,511 1,27



200-400

**Обработка результатов измерения времени жизни позитронов**

1.

,

;

2.

,  $P(t)$

,

( . . . ) ,

$\delta$ -

:

$$N = \sum_{i=1}^M I_i \exp(-\lambda_i t) ,$$

$N$  –

,  $I_i$  –

$1/\lambda_i$ .

$P(t)$ .

$P(t)$  :

$$\sum_1^N I_i \int_{-\infty}^t P(t') \exp(-\lambda_i(t-t')) dt',$$

k- :

$$N_k = \sum_{i=1}^N \lambda_i I_i \int_{t_k}^{t_k+1} dt \int_{-\infty}^t P(t') \exp(-\lambda_i(t-t')) dt'.$$

j- ,

:

$$N_j = I_{0j} \exp(-\lambda_j t), \quad (2.7)$$

:

$$P(t) = \exp(-(t-T_0)^2 / \sigma^2) / (\pi^{1/2} \sigma), \quad (2.8)$$

$\sigma$  -

$$FWHM = 2(\ln 2)^{1/2} \sigma, T_0 \quad (2.7)$$

(2.8).

j-

$$\begin{aligned} & (\Delta = t_{i+1} - t_i): \\ \Phi_{ij} &= I_{0ij} / 2 \cdot (y_{ij} - y_{i+1j} - \text{erf}((t_i - T_0) / \sigma) \\ & + \text{erf}((t_{i+1} - T_0) / \sigma)) \end{aligned}, \quad (2.9)$$

:

$$\begin{aligned} y_{ij} &= \exp(-\lambda_j(t_j - T_0) + \lambda_j^2 \sigma^2 / 4) \cdot \\ & (1 - \text{erf}(\sigma \lambda_j / 2 - (t_i - T_0) / \sigma)) \end{aligned}$$

$$(2.9) \quad t_i \quad t \quad i-$$

i+1

N

i-

BG

:

$$F_i = \sum_{j=1}^N \Phi_{ij} + BG. \quad (2.10)$$



, ( (2.9) (2.10))

,  $\lambda_i$ ,

$T_0$ ,

$I_{0j}$ ,

BG

$\sigma$ .

-

,  
:

$$F = \sum_{j=1}^m w_j (y_j - F_j)^2 ,$$

$y_j$  - ;  
 $w_j$  - ;  $m$  - -

### *Программа для обработки результатов*

POSFIT, :

INIP.INI,

-

,

,

INIP.OUT

-

-

MF.EXE .

INIP - ( ).

JOB 1 -

;

INI1.INI;

dnnnn.asc -

;

dnnnn.out -

;

;

3 -

;

( ),

100%

;

;

NEW;

NEW;

JOB -1-

### ***Порядок выполнения лабораторной работы***

1.

2. 15 – 20

3.

« », - « »

,  $N$ ,

$n = L / cN$ ,  $L$ - ,  $c = 3 \cdot 10^8$  /с.

4.

5.

6.

7. .5 6

### ***Порядок обработки экспериментальных данных***

1. WINCMD32.

2. POSFIT.

3. F4 ( -
4. ). , -
5. , -
6. F4 INIP.
7. : , -
8. , , -
9. , , -
10. 5 , -
- 0.235 , - 0.0193 , -
- 3.
8. MF.EXE.
9. -
10. VARIENCE. ,

### Контрольные вопросы

1. ? -
2. ?
3. ?
4. ? -
5. ?
6. ? . -
7. ? -
8. ?
9. ?
10. ?

8.

?

-

9.

$^{22}\text{Na}$   
?



100

**Основные понятия симметрии кристаллов**

X, Y, Z,

a, b,

α, β, γ.

. 3.1

3.1

			-
	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\neq 90^\circ$	$P$
-	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	$P, C$
	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, C, F, I$
-	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, I$
-	$a = b$ $\neq c$	$\alpha = \beta =$ $90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$P$
	$a = b$ $= c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, F, I$
-			
:			
-	$a = b$ $= c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$	$R$
-	$a = b$ $\neq c$	$\alpha = \beta =$ $90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$H$

2-	2
3-	3
4-	4
6-	6
3-	3
4-	4
6-	6
	$M(2)$
	1
	1

, , ( ) , -  
 ( ) (F) , -  
 (Z). -  
 , , 14 -  
 . ,  
 ,  
 , 10  
 ( .3.2). , -  
 32 , -  
 32 . -  
 ,  
 56



(  
 $n-$   
 $360/n$  )  
-

3.2,

$1/n$

230

$h, k, l$   
 $a/h, b/k, c/l$

$k, l$

$h, k, l$



$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}, \quad (3.3)$$

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a/c)^2}, \quad (3.4)$$

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}, \quad (3.5)$$

$d_{hkl}$ ,  
 $h, k, l$  –  
 $h, k, l$   
 $h, k, l$   
 $(\dots)$   
 $F$ ,  
 $:$

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp\{2 \cdot \pi \cdot i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\}, \quad (3.6)$$

$$b_j - \quad j - -$$

$$; h, k, l - \quad ; x_j, y_j, z_j - \quad j - -$$

$$, \quad , \quad . \quad -$$

$$(3.6)$$

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{\lambda^3 l_s}{8\pi r} \cdot \frac{V\rho'}{\rho} \cdot \frac{j_{hkl} N_c F_{hkl}^2}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot e^{-W} \cdot A_{hkl}, \quad (3.7)$$

$$I_{hkl} - \quad , \quad , \quad -$$

$$h, k, l \quad ; I_0 - \quad , \quad ; \lambda -$$

$$\quad ; l_s - \quad ; r -$$

$$\quad ; \rho' \quad \rho -$$

$$\quad ; V - \quad , \quad -$$

$$\quad ; N_c - \quad 1 \quad 3;$$

$$j_{hkl} - \quad hkl, F -$$

$$; \theta - \quad ; W - \quad ; A_{hkl} -$$

$$(3.7)$$

$$I_{hkl} = \text{const} \cdot \frac{j \cdot F_{hkl}^2}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot e^{-W} = \text{const} \cdot I'_{hkl} \quad (3.8)$$

CONST

, (3.8):

$$\sum I = \text{const} \cdot \sum I$$

, -

$$R = \frac{\sum |I - I|}{\sum I} \tag{3.9}$$

10%, . . .

,  
 ,  
 .  
 ,  
 ,  
 .  
 , ,  
 I

« » .

(3.8),

$$W : W = 2 \cdot B \cdot (\sin\theta/\lambda)^2 \tag{3.10}$$

(3.8) (3.10)

$$\ln \frac{I}{I_0} = -2B \cdot (\sin \theta / \lambda)^2 + \ln(\text{const}) \quad (3.11)$$

$$(3.11) \quad , \quad \ln(I^p / I) \quad \left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2 .$$

$$\left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2$$

$$\frac{2B}{W} \quad (3.11),$$

$B$

$$B = \frac{8}{3} \pi^2 \bar{U}^2 \quad (3.12)$$

$B$

$$\frac{1}{U^2}$$

### *Области применения нейтроноструктурного анализа*

(









– Шеррера

$$L, \dots \quad ( \quad )$$

$$L = 0,94 \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (3.13)$$

$\beta$  —

### Экспериментальная часть Методика дифракции нейтронов

$$\lambda( \quad ) = \frac{h}{m\vartheta} = \frac{h}{\sqrt{3kT_m}} = \frac{2,86 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{E( \quad )}}, \quad (3.14)$$

$h, k$  —

;  $E, m, \vartheta$

$T$  —





































































































