

中子散射及相关技术的发展与应用

孙凯, 李天富, 陈东风*

(中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413)

摘要:中子的独特性质使其在揭示物质从微观、介观至宏观尺度的结构和动力学行为方面都具有不可替代性,从而使得依托于高强度中子源的中子散射技术广泛应用于物理、化学、材料、地质、生物和医学等领域,逐渐发展为一种国家大型科学平台。中国原子能科学研究院在国内最早开展中子散射研究,先后依托重水研究堆和中国先进研究堆构建了中子科学研究平台,并坚持面向国内外开放合作,开展了许多富有特色的研究工作,为我国中子散射及相关技术的开创、发展和应用推广做出了重要贡献。当前,中子应用技术迎来新发展机遇,相关研究愈加广泛而深入,将继续为探索基础科学前沿和解决能源、健康、环境、信息等领域重大问题提供重要技术支撑。

关键词:中子散射;中国先进研究堆;重水研究堆;中子束技术

中图分类号:O433

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2020)S0-0035-12

doi:10.7538/yzk.2020.zhuankan.0503

Development and Application of Neutron Scattering and Related Technique

SUN Kai, LI Tianfu, CHEN Dongfeng*

(*Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

Abstract: The unique properties of neutrons can be used to reveal the structural and dynamic properties of matter at the micro, mesoscopic and macro-scale. Neutron scattering is widely applied in the fields of physics, chemistry, materials, geology, biology and medicine, which belongs to one kind of national large scale scientific facility. China Institute of Atomic Energy (CIAE) is the first institute to do neutron scattering research in China. Neutron scattering facilities were built based on firstly the Heavy Water Research Reactor (HWRR) and then the China Advanced Research Reactor (CARR), which kept opening to users from other institutes. Many researches were carried out based on these facilities. In this sense, CIAE makes important contributions to the creation, development and application of neutron scattering in China. At present, neutron technique is ushering in new development opportunities. The related application researches become more and more extensive and in-depth. It will continue to provide

收稿日期:2020-07-22;修回日期:2020-08-17

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFA0403700);财政部稳定支持研究经费资助项目(WDJC-2019-04)

作者简介:孙凯(1972—),男,山西永济人,研究员,博士,凝聚态物理专业

* 通信作者:陈东风, E-mail: dongfeng@ciae.ac.cn

important technical support for exploring the frontiers of basic science and solving problems in the fields of energy, health, environment and information.

Key words: neutron scattering; China Advanced Research Reactor; Heavy Water Research Reactor; neutron beam technique

自从1932年查德威克发现中子以来,经过近90年的发展,中子相关研究和应用领域越来越广泛,从自然科学的基本原理探究、新材料研发至交通运输、核能、航天等关系国计民生的工业领域,中子技术都发挥着不可替代的作用,对人类科技进步和社会发展影响深远^[1-2]。

中子具有波粒二象性,对于能量为25 meV的热中子,其波长为0.18 nm;对于能量为5 meV的冷中子,其波长为0.4 nm。这些数值恰好与凝聚态物质中原子分子间的距离和元激发的能量相当,使得中子可作为原子尺度的标尺,揭示原子分子在哪里,原子分子是如何运动的。中子不带电,具有磁矩,对轻元素灵敏,能分辨同位素,这使得其与众不同,基于这些特性发展的中子散射技术在众多领域都取得了显著成果。1994年,诺贝尔物理学奖授予了中子衍射和中子非弹性散射的开创者,美国科学家沙尔和加拿大科学家布罗克豪斯,标志着中子散射技术重要性得到广泛认同。2007年,诺贝尔物理学奖授予了法国的费尔和德国的格林贝格尔,表彰他们发现的至今仍深深影响着现代生活的巨磁阻现象,而中子散射技术在研究中发挥了关键性作用^[3-4]。

中子散射及相关技术不仅在基础科研领域发挥着重要作用,助推新科技的诞生,在工业应用方面也优势明显。如美国将该技术应用于航空航天领域,监测飞机火箭关键部件在服役全周期内的结构、缺陷及应力织构演变,评估其服役性能,预测使用寿命,为航空航天安全提供了有效的技术保障,使得事故发生率明显下降。法国也将该技术所获数据作为核反应堆的安全评估和退役延寿的重要依据^[5-6]。

中国原子能科学研究院(CIAE)在国内最早开展中子散射及相关技术研究,至21世纪初一直是国内唯一的中子散射研究基地。20世纪50年代末,我国第1座反应堆——重水研究堆(HWRR)建成后不久,就开始了中子散射研究工作,自主建成了国内第1台中子晶体谱仪和衍射谱仪,随后又与中国科学院合作,建成了

包含6台谱仪的中子散射中心,开展了一批有特色的研究工作^[7]。进入新世纪,为满足我国高速发展的科学研究和工业应用需求,依托中国先进研究堆(CARR)构建了已具规模的中子科学平台,开展核工业、航空、能源、健康和物理等领域的特色研究^[8-11]。

本文从中子散射及相关技术特点、发展概况、CARR中子科学平台现状、中子散射应用研究等几个方面进行综述。

1 中子散射及相关技术

中子散射是利用反应堆或散裂中子源产生的热、冷中子束流入射到样品上,中子与样品原子核或原子磁矩相互作用发生散射,测量散射中子的动量和能量变化,可分析获知材料内部原子结构和动力性质^[12]。中子测量技术发展出了包括中子衍射、大尺度结构散射、非弹性散射、活化分析、成像等多种分支技术,分别适用于解决不同科学或应用问题(表1)。

中子散射与同步辐射技术类似,都是凝聚态物质研究中重要的先进实验手段,具有互补性。尽管受到中子源强度相对偏弱和束流资源稀缺等限制,中子束技术在探测物质微观结构和动力学性质方面有其优势特点。

1) 时空尺度

中子散射可用来观测从 μm 到原子尺度物质结构,分析从ms到亚ns范围原子分子的动力学,且中子散射可提供在特定结构尺寸条件下原子分子的动态信息。如中子散射既可用于研究蛋白质大分子的整体运动,也可用来分析分子内部的相对运动特点^[13]。

2) 强穿透性

中子容易穿透大多数材料,从而可研究厚块或大块样品。如中子散射可用来分析火车钢轨这种大工程部件内部的残余应力^[14]。这也有助于实现在极端条件下对样品进行研究,如研究高温条件下飞机发动机材料内部的微观结构^[15]。

表 1 中子散射谱仪类型和主要应用方向
Table 1 Neutron instrument and their main applications

中子应用技术类型	装置名称	主要应用
中子衍射	粉末衍射仪	粉末样品晶体结构精修、磁结构分析
	单晶衍射仪	单晶样品晶体结构测定和结构精修
	织构衍射仪	材料体织构测量
	残余应力衍射仪	材料内部残余应力分析
大尺度结构散射	小角中子散射仪	物质材料内部纳米尺度结构分析
	中子反射仪	纳米尺度薄膜和表面界面结构研究
非弹性散射	中子三轴谱仪	色散曲线、自旋波、声子谱等研究
	飞行时间谱仪	声子谱、扩散、自旋动力学等研究
	背散射谱仪	玻璃弛豫、氢扩散、分子旋转动力学等研究
	自旋回波谱仪	软物质动力学、分子扩散、磁激发等研究
中子成像	热中子成像	材料内部宏观缺陷、成分及密度高通量无损检测
	冷中子成像	材料内部宏观缺陷、成分及密度以及晶粒、磁畴、应力分布等无损检测
中子活化分析	堆中子活化分析	痕量元素/核素分析
	瞬发 γ 活化分析	多元素在线无损分析
	中子深度剖面分析	He、Li、B、N 等轻元素深度剖面分析

3) 磁性灵敏

中子具有磁矩,因此可用来研究材料在原子级别的磁结构和动力学性质。利用中子散射证实了反铁磁、亚铁磁和复杂磁有序结构的存在,还帮助解释了薄膜磁阻效应的物理机制^[16]。

4) 无损测量分析

中子是非破坏性的,它不带电荷,与物质的相互作用通常较弱,因此可对样品进行无损检测,可研究一个物体随温度、压力等环境条件的演化,不必担心中子对样品造成影响。

5) 核素灵敏性

有别于 X 射线主要与核外电子相互作用,中子是被原子核散射,因此中子对轻元素灵敏,能分辨近邻元素,鉴别同位素。中子对质子的敏感性,使得它成为研究含氢材料(生物大分子、有机高分子及储氢材料等)的重要手段;同时对气、氦同位素散射长度的巨大差别,使得中子散射技术在软物质和生命科学研究方面发挥着独特作用。

6) 精确性

热、冷中子的动能仅有几十、几 meV,使得中子能用于精确分析凝聚态物质的元激发和扩散等动力学性质。

2 国内外中子散射技术发展

中子散射技术的发展强烈依赖于高注量中子源,高注量率的热、冷中子束流才能保证在合理实验时间内获取足够的中子散射信号,大多

数小型中子源难以满足中子散射实验的需求。目前,高注量中子源主要包括研究型反应堆和加速器散裂中子源,两者各具特点^[2]。反应堆早在 20 世纪 40 年代就用于中子散射实验,通常是稳态源,即可提供连续的稳定中子束(俄罗斯的 IBR-2 研究堆除外,该堆具有脉冲时间结构)。基于加速器打靶的散裂中子源于 20 世纪 70 年代发展起来,通常是脉冲源,即提供不连续的脉冲中子束流(瑞士的散裂源 SINQ 除外,该中子源能提供连续中子束)。散裂中子源可达到较高的脉冲中子注量率($10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),但时间平均的中子注量率往往不如高通量研究堆($10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。两者的中子能谱有较大区别,散裂中子源中子慢化谱为欠慢化谱,受到脉冲式时间结构的限制,除麦克斯韦分布区外,在高端有一个 $1/\lambda$ 谱的超热中子区^[17]。散裂中子源上的中子谱仪采用中子飞行时间技术,而反应堆上的中子谱仪可选择采用飞行时间技术或单色中子束技术。

目前,世界范围内运行和在建设的高注量中子源数量十分有限,共有约 40 座高通量研究堆和 7 座散裂中子源。其中具有代表性的包括欧洲的劳尔朗之万实验室(ILL)高通量研究堆 HFR、德国的研究堆 FRMII、英国卢瑟福实验室的散裂中子源 ISIS、瑞士保罗谢尔研究所的散裂中子源 SINQ、欧洲正在建设的散裂中子源 ESS、美国橡树岭国家实验室(ORNL)的高

注量研究堆 HFIR 与散裂源 SNS 以及美国国家标准技术研究院的研究堆、俄罗斯联合核子所的脉冲堆 IBR-2 和库尔恰托夫国家研究中心的高注量研究堆 PIK、澳大利亚核科学和技术组织的反应堆 OPAL、日本原子能研究所的 JRR-3 反应堆和日本高能所建设的加速器散裂中子源 J-PARC、韩国原子能研究所的研究堆 HANARO 等。此外,印度、马来西亚、荷兰、波兰、匈牙利等国家也都有反应堆中子源。经过几十年的发展,高强度中子源的发展已经进入了一个新的阶段。新的更高强度的中子源持续建设和改进,多台相对低注量、投资小的紧凑型加速器中子源也在建设或筹建。

早期的中子谱仪主要是中子衍射仪和非弹性中子三轴谱仪,基于反应堆水平孔道的热中子束设计建设,主要用于开展晶体结构、磁结构和超导等固体物理基础研究^[2]。20 世纪 60 年代末在研究堆上发展起来的冷中子源技术,大幅提高了冷中子(波长约为 0.4~2 nm)注量率,结合中子导管技术的应用,极大地拓展了反应堆周围中子束流的利用空间,推动冷中子散射谱仪的建设应用^[18]。基于冷中子技术的小角中子散射谱仪、中子反射谱仪、冷中子三轴谱仪、自旋回波谱仪等谱仪技术逐渐发展起来,并在聚合物、胶体、生物大分子、超导、薄膜与表面等众多研究中发挥了重要作用。散裂中子源的快速发展促进了中子飞行时间谱仪技术的发展。近些年来,中子位置灵敏探测技术、中子极化技术、中子单色聚焦准直等光学技术、数据采集和分析计算机自动化技术等方面的进步极大促进了中子散射谱仪技术的发展。中子散射技术日渐成熟,谱仪性能参数不断提高,配套原位样品环境装置技术也持续更新。中子束技术不但在众多基础研究领域应用广泛,也越来越多的应用于解决实际工业工程问题,很多研究中心与工程机械、石油化工、生物医药等领域的企业进行合作,开展了大量工业应用研究。

欧洲的劳尔朗之万实验室较早实现开放运行,取得了良好的效果。目前,世界主要大型中子科学中心保持开放运行,应用研究领域不断拓展,成果日趋丰硕。政府的持续投入进一步促进了中子散射研究中心的发展,如欧洲的 ILL 每年接待约 2 000 名用户前来实验,发表科研论文 600 篇,

研究经费达到 1 亿欧元^[5-6];美国 ORNL 的 HFIR 和 SNS 也有类似产出,且最近计划投入 18 亿美元建设 SNS 第 1 靶站和更多中子谱仪^[19]。

国内方面,早在 20 世纪 50 年代末 60 年代初,在建成我国第 1 座研究型 HWRR 的同时,CIAE 也成功研制出达到当时国际水平的我国第 1 台中子晶体谱仪和第 1 台中子衍射仪,并开展相关实验研究工作^[20-21]。20 世纪 70 年代开展准一维离子导体在电场作用下行为的中子衍射研究^[22]。20 世纪 80 年代以后,由 CIAE 与中国科学院合作在 HWRR 上建造了 5 台功能不同的中子散射谱仪,构建了一个初具规模的热中子散射实验基地,也是当时国内唯一的中子散射研究中心。这些中子散射设备面向全国科研单位和高校开放,开展磁性材料晶体结构和磁结构、高温超导结构和动力学、金属氢化物 and 储氢材料等多个方向的前沿研究工作,取得了较好的研究成果,为我国中子散射工作的发展奠定了基础^[7]。在服役了近 50 年后,HWRR 于 2007 年正式退役。进入 21 世纪,CIAE 启动建设了中国先进研究堆(CARR),并依托 CARR 建成了研究领域齐全、具有国际先进水平的中子科学平台^[8-11]。

目前,在我国有三大高强度中子源用于中子散射及相关技术研究,分别是位于北京的 CARR、位于绵阳的中国绵阳研究堆(CMRR)和东莞的中国散裂中子源(CSNS)。这些中子源已相继投入运行,在地域、类型和应用侧重等方面相互补充,为当前国内中子科学技术发展和应用提供强有力支撑,也带来了新的发展机遇。CMRR 功率为 20 MW,中子注量率为 $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,建设有谱仪 8 台,已开展了一些有特色的研究工作^[23]。CSNS 主要设计功率为 0.1 MW(升级至 0.5 MW),脉冲中子注量率为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,一期建成了 3 台谱仪,并已对外开放,正在建设多台谱仪,发展态势良好^[24]。

3 CARR 中子科学平台现状

CARR 是一座具有世界先进水平的研究型反应堆,采用紧凑堆芯反中子井型设计,使用 $\text{U}_x\text{Si}_x\text{-Al}$ 弥散型新型燃料元件,满功率为 60 MW,重水反射层内热中子注量率达 $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。CARR 设置有 9 条中子束水

平切向孔道和 25 个垂直辐照孔道,并配有冷中子源。CARR 是一座高性能、多用途研究堆,可开展中子散射、中子成像、中子活化分析、核物理与核数据测量、反应堆材料及核燃料考验、放射性同位素生产及单晶硅中子掺杂等,其主要目的就是开展中子科学技术应用研究^[8-11]。CARR 于 2002 年在 CIAE 动工建设,2012 年实现满功率运行,2017 年 10 月完成冷中子源安装调试和运行,同年 12 月通过现场竣工验收^[25]。

迄今依托 CARR 已建成 12 台中子谱仪,正在建设 7 台谱仪,并建设有样品准备实验室和样品环境等附属配套设备。此外,规划未来再建设 4 台中子谱仪和北京在线同位素分离丰中子束流装置(北京 ISOL)^[26]。图 1 为 CARR 中子谱仪布局示意图。其中中子衍射类谱仪 6 台,包括高分辨中子粉末衍射仪、高强度中子粉末衍射仪、中子四圆衍射仪、中子织构衍射仪、中子残余应力衍射仪、中子工程衍射仪;大尺度结构研究类谱仪 2 台,包括小角中子散射仪和中子反射仪;非弹性中子散射谱仪 4 台,包括 IOP-CIAE 热中子三轴谱仪、中德热中子三轴谱仪、冷中子三轴谱仪、冷中子广谱谱仪;中子成像装置 2 台,包括热中子成像和冷中子成像;中子活化分析装置 5 套,包括仪器中子活化分析、热中子瞬发 γ 活化分析、冷中子瞬发 γ 活化分析、中子深度剖面分析和缓发中子测量系统。

4 中子散射应用研究简介

中子散射的应用领域极其广泛,从传统凝

聚态物理中的磁性和超导到聚合物高分子物理,从金属材料到储氢材料,从蛋白质核酸结构到纳米药物,从工程材料应力到电池材料研发,从极低温到强磁场环境,从高温高压到拉伸剪切过程,中子散射一直发挥着其独特乃至关键的作用。全世界每年发表的相关论文数以千计,并已有十多本专著出版^[13,16,28-34]。

4.1 凝聚态物理基础前沿

中子的独特性质决定了中子散射技术在磁性、超导、软物质等凝聚态物质前沿研究中能发挥重要的作用。

中子具有磁矩,是研究磁结构最有力的工具之一。从材料磁结构的测定到薄膜表面界面的磁性分析,再到磁激发研究都离不开中子散射实验,这在中子散射技术应用之初就已显锋芒。1949 年 Shull 等^[34]测量 293 K 和 80 K 两种温度下 MnO 的中子衍射图谱,发现低温下衍射图谱在低角度出现新的衍射峰,而 X 射线衍射不会在低温下出现衍射峰,这一实验结果直接证实了 1936 年法国著名科学家 Néel 提出的反铁磁有序理论。20 世纪 80 年代,北京大学杨应昌等^[35]也利用 CIAE 的中子衍射谱仪研究了 MnAlC 永磁合金的晶体结构和磁结构,得到了各原子的占位和不同晶位上 Mn 原子的磁矩方向。同一时期,CIAE 通过与国内其他高校和科研院所合作,在 HWRR 上还开展了磁性材料晶体结构和磁结构的大量研究,涉及 NdFeB 系列、ThMn₁₂ 型、Th₂Mn₁₇ 型、R₂Fe₁₇N_x 型等磁性材料,深入分析了材料结构

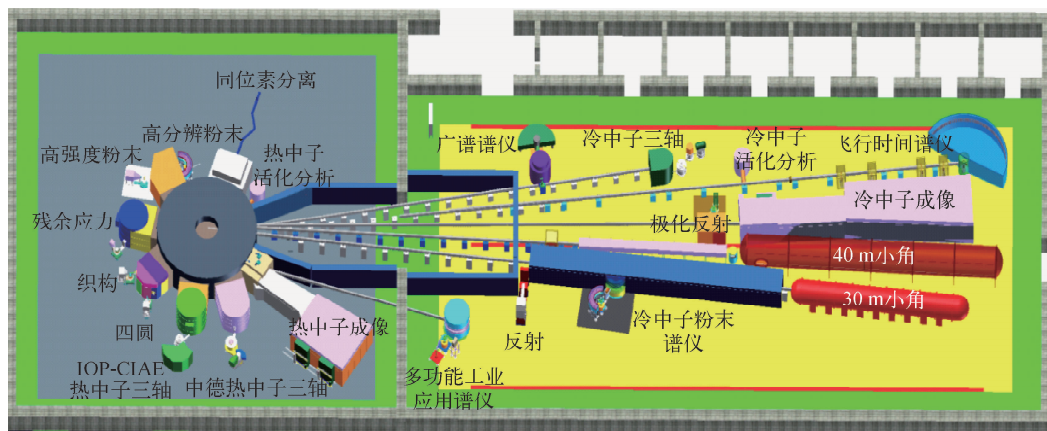


图 1 CARR 中子谱仪布局示意图

Fig. 1 Layout of neutron instrument at CARR

和宏观磁性的关系,为我国新型永磁材料的研发奠定了基础^[7,36]。随着 CARR 等新一代中子源的投入使用,对永磁材料、磁致冷材料、多铁材料等很多方面的研究也深入展开。如 Zhao 等^[37]利用 CARR 上的高强度粉末衍射仪研究了锰镓合金,利用锰和镓中子散射长度的巨大差别获得了原子占位有序度的变化,部分中子衍射结果示于图 2,而这是利用 X 射线衍射技术所不能实现的。

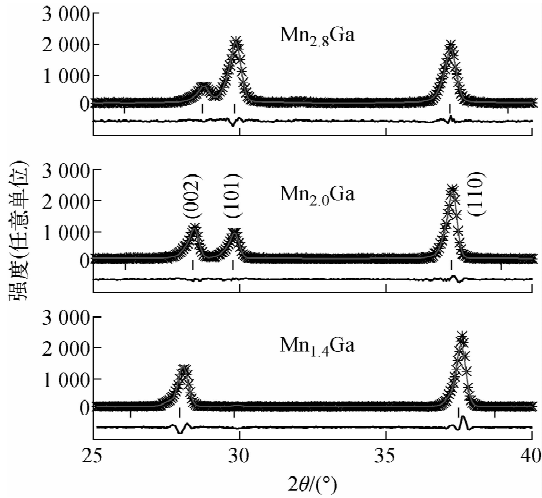


图 2 锰镓合金磁性材料的中子粉末衍射图谱^[37]
Fig. 2 Neutron powder diffraction of MnGa alloy^[37]

极化中子反射是研究薄膜或多层膜表面磁性的重要实验技术,可用以获得薄膜中原子的磁矩大小和排列方向。在层间交换耦合中超晶格的耦合角度和磁畴结构的测定、交换偏置薄膜体系反磁化过程中的磁畴演变机理、交换弹性薄膜磁体的界面亲和效应、哈斯勒合金薄膜的磁结构和磁相变、磁性和半导体结合的稀磁半导体超晶格、反铁磁序超晶格的磁畴结构和电子自旋转变、薄膜平面内的横向磁点阵结构等方面研究中,中子反射方法发挥了关键作用。如利用极化中子反射研究 Fe/Cr 巨磁阻多层薄膜的磁结构,为解释巨磁阻的物理本质提供了关键的实验证据^[38];对钒衬底上生长的铁薄膜的研究,获得了薄膜铁原子磁矩大小及随温度的变化信息^[39];还可分析原位电场调节下铁电薄膜结构磁性的变化^[40]。

小角中子散射可用来观测磁性纳米颗粒内部的磁结构或材料内部的纳米磁有序,在软磁

材料、磁性胶体、铁流体等方面有着很多研究。近期,利用小角中子散射首次在实验上证实了 MnSi 单晶材料存在磁性斯格明子,并由此推动了斯格明子的研究热潮^[41]。非弹性中子散射则用来研究材料中的磁激发,如三轴谱仪和飞行时间谱仪用来研究铁磁、反铁磁和亚铁磁中的元激发,自旋回波谱仪用来研究自旋玻璃和超顺磁性涨落等^[16]。

超导现象是凝聚态物理中最重要的现象之一,尽管 BCS 理论能解释常规超导体机制,对于非常规超导体机制目前还没有很好的理论解释。研究发现铜氧和铁基超导体都出现在接近反铁磁有序态,而中子散射是表征反铁磁序中自旋关联和自旋起伏的关键实验技术,该技术能在很宽的能量动量空间测量磁激发,可为探究相关理论提供重要实验判据^[42-44]。

非弹性中子散射技术可用来探测超导体中的低能磁激发和自旋涨落谱等。如非常规超导体中的自旋涨落,尤其是所谓磁共振峰现象。磁共振峰现象首先在铜氧化物超导体 YBaCuO 中发现,之后在重费米子超导体中也发现了共振峰的存在。因此人们意识到铁基超导体母体也是反铁磁的时候,立刻开展其超导态的自旋动力学研究,果然很快发现磁共振峰的存在^[45]。磁共振峰的能量与超导温度呈线性关系,暗示这 3 个体系的超导电性很可能都和反铁磁自旋关联存在着直接关系。CIAE 曾在 HWRR 上利用中子飞行时间法对 C-15 相超导材料的热中子非弹性散射谱进行测量,研究了声子频率分布与超导转变温度的关系^[46]。如今依托 CARR 上多台中子三轴谱仪,可深入开展更多相关研究。

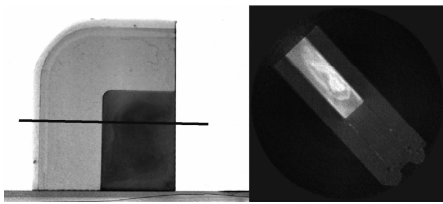
软物质覆盖范围非常广阔,包括聚合物、表面活性剂、胶体、液晶等,近年来研究非常活跃。得益于中子对于氢及其同位素的灵敏性等优势特点,中子散射技术广泛应用于聚合物溶液结构、嵌段共聚物、聚合物界面扩散、表面活性剂自组装行为、胶体颗粒相互作用和超分子结构研究等。如诺贝尔奖获得者 Flory^[47]关于聚合物链空间构象的理论就通过小角中子散射实验得到验证。中子散射可用于分析树形大分子溶液结构,包括分子末端基团分布、内部空间、二聚体缺陷等,为相关基础理论和应用开发提供

了重要实验依据^[48]。此外,在表面活性剂自组装、水的结构和动力学等一些关键基础科学问题研究方面,中子散射实验研究十分重要甚至不可替代^[13]。

4.2 核工业与航空工业

在核工业和航空工业领域,材料常要经受辐照、高温、高压、疲劳等复杂工况的考验,为确保安全,对材料在服役条件下结构和缺陷的演化规律研究十分必要。中子散射及相关技术在新材料研发、微量元素分析、工艺优化、缺陷检测、性能预测、寿命评估等方面均能发挥独一无二的作用。

核燃料芯块是反应堆安全的第 1 道屏障,需对其服役全周期内的结构和性能进行分析评估,以指导反应堆的安全运行。由于燃料芯块具有较强放射性,且裂纹可能出现在内部,通常状况下燃料芯块常置于包壳内保护,取出测量可能导致放射性污染的风险,故难以通过常规光学成像方法观测分析。CIAE 利用中子成像技术成功实现了我国某核电站上乏燃料芯块的检测,观测到内部裂纹和肿胀损坏情况。同时利用中子能鉴别同位素的特性,采用中子成像方法也观测到燃料元件中²³⁵U同位素的空间分布情况,部分结果示于图 3,指导燃料组件的加工和使用。



右图为左图横线处横截面

图 3 核燃料元件铀燃料的中子成像分布
Fig. 3 Spatial distribution of U in nuclear fuel element by neutron imaging

锆合金包壳管是压水堆的第 2 道安全屏障,加工制造过程中产生的织构对包壳管的力学、氢氧化物取向、辐照生长和应力腐蚀开裂等服役性能会产生关键影响。中子衍射方法可获得包壳管内部的体织构,从而指导加工工艺,实现设计织构取向的目标。利用 CARR 上的中子织构衍射仪开展国产锆合金包壳材料的织构分析研究,可清晰地观察到管坯织构沿管壁厚度方向从内到外不同位置的变化,如图 4 所示。另外利用中子

对氢元素灵敏的特性,中子成像法还分析了破损锆合金包壳中氢元素的定量分布,为锆合金包壳的氢脆研究提供了重要实验数据。

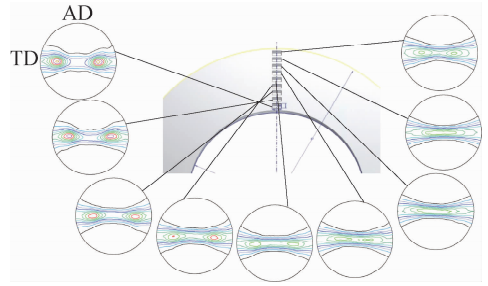


图 4 锆合金管材晶面织构梯度分布
Fig. 4 Gradient distribution of texture in Zr alloy tube

压力容器(RPV)是反应堆的第 3 道安全屏障,属不可更换的、非能动长寿命的关键安全部件,其可用性直接决定核反应堆的安全和寿命。RPV 服役寿命主要受制于中子辐照脆化和疲劳,中子辐照会引起压力容器钢纳米结构的变化,是其力学性能下降的主要原因。小角中子散射是研究相关问题的重要实验方法,具有探测尺度范围宽、制样简单、可实现原位高温观测等优势。如小角中子散射研究发现 RPV 钢受快中子辐照样品中出现纳米级小团聚物,并观测到退火效应对 RPV 钢中纳米析出物的影响^[49]。图 5 示出 CARR 小角中子散射谱仪测量的铁铜合金中铜纳米析出物随退火条件的变化,可明显看出热时效过程中纳米析出物的

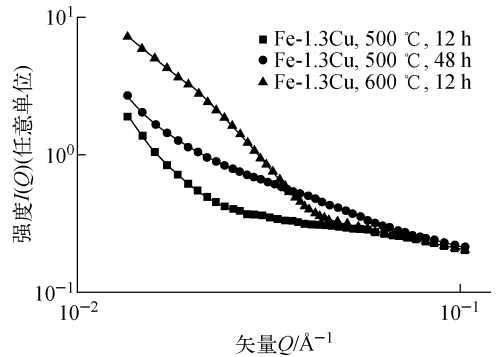


图 5 不同热时效处理下铁铜合金的小角中子散射曲线

Fig. 5 Small-angle neutron scattering result from Fe-1.3Cu alloy treated under different conditions

增多和长大。

在航空工业领域,中子束实验技术可应用于发动机叶片缺陷无损检测、单晶镍基高温合金结构分析、机翼铝合金材料残余应力分析等关键材料研发和重要部件评估。发动机叶片中设计有冷却通道,以保证叶片在高温服役状态下的安全性,在工艺过程中通道可能出现残芯,从而降低冷却效率影响发动机的服役安全。CARR 中子成像能充分发挥中子深穿透和无损检测的优势特点,开展发动机叶片残芯的高效准确检测分析。

镍基高温合金材料广泛应用于航空发动机、燃气轮机的关键叶片,其高温服役性能直接影响或决定飞机和舰船的安全性和先进性。高温合金优异高温服役性能与其微观纳米层次结构有密切关联。小角中子散射方法能用于研究镍基高温合金材料的微观纳米结构及其高温演化行为。图 6 示出单晶镍基高温合金的小角中子散射测量结果,图 6 中各向异性散射能直观地反映出单晶样品中的四方晶纳米结构。高温原位样品环境的加载,使得观测模拟极端服役工况下高温合金的结构和性能演变成为可能,从而具有针对性地解决服役过程中面临的关键问题。

飞机的机翼与机身采用铝合金类缘条构件连接,而模锻件原料在加工成类缘条构件后,遇到了严重的翘曲变形、马刀弯形变状况,强行矫直使用会埋入隐患,影响机体使用寿命,严重的可能导致飞行事故的发生。导致类缘条构件变形的主要原因是其内部残余应力作祟,只有探明影响机制,才能采取更有效的措施控制残余

应力分布。CIAE 已开展了 7050 铝合金 T 型构件的淬火残余应力分布及冷压工艺处理后的残余应力分析,为加工变形问题的成功解决提供了基础数据^[50]。中子衍射在大型构件的测量上有非常独到之处,可实现上吨量级的大型样品样件的非破坏性测量。CARR 旁建造了两台中子残余应力谱仪,分别侧重研究残余应力引起的科学问题和工程应用问题。

当然,中子散射及相关技术的工业化应用不仅限于此,但从中可一窥其广阔的应用前景。可以看到,该技术将在残余应力、织构、纳米相、缺陷、成分等无损检测和分析方面,为安全生产和经济发展提供非常重要的技术保障。

4.3 生命科学前沿

生命过程丰富多彩,复杂而又有秩序,从有机体到细胞再到原子分子,各层面的奥妙和规律都还有很多有待人们去探索发现。21 世纪以来,生命科学研究持续快速发展,不但加深了人们对生命的认知,也促进了健康医药事业发展。从原子分子层面研究生命物质的结构和运动规律,是理解生命过程的一个重要途径。中子散射技术在这一方面能发挥其重要作用^[13,33]。

中子在生命科学研究中的独特作用主要得益于以下 3 个方面的特点:1) 中子对于氢、氘同位素的散射能力有着很大差别,可利用同位素取代或反差变化的方法,细致分析生物大分子或相互作用体系的结构;2) 氢的中子非相干散射截面较大,非常利于测量非相干非弹性散射研究其自关联动力学行为^[13];3) 中子能量和动量范围非常适合研究蛋白质等生物大分

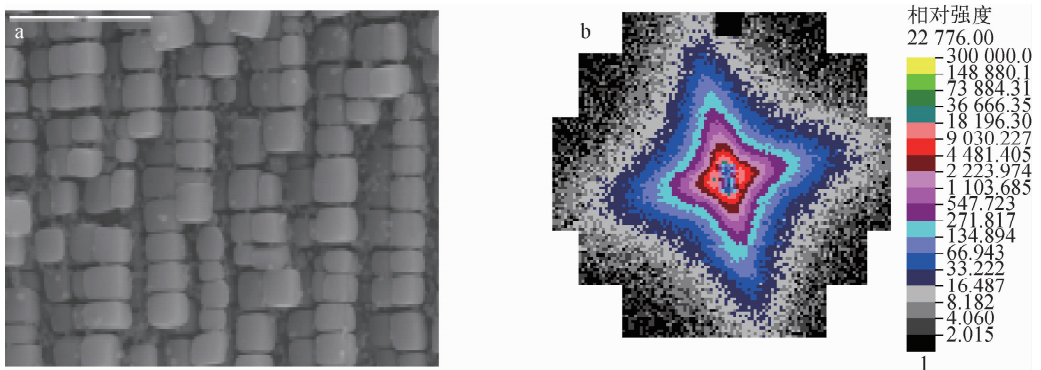


图 6 单晶镍基高温合金的电镜照片(a)和小角中子散射二维数据谱(b)

子。在实际应用中,中子衍射技术用来探测蛋白质晶体结构,小角中子散射用来研究溶液中的蛋白质及核酸等生物大分子或复合物的结构,中子反射用来研究磷脂膜的结构及其与蛋白质的相互作用,准弹性中子散射用来研究蛋白质及其表面水的振动和结构弛豫等动力学特征,中子自旋回波谱仪技术可用来研究蛋白质结构域的运动特征^[13,32,51]。

在结构生物学研究方面,尽管冷冻电镜和 X 射线晶体学技术仍是主要的技术,但中子单晶衍射技术可更好地看到氢、氘原子的位置,为生命科学中比较重要的氢键等研究提供关键实验数据。如 Wan 等^[52]利用氢/氘对比条件下中子衍射的优势,对木糖醇酶的质子化状态进行了研究,帮助理解生物质子催化、氢键作用等问题。

小角散射技术尽管给出的结构信息分辨率较低,但优势是能在近生理条件的溶液环境中研究生物分子的构象及分子间的相互作用,是揭示生物分子功能的独特手段^[53]。反差变化技术是小角中子散射技术的另一显著优势,可突出显示标的物或区域,用于细致研究生物大分子复合物或相互作用体系。这是由于同位素氢和氘的中子相干散射长度差别巨大,其中氢的相干散射长度为 -0.374×10^{-12} cm,氘的相干散射长度则为 0.667×10^{-12} cm。小角中子散射的信号依赖于溶质和溶剂水的散射长度密度 ρ 的差别。这使得通过调节溶剂中重水和轻水的比例以改变散射的反差成为可能,从而集中观察感兴趣部分的结构。如图 7 所示,蛋白质和 RNA 的散射长度密度存在一定差别,当调节溶剂中重水含量时可改变各成分与溶剂散射长度的差别。图 8 示出反差变化法示意图,当溶剂为纯轻水或纯重水时,蛋白质和核酸对散射都有贡献;当重水含量为约 40% 时,溶剂

与蛋白质的散射长度密度一致,此时只有 RNA 的散射信息;而当重水含量为约 70% 时,溶剂与 RNA 的散射长度密度一致,此时只有蛋白质的散射信息。小角中子散射很早就被用于研究蛋白质核酸复合物,包括研究 tRNA 和聚合酶相互作用、染色体中蛋白质的位置、病毒中蛋白质/RNA 复合物等^[32,54]。最近,Lapinaite 等^[55]利用反差变换法小角中子散射技术研究了 C/D 核糖蛋白酶的结构,揭示了 RNA 甲基化的规律,确定了分子量的大小,给出向导 RNA 在复合物中的限制位置,得到各蛋白质在复合物中的相对位置等。CIAE 利用该方法开展了冠状病毒解旋酶非结构蛋白质(nsp13)与核酸物质相互作用的研究,观测到了核酸的加入引起蛋白质构象的变化。

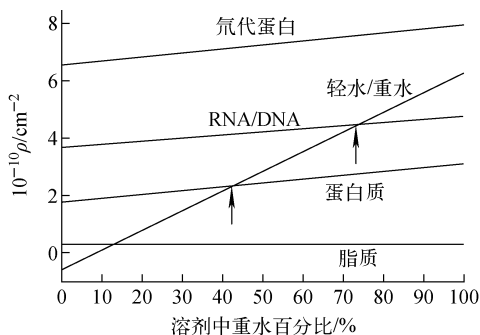


图 7 几种生物分子散射长度密度随溶剂重水百分含量的变化^[53]

Fig. 7 Scattering length density of several biomolecules as a function of relative content of D_2O in solvent^[53]

生物膜作为生命体的重要组成单位,是一种拓扑结构复杂、动态性强的系统,其功能由系统中脂质和蛋白质成分之间复杂的结构相互作用来决定,对此类相互作用的研究有助于深入

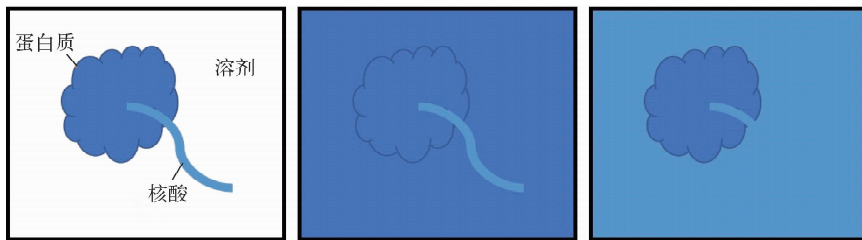


图 8 反差变化法示意图

Fig. 8 Illustration of contrast variation method

了解生物膜系统,理解生命体的运作机制。利用中子反射方法可研究磷脂分子双层膜在平滑的固体表面或自由液体表面的自组装结构,以及不同实验条件下蛋白质在磷脂膜中的分布等信息^[32]。

随着生命科学研究的飞速发展,对中子散射技术的需求也越来越迫切。世界上各大中子研究中心正积极建设和完善相应的谱仪设备,发展生物氙代技术和对应的理论分析方法,以满足更广泛和深入的研究需求。

5 总结和展望

中子不带电、具有磁矩、对轻元素灵敏、能鉴别同位素的特性注定了自身的与众不同,经过近 90 年的发展,以中子为探针的各项技术日趋完善,中子散射及相关技术已从最初的凝聚态物理基础研究扩展到包括能源环境、信息技术、健康医药、工程机械乃至食品等众多领域,为解决当前面临的各种挑战和问题提供了关键性的技术支撑。

CIAE 作为我国核技术的发源地,同样是国内中子散射及相关技术的起始点,为该技术的发展和应用推广起到了非常关键的作用。步入 21 世纪,随着我国科研和工业化、信息化水平的持续提升,对中子散射技术的迫切需求出现爆发式增长,3 个先进中子源(CARR、CMRR、CSNS)同时期开始建造并相继投入使用。CARR 作为具有世界先进水平的研究堆,将利用已构建的 19 台规模的中子科学平台,本着开放共享、合作共赢的理念,与国内外其他中子科学中心持续深入交流,为国内外用户提供优质的中子散射、中子照相和活化分析技术,在基础科学前沿研究、国家重大需求和国计民生领域继续发挥重要作用。

参考文献:

- [1] CHADWICK J. Possible existence of a neutron [J]. *Nature*, 1932, 129: 312.
- [2] 丁大钊,叶春堂,赵志祥. 中子物理学——原理、方法与应用[M]. 北京:原子能出版社,2011.
- [3] BROCKHOUSE B N, SHULL C G. The nobel prize in physics 1994[DB/OL]. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1994/summary>.
- [4] FERT A, GRUMBERG P. The nobel prize in physics 2007 [DB/OL]. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2007/summary>.
- [5] Oak Ridge National Laboratory. Science and discovery: Neutron sciences[DB/OL]. <https://neutrons.ornl.gov>.
- [6] Institut Laue-Langevin. The world's leading facility in neutron science & technology[DB/OL]. <https://www.ill.eu>.
- [7] 叶春堂. 我国的热中子散射工作现况和展望[J]. *核技术*, 1993, 16(8): 505-510.
YE Chentang. Present condition and prospect of thermal neutron scattering work in China [J]. *Nuclear Techniques*, 1993, 16(8): 505-510 (in Chinese).
- [8] 袁履正,柯国土,金华晋,等. 中国先进研究堆(CARR)的设计特点和创新技术[J]. *核动力工程*, 2006, 27(S2): 1-5.
YUAN Lvzheng, KE Guotu, JIN Huajin, et al. Design features and innovative technologies of China Advanced Research Reactor [J]. *Nuclear Power Engineering*, 2006, 27(S2): 1-5 (in Chinese).
- [9] GOU C, CHEN D, SUN K, et al. Present status of neutron scattering and CARR neutron scattering project in CIAE [J]. *Physica B*, 2002, 311(1-2): 40.
- [10] CHEN D, LIU Y, WU M. The neutron scattering program at the China Advanced Research Reactor (CARR): A progress report [J]. *Neutron News*, 2009, 20(2): 32.
- [11] 刘蕴韬,陈东风. 中国先进研究堆中子散射科学平台介绍[J]. *物理*, 2013, 42(8): 534-543.
LIU Yuntao, CHEN Dongfeng. The neutron scattering platform of China's Advanced Research Reactor [J]. *Physics*, 2013, 42(8): 534-543 (in Chinese).
- [12] LOVESEY S W. Theory of neutron scattering from condensed matter [M]. Oxford: Oxford University Press, 1984.
- [13] SAKAI V G, ALBA-SIMIONESCO C, CHEN S H. Dynamics of soft matter neutron applications [M]. US: Springer Science Business Media, LLC, 2012.
- [14] KAISER R, STEFENELI M, HATZENBICHLER T, et al. Experimental characterization and modelling of triaxial residual stresses in

- straightened railway rails[J]. *Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 2014, 50(3): 190-198.
- [15] KOMPATSCHER M, BAER M, HECHT J, et al. A high-temperature cell for in situ small-angle neutron scattering studies of phase separation in alloys[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, 495(1): 40-47.
- [16] CHATTERJI T. Neutron scattering from magnetic materials[M]. [S. l.]: Elsevier, 2006.
- [17] 李寿. 散裂中子源与中子散射[J]. *物理*, 1997, 26(10):600-607.
LI Shou. Spallation neutron source and neutron scattering[J]. *Physics*, 1997, 26(10): 600-607 (in Chinese).
- [18] AGERON P. Cold neutron sources at ILL[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1989, 284(1): 197-199.
- [19] Oak Ridge National Laboratory. Second target station project[DB/OL]. <https://neutrons.ornl.gov/sts>.
- [20] 戴传曾,叶春堂,张焕乔,等. “跃进一号”中子晶体谱仪[J]. *原子能科学技术*, 1959, 1(2): 100-105.
- [21] 安万寿,张焕乔,杨继廉,等. 中子衍射仪的构造与性能[J]. *物理学报*, 1961, 17(5):222-228.
- [22] 杨桢,程玉芬,牛世文,等. 静电场作用下 α -碘酸锂单晶中子衍射的增强[J]. *物理学报*, 1975, 24(1):6-11.
- [23] SUN G A, PENG S M, GONG J, et al. A new operating neutron scattering facility CMRR in China[J]. *Neutron News*, 2016, 27(4): 21-26.
- [24] CHEN H S, WANG X L. China's first pulsed neutron source[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(7): 689-691.
- [25] 柯国土,王玉林,金华晋. 中国先进研究堆(CARR)[J]. *科技成果管理与研究*, 2014(4):62-65.
KE Guotu, WANG Yulin, JIN Huajin. China Advanced Research Reactor (CARR)[J]. *Management and Research of Scientific & Technological Achievements*, 2014(4): 62-65(in Chinese).
- [26] 柳卫平. 加速器核物理大科学平台现状及展望[J]. *物理*, 2014, 43(3):150-156.
LIU Weiping. The prospects for accelerator-based nuclear physics facilities[J]. *Physics*, 2014, 43(3): 150-156(in Chinese).
- [27] HUTCHINGS M T, WITHERS P J, HOLDEN T M, et al. Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction[M]. Boca Ra-ton; CRC Press/Taylor & Francis, 2005.
- [28] DOBRZYNSKI L, BLINOWSKI K, COOPER M. Neutrons and solid state physics[M]. [S. l.]: [s. n.], 1994.
- [29] RINALDI R, LIANG L, SCHOBER H. Neutron applications in earth, energy, and environmental sciences[M]. New York: Springer-Verlag, 2009.
- [30] KISI E H, HOWARD C J. Applications of neutron powder diffraction[M]. Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [31] FRITSCH H, HUOT J, FRUCHART D. Neutron scattering and other nuclear techniques for hydrogen in materials[M]. [S. l.]: Springer International Publishing, 2016.
- [32] FITTER J, GUTBERLET T, KATSARAS J. Neutron scattering in biology techniques and applications[M]. Berlin: Springer, 2006.
- [33] HIGGINS J S, BENOIT H C. Polymers and neutron scattering[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [34] SHULL C G, SMART J S. Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction[J]. *Phys Rev*, 1949, 76: 1 256.
- [35] 杨应昌,何文望,林勤,等. MnAlC 永磁合金的中子衍射研究[J]. *物理学报*, 1983, 32(11):1 455-1 459.
YANG Yingchang, HE Wenwang, LIN Qin, et al. Neutron diffraction study of hard magnetic alloy MnAlC[J]. *Acta Physica Sinica*, 1983, 32(11): 1 455-1 459(in Chinese).
- [36] QUAN C R, ZHAO J G, WANG Y Z, et al. Neutron diffraction and Mossbauer studies of Ga site preference in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe internal-field assignments[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(10): 6 697.
- [37] ZHAO H, YANG W, SHAO Z, et al. Structural evolution, site ordering and magnetic properties of tetragonal $\text{Mn}_6-y\text{Ga}_{2+y}$ ($0 \leq y \leq 1.64$)[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 129: 6.
- [38] GRUNBER P, SCHREIBER R, PANG Y, et al. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr

- interlayers[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 61(8): 3 750-3 752.
- [39] LIU Y T, FRITZSCHE H, HAUSCHILD J, et al. Polarized neutron reflectometry study of thin Fe films prepared on V(100)[J]. *Physica B*, 2004, 350(1-3): E225-E227.
- [40] HERKLOTZ A, GUO E J, WONG A T, et al. Reversible control of interfacial magnetism through ionic-liquid-assisted polarization switching[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1 665-1 669.
- [41] MUEHLBAUER S, BENZ B, JONIETZ F, et al. Skyrmion lattice in a chiral magnet[J]. *Science*, 2009, 323(5916): 915-919.
- [42] DAI P C. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors[J]. *Review of Modern Physics*, 2015, 87(3): 855.
- [43] TRANQUADA J M, XU G, ZALIZNYAKI A. Superconductivity, antiferromagnetism, and neutron scattering[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 350: 148-160.
- [44] BAO W. Physics picture from neutron scattering study on Fe-based superconductors[J]. *Chin Phys B*, 2013, 22(8): 087405.
- [45] CHRISTIANSON A D, GOREMYCHKIN E A, OSBORN R, et al. Unconventional superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from inelastic neutron scattering[J]. *Nature*, 2008, 456(7224): 930-932.
- [46] 尹道乐, 徐云辉, 郑志涛, 等. Nb 对 C-15 相 V_2Zr 和 $\text{V}_2(\text{HfZr})$ 系列声子性能的影响[J]. *物理学报*, 1983, 32(12): 1 613-1 617.
YIN Daole, XU Yunhui, ZHENG Zhitao, et al. The effect of Nb on phonons of superconductors C-15 V_2Zr and $\text{V}_2(\text{HfZr})$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 1983, 32(12): 1 613-1 617(in Chinese).
- [47] FLORY J P. Spatial configuration of macromolecular chains, nobel lecture[DB/OL]. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/flory-lecture.pdf>.
- [48] LI T F, CHENG Y Y, WANG Y, et al. Analysis of dimer impurity in polyamidoamine dendrimer solutions by small-angle neutron scattering[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(8): 827-833.
- [49] WAGNER A, BERGNER F, ULBRICHT A, et al. Small-angle neutron scattering of low-Cu RPV steels neutron-irradiated at 255 °C and post-irradiation annealed at 290 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441(1-3): 487-492.
- [50] LIU X, WIMPORY R C, GONG H, et al. The determination of residual stress in quenched and cold-compressed 7050 aluminum alloy T-section forgings by the contour method and neutron diffraction[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27: 6 049-6 057.
- [51] CHU X Q, GAJAPATHY M, WEISS K L, et al. Dynamic behavior of oligomeric inorganic pyrophosphatase explored by quasielastic neutron scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(33): 9 917-9 921.
- [52] WAN Q, PARKS J M, HANSON B L, et al. Direct determination of protonation states and visualization of hydrogen bonding in a glycoside hydrolase with neutron crystallography[J]. *PNAS*, 2015, 112(40): 12 384-12 389.
- [53] SVERGUN D I, KOCH M H J. Small-angle scattering studies biological macromolecules in solution[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2003, 66(10): 1 735-1 782.
- [54] JACROT B. The study of biological structures by neutron scattering from solution[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1976, 39(10): 911-953.
- [55] LAPINAITE A, SIMON B, SKJAERVEN L, et al. The structure of the box C/D enzyme reveals regulation of RNA methylation[J]. *Nature*, 2013, 502(7472): 519-523.