

**Министерство образования и науки Республики Казахстан  
Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС**  
по дисциплине  
**«Радиационные эффекты в твердых телах»**  
по направлению подготовки  
«050710 – материаловедение и технология новых материалов»

Форма обучения - дневная

Количество кредитов	2		
Курс	4		
Семестр	7		
Лекции	15	часов	
Практические	15	часов	
Лабораторные	30	часов	
Всего аудиторных часов	90	часов	
СРС	30	часов	
СРСП	30	часов	
Общая трудоемкость	120	часов	
Количество РК	2		

**Алматы 2008**

## А Н Н О Т А Ц И Я

к Учебно-методическому комплексу по дисциплине **«Радиационные эффекты в твердых телах»**.

Курс **«050710 – материаловедение и технология новых материалов»** изучается на четвертом курсе для студентов по направлению подготовки.

Целью преподавания данного курса состоит в ознакомлении студентов с основными представлениями о взаимодействии различных видов ионизирующих излучений с веществом, приводящим к радиационному дефектообразованию.

Студент должен получить представления об особенностях протекания радиационно – стимулированных процессов под воздействием различных видов ионизирующих излучений в различных типах твердых тел.

УМК состоит из: Аннотации, Рабочей программы изучаемого курса, титульного листа, предисловия и рабочей учебной программы, содержащей примерный перечень заданий, СРС, СРСП, вопросов рубежного контроля, списка основной и дополнительной литературы.

Составитель: преподаватель Исмаилова Г.А.

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Радиационные эффекты в твердых телах» разработан в целях выполнения Инструкции Министерства образования и науки РК от 15 августа 2002 года.

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Радиационные эффекты в твердых телах» для студентов содержит весь пакет необходимых учебно-методических материалов, позволяющих преподавателю излагать основные явления и свойства металлов, а студенту научиться анализировать физические процессы, протекающие в металлах и решать вопросы, связанные с практическим применением металлов в технике.

Целью УМК является ознакомление с содержанием лекционного и семинарского материала, примерами заданий на СРС, СРСП, экзаменационными билетами и т.д.

## СИЛЛАБУС

**1. Название и код дисциплины - «Радиационные эффекты в твердых телах» по специальности 050710 – материаловедение и технология новых материалов.**

**2. Форма обучения – дневная.**

**3.**

Количество кредитов	2		
Курс	4		
Семестр	7		
Лекции	15	часов	
Практические	15	часов	
Лабораторные	30	часов	
Всего аудиторных часов	90	часов	
СРС	30	часов	
СРСП	30	часов	
Общая трудоемкость	120	часов	
Количество РК	2		

**4. Сведения о преподавателе – Исмаилова Гузаль Амитовна, доктор PhD.**

**Круг научных интересов:** радиационная физика твердого тела, физика конденсированного состояния, физика металлов.

**Читаемые дисциплины:** «Физика металлов и их основные параметры», «Радиационные эффекты в твердых телах», «Физика твердого тела».

**Некоторые публикации:**

Zaykin, Yu. A, Ismailova, G. A. and Al – Sheikhly, M. Effect of pulse electron beam characteristics on internal friction and structural alterations in epoxy //J. Radiat. Phys. Chem. - 2007, vol. 76, issues 8-9, - P.1404-1408.

Ismailova, G.A. Influence of electron irradiation on internal friction and structure // Pros. 6- th International conference «Nuclear and radiation physics». – Almaty. - 2007.- P 178-179.

Ismailova, G.A. Kinetics of Radiation Alterations in Polymer Materials Irradiated by High-energy Electrons // Pros. Conference and Exhibition «Materials Science and technology 2007». - 2007. Detroit, Michigan. –P. 179-182.

Исмаилова, Г.А., Исследование структурных изменений в облученном стеклотекстолите методом внутреннего трения // Материалы 7-ой Международной конференции « Взаимодействие излучений с твердым телом».- Минск. - 2007. - С. 114-115.

Исмайлова, Г.А., Купчишин, А.И., Сарсембинов, Ш.Ш. Исследование кинетики накопления радикалов в фольгированном гетинаксе, облученном высокоэнергетическими электронами // Сборник трудов 5-ой Международной конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», - 2007. - С. 129-130.

Исмайлова, Г.А. Определение констант кинетики радиационно-иницированных структурных превращений в полимерных материалах // Материалы Международного конгресса студентов и молодых ученых «Мир науки».- Алматы, КазНУ. -2007. - С.57.

Исмайлова, Г.А. Области применимости моделей, описывающих кинетику радиационно-иницированных структурных превращений в полимерных композитах // Материалы Международного конгресса студентов и молодых ученых «Мир науки».- Алматы, КазНУ. -2008. - С.37.

Исмайлова, Г.А. Структурные превращения в эпоксидной смоле, облученной высокоэнергетическими электронами // Тезисы докладов 13 –ой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. г. Ростов-на-Дону, Таганрог. -2007.- С.238.

Исмайлова, Г.А. Кинетика радиационно – инициированных структурных превращений и внутреннее трение в композитных материалах с полимерным связующим. // Известия НАН РК, сер. физико-математическая. – 2007, № 2. – С. 42 – 45.

Исмайлова, Г.А., Сарсембинов, Ш.Ш., Купчишин, А.И., Комаров, Ф.Ф. Кинетика радиационно – инициированных процессов в эпоксидной смоле по данным ЭПР // Вестник КазНУ, сер. физическая. – 2008, № 2 (26). – С.149-151.

## **5. Контактная информация:**

Кафедра физики твердого тела – тел. 2925866 вн. 2206

Электронный адрес: Guzal\_a81mail.ru

## **6. Краткое описание курса:**

**Целью преподавания** дисциплины курса состоит в ознакомлении студентов с основными представлениями о взаимодействии различных видов ионизирующих излучений с веществом, приводящим к радиационному дефектообразованию, а также с механизмами диффузионных и других радиационно – стимулированных процессов в металлах, сплавах, полупроводниках и диэлектриках и возможностями использования этих процессов для получения материалов с заданными свойствами.

**Пререквизиты дисциплины.** Изучение дисциплины “Радиационные эффекты в твердых телах” опирается на курсы физики твердого тела, атомной, молекулярной физики, квантовой механики. Студент должен владеть математическими методами, в том числе векторного и тензорного анализа, решения дифференциальных уравнений в объеме учебной программы для бакалавров.

**Постреквизиты дисциплины.** В результате изучения дисциплины студент должен получить представления об особенностях протекания радиационно – стимулированных процессов под воздействием различных видов ионизирующих излучений в различных типах твердых тел.

Знания и умения, полученные студентами при усвоении дисциплины “Радиационные эффекты в твердых телах”, являются базой для изучения последующих разделов специальных глав общего курса физики, спецкурсов, а также при работе над выпускной работой.

## **7. Тематическое содержание курса:**

## Лекции практические и лабораторные занятия

**Модуль 1.** Взаимодействие излучения с твердым телом. Лекции - 3 часа, семинарские занятия – 3 часа, лабораторные работы – 8 часов.

**Лекция 1.** Основные представления о взаимодействии излучения с веществом - 2 часа. Рассматриваются основные типы ионизирующих излучений и генерирующие их источники, особенности дефектообразования при облучении твердых тел быстрыми и тепловыми нейтронами, легкими заряженными частицами, быстрыми электронами и гамма - лучами. Описываются потенциалы взаимодействия, сечения упругого рассеяния быстрых частиц на атомах и условия их применения для описания радиационного дефектообразования в кристаллах.

**Лекция 2.** Потери энергии заряженных частиц на ионизацию и возбуждение атомов в твердых телах – 1 час.

Рассматривается рассеяние налетающих частиц на электронах в релятивистском классическом приближении. Анализируется роль квантовомеханических ограничений в выборе прицельных расстояний, приводится полуклассический вывод соотношений Бете – Блоха.

**Семинар 1** – 2 часа.

Расчеты сечений электрон - атомных столкновений применительно к различным типам излучения и энергии налетающих частиц.

**Семинар 2** – 1 час.

Определение области применимости классических, релятивистских и квантовомеханических приближений.

**Лабораторная работа № 1** - 4 часа. Изучение принципа работы ускорителя электронов ЭЛУ-4

**Лабораторная работа № 2** – 4 часа. Измерение энергии пучка ускоренных электронов с помощью органического стекла

**Модуль 2.** Классификация и свойства дефектов в твердых телах. Лекции – 6 часов, семинарские занятия – 6 часов, лабораторные работы – 10 часов.

**Лекция 1.** Термодинамика дефектов в кристаллах – 2 часа

Описываются общие свойства дефектов в кристаллах. На основе термодинамического подхода приводится вывод соотношения для равновесной концентрации дефектов, описывается процесс миграции неравновесных дефектов к стокам и приближение твердотельной системы с избыточной концентрацией дефектов к равновесному состоянию. Классификация дефектов в твердых телах. Точечные дефекты. Описываются основные типы дефектов: точечные, линейные, двумерные, объемные дефекты. Рассматриваются аналитические и компьютерные методы определения энергий образования, миграции точечных дефектов и их конфигурации.

**Лекция 2 .** Линейные дефекты в кристаллах – 2 часа.

Приводятся определения и рассматриваются основные свойства дислокаций. Описываются методы расчета энергии образования дислокаций, анализируются механизмы возникновения и размножения дислокаций в кристаллах, влияние дислокационной структуры на механические свойства твердых тел. Двумерные и объемные дефекты в кристаллах. Описываются важнейшие типы поверхностных и объемных дефектов, рассматривается их влияние на свойства кристаллов. Анализируются механизмы взаимодействия дефектов и превращения одного типа дефектов в другой.

**Лекция 3** . Образование элементарных радиационных дефектов и эволюция дефектной системы твердых тел при воздействии ионизирующих излучений – 2 часа.

Приводится общее описание процесса смещения атома из узла кристаллической решетки, образования каскадов смещений и эволюции дефектной структуры кристалла при генерации, взаимодействии, миграции и отжиге радиационных дефектов. Описываются методы расчета порговой энергии смещения атомов. Механизмы образования и рекомбинации точечных дефектов в анизотропном кристалле в различных условиях облучения. Вводится понятие зоны неустойчивости (спонтанной рекомбинации) точечных дефектов, описываются ее форма, зависимость от температуры и методы расчета. Приводится определение порговой функции смещения дефектов, объясняется ее связь с анизотропией порговой энергии смещения при низких температурах и коллективным характером элементарного акта дефектообразования при высоких температурах (модель Винецкого).

**Семинар 1** – 2 часа. Расчеты равновесных концентраций дефектов, энергий образования и миграции дефектов в различных моделях (квазихимическое приближение, модель жесткой сферы, приближение упругой среды). Расчеты энергий образования и миграции комплексов точечных дефектов. Определение условий взаимных превращений точечных, линейных и объемных дефектов.

**Семинар 2** – 2 часа. Движение дислокаций в кристаллах. Расчеты энергии образования дислокаций, пределов упругости при отсутствии и при наличии дислокаций. Образование дислокаций при облучении твердых тел. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами.

**Семинар 3** – 2 часа. Кинетика накопления точечных дефектов при облучении кристаллов. Порядок реакции. Влияние взаимной рекомбинации, дислокационных и поверхностных стоков. Оценки порговой энергии смещения атомов и размеров зоны неустойчивости пар Френкеля для различных типов кристаллов. Пороговая функция смещения атомов. Оценка роли анизотропии порговой энергии и многочастичного характера элементарного акта дефектообразования. Расчеты зоны неустойчивости точечных дефектов в металлах и диэлектриках.

**Лабораторная работа № 3** – 5 часов. Радиационное упрочнение металлов.

**Лабораторная работа № 4** – 5 часов. Взаимодействие дислокаций с атомами примесей в металлах.

**Модуль 3.** Элементарная теория каскадов. Лекции – 3 часа, семинарские занятия – 3 часа, лабораторные работы – 6 часов.

**Лекция 1.** Характеристики каскада атомных смещений – 2 часа

Вводится понятие каскадной функции, ее описание в модели Кинчина – Пиза и по TRN – стандарту. Анализируются пространственные распределения точечных дефектов в каскаде и характер зависимости пробега выбитых атомов от энергии. Рассматриваются простые приближения для расчета области значений энергии первично выбитого атома, соответствующих пику смещения.

**Лекция 2.** Каскады при высоких и низких энергиях первично выбитого атома – 1 час.

Анализируются поправки к каскадной функции, связанные с учетом основных динамических дефектов: каналирования, фокусировки и возбуждения электронов. Рассматриваются термические и атермические перестройки в конце каскада столкновений, обсуждается явление насыщения радиационными дефектами при больших дозах облучения.

**Семинар 1** – 2 часа. Расчет каскадных функций в модели Кинчина-Пиза для различного типа излучений и энергии налетающих частиц. Определение значений энергии, при которых первично выбитый атом входит в пик смещения и выходит из него. Оценка вкладов



динамических эффектов в высокоэнергетической и низкоэнергетической областях каскада в каскадную функцию.

**Семинар 2** –1 час. Расчет концентраций вакансий и межузельных атомов на динамической стадии облучения. Выбор сечений рассеяния и каскадной функции для различных типов излучений и энергии налетающих частиц.

**Лабораторная работа № 5** – 6 часов. Исследование температурной зависимости внутреннего трения в полимерных композитных материалах.

**Модуль 4.** Эволюция дефектной системы твердых тел в процессе и после облучения. Лекций – 3 часа, семинарских занятий – 3 часа, лабораторные работы – 6 часов.

**Лекция 1.** Отжиг радиационных повреждений в твердых телах – 1 час.

Описываются методики изохронного и изотермического отжига. Анализируются характерные стадии отжига в металлах и полупроводниках для различных типов излучения. Обсуждаются технологические возможности импульсного и быстрого изотермического отжига материалов.

**Лекция 2.** Влияние ионизирующих излучений на свойства материалов – 2 часа.

Обсуждается особенности действия ионизирующих излучений на металлы и сплавы (вакансионное распухание, радиационное упрочнение, радиационное охрупчивание, влияние облучения на фазовую стабильность сплавов), основные радиационные свойства полупроводников и диэлектриков (изменения концентрации, подвижности, времени жизни заряда, накопление объемных и поверхностных зарядов), изменения свойств и радиационная стойкость полимерных материалов.

**Семинар 1** – 1 час. Определение энергии активации и идентификация дефектов, отжигающихся на различных стадиях в металлах и полупроводниках по экспериментальным данным изохронного и изотермического отжига.

**Семинар 2** - 2 часа. Расчеты радиационных изменений электрических свойств полупроводников (изменения концентрации, подвижности, времени жизни заряда) и металлов (вакансионное распухание, радиационное упрочнение).

**Лабораторная работа № 6-** 6 часов. Релаксационные процессы, связанные с диффузией примесей внедрения в ОЦК металлах.

## **Методические указания к проведению семинарских занятий**

Теоретические знания, необходимые для решения задач на семинарах не выходят за пределы материала, ранее изложенного на лекциях. Перед подготовкой студентам следует детально ознакомиться со соответствующими разделы курса с использованием рекомендуемой литературы. Типовые задачи предварительно прорабатываются в рамках СРС, а затем подробно обсуждаются на семинаре.

## **9. Литература**

- 1.Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.:Мир, 1971. - 367 с.
- 2.Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1985. -272 с.
- 3.Ахизер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 142 с.

4. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. - М.: Атомиздат, 1979. - 296 с.
  5. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. - Киев: Наукова Думка, 1979. 335 с.
  6. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах.-М.: Энергоатомиздат, 1988.-175с.
  7. Фазовые превращения при облучении под ред.Ф.В.Нолфа. - Челябинск:Металлургия, 1989. - 312 с.
  8. Зайкин Ю.А. Прикладные направления радиационной физики. Учебное пособие для студентов физического факультета.-Алматы, КазГУ,1998 г., 53 с.
  9. Зайкин Ю.А., Цой В.Л. Изучение устройства и принципа работы ускорителя электронов ЭЛУ-4. Метод. разработка для студентов физического факультета.-Алматы, КазГУ, 1998, 51 с.
  10. Зайкин Ю.А., Иванов М.С., Гусар О.Л. Метод внутреннего трения и его применение в радиационной физике. Метод. разработка, Алма-Ата, КазГУ, 1990.
  11. Купчишин А.И., Потатий К.В. Радиационное дефектообразование ионизирующими излучениями в металлах. - Методическая разработка для студентов физического факультета. - Алма-Ата, КазГУ, 1985. - 48 с.
  12. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. - М.: ИЛ, 1960. - 243 с.
  13. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах.- М.: Мир, 1966.-291 с.
  14. Точечные дефекты в твердых телах. Под ред.Б.И.Болтакса, Т.В.Машевиц и А.Н.Орлова. - М.:Мир, 1979. - 380 с.
  15. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. - Челябинск, Metallurgia, 1988. - 656 с.
- 10. Виды СРС:** изучение литературы, решение практических задач и написание кратких теоретических рефератов по заданию преподавателя.

**Сроки сдачи СРС:** по завершении модулей 1,2 и 3 перед рубежным контролем.

**11. Формы рубежного контроля:** обсуждение и оценка рефератов, проведение тестового контроля.

**Форма экзамена:** устное собеседование.

**12. Политика выставления оценок:**

- Рубежный контроль №1 (включая текущий контроль) – 30%
- Рубежный контроль №2 (включая текущий контроль) – 30%
- Экзамен - 40%.

Итоги РК и текущего контроля проставляются в ведомости по накопительному принципу и являются основанием допуска к экзамену. Если обучающийся набрал в течение семестра по итогам РК и текущему контролю менее половины максимальной оценки (60%) по дисциплине, то есть менее 30%, то он к экзамену не допускается.

**13. Политика курса:**

- а) Обязательное посещение занятий;
- б) Активность во время практических (семинарских) занятий;
- с) Подготовка к занятиям, к выполнению домашнего задания и СРС и т.д.

*Недопустимо:*

- а) Опоздание и уход с занятий;
- б) Пользование сотовыми телефонами во время занятий;
- в) Обман и плагиат;
- с) Несвоевременная сдача заданий.

#### 4. Раздел 4

Краткий конспект лекций:

#### Модуль 1. Взаимодействие излучения с твердым телом.

**Лекция 1.** Основные представления о взаимодействии излучения с веществом.  
Возникновение радиационного материаловедения

В декабре 1942 г в США, в результате успешного завершения секретного Манхэттенского проекта, которым руководил Э.Ферми, был запущен первый в истории ядерный реактор. В 1946 был запущен такой же реактор в СССР, в 1954 г. в СССР была запущена первая АЭС. Кроме того, интенсивно велись работы по созданию все более мощного ядерного оружия.

Уже после создания первых конструкций реакторов стало ясно, что для развития реакторной техники невозможно обходиться существовавшими в то время материалами. Начались разработки специальных более надежных материалов, отвечающих условиям интенсивного облучения в процессе эксплуатации. Создание новых технологий требовало специальных научных исследований в области воздействия излучений на материалы и создания новых материалов.

Особенности работы материалов в условиях ядерного реактора

Ядерный реактор – устройство для осуществления управляемой цепной реакции деления ядер атомного топлива. *Топливо – вещество, ядра которого делятся под действием нейтронов.* Это обычно изотопы урана ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) и плутония  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ . Эти элементы называют делящимися или расщепляющимися веществами.

Реакция деления – экзотермическая. Продукты деления – два осколка и несколько нейтронов и гамма-квантов. В одном акте деления выделяется около 200 Мэв, из них 180 Мэв на долю осколков, разогревающих очень небольшую область топлива. Остальная энергия – нейтроны, гамма-кванты, легкие ионы. Средняя энергия нейтронов в реакции деления около 2 Мэв/нейтрон.

#### Виды излучений. Основные характеристики их воздействия на вещество.

1. Нейтроны, гамма-излучение.

*Таблица основных физических постоянных*

Скорость света в вакууме  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см сек<sup>-1</sup>

1 эВ =  $1.6 \cdot 10^{-12}$  эрг

масса покоя электрона  $m_e = 0.91 \cdot 10^{-27}$  г = 0.51 МэВ

постоянная Планка  $h = 6.6 \cdot 10^{-27}$  эрг сек

комптоновская длина волны  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.426 \cdot 10^{-10}$  см

#### 1. Нейтроны

Нейтрон был открыт в 1932 г при бомбардировке бериллия альфа-частицами.

Основные свойства:

Электрический заряд = 0 (эксперим.-меньше  $10^{-20}$  е)

Масса:  $1.675 \cdot 10^{-24}$  г = 1.01 ат.ед.массы (1/12 массы ядра  $^{12}\text{C}$ )

Спин:  $\frac{1}{2}$

Магнитный момент  $M = -1.91 \mu_0$  ( $\mu_0$  – ядерный магнетон)

Время жизни в свободном состоянии : 15.3 мин., распад идет по реакции  $n \rightarrow p + e + \text{антинейтрино}$ .

Длина волны де-Бройля (нерелятивистская):

$$\lambda = h / P_n = h / (2m_n E_n)^{1/2} \quad (1)$$

Энергетический спектр нейтронов условно разделен на интервалы:

название	Энергия (эВ)
Быстрые	$> 10^5$
Медленные	$< 10^5$
Промежуточные	$10^4 < E_n < 10^5$
Резонансные	$10^{-1} < E_n < 10^4$
Тепловые	$10^{-3} < E_n < 10^{-1}$
Холодные	$10^{-3} < E_n < 10^{-7}$
ультрахолодные	$< 10^{-7}$

### Высокоэнергетические нейтроны

При прохождении нейтронов через вещество эффекты радиационного повреждения решетки связаны в основном с нейтронами из группы *быстрых* и частично *медленных*.

Нейтроны не могут производить ионизацию непосредственно, они взаимодействуют с ядрами. Передача энергии среде производится посредством упругого и неупругого рассеяния и в ядерных реакциях (захват, деление, реакции с вылетом заряженных частиц).

Для интервала энергий 20 кэВ – 14 МэВ основной механизм передачи энергии – упругое рассеяние на ядрах.

Считая взаимодействие между быстрым нейтроном и ядром атома упругим, можно оценивать переданную энергию простым соотношением:

$$T = \frac{4m_n M}{(m_n + M)^2} E_n \cos^2 \theta \quad (2)$$

В (2)  $M$  – масса ядра,  $\theta$  – угол между направлением рассеяния нейтрона и ядра в лабораторной системе. Видно, что максимальная энергия будет передана при лобовом столкновении.

$$T = \frac{4m_n M}{(m_n + M)^2} E_n$$

Далее, можно оценить максимальную переданную энергию для определенного ядра, принимая  $m_n = 1$ .

$$T = \frac{4}{M} E_n \quad (3)$$

Средняя потеря энергии нейтрона на ядре с массовым числом  $M$  составляет:

$$T = (1 - \frac{2}{M})E_n \quad (4)$$

Энергия  $E_d$ , которая должна быть передана атому, чтобы возникло устойчивое смещение составляет в типичных случаях несколько десятков эВ (для графита около 30 эВ). ПВА, получающий согласно (4) значительно большую энергию (ПВА-первично выбитый атом) начинает сам передвигаться по кристаллу, вызывая последующие смещения. Таким образом, первичное столкновение приводит к образованию каскадов столкновений.

На вероятность образования каскадов влияет структура решетки, эффекты каналирования ПВА, электронные потери энергии.

При неупругих столкновениях часть энергии нейтрона идет на изменение внутренней энергии ядра.

#### **Низкоэнергетические нейтроны**

При энергиях менее  $10^4$ - $10^3$  эВ роль нейтронов в создании структурных дефектов невелика. Такие нейтроны используются в основном для физических и структурных исследований (например, холодные нейтроны для нейтронографии).

#### **Гамма-кванты**

Рентгеновские и гамма-кванты – электромагнитные волны с длиной волны короче световых волн. Излучение происходит при изменении распределения электрических зарядов или магнитных моментов при переходе от одной конфигурации к другой. Гамма-кванты появляются в результате процессов, идущих в ядрах. Энергия квантов связана с длиной волны соотношением

$$E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Нижний предел энергии гамма-квантов имеет порядок десятков кэВ. Естественного верхнего предела энергии нет. В современных ускорителях можно получать кванты с энергией больше 50 ГэВ. Обычно к рентгеновским квантам относят излучение с длиной волны меньше  $10^{-6}$  см, для гамма-квантов длины волн меньше чем  $10^{-8}$  см.

Подобно заряженным частицам (и в отличие от нейтронов), пучок  $\gamma$ -квантов поглощается веществом в основном за счет электромагнитных взаимодействий. Однако механизм этого поглощения существенно иной. На это есть две причины. Во-первых,  $\gamma$ -кванты не имеют электрического заряда и тем самым не подвержены влиянию далекодействующих кулоновских сил. Взаимодействие  $\gamma$ -лучей с электронами происходит в областях с радиусом порядка  $10^{-10}$  см что на три порядка меньше межатомных расстояний. Поэтому  $\gamma$ -кванты при прохождении через вещество сравнительно редко сталкиваются с электронами и ядрами, но, зато при столкновении, как правило, резко отклоняются от своего пути, т. е. практически выбывают из пучка. Вторая отличительная особенность  $\gamma$ -квантов состоит в том, что они обладают нулевой массой покоя и, следовательно, не могут иметь скорости, отличной от скорости света. А это значит, что  $\gamma$ -кванты в среде не могут замедляться. Они либо поглощаются, либо рассеиваются, причем в основном на большие углы.

Для  $\gamma$ -квантов не существует понятий пробега, максимального пробега, потерь энергии на единицу длины. При прохождении параллельного пучка  $\gamma$ -квантов через вещество их энергия не меняется, но в результате столкновений постепенно ослабляется интенсивность пучка. Нетрудно получить закон, по которому происходит это ослабление. Обозначим через  $J$  монохроматический поток падающих частиц, т. е. число частиц, проходящих через  $1 \text{ см}^2$  в  $1 \text{ сек}$ . Пройдя слой вещества  $dx$ , пучок ослабнет на величину  $dJ$ . Очевидно, что  $dJ$  пропорционально потоку и толщине слоя:

$$dJ = -\mu J dx \quad (1)$$

Если среда однородна, то коэффициент  $\mu$  постоянен. В этом случае уравнение (1) легко интегрируется:

$$J = J_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

где  $J_0$  — начальная интенсивность. Величина  $\mu$  называется *коэффициентом поглощения*. Часто пользуются понятием *массового коэффициента поглощения*, равного  $(\mu/\rho)$ , где  $\rho$  — плотность вещества. В этом случае толщину удобно измерять в единицах  $г/см^2$ . С этой единицей длины мы уже встречались при рассмотрении ионизационных потерь. Коэффициент поглощения полностью характеризует процесс прохождения гамма-излучения через вещество. Он зависит от свойств среды и от энергии квантов.

Если поглощение идет за счет нескольких различных процессов, то каждому процессу будет соответствовать свой коэффициент поглощения  $\mu_i$ , а полный коэффициент поглощения будет суммой всех  $\mu$ :

$$\mu = \sum_i \mu_i \quad (3)$$

Величины  $\mu_i$  имеют размерность  $см^{-1}$ . Если коэффициент поглощения  $\mu$  соответствующий определенному процессу, разделить на число

$n_i$  поглощающих центров в  $1 см^3$ , то мы получим полное сечение  $\sigma_i$  данного процесса

$$\mu_i = \sum_i \mu_i \quad (4)$$

Таким образом, для определения  $\mu$  надо понять, какие процессы дают существенный вклад в общее поглощение и определить зависимость сечений этих процессов от энергии квантов и от рода вещества.

2. При рассмотрении механизма прохождения  $\gamma$ -излучения через вещество нельзя ограничиться классическими волновыми представлениями об излучении, а приходится учитывать квантовую, корпускулярную природу света. Квантовые свойства становятся важными потому, что длина волны  $\gamma$ -кванта значительно меньше расстояний между атомами.

Последовательный квантовомеханический расчет взаимодействия  $\gamma$ -квантов с атомами может быть проведен лишь на основе квантовой электродинамики. Поэтому здесь мы будем рассматривать несколько упрощенные механизмы явлений без детального обсуждения.

Гамма-кванты появляются в результате переходов в ядерной структуре, например, снятие возбуждения в ядрах или при торможении ускоренных заряженных частиц высокой энергии. В соответствии с ядерной природой уровней, минимальные энергии гамма-квантов составляют десятки кэВ, а сверху они не ограничиваются (ГэВ). Гамма-кванты первично взаимодействуют с электронами материала, а далее уже происходит передача энергии атомам из электрон-атомных взаимодействий.

Поскольку масса покоя гамма-кванта равна нулю, то при энергии гамма-кванта  $E_\gamma$ , его импульс определяется соотношением

$$p_\gamma = E_\gamma / c \quad (5)$$

Контрольный вопрос:

Оценить импульс гамма-кванта с энергией 1 МэВ в системе единиц СГС.

При прохождении гамма-квантов через вещество, поглощение идет в основном за счет электромагнитных взаимодействий, как и для заряженных частиц, но механизм поглощения существенно иной, что связано с двумя причинами.

1) кванты не имеют электрического заряда, поэтому не подвержены действию далекодействующих кулоновских сил. Взаимодействие с электронами происходит в пространственных областях порядка  $10^{-11}$  см, что на три порядка меньше межатомных расстояний. Поэтому гамма-кванты при прохождении через вещество сравнительно редко сталкиваются с электронами и ядрами, но при столкновении резко меняют направление движения, выбывая из пучка.

2) Кванты имеют скорость света и поэтому не замедляются, а поглощаются или рассеиваются.

Поглощение гамма-излучения веществом происходит в основном за счет трех процессов:

1- Фотоэффект

2- эффект Комптона

3- рождение электронно-позитронных пар в кулоновском поле ядра

Поглощение потока квантов при прохождении через вещество описывается соотношением:

$$J = J_0 \exp(-\mu * x) \quad (6)$$

Коэффициент поглощения  $\mu$  включает в себя вклады трех основных процессов.

*1. Фотоэффект* – процесс в котором поглощается квант, а появляется электрон. С достаточной для практических приложений точностью можно считать, что каждый квант поглощается одним электроном.

Особенности фотоэффекта связаны с тем, что свободный электрон не может поглотить квант из-за совместного действия законов сохранения энергии и импульса. Следовательно, если энергия связи электрона много меньше энергии кванта, то вероятность поглощения мала. Т.е. наиболее интенсивно реакции фотоэффекта проходят, если энергия связи близка к энергии фотона. При увеличении энергии фотонов сечение реакции падает, т.к. электроны все больше сходны со свободными. Поэтому фотоэффект идет примерно на 80% с низших К-оболочек и тем сильнее, чем больше  $Z$  вещества.

Общая зависимость сечения фотоэффекта очень громоздкая:  $\sigma \sim Z^5$ , при энергиях больше, но близких к энергии связи электронов  $\sigma(E) \sim E^{-3.5}$ , быстро падает с ростом энергии. Поэтому фотоэффект – преобладающий механизм поглощения в области низких энергий гамма-квантов, но при повышении энергии его роль незначительна.

*2. Комpton-эффект.* С увеличением энергии квантов растет роль Комpton –эффекта. Его физический механизм заключается в следующем. Электромагнитные кванты упруго взаимодействуют с свободными электронами среды и рассеиваются на них, теряя часть энергии и импульса, при этом их длина волны увеличивается. В комptonовском эффекте впервые полно проявились корпускулярные свойства электромагнитного излучения.

*Контрольный вопрос:* объяснить вид спектра на рис.1, где показаны спектры рассеяния рентгеновского излучения линии с энергией около 20 кэВ и длиной волны 0.7 А на графите из оригинальной работы Compton А.Н.(1923).

Комpton- эффект имеет особенно высокую интенсивность в области энергий, значительно превышающих среднюю энергию связи электронов в атомах. При этом электроны с достаточной точностью можно считать свободными.

Законы сохранения энергии импульса дают:

$$\begin{aligned} E_\gamma + E_0 &= E'_\gamma + E_e \\ \vec{p}_\gamma &= \vec{p}'_\gamma + \vec{p}_e \end{aligned} \quad (7)$$

$E_0 = 0.51$  МэВ;  $E_\gamma = hc / \lambda$ ,  $E'_\gamma = hc / \lambda'$ ,  $\vec{p}' = (h/\lambda')\vec{n}'$ ,  $E_e$  – полная энергия электрона отдачи. Совместное решение уравнений (7) дает соотношение Комптона для смещения длины волны:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \Lambda(1 - \cos\theta) \quad (8)$$

$\Lambda$  – комптоновская длина волны  $= \frac{h}{m_e c} = 2.426 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ ,  $\theta$  – угол рассеяния фотона.

Из формулы (8) видно, что изменение длины волны не зависит от ее первоначального значения и определяется значением  $\Lambda$ . Следовательно, при рассеянии на электроне оптических квантов с  $\lambda$  примерно  $5 \cdot 10^{-5}$  см относительное изменение  $\Delta\lambda / \lambda$  составит всего около  $10^{-5}$ .

На рис.2 изображен график полного сечения  $\sigma_c$  комптон-эффекта на фоне графиков сечений фотоэффекта для различных веществ. Показано, как с повышением энергии кванта Комpton эффект становится преобладающим механизмом поглощения.

Коэффициент поглощения  $\mu_c$  за счет Комpton-эффекта по определению равен произведению  $\sigma_c$  на плотность электронов:

$$\mu_c = \sigma_c N Z, \quad (7)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема.

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2}{m_e c^2} = 6.65 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2$$

3. *Процесс рождения пар* в поле ядра состоит в том, что квант поглощается, а появляются электрон и позитрон. При этом ядро получает некоторый импульс отдачи. Процесс идет не внутри ядра, а вблизи него, в области с размерами примерно комптоновской длины волны. Передача импульса ядру осуществляется посредством кулоновского поля. Без такой передачи импульса стороннему телу превращение фотона в электронно-позитронную пару запрещено законами сохранения импульса - энергии.

Т.к. масса фотона равна нулю, то превратиться в пару он может только имея энергию больше суммы энергий покоя электрона и позитрона  $2m_e c^2 = 1.02 \text{ MeV}$ . При энергии фотона ниже  $1.02 \text{ MeV}$  сечение рождения пар равно нулю. Выше порога сечение нарастает, затем стремясь к постоянной. Т.к. сечения фотоэффекта и Комpton-эффекта при росте энергии спадают практически до нуля, то рождение пар остается практически единственным механизмом поглощения гамма-излучения высокой энергии.

Полный коэффициент поглощения гамма-излучения – сумма трех рассмотренных механизмов:

$$\mu = \mu_f + \mu_c + \mu_p$$



При переходе к сечениям следует учесть, что для фотоэффекта и рождения пар центрами являются атомы, а для Комpton –эффекта –электроны. Поэтому

$$\mu = N\sigma_f + NZ\sigma_c + N\sigma_\pi$$

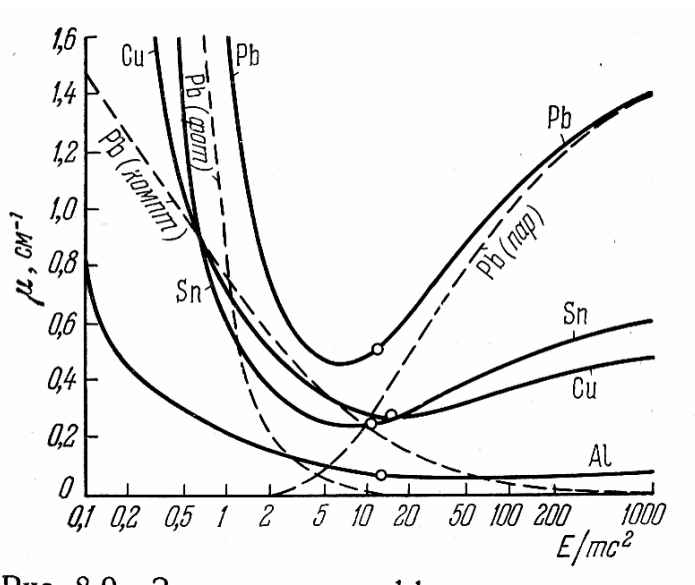


Рис.2. Зависимость полного поглощения фотонов от энергии в различных веществах.

Нейтронное излучение является основным компонентом излучения ядерного реактора, создающим радиационные нарушения в конструкционных материалах.

Нейтрон –нейтральная частица, электрический заряд  $< 10^{-20}$  элементарного заряда, масса =  $1.67 \cdot 10^{-24}$  г, =  $1.0087 m_0$ , где  $m_0$  – атомная единица массы -  $1/12$  массы изотопа углерода  $C^{12}$ , спин  $1/2$ , магнитный момент  $M = -1.91 \mu$ , где  $\mu$ , - ядерный магнетон. Период полураспада в свободном состоянии =15.3 минуты.

В радиационном материаловедении приходится иметь дело с нейтронами различных энергий, движущихся внутри материалов. Проходя сквозь материалы нейтроны вызывают ядерные реакции, а также упруго рассеиваются на ядрах. Интенсивностью этих микроскопических процессов в конечном счете определяются все макроскопические свойства прохождения нейтронов через вещество. Сечения реакций также сильно зависят от энергии нейтронов. Энергетический ход сечений нейтронных реакций сильно и нерегулярно меняется от ядра к ядру при изменении  $Z$ ,  $A$ . Тем не менее, используется полезная для практики классификация нейтронов в соответствии с их энергией. Известно, что сечения взаимодействия нейтронов с ядрами в среднем резко растут по закону « $1/v$ », при уменьшении скорости нейтрона. По этому свойству нейтроны разделяют на *медленные* и *быстрые* ( $E > 100$  кэВ), с границей примерно около 1 кэВ.

Медленный нейтрон с энергией 0.025 эВ -*тепловой* нейтрон, имеет скорость примерно 2 км/сек. К тепловым, т.е. находящимся в тепловом равновесии со средой, относят нейтроны с энергией примерно до 0.5 эВ.

*Холодными* называются нейтроны с энергией меньше чем у тепловых, т.е.  $E_{хол} < 0.025$  эВ. У них большое сечение захвата ядрами и длина волны больше типичных параметров решетки.

Процесс распространения нейтронных волн в среде во многом аналогичен распространению электромагнитных волн, т.е. сопровождается дифракцией, преломлением, отражением, поляризацией и т.д.

В то же время нейтрон взаимодействует с ядрами, а не с электронными оболочками, масса покоя нейтрона не равна нулю, как у квантов. На волновом языке это означает, что у нейтронов связь частоты с длиной волны и скорость распространения волн совершенно иная, чем у эм-го излучения.

$$\text{Для нейтрона} \quad E_n = \hbar \omega_n = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2M \lambda_n^2} \quad (1)$$

$$\text{Для фотона} \quad E_\gamma = \hbar \omega_\gamma = c p_\gamma = \frac{2\pi c \hbar}{\lambda_\gamma} \quad (2)$$

Например, при одной длине волны  $10^{-8}$  см энергия нейтрона около 0.08 эВ, а энергия фотона 12.5 кэВ – жесткий рентген. Скорость такого нейтрона около  $3 \cdot 10^5$  см сек<sup>-1</sup>.

Такие свойства делают нейтроны уникальным инструментом для исследований ряда важных характеристик твердого тела.

Нейтроны проходя через кристалл претерпевают дифракционное рассеяние. Это рассеяние проявляется в том, что при попадании пучка нейтронов в кристалл возникают новые пучки, идущие в направлениях, отличающихся от первоначального. Возможные направления дифрагированных пучков рассчитываются для нейтронов так же, как и для рентгеновских лучей.

Упрощенный механизм явления дифракции таков:

На кристалл падает плоская нейтронная волна, ядра, расположенные в определенной кристаллической плоскости отражают эту волну. Волны от параллельных плоскостей интерферируют между собой, и распространение волны будет происходить лишь в тех направлениях по которым произошло усиление волн от разных параллельных плоскостей. Для этого разность хода лучей, отраженных параллельными плоскостями должна составлять целое число полуволен.

$$2d \sin \theta = m \lambda \quad (3)$$

В (3)  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения между плоскостью и падающим пучком,  $m$  – положительное целое число – *порядок отражения*. Соотношение (3) применимо для расчета дифракционных направлений для волн любой природы-рентгеновских, электронных, нейтронных.

Ясно, что при  $\lambda > 2d$  условие (3) не может выполняться ни при каких углах скольжения и дифракционное отражение становится невозможным. Энергия нейтрона при которой исчезает брэгговское отражение называется *энергией брэгговского скачка*. Она различна для разных кристаллов и по порядку величины близка к  $10^{-3}$  эВ. Наличие скачка используется для отфильтровывания холодных нейтронов путем отражения пучка нейтронов от монокристаллов.

Интенсивность отраженных нейтронов определяется тем, насколько интенсивно рассеиваются нейтроны на отдельных ядрах, т.е. сечением упругого рассеяния. При низких энергиях это сечение постоянно и не зависит от углов и энергий. Его можно записать в виде

$$\sigma_{el} = 4\pi a^2 \quad (4)$$

В (4)  $a$  имеет размерность длины, называется длиной или амплитудой рассеяния. В среднем она имеет порядок  $10^{-13}$ — $10^{-12}$  см для всех ядер – от легких до тяжелых. Существенно, что эта амплитуда может иметь разные знаки. Знак амплитуды имеет следующий волновой смысл. Если плоская нейтронная волна де-Бройля рассеивается на ядре, то на больших расстояниях от ядра результирующая волна будет суммой плоской падающей и сферической рассеянной:

$$\psi = e^{ikz} + (-a) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (5)$$

Взятый с обратным знаком коэффициент при рассеянной волне в (5) равен амплитуде рассеяния из (4).

Знак  $a$  определяет соотношение между фазами падающей и рассеянной волн.

В каких явлениях может проявиться знак амплитуды?

При рассеянии на одиночных ядрах измеряется только абсолютная величина  $a$ . Но если длина волны больше расстояния между соседними атомами, то сечение рассеяния выражается уже через квадрат суммы амплитуд. Поэтому, если кристалл состоит из ядер двух сортов с близкими по величине и противоположными по знаку амплитудами рассеяния, то он почти не будет рассеивать, хотя рассеяние на ядрах каждого сорта по отдельности может быть заметным.

При переходе от микроскопического рассеяния нейтронов на отдельных ядрах к макроскопическому прохождению нейтронных волн через кристалл следует учитывать еще два осложняющих картину обстоятельства. 1) Если ядро имеет спин не равный нулю, то амплитуда зависит от взаимной ориентации спинов нейтрона и ядра. 2) Если в состав кристалла входит элемент, имеющий разные изотопы, то амплитуда может быть различна для изотопов, причем отличие может не только по величине, но и по знаку. Например, амплитуда рассеяния нейтрона положительна для  ${}_{28}\text{Ni}^{60}$  но отрицательна для изотопа  $\text{Ni}^{62}$ .

Поскольку в решетке спины ядер ориентированы хаотично, а изотопы распределены случайным образом, то понятие о правильности решетки становится относительным. Она может быть идеально правильной для рентгеновских лучей, но неправильной по отношению к рассеянию нейтронов.

Зависимость амплитуды рассеяния нейтрона от ориентации спина ядра и изотопного состава приводит к тому, что кристалл отражает нейтроны в различных направлениях, а не только в тех, которые разрешены условием ВБ (3). Это дополнительное отражение будет не когерентным, а диффузным.

Итак, для полного описания рассеяния нейтронов на кристалле элемента надо знать амплитуды рассеяния на всех стабильных изотопах как при параллельных, так и при антипараллельных спинах ядра и нейтрона.

Обычно задача несколько упрощается: изотопный состав элемента фиксирован и если спины ядер и нейтронов ориентированы хаотично, то все нейтронные процессы выражаются через две независимые величины: когерентную амплитуду  $a_{\text{ког}}$  и некогерентную  $a_{\text{нек}}$ . Обе эти амплитуды получаются усреднением амплитуд соответствующих рассеянию на

определенном изотопе с определенной ориентацией спинов. Полное сечение рассеяния на N ядрах равно сумме сечений когерентного и некогерентного рассеяния:

$$\sigma = \sigma_k + \sigma_{nk} \quad (6)$$

При этом когерентное сечение определяется через *квадрат суммы* когерентных амплитуд,

$$\sigma_k = 4\pi \left( \sum_N a_k \right)^2 \quad (7)$$

некогерентное – через *сумму квадратов* некогерентных амплитуд.

$$\sigma_{nk} = 4\pi \sum a_{nk}^2 \quad (8)$$

В интерференционных явлениях участвует только когерентная амплитуда. Некогерентная создает диффузный фон, который обычно затрудняет исследования.

Понятие о преломлении нейтронных волн в веществе.

Понятие коэффициента преломления нейтронных волн в среде связано с когерентной амплитудой. Эта связь имеет универсальный характер (одинакова для рентгеновских лучей и нейтронов) и имеет вид:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 a N_0}{2\pi} \quad (9)$$

$N_0$  – число рассеивателей в  $1 \text{ см}^3$ . Оценим типичную величину показателя преломления. Пусть  $\lambda = 10^{-8} \text{ см}$ ,  $|a| = 10^{-13} \text{ см}$ ,  $N = 10^{23}$ , получается  $|n - 1| \approx 10^{-6}$ . Т.к. для большинства ядер амплитуда положительна, то показатель меньше 1, т.е. преломляющая среда оптически менее плотная, чем воздух. Поэтому при очень малых углах скольжения ( $\approx 1/60^\circ$ ) наблюдается полное внутреннее отражение. При увеличении угла скольжения интенсивность отраженного пучка падает скачком при критическом угле определяемом соотношением

$$\cos \vartheta_{cr} = n \quad (10)$$

По наличию эффекта полного внутреннего отражения можно определить знак амплитуды рассеяния, т.к. при отрицательной амплитуде этот эффект отсутствует.

Методы исследования основанные на дифракции нейтронных волн в кристаллах относятся к *нейтронографии*. Нейтронография используется для получения информации о структуре кристаллов.

В нейтронографии два основных метода:

- 1) измерение полного сечения упругого рассеяния как функции энергии нейтронов.
- 2) исследование угловых распределений при рассеянии пучка моноэнергетических нейтронов монокристаллами или поликристаллами. Как и в рентгенографии положение максимумов нейтронограммы определяется структурой в соответствии с условием ВБ (3), а интенсивность максимумов зависит от амплитуд рассеяния.

Однако, между нейтронографией и рентгенографией есть важные различия:

- 1) рентгеновские кванты рассеиваются на электронах, а нейтроны – на ядрах. Поэтому дифракция нейтронов дает информацию о ядерной конфигурации. Поэтому нейтронография особенно полезна при исследовании структур сплавов и соединений из элементов с близкими атомными номерами, сходными электронными конфигурациями, но заметно отличающимися ядерными сечениями (сплавы типа FeCo, FeCr, NiMn и т.д.).
- 2) сечения взаимодействия рентгеновских лучей с атомами пропорциональны  $Z$ , т.е. резко отличны для легких и тяжелых элементов. Ядерные сечения имеют одинаковый порядок для всех ядер- от самых легких до самых тяжелых.

Например, амплитуда рассеяния нейтронов равна  $0.4 \cdot 10^{-12}$  см для водорода,  $0.7 \cdot 10^{-12}$  см на углероде,  $0.86 \cdot 10^{-12}$  см на висмуте. Поэтому в соединениях, содержащих легкие и тяжелые элементы ( $H_2O$ ,  $ThD_2$ ) эффект дифракции на легких элементах на рентгенограмме практически не заметен, а на нейтронограмме легко различим.

3) Рассеяние нейтронных волн изотропно для всех углов, поэтому при переходе к большим углам рассеяния интенсивность нейтронных максимумов почти не меняется по сравнению с рассеянием вперед.

4) Проникающая способность нейтронов значительно (в тысячи раз) превышает этот параметр для рентгеновских квантов. Это обеспечивает эффективное исследование более массивных объектов и внутренних областей образцов.

С другой стороны- получение достаточно интенсивных и монохроматических нейтронных пучков дорогое и сложное дело.

5) Нейтрон имеет магнитный момент, поэтому нейтронные волны могут рассеиваться на магнитных моментах атомов внутри вещества. Интенсивность этого процесса определяется амплитудой *магнитного рассеяния* нейтрона, которое обусловлено в основном взаимодействием с упорядоченными магнитными моментами электронов, т.к. они намного больше ядерных моментов. Для магнитных веществ (железо, кобальт) магнитная и ядерная амплитуды рассеяния имеют одинаковый порядок. Если магнитные моменты атомов хаотичны, то магнитное рассеяние не даст вклада в когерентное рассеяние. Но если возникает какое-то упорядочение магнитных моментов атомов, то появляется когерентная магнитная амплитуда, создающая на нейтронограммах максимумы, положение которых определяется магнитной структурой вещества.

Применение нейтронографии для изучения антиферромагнетиков позволило установить их структурные особенности. Интенсивные пучки полностью поляризованных нейтронов могут быть получены путем пропускания нейтронов через ферромагнитные образцы, или отражением от их поверхности. Используя брэгговское отражение от ферромагнитного кристалла можно получить монохроматический пучок поляризованных нейтронов.

6) И, наконец, что может дать исследование неупругого рассеяния нейтронов в кристаллах. Энергии тепловых и холодных нейтронов в тысячи раз меньше энергий рентгеновских квантов с той же длиной волны. Поэтому такие нейтроны не могут возбуждать ядра и атомы. Но даже холодные нейтроны могут возбуждать кванты коллективных колебаний – фононы, что позволяет изучать важные характеристики твердого тела – фононные и магнонные спектры. Неупругое рассеяние нейтронов служит одним из средств изучения поведения вещества в критической области – вблизи фазовых переходов второго рода.

*Контрольный вопрос:* оценить энергию, при которой длина волны нейтрона составляет  $10^{-8}$  см. ( $h = 6.6 \cdot 10^{-27}$  эрг сек,  $m_n = 1.675 \cdot 10^{-24}$  г).

Основным интенсивным источником нейтронов для исследований являются ядерные реакторы. Выведенный из реактора пучок нейтронов не является монохроматическим, т.е. имеющим одинаковую энергию, поэтому он предварительно замедляется и пропускается через монохроматор. Два основных способа монохроматизации :

1. Времяпролетный монохроматор (сортировка нейтронов по времени пролета определенного расстояния)
2. Кристаллический монохроматор (сортировка по эффекту дифракции на кристалле-монохроматоре)

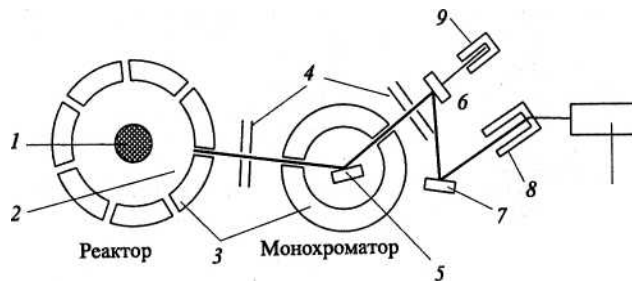


Рис.1. Нейтронный реактор и схема экспериментов по структурным исследованиям с использованием нейтронов.

- 1- активная зона, 2- замедлитель, 3- защита, 4- коллиматоры, 5- монохроматор –кристалл, 6- исследуемый кристалл, 7- кристалл анализатора, 8- детектор, 9- ловушка, 10- счетчик.

**Лекция 2.** Потери энергии заряженных частиц на ионизацию и возбуждение атомов в твердых телах.

1. Взаимодействие частиц с конструкционными материалами

Для простоты рассмотрения предположим, что происходит упругое столкновение нейтрона с покоящимся атомом решетки. Столкновение для быстрых нейтронов действительно можно с большой точностью считать упругим. Оценим, какую долю своей кинетической энергии частица способна в среднем передать атому. Для этого можно использовать соотношение известное из механики [2]:

$$T = E_0 \cdot 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2 \sin^2 \theta / 2 \quad (1)$$

Здесь  $M_1$ ,  $E_0$  – масса и энергия налетающей частицы,  $M_2$  – масса атома,  $\theta$  – угол рассеяния (соотношение (1) записано для системы центра масс).

Для оценки максимальной переданной энергии примем, что столкновение лобовое –  $\theta = 180^\circ$ . Тогда для случая  $M_1 = M_2$  получим  $T = 1$ , т.е. частица 1 отдает всю кинетическую энергию и останавливается. Для случая нейтрона –  $M_1 = 1$ ,  $T = 4M_2/(1+M_2)^2$ . Пусть  $M_2 = 60$  (Ni). Тогда получим максимально возможную долю переданной нейтроном энергии:  $T_{Ni} = 1/15E_0$ .

Таким образом, если энергия нейтрона составляла 1,5 МэВ, то атом получит при столкновении энергию 100 кэВ.

Атом, получивший энергию от нейтрона обычно обозначается как ПВА – первично выбитый атом (РКА – primary knocked atom).

После столкновения и образования ПВА нейтрон сохраняет кинетическую энергию 1.5 МэВ – 100 кэВ = 1.4 МэВ и способен создать ПВА при последующих столкновениях в решетке. ПВА, выбитый из своего узла начинает движение в решетке, теряя энергию в неупругих и упругих столкновениях с атомами, создавая при этом радиационные дефекты. При снижении энергии увеличивается вероятность поглощения нейтрона ядром (зависимость  $1/v$ ).

В начальной части траектории в основном возникают одиночные дефекты-пары Френкеля, в конце траектории, когда ПВА интенсивно тормозится за счет взаимодействия с атомами решетки идет массовое образование дефектов, создание зон смещения, тепловых пиков.

Виды дефектов.

*Точечные дефекты, комплексы дефектов, петли, каскады.*

Разогрев решетки вдоль траектории движущегося атома – часто основной вид рассеяния энергии. Если кинетическая энергия недостаточно велика для ухода от своей вакансии, то атом остается в зоне рекомбинации и рассеивает кинетическую энергию в виде колебаний решетки (сделать модель)

Теоретическое исследование эффектов облучения связано с несколькими основными направлениями.

*Образование дефектов*

*Влияние радиационных дефектов на физические свойства твердых тел*

Оценка числа смещенных атомов

Рассмотреть упрощенный расчет переданной энергии в упругом приближении.

$$T = E \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

$E$  – энергия первичной частицы,  $m_1$  – ее масса,  $m_2$  – масса атома в узле решетки.

Из (1) оценить максимально возможную переданную энергию  $T_{max}$  в столкновении нейтрона с ядром ( $Ni^{60}$ ,  $C^{12}$ ). (Проверить как студенты поняли смысл угла рассеяния  $\theta$ ).

Схема упрощенной оценки числа смещенных атомов:

Пусть  $E_d$  – пороговая энергия необратимого смещения атома из узла в междоузлие.

Если  $T_{max}$  – максимальная энергия, переданная движущейся частицей, то она равна :

$$T_{max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E$$

Для нейтрона  $m_1 = 1$ , тогда  $T_{\max} = \frac{4}{m_2} E$

После усреднения:  $T_{\text{ср}} = 2E / m_2$

Если рассматривается столкновение между одинаковыми атомами в решетке, то

$$m_1 = m_2$$

для оценки числа смещенных атомов на одно первичное столкновение примерно можно взять :

$$N_{\text{см}} = T_{\max} / 4E_d \quad (2)$$

Типичное значение  $E_d$  составляет 20-30 эВ.

Т.е. при  $T_{\max} = 60$  кэВ, число смещенных атомов по формуле (2) примерно 600. Экспериментальные значения намного меньше, что связано с тем, что постепенно энергия ПВА ( $T_{\max}$ ) уменьшается, кроме того, не все соударения приводят к смещению, т.к. в некоторых энергия может передаваться не отдельному ядру, а группе атомов в решетке.

Для электронов и гамма-квантов эти рассуждения уже неприменимы. В случае электрона даже значение  $E_{\min}$  уже лежит в релятивистской области :

$$E_d = \frac{2E_{\min}(E_{\min} + mc^2)}{Mc^2} \quad (5)$$

$M$ -масса атома,  $m$  – электрона.

Гамма-кванты передают свою энергию электронам твердого тела, которые в свою очередь вызывают смещения атомов. Минимальная энергия гамма-кванта находится по формуле:

$$E_d = \frac{2E\gamma_{\min}(E\gamma_{\min} + mc^2)}{Mc^2} \quad (6)$$

Таблица. Число смещенных атомов на один первичный в типичном реакторе

Материал	Атомная масса	Число смещений
Be	9	440
C	12	900
Fe	56	400

## Термоядерные реакторы



Другой теоретически возможный путь получения энергии связан с реакциями ядерного синтеза. Такие установки называются термоядерными.

Перспектива использования реакций синтеза:

Например, реакция DT (рис.2) дает выделение энергии 17.6 МэВ, нейтроны с  $E = 14$  МэВ.

Термоядерные реакции, идущие с наибольшей вероятностью

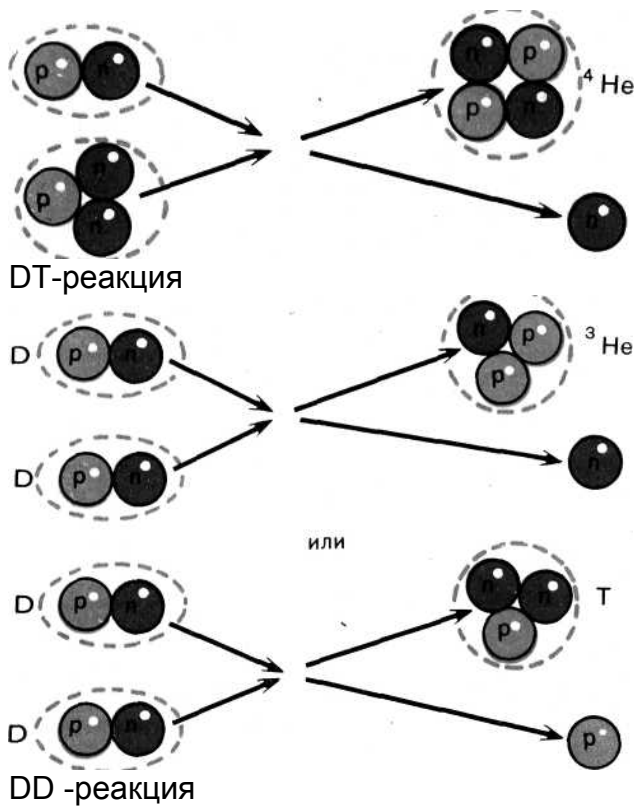


Рис.2. Реакции термоядерного синтеза.

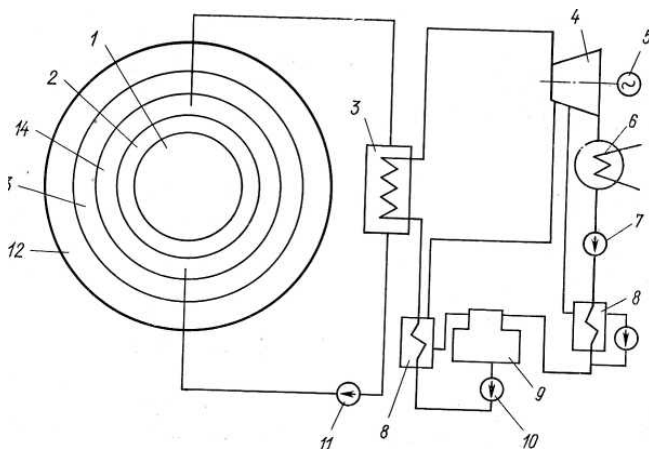


Рис.3. Схема энергетического термоядерного реактора

1- вакуумная камера, 2-стенка, 3-парогенератор, 4-турбина, 5-электрогенератор, 6-конденсатор, 7-насос, 8-регенерация, 9-деаэратор, 10-насос, 11-циркуляционный насос, 12-

радиационная защита, 13-зона воспроизводства трития, 14-зона выделения нейтронной энергии в тепловую и наработки плутония.

Наиболее изученными комбинированными установками в настоящее время являются гибридные термоядерные установки типа *токамак*, схема которого приведена на рис.3.

Изобретен токамак в 50-х годах.

Принцип работы токамака простой- по сути это трансформатор, первичная обмотка которого –индуктор (катушка возбуждения, присоединенная к источнику питания) а вторичная обмотка – один виток – камера в форме тора, с дейтерием.

ТоКаМаг—**тороидальная камера с магнитным полем**. Давление газа подобрано так, чтобы создать оптимальные условия для возникновения разряда при появлении вихревого электрического поля. При ионизации газа возникает ток. Камера окружена катушками, создающими тороидальное магнитное поле, силовые линии которого замкнуты внутри тора. Плазма нагревается протекающим через нее током и удерживается внутри камеры тороидальным и полоидальным (перпендикулярным к средней плоскости тора) магнитными полями.

Пример: в крупном токамаке Т-10 ИАЭ ток разряда в плазме около 600000 ампер, а объем плазмы около 4 м<sup>3</sup>. Разогрев плазмы плотностью 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> до 10 млн град.

Вакуумная камера окружена бланкетом , включающим в себя зону преобразования нейтронной энергии в тепловую, наработки плутония, зоны воспроизводства трития, радиационной защиты. На таком реакторе предположительно будет расходоваться до 40 кг трития и вырабатываться до 4 тонн плутония в год из урана 238.

Ведутся работы по международному проекту ИТЕР , имеющие целью создание ТЯР , который стал бы прототипом энергетического реактора ядерного синтеза. Задача ИТЭР заключается в демонстрации возможности создания энергетического термоядерного реактора и решения физических и технологических проблем (См.рис.4).

. 2007—2015 гг. период строительства реактора, после которого ожидаются эксперименты в течении 20 лет; по истечении которых проект будет закрыт. В плазме ИТЭР ток будет порядка 15 МА, а температура около 100 млн °С. Продолжительность импульса будет достигать 400 сек.

Ожидаемые нагрузки на первую стенку составляют около 50 МВт/ м<sup>2</sup>, причем на долю нейтронов 14 МэВ придется около 2 МВт/ м<sup>2</sup>.

Подбор материалов чрезвычайно важен. Известно, что сечения реакций для нейтронов 14 МэВ типичных для режима ИТЭР , могут быть существенно больше, чем для типичного спектра нейтронов реактора деления. Поэтому одной из первых задач является таким образом подобрать материалов, чтобы они были по возможности слабоактивирующимися.

Из нержавеющей аустенитных сталей 304L (L – низкоуглеродистая, N –контролируемое содержание азота,), 316LN, ферритно-мартенситные стали (слабоактивируемые)- типичная для первой стенки - F82H, имеющая типичный состав: 8Cr-2W-0.2V—0.04Ta-0.1C).

титановые сплавы Ti-Al-V, сплавы вольфрама,, медные сплавы, углеродные композиты (CFC-carbon fibre composites).

Для нержавеющей сталей нежелательные эффекты от легирующих добавок связаны с изотопами:

Mn<sup>54</sup>, Mn<sup>56</sup>, Co<sup>57</sup>, Co<sup>58</sup>, Ni<sup>57</sup>, Cr<sup>51</sup>, возникающими в результате трансмутации из элементов легирующих стали. Все элементы кроме кобальта – функциональные, и не могут быть заменены без изменения свойств сталей. Со – примесь в Fe, Ni.

Снижение содержания кобальта от 0.25% до 0.05% уменьшило активацию материалов, но дальше начинает доминировать реакция типа Ni<sup>60</sup> (n,p) → Co<sup>60</sup>, по которой Со образуется при облучении материалов.

Возможные типы материалов также SiC, сплавы ванадия, ферритные стали. Бериллиевые, вольфрамовые и углеродные материалы - кандидатные сплавы.

Бериллий (S-65С) рассматривается и как материал для первой стенки. Его физические свойства мало меняются при уровне повреждения 1 дпа, концентрации He около 1000 аррт, и распухание не больше 1%. Он также способен поглощать кислород. Однако, имеются некоторые сложности из-за охрупчивания при нейтронном облучении при температурах ниже 300оС.

Вольфрам не имеет проблем с распуханием. Однако, он подвержен охрупчиванию.

Проблемой первой стенки является и ожидаемый эффект блистеринга.

Впервые блистеры, возникающие при бомбардировке металлов ионами инертного газа были обнаружены в 60-х годах. Но большое внимание им стали уделять недавно, в связи с проблемами первой стенки реактора.

Основная информация в этом направлении была получена при электронно-микроскопических исследованиях и по измерениям газовой выделению как в процессе облучения, так и после него. Типичные расстояния пробега ионов инертных газов от поверхности составляют сотни ангстрем от поверхности металлов. Например, многие исследователи установили, что газовые пузырьки возникали при бомбардировке низкоэнергетическими ионами гелия или аргона (менее 300 кэВ). Еще в 70-х годах был обнаружен интересный факт образования суперрешетки типа ОЦК из гелиевых пузырьков, при бомбардировке Мо ионами He энергией 36 кэВ при температурах до 600оС.

Согласно современным представлениям первая стенка ТЯР будет подвергаться бомбардировке ионами гелия с широким спектром энергий, что приведет к эрозии стенки за счет распыления, блистеринга и флекинга. Рассмотрим подробнее эффекты связанные с гелием в конструкционных материалах.

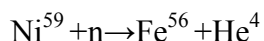
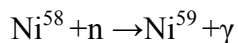
Гелий в радиационном материаловедении - продукт ядерных реакций, создающий существенные проблемы для физиков и материаловедов.

Гелий нерастворим в решетке металлов и стремится выделиться из нее, образуя мелкие газовые пузырьки в решетке и по границам зерен.

Гелий образуется и накапливается в конструкционных материалах в значительных количествах по реакциям типа (n,α). При этом сечение (n,α) реакций сильно зависит от энергии нейтронов и возрастает с ростом En. Поэтому количество накопленного в материале гелия может существенно зависеть от спектра реактора и даже от расположения образцов в активной зоне.

Типичная скорость накопления гелия в реакторах на быстрых нейтронах для различных материалов меняется в пределах от (0.1 – 1.5)10<sup>-11</sup> ат% He/сек.

Хотя реакции на быстрых нейтронах рассматриваются как источники гелия, но гораздо больше гелия образуется в двухстадийных реакциях на тепловых нейтронах:



(1)

Или, например, в реакции типа



Бор присутствует в железе и сплавах в качестве естественной и технологической примеси в количествах до  $10^{-3}$  масс. %.

При флюенсе около  $10^{20}$  н/см<sup>2</sup> практически весь бор выгорает и далее вклад в накопление дает реакция (1).

#### *Тритиевая методика* накопления He

Этот способ часто называется тритиевый трюк – практически единственный в настоящее время способ бездефектного насыщения металлов гелием.

Суть в том, что исследуемый металл насыщается изотопом тяжелого водорода – тритием. Это β-радиоактивный изотоп с периодом полураспада около 12.3 года с превращением в изотоп He<sup>3</sup>. В ТЯР этот механизм так же будет работать на накопление He в материале первой стенки. После насыщения образцы выдерживают для распада части трития. Т.к. энергия распада мала, то повреждения структуры решетки не происходит.

При расчете содержания гелия в материале, насыщенном по методу «тритиевого трюка» нужно учитывать возможность выхода трития из образцов, т.к. его атомы подвижны даже при комнатной температуре. Кроме того, следует учитывать возможность выхода образующегося He из материалов даже при низких температурах, т.к. атомы He, которые способны занимать межузельные положения, могут иметь очень низкую энергию миграции.

Дополнительный источник гелия в материалах связан с тем, что гелий широко используется в реакторостроении как теплоноситель, среда для экспериментов. Внедрение He из внешней среды под действием нейтронного облучения – вбивание атомов He в материал – дополнительный к реакциям (n, α) источник накопления в материалах.

Для равномерного насыщения гелием образцов стали площадью 1 см<sup>2</sup> и толщиной около 10 мкм, до атомной концентрации 0.01 % необходимо внедрить около  $10^{17}$  атомов He. Такое количество гелия на современных ускорителях – циклотронах можно получить за 1 час.

Таблица 1

Экспериментальные данные о концентрациях гелия в облученных образцах

Реактор	Флюенс, н/см <sup>2</sup>	материал	Кол-во He, ppm
БОР-60	$4 \cdot 10^{22}$	сталь 0X16H15M3Б	19
EBR-2	$10^{22}$	сталь 304	1

Таблица 2

Смещения и концентрации гелия образовавшегося за год в различных реакторах 1) сталь 316, 2) ниобий

Реактор	Смещений dpa/year	He appm/year
1) ТЯР	10	200

(при 1 МВт/м <sup>2</sup> )		
EBR-2	35	5
HFIR	35	1900
2)		
ТЯР	7.2	25
EBR-2	23	1
HFIR	20	2

Для ТЯР характерно интенсивное накопление гелия из-за увеличения сечения реакций  $(n,\alpha)$  с возрастанием энергии нейтронов в реакции синтеза D-T (14 МэВ)

Тип облучения	Флюенс, н / см <sup>2</sup>		$\sigma_{0.2}$	$\sigma_b$	$\Delta l/l\%$
	тепловые	быстрые			
Необлученный			18.2	27.6	55
Облучение в реакторе Herald	$8 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$	18.5	26.4	48.3
Dido 4	$2 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^{15}$	16.4	27.2	29.1

Из таблицы видно, что охрупчивание стали возрастает с увеличением доли тепловых нейтронов в спектре реактора. Исследования показали, что при облучении материалов, содержащих никель, в реакторе с тепловым спектром нейтронов гелия накапливается больше, чем в реакторах на быстрых нейтронах.

Таким образом, спектр реактора существенно влияет на охрупчивание материалов, содержащих никель.

#### *Влияние гелия на механические свойства материалов*

В процессе эксплуатации реакторов и экспериментальных исследований было установлено, что реакторное облучение ведет к сильному ухудшению механических свойств большинства конструкционных материалов. Поскольку при облучении в реакторе кроме накопления гелия в материалах происходят и другие сложные процессы, то чтобы выделить его вклад в ухудшение механических свойств применяют имитационные эксперименты с насыщением на ускорителях.

#### *Импантация гелия*

Для исследований материал гелием при бомбардировке альфа-частицами на ускорителе. Но при этом следует учитывать, что в отличие от реакторного эксперимента, где распределение появляющегося гелия равномерное по объему материала, при внедрении ионов имеет место сильная неравномерность распределения, т.к. ионы в основном сконцентрированы в конце пробега. Для обеспечения равномерности распределения облучение проводят с набором фильтров разной толщины, снижающих энергию пучка до заданного значения. Разность

пробега для двух энергий не должна превышать средний разброс пробегов. Таким образом, достигается определенная равномерность распределения гелия.

Толщина образцов при этом должна быть достаточно малой, чтобы получить равномерное распределение гелия по объему, но достаточно большой, чтобы механические испытания были допустимы.

Было обнаружено, что гелий в концентрации 0.01% атомной незначительно снижал пределы текучести, прочности, удлинение при температурах около 150оС. Однако, влияние гелия на свойства очень сильно проявляется при достаточно высоких (600оС) температурах испытания (см.рис.).

Исследования показали, что эффект высокотемпературного радиационного охрупчивания ВТРО ослабевал при уменьшении размера зерна, после предварительной холодной деформации. Холодная деформация приводила к тому, что гелиевая пористость развивалась не на границах зерен, а на дислокациях. Однако, после высокотемпературного отжига материала ВТРО вновь проявляется.

ВТРО наблюдалось у аустенитных нержавеющей сталей 304, 316, никелевых сплавов, и усиливалось с увеличением содержания никеля.

Разрушение материалов в состоянии ВТРО при 700 и 800 оС шло по границам зерен.

Было показано, что возможны несколько путей снижения влияния гелия.

1. использование легирующих компонентов с малым сечением реакций ( $n, \alpha$ )
2. уменьшение величины зерна
3. усиление прочности границ зерен соответствующим легированием
4. создание на границах выделений, препятствующих проскальзыванию границ и образованию трещин
5. введение в матрицу дислокаций, которые эффективно захватывают гелий.

Известно, что стали с ОЦК решеткой и ферритно-мартенситной структурой менее подвержены ВТРО. Особенностью такой структуры является наличие пластинчатости. Отдельные пластины разделены малоугловыми границами, пачки – большеугловыми границами. Развиты карбидные включения по границам. Такая структура приводит к захвату гелия сетью дефектов.

Действительно, стали со структурой отпущенного мартенсита устойчивы к ВТРО.

Эксперименты с тритиевым трюком: В стали типа 304, сплавы ванадия, титана, вводился тритий под давлением и при высокой температуре, до накопления  $10^{-2}\%$  гелия. Растяжение при 700оС также показало склонность к ВТРО, хотя в этом случае, очевидно, радиационные дефекты отсутствовали. Недостатки метода – распределение гелия отражает распределение трития, например, его сегрегация на примесях. Атомы гелия, образовавшегося из трития в межузельном положении также будут в межузельном положении и из-за высокой подвижности в этом положении в процессе выдержки будут выходить из материала.

Влияние внедренного гелия на усталостные свойства изучены мало, хотя такие данные важны для материалов для работы в первой стенке ТЯР. Цикличность работы токамака одновременно с накоплением гелия в материалах может создать определенные проблемы в этом отношении.

Существенное отличие облучения в термоядерном реакторе от реактора деления вызвано в первую очередь различием энергетических спектров нейтронов. Высокая энергия нейтронов термоядерного спектра вызывает большее число смещений в решетке материалов. Кроме того, большинство элементов, входящих в состав конструкционных материалов имеют

высокие сечения  $(n, \alpha)$  реакций в области энергий близкой к энергии термоядерных нейтронов в реакции (D-T) – 14 МэВ.

Одна из теорий распыления – каскадная, согласно которой поверхностные атомы, получившие в результате развития каскада столкновений, импульс, направленный от поверхности, и энергию, достаточную для разрыва поверхностных связей выбиваются из мишени. Коэффициент распыления в общем виде может быть представлен формулой :

$$S = \frac{20}{U_s} Z_1^2 Z_2^2 \frac{m_1}{m_2} \frac{(E + 50Z_1 Z_2)^2}{E} \quad (3)$$

U-энергия связи на поверхности,  $Z_1 Z_2$  - атомные номера иона и мишени,  $m_1, m_2$  – массы иона и мишени, E-энергия иона.

При бомбардировке поверхности металла легкими ионами плохо растворимых газов (здесь гелия) с энергиями от кэВ до нескольких МэВ осуществляется накопление атомов в слое под поверхностью металла и при концентрациях примерно 25-50% в максимуме распределения происходит отрыв участков приповерхностного слоя материала, расположенного над слоем внедрения. В результате такого отрыва происходит образование вздутий - куполов на поверхности, отшелушивание слоев неправильной формы (блистеринг) или отделение от матрицы сплошной поенки облученного участка материала (флекинг).

Эксперименты на моноэнергетических пучках ионов позволили вывить следующие закономерности. Условия возникновения Б или Ф на поверхности зависели в первую очередь от состояния материала, его исходной обработки (высокотемпературный отжиг, холодная деформация), температуры мишени при облучении. Обычно отмечался некоторый критический флюенс , зависящий от энергии ионов и температуры облучения. Критический флюенс типично имеет значения в интервале  $10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

Блистеринг наблюдается уже с температур жидкого азота. Характерные диапазоны температур для блистеринга –  $T < 0.1 \text{ Тпл}$  и  $T > 0.3 \text{ Тпл}$  . Между этими температурами обычно наблюдается флекинг. При температуре  $T > 0.6 \text{ Тпл}$  может возникать пористая структура поверхности.

В условиях развития блистеринга облучение материала после достижения критической дозы приводит к росту плотности блистеров , а затем к отрыву крышек блистеров от матрицы или появлению трещин или кратеров по которым газ выходит из полостей.

После отрыва крышек блистеров в открывшихся зонах может возникать новое поколение блистеров.

В отличие от моноэнергетических пучков гелия в экспериментах, в реакторе спектр ионов размыт. Поэтому следует учитывать вклады термализованного гелия и высокоэнергетического. Оказалось, что блистеринг от термализованной компоненты подавляется из-за образования сетки трещин на поверхности.

## **Модуль 2.** Классификация и свойства дефектов в твердых телах.

### **Лекция 1.** Термодинамика дефектов в кристаллах.

В основе теории твёрдого тела лежит представление о бесконечном совершенном монокристалле, в котором периодически повторяется пространственное расположение атомов. Однако для адекватного описания свойств твёрдых тел необходимо учитывать, что в реальных кристаллах такая периодичность нарушается по различным причинам.

Во-первых, всякий реальный кристалл не является неограниченной средой, а имеет конечные размеры, и, следовательно, не может самосовмещаться при трансляциях. Поэтому граничная поверхность кристалла нарушает трансляционную симметрию решётки.

В реальных кристаллах существуют и другие статические искажения. Многие из них являются поликристаллами, состоящими из большого количества различным образом ориентированных кристаллов, называемых зёрнами или кристаллитами. Эти зёрна также не являются однородными кристаллами и состоят из более мелких кристаллических блоков, линейные размеры которых обычно лежат в пределах  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  см. Блоки разориентированы относительно друг друга на малые углы, образуя мозаичную структуру зерна. Такой блочной структурой обладают и монокристаллы.

Во-вторых, во всяком реальном кристалле атомы не покоятся в узлах решётки, а участвуют в тепловом движении, совершая колебания около положения равновесия. Даже при абсолютном нуле остаются так называемые «нулевые колебания» с отличной от нуля энергией. Тепловые колебания не только нарушают правильную периодичность мгновенных положений атомов, но и приводят к образованию дефектов решетки [1-4].

Тепловые колебания атомов являются одной из форм неупорядоченности кристалла, и их можно описать статистическим распределением тепловой энергии по атомам твердого тела. При этом всегда существует конечная вероятность того, что атом или группа атомов получат энергию достаточную для образования дефекта. Поэтому в кристалле всегда присутствуют дефекты в количестве, определяемом его термодинамическим состоянием. Наличие дефектов определяет многие свойства твердых тел.

Можно сказать, что в состоянии термодинамического равновесия концентрация дефектов данного сорта в кристалле равна вероятности того, что атом или группа атомов в результате тепловой флуктуации получат энергию, достаточную для образования дефекта. Пусть при введении дефекта свободная энергия кристалла изменяется на величину  $F_f$ , называемую свободной энергией образования дефекта. Тогда, учитывая, что распределение тепловой энергии описывается функцией Максвелла – Больцмана, выражение для концентрации дефектов,  $C_d$ , можно записать в виде:

$$C_d = \exp(-F_f/kT) = \exp(\Delta S_f/k) \exp(-U_f/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta S_f$  - энтропия образования дефекта, т.е. изменение энтропии кристалла, связанное с изменением частот колебаний атомов при введении дефекта;  $U_f$  - энергия образования дефекта, т.е. изменение потенциальной энергии кристалла при введении дефекта.

Выражение (1) для равновесной концентрации дефектов показывает, что для данной температуры  $C_d$  сильно зависит от энергии образования дефекта  $U_f$ . Влияние энтропийного множителя относительно мало, поскольку изменение частоты колебаний ближайших к дефекту атомов более, чем на 10%, маловероятно. Производя численные оценки, можно убедиться, что с увеличением  $U_f$  концентрация дефектов быстро уменьшается и становится пренебрежимо малой, если  $U_f$  больше нескольких эВ.

С помощью различных внешних воздействий (облучение, деформация, закалка и др.) в кристалл можно ввести дефекты с концентрациями, намного превосходящими равновесные значения. Чтобы уменьшить концентрацию до равновесной, дефекты должны либо мигрировать по кристаллу в поисках стоков, где они будут поглощены или модифицированы, либо изменить свою внутреннюю конфигурацию и аннигилировать.

Перемещаясь из одного положения решетки в другое, дефект преодолевает потенциальный барьер. Свободная энергия кристалла при этом увеличивается до максимума, а затем возвращается до первоначального значения. Разность энергии дефекта на вершине



потенциального барьера и в первоначальном положении называется свободной энергией миграции дефекта  $F_m$ :

$$F_m = U_m - T\Delta S_m, \quad (2)$$

где  $U_m$  – энергия, а  $\Delta S_m$  – энтропия миграции дефекта (разность колебательной энтропии в двух указанных состояниях).

Получить избыточную энергию для миграции дефект может за счет флуктуаций локальной плотности энергии колебаний. Если эта энергия распределена по закону Максвелла-Больцмана, то вероятность того, что за один период колебания у дефекта окажется свободная энергия  $F_m$ , будет равна  $\exp(-F_m/kT)$ , а число скачков за время  $dT$  будет равно

$$dn = \nu \exp(-F_m/kT) dT, \quad (3)$$

где  $\nu$  – частота колебаний дефекта.

Тогда скорость миграции дефекта определится соотношением:

$$\frac{dn}{dT} = \nu \exp(\Delta S_m/k) \exp(-U_m/kT). \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что скорость миграции может быть велика лишь тогда, когда  $U_m$  меньше нескольких эВ, причем эта скорость зависит от температуры.

Дефекты кристаллической решетки классифицируются по их геометрической симметрии.

Рассмотрим сначала точечные дефекты, к которым относятся вакансии, собственные межузельные атомы и примесные атомы. Простейшим из дефектов является вакансия (пустой узел решетки).

Энергию образования вакансии  $U_f^v$  можно оценить, предположив, что атом из внутренней области кристалла, где он окружен  $z$  ближайшими соседями, перемещен на поверхность, и подсчитав разность энергий этих двух состояний. Такой механизм образования вакансий называется механизмом Шоттки. Другой возможный механизм образования вакансий, реализующийся, например, при облучении кристалла быстрыми частицами, – это выбивание атома из узла кристаллической решетки, при котором образуются пары дефектов: вакансия и межузельный атом. Такой механизм носит название механизма Френкеля, а образующиеся пары дефектов называются парами Френкеля. Когда мы говорим об образовании вакансий, мы имеем в виду изменение потенциальной энергии кристалла при введении в него одной вакансии, т.е. подразумеваем механизм Шоттки.

Для грубых оценок энергии образования вакансии достаточно учитывать взаимодействие лишь с ближайшими атомами, лежащими на первой координационной сфере. Тогда в приближении парного взаимодействия для удаления атома из области внутри кристалла на поверхность надо разорвать  $z$  связей и восстановить  $z/2$  связей. Если  $\Phi$  – энергия, приходящаяся на одну связь, затраченная работа равна:

$$U_f^v = \frac{z}{2} \Phi \approx \frac{L_s}{2}, \quad (5)$$

где  $L_s$  – энергия сублимации.

Энергия миграции вакансий определяется как разность потенциальных энергий для состояний, когда атом находится в узле и когда он находится на вершине потенциального барьера посередине между двумя вакантными узлами.

Если мы обозначим  $z'$ - координационное число в седловой точке, то энергия миграции вакансий  $U_m^v$  определится равенством:

$$U_m^v = (z - z') \Phi. \quad (6)$$

Отметим, что  $z' = 3$  для ГЦК решетки,  $z' = 1$  для ОЦК решетки.

Характерное значение энергии образования вакансий для металлов и полупроводников составляет около 1 эВ, энергия миграции вакансий, как правило, ниже, чем энергия ее образования.

Существенное уточнение расчета энергий образования дефектов возможно при использовании атомных моделей, более физичных и обладающих тем преимуществом, что они дают информацию о расположении атомов вокруг дефекта. Трудность применения таких моделей состоит в том, что они требуют знания межатомных сил и поведения электронов.

В атомных моделях  $U_f^*$  в металлах представляется в виде суммы двух частей. Первая часть обусловлена изменением полной энергии отталкивания при релаксации атомов, а вторая – изменением энергии электронов. Первую часть можно найти, определив новое равновесное положение каждого атома вокруг вакансии. При этом используется потенциал отталкивания заполненных электронных оболочек типа Борна - Майера. Вследствие малой релаксации атомов вокруг вакансии этот вклад оказывается малым.

Изменение энергии кристалла, вызванное перераспределением валентных электронов, можно оценить следующим образом. Так как кристалл увеличивается в размерах, то же самое число электронов занимает немного больший объём, и согласно модели свободных электронов их энергия уменьшается. Однако вокруг вакансии имеется избыточный отрицательный заряд, так как это область из которой был удален положительно заряженный ион. Сталкиваясь в этой области, электроны приобретают большую общую энергию. Это увеличение энергии электронов приближенно равно энергии образования вакансии.

В рамках атомных моделей можно рассчитать и энергию миграции вакансии. В отличие от энергии образования вакансии, эта величина определяется, главным образом, увеличением отталкивания заполненных оболочек, когда мигрирующий атом проходит через седловую точку.

Аналогично рассчитываются энергии образования и миграции собственных межузельных атомов, значения которых для металлов составляют около 4 эВ и 0,05 эВ, соответственно. Большое значение энергии образования собственных межузельных атомов объясняет, почему дефекты этого типа не наблюдаются в металлах в равновесных условиях. Низкое значение энергии миграции говорит о том, что собственные межузельные атомы, введенные, например, путем облучения, быстро мигрируют по кристаллу, исчезая на стоках. Эффективными стоками для вакансий и межузельных атомов служат дислокации, взаимодействие которых с точечными дефектами изучается в лабораторных работах №1-3.

Распространение методов компьютерного моделирования привело к появлению другого эффективного метода исследования дефектов в твёрдых телах – метода молекулярной динамики. В этом методе поведение кристалла непосредственно моделируют на компьютере, решая одновременно уравнение движения для нескольких тысяч атомов. Основной теоретической моделью в этом методе является небольшой кристаллит, построенный из этих атомов, например, в виде прямоугольного параллелепипеда. Предполагается, что он является частью бесконечного кристалла той же структуры. Взаимодействие между атомами учитывается заданием потенциала, а вклад электронов имитируется заданием граничных условий на поверхности кристаллита. Применение методов компьютерного моделирования позволило получить достаточно надежные данные об энергиях образования, миграции, конфигурациях точечных дефектов и их поведение в кристаллах.

Точечные дефекты определяют многие явления, протекающие в кристаллах, и многие их свойства. Так, они ответственны за электрические свойства полупроводников и за такой важный процесс, как диффузия в кристаллах.

## Лекция 2 . Линейные дефекты в кристаллах

## Контур Бюргерса



Рис.1

Перейдем к рассмотрению линейных дефектов в кристаллах – дислокаций [5,6].

Чтобы дать определение дислокаций, рассмотрим участок атомной плотности в кристалле (рис.1). Для простоты выберем простую кубическую решетку.

Построим на этом участке замкнутый контур, проходящий через узлы решетки, выбрав направление обхода контура по часовой стрелке. Пусть контур начинается в точке  $A$  и состоит из четырех шагов вправо, приводящих в узел  $B$ , четырех шагов вниз (узел  $C$ ), четырех шагов влево (узел  $D$ ) и четырех шагов вверх, после чего мы возвращаемся в узел  $A$ . Контур оказывается замкнутым.

Повторим построение такого же контура Бюргерса в плоскости, пересекающей край, оборванной атомной плоскости так, чтобы контур охватывал этот край. Начало контура выбирается в точке  $A$ , расположенной достаточно далеко от крайнего атома экстраплоскости. Перемещаясь вновь на четыре межатомных расстояния вправо, вниз, влево и вверх, мы теперь придем в узел  $A'$ , не совпадающий с узлом  $A$ . Контур Бюргерса имеет в этом случае невязку  $A'A$ . Вследствие упругой деформации решетки вблизи дислокации длина шага на рисунке не равна в точности межатомному расстоянию  $a_0$  в недеформированной решетке. Однако невязка станет равной  $a_0$ , если снять упругую деформацию, проведя разрез на продолжение экстраплоскости и дать решетке релаксировать. Вектор  $\mathbf{b}$ , соединяющий конечную точку  $A'$  контура Бюргерса с начальной точкой  $A$ , называется вектором Бюргерса и является количественной характеристикой дислокации – линейного дефекта, охватываемого контуром Бюргерса. Таким образом, дислокацией называется линейный дефект решетки, для которого контур Бюргерса имеет отличную от нуля невязку.

Знак  $\mathbf{b}$  зависит от направления обхода по контуру Бюргерса, а оно, в свою очередь, определено однозначно, только если задано направление обхода вдоль линии дислокации, т.е. задан единичный вектор касательной линии к дислокации  $\mathbf{l}$ . Такие вектора называются аксиальными (как, например, вектор напряженности магнитного поля), в отличие от полярных векторов.

Итак, дислокации характеризуются векторами  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$ . Плоскость, проходящая через эти два вектора, называется плоскостью скольжения дислокации. В этой плоскости дислокация может перемещаться.

Из правила построения вектора Бюргерса вытекают следующие геометрические свойства дислокации: 1) вектор Бюргерса остается постоянным при движении вдоль дислокации; 2) дислокация не может обрываться в кристалле, она может лишь выходить на поверхность

кристалла, замыкаться на самое себя, либо разветвляться на несколько дислокаций, образующих узел. Очевидно, что по величине вектор Бюргера равен одному из межатомных расстояний в кристалле, как правило, ближайшему межатомному расстоянию.

В построении, приведенном на рис. 1, предполагалось, что контур Бюргера плоский, а вектора  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$  взаимно перпендикулярны. Такие дислокации называются краевыми. Однако, взаимная ориентация векторов  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$  в общем случае может быть произвольной. В частности, дислокация, у которой  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$  параллельны, называется винтовой. Расположение атомов в ядре винтовой дислокации и контур Бюргера для него, представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что после обхода по контуру Бюргера мы приходим из начальной точки  $A$  в конечную точку  $A'$ , расположенную на одно межатомное расстояние «выше» вдоль оси дислокации. Повторив обход, мы продвинемся еще на одно межатомное расстояние в том же направлении. Видно, что кристалл с винтовой дислокацией фактически представляет собой одну атомную плоскость, свернутую в виде винтовой лестницы. Для винтовой дислокации плоскость скольжения однозначно не определена.

Если вектора  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{l}$  образуют произвольный угол, дислокация называется смешанной. Смешанную дислокацию можно представить как геометрическую сумму краевой и винтовой компонент, расложив  $\mathbf{b}$  на две компоненты – перпендикулярную и параллельную линии дислокации.

Рассматривая материал как упругую среду, можно получить следующее выражение для энергии образования дислокации  $U_f^d$  длиной  $l$  [4-6]:

$$U_f^d = Gb^2l, \quad (7)$$

где  $G$  – модуль сдвига.

Для металлов оценка даёт  $Gb^2 \approx 3эВ \text{ \AA}^{-1}$ . Это очень большая величина. Даже в самых маленьких кристаллах  $U_f^d$  слишком велика, чтобы дислокации возникали в результате прямой термической активации.

### Контур Бюргера для винтовой дислокации

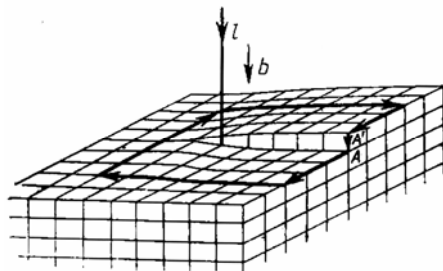


Рис. 2

Энтропия, связанная с дислокацией, напротив очень мала вследствие линейности такого дефекта. В самом деле, каждая атомная плоскость, пересекающая дислокацию, содержит дефект, аналогичный точечному. Но так как эти дефекты должны располагаться вдоль линии, число конфигураций системы, а значит и увеличение энтропии, будут намного меньше, чем для точечного дефекта. Это означает, что вкладом энтропии в свободную

энергию образования дислокации всегда можно пренебречь, и, следовательно, минимум свободной энергии достигается при отсутствии дислокаций.

Несмотря на это, реальные кристаллы практически всегда содержат дислокации, причём плотности дислокаций изменяются от  $10^2$ - $10^3$  см<sup>-2</sup> в совершенных кристаллах германия и кремния до  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup> в сильно деформированных металлах. Причина такого большого числа дислокаций в кристаллах заключается в следующем.

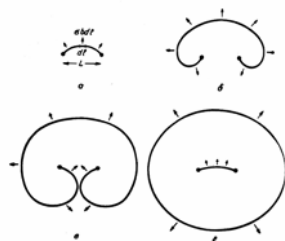
Дислокации появляются с самого начала формирования кристалла в процессе его роста. Они могут появляться в кристалле и в результате конденсации точечных дефектов. Образовавшуюся пространственную сетку дислокаций невозможно полностью удалить даже при длительном высокотемпературном отжиге. Напротив, ввести новые дислокации в кристалл не сложно путем его деформации. Когда кристалл, уже содержащий сетку дислокаций, пластически деформируют, плотность дислокаций быстро растёт, достигая величины  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Один из механизмов размножения дислокаций под влиянием приложенного напряжения  $\sigma$  показан на рис. 3.

Рассмотрим отрезок дислокации длиной  $L$  между двумя точками, где она закреплена. Точки закрепления, ограничивающие движение дислокации в данной плоскости могут иметь различную природу. Это могут быть, например, точки сетки, где неподвижные дислокации встречаются с подвижными, точечные дефекты и т.п. При наложении внешнего напряжения отрезок дислокации изгибается в дугу. Как только радиус дуги  $R$  достигает критического значения

$$R = \frac{Gb}{\sigma} = \frac{L}{2},$$

выгнутый участок начинает расширяться самопроизвольно без дальнейшего увеличения напряжения. Это приводит к появлению замкнутой расширяющейся петли, которая отрывается от отрезка линии дислокации. Далее процесс многократно повторяется. Рассмотренная система наблюдается экспериментально и называется источником Франка – Рида. Существуют и другие механизмы размножения дислокаций. Важная роль дислокаций в кристаллах заключается, прежде всего, в том, что они в значительной мере определяют такие свойства кристалла как прочность, пластичность, упругость. Для формирования этих свойств большое значение имеет способность дислокации перемещаться в плоскости скольжения под действием приложенного напряжения. Именно высокая плотность подвижных дислокаций позволяет относительно легко деформировать кристалл.



Источник Франка - Рида

Рис. 3

До открытия дислокаций пластическая деформация кристалла теоретически описывалась как синхронный сдвиг двух кристаллических плоскостей, требующий очень больших затрат

энергии. Рассчитанная таким образом прочность кристаллов (так называемая теоретическая прочность) превышала их экспериментально наблюдаемую прочность примерно в 1000 раз.

Перемещение дислокации под действием внешних напряжений также приводит к сдвигу кристаллических плоскостей, но с гораздо меньшими энергетическими затратами, что и объясняет реальные механические свойства кристаллов. Кристалл можно упрочнить, ограничивая возможность движения дислокаций. Это можно сделать, закрепив подвижную дислокацию или создав барьер для её перемещения. Наиболее высокая прочность кристалла достигается либо при отсутствии дислокаций, либо при их полном закреплении. Закрепление дислокаций точечными радиационными дефектами, приводящее к упрочнению металлов, изучается в лабораторных работах №1 и №3.

Наряду с точечными и линейными дефектами в кристаллах всегда существуют двумерные и объёмные дефекты. К поверхностным, или двумерным дефектам относятся, например, ошибки наложения, границы зёрен и блоков, границы двойников и другие поверхности в кристаллах. К объёмным дефектам относятся инородные включения, полости, скопления (кластеры) точечных дефектов и т.п. При некоторых условиях, определяемых минимумом свободной энергии системы, дефекты одного типа могут переходить в дефекты другого типа с другой геометрической симметрией и другими свойствами. Эти превращения существенным образом сказываются на механических, электрических, оптических и других свойствах кристаллов.

### **Лекция 3 . Образование элементарных радиационных дефектов и эволюция дефектной системы твердых тел при воздействии ионизирующих излучений**

Попадая в вещество, высокоэнергетические частицы вступают в упругие и неупругие взаимодействия с электронами и ядрами атомов и передают им кинетическую энергию [4, 6-9]. Потери энергии быстрых заряженных частиц при их взаимодействии с веществом подразделяются на ионизационные, радиационные и связанные с упругим выбиванием атомов из их регулярных положений в кристаллической решётке. При энергии налетающих частиц около 1 МэВ радиационные потери энергии обычно малы, и ими можно пренебречь.

Основная часть энергии излучения затрачивается на ионизацию и возбуждение атомов. В ряде твёрдых тел, в частности в полимерных материалах, рассматриваемых в лабораторной работе № 6, эти процессы, сопровождающиеся образованием активных возбужденных частиц (ионов, радикалов, возбуждённых молекул и др.), могут приводить к необратимым структурным, фазовым и химическим превращениям.

Скорость генерации радикалов и других активных частиц определяется мощностью дозы (скоростью изменения поглощенной дозы со временем облучения), а скорости реакций, в которых участвуют эти возбужденные частицы, зависят от температуры. Поэтому основными параметрами, определяющими результат радиационных воздействий, являются поглощенная доза (энергия излучения, сообщенная единичной массе), мощность и температура облучения.

Единицей измерения поглощенной дозы в системе СИ является Грэй (1 Гр = 1 Дж/кг = 100 рад). Мощность поглощенной дозы измеряется в Гр/с или в рад/с (1 Гр/с = 1 Вт/кг). Поглощенная доза при взаимодействии электронов (в диапазоне энергий от 0,05 до 20 МэВ) с веществом в случае, когда длина пробега заряженной частицы больше толщины облучаемой мишени, определяется формулами:

$$D = \frac{dE}{d\xi} \Phi t \cdot 1,6 \cdot 10^{-23}, \text{ или } D = \frac{dE}{d\xi} j t,$$

где  $D$  - поглощенная доза, Гр;  $E$  - энергия частицы, МэВ;  $\xi$  - приведенная толщина,  $\text{кг}/\text{м}^2$  ( $\xi = xd$ ;  $d$  - плотность,  $\text{кг}/\text{м}^2$ ;  $x$  - толщина мишени, м);  $dE/d\xi$  - полные потери энергии,  $\text{МэВ}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ ;  $\Phi$  - плотность потока частиц,  $\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $j$  - плотность тока частиц на мишени,  $\text{мкА}/\text{м}^2$ ;  $t$  - время облучения образца, с.

Потери энергии бомбардирующих частиц на образование дефектов путём упругого выбивания атомов относительно малы, но для некоторых классов твёрдых тел они могут иметь решающее значение для необратимого изменения их свойств при воздействии ионизирующих излучений. В частности, это относится к металлам (лабораторные работы № 1-5, 7) и некоторым полупроводниковым материалам. Ионизационные процессы не приводят к необратимым изменениям свойств этих материалов ввиду практически полной релаксации электронных возбуждений после прекращения радиационных воздействий.

Если атом при упругом столкновении с налетающей частицей получит энергию, превышающую пороговую энергию смещения  $E_d$  (равную для большинства кристаллов с прочной связью около 25 эВ), то он может быть выбит из узла кристаллической решетки. Таким образом, основным результатом первого этапа взаимодействия излучения с веществом является образование первично выбитых атомов (ПВА).

При облучении твердого тела высокоэнергетическими частицами до достаточно больших флюенсов, например, около  $10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  для электронов с энергией 1 МэВ, каждый атом кристаллической решетки испытывает несколько смещений. Это сопровождается изменениями структуры, физико-механических и других свойств материала. Простейшими радиационными дефектами в кристаллах являются вакансии  $v$  и межузельный атом  $i$ .

В зависимости от величины полученной при облучении энергии атом может либо отклониться от своего первоначального положения, передав избыток энергии решетке, либо сместиться на некоторое малое расстояние, образовав неустойчивую короткоживущую (10 - 12 с) пару Френкеля, либо удалиться на расстояние, превышающее радиус зоны неустойчивости (зоны рекомбинации), и образовать стабильную пару Френкеля.

ПВА, оставив вакансии, начинают перемещаться в кристалле, сталкиваясь с соседями и, возможно, также смещая их со своих мест. Таким образом, первичный удар вызывает каскад атомных столкновений. Полное число и взаимное расположение дефектов в кристалле зависят от характера распространения каскада, который в свою очередь, определяется энергией ПВА.

Наиболее простой характер радиационных повреждений наблюдается при облучении твёрдых тел электронами или гамма – квантами с энергией около 1 МэВ. В этом случае можно приближённо считать, что первичным результатом облучения является введение в кристалл однородно распределенных точечных дефектов и их простейших комплексов.

С завершением динамической фазы развития каскада начинается процесс релаксации или радиационный отжиг дефектной структуры каскадной области, для которой характерна высокая степень локальных структурных и энергетических возмущений. Этот процесс сопровождается как аннигиляцией точечных дефектов, так и образованием кластеров, дислокационных петель вакансионного и межузельного типа и вакансионных пор.

Термический отжиг радиационных нарушений, а следовательно и восстановление физических, механических и других свойств материала происходит в широком интервале температур в несколько стадий. В кристаллах, облученных при низких температурах, различают до шести стадий отжига радиационных дефектов. Каждая из этих стадий подразделяется на подстадии, характеризующиеся различными значениями энергии активации и различной кинетикой отжига, что указывает на протекание различных процессов аннигиляции дефектов, связанных с их взаимодействием, образованием и распадом комплексов дефектов.

Простейшие точечные дефекты - вакансии и межузельные атомы обладают относительно высокой подвижностью даже при комнатной температуре. Встретившись в процессе миграции по кристаллу, они могут рекомбинировать, выйти на поверхность кристалла, либо закрепиться на дефектах нерадиационного происхождения (дислокациях, границах зерен, микротрещинах, примесных атомах и др.). Для предсказания поведения дефектов важное значение имеют такие их характеристики, как пространственное положение атомов, образующих дефекты, энергия его образования (т.е. увеличение энергии кристалла, вызванное присутствием дефекта), а также энергия, необходимая для миграции дефекта из данного положения в соседнее. Оказывается, что межузельные атомы имеют большую энергию образования, чем вакансии, но требуют меньшую энергию для миграции. Поэтому, при постепенном нагреве после облучения эти атомы обычно начинают мигрировать первыми уже при 10 К, в то время как вакансии мигрируют при более высоких температурах. Эффективными стоками для точечных радиационных дефектов являются дислокации. Особенности взаимодействия этих двух типов дефектов в металлах изучаются в лабораторных работах № 1-3. Как правило, наибольшую роль в металлах имеют первая и третья стадии отжига, на которых может восстанавливаться до 90 % и 10 % свойств кристалла, соответственно.

Отжиг дефектов в полупроводниках, имеющих, в основном, ковалентный тип химической связи атомов, отличается рядом особенностей. В частности, они связаны с большим по сравнению с металлами влиянием примесей на процессы отжига, большей склонностью к аморфизации, большим влиянием зарядового состояния дефектов на процесс отжига. Результаты отжига данного сорта дефектов при заданной температуре в полупроводниках существенно зависят от исходного набора дефектов в кристалле и его примесного состояния.

Тип радиационных повреждений, размеры радиационных дефектов, их распределение в кристалле и взаимодействие с дефектами нерадиационного происхождения оказывают существенное влияние на все свойства кристалла. Взаимодействие структурных и радиационных дефектов и их тепловая миграция в поле ионизирующих излучений приводят к ускорению структурной перестройки, контролируемой дефектами различного типа, или к инициированию процессов, невозможных в равновесном состоянии кристалла. В конечном счете, влияние таких радиационно-стимулированных физических процессов (диффузия, сегрегация, адсорбция) и вызванных облучением химических превращений на структуру, фазовый и химический состав кристалла определяется как его исходным структурно-фазовым состоянием, так и условиями облучения и последующей обработки [9, 10]. Изменяя условия облучения и сочетая радиационную обработку с другими типами внешних воздействий на кристаллы, подвергнутые специальному легированию (пластическая деформация, термическая, термохимическая, плазмохимическая обработка и т.п.), можно добиться изменений микроструктуры и микросостава кристалла, обеспечивающих заданные физические свойства. Такие способы получения модификаций твердых тел с заданными свойствами лежат в основе радиационного материаловедения и радиационных технологий.

### **Модуль 3. Элементарная теория каскадов.**

#### **Лекция 1-2. Характеристики каскада атомных смещений.**

В соответствии с оценками Международного энергетического агентства потребление энергии в мире в последние десятилетия росло со скоростью 3% в год. Примерно такой же рост ожидается и в 21 веке.

Определяющими факторами в использовании различных источников энергии выступают запасы энергоресурсов, экономические показатели и экологические последствия их



использования.

Ядерная энергетика является важной составной частью производства электроэнергии, в настоящее время переживающей так называемый ядерный ре-нессанс. В 21 столетии во многих странах мира прогнозируется значительный рост мощностей ядерных энергоблоков (табл. 1) [1]. Сегодняшняя ядерная энергетика в мире – лучшее, что имеет человечество для целей производства и поставки дешевой электрической и тепловой энергии на необозримую перспективу с обеспечением ядерной, физической, эко-логической и технической безопасности в объемах, соответствующих нуждам общества.

**Таблица 1**

**Прогноз развития атомной энергетики на 2030 г. – интенсивный вариант**

Страна	Производство электроэнергии на АЭС, млрд. кВт·ч	Доля АЭС в общем производстве электроэнергии, %	Дополнительные мощности, ГВт
США	2 037, 5	29,9	177
Китай	844,9	19,7	118
Индия	391, 3	20,8	53
Россия	433, 1	27,4	43
Бразилия	206,7	21,6	29
Франция	599, 2	78,2	26
Япония	464, 1	29,8	20
Украина	?	52...63	?

Развитие ядерной энергетики происходило и происходит в жесткой конкурентной борьбе как с традиционными технологиями производства электроэнергии, так и с альтернативными (восстанавливаемыми) источниками.

Ключевыми вопросами такой конкуренции в 21 веке являются безопасность и экономичность (цена за производимую электроэнергию). Именно поведение конструкционных материалов эксплуатируемых и проектируемых ядерных реакторов и определяет в значительной степени безопасную и экономичную работу атомных станций.

Роль конструкционных материалов состоит не только в обеспечении стабильности на весь период эксплуатации геометрии активной зоны и, в первую очередь, тепловыделяющих сборок (ТВС) и тепло-выделяющих элементов (ТВЭЛов), но и в удержании внутри ТВЭЛа продуктов деления топлива, сохранении работоспособности органов системы управления и защиты (СУЗ) и обеспечении минимальных последствий возможных аварийных ситуаций, т.е. по существу в решении ключевых вопросов безопасности реакторной установки.

Достижение высоких выгораний топлива ограничивается радиационной стойкостью материалов оболочек и чехлов тепловыделяющих сборок ТВС, а срок эксплуатации реакторов на тепловых нейтронах ограничивается ресурсом материалов корпусов и внутрикорпусных устройств.

Разработка конструкционных материалов эксплуатируемых и перспективных ядерных установок представляет собой сложнейшую научно-техническую проблему.

## **1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ**

Облучение конструкционных материалов при температурах эксплуатации реакторов создает беспрецедентную возможность изменения микроструктуры, механических свойств и даже внешних размеров вследствие явлений распухания, роста, ползучести. Эти

изменения обусловлены радиационно-индуцированной эволюцией микроструктуры и микрокомпозиционного состава [2].

Именно радиационно-индуцированные явления определяют экономичность и безопасный срок эксплуатации каждого типа реакторов.

Основными механизмами деградации и размерной нестабильности материалов в процессе облучения являются смещения атомов в решётке; их последующая миграция и кластеризация; участие в процессах сегрегации и трансмутационные эффекты.

### 1.1. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Смещение атомов из положений равновесия происходит в процессах упругого и неупругого рассеяния частиц излучений на атомах облучаемого материала и в ядерных реакциях при образовании ядер отдачи в случае передачи атому налетающей частицей энергии, превышающей  $\sim 2,5E_d \sim 100$  эВ ( $E_d = 40$  эВ, энергия связи атома в структурной решетке).

Если бомбардирующая частица передает атому более высокую энергию, то этот первично-выбитый атом (ПВА) будет инициировать множественные смещения других атомов структуры с образованием каскада смещенных атомов матрицы. Уровень радиационного повреждения  $N$  в единицах *сна* вычисляется по формуле:

$$N_{сна} = \sigma_D \cdot \Phi \cdot t, \quad (1)$$

где  $\Phi$  – плотность потока частиц излучения;  $t$  – время облучения;  $\sigma_D$  – поперечное сечение смещения.

Среди существующих моделей подсчета ПВА наиболее известна сравнительно простая модель Кинчина-Пиза, в которой количество смещенных атомов  $N_d(P)$  определяется следующим образом [3]:

$$N_d(P) = \begin{cases} = 0 & \left\{ \begin{array}{l} 0 < P < E_d \\ E_d < P < 2,5E_d \end{array} \right. \\ = 1 & \\ = \frac{0,8E_d(P)}{(2E_d)} & \left\{ \begin{array}{l} 2,5E_d < P < P_{max} \end{array} \right. \end{cases}, \quad (2)$$

где  $E_d$  – пороговая энергия смещений;  $P$  – энергия первично-выбитого атома;  $P_{max}$  – максимальная энергия, которая может быть передана налетающей частицей с энергией  $E$  и массой  $m_1$ ; – энергия повреждения, т.е. энергия, диссипируемая в ядерных столкновениях.

$E_d(P)$

Поведение точечных дефектов – вакансий и межузлий, их геометрические и энергетические характеристики являются определяющими как на стадии зарождения, так и на стадиях роста кластеров [4].

В процессе облучения наблюдаются реакции между различными типами дефектов, образованными в процессе облучения. Аннигиляция межузлий и вакансий определяется деформациями противоположных знаков, связанными с напряжениями, возникающими при образовании дефектов. Напряжения, вносимые в решетку межузельным атомом, по абсолютной величине в несколько раз превышают такие же, вносимые вакансиями. Это приводит к тому, что при прочих равных условиях межузельные атомы сильнее, чем вакансии поглощаются дислокациями.

Классическим примером реакций между дефектами является реакция между подвижными и неподвижными дефектами-стоками (поры, дислокации, границы зерен, внешние поверхности). Они обычно характеризуются феноменологическим радиусом реакции  $r_s$ , на котором концентрация подвижных дефектов спадает до нуля [5] (рис. 1).

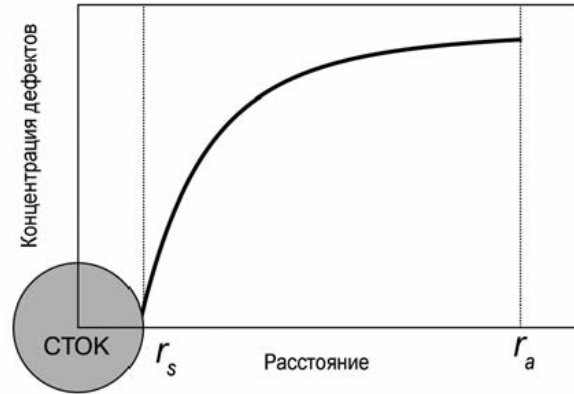


Рис. 1. Схема концентрационного профиля мобильного дефекта у сферического стока

Для представляющего практический интерес случая многочисленных стоков и первоначальной гомогенной концентрации дефектов концентрационный профиль последних вокруг стока  $C(r, t)$  определяется в соответствии с уравнением [5]:

$$C(r, t) \approx C_0 g(r) \exp(-R_s t), \quad (3)$$

где  $r$  – расстояние от стока;  $t$  – время;  $C_0$  – первоначальная гомогенная концентрация дефектов;  $g(r)$  – стационарная форма концентрационного профиля;  $R_s$  – постоянная скорости процесса.

Основными реакциями точечных дефектов в металлах, определяющими среднюю концентрацию межузлий и вакансий, являются:



где  $v, i, s$  – вакансия, межузельный атом и сток соответственно.

Условия баланса, описывающие изменения концентрации свободных межузельных атомов и вакансий в процессе облучения, в скоростной теории представляются следующим образом:

$$\begin{aligned} K_I^2 + K_I - K_I^2 D_I C_I - \alpha C_I C_V &= \frac{\partial C_I}{\partial t}; \\ K_V^2 + K_V - K_V^2 D_V C_V - \alpha C_I C_V &= \frac{\partial C_V}{\partial t}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $K_I$  – скорость создания нескоррелированных межузельных атомов;  $K_V$  – скорость создания нескоррелированных вакансий;  $C_V, C_I$  – концентрации вакансий и межузлий соответственно;  $\alpha$  – коэффициент рекомбинации:

$$\alpha = 4\pi r_{V,I} (D_I + D_V) / \Omega;$$

$$D_{I,V} = D_{I,V} \exp(-E_{I,V}^m / kT), \quad (7)$$

где  $D_{i,v}$  – коэффициенты диффузии межузельных атомов и вакансий;  $E_{i,v}^m$  – энергии миграции межузельных атомов и вакансий;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $K_v^2, K_i^2$  – мощности фиксированных стоков для вакансий и межузельных;  $\Omega$  – объем точечного дефекта типа  $j$ , м<sup>3</sup>;  $r_{i,v}$  – радиус рекомбинации, который в общем случае равен параметру решетки  $a$ .

## 1.2. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Облучение модифицирует структурно-фазовое состояние сталей и сплавов за счет ускорения диффузионных процессов и в связи с реализацией таких структурно-фазовых превращений, которые принципиально невозможны в термически равновесных условиях [6].

В результате непрерывного образования в процессе облучения точечных дефектов (пар Френкеля) и их взаимодействия с атомами твердого раствора, в материале устанавливаются квазистационарные потоки подвижных точечных дефектов и их комплексов на различные типы стоков. К последним относятся как существовавшие перед облучением выделения вторых фаз, границы зерен, исходная дислокационная структура, так и возникшие в процессе облучения компоненты радиационно-индуцированной микроструктуры. Вблизи стоков точечных дефектов имеется перераспределение (обогащение или обеднение) атомов – элементов твердого раствора, что является причиной радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) и распада твердого раствора.

Существует два доминирующих механизма РИС: вакансионный и межузельный. В первом определяющим является движение быстро мигрирующих примесей замещения против вакансионного потока (этот эффект назван обратным эффектом Киркендалла); во втором – формирование комплексов под-размерных растворенных атомов с мигрирующими межузельными дефектами. *Обратный эффект Киркендалла по вакансионному механизму* предполагает, что предпочтительная миграция атомов возникает из-за различий в скорости обмена атомов и вакансий. Относительная частота перескоков каждой разновидности элементов твердого раствора может быть определена из термических коэффициентов самодиффузии. Очевидно, что потоки атомов движутся в направлении, противоположном вакансионному потоку, таким образом, что сток точечных дефектов обогащается медленно диффундирующим и обедняется быстро диффундирующим элементом (рис.2). *Обратный эффект Киркендалла по межузельному механизму* аналогичен вакансионному, однако в этом случае поток атомов движется в том же самом направлении, что и поток дефектов. Обратный эффект Киркендалла вблизи стока дефектов в двойном сплаве с компонентами А и В описывается следующими уравнениями:

$$\frac{I_A^i}{I_B^i} = \frac{D_A^i C_A}{D_B^i C_B}, \quad (8)$$

$$\frac{I_A^v}{I_B^v} = \frac{D_A^v C_A}{D_B^v C_B}, \quad (9)$$

где  $I_A^i, I_B^i$  – потоки атомов по вакансионному механизму;  $I_A^v, I_B^v$  – потоки атомов по межузельному механизму;  $D_A^i, D_B^i$  – парциальные коэффициенты диффузии компонентов А и В по вакансионному и межузельному механизмам;  $C_A, C_B$  – атомные концентрации компонентов А и В [7].

$$I_A^v I_B^i, I_E^i D_A^v, D_A^i, D_B^v, D_B^i C_A, C_B$$

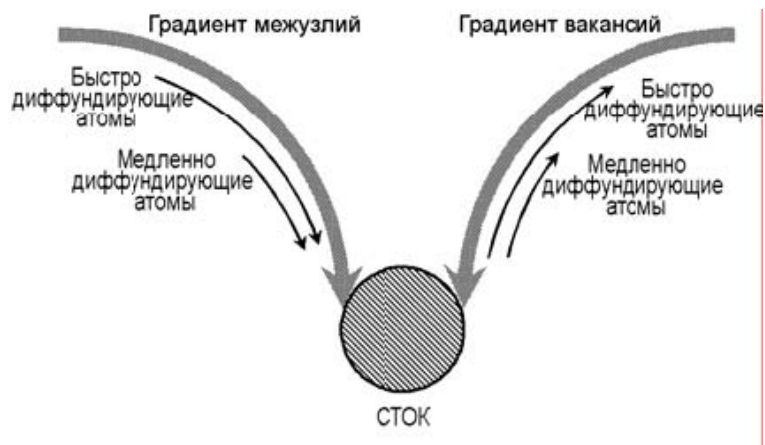


Рис. 2. Схема обратного эффекта Киркендалла вблизи стока дефектов

Радиационно-индуцированная сегрегация ответственна за потерю однородности первоначального твердого раствора нержавеющей стали и формирование выделений в результате обогащения стоков точечных дефектов никелем, кремнием и фосфором и обеднения этими элементами твердого раствора.

### 1.3. ЭФФЕКТЫ ТРАНСМУТАЦИИ

Результатом взаимодействия высокоэнергетических частиц с атомами материалов является образование не только атомных смещений, но и чужеродных атомов в результате ядерных реакций трансмутации.

*Трансмутация* – это процесс, который очень чувствителен к нейтронному спектру. Образование большинства продуктов ядерных реакций трансмутации (He, H, V, Li, Mn) в нержавеющей стали вызывают тепловые нейтроны ( $< 0,5$  эВ). Скорость генерации ядер трансмутантов и элементов радиационной микроструктуры определяется произведением сечения реакции трансмутации на плотность потока нейтронов.

Наиболее важными продуктами ядерных реакций трансмутации являются газообразные гелий и водород. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, модифицируют процесс эволюции первично образованной радиационной микроструктуры, что приводит к изменению макроскопических свойств облучаемого материала (потере пластичности, охрупчиванию, вакансионному распуханию и т.д.). Концентрация атомов – продуктов реакций трансмутации измеряется в единицах аррм (atom part per million), в количестве атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала [8].

В нержавеющей стали (материалах ВКУ) основным источником гелия является ядерная реакция ( $n, \alpha$ ) на изотопе  $^{10}\text{B}$ , входящем в состав бора (20%) в  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Обнаружено, что поступление He в материал выгородки активной зоны реактора ВВЭР-1000 составляет 240...300 аррм He/год в слое металла толщиной  $3 \cdot 10^{-4}$  см и зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в теплоносителе при регулировании мощности в процессе выгорания топлива.

Вторым источником дополнительного объемного поступления He в сталь внутрикорпусных конструкций является двухступенчатая реакция  $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)^{59}\text{Ni}(n, \alpha)^{56}\text{Fe}$  под действием тепловых нейтронов.

Расчеты процессов трансмутации показали, что нейтроны деления непрерывно образуют

атомы во-дорода в ядерных реакциях (n, p) с изотопами эле-ментов стали без изменения изотопного и эле-ментного ее состава, так как дочерние ядра-продукты этих реакций короткоживущие, и их  $\beta$ -распад приводит к материнскому изотопу. Скорость образования водорода составляет  $2,3 \cdot 10^{-6}$  аргмН/с. Вклад двухступенчатой реакции  $^{58}\text{Ni}(n, \gamma) ^{59}\text{Ni}(n, p) ^{59}\text{Co}$  под действием тепловых нейтронов ниже в связи с затратой времени на образование промежуточного радиоактивного изотопа  $^{59}\text{Ni}$  ( $T_{1/2} = 7,6 \cdot 10^4$  лет), отсутствующего в природе. Этот вклад возрастает в процессе работы реактора из-за нели-нейного характера генерации  $^{59}\text{Ni}$  и через 30 лет непрерывного облучения становится равным  $3,4 \cdot 10^{-7}$  аргмН/с.

При сравнении расчетных и экспериментально полученных данных было показано, что основным каналом поступления водорода в стальные элемен-ты внутрикорпусных устройств является реакция коррозии на границе сталь/вода  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ . Скорость поступления во-дорода из теплоносителя составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  аргмН/с для условий активных зон реакторов деления с во-дой под давлением.

## 2. МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Целесообразность использования материалов в ядерных энергетических установках (ЯЭУ) опреде-ленного типа зависит от конструктивных особен-стей ЯЭУ, используемого теплоносителя, энерги-ческого спектра нейтронов и т.д. Как говорилось ранее, нейтронное облучение материалов приводит к следующим изменениям характеристик материалов: упрочнению; низко- (НТРО) и высокотемпературному (ВТРО) радиационному охрупчиванию; радиационной ползучести; радиационному росту и радиационному набуханию; появлению наведенной активности.

Именно эти характеристики, наряду с коррози-онной стойкостью, являются приоритетными при оценке и сравнении различных конструкционных материалов. При разработке новых материалов главной задачей является достижение минимального или допустимого изменения этих характеристик с целью обеспечения требуемой надежности и долго-вечности элементов конструкции.

Требование малой активированности или быстрого спада наведенной активности в настоящее время является обязательным при разработке проектов термоядерных реакторов (ТЯР) ввиду существенно большего, чем в активной зоне реактора деления, объема облучаемых конструкций.

Стали *ферритоперлитного и феррито-мартенситного классов* являются основными мате-риалами для изготовления корпусов водо-водяных реакторов.

*Нержавеющие стали и сплавы на основе никеля и хрома* используются в качестве оболочек погло-щающих элементов, пружинных элементов твэлов и ТВС и в отдельных случаях для дистанционирую-щих решеток ТВС. Для быстрых реакторов, рабо-тающих при более высоких температурах и энерго-напряженности, используются жаропрочные холод-нодеформированные аустенитные стали, хромистые ферритомартенситные стали, никелевые сплавы. Для первой стенки термоядерного реактора с гелие-вым охлаждением основным материалом являются *малоактивируемые хромистые стали*, при охла-ждении литием – *сплавы ванадия, легированные титаном и хромом*. Указанные материалы использу-ются как в отечественных, так и зарубежных реак-торах. Отличия состоят в легирующих элементах и технологии получения, которые, в конечном счете, и определяют их служебные характеристики.

### 2.1. РЕАКТОРЫ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

2.1.1. Материалы корпусов должны обеспечи-вать безопасную работу в течение всего

ресурса работы реактора. Для изготовления корпусов в настоящее время используются ферритоперлитные и ферритомартенситные стали:

**ВВЭР-440**, 15X2МФА (*C*-0,11-0,21; *Si*-0,17-0,37; *Mn*-0,3-0,6; *S*-0,012-0,018; *P*-0,009-0,0038; *Cr*-2,5-3,0; *Cu*-0,09-0,17; *Ni*-0,19-0,27; *Mo*-0,6-0,8; *V*-0,25-0,35);

**ВВЭР-1000** - 15X2НМФА, 15X2НМФАА (*C*-0,13-0,18; *Si* - 1; *Mn* - 1; *S* < 0,035; *P* < 0,01; *Cr*-1,8-2,3; *Ni* - 1,0-1,5; *Mo* - 0,5-0,7; *V*- 1,1-0,12);

**PWR, BWR** - А533-В (*C* < 0,25; *Si* - 0,15-0,30; *Mn* - 0,15-1,50; *S*- 0,040; *P* - 0,035; *Ni* - 0,40-0,70; *Mo* - 0,45-0,60).

В табл. 2 приведены условия работы реакторов на тепловых нейтронах. Видно, что материалы корпусов реакторов такого типа эксплуатируются при достаточно низких флюенсах нейтронов и сравнительно невысоких температурах.

Все корпусные стали упрочняются в результате эксплуатации. Увеличение предела текучести после облучения при температурах 240...290 °С до флюенса  $10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> составляет 20...40% [9].

**Таблица 2**

**Параметры реакторов на тепловых нейтронах: ВВЭР, PWR, BWR (мощность 440...1200 МВт)**

Средняя плотность потока тепловых нейтронов в АЗ		$2,7...4,4 \cdot 10^{-13}$ нейтр./( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )
Средняя плотность быстрых нейтронов в АЗ		$1,9...4,0 \cdot 10^{14}$
Скорость набора дозы		$10^{-7}$ сна/с
Температура теплоносителя (корпус)	на входе	285...290 °С
	на выходе	320...325 °С
Плотность потока быстрых нейтронов на корпусе		$1 \cdot 10^{17}$ нейтр./( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )
Флюенс быстрых нейтронов ( $E_n > 0,1$ МэВ) на корпус за 40 лет эксплуатации		$\Phi_t = 5 \cdot 10^{19} \dots 1 \cdot 10^{20}$ нейтр./ $\text{см}^2$
Скорость набора дозы радиационного повреждения (сталь)		$10^{-10}$ сна/с
Доза радиационного повреждения корпуса за 40 лет		0,1 сна

Радиационно-индуцированная деградация механических свойств корпусных сталей в процессе эксплуатации является результатом микроструктурных изменений наноструктурного масштаба. Анализ данных по радиационному охрупчиванию корпусных сталей (рис. 3) выявил эмпирические зависимости, связывающие радиационное охрупчивание ( $\Delta T/T$  — сдвиг температуры хрупковязкого перехода) с флюенсом быстрых нейтронов и химическим составом сталей [10–12]:

$$\Delta T/T = A \Phi^n, \quad (10)$$

где  $A$  — параметр, зависящий от химического состава сталей;  $n$  — показатель степени;  $\Phi$  — флюенс быстрых нейтронов.

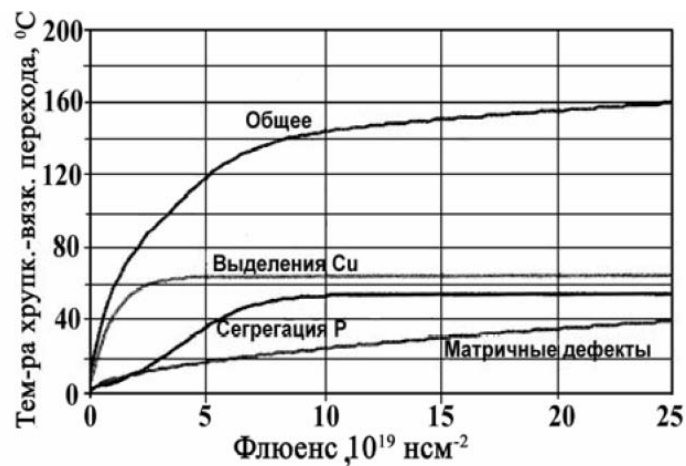


Рис. 3. Зависимость температуры хрупковязкого перехода от флюенса нейтронов [13]

В настоящее время рассматриваются три основных микромеханизма, ответственных за изменение микроструктуры корпусных сталей при облучении:

- 1) повреждения в матрице из-за образования радиационно-индуцированных кластеров и дислокационных петель;
- 2) радиационно-ускоренное формирование мелкодисперсных выделений, обогащенных медью и карбонитридами;
- 3) РИС на границах зёрен и межфазных границах охрупчивающих элементов, таких как фосфор, сера, мышьяк.

Одновременное протекание радиационно-индуцированных процессов, рассмотренных выше, является причиной сложных синергетических изменений в поведении сталей, которые не могут быть объяснены действием только одного механизма.

При прочих равных условиях размер и концентрация радиационных дефектов возрастает с увеличением дозы быстрых нейтронов. Обнаружено, что матричные повреждения эволюционируют с дозой облучения, скоростью набора дозы и температурой облучения, давая результирующее упрочнение, пропорциональное корню квадратному из набранной дозы [14].

Образование выделений, обогащенных Cu и Mn–Ni, карбонитридов и карбидов разных типов, стимулирует радиационно-ускоренную кластеризацию из твердого раствора корпусных сталей выделений с наноразмерами 2...3 нм.

Большинство результатов показывает, что формирование обогащенных медью выделений является одной из основных причин радиационного упрочнения и охрупчивания корпусных сталей [15]. Даже незначительные вариации в композиции сталей и спектре нейтронов приводят к значительным различиям в морфологии и концентрации выделений [16]. В сталях ВВЭР-1000 выделения являются радиационно-стимулированными, а в ВВЭР-440 – радиационно-индуцированными [16].

Роль фосфора в процессах радиационного охрупчивания корпусных сталей связана главным образом с образованием зернограницных сегрегаций и уменьшением энергии когезии границ. С другой стороны, в облученных сталях фосфор участвует в формировании определенных упрочняющих образований в теле зерна, что приводит к уменьшению его концентрации на границах. В настоящее время вопрос о соотношении вкладов в радиационное охрупчивание различных механизмов требует дальнейших исследований при более высоких дозах облучения [16].

Особый интерес представляет исследование роли Ni в процессах охрупчивания корпусных сталей, так как по технологическим причинам в целом ряде корпусов ядерных реакторов,



эксплуатируемых в Украине, содержание никеля превышает 1.5 вес. %.

### 2.1.2. СПЛАВЫ ЦИРКОНИЯ

Основным конструкционным материалом актив-ных зон реакторов на тепловых нейтронах с водным теплоносителем являются *циркониевые сплавы*, обладающие низким сечением захвата нейтронов, хо-рошей радиационной и коррозионной стойкостью.

Базовые циркониевые сплавы западного произ-водства (Циркалой-2 и 4) легированы оловом, желе-зом, хромом и никелем.

Характерной особенностью циркониевых спла-вов российского производства является наличие ниобия – основного легирующего элемента как для бинарных, так и для многокомпонентного сплавов. Базовым материалом действующих российских ре-акторов в настоящее время являются сплавы рос-сийского производства Э110, Э635. Эти сплавы используются только в состоянии, близком к рекри-сталлизованному, что обеспечивает их более высо-кую пластичность в исходном состоянии.

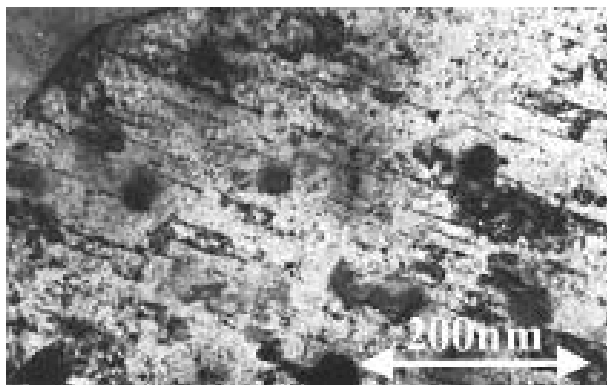
Одними из основных проблем, выявленных при эксплуатации циркониевых сплавов, являются ра-диационный рост и связанное с ним явление радиа-ционной ползучести, возникающие из-за анизотроп-ной природы  $\alpha$ -циркониевых структур.

С микроструктурной точки зрения сопроти-вление радиационному росту может быть объяснено особенностями эволюции дислокационной структу-ры в процессе облучения (рис. 4). В сплаве Э635, который обладает очень высоким сопротивлением радиационному росту, в отличие от других цирко-ниевых сплавов, радиационно-индуцированные дис-локационные петли <с>-типа формируются при очень больших нейтронных флюенсах ( $> 50$  сна), практически недостижимых в коммерческих реакто-рах. Особенности эволюции сплава Э635 объясня-ются особой ролью  $\alpha$ -твердого раствора, обогащен-ного железом [17].

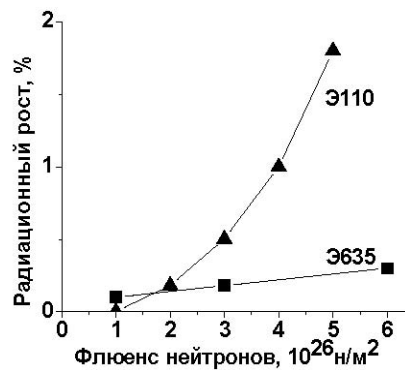
Для сплавов Zr-1%Nb украинского производства, полученных по кальцийтермической технологии, представляет особый интерес исследование влияния кислорода на радиационное поведение сплавов.

### 2.1.3. МАТЕРИАЛЫ ВНУТРИКОРПУСНЫХ УСТРОЙСТВ (ВКУ)

Новым важным вызовом для радиационного ма-териаловедения является обоснование радиацион-ной стойкости материалов внутрикорпусных уст-ройств (ВКУ) реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, которые проектировали как несменяемый элемент конструкции со сроком эксплуатации, равным сроку эксплуатации корпуса реактора [18].



а



б

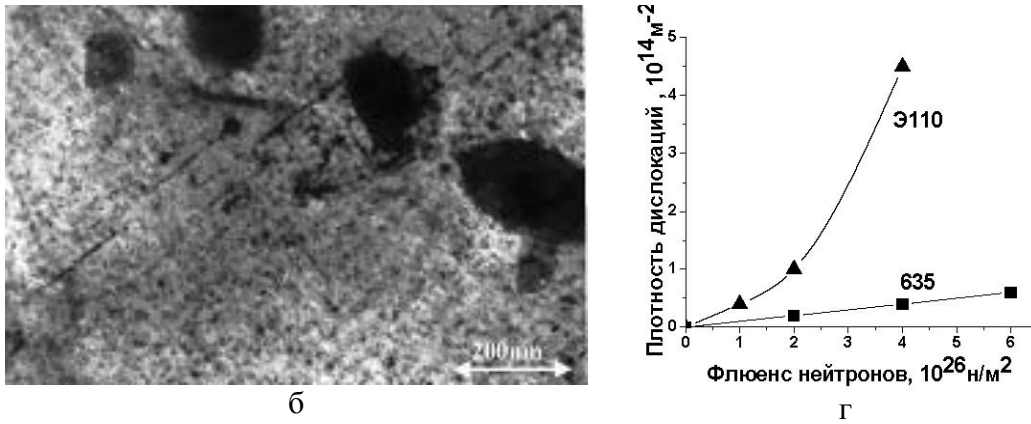


Рис.4. С-компонентная дислокационная микроструктура сплавов Э110 (а); Э635 (б). Дозовая зависимость радиационного роста (в) и плотности дислокационных петель с-типа (г) ( $E < 0,1 \text{ МэВ}$ )

Особенностью эксплуатации элементов ВКУ и, в первую очередь, выгородки, изготовленной в реакторах российского производства из стали типа 08X18H10T, в реакторах типов PWR и BWR – из стали 321, является то, что эти элементы подвержены воздействию значительного флюенса нейтронов и имеют уровень температур, обусловленный поглощением  $\gamma$ -квантов и нейтронов, при котором могут происходить значительные объемные изменения материала ВКУ (рис. 5). Ранее возможность проявления радиационного распухания в таком температурном интервале отрицалась. Сравнительно недавно стало известно, что это явление может иметь место в легководных тепловых реакторах (рис. 6) [19, 20].

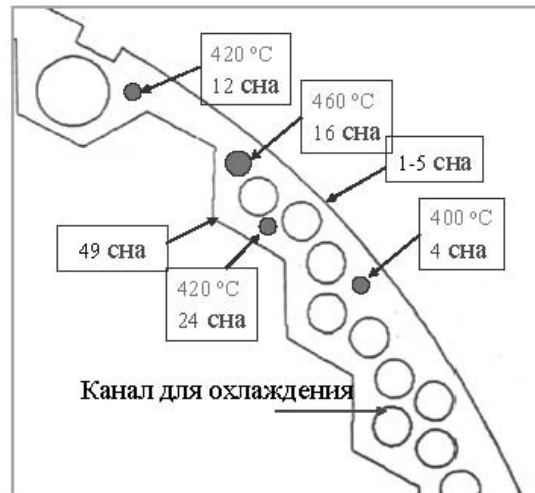


Рис. 5. Температурное поле в теле выгородки в сечении с максимумом нейтронного потока по высоте [20]

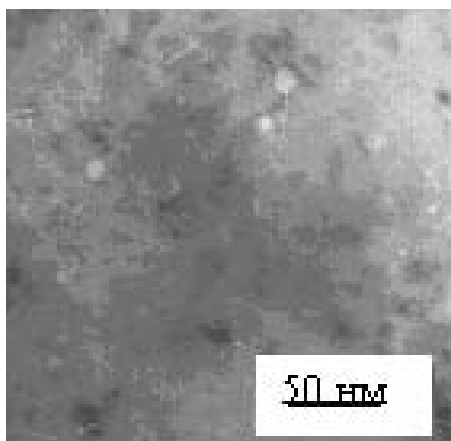


Рис. 6. Наблюдаемые поры во внутренних устройствах реактора ВВЭР (сталь 06Х18Н10Т) РАЭС-3 [20]

Особенностью проявления распухания в условиях тепловых реакторов PWR является резкое сокращение инкубационного периода распухания и значительное снижение температуры порообразования.

Потенциально более опасной является эта проблема для реакторов ВВЭР-1000, выгорodka которых имеет более сложную форму и большую толщину, чем в реакторах PWR. Это приводит к локальному повышению температуры вплоть до 460 °С и, таким образом, к порообразованию даже без учета эффекта температурного сдвига. При температурах облучения вблизи 335 °С и дозах свыше 75 сна распухание аустенитных сталей составляет более 10%, а их пластичность резко падает.

Главными задачами в решении проблем низко-температурного распухания являются изучение влияния скорости создания смещений, синергетического поведения атомов гелия (результат трансмутационных реакций) и водорода.

## 2.2. РЕАКТОРЫ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Создание широкомасштабной ядерной энергетики немислимо без использования ядерных энергетических реакторов на быстрых нейтронах, обеспечивающих расширенное воспроизводство вторичного ядерного горючего и использование в ядерном топливном цикле всего добываемого природного урана, а впоследствии – тория.

*Быстрые реакторы* с топливным циклом на принципах самообеспечения и нераспространения ядерных материалов (БН-600, БН-800, БРЕСТ и др.) во многом составят основу ядерной энергетики во второй половине нынешнего столетия. Ввод БН-реакторов с 2040 г. позволит снизить потребности АЭ в уране к 2100 г. с 240 до 50 тыс.т /год, а также организовать уничтожение долгоживущих изотопов.

Высокие температуры и дозы облучения в реакторах БН (табл. 3) приводят к тому, что ключевой для таких реакторов становится проблема создания конструкционного материала оболочек твэлов, обладающего комплексом механических и технологических свойств, совместимостью с теплоносителем и топливным материалом, а также стабильностью свойств при нейтронном облучении [21].

Таблица 3

Параметры реакторов на быстрых нейтронах

Плотность потока нейтронов	$3 \cdot 10^{15} \dots 10^{16}$ нейтр./( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )
Скорость генерации He	20...30 аppм/год

Скорость набора дозы	100...200 сна/год
Температура	400...650 °С

### 2.2.1. АУСТЕНИТНЫЕ НЕРЖАВЕЮЩИЕ СПЛАВЫ

Из широкого спектра материалов, предлагаемых к использованию в активных зонах эксплуатируемых и разрабатываемых ядерных реакторов, наибольший интерес представляют аустенитные нержавеющие стали (АНС).

К сожалению, радиационное распухание до настоящего времени является главным фактором, ограничивающим использование аустенитных нержавеющих сталей как конструкционных материалов для быстрых реакторов и реакторов будущих поколений.

Достижение необходимого уровня сопротивления распуханию аустенитных сталей с соответствующим легированием и термо-механической обработкой, пригодных для коммерческого использования, может быть получено только при понимании всех явлений, вовлеченных в процессы радиационного распухания, потому что радиационное распухание в многокомпонентных АНС является результатом сложных структурно-фазовых превращений при облучении (рис. 7) [2].



Рис. 7. Основные взаимосвязи в структуре нержавеющих сталей под облучением [2]

Предполагается, что радиационная стойкость АНС может быть повышена при увеличении стабильности всех структурных компонентов (дислокационная структура, твердый раствор, система выделений вторичных фаз) при облучении.

Как говорилось ранее, радиационно-индуцированная сегрегация ответственна за потерю однородности первоначального твердого раствора и формирование выделений. Во многих странах делались попытки повышения радиационной стойкости АНС путем создания системы стабильных мелкодисперсных выделений [22].

Следует отметить, что локальное изменение со-става, обусловленное РИС, приводит к формиро-ванию выделений двух типов:

выделения, подавляющие распухание в результате ускоренной рекомбинации точечных дефектов на поверхности раздела выделение-матрица. Это карбиды МС (в основном TiC, NbC, VC), фосфиды  $Fe_2P$  или  $Ni_3Ti$  (рис. 8, а, б);

выделения, возникающие в результате распа-да твердого раствора (особенно из-за сегрегации Ni и Si) и приводящие к потере радиационной стабиль-ности на последних стадиях эволюции структуры. Это  $M_6C$ - и G-фаза (см. рис. 8,в).

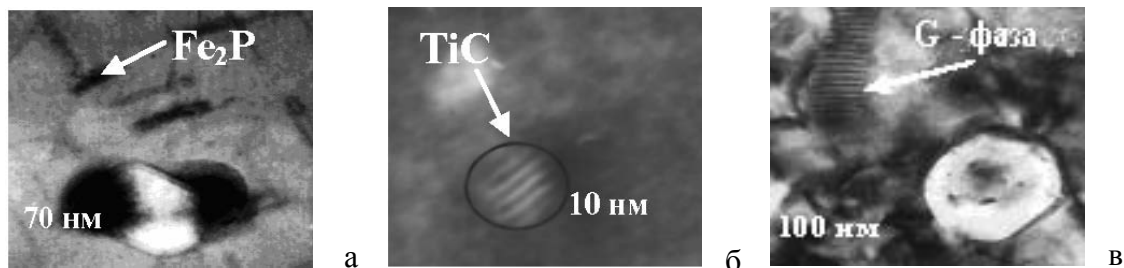


Рис. 8. Выделения вторых фаз в облученных АНС: а – фосфиды  $Fe_2P$ ; б – карбиды TiC; в – G-фаза  $((Ti, V, Nb, Mn)_6(Ni, Co)_{16}Si_7)$

Роль выделений как доминирующего фактора подавления распухания сильно зависит от окру-жающей матрицы и может изменяться в течение облучения. Ключевые моменты, определяющие не-устойчивость мелкодисперсных выделений МС или  $Fe_2P$ , – это механизмы процессов сегрегации на по-верхности выделений. После облучения до высоких доз в сталях наблюдаются только такие выделения, которые имеют когерентные границы или границы с низкой степенью когерентности. Высокая стабиль-ность когерентных выделений может быть связана с отсутствием дефектных мест на когерентных границах и с минимизацией сегрегации [23]. Из-менение в фазовом составе с увеличением дозы объясняется инфильтрацией Ni и Si и переходом МХ→G-фаза (рис. 9, а, б, в, г). Наблюдаемая мо-дификация выделений (изменение формы выде-лений в облученной стали ЭИ-847 от сфериче-ской до глобулярной и пластинчатой) означает потерю когерентности МС-выделением, что спо-собствует в дальнейшем преобразованию в G-фазу.

17

Возможная замена мелкодисперсных фосфидов G и  $M_6C$ -фазами при более высоких дозах повреж-дений в PNC 316 может быть подобна превращению МС-карбидов в G-фазу в сталях с низким содержа-нием фосфора [24]. Этот процесс эволюции сопро-вождается очень сильным обеднением Ni и Si в мат-рице.

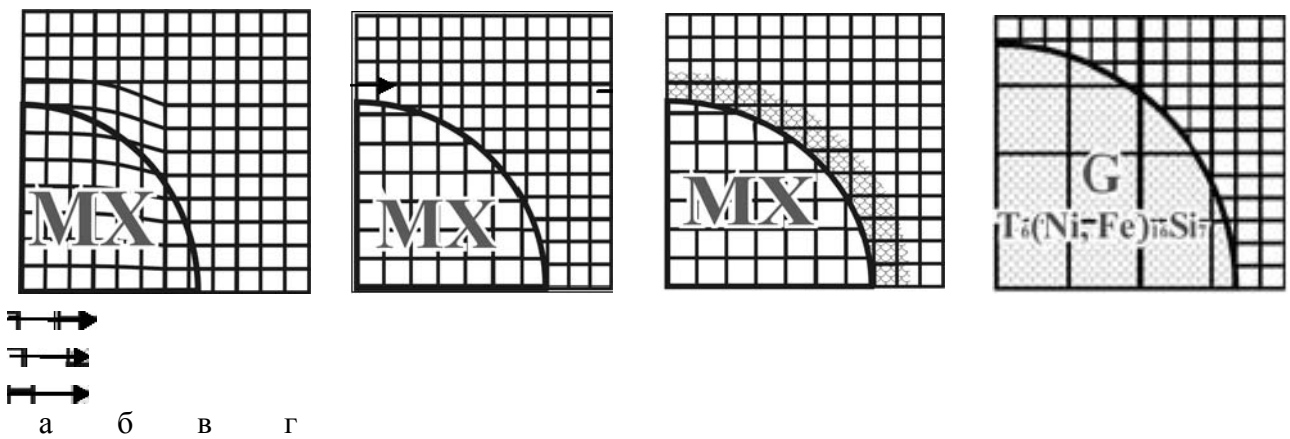


Рис. 9. Стадии трансформации выделений типа  $MX$  ( $M$  – металл,  $X$ :  $C, N$ ) в процессе облучения [23]

Полученные результаты показывают [25]:  
 достижение приемлемого уровня распухания напрямую связано с созданием более стабильной микроструктуры при облучении;  
 влияние легирования и обработки заключа  
 формировании более стабильной дислокационной структуры (сохранение малоподвижных петель Франка) и повышении уровня рекомбинации ТД. Это может быть достигнуто благодаря холодной деформации или процессов сегрегации легирующих элементов на дислокационных компонентах, что приводит  
 жею подвижности дислокаций; сохранении мелких карбидных выделений (TiC) и фосфидов (Fe<sub>2</sub>P). Продление срока их жизни служит основным фактором подавления распухания в аустенитных нержавеющей сталях и сдвигает дозовый интервал формирования

бласть более высоких доз. Задержка формирования G-фазы и η-карбидов должна сохранить в твердом растворе достаточное количество таких элементов, как Ni, Si и P, котор

**2.2. ФЕРРИТОМАРТЕНСИТНЫЕ СПЛАВЫ** Ферритомартенситные стали являются приоритетными кандидатными материалами для оболочек и чехлов быстрых реакторов и первой стенки термоядерных реакторов. Эти материалы характеризуются малой наведенной активностью, низким по сравнению с аустенитными сталями вакансионным распуханием (рис. 10, 11), низкой ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию. Существуют различные международные программы, направленные на разработку перспективных реакторов нового 4 поколения и термоядерных реакторов. Каждая из этих программ предусматривает обязательное использование ферритомартенситных сталей, которые должны работать при дозах не менее чем  $\square 100 \dots 200$  сна, температурах 650...750

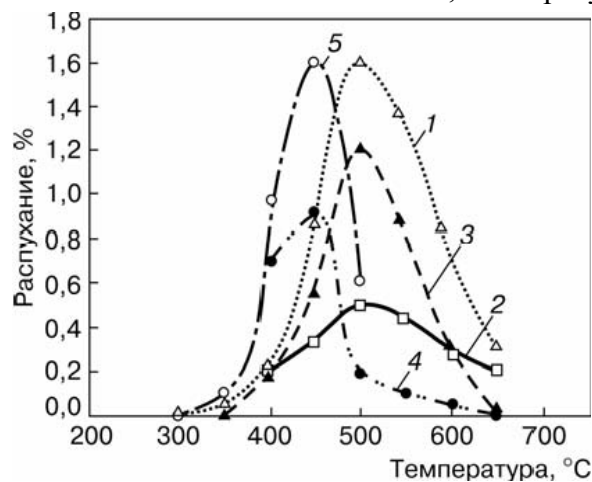


Рис. 10. Температурная зависимость распухания в материалах на основе Fe: 1 – α-Fe (D=100 сна); 2 – ЭП-450 (D=150 сна); 3 – Fe-12%Cr (D=100 сна); 4 – 01X13M4, Cr<sup>3+</sup> (D=100 сна); 5 – 01X13M4, Ar<sup>3+</sup> (D=100 сна)

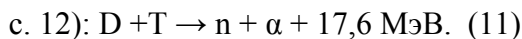


Рис. 11. Температурная зависимость распухания в аустенитных сталях (ЭП-172, ЭК-64) ( $Cr^{3+}$ ,  $D=140$  сна)

Однако результаты исследований, выполненных в последнее время, поставили под сомнение пригодность ферритомартенситных сталей для использования их при высоких температурах и больших скоростях генерации газов. По этой причине для лучшего понимания не только природы низкого распухания (см. рис. 10), но и причин радиационного охрупчивания необходимы дальнейшие исследования и анализ эволюции микроструктуры и модифик

### 2.3. МАТЕРИАЛЫ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Получение энергии в термоядерном реакторе основывается на использовании дейтерий-тритиевого топливного цикла в результате реакц



Энергия реакции, составляющая 17,6 МэВ, распределяется в виде кинетической энергии между  $\alpha$ -частицей (~3,5 МэВ) и нейтроном (14,1 МэВ).

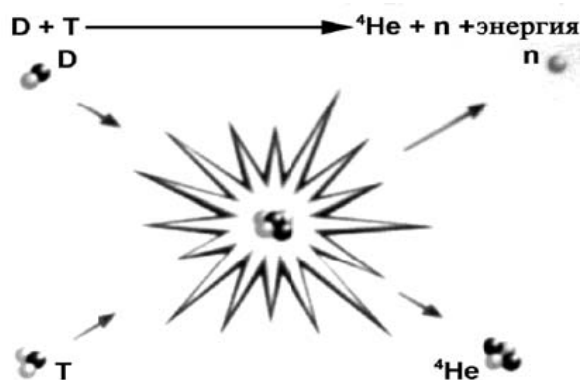


Рис. 12. Схематическое изображение термоядерной реакции

Таблица 4

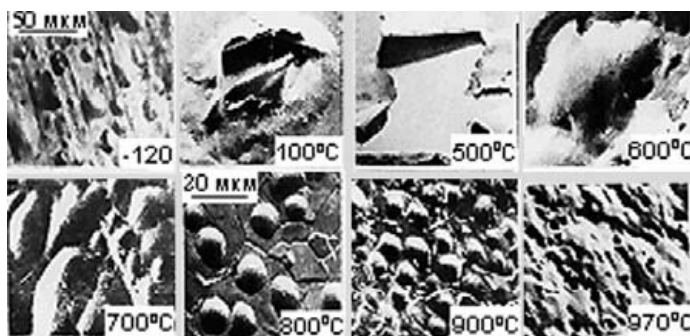
#### Термоядерные реакторы (ИТЕР, ДЕМО)

Плотность потока нейтронов	$7 \cdot 10^{14}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
Скорость генерации H	780 аарм / год
Скорость генерации He	200 аарм / год
Скорость набора дозы	20 сна/ год

Термолизованная ( $E \approx 1$  кэВ) и высокоэнергетическая ( $E \approx 1$  МэВ) компоненты гелиевого потока из термоядерной плазмы на первую стенку ТЯР играют значительную роль в деградации эксплуатационных характеристик материалов. При концентрациях, близких к насыщению системы гелий-металл, начинаются процессы интенсивной эрозии приповерхностного слоя, находящегося под прямым воздействием термоядерной плазмы. К наиболее вредным явлениям, обуславливающим поступление в плазму большого



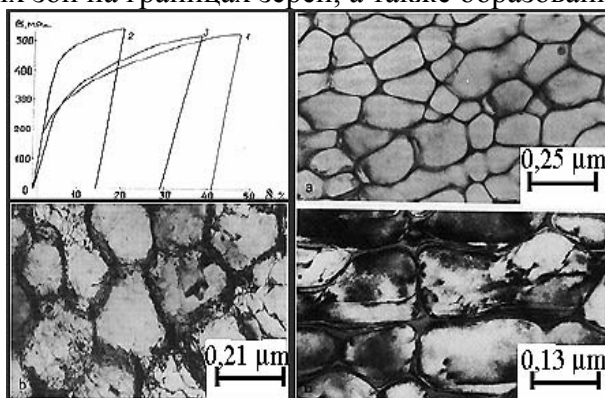
количества примесей, в 80-е годы относили блистеринг – «пузырение», флекинг – «шелушение». На основании прямых наблюдений были расшифрованы механизмы возникновения низко- и высокотемпературного блистеринга, открытой пористости и



*Рис. 13. Развитие блистеринга, флекинга и ырчатой структуры в зависимости от температуры облучения высокоэнергетичной компонентой*

Экспериментально было доказано, что в связи с особенностями энергетического спектра частиц в термоядерной плазме блистеринг в термоядерном реакторе будет подавлен [26].

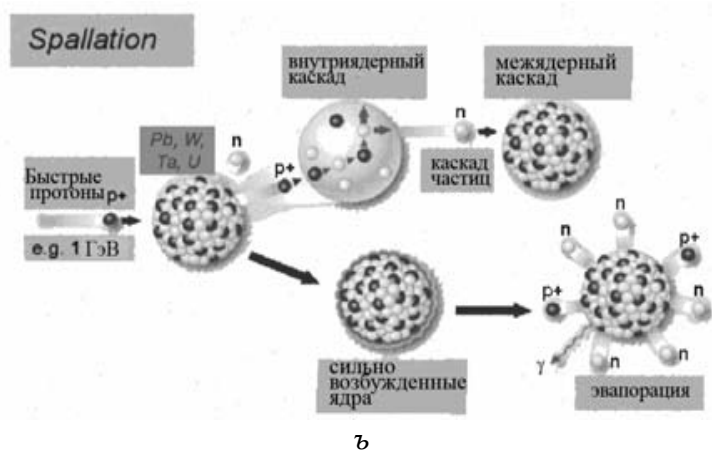
При воздействии мощных плазменных импульсов ( $1 \dots 10 \text{ МВт}/(\text{см} \cdot \text{имп})$ ), имитирующих срывы плазмы, наблюдается эффект резкого (в 2–3 раза) снижения пластичности аустенитных нержавеющей сталей. Выявленный эффект обусловлен образованием аморфных зон на границах зерен, а также образованием яче



*Рис. 14. Влияние мощных плазменных потоков Проблемы материалов ТЯР – объемные и поверхностные повреждения: набухание; радиационно-ускоренная ползучесть; структурно-фазовые изменения; повышенная концентрация атомов газа (He и H) (табл. 4), усиливающих влияние радиационных эффектов (зарождение и стабилизация пор, изменение коэффициентов диффузии, о*

загр

**2.4. ЭЛЕКТРОЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ** В энергетических ядерных технологиях следующего поколения (Generation IV) в электроядерных системах для генерации нейтронов предполагается использование ускорителей заряженных ча



Ъ

ис. 15. Процессы “spallation”-ADS (2009-2012) Энергетический спектр эмитируемых нейтронов простирается до 100 и более мегаэлектронвольт. Сечения ядерных реакций трансмутации (n, 2n), (n, p) и (n, α) возрастают, в связи с чем возрастает скорость трансмутационного изменения элементного состава сталей и

Представленные в табл. 5 результаты показывают, что для этого типа установок поведение конструкционных материалов будет определяться большими дозами облучения, наработкой больших количеств гелия и водорода

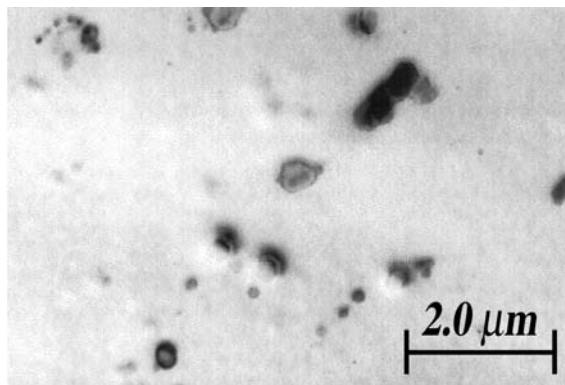
Таблица 5

Параметры электроядерных систем (ЭЯС)

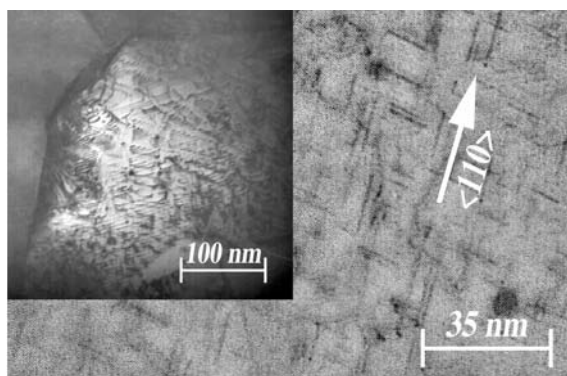
Энергия протонов	350 МэВ...3 ГэВ
Ток протонов	1 ...5 мА
Скорость генерации Н	3500...4400 аррм / год
Скорость генерации He	950...3500 аррм / год
Скорость набора дозы	4,6...40 сна/ год

В настоящее время исследование физических явлений, ответственных за деградацию материалов при «spallation»-облучении, сфокусировано на следующих явлениях:

- 1 – триггерное распухание;
- 2 – эволюция выделений;
- 3 – потеря пластичности, охрупчивание, разруше
- 4 – влияние кластеров дефектов на прочность и упрочнение;
- 5 – влияние газов (H, He, He + H).



а



б

Рис. 16. Фазовые превращения при “spallation”-облучении в сплаве Al 5052 (Al-3%Mg):  
 а – необлученный; б – облученный LASREF ( $D=0,35$  сна,  $T_{обл} = 55^{\circ}C$ )

Наработка газовых и твердых продуктов трансмутации приводит к потерям пластичности. На рис. 16 приведен пример формирования при облучении в LASREF до доз, составляющих всего 0,35 сна выделений вторых фаз в результате трансмутационных реакций  $^{27}Al^{28}$



Сравнительный анализ поведения конструкционных материалов в процессе облучения показал, что по сопротивлению радиационным эффектам аустенитные стали имеют преимущество при низких температурах, а ферритомартенситные – при высоких температурах облучения (рис.

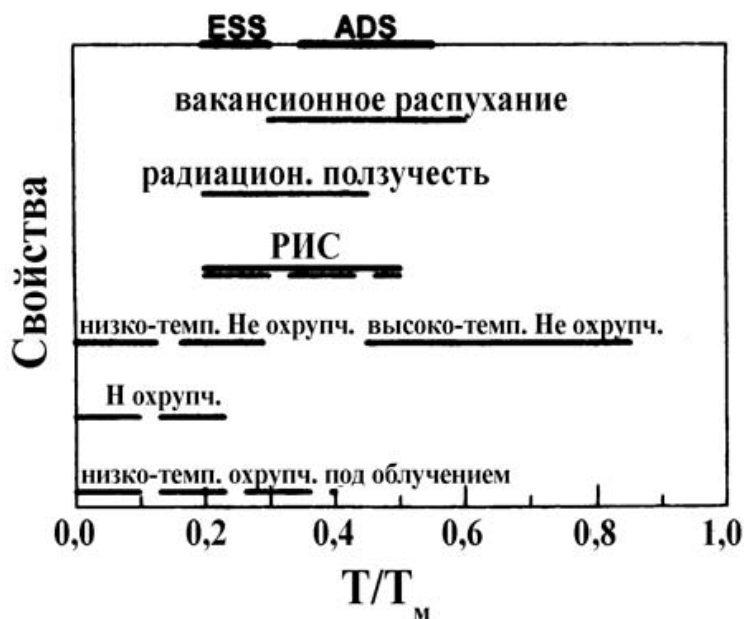


Рис. 17. Гомологические температуры проявления физико-механических свойств аустенитных (сплошная), мартенситных (пунктирная) жавеющих стал

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительные усилия исследователей во всех странах, развивающих атомную энергетику, экономически необходимые уровни эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты.

В значительной степени это определяется недостаточной радиационной стойкостью основных конструкционных материалов существующих ядерных установок –

нержавеющих сталей различных классов и циркони

Вызов 21 века для радиационного материаловедения – обеспечение проблем безопасности и эко

Главными задачами являются:

1. Обоснование продления ресурса эксплуатируемых реакторов на тепловых нейтронах, т.е. изучение влияния дозы, скорости набора дозы, процессов сегрегации, особенностей материала (состав, термообработка, структура) на микро-структурные изменения материалов конструкций за период работы

2. Разработка радиационно-стойких материалов для реакторов новых поколений. При этом особенно важным является изучение влияния на физико-механические свойства материалов скорости создания повреждений, напряжений, процессов сегрегации (быстрые реакторы); влияние дозы, концентрации газов (He, H), газовых и твердых трансмутантов (термоядерные реакторы, электроядерны

3. Решение экологических проблем ядерной энергетики (создание малоактивируемых материалов, решение проблем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ)).

Поставленные цели могут быть достигнуты только на базе современных научных представлений о роли микроструктурных процессов, отвечающих за эволюцию структурного состояния в процессе облучения и деградацию первоначальных физико-механических характеристик.

**Модуль 4.** Эволюция дефектной системы твердых тел в процессе и после облучения.

**Лекция 1.** Отжиг радиационных повреждений в твердых телах

В основе практически всех явлений радиационной повреждаемости материалов лежит создание точечных дефектов (т.д.)– вакансий, междоузельных атомов, ядер (атомов)-трансмутантов. В технике помимо облучения известны различные методы создания т.д., например закалка от высоких температур, пластическая деформация.

Для тепловых процессов при любой температуре  $T$  равновесная концентрация т.д. может быть оценена из соотношения

$$C_0 = \exp(S/k) \exp(-E/kT) \quad (1)$$

Здесь  $E$  – энергия образования точечного дефекта,  $S$  – энтропия образования точечного дефекта. При  $T$  около  $T_{пл}$  концентрация вакансий около  $10^{-3} - 10^{-4}$ , для междоузельных атомов это значение значительно меньше:  $10^{-7} - 10^{-8}$ . Закалив металл от высокой температуры можно «заморозить» в нем повышенную концентрацию вакансий.

При пластической деформации дислокации и границы зерен интенсивно испускают и поглощают т.д. Концентрация вакансий в этом случае может быть оценена из деформации  $\epsilon$  через соотношение

$$C_{def} = A \epsilon^n \quad (2)$$

$$A = 10^{-4} - 10^{-2}; n = 1 \div 2$$

Например, в металлах, деформированных на 10% прокаткой при комнатной температуре,  $C_{0.1} = A * 0.1^n \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ .

При этом возникают и вакансии и междоузельные атомы.

Кроме того, высокая концентрация т.д. возникает также в упорядоченных сплавах из-за отклонения от стехиометрии. Точечным дефектом является также атом примеси или трансмутант, возникший в результате ядерной реакции.

При передаче атомам кристалла большой энергии от сторонних частиц с высокой энергией или от ПВА распределение т.д. становится неоднородным. Образуются каскады смещений, имеющие в центре обедненные зоны. В них концентрация вакансий может достигать 40%. При такой концентрации происходит изменение структуры, вакансии объединяются в комплексы высокой кратности – ди-, тривакансии, тетравакансии и более сложные образования. Информация о т.д. получается в основном из измерений физических свойств, которые зависят от наличия и плотности т.д. К ним относятся

электросопротивление, внутреннее трение, тепловое расширение, магнитные свойства. Непосредственное наблюдение т.д. осуществляется с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, автоионной микроскопии, растровой туннельной микроскопии.

**Особое место занимает компьютерное моделирование радиационных эффектов методом молекулярной динамики.**

При возникновении т.д. атомы вблизи него перестраиваются, чтобы понизить энергию конфигурации.

Например, в ГЦК- решетке, при образовании вакансии атомы 1-й координационной сферы смещаются к ней примерно на 0.01 параметра , атомы 2-й сферы от нее, в 3-й сфере смещение происходит также по направлению к вакансии. Таким образом, по сути, представление о точности дефекта – сильная схематизация реальной картины.

В ОЦК структуре с вакансией энергия атома при перемещении из первой координационной сферы имеет не один, а два потенциальных барьера с минимумом между ними.

Т.е. существуют две конфигурации вакансии, одна тривиальная – решетка ОЦК с незанятым узлом, а вторая – решетка с двумя свободными узлами и атомом, сместившимся из одного из них и расположенным между промежуточными барьерами в направлении 111. На рис.1 показаны некоторые типичные конфигурации междузельных атомов в ГЦК-решетке.

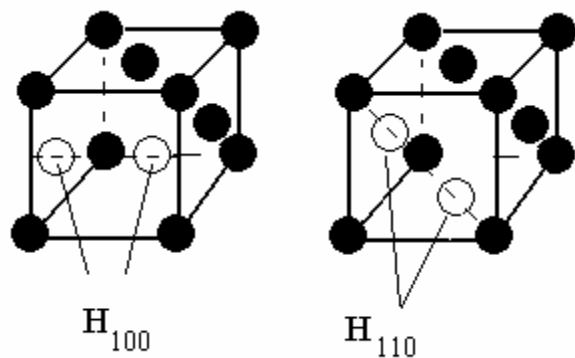


Рис.1.Расщепленные междоузлия с конфигурацией [100] и с конфигурацией [110].

Показанные на рис.1 атомы гантели расположены вблизи междоузлий обоих типов, но не занимают их, а имеют особое равновесное положение. В ГЦК-решетке наиболее устойчива конфигурация гантели 100.

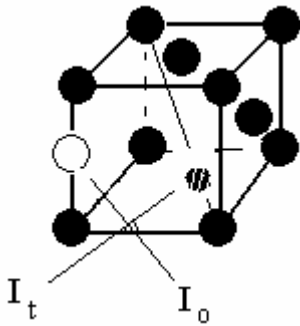


Рис.2.Междоузлия ГЦК-решетки, занятые отдельными внедрениями.  $I_o$  – октаэдрическое междоузлие,  $I_t$  – тетраэдрическое междоузлие.

На рис.2 показаны позиции отдельных междоузельных атомов, совпадающие с положениями междоузлий. Октаэдрическое междоузлие в ГЦК структуре имеет больший размер, чем тетраэдрическое, и может вместить примесный атом большего размера. В ОЦК-решетке существуют аналогичные конфигурации. Из них наиболее устойчива гантель 110.

В ГЦК минимальное расстояние между атомами в зоне межузлия составляет  $0.6a$ - параметра решетки (для H100). В ОЦК - соответственно  $0.78a$  для H110.

Типичные величины изменения объема, связанного с релаксацией окружающих атомов:

#### ГЦК, Cu

$\Delta V_{\text{вак}} = -0.53 V_{\text{ат}}$ , т.е. объем вакансии -  $V_{\text{вак}} = 0.47 V_{\text{ат}}$ , где  $V_{\text{ат}}$  – атомный объем.

$\Delta V_{\text{окт.му}} = +1.67 V_{\text{ат}}$ .

$\Delta V_{\text{(H110)}} = +1.1 V_{\text{ат}}$ .

Такие характеристики обычно получают при использовании определенного типа потенциала взаимодействия. Приведенные данные – для потенциала Борна-Майера с учетом энергии отталкивания валентных электронов.

Характеристики образования и миграции точечных дефектов

Энергию образования вакансии можно оценить исходя их простых физических соображений. Пусть  $V(r_{ij})$  – межатомный потенциал, тогда энергию можно оценить суммированием:

$$E = -0.5 \sum V_{ij}$$

Коэффициент 0.5 связан с тем, что при переносе атома из узла, где создается вакансия, на поверхность кристалла, половина связей восстановится. Кроме того, следует учесть, что энергия образования уменьшится из-за релаксации окружающих атомов

$$E_{fv} = E - E_r$$

Расчет  $E_r$  достаточно сложен, требует вычисления энергии связанной с перераспределением электронов вокруг дефектов; энергии отталкивания заполненных оболочек; энергии кристалла связанной с искажениями решетки вокруг дефекта.

Если принять что энергия межатомной связи примерно  $0.5 \text{ эВ}$ , с учетом координационного числа таких связей 8 (ОЦК) или 12 (ГЦК), уменьшение энергии из-за релаксации примерно  $1 \text{ эВ}$ , то получим

$$E_{fv} = 1-2 \text{ эВ}$$

Точные расчеты показали, что значение этой энергии мало зависит от выбранного потенциала. Результаты оказались близки к экспериментальным значениям (см.таблицу1). Энергия образования вакансий эмпирически связана с температурой плавления металла и температурой Дебая.

$$E_{fv} = B T_{\text{пл}},$$

Где  $B = (0.7 - 1) 10^{-3} \text{ эВ/град}$

**Таблица1. Типичные значения энергий образования и миграции точечных дефектов для некоторых материалов.**

Материал	$E_{fv}$ , эВ	$E_{mv}$ , эВ	$E_{fi}$ , эВ	$E_{mi}$	
Графит	4.2 –4.5				
Алмаз	9-15				
Al	0.7	0.6		0.03	
Si	2	1.2		0.13	
Ni	1.6	1.2-1.4		0.15	
$\alpha$ -Fe	1.53	1.3		0.2	
$\gamma$ -Fe	1.55				
Nb	2	0.95		0.11	
W	4	2.5		0.05	

Конкретные оценки энергии образования МУА сильно зависят от многих факторов, в частности, от принятого потенциала. Но, несмотря на расхождения, существенно то, что энергия образования межузельных атомов во всех материалах всегда значительно больше энергии образования вакансий и составляет до 3-6 эВ.

Параметры для вакансий могут быть исследованы как равновесными так и неравновесными методами, в то время как для определения  $E_{fi}$  используются практически лишь неравновесные.

(Особенность межузельных атомов в том, что их концентрация ничтожно мала в равновесных состояниях материалов).

Калориметрический метод определяет  $E_{fi}$  используя экспериментальное значение количества  $\Delta Q$  тепла, выделенного при отжиге облученного металла и энергию образования пар Френкеля:

$$E_{fi} = E_{FF} - E_{fv}$$

$$E_{FF} = \Delta Q / N_F$$

$N_F$  - число пар Френкеля (определяется из данных по электросопротивлению).

Элементарный акт вакансионной самодиффузии связан с перескоком атома в соседний вакантный узел и смещении вакансии на его место. Энергия для этого процесса равна высоте барьера разделяющего начальное и конечное положения атома, совершающего переход. Т.е. расчет энергии миграции вакансии сводится к расчету высоты энергетического барьера между двумя равновесными положениями вакансии. Миграция вакансии в большей мере, чем ее образование является кооперативным процессом, в который вовлечено большое число соседних атомов. Из-за этого разбросы в полученных значениях энергий миграции для различных расчетов больше чем для энергий образования. Обычно  $E_{mv} = (0.5 - 1) E_{fv}$ .

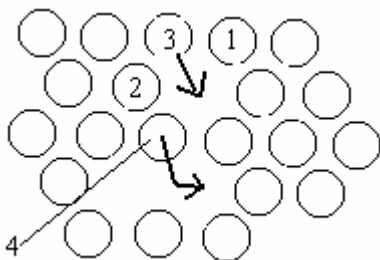


Рис.3. Схема, иллюстрирующая облегченное перемещение дивакансии по сравнению с вакансией.

Миграция точечных дефектов – одна из составляющих комплексного физического процесса возврата кристалла с неравновесным распределением дефектов к равновесному состоянию.

Некоторые из методов определения энергии миграции тд связаны с прямыми или косвенными измерениями кинетических параметров релаксационных процессов. Прямые измерения производятся например при наблюдении кинетики роста или растворения вакансионных и межузельных дислокационных петель и пор в материале, облучаемом в ВВЭМ.

Измерение электросопротивления образцов с неравновесной избыточной концентрацией точечных дефектов в процессе нагрева с постоянной скоростью или при изохронных отжигах, позволяет косвенно определять энергию миграции точечных дефектов.

В целом известны шесть основных стадий отжига дефектов и возврата структуры к равновесному состоянию.

Каждая стадия определяет температурный интервал устойчивости дефектов того или иного типа в определенном металле. Как видно из таблицы температурное положение стадий различно для разных металлов. Кроме того, были выявлены более узкие подстадии.

**Первая** стадия принята как стадия отжига за счет реакции мигрирующих межузельных атомов с неподвижными дефектами. Она включает несколько подстадий, где МУА рекомбинируют с вакансиями, когда это происходит за один перескок или больше.

Кроме того, образуются комплексы муа: двойные, тройные и т.д.

Таблица2.

Температурные интервалы стадий возврата в облученных материалах

Металл	Температурный интервал стадий отжига					
	I	II	III	IV	V	VI
Fe	20-120	120-260	260-330	330-420	420-570	550-720
Mo	15-190	190-370	370-550	550-825	825-970	1000-1300
Cu	10-70	70-230	230-290	290-375	375-450	550-720

Считается, что в конце I стадии выживает часть вакансий, комплексы МУА, и комплексы межузельный атом-примесь.

На стадии возврата I I распадается комплекс МУА –примесь, и МУА рекомбинируют с вакансиями или участвуют в реакциях с комплексами. Энергия активации процесса этой стадии равна сумме энергии миграции муа и энергии связи с примесными атомами. Т.е. на второй стадии в основном растет концентрация и размеры комплексов муа.

Стадия III связывается с диссоциацией и миграцией МУА, рекомбинацией МУА с вакансиями, миграцией вакансий, распадом комплексов муа – примесь.

Стадии IV соответствует миграция и реакции уцелевших вакансий с дефектами структуры, интенсивное образование петель и пор.

Стадия V отжиг скоплений и установление термодинамического равновесия.

Дополнительная стадия VI – продолжение таких процессов с окончательным выходом на равновесие.

**Лекция 2.** Влияние ионизирующих излучений на свойства материалов



1. Ядерные излучения могут вызывать в веществах различные химические реакции. Изучение и использование химических реакций идущих в условиях облучения выделилось в специальный раздел науки — радиационную химию.

Механизм радиационно-химических реакций таков. Поток ядерных частиц вызывает в среде возбуждение, ионизацию, диссоциацию молекул, сопровождаемые также появлением свободных электронов, радикалов. Возникшие при этом возбужденные молекулы и ионы вступают в химические реакции либо непосредственно, либо через промежуточное образование химически высокоактивных свободных радикалов. В последнем случае в реакции могут вовлекаться молекулы, не подвергавшиеся непосредственному облучению. Так как энергия ядерных излучений значительно превышает энергию любых химических связей, то облучение может разрывать и очень прочные связи. Это ведет к образованию таких химически высокоактивных ионов и радикалов, которые не удастся получить традиционными химическими методами.

Особенности радиационно-химических реакций в конденсированных фазах в значительной мере связаны с неоднородностью выделения энергии излучения в облучаемой среде.

Понятие трека – область ионизации образующаяся по пути прохождения частицы через вещество. Из-за гетерогенности, связанной с существованием треков, неоднородно и распределение зон химических процессов, обусловленных облучением.

При рассмотрении элементарных процессов радиационной химии в конденсированных средах было введено понятие «шпур» (Spure). Под этим понимают область, которая содержит первичные и вторичные ионы и возбужденные молекулы. Число ионов и возбужденных молекул зависит от энергии вторичных электронов, образующих шпур. Вторичные электроны имеют в основном энергию около 60-75 эВ. Таким образом, средний шпур образованный одним вторичным электроном имеет диаметр около 20 Å и содержит около 3 ионов и 6 возбужденных молекул. Если на образование пары ионов требуется около 30 эВ, то на образование шпура тратится 60-90 эВ, что соответствует энергии основной массы вторичных электронов.

Механизм радиационно-химического воздействия может рассматриваться через понятие ионно-молекулярных реакций. Если ион и молекула движутся относительной скоростью  $V$ , то реакционный комплекс может образоваться, когда относительная кинетическая энергия равна потенциальной энергии связанной с взаимным притяжением частиц. Оно возникает из-за поляризации молекулы ионом и может быть записано в виде:

$$MV^2 = \frac{4e^2\alpha}{R^4}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость молекулы,  $R$  – расстояние между частицами.

Из (1) можно оценить величину площади на которой ион и молекула образуют реакционный комплекс, т.е. сечение реакции  $Q$ :

$$Q = \pi R^2 = \frac{2\pi e}{V} \sqrt{\frac{\alpha}{M}} = \frac{k}{V} \quad (2)$$

В (2)  $k$ - константа, которая характеризует свойства реагирующих частиц. Приближенность оценок по (2) очевидна. Например, закон взаимодействия (1) справедлив для больших расстояний ион-молекула, кроме того, поляризуемость молекулы – тензор, который не всегда изотропен. Выбор среднего значения  $\alpha$  или компонент тензора не эквивалентны. Молекулы могут также иметь постоянный дипольный момент.

Интенсивность радиационно-химической реакции характеризуется ее выходом  $G$ , равным числу прореагировавших молекул на 100 эв поглощенной энергии. Для

большинства реакций характерны выходы  $G$  около 4-10. Для наиболее устойчивых к радиации молекул радиационный выход снижается до 0,1. В цепных радиационно-химических процессах выход может достигать значений  $10^5$  -  $10^6$ .

По величине выхода можно оценить относительную роль ионизации и возбуждения, если учесть, что на 100 эв ионизационных потерь в веществе образуется в среднем 3—4 пары ионов. Сравнивая это значение с величиной  $G$ , мы видим, что механизмы возбуждения и ионизации в среднем примерно в равной степени важны для радиационно-химических реакций.

Для реакций, идущих через ионизацию, почти всегда промежуточным этапом является возникновение электрона с энергией 10-1000 эв. В этом случае выход  $G$  зависит только от поглощенной дозы в радах, но не от рода облучающих частиц.

Установлено, что даже такой простейший радиационно-химический процесс, как действие излучения на мономолекулярное вещество довольно простого состава, представляет собой сложный клубок многоступенчатых переплетающихся реакций. Понятно, что радиационно-химическими методами можно осуществлять не только разложение облучаемых веществ, но и синтез новых химических соединений.

В радиационной химии изучаются реакции под действием электронов, гамма-квантов, нейтронов, осколков деления. В качестве источников излучения применяются ускорители (обычно электронные), рентгеновские трубки, ядерные реакторы, радиоактивные изотопы, отработанные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Наиболее распространены мощные источники из гамма-активного кобальта  $^{60}_{27}\text{Co}$  и электронные ускорители с током до 10 *ма* и энергиями до 20 *Мэв*.

Гамма-кванты вызывают химические превращения в основном через промежуточное образование комптон-электронов и фотоэлектронов. Поэтому облучение электронами и гамма-квантами приводит к одним и тем же радиационно-химическим процессам с одинаковыми выходами.

Медленные нейтроны порождают гамма-кванты путем радиационного захвата ( $n, \gamma$ ), а эти кванты образуют комптон-электроны, инициирующие химические реакции. При облучении быстрыми нейтронами: электроны и возбужденные молекулы образуются еще и ионизированными ядрами отдачи. Так, в среде из водородосодержащих молекул при облучении нейтронами с энергией 2 *Мэв* половина химических превращений происходит через протоны отдачи, а другая половина — через гамма-кванты из реакции  $n+p \rightarrow d+\gamma$ .

2. Отдельного рассмотрения заслуживают радиационно-химические реакции для *полимеров*. *Полимеры*- вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев-мономеров.

Типичные мономеры:

$\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен, ( $\text{C}=\text{C}$ ). Разрыв двойной связи создает условия для присоединения других мономеров и образования цепи.

Стирол – ароматический углеводород с бензольным кольцом.

Исследования изменений, происходящих в полимерах под облучением, привели к выводу, что имеют место три основных процесса:

1) образование пространственных сеток в результате возникновения поперечных связей между полимерными молекулами (сшивание)

2) разрыв полимерных цепей – деструкция.

3) образование ненасыщенных связей

Соотношение между этими процессами зависит от свойств полимеров.

Полимеры можно разделить на две группы: к первой относятся те, у которых при облучении доминирует сшивание, ко второй – больше подверженные деструкции, уменьшению молекулярного веса.

Полимеры первой группы постепенно переходят в нерастворимое состояние, теряют способность увеличивать текучесть с ростом температуры. Модуль упругости таких полимеров растет пропорционально поглощенной энергии излучения.

Для веществ второго рода характерно постепенное уменьшение вязкости под действием облучения. Температура стеклования при облучении понижается. Интервал температур, в котором вещество имеет эластические свойства, сокращается, а при длительном облучении полимер превращается в вязкую жидкость.

Действие излучения меняет и фазовое состояние. Электронографические и рентгеновские исследования ряда кристаллических полимеров показали, что упорядоченность нарушается и образуется аморфный полимер. В результате образования мостиков между молекулами двойных связей расположение звеньев в цепи нарушается. Цепи приобретают нерегулярную конфигурацию и не могут образовывать правильную решетку. При облучении полимеров обычно происходит выделение водорода (вследствие разрывов связей С-Н).

*Пример:* при облучении полиэтилена выделяется  $H_2$  (95%) и фракция  $C_1-C_4$  (суммарный выход на 100 эВ = 2.3).

Экспериментальное изучение процессов образования и превращений радикалов в значительной мере связано с использованием метода ЭПР. По интенсивности линий ЭПР определяются концентрации радикалов в полимерах и их изменения во времени или в зависимости от условий. По структуре линий ЭПР характеризуют природу радикалов.

Пример: при облучении полиэтилена возникает радикал



Спектры ЭПР облученных полимеров могут меняться в зависимости от агрегатного состояния. Растяжение облучаемых полимеров влияет на характер спектра ЭПР, что может быть связано с изменением конфигурации углеродной цепи.

Установлено, что даже небольшие химические изменения полимера могут сильно влиять на его физические свойства. Другая важная особенность реакций с полимерами состоит в том, что разрывы полимерных молекул и соответственно образование свободных радикалов происходят в одних и тех же местах, определяемых структурой молекулы, а не тем, в каком месте происходит первичная ионизация или первичное возбуждение. Это означает, что в период между ионизацией (или возбуждением) и разрывом заряд и энергия успевают переместиться вдоль молекулы на заметное расстояние. При этом некоторые структуры способны поглощать энергию, не разваливаясь. Такой стойкостью к облучению обладает, в частности, бензольное кольцо. Например, при облучении газообразного бензола выход  $G$  реакции разрушения составляет всего 0.06, в то время как для сходного по составу но не кольцевой структуры циклогексана выход на два порядка больше ( $G=6$ ).

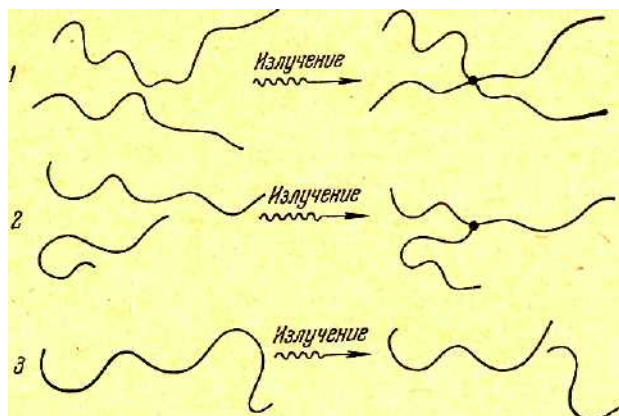


Рис.1. Схемы сшивания и деструкции полимерных молекул при облучении

Направление радиационно-химических процессов, как правило, слабо зависит от вида излучения, фазового состояния и даже от температуры. При растворении полимера повышается относительная роль деструкции, так как сшивание становится затрудненным из-за увеличения среднего расстояния между молекулами.

*Практические применения* радиационной химии можно разделить на два основных направления. На первом этапе развития ядерной промышленности в основном велись работы поискового плана по радиационно-химической защите материалов в условиях высокой радиоактивности (в реакторе, в космосе). Уже было установлено, что при сильном облучении металлы становятся склонными к коррозии, хрупкости, смазочные масла портятся, в изоляторах увеличивается электропроводность и т. д. Была проведена большая работа по изысканию материалов, стойких по отношению к облучению. Например, было обнаружено, что из металлов в условиях облучения сохраняют свои антикоррозионные и механические свойства цирконий и его сплавы. Из полимеров хорошей радиационной стойкостью обладает полистирол, для которого малы выходы как сшивания, так и деструкции ( $G_c=0,05$ ;  $C_d=0,01$ ). Стойкость полистирола объяснялась тем, что возникшее в молекуле возбуждение обычно не приводит к ее разрыву, а рассасывается по играющим защитную роль атомным группам молекулы без ее разрушения. Полимеры такого рода, содержащие радиационно-стабильные (обычно ароматические) группы, не только сами устойчивы по отношению к излучению, но могут «защищать» от разрушения и другие полимерные молекулы, «отсасывая» от них энергию (так называемая защита типа губки). Применяется также защита другого типа. В этом случае защищающие молекулы, например, могут захватывать образующийся в радиационно-химическом процессе атомарный водород, препятствуя ему реагировать с другими молекулами.

#### **Влияние облучения на свойства композитных материалов на основе полимеров**

Воздействие высокоэнергетических излучений приводит к радикальным изменениям структуры и свойств полимерных систем, причем наиболее значительные изменения связаны с необратимыми процессами деструкции и сшивания макромолекул полимеров [9,18]. Под действием ионизирующих излучений в полимерных материалах сначала возникают первичные дефекты – промежуточные образования, обладающие высокой реакционной способностью – свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы и т.п. Они являются источником дальнейших химических и структурных превращений, приводящих к коренным изменениям строения и свойств полимеров. В частности, под действием излучения в полимерах образуются поперечные межмолекулярные и внутримолекулярные связи, и наоборот, протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах [18]. Наиболее значительные изменения структуры и свойств полимерных материалов обусловлены, прежде всего, этими необратимыми процессами структурирования и деструкции. При сшивании наблюдается улучшение ряда свойств полимеров. Линейный полимер превращается в пространственный, его молекулярная масса значительно возрастает, что приводит к его нерастворимости в органических растворителях, повышению механической прочности и т.д. При деструкции молекулярная масса полимера уменьшается, при этом направленность изменения его свойств - противоположная. С определенной степенью условности полимеры подразделяют на сшивающиеся под действием ионизирующих излучений (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.) и деструктирующие (лавсан, целлюлоза и ее производные и т.д.). С точки зрения химии склонность к структурированию означает преимущественные разрывы С-Н связей при облучении, а тенденция к деструкции – преимущественные разрывы С-С связей.

В действительности при облучении полимеров процессы деструкции и сшивания протекают одновременно, но скорость одного из этих процессов может быть больше скорости другого в зависимости от условий облучения (температуры, дозы, мощности дозы) и от природы полимера.

В композитных материалах процессы деструкции – сшивания в различных структурных

составляющих (полимерном связующем, полимерном наполнителе и в переходных областях) могут иметь как одинаковую, так и различную направленность. Кроме того, направленность этих процессов в каждой из структурных составляющих может изменяться с дозой облучения.

Структурные изменения, вызванные воздействием ионизирующих излучений, изменяют характеристики перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние в каждой из структурных составляющих, а следовательно и характеристики релаксационных процессов, связанных с этими переходами [17]. Поскольку деструкция полимера приводит к увеличению, а сшивание – к уменьшению количества свободных сегментов макромолекул, способных совершать колебания в поле переменных напряжений, высоты  $\alpha$  и  $\alpha'$  - максимумов в процессе деструкции пропорционально возрастают, а при сшивании убывают. Изменения высот пиков после облучения композита является количественной мерой деструкции – сшивания макромолекул в различных структурных составляющих материала. Изменение энергии активации процессов  $\alpha$  и  $\alpha'$  - релаксации показывает как облучение влияет на подвижность молекулярных сегментов в различных областях композита.

Таким образом, исследования релаксационных максимумов, связанных со структурными переходами в композитах, позволяют раскрыть механизмы радиационно-стимулированных процессов, протекающих в различных областях неоднородного материала, и получить важные количественные характеристики структурных изменений, происходящих в этих областях под действием ионизирующих излучений [17].

### Диффузия

Диффузия – один из наиболее общих процессов в твердых телах. Явление диффузии заключается в том, что происходит проникновение и перемешивание частиц соприкасающихся тел, процесс идет на атомном уровне и связан с перемещением атомов.

Классический диффузионный опыт заключается в том, что приводятся в контакт два металла А и Б, неограниченно растворимые друг в друге. Ограниченная растворимость и образование промежуточных фаз усложняют картину, если нет растворимости, то диффузия не происходит. Атомы А перемещаются в том направлении, где их меньше, а атомов Б больше.

Основные уравнения диффузии были написаны еще в 1855 г Фиком. Основная идея Фика заключалась в том, что движение диффузии рассматривалось как проникновение растворенного вещества в растворитель и с математической точки зрения для него могут быть использованы те же уравнения, которые Фурье применял к проблеме теплопроводности.

Закон Фика для одномерной диффузии имеет вид:

$$j_x = -D \frac{du}{dx} \quad (1)$$

Здесь  $j$  – плотность потока массы, -величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу площади перпендикулярную оси  $x$ ,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\frac{du}{dx}$  - градиент плотности. Знак минус показывает, что перенос массы идет в направлении убывания плотности.

Для трехмерной задачи первое уравнение Фика запишется в виде:

$$j = -D \nabla u \quad (2)$$

Размерность плотности потока зависит от размерности концентрации. Если  $[u]$  = частиц (молей) /  $m^3$ , то  $[j]$  = частиц (молей) /  $m^2$  сек. Размерность коэффициента диффузии всегда  $L^2 / t$ . В основном это  $cm^2 / сек$ .

Модель случайных блужданий была применена к процессу диффузии А. Эйнштейном в 1905 г. Перемещаясь совершенно случайным образом, частица удаляется от своего первоначального положения так, что средний квадрат смещения пропорционален времени.

$$\langle R^2 \rangle \approx Dt \quad (2)$$

Первоначально рассматривались модели, в которых радиус вектор изменялся произвольно – континуальная теория диффузии. В дальнейшем появился подход в котором координата частицы принимала только дискретные значения. В таком варианте диффузия в решетке твердого тела представляет собой последовательность скачков определенной длины, причем вероятность и направление каждого скачка не зависят от предыдущего. На основе такой модели можно связать коэффициент диффузии в простейших случаях - для самодиффузии (перемещение атомов элемента в собственной решетке) с длиной и частотой атомных скачков.

Затем было введено понятие о корреляции при диффузионном перемещении, т.е. стали рассматривать теорию, в которой последовательные скачки связаны между собой. Следующим важным шагом в развитии теории диффузии стало применение теории переходного состояния к элементарному акту диффузионного скачка. Введя представление о диффузионном скачке как активированном процессе, связанном с преодолением барьера, теория переходного состояния допускает, что в каждый момент существует равновесие между атомами в узлах решетки и атомами на вершине барьера. Благодаря этому стало возможным применение аппарата термодинамики к диффузионному скачку. В результате оказалось, что частота диффузионных скачков пропорциональна больцмановскому множителю

$$v \approx \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

$E$ -высота барьера. Теория переходного состояния подтвердила, что для температурной зависимости коэффициента диффузии справедливо уравнение Аррениуса, ранее установленное для скорости химической реакции:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

$D_0$ -предэкспоненциальный фактор,  $E$  – энергия активации, рассчитанная на 1 атом. Обе величины не зависят от температуры.

Конкретное физическое содержание диффузионных параметров возможно определить, если известен механизм диффузии, или, по крайней мере, есть обоснованные предположения о нем.

Вопрос о том, как перемещаются атомы в плотноупакованных решетках,- не простой, а ответ не тривиален. Основной тип движения атомов в кристалле – малые колебания около положения равновесия не приводит к диффузии.

Для оценки вероятности процесса выхода атома из узла возьмем примерное значение энергии связи атома в решетке –  $U =$  несколько эВ. В то же время, средняя кинетическая энергия атома определяется величиной  $kT$ . Для температуры 300К получим значение  $E = 0.85 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} / \text{К} * 300 \text{ К} = 0.026 \text{ эВ}$ , что намного меньше энергии связи. Однако, благодаря флуктуациям энергии в соответствии с больцмановским множителем вероятность получения атомом энергии  $\Delta E = U$ , хотя и мала, но не равна нулю.

$$W = \exp(-U/kT) \quad (5)$$

При  $T = 300 \text{ K}$  эта вероятность составляет примерно  $10^{-18}$ . Поскольку в типичном твердом теле – металле число атомов  $1 \text{ см}^3$  около  $10^{23}$ , то число атомов, способных выскочить из узла будет примерно  $10^{23} 10^{-18} = 10^5 / \text{см}^3$ .

Прогресс в этом направлении является следующим крупным шагом в развитии физики диффузии и связан с идеями Френкеля о вакансиях, играющих важную роль в процессе диффузии. Их рассмотрение позволило понять наиболее распространенный механизм диффузионного переноса, основанный на обмене местами атома и вакансии. Далее оказалось возможным связать параметры диффузии с характеристиками вакансий. В частности, коэффициент самодиффузии пропорционален  $\exp(-E/kT)$ , а энергия активации диффузии  $E$  равна сумме энергий образования ( $H_v^f$ ) и перемещения ( $H_v^m$ ) вакансий

$$E = H_v^f + H_v^m \quad (5)$$

В идеальной решетке, где атомы совершают лишь малые колебания вблизи положений равновесия, диффузия маловероятна. Диффузионное перемещение всегда связано с наличием дефектов – вакансий, дивакансий, дислокаций, примесей, межузельных атомов. В простейшей схеме, атом чтобы попасть в соседнее пустое положение, должен преодолеть потенциальный барьер  $E_m$ . Время жизни атома в узле записывается выражением

$$\tau = \tau_0 \exp(E_m / kT) \quad (7)$$

$\tau_0 = 10^{-13}$  сек- период собственных колебаний атома в решетке. Таким образом, чем выше температура тем меньше времени атом находится в своем узле.

Пример: для германия  $E_m = 1 \text{ эВ}$ , поэтому  
 при 300К:  $\tau = 10^{-13} * \exp(40) = 10^{-13} * 2 * 10^{17} = 2 * 10^4 \text{ сек}$ .  
 При 900К:  $\tau = 10^{-13} * \exp(13) = 10^{-13} * 3 * 10^5 = 3 * 10^{-8} \text{ сек}$

Т.е. в последнем случае вакансия за 1 сек совершает около  $10^8$  скачков проходя путь по ломаной и запутанной линии (случайность направлений).

#### Диффузия при наличии внешних движущих сил

Если на отдельные атомы не действуют внешние движущие силы, то вероятности скачков в любом направлении одинаковы. Т.е. потенциальный барьер, который преодолевают атомы при диффузионном блуждании симметричен. Внешняя сила нарушает симметрию.

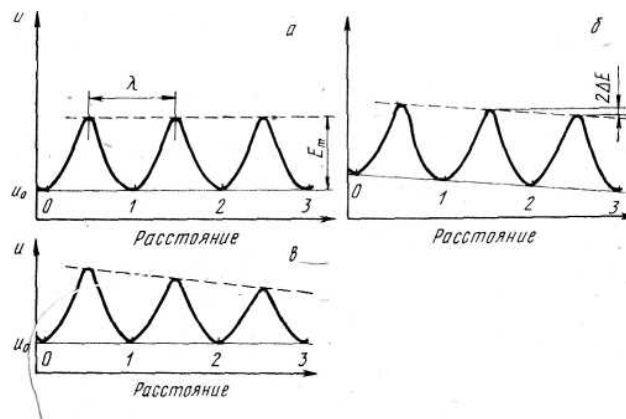


Рис.2. а) нет движущих сил-симметрия переходов,  $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}=\Gamma_{23}=\dots$  б) движущая сила привела к наклону линии уровня энергии,  $\Gamma_{12} > \Gamma_{21}$ ,  $\Gamma_{12}=\Gamma_{23}$ , в) движущих сил нет, высота барьера зависит от положения,  $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}$ ,  $\Gamma_{12} < \Gamma_{23}$

А) Высота барьера (энергия перемещения  $E_m$ ) не зависит от положения атома, частота скачков  $\Gamma$ , которую можно принять пропорциональной Больцмановскому

$$\Gamma = \exp(-E_m/kT),$$

Не зависит ни от положения ( $\Gamma_{01}=\Gamma_{12}=\Gamma_{23}$ ), ни от направления скачка ( $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}$ ).

При действии внешней силы  $F$  потенциальная энергия уменьшается в одном направлении. Высота барьера на середине расстояния между двумя соседними положениями (расстояние равно  $\lambda$ ) понижается на  $\lambda F / 2$ . Если сила не зависит от положения, то по-прежнему,  $\Gamma_{01}=\Gamma_{12}=\Gamma_{23}$ , но вероятности (частоты) скачков в направлении силы и обратном уже различны.

$$\Gamma_{12} > \Gamma_{21}$$

Таким образом, внешняя движущая сила придает каждому атому среднюю дополнительную скорость  $V$  в направлении  $F$ , что обуславливает вклад в поток, равный ( $u V$ ). Теперь первый закон Фика с учетом внешних движущих сил запишется в виде:

$$j_x = -D \frac{du}{dx} + uV \quad (7)$$

Первое слагаемое в (7) как и раньше-энтропийного происхождения, соответствует тому, что атомов с одной стороны плоскости больше, чем с другой. Оно соответствует внутренней движущей силе- градиенту концентрации. Второе слагаемое – действие внешних сил.

Типичные внешние силы- электрические, гравитационные и т.д.

Наконец, высота барьера может зависеть от координат и в отсутствие движущей силы, например, при диффузии в сплаве переменного состава, если энергия перемещения зависит от состава.

Второе уравнение диффузии Фика.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Оно описывает изменение концентрации диффундирующего вещества в пространстве и во времени. Это уравнение непосредственно следует из баланса вещества при диффузии выражения для потока.

Для трехмерной задачи:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (8)$$

Эффект Киркендалла

Основным аргументом в пользу вакансионного механизма диффузии принято считать эффект Киркендалла. Открытие этого эффекта положило начало целому направлению



работ по исследованию процессов, развивающихся в диффузионной зоне, т.е. области, где возникают интенсивные диффузионные потоки. Рассмотрим кратко опыт Киркендалла, его результаты.

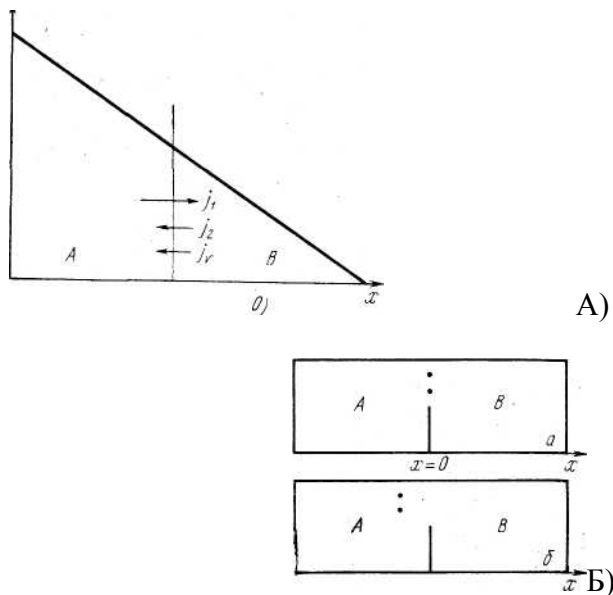


Рис.1. Схема опыта Киркендалла. А-возникновение потока вакансий в опыте. Б-изменение положения меток (две точки) в плоскости  $x=0$  (вертикальная полоска)

$$\vec{j}_v = -(\vec{j}_1 + \vec{j}_2) \quad (6)$$

Поток вакансий направлен в сторону более «быстрого» диффундирующего компонента. Если  $D_1 > D_2$ , то атомов А уходит слева направо больше, чем приходит атомов В и число вакансий слева от плоскости раздела растет. Это эквивалентно потоку вакансий, направленному справа налево (рис.1,А). В результате слева от плоскости  $x=0$  возникает избыток вакансий по сравнению с их термодинамически равновесной концентрацией. Лишние вакансии должны исчезнуть. Это возможно, например, при переползании дислокаций, однако, оно приводит к исчезновению атомных плоскостей. В результате, если до начала взаимной диффузии при  $t=0$  инертные метки были в плоскости  $x=0$ , то после времени  $t$  плоскость К, а с ней и метки сместятся к левому краю образца (рис.Б). Таким образом, согласно атомному механизму Бардина-Херринга, эффект Киркендалла (сдвиг меток) есть следствие стремления системы установить всюду одинаковую концентрацию вакансий, отклонение от которой возникает из-за различия собственных коэффициентов диффузии двух компонентов.

#### *Межузельная диффузия*

Межузельный механизм диффузии является основным для примесных атомов небольшого размера, образующих твердые растворы внедрения в металлах с плотноупакованной решеткой.

Межузлия в решетках имеют различную симметрию и размеры. Октаэдрические межузлия несимметричны. В ОЦК решетке атом, находящийся в октаэдрическом межузлии, имеет двух соседей по направлению 100 (шапки октаэдра) на расстоянии  $b/2$  и четырех в перпендикулярной плоскости на расстоянии  $b/\sqrt{2}$ .

Таким образом, искажения, вызванные внедрением различны для разных направлений в решетке.

Если появится внешнее растягивающее напряжение по одной из осей, то первоначальная равномерная заселенность нарушится и начнется переход из одних положений в другие. Эта дополнительная деформация добавляется к упругой, которую вызывает приложенное напряжение, но не сразу, а в ходе релаксационного процесса. Его протяженность определяется частотой скачков атома ( $\Gamma$ ).

С увеличением размера внедренного атома энергия активации возрастает. Таблица 1 иллюстрирует эту зависимость.

Внедренный атом	Радиус, А		E, ккал/г-атом
	ковалентный	ионный	
H	0.28	0	2.9
N	0.70	0.11(5+)	18.2
C	0.77	0.15(3+)	20
		0.15(4+)	

В ГЦК решетке тоже два типа межузлий и аналогичные зависимости для межузельной диффузии имеют место. При классическом описании диффузии принимается, что атом совершает малые колебания возле узла, амплитуда много меньше параметра решетки. В классическом случае понижение температуры ведет к ослаблению диффузии, для которой требуется преодоление барьеров.

Для легких элементов (He, H) при низких температурах может иметь место квантовая диффузия. Нулевые колебания могут составлять параметры решетки и более. Это создает эффект туннельного прохождения барьера.

Синхротронное излучение – инструмент исследований

Источники мягкого рентгеновского излучения генерируют дискретные линии. В электронной спектроскопии это создает иногда трудности. Например, сечение фотоионизации внутреннего атомного уровня при данной энергии излучения источника может быть близко к максимуму для одной группы линий и к минимуму для другой. Чтобы изменить сечение при обычном оборудовании необходимо взять источник с другой фиксированной энергией, однако не всегда удастся подобрать необходимую энергию, и в любом случае, число источников линейчатого излучения будет ограничено. Во многих случаях при дифракционных исследованиях желательна возможность изменения длины волны рентгеновского излучения. Можно назвать много физических и технологических задач, требующих для успеха наличие настраиваемого источника рентгеновского излучения.

Почти идеальное приближение к реализации этой идеи - *синхротронное излучение*.

**Синхротронное излучение** – электромагнитное излучение ультрарелятивистских электронов, движущихся в синхротроне, имеющее непрерывный спектр в интервале от инфракрасного до жесткого рентгеновского, энергию от *нескольких единиц до нескольких кэВ*. Синхротрон-циклический ускоритель электронов, как источник **синхротронного излучения** отличается огромной яркостью, превышающей все известные источники рентгеновского излучения, хорошо выраженной направленностью и заданной поляризацией.

В синхротроне электроны ускоряются, двигаясь по окружным траекториям в круглых торах – дуантах, под воздействием пульсирующих магнитных полей. Т.к. электроны ускоряются на круговых траекториях, то они излучают непрерывный спектр, максимум интенсивности которого пропорционален радиусу кривизны и обратно пропорционален кубу энергии.

Электроны становятся ультрарелятивистскими уже при энергии в несколько Мэв, и начиная с 10 Мэв скорость электрона практически не зависит от энергии и близка к скорости света. Независимым от энергии становится и период обращения при фиксированном радиусе орбиты  $R$

$$T = \frac{2\pi R}{c}$$

Поэтому можно так подобрать режим изменения магнитного поля во времени, что и радиус орбиты и частота ускоряющего поля будут постоянными. Электроны разгоняются до релятивистских скоростей и, тогда излучение концентрируется в узком конусе, направленном по касательной к электронным орбитам с угловым расхождением примерно  $0.1$  мрад ( $0.006^\circ$ ).

**Контрольное задание:** определить угловую расходимость пучка фотонов синхротронного излучения, используя формулу

$$\Theta = \frac{mc^2}{E_{kin}} \quad (\text{рад})$$

*Ответ:* Если энергию покоя электрона принять равной  $0.5$  Мэв, то при кинетической энергии  $1$  Гэв угол расходимости равен примерно  $0.5 \text{ Мэв} / 1000 \text{ Мэв} = 5 \cdot 10^{-4}$  рад.

Применяя доступный монохроматор, можно получить источник фотонов с нужной энергией.

Типичная форма спектра, излучаемого электронами, движущимися в синхротроне по круговым орбитам приведена на рис.1. Типичная критическая длина волны соответствующая максимуму интенсивности примерно  $0.1$ - $0.4$  нм ( $1$ - $4$  А) и энергия области максимума находится между  $1$  и  $10$  кэВ. Видно, что с уменьшением длины волны интенсивность падает медленно, так что при энергии несколько электронвольт интенсивность спектра еще достаточно велика, чтобы использовать излучение для научных исследований или для технических применений.

Типичный источник синхротронного излучения имеет следующие параметры: радиус – несколько метров, энергия пучка – несколько Гэв, ток около  $1$  А.

Эффективность использования синхротронного излучения практически определяется наличием монохроматоров в данной области частот излучения. Разработанные в настоящее время монохроматоры покрывают область  $20$ - $500$  эв, но еще остается большой интервал до высоких энергий. Поток фотонов в области около  $1000$  эв (рентгеновское излучение) примерно на два порядка превышает поток фотонов от  $K\alpha$  излучения  $Al$ .

С целью устранения проблем, связанных с особенностями инжекции частиц в синхротрон, они делаются состоящими из нескольких ступеней. Например, синхротрон Курчатовского института состоит из трех ступеней: 1) линейный ускоритель электронов на несколько десятков Мэв (форинжектор), 2) промежуточный накопитель электронов на энергии в сотни Мэв, 3) большой накопитель на энергии в Гэв. Промежуточный накопитель является источником излучения в области вакуумного ультрафиолета, последний – в области жесткого рентгеновского излучения.

Применения: фундаментальные и прикладные проблемы физики и химии, биологии, структурный анализ сверхвысокого разрешения, нано- и биотехнологии, материаловедение.



Рис.1. Структурная схема синхротрона “Soleil”

На синхротронной установке электроны обычно предварительно ускоряются с помощью синхротрона и затем инжектируются в накопительное кольцо, в котором они циркулируют без дальнейшего увеличения энергии, создавая при этом синхротронное излучение. Излучение распространяется по касательной к окружности электронного накопительного кольца и захватывается системами вывода пучка. Такие системы вывода создаются обычно у отклоняющих магнитов, которые устанавливаются в нескольких угловых точках накопительного кольца или у введенных внутрь устройств, размещенных в прямых участках накопителя. Спектр и энергия рентгеновских лучей различаются для этих двух способов. Лучепровод включает в себя рентгеновские оптические устройства, которые контролируют ширину полосы, поток фотонов, размеры пучка, фокусировку и коллимацию. Оптические устройства включают в себя щели, аттенюаторы, кристалл-монохроматоры, зеркала. Зеркала могут быть вогнутыми или тороидальными, с целью фокусировки пучка. Большие потоки на малую площадь – обычное требование к лучепроводам. Конструкция лучепроводов меняется в зависимости от цели применения. В конце лучепровода устанавливается экспериментальный центр, где размещаются образцы, детекторы, способные проводить, например, дифракционные измерения, исследования по рассеянию, вторичным радиационным эффектам и др.

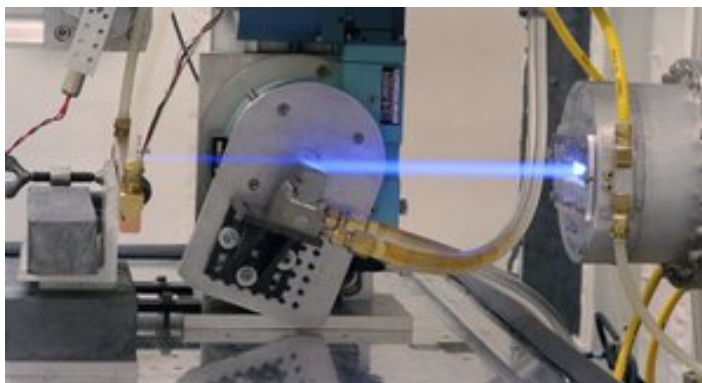


Рис.2. Вывод луча синхротронного излучения из лучепровода на образец

Эффект Мессбауэра. Спектроскопия Мессбауэра.

Часть 1. Понятие резонансного поглощения

На примере эффекта Комптона известно, что расчеты процессов рассеяния рентгеновских и гамма-лучей свободными электронами, учитывающие законы сохранения энергии и импульса хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Но закон сохранения импульса должен учитываться не только при рассеянии, но и при любых взаимодействиях фотонов с атомными частицами, в частности он имеет место и при поглощении и испускании фотонов атомами.

В оптике известно явление, называемое резонансным излучением. Оно заключается в том, что атомы с особенно большой вероятностью поглощают свет, частота которого соответствует разности энергий между нормальным уровнем и ближайшим возбужденным. После поглощения атом переходит в возбужденное состояние и через  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  сек (типичное время жизни возбужденного состояния) излучает фотон той же частоты.

Для наблюдения удобно, когда излучающие и поглощающие атомы - атомы одного элемента. Например, освещая пары натрия светом желтой линии  $\text{Na } \lambda = 588.9 \text{ нм}$  можно наблюдать интенсивное поглощение атомами натрия и излучение этой же длины волны. Это и есть резонансное излучение.

Когда обсуждается вопрос о резонансном поглощении и излучении то обычно принимается во внимание только одно: частота фотона должна быть такой, чтобы энергия фотона была достаточна для перевода атома с нормального на ближайший возбужденный уровень, т.е. чтобы выполнялось условие

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Закон сохранения энергии учтен, но условие сохранения импульса не принимается во внимание.

Ядра атомов также имеют квантовые уровни энергии – нормальный и возбужденный – и переходы между ними ведут к возникновению коротковолнового электромагнитного излучения в виде гамма-лучей.

Однако попытки осуществить с гамма-излучением и ядрами резонансное поглощение долго не давали положительного результата.

Причина была в том, что по аналогии с атомными переходами в оптической части спектра руководствовались только законом сохранения энергии. При этом не учитывалось, что энергия и импульс гамма-фотонов на много порядков больше значений для фотонов оптических. Как выяснилось, эта особенность делала необходимым учет и сохранения энергии и импульса.

Рассмотрим более детально этот вопрос. Если фотон обладает импульсом, то процесс его излучения атомом или ядром должен сопровождаться отдачей.

Таким образом, атом получает часть импульса и энергии излучаемого фотона, т.е. энергия фотона в лабораторной системе координат несколько меньше разности

$$E_2 - E_1$$

Аналогично при поглощении: в системе координат самого атома энергия, требуемая для перехода  $E_1 \rightarrow E_2$  равна разности этих уровней, но в лабораторной системе для осуществления этого перехода должна быть затрачена несколько большая энергия, т.к.

вследствие импульса фотона (давление электромагнитного поля) часть ее пойдет на сообщение импульса атому.

Эти качественные соображения можно выразить в математической форме.

Импульс отдачи  $P$ , получаемый ядром при испускании фотона равен

$$P = \frac{h\nu_0}{c}$$

а кинетическая энергия ядра, приобретенная при отдаче равна:

$$K = \frac{P^2}{2m} = \frac{(h\nu_0)^2}{2mc^2} \quad (1)$$

Но из сохранения энергии эта энергия берется за счет разности энергий уровней  $E_2 - E_1$ , так что при отсутствии ее затрат на отдачу испускаемый фотон имел бы энергию  $h\nu_0$ . Итак, испускаемый фотон будет иметь энергию

$$h\nu = h\nu_0 - K$$

Обратно, чтобы возбудить ядро, сообщив ему энергию  $E_2 - E_1$ , нужно затратить энергию, большую  $h\nu_0$  на величину  $K$ , которая будет передана ядру, чтобы выполнялся закон сохранения импульса. Тогда получается:

$$h\nu_{\text{пол}} = h\nu_0 + K$$

Таким образом, линии испускания и поглощения смещены относительно друг друга по энергии на величину  $2K$ . Частотное смещение определяется из выражения

$$\Delta\nu = 2K/h$$

Оценим величину  $K$  для случаев фотона оптического спектра и гамма-фотона.

1. Видимый спектр,  $\lambda = 500$  нм. Пусть  $m = 100$  ат.ед.

В СГС:  $h = 6.6 \cdot 10^{-27}$  эрг сек,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см / сек,  $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$  см.

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{6.6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 2.5 \text{ эВ}$$

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot 10^{10}} = 1.3 \cdot 10^{-22} \text{ эрг} \cdot \text{сек/см}$$

$$K = \frac{\left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2}{2m} = \frac{1.7 \cdot 10^{-44}}{2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-24} \cdot 100} = 5 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ эВ}$$

Следовательно, в случае оптических процессов величина энергии отдачи излучающего атома составляет примерно

$$K = 3 \cdot 10^{-11} \text{ эВ}$$

2. Гамма-излучение, пусть  $h\nu_0 = 500 \text{ кэВ}$ ,  $m = 100 \text{ ат.ед.}$

$$K = \frac{(5 \cdot 10^5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12})^2}{9 \cdot 10^{20} \cdot 2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-24} \cdot 100} = 2.1 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1.3 \text{ эВ}$$

Итак, для оптических процессов  $K = h\Delta\nu \approx 10^{-11} \text{ эВ}$ , и теперь нужно оценить ширину линии излучения  $\Delta E$ , чтобы сопоставить степень перекрытия линий излучения и поглощения, разделенных интервалом  $2K$ . Для нахождения  $\Delta E$  используем соотношение неопределенности в форме  $\Delta E \Delta t > h$ . Из него следует, что:

$$\Delta E = h / \Delta t = 6.6 \cdot 10^{-27} / 10^{-8} = 6.6 \cdot 10^{-19} \text{ эрг} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ эВ},$$

т.е. линии поглощения и испускания полностью перекрываются, и, следовательно, резонансное поглощение может осуществляться.

Напротив, для гамма-фотонов с энергией  $0.5 \text{ МэВ}$  при массовом числе ядра  $100$  максимумы поглощения и испускания разделены большим расстоянием ( $2.6 \text{ эВ}$ ) при типичной ширине линий  $10^{-8} \text{ эВ}$ . Перекрытие линий практически отсутствует.

Существуют два пути осуществить резонанс в ядерной системе:

1. Компенсация расхождения резонансных кривых при поглощении и испускании путем доплеровского сдвига, который создается при быстром движении одного из ядер (поглотителя или источника) к другому ядру, осуществляемому с помощью центрифуги.
2. Расширение резонансных кривых путем хаотических доплеровских сдвигов, возникающих из-за теплового движения ядер. Этот путь легко осуществляется, т.к. требуется просто повысить температуру, но связан с ослаблением сигнала и снижением разрешающей способности. Можно показать, что доплеровское уширение линии

$$\Delta = \sqrt{K \cdot kT}$$

Отсюда следует, что требуемая температура должна быть не ниже  $K / k$ . Если  $K = 10^{-3} \text{ эВ}$ ,  $k = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ , то  $T = 12 \text{ К}$ , но если  $K = 10^{-1} \text{ эВ}$ , то  $T = 1200 \text{ К}$ !

**Эффект Мессбауэра**

В 1957 г Мессбауэр, аспирант Института медицинских проблем исследовал резонансную флюоресценцию гамма-квантов в ядрах  $^{77}\text{Ir}^{191}$ , используя второй из способов. При комнатной температуре флюоресценция наблюдалась. Затем он стал снижать температуру, чтобы увидеть, как она будет пропадать. Но вместо этого произошел резкий рост сигнала и сужение линии до  $10^{-8}$  эВ.

Мессбауэр предположил, что появление резонанса связано с квантовым эффектом, впервые теоретически предсказанным Лэмбом (1939), суть которого в том, что при рассеянии нейтронов наряду с обычными процессами с участием фононов имеют место процессы без участия фононов, при которых импульс должен передаваться всему кристаллу. Мессбауэр предположил, что такие же процессы происходят при флюоресценции гамма-квантов при низких температурах. Отношение их вероятности к вероятности процессов с фононами получило название *фактора Лэмба-Мессбауэра*.

В дальнейшем было установлено, что отношение вероятностей мессбауэровских и нормальных (фононных) переходов между ядерными уровнями - *фактор ЛМ* существенно зависит от закона дисперсии фононов. Так, для эйнштейновской модели осцилляторов с  $\omega_{ph} = \text{const}$

$$f_{LM} = \exp\left(-\frac{K}{\hbar\omega_{ph}}\right)$$

а для дебаевской модели:

$$f_{LM} = \exp\left(-\frac{6K}{k\Theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right)\right)$$

Из этого выражения видно, что фактор ЛМ уменьшается с ростом температуры и растет с ростом температуры Дебая. Кроме того, фактор ЛМ увеличивается с уменьшением энергии отдачи К.

Поэтому для лучшего наблюдения эффекта Мессбауэра нужно иметь тяжелое ядро с небольшими энергиями переходов между основным и возбужденным (мессбауэровским) уровнями.

Основные исследования эффекта Мессбауэра были проведены на  $\text{Fe}^{57}$ , ядро которого имеет следующие характеристики:

$A = 57$ ,

Изомерное возбужденное состояние находится на 14.4 кэВ выше основного состояния и имеет время жизни примерно  $10^{-7}$  сек. Отсюда оцениваем ширину линии излучения:

$$\Delta E = 6.6 \cdot 10^{-27} / 10^{-7} = 6.6 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$$

Оценим для него величину К, используя (1):



$$K_{Fe} = \frac{(14.4 \cdot 10^3)^2}{2.57 \cdot 931 \cdot 10^6} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$$

На рис.1 показана схема наблюдения эффекта Мессбауэра.

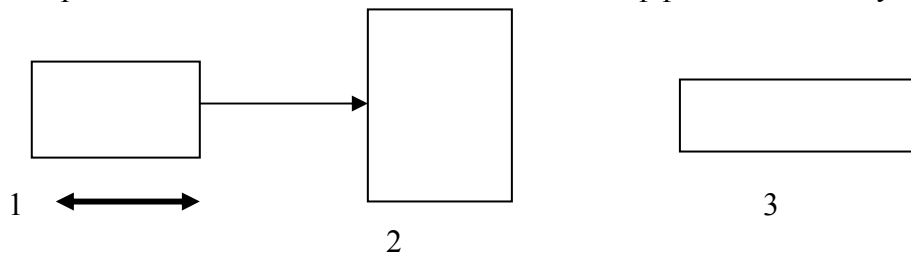


Рис.1.

Источник 1 резонансного излучения движется с малой скоростью в направлении поглотителя 2 или от него. За поглотителем расположен счетчик 3.

Измеряется зависимость скорости счета от скорости источника. Если скорость достаточно велика, то линия испускания сдвигается благодаря эффекту Доплера, резонансного поглощения нет. При уменьшении скорости доплеровский сдвиг уменьшается и линия испускания приближается к линии поглощения. Когда они перекроются начнется интенсивное резонансное поглощение. В результате скорость счета резко падает.

Оценим с какой скоростью  $V$  должно двигаться ядро, чтобы выйти из резонанса за счет эффекта Доплера.

Очевидно, что для успеха экспериментальной методики с движущимся излучателем, ширина уровня  $\Delta E$  должна перекрываться с помощью приращения энергии фотона за счет механического движения. Оценим эффект Доплера для энергии фотона при малых скоростях:

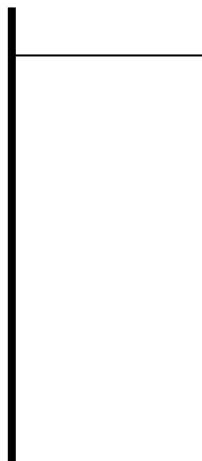
$$E = E_0 \left(1 \pm \frac{V}{c}\right)$$

$$\Delta E = \pm E \frac{V}{c}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{V}{c}$$

Т.к. отношения ширины уровня к его энергии очень малы, то и скорость  $V$  может быть очень малой.

Для  $Fe^{57}$  она равна всего  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см сек}^{-1}$



## Применения эффекта Мессбауэра

### 1. Опыт Ву с каскадным распадом второго возбужденного уровня ядра $Fe^{57}$

В эксперименте Ву изучалось излучение, возникающее при каскадном распаде второго возбужденного уровня ядра  $Fe^{57}$ . Периоды полураспадов для второго и первого возбужденных уровней равны соответственно  $9 \cdot 10^{-9}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  сек. Первый уровень имеет ширину  $0.66 \cdot 10^{-8}$  эв. В опыте оба каскадных кванта регистрировались по схеме запаздывающих совпадений, причем отбирались только такие распады, в которых разность между временами вылета первого и второго квантов не превышала некоторого фиксированного времени задержки. Оказалось, что ширина линии для второго распада зависит от времени задержки. В пределе при  $\tau = \infty$  получалась обычная естественная ширина, а в остальных случаях большая. Т.е. в этом опыте был продемонстрирован процесс становления резонансной линии во времени в соответствии с соотношением неопределенностей время-энергия.

Следует отметить, что эффект Мессбауэра может иметь место только в твердом теле. Его применение возможно и для веществ, не содержащих мессбауэровских элементов, если легировать их небольшим количеством мессбауэровских атомов, выполняющих роль зондов.

Выяснилось, что с помощью эффекта Мессбауэра удается обнаруживать влияние процессов в атомных оболочках на внутриядерные характеристики. Линии Мессбауэровских спектров заметно сдвигаются и меняются по ширине при переходе от одного химического соединения к другому, при изменении структуры, наложении механических напряжений и др. Это основа для использования эффекта Мессбауэра в физике твердого тела и материаловедении.

Иными словами, если в исследуемом материале положения занимаемые атомами Fe эквивалентны по химическому окружению, дефектности и т.д., то Мессбауэровский спектр будет характеризоваться одним пиком поглощения. Если появляются различающиеся по каким-то показателям позиции, то на это укажут дополнительные пики в спектрах.

Стандартная методика эффекта Мессбауэра использует счет импульсов от поглощенных гамма-квантов. Но можно также регистрировать импульсы, вызванные рентгеновскими квантами, а также электронами внутренней конверсии, которые образуются при поглощении гамма-фотонов.

Итак, на эффекте Мессбауэра базируется полезный и информативный метод, возникший на стыке ядерной физики и физики твердого тела. Диапазон его применения – от фундаментальных проблем квантовой механики до прикладных исследований структурно-фазовых превращений.

### Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в органической и металлоорганической химии.

Первые наблюдения ЯМР опубликованы в 1946 году Ф.Блохом с сотр. и Ю.Перселлом с сотр., за что в 1952 году им была присуждена Нобелевская премия по физике.

Физические основы

Большинство ядер обладает угловым моментом количества движения  $P$

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1)$$

где  $\hbar$  – константа Планка,  $I$  – квантовое число углового момента (ядерный спин).

Магнитный момент:  $\mu = \gamma P$  (2),

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

$$\mu = \gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (3)$$

Ядро	Спин, $I$	Природное содержание, %	Частота ЯМР (МГц) при $B_0=2.35$ Т	Гиромагнитное отношение $\gamma$ ( $10^{-7} \text{ рад} \cdot \text{Т}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )
$^1\text{H}$	1/2	99.98	100.000	26.7519
$^2\text{H}$	1	0.016	15.351	4.1066
$^{12}\text{C}$	0	98.9	-	-
$^{13}\text{C}$	1/2	1.108	25.144	6.7283
$^{14}\text{N}$	1	99.63	7.224	1.9338
$^{15}\text{N}$	1/2	0.37	10.133	-2.712
$^{16}\text{O}$	0	99.96	-	-
$^{17}\text{O}$	5/2	0.037	13.557	-3.6279
$^{19}\text{F}$	1/2	100	94.077	25.181
$^{31}\text{P}$	1/2	100	40.481	10.841

### 1.1. Из истории спектроскопии магнитного резонанса.

До недавнего времени основой наших представлений о структуре атомов и молекул служили исследования методами оптической спектроскопии. В связи с усовершенствованием спектральных методов, продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких (примерно  $10^3 - 10^6$  МГц; микрорадиоволны) и высоких частот (примерно  $10^{-2} - 10^2$  МГц; радиоволны), появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии.

Разность энергий уровней и энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляют около  $10^{-7}$  эВ для области радиочастот и около  $10^{-4}$  эВ для сверхвысоких частот.

Существование ядерных моментов впервые было обнаружено при изучении сверхтонкой структуры электронных спектров некоторых атомов с помощью оптических спектрометров с высокой разрешающей способностью.

Сверхтонкая структура атомных спектров навела Паули в 1924 г. на мысль о том, что некоторые ядра обладают моментом количества движения (угловым моментом), а, следовательно, и магнитным моментом, взаимодействующим с атомными орбитальными электронами. Впоследствии эта гипотеза была подтверждена спектроскопическими измерениями, которые позволили определить значения угловых и магнитных моментов для многих ядер.

Под влиянием внешнего магнитного поля магнитные моменты ядер ориентируются определенным образом, и появляется возможность наблюдать переходы между ядерными энергетическими уровнями, связанными с этими разными ориентациями: переходы, происходящие под действием излучения определенной частоты. Квантование энергетических уровней ядра является прямым следствием квантовой природы углового момента ядра, принимающего  $2I + 1$  значений. Спиновое квантовое число (спин)  $I$  может принимать любое значение, кратное  $1/2$ ; наиболее высоким из известных значений  $I$  ( $\geq 7$ ) обладает  $^{176}_{71}\text{Lu}$ . Измеримое наибольшее значение углового момента (наибольшее значение проекции момента на выделенное направление) равно  $I\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$ , а  $h$  -

постоянная

Планка.

Значения  $I$  для конкретных ядер предсказать нельзя, однако было замечено, что изотопы, у которых и массовое число, и атомный номер четные, имеют  $I = 0$ , а изотопы с нечетными массовыми числами имеют полуцелые значения спина. Такое положение, когда числа протонов и нейтронов в ядре четные и равны ( $I = 0$ ), можно рассматривать как состояние с "полным спариванием", аналогичным полному спариванию электронов в диамагнитной молекуле.

В 1921г. Штерн и Герлах методом атомного пучка показали, что измеримые значения магнитного момента атома дискретны соответственно пространственному квантованию атома в неоднородном магнитном поле. В последующих экспериментах, пропуская через постоянное магнитное поле пучок молекул водорода, удалось измерить небольшой по величине магнитный момент ядра водорода. Дальнейшее развитие метода состояло в том, что на пучок воздействовали дополнительным магнитным полем, осциллирующим с частотой, при которой индуцируются переходы между ядерными энергетическими уровнями, соответствующими квантовым значениям ядерного магнитного момента.

Если ядерное спиновое число равно  $I$ , то ядро имеет  $(2I+1)$  равноотстоящих энергетических уровней; в постоянном магнитном поле с напряженностью  $H$  расстояние между наивысшим и наинизшим из этих уровней равно  $2\mu H$ , где  $\mu$  - максимальное измеримое значение магнитного момента ядра. Отсюда расстояние между соседними уровнями равно  $\mu H/I$ , а частота осциллирующего магнитного поля, которое может вызвать переходы между этими уровнями, равна  $\mu H/h$ .

В эксперименте с молекулярным пучком до детектора доходят те молекулы, энергия которых не меняется. Частота, при которой происходят резонансные переходы между уровнями, определяется путем последовательного изменения (развертки) частоты в некотором диапазоне. На определенной частоте происходит внезапное уменьшение числа молекул, достигающих детектора.

Первые успешные наблюдения ЯМР такого рода были выполнены с основными магнитными полями порядка нескольких кило эрстед, что соответствует частотам осциллирующего магнитного поля в диапазоне  $10^5$ - $10^8$  Гц. Резонансный обмен энергией может происходить не только в молекулярных пучках; его можно наблюдать во всех агрегатных состояниях вещества.

В 1936г. Горнер пытался обнаружить резонанс ядер  $Li^7$  во фтористом литии и ядер  $H^1$  в алюмокалиевых квасцах. Другая безуспешная попытка была предпринята гортнером и Бруром в 1942г. Регистрацию поглощения высокочастотной энергии при резонансе в этих экспериментах предполагалось производить соответственно калориметрическим методом и по аномальной дисперсии. Основной причиной неудач этих опытов был выбор неподходящих объектов. Лишь в конце 1945 года двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха и Э.М. Пурселла впервые были получены сигналы ядерного магнитного резонанса. Блох наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Парселл добился успеха в обнаружении ядерного резонанса на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 году были удостоены Нобелевской премии.

## 1.2. Технологические приложения ЯМР (основные ЯМР).

достоинства метода

Метод ЯМР, хотя он и называется методом ядерного магнитного резонанса, не имеет никакого отношения к ядерной физике, которая, как известно, изучает процессы превращения ядер, т.е. радиоактивные процессы. При этом магнитная энергия (а явление ЯМР имеет место при помещении исследуемого образца в постоянное магнитное поле) не *влияет* на термодинамические свойства вещества, т.к. она во много раз (а точнее - на несколько порядков) меньше тепловой энергии, характерной для происходящих в обычных условиях процессов, в том числе и биологических.

### Основные достоинства метода ЯМР.

- Высокая разрешающая способность – на *десять* порядков больше, чем у оптической спектроскопии.
- Возможность вести *количественный* учет (подсчет) резонирующих ядер. Это открывает возможности для количественного анализа вещества.
- Спектры ЯМР зависят от характера процессов, протекающих в исследуемом веществе. Поэтому эти процессы можно изучать указанным методом. Причем доступной оказывается *временная* шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды.
- Современная радиоэлектронная аппаратура и ЭВМ позволяют получать параметры, характеризующие явление, в *удобной* для исследователей и потребителей метода ЯМР форме. Данное обстоятельство особенно важно, когда речь идет о практическом использовании экспериментальных данных.

Главным преимуществом ЯМР по сравнению с другими видами спектроскопии является возможность преобразования и видоизменения ядерного спинового гамильтониана по воле экспериментатора практически без каких-либо ограничений и подгонки его под специальные требования решаемой задачи. Из-за большой сложности картины не полностью разрешенных линий многие инфракрасные и ультрафиолетовые спектры невозможно расшифровать. Однако в ЯМР преобразование гамильтониана таким образом, чтобы можно было подробно проанализировать спектр, во многих случаях позволяет упростить сложные спектры.

То, с какой легкостью удастся преобразовать ядерный спиновый гамильтониан, обусловлено определенными причинами. Благодаря тому, что ядерные взаимодействия являются слабыми, можно ввести сильные возмущения, достаточные для того, чтобы подавить нежелательные взаимодействия. В оптической спектроскопии соответствующие взаимодействия обладают значительно большей энергией и подобные преобразования фактически невозможны.

Модификация спинового гамильтониана играет существенную роль во многих приложениях одномерной ЯМР - спектроскопии. В настоящее время широкое распространение получило упрощение спектров или повышение их информативности с помощью спиновой развязки, когерентного усреднения многоимпульсными последовательностями, вращения образцов или частичной ориентации в жидкокристаллических растворителях.

Говоря о достоинствах приборов ЯМР, необходимо исходить из реальных возможностей в приобретении и эксплуатации ЯМР-спектрометров. В этой связи необходимо отметить следующее.

Операторские обязанности при работе на этих спектрометрах может выполнять *любой* человек. Но само обслуживание и ремонт требуют *высокой* квалификации.

Проведение экспериментов по ЯМР сводится к следующему. Исследуемый образец помещают в постоянное магнитное поле, которое создается постоянным магнитом или, чаще всего, электромагнитом.

При этом на образец подается радиочастотное излучение, обычно метрового диапазона. Резонанс детектируется соответствующими радиоэлектронными устройствами, обрабатывается ими и выдается в виде спектрограммы, которая может быть выведена на осциллограф или самописец, в виде ряда цифр и таблиц, получаемых с помощью печатающего устройства. Выходной резонансный сигнал может быть также введен в тот или иной технологический процесс для управления этим процессом или циклом.

Обычно, если речь идет об исследовании в стационарных условиях моно мерных соединений на ядрах водорода с молекулярной массой несколько сотен единиц (а таких веществ при исследовании большинство), масса исследуемого образца должна быть от нескольких миллиграммов до ста миллиграммов. Образец обычно растворяют в том или

ином растворителе, причем объем раствора  $0.7 \div 1 \text{ мм}^3$ . При детектировании сигналов ЯМР от других (помимо  $\text{H}^1$ ) ядер масса образца может достигать двух граммов. Если исследуемое вещество – жидкость, то, естественно, готовить раствор в этом случае не обязательно – все зависит от целей эксперимента.

С помощью спектрометров работающих в импульсном режиме можно детектировать сигналы ЯМР от любого сколь угодно малого количества вещества. Конечно, в этом случае требуется просто больше времени, чтобы получить достаточно надежные экспериментальные результаты.

Многие вещества, как известно, не растворяются или растворяются ограниченно. В этом случае сигнал ЯМР можно зарегистрировать от твердой фазы. Требуемая навеска исследуемого образца – до трех граммов. Уместно здесь отметить, что в процессе эксперимента образец не разрушается и может быть использован впоследствии для других целей.

Высокая *специфичность* и *оперативность* метода ЯМР, отсутствие химического воздействия на образец, возможность непрерывного измерения параметров открывают многообразные пути его применения в промышленности.

Внедрению метода ЯМР *препятствовали*: сложность аппаратуры и ее эксплуатации, высокая стоимость спектрометров, исследовательский характер самого метода.

## 2. Общая теория ядерного магнитного резонанса.

### 2.1. Классическое описание условий магнитного резонанса.

Вращающийся заряд  $q$  можно рассматривать как кольцевой ток, поэтому он ведет себя как магнитный диполь, величина момента равна:

$$\mu = iS, \quad (2.1)$$

где  $i$  – сила эквивалентного тока;

$S$  – площадь, охватываемая кольцевым током.

В соответствии с понятием силы тока имеем:

$$i = qn,$$

где  $n = v/2\pi r$  – число оборотов заряда  $q$  в секунду;

$v$  – линейная скорость;

$r$  – радиус окружности, по которой движется заряд.

Если перейти к электромагнитным единицам (т.е. разделить заряд на  $c$ ) и учесть, что  $S = \pi r^2$ , то выражение (2.1) можно переписать в следующем виде:

$$\mu = qvr/2c. \quad (2.2)$$

Вращающаяся частица с массой  $M$  обладает угловым моментом (или моментом импульса)  $L$ , представляющим собой вектор, направленный вдоль оси вращения и имеющий величину  $Mvr$ . Здесь  $L = [rv] = \vec{M} [rv]$ , в данном случае  $r \perp v$ . И заряд, и масса участвуют в одном и том же вращении (вращательном движении), поэтому вектор магнитного момента коллинеарен вектору углового момента, с которым он связан соотношением

$$\vec{\mu} = (q/2Mc)L = \gamma L, \quad (2.3)$$

где  $\gamma = q/2Mc$  – гиромагнитное отношение, являющееся индивидуальной характеристикой частицы (ядра).

Рассматриваемая здесь модель, естественно, не может объяснить ни наличие магнитного момента у нейтральной частицы (например, у нейтрона), ни отрицательных магнитных моментов некоторых ядер. Тем не менее, изучение классического движения магнитного диполя в магнитном поле позволяет получить дополнительные (по сравнению с квантово-механическим рассмотрением) сведения о природе магнитного резонансного поглощения, особенно при рассмотрении нестационарных явлений. Недостатки

классической модели указывают на сложность структуры ядра: полный угловой момент ядра получается в результате сложения в различных комбинациях орбитальных и спиновых движений частиц, входящих в состав ядра. Это сложение аналогично связи спиновых и орбитальных моментов электронов в атомах и молекулах.

Выражение 2.3 позволяет записать классическое уравнение движения магнитного момента  $\vec{\mu}$  в векторной форме следующим образом:

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma[\vec{\mu} \vec{H}], \quad (2.4)$$

где  $\vec{H}$  – напряженность внешнего магнитного поля.

Если в отсутствии магнитного поля вращать вектор  $\vec{\mu}$  с угловой скоростью  $\vec{\omega}$ , то, в соответствии с законом Ньютона для вращательного движения, выражение для  $d\vec{\mu}/dt$  будет иметь вид:

$$d\vec{\mu}/dt = [\vec{\omega} \vec{\mu}]. \quad (2.5)$$

Из сопоставления выражений 2.4 и 2.5 следует, что действие магнитного поля  $\vec{H}$  в точности эквивалентно вращению момента с угловой скоростью  $\vec{\omega} = -\gamma\vec{H}$  (2.6), т.е.  $\omega = \gamma H$ , или  $\nu = \gamma H / 2\pi$  (2.7), здесь  $\nu$  [Гц],  $H$  [Э] (уместно вспомнить, что  $[ab] = -[ba]$ ).

Таким образом, в постоянном магнитном поле вектор магнитного момента будет прецессировать вокруг направления вектора  $\vec{H}$  с постоянной угловой скоростью  $-\gamma\vec{H}$  независимо от направления вектора  $\vec{\mu}$ , т.е. от угла между осью вращения частицы и направлением поля (рис.1). Угловой скоростью такой прецессии называют *ларморовой частотой*, а выражение 2.6 – формулой *Лармора*.

Если перейти к системе координат, вращающейся равномерно с угловой скоростью  $-\gamma\vec{H}$ , то при отсутствии других магнитных полей вектор магнитного момента  $\vec{\mu}$  в этой системе координат будет оставаться неизменным по величине и направлению. Другими словами, во вращающейся системе координат постоянное магнитное поле как будто отсутствует.

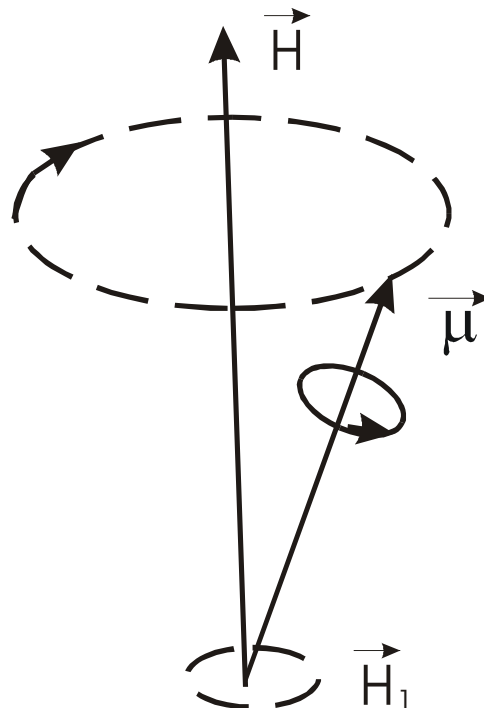


Рис.1. Прецессия магнитного момента в магнитном поле  $\vec{H}$

Допустим теперь, что кроме поля  $\vec{H}$  введено другое, более слабое поле  $\vec{H}_1$ , постоянное по величине и равномерно вращающееся в плоскости, перпендикулярной направлению  $\vec{H}$  (рис.1). Если скорость вращения поля  $\vec{H}_1$  *не равна* частоте ларморовой прецессии, то это поле будет вращаться и в упомянутой выше вращающейся системе координат. Наличие поля приводит к появлению момента сил  $[\vec{\mu} \vec{H}_1]$ , который стремится *повернуть* ядерный момент в плоскость, перпендикулярную  $\vec{H}$ . Если направление  $\vec{H}_1$  во вращающейся системе координат меняется, то направление соответствующего момента сил будет быстро меняться, и единственным результатом будут слабые периодические *возмущения* прецессии магнитного момента.

Если, однако, само поле  $\vec{H}_1$  *вращается* с ларморовой частотой, то во вращающейся системе координат оно будет вести себя подобно *постоянному* полю. Поэтому направление момента сил будет оставаться неизменным, что вызовет сильные колебания направления магнитного момента  $\vec{\mu}$ , т.е. большие изменения угла между  $\vec{\mu}$  и  $\vec{H}_0$ . При изменении угловой скорости вращения поля  $\vec{H}_1$  колебания с наибольшей амплитудой возникают при совпадении этой скорости с ларморовой частотой. В этом случае говорят о *явлении резонанса*.

Аналогичное явление резонанса должно наблюдаться, когда направление поля  $\vec{H}_1$  *фиксировано*, а величина его меняется по *синусоидальному* закону с частотой, близкой к частоте ларморовой прецессии. Это происходит потому, что такое поле можно представить в виде суперпозиции двух равных полей, вращающихся с равными угловыми скоростями в противоположных направлениях (рис.2). При этом поле, вращающееся в направлении, противоположном направлению ларморовой прецессии, не будет оказывать влияния на резонанс.

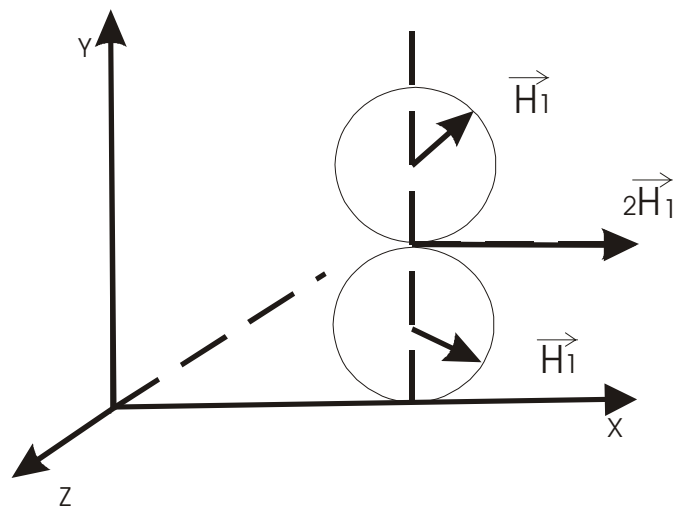


Рис.2. Разложение вектора магнитного поля  $\vec{H}$  на два вектора, вращающиеся в противоположные стороны.

На практике для создания магнитного поля, осциллирующего вдоль определенного направления, например, вдоль оси x, по катушке, ось которой перпендикулярна полю  $\vec{H}_0$  и направлена вдоль оси x, пропускают переменный ток. Напряжение с частотой  $\omega$ , приложенное к катушке, создает поле, эквивалентное двум вращающимся в противоположных направлениях полям величиной  $(H_1 \cos \omega t + H_1 \sin \omega t)$  и  $(H_1 \cos \omega t - H_1 \sin \omega t)$ .



Если  $\omega$  соответствует частоте резонанса, магнитный диполь поглощает энергию поля, создаваемого катушкой, вследствие чего вектор магнитного момента отклоняется в направлении к плоскости  $xu$  и во второй (приемной) катушке, расположенной вдоль оси  $y$ , наводится э.д.с.

Т.о., рассмотренная здесь классическая модель резонанса, объясняя суть явления, указывает и на экспериментальное его проявление, состоящее в *непрерывном поглощении* электромагнитной энергии поля  $H_1$ .

## 2.2. Квантово-механическое рассмотрение условий резонанса.

При включении магнитного поля  $\vec{H}$  каждое ядро приобретает дополнительную энергию  $-\mu \vec{H}$ , которую называют зеемановской. Гамильтониан в этом случае имеет очень простой вид

$$H = -\mu \vec{H} \quad (2.8)$$

Направляя ось  $z$  вдоль приложенного постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ , получаем

$$H = -\gamma \hbar \vec{H}_0 I_z \quad (2.9)$$

Собственные значения этого гамильтониана являются произведениями величины  $\gamma \hbar \vec{H}_0$  на собственные значения оператора  $I_z$ . поэтому возможные значения энергии равны

$$E = -\gamma \hbar \vec{H}_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I. \quad (2.10)$$

Чаще всего для наблюдения магнитного резонанса применяют переменное магнитное поле, направленное перпендикулярно постоянному полю. Если амплитуду переменного поля обозначить через  $H_x^0$ , то часть полного гамильтониана, приводящая к переходам, будет иметь вид

$$H_{\text{возм}} = -\gamma \hbar \vec{H}_x^0 I_x \cos \omega t \quad (2.11)$$

Оператор  $I_x$  имеет отличные от нуля матричные элементы  $\langle m | I_x | m' \rangle$ , связывающие состояния  $m$  и  $m'$ , только в случае выполнения равенства  $m' = m \pm 1$ . В соответствии с этим разрешены переходы только между соседними уровнями, что дает

$$\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar \vec{H}_0 \quad (2.12)$$

или

$$\omega = \gamma \vec{H}_0 \quad (2.13)$$

Это соотношение позволяет вычислить частоту, при которой можно наблюдать резонанс, если известно, каким образом можно определить  $\gamma$ .

Вычислим магнитный и механический моменты частицы массой  $m$  и зарядом  $e$ , движущейся по окружности радиуса  $r$  с периодом  $T$ . В этом случае механический момент

$$J = mvr = m(2\pi r^2/T), \quad (2.14)$$

а магнитный момент

$$\mu = iA \quad (2.15)$$

(рассматриваем систему как контур тока  $i$ , охватывающий площадь  $A$ ). Поскольку  $i = (e/c)(1/T)$ , получаем

$$\mu = (e/c)(\pi r^2/T). \quad (2.16)$$

Сравнение вычисленных значений  $\mu$  и  $J$  дает  $\gamma = \mu/J = e/2mc$ . Помимо оценки порядка величины  $\gamma$  эта формула позволяет сделать вывод о том, что  $\gamma$  для ядер должна быть на три порядка меньше величины  $\gamma$  для электронов. Следует пользоваться самыми сильными магнитными полями, какие могут быть получены в лабораторных условиях, т.к. при этом возрастает величина поглощаемых квантов, и сигнал резонанса увеличивается.

## Эксперимент Штерна – Герлаха.

Существенным для понимания свойств магнитного момента микрочастиц является его *квантование*, т.е. наличие у микрочастицы дискретных состояний с различными магнитными свойствами.

Классический эксперимент по доказательству дискретных свойств магнитного момента был впервые осуществлен Штерном и Герлахом. Простейшая схема этого опыта, проведенного сначала для электрона, состоит в следующем (рис.3.). Катод, на который нанесен слой натрия, разогревается в вакууме. Пучок атомов натрия с помощью системы фокусирующих щелей направляется в пространство между полюсами магнита, магнитное поле которого неоднородно; в частности, компонента поля  $H_z$  (вдоль оси магнита) зависит от  $z$ -координаты, т.е.  $\partial H_z / \partial z \neq 0$ . За магнитом располагается пластина, на которой регистрируют пучок атомов натрия. Если магнитное поле отсутствует, то пучок фокусируется в центре пластины ( $\Delta l = 0$ ). Если предположить, что  $2s$ -электрон атома натрия обладает собственным магнитным моментом  $\mu_e$ , то при наложении неоднородного магнитного поля на электрон будет действовать сила  $F$ , проекция которой на ось  $z$  равна

$$F_z = (\mu_e)_z * (\partial H / \partial z), \quad (2.17)$$

где  $(\mu_e)_z$  – проекция магнитного момента электрона на ось  $z$ . Эта сила будет вызывать отклонение пучка от центра. Т.о., измерение величины отклонения пучка  $\Delta l$  можно использовать для определения величины проекции магнитного момента электрона  $(\mu_e)_z$ .

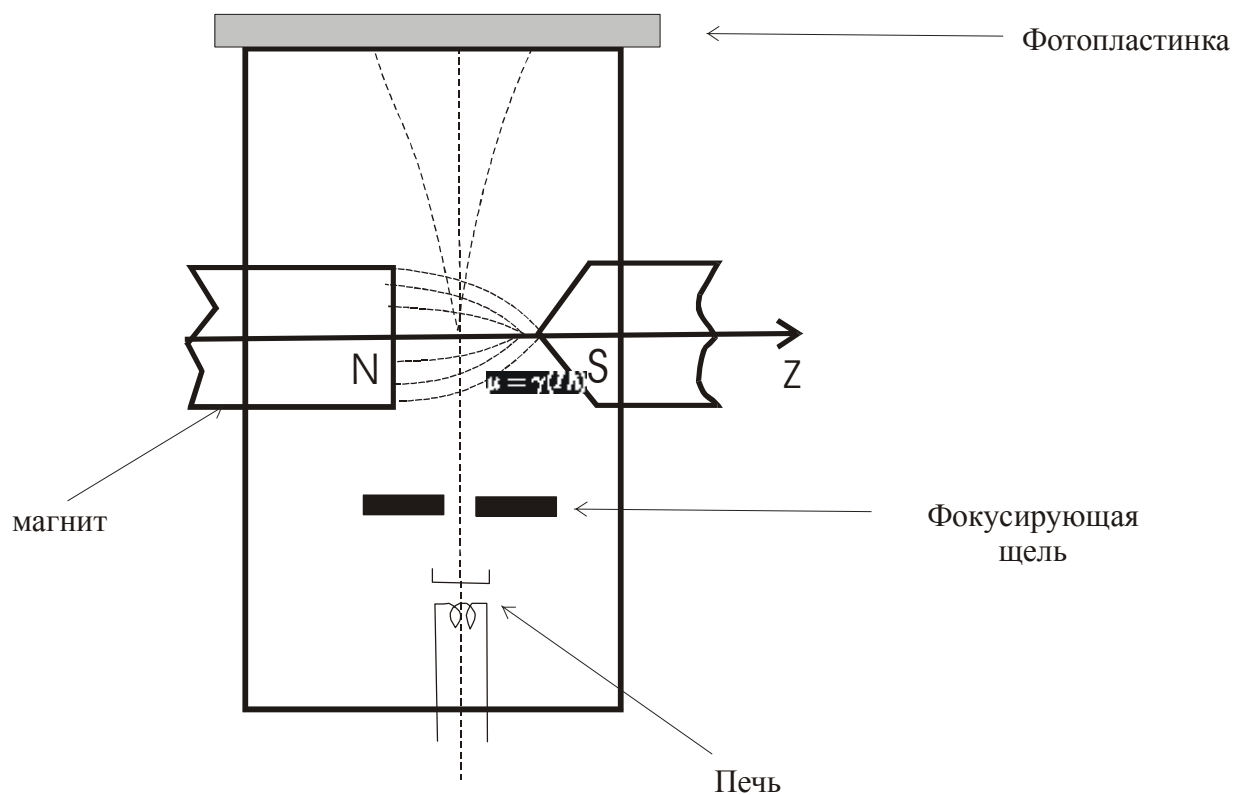


Рис.3. Схема эксперимента Штерна – Герлаха.

Наиболее интересный результат этих экспериментов состоит в том, что на пластине обнаруживается две компоненты (дуплет), расположенные слева и справа от центра на расстояниях  $\pm \Delta l$ . Этот результат свидетельствует о наличии у ансамбля частиц двух подсистем, характеризующихся разными значениями проекции магнитного момента  $\pm(\mu_e)_z$ .

При определенных модификациях, вызванных главным образом исключительной малостью ядерных магнитных моментов, эксперименты Штерна – Герлаха могут быть проведены и для случая ядер. При этом, однако, оказывается, что для некоторых ядер наблюдается не две, а большее число компонент.

### 2.3. Спин-решеточная релаксация.

Ядерные спины всегда взаимодействуют со своим окружением (*решеткой*), но вследствие того, что это взаимодействие мало, допустимо различать спиновую температуру и температуру решетки. Однако, благодаря имеющемуся слабому взаимодействию между двумя системами, устанавливается *тепловое равновесие*. Поэтому необходимо рассмотреть *скорость* установления равновесия. Этот процесс играет существенную роль для установления природы ЯМР.

Рассмотрим систему ядер, помещенную в постоянное магнитное поле  $\vec{H}_0$  (поле  $\vec{H}_1$  отсутствует). Для термического перехода, помимо взаимодействия системы спинов ядер с решеткой, требуется существование определенного энергетического состояния этой системы (решетки), при котором возможен переход. Это можно проиллюстрировать, предположив, что резервуар (решетка) имеет только два уровня энергии, расстояние между которыми точно такое же, как и у ядерной системы.

Если ядро и резервуар вначале находятся в противоположных состояниях (рис. 4а), то одновременный переход, указанный стрелками, *удовлетворяет* закону сохранения энергии. Следовательно, ядро может *отдавать* энергию решетке. С другой стороны, если обе системы находятся в верхнем состоянии (рис. 4б), то одновременный переход *невозможен*, т.к. при этом не сохраняется *энергия*. Вероятности переходов с поглощением и испусканием одинаковы. При наличии спин-решеточного взаимодействия это равенство *нарушается*, т.к. в этом случае скорость ядерного перехода зависит от вероятности того, что резервуар находится в состоянии, при котором возможен переход.

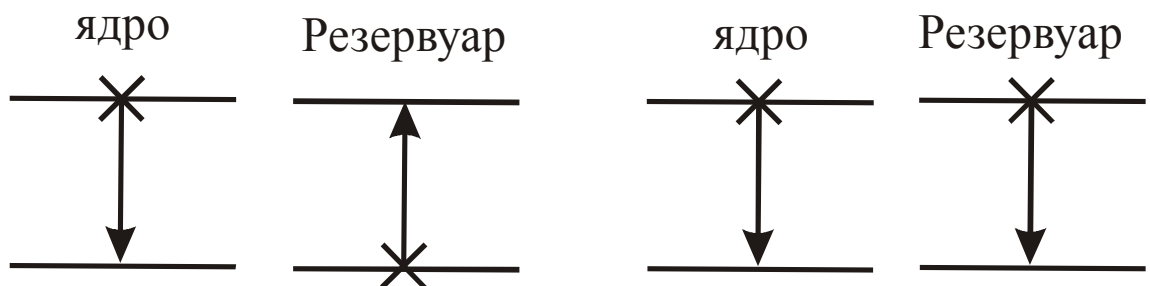


Рис.4. Переходы: а - разрешенный; б - запрещенный.

Возвращаясь к нашей системе, получим:

$$(n - n_{\text{равн.}}) = (n - n_{\text{равн.}})_0 \exp(-t/T_1), \quad (2.18)$$

$n$  – разность заселенности двух уровней или избыток заселенности.

Т.о., разность между избыточным числом ядер в произвольный момент времени и его значение в состоянии *теплового равновесия* (т.е. к моменту, когда  $t=T_1$ ) *уменьшится* в  $e$  раз. Это время *характеризует* скорость, с которой система ядерных спинов приходит в

тепловое равновесие с другими степенями свободы данного образца (решетки). Величину  $T_1$  обычно называют *временем спин-решеточной релаксации*. В течение этого времени устанавливается разность заселенности уровней, отвечающая данному значению  $H_0$  и температуры. Результатом этой разности является появление результирующего макроскопического магнитного момента образца. Поэтому можно сказать, что  $T_1$  представляет собой время, необходимое для *намагничивания образца*.

Процесс спин-решеточной релаксации приводит к *уширению* резонансной линии, т.к. переходы, индуцируемые другими степенями свободы молекулы, делают конечным время жизни ядра в данном состоянии. Порядок величины уширения, вызванного этим процессом, равна:

$$\Delta\nu \approx \pi 2\Delta t, \quad (2.19)$$

где  $\Delta\nu$  [Гц].

В выражении (2.19)  $\Delta t$  – *характеристическое* время того процесса, который приводит к *неопределенности* в значении резонансной частоты, т.е. обуславливает *уширение* сигнала. Т.о., ширина линии в единицах частоты, обусловленная спин-решеточной релаксацией, приблизительно равна  $1/T_1$ .

Время спин-решеточной релаксации *существенно* зависит от окружающей среды и типа ядра. Передача магнитной энергии от протонов и других ядер со спином  $1/2$  к другим степеням свободы может происходить только одним путем – посредством *флуктуаций* локальных магнитных полей. Ядра с более высокими значениями спина имеют электрические квадрупольные моменты, которые могут взаимодействовать с флуктуирующими электрическими полями. Поэтому значения  $T_1$  для таких ядер меньше. Для жидкостей значения времен спин-решеточной релаксации лежат в пределах  $10^{-2} - 10^2$  с. в твердых телах  $T_1$  меняется от  $10^{-4} - 10^4$  с.

#### 2.4. Спин-спиновая релаксация.

Кроме взаимодействия с решеткой, ядра могут также взаимодействовать между собой. Этот процесс характеризуется *временем спин-спинового* взаимодействия, которое обозначается обычно как  $T_2$ . На каждый магнитный момент ядра действуют не только постоянное магнитное поле  $H_0$ , но и слабое локальное магнитное поле  $\vec{H}_{\text{лок}}$ , создаваемое магнитными ядрами. Магнитный диполь на расстоянии  $r$  создает поле  $\mu/r^3$ .

С ростом  $r$  напряженность поля  $\vec{H}_{\text{лок}}$  *быстро падает*, так что существенное влияние могут оказывать только *ближайшие* соседние ядра. По этой причине разные ядра оказываются в разных постоянных магнитных полях. Результатом чего должен быть разброс (неопределенность) значений энергетических уровней совокупности резонирующих ядер, т.е. *неопределенность* частоты резонансных сигналов, и как следствие этого – *уширение* линий. Изменение ориентации и диффузия молекул в жидкостях, газах и некоторых твердых телах происходят обычно настолько быстро, что локальное магнитное поле *усредняется* до очень малой величины ( $10^4 - 10^5$  раз) по сравнению с  $\vec{H}_{\text{лок}}$  для жесткой решетки, т.е. при фиксированном относительно друг друга расположении ядер. В соответствии с таким усреднением наблюдаются *узкие* резонансные линии. По величине разброса локального поля  $\vec{H}_{\text{лок}}$  с помощью уравнения резонанса можно найти разброс частоты ларморовой прецессии:

$$\Delta\nu = \mu \vec{H}_{\text{лок}} / \hbar. \quad (2.20)$$

Если в какой-либо момент времени ядерные диполи *прецессируют* в фазе, то время, необходимое, чтобы фазы прецессии *разошлись*, равно  $(\Delta\nu)^{-1}$ . это время можно рассматривать как часть времени  $T_2$ .

Существует еще один аспект взаимодействия соседних ядер (магнитных диполей), который также следует учитывать при изучении причин уширения линий. Ядерные спины даже в твердых телах *прецессируют* вокруг направления внешнего магнитного поля  $\vec{H}_0$ .

Поэтому создаваемые ими локальные поля можно *разложить* на статическую компоненту  $\vec{H}_{ст}$  (направленную вдоль  $\vec{H}_0$ ) и осциллирующую  $\vec{H}_{осц}$ . Эта компонента создает магнитное поле, которое может индуцировать переходы соседнего ядра, если это ядро прецессирует с той же частотой. В результате ядро  $j$ , создающее магнитное поле, осциллирующее с ларморовой частотой, может вызвать переход у ядра  $i$ . Энергия для такого процесса берется от ядра  $j$ , и происходит одновременная переориентация (переброс) обоих ядер, т.е. обмен энергией при сохранении общей энергии ядер (рис.5.).

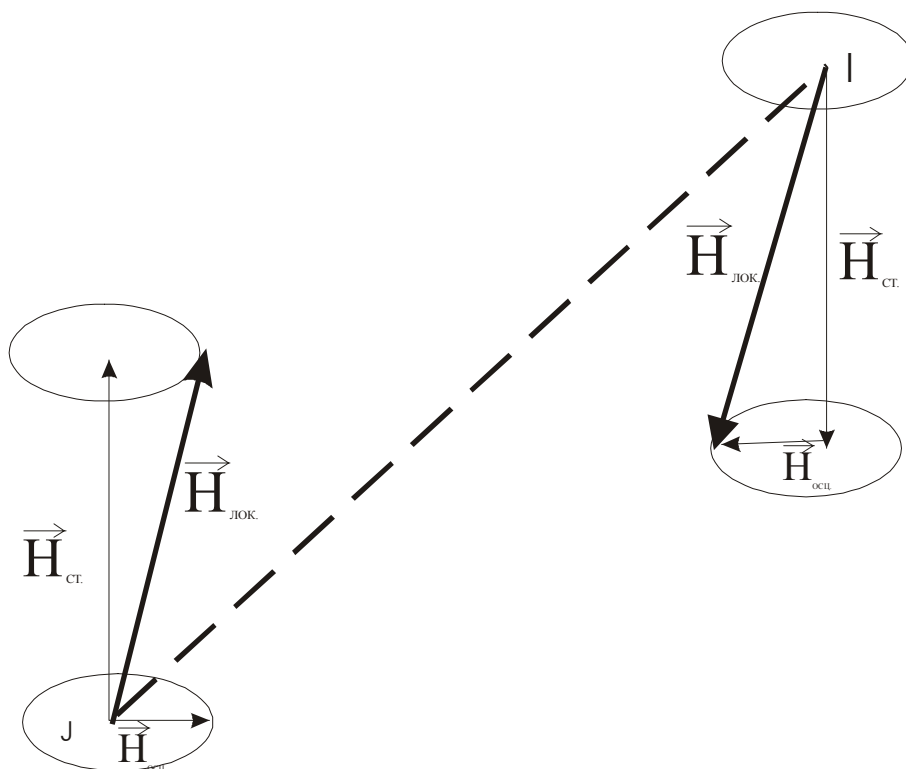


Рис.5. Локальные поля, создаваемые ядерным магнитным диполем.

Однако *время жизни* каждого из них на данном энергетическом уровне *уменьшается*. Поскольку относительные фазы ядер изменяются за время  $(\Delta\nu)^{-1}$ , то для спинового обмена требуется интервал времени такого же порядка. Этот процесс вызывает дальнейшее *уменьшение* времени  $T_2$ , т.е. *уширение* резонансной линии (наблюдаемое при фиксированной частоте) на величину порядка  $\vec{H}_{лок}$ . Оба эти фактора учитываются в величине  $T_2$ , которая определяется как время жизни спинов в определенном состоянии и которая представляет собой величину, обратную ширине спектральной линии:

$$T_2 = 1/(\pi\Delta\nu). \quad (2.21)$$

Дипольное уширение и спин-спиновый обмен – это не только *лишь два подхода* к интерпретации одного и того же явления. В образце, содержащем ядра А и В, не может быть взаимного спин-спинового обмена между данными ядрами, т.к. частоты прецессии сильно различаются. Однако дипольное взаимодействие между ядрами А и В будет наблюдаться, а следовательно, и уширение сигнала.

Следует отметить, что кроме спин-решеточной и спин-спиновой релаксации имеются *иные причины* уширения линий ЯМР. К этому приводит *неоднородность* постоянного магнитного поля  $\vec{H}$ , т.к. в действительности получается наложение линий поглощения от молекул, находящихся в различных частях образца. На форму линии, а значит и на ее

ширину, могут влиять *насыщение*, нестационарные (переходные) процессы, а также технические характеристики аппаратуры.

## 2.5. Природа магнитной релаксации.

Для того чтобы механизм релаксации действовал эффективно, необходимо *выполнение* двух условий. Должно существовать некоторое взаимодействие, которое:

- оказывает непосредственное влияние на спины;
- зависит от времени.

Любое *статическое* взаимодействие просто влияет на положение и интенсивности спектральных линий, не уширяя их. Существует широкий ряд механизмов релаксации, порождаемых известными типами ядерных взаимодействий в сочетании с каждым из возможных типов движений (степеней свободы). Большинство из механизмов обусловлено следующими причинами:

- диполь-дипольным взаимодействием магнитных ядер между собой;
- флуктуацией локальных полей, обусловленных сильно анизотропным химическим сдвигом в молекуле, совершающей хаотическое движение;
- взаимодействием квадрупольных моментов ядер, имеющих спин больше  $1/2$ , с градиентами электрических полей, изменяющихся во время молекулярного движения;
- мощными магнитными полями, создаваемыми спинами неспаренных электронов парамагнитных примесей в исследуемых образцах.

Релаксационные процессы – *обширная* и довольно *сложная* область магнитного резонанса. Теоретическое объяснение каждого из механизмов требует *отдельного* рассмотрения. Рассмотрим влияние *квадрупольного* взаимодействия, т.к. данный вид релаксации очень часто оказывает существенное влияние на спектры ЯМР многих веществ.

Ядра со спином, превышающим  $1/2$ , обычно имеют распределение ядерного заряда, не имеющее *сферической симметрии*. В результате такие ядра имеют *квадрупольный момент*  $Q$ . Положительный или отрицательный знак  $Q$  означает, что заряд распределен относительно оси, совпадающей с направлением спина, в форме *вытянутого* или *сплюснутого* эллипсоида вращения. Ядра не обладают электрическим дипольным моментом, и поэтому энергия ядра не зависит от его ориентации в однородном электрическом поле. Однако, при наличии градиента электрического поля квадрупольные моменты *прецессируют*, что вызывает *сдвиг* магнитных уровней ядер. Энергия квадрупольного взаимодействия может иметь значения от пренебрежимо малых до значительно превышающих ядерные дипольные магнитные взаимодействия.

Градиент электрического поля может создаваться как самой молекулой (вдоль связи), так и ее окружением в кристалле. Градиенты межмолекулярного электрического поля в жидкостях и газах под действием броуновского движения *приближается* к нулю. Однако это не относится к внутримолекулярным градиентам в ковалентных связях. Усредненное по времени такое взаимодействие *превышает* магнитные взаимодействия. Т.о., флуктуации градиентов электрического поля создают эффективный механизм магнитной релаксации. За счет этого время спин-решеточной релаксации может уменьшаться до  $10^{-4}$  с. Экспериментальное проявление квадрупольного взаимодействия сводится к тому, что оно уширяет резонансные сигналы, а спин-спиновое взаимодействие не проявляется в спектрах ЯМР.

Если ядро, обладающее квадрупольным моментом, находится в достаточно симметричном окружении, то градиент электрического поля в месте нахождения ядра должен быть равен нулю, и, т.о., эффекты квадрупольного взаимодействия исключаются. Это дает возможность наблюдать спектры магнитного резонанса ядер, имеющих

значительные квадрупольные моменты, в кристаллах кубической симметрии и в ионных растворах.

Сольватация может *искажать* сферическую симметрию ионов и вести к уширению линий вследствие появления квадрупольного вклада в  $T_1$ .

### 3. Типы методов ЯМР.

#### 3.1. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.

Сущность явления ЯМР можно проиллюстрировать следующим образом. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное поле  $\vec{H}_0$ , направленное по оси  $z$ , то его энергия (по отношению к энергии при отсутствии поля) равна  $-\mu_z H_0$ , где  $\mu_z$  - проекция ядерного магнитного момента на направление поля.

Как уже отмечалось, ядро может находиться в  $2I + 1$  состояниях. При отсутствии внешнего поля  $\vec{H}_0$  все эти состояния имеют одинаковую энергию. Если обозначить наибольшее измеримое значение компоненты магнитного момента через  $\mu$ , то все измеримые значения компоненты магнитного момента (в данном случае  $\mu_z$ ) выражаются в виде  $m\mu$ , где  $m$  - квантовое число, которое может принимать, как известно, значения  $m = I, I-1, I-2, \dots, -(I+1), -I$ .

Так как расстояние между уровнями энергии, соответствующими каждому из  $2I + 1$  состояний, равно  $mH_0 / I$ , то ядро со спином  $I$  имеет дискретные уровни энергии:  $-\mu H_0, -(I-1)/I \mu H_0, \dots, (I-1)/I \mu H_0, \mu H_0$ .

Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать ядерным зеемановским расщеплением, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Зеемановское расщепление проиллюстрировано на рис. 6 для системы с  $I = 1$  (с тремя уровнями энергии).

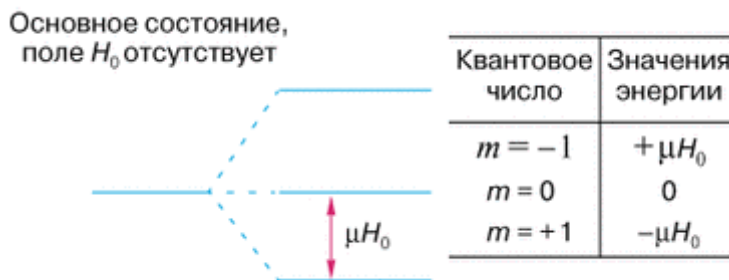


Рис.6. Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле.

Явление ЯМР состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном магнетизмом ядер. Отсюда вытекает очевидное название явления: *ядерный* - речь идет о системе ядер, *магнитный* - имеются в виду только их магнитные свойства, *резонанс* - само явление носит резонансный характер. Действительно, из правил частот Бора следует, что частота  $\nu$  электромагнитного поля, вызывающего переходы между соседними уровнями, определяется формулой:

$$h\nu = \mu H_0 / I, \quad \text{или} \quad \nu = \mu H_0 / hI.$$

Так как векторы момента количества движения (углового момента) и магнитного момента параллельны, то часто удобно характеризовать магнитные свойства ядер величиной  $\gamma$ , определяемой соотношением

$$\mu = \gamma(I\hbar),$$

где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение, имеющее размерность радиан\*эрстед<sup>-1</sup>\*секунда<sup>-1</sup> (рад\*Э<sup>-1</sup>\*с<sup>-1</sup>). С учетом этого найдем

$$\nu = \gamma \hbar H_0 / 2\pi. \quad (3.2)$$

Таким образом, частота пропорциональна приложенному полю. Если в качестве типичного примера взять значение  $\gamma$  для протона, равное  $2,6753 \cdot 10^4$  рад/(Э\*с), и  $H_0 = 10000$  Э, то резонансная частота  $\nu = 42.577$  (МГц)

Такая частота может быть генерирована обычными радиотехническими методами.

Спектроскопия ЯМР характеризуется рядом особенностей, выделяющих ее среди других аналитических методов. Около половины ( $\approx 150$ ) ядер известных изотопов имеют магнитные моменты, однако только меньшая часть их систематически используется.

До появления спектрометров, работающих в импульсном режиме, большинство исследований выполнялось с использованием явления ЯМР на ядрах водорода (протонах)  $^1\text{H}$  (протонный магнитный резонанс - ПМР) и фтора  $^{19}\text{F}$ . Эти ядра обладают идеальными для спектроскопии ЯМР свойствами:

- высокое естественное содержание "магнитного" изотопа ( $^1\text{H}$  99,98%,  $^{19}\text{F}$  100%); для сравнения можно упомянуть, что естественное содержание "магнитного" изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  составляет 1,1%;
- большой магнитный момент;
- спин  $I = 1/2$ .

Это обуславливает прежде всего высокую чувствительность метода при детектировании сигналов от указанных выше ядер. Кроме того, существует теоретически строго обоснованное правило, согласно которому только ядра со спином, равным или большим единицы, обладают электрическим квадрупольным моментом. Следовательно, эксперименты по ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  не осложняются взаимодействием ядерного квадрупольного момента ядра с электрическим окружением.

Внедрение импульсных спектрометров ЯМР в повседневную практику существенно расширило экспериментальные возможности этого вида спектроскопии. В частности, запись спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов - важнейшего для химии изотопа - теперь является фактически привычной процедурой. Обычным явлением стало также детектирование сигналов от ядер, интенсивность сигналов ЯМР которых во много раз меньше интенсивности для сигналов от  $^1\text{H}$ , в том числе и в твердой фазе.

Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий (сигналов), соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в каждой группировке, что дает возможность проводить количественный анализ по спектрам ЯМР без предварительной калибровки.

Еще одна особенность ЯМР - влияние обменных процессов, в которых участвуют резонирующие ядра, на положение и ширину резонансных сигналов. Таким образом, по спектрам ЯМР можно изучать природу таких процессов. Линии ЯМР в спектрах жидкостей обычно имеют ширину 0,1 - 1 Гц (ЯМР высокого разрешения), в то время как те же самые ядра, исследуемые в твердой фазе, будут обуславливать появление линий шириной порядка  $1 \cdot 10^4$  Гц (отсюда понятие ЯМР широких линий).

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения имеются два главных источника информации о строении и динамике молекул:

- химический сдвиг;
- константы спин-спинового взаимодействия.



### Химический сдвиг

В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы ЯМР которых детектируются, являются составной частью атомов или молекул. При помещении исследуемых веществ в магнитное поле ( $\vec{H}_0$ ) возникает диамагнитный момент атомов (молекул), обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные токи и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с законом Ленца полю  $\vec{H}_0$  и противоположно направленное. Данное вторичное поле действует на ядро. Таким образом, локальное поле в том месте, где находится резонирующее ядро,

$$\vec{H}_{\text{лок}} = \vec{H}_0 \quad (3.3)$$

где  $\sigma$  - безразмерная постоянная, называемая постоянной экранирования и не зависящая от  $\vec{H}_0$ , но сильно зависящая от химического (электронного) окружения; она характеризует уменьшение  $\vec{H}_{\text{лок}}$  по сравнению с  $\vec{H}_0$ . Величина  $\sigma$  меняется от значения порядка  $10^{-5}$  для протона до значений порядка  $10^{-2}$  для тяжелых ядер. С учетом выражения для  $\vec{H}_{\text{лок}}$  имеем:

$$\nu = \gamma H_0 (1 - \sigma) / 2\pi \quad (3.4)$$

**Эффект экранирования** заключается в уменьшении расстояния между уровнями ядерной магнитной энергии или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней (рис.7). При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах (см. выражение (3.4)). Если проводить эксперимент, изменяя поле  $\vec{H}_0$  до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано.

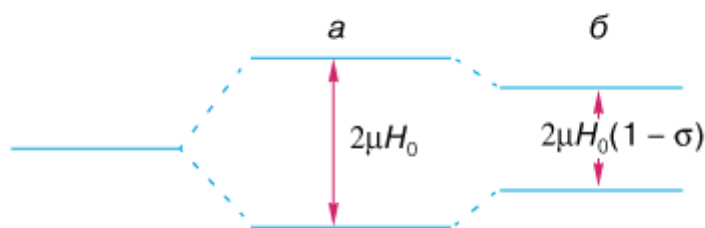


Рис.7. Влияние электронного экранирования на зеемановские уровни ядра: а - неэкранированного, б - экранированного.

В подавляющем большинстве спектрометров ЯМР запись спектров осуществляется при изменении поля слева направо, поэтому сигналы (пики) наиболее экранированных ядер должны находиться в правой части спектра.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения, обусловленное различием в константах экранирования, называется химическим сдвигом.

Впервые сообщения об открытии химического сдвига появились в нескольких публикациях 1950 - 1951 годов. Среди них необходимо выделить работу Арнольда, получившего первый спектр с отдельными линиями, соответствующими химически различным положениям одинаковых ядер  $^1\text{H}$  в одной молекуле. Речь идет об этиловом спирте  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  которого при низком разрешении показан на рис. 8.

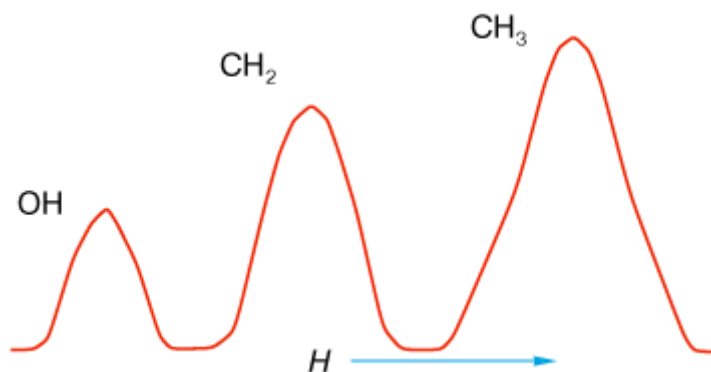


Рис.8. Спектр протонного резонанса жидкого этилового спирта, снятый при низком разрешении.

В этой молекуле три типа протонов: три протона метильной группы  $\text{СН}_3$ -, два протона метиленовой группы  $-\text{СН}_2-$  и один протон гидроксильной группы  $-\text{ОН}$ . Видно, что три отдельных сигнала соответствуют трем типам протонов. Так как интенсивность сигналов находится в соотношении 3 : 2 : 1, то расшифровка спектра (отнесение сигналов) не представляет труда.

Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, то есть относительно ядра, лишённого всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер приводятся в виде безразмерного параметра  $\delta$ , определяемого следующим образом:

$$\delta = (\text{H} - \text{H}_{\text{эт}}) / \text{H}_{\text{эт}} * 10^6, \quad (3.6)$$

где  $(\text{H} - \text{H}_{\text{эт}})$  - есть разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона,  $\text{H}_{\text{эт}}$  - абсолютное положение сигнала эталона при приложенном поле ( $\text{H}_0$ )

В реальных условиях эксперимента более точно можно измерить частоту, а не поле, поэтому обычно находят из выражения:

$$\delta = (\nu - \nu_{\text{эт}}) / \nu_0 * 10^6, \quad (3.7)$$

где  $(\nu - \nu_{\text{эт}})$  - есть разность химических сдвигов для образца и эталона, выраженная в единицах частоты (Гц); в этих единицах обычно производится калибровка спектров ЯМР.

Следует пользоваться не  $\nu_0$  - рабочей частотой спектрометра (она обычно фиксирована), а частотой  $\nu_{\text{эт}}$ , то есть абсолютной частотой, на которой наблюдается резонансный сигнал эталона. Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как  $\nu_0$  и  $\nu_{\text{эт}}$  почти равны (отличие составляет  $10^{-5}$ , то есть на величину  $\sigma$  для протона). Поскольку разные спектрометры ЯМР работают на разных частотах  $\nu_0$  (и, следовательно, при различных полях  $\text{H}_0$ ), очевидна необходимость выражения  $\delta$  в безразмерных единицах.

За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты.

#### Спин-спиновое взаимодействие

В 1951 - 1953 годах при записи спектров ЯМР ряда жидкостей обнаружилось, что в спектрах некоторых веществ больше линий, чем это следует из простой оценки числа неэквивалентных ядер. Один из первых примеров - это резонанс на фторе в молекуле  $\text{POCl}_2\text{F}$ . Спектр  $^{19}\text{F}$  состоит из двух линий равной интенсивности, хотя в молекуле есть только один атом фтора (рис. 9). Молекулы других соединений давали симметричные мультиплетные сигналы (триплеты, квартеты и т.д.).

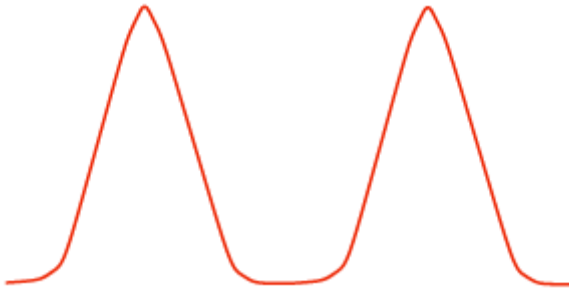


Рис.9. Дублет в спектре резонанса на ядрах фтора в молекуле  $\text{POCl}_2\text{F}$ .

Другим важным фактором, обнаруженным в таких спектрах, было то, что расстояние между линиями, измеренное в частотной шкале, не зависит от приложенного поля  $H_0$ , вместо того чтобы быть ему пропорциональным, как должно быть в случае, если бы мультиплетность возникала из-за различия в константах экранирования.

Это взаимодействие обусловлено механизмом *косвенной связи* через электронное окружение. Ядерный спин стремится ориентировать спины электронов, окружающих данное ядро. Те, в свою очередь, ориентируют спины других электронов и через них - спины других ядер. Энергия *спин-спинового взаимодействия* обычно выражается в герцах (то есть постоянную Планка принимают за единицу энергии, исходя из того, что  $E=h\nu$ ). Ясно, что нет необходимости (в отличие от химического сдвига) выражать ее в относительных единицах, так как обсуждаемое взаимодействие, как отмечалось выше, не зависит от напряженности внешнего поля. Величину взаимодействия можно определить измеряя расстояние между компонентами соответствующего мультиплета.

Простейшим примером расщепления из-за *спин-спиновой* связи, с которым можно встретиться, является резонансный спектр молекулы, содержащей два сорта магнитных ядер А и Х. Ядра А и Х могут представлять собой как различные ядра, так и ядра одного изотопа (например,  $^1\text{H}$ ) в том случае, когда химические сдвиги между их резонансными сигналами велики.

На рис. 10 показано, как выглядит спектр ЯМР, если оба ядра, то есть А и Х, имеют спин, равный  $1/2$ . Расстояние между компонентами в каждом дублете называют *константой спин-спинового взаимодействия* и обычно обозначают как  $J$  (Гц); в данном случае это константа  $J_{\text{AX}}$ .

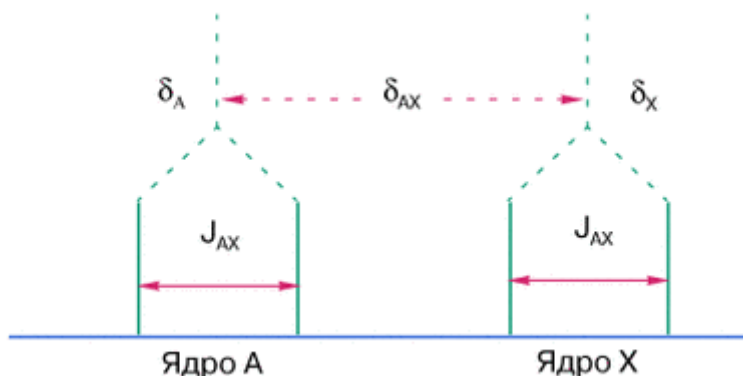


Рис.10. Вид спектра ЯМР системы, состоящей из магнитных ядер А и Х со спином  $I = 1/2$  при выполнении условия  $\delta_{\text{AX}} \gg J_{\text{AX}}$ .

Возникновение дублетов обусловлено тем, что каждое ядро расщепляет резонансные линии соседнего ядра на  $2I + 1$  компонент. Разности энергий между различными спиновыми состояниями так малы, что при тепловом равновесии вероятности этих

состояний в соответствии с больцмановским распределением оказываются почти равными. Следовательно, интенсивности всех линий мультиплета, получающегося от взаимодействия с одним ядром, будут равны. В случае, когда имеется  $n$  эквивалентных ядер (то есть одинаково экранированных, поэтому их сигналы имеют одинаковый химический сдвиг), резонансный сигнал соседнего ядра расщепляется на  $2nI + 1$  линий.

### 3.2. Методы спинового эха.

В экспериментах, когда высокочастотное поле  $\vec{H}_1$  *непрерывно* действует на образец, находящийся в однородном магнитном поле  $\vec{H}_0$ , достигается *стационарное состояние*, при котором взаимно скомпенсированы *две* противоположные тенденции. С одной стороны, под действием высокочастотного поля  $\vec{H}_1$  числа заполнения зеемановских уровней стремятся *выравняться*, что приводит к размагничиванию системы, а с другой стороны, тепловое движение *препятствует* этому и восстанавливает больцмановское распределение.

Совершенно иные неустановившиеся процессы наблюдаются в тех случаях, когда высокочастотное поле  $\vec{H}_1$  включается на короткое время. Практическое осуществление экспериментов подобного рода возможно, поскольку характерные временные параметры электронной аппаратуры малы по сравнению с временем затухания ларморовой прецессии  $T_2$ .

Впервые реакцию системы на импульсы высокочастотного поля наблюдал Хан в 1950г., открыв явление— *спиновое эхо*. Это открытие положило начало развитию *импульсных* методов ЯМР.

Действие поля  $\vec{H}_1$ , вращающегося с резонансной частотой, сводится к *отклонению* намагниченности  $\vec{M}$  от первоначального равновесного направления, параллельного полю  $\vec{H}_0$ . если поле включают лишь на *короткий* промежуток времени, а затем опять отключают, то угол *отклонения* вектора намагниченности  $\vec{M}$  зависит от *длительности импульса*. После включения поля  $\vec{H}_1$  вектор намагниченности  $\vec{M}$  будет прецессировать вокруг поля  $\vec{H}_0$  до тех пор, пока его компоненты, перпендикулярные полю  $\vec{H}_0$ , не *исчезнут* либо за счет релаксации, либо за счет других причин. Индукционный сигнал, который наблюдают после выключения высокочастотного поля  $\vec{H}_1$ , представляет собой затухание свободной прецессии, рассмотренное впервые Блохом.

Если напряженность поля  $\vec{H}_1$  *велика*, а продолжительность импульса  $t_\omega$  настолько мала, что в течение действия импульса релаксационными процессами можно пренебречь, то действие поля  $\vec{H}_1$  сведется к *повороту* вектора намагниченности  $\vec{M}$  на угол  $\gamma \vec{H}_1 t_\omega$  ( $\gamma \vec{H}_1$ —угловая скорость, с которой поле  $\vec{H}_1$  отклоняет вектор  $\vec{M}$  от оси  $z$ ). Если величины  $\vec{H}_1$  и  $t_\omega$  выбраны таким образом, что

$$\gamma \vec{H}_1 t_\omega = 1/2\pi, \quad (3.8)$$

то вектор  $\vec{M}$  после поворота окажется в плоскости  $xy$ . Такие импульсы называют импульсами поворота на  $90^\circ$  (или  $90^\circ$ -ные импульсы). Те импульсы, для которых  $\gamma \vec{H}_1 t_\omega = \pi$ , называются импульсами поворота на  $180^\circ$  ( $180^\circ$ -ные импульсы).

Действие последних импульсов на вектор намагниченности  $\vec{M}$  приводит к изменению его первоначального направления на противоположное. Действие  $90^\circ$ -ных импульсов можно лучше понять, рассматривая их в системе координат, вращающейся с угловой скоростью, равной частоте поля  $\vec{H}_1$ . Если длительность импульса мала, так что окончательный результат мало зависит от величины отклонения частоты поля  $\vec{H}_1$  от резонансного значения, то в такой системе координат вектор намагниченности  $M$  сразу после окончания действия импульса будет направлен по оси  $v$ .

Если постоянное поле  $\vec{H}_0$  совершенно *однородно*, то поведение вектора намагниченности  $\vec{M}$  после окончания действия импульса определяется только процессами *релаксации*. Поэтому компонента вектора намагниченности  $\vec{M}$ , расположенная в плоскости, перпендикулярной полю  $\vec{H}_0$ , будет *вращаться* вокруг этого направления с ларморовой частотой, в то время как ее амплитуда будет стремиться к нулю по закону  $\exp(-t/T_2)$ .

В том случае, когда неоднородность магнитного поля  $H_0$  нельзя *пренебречь*, затухание происходит быстрее. Это явление можно представить наглядно при помощи ряда диаграмм, показывающих положение вектора намагниченности  $\vec{M}$  в различных частях образца в определенные моменты процесса затухания. Предположим, что образец разделен на несколько областей, а в пределах каждой области магнитное поле однородно, и намагниченность характеризуется своим вектором  $\vec{M}_i$ . Наличие неоднородности магнитного поля  $\vec{H}_0$  приведет к тому, что вместо прецессии результирующего вектора намагниченности  $\vec{M}$  с определенной ларморовой частотой  $\omega_0$  будет происходить прецессия *набора* векторов намагниченности с частотами, распределенными по некоторому закону.

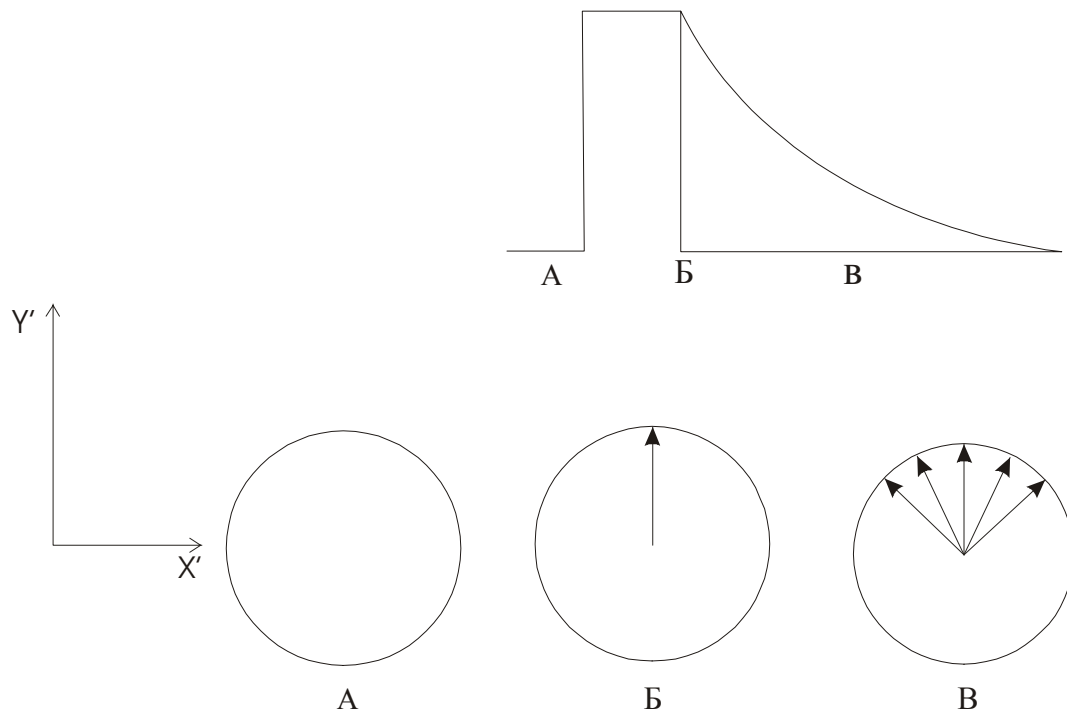


Рис.11. Поведение спиновых изохроматов во время затухания свободной прецессии:  
 а- в начале импульса; б- в конце импульса; в- во время затухания.

Рассмотрим движение этих векторов в системе координат, вращающейся с угловой скоростью, которая равна средней скорости ларморовой прецессии, соответствующей некоторому среднему значению поля  $H_0$ . векторы  $\vec{M}_i$  называют *спиновыми изохроматами*.

Действие  $90^0$ -ного импульса состоит в том, что после его окончания все векторы  $\vec{M}_i$  оказываются в плоскости  $xu$ , перпендикулярной направлению постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ . если выбрать оси  $x'$  и  $y'$  во вращающейся системе координат так, что

высокочастотное поле  $\vec{H}_1$  будет направлено по оси  $x'$ , то в конце импульса все спиновые изохроматы будут параллельны оси  $y$  (рис.11б).

Однако ввиду того, что они имеют *разные* скорости прецессии, т.к. находятся в областях образца с различными значениями поля  $\vec{H}_0$ , то некоторые из них будут вращаться *быстрее*, а некоторые – *медленнее* системы координат. Поэтому в системе координат, вращающейся с некоторой средней угловой скоростью, спиновые изохроматы будут *рассыпаться* в “веер”, как это показано на рис.11в. Т.к. приемная катушка индукционной системы реагирует только на векторную сумму этих моментов, то наблюдается затухание сигнала.

Хан нашел, что воздействие на систему второго импульса через промежуток времени  $\tau$  после первого приводит к появлению через равный промежуток времени  $2\tau$  эхо-сигнала. Эхо-сигнал наблюдается даже в том случае, когда за время  $2\tau$  произойдет полное затухание сигнала свободной прецессии.

На рис.12. представлен ряд диаграмм, показывающий, как система спиновых изохроматов реагирует на последовательное приложение к ней  $90^0$ - и  $180^0$ -ных импульсов. Последовательные этапы явления, представленные на этих диаграммах (рис.12.), таковы:

1. Первоначально система находится в тепловом равновесии, и все векторы намагниченности параллельны постоянному полю  $\vec{H}_0$ .
2. Под влиянием высокочастотного поля, направленного по оси  $x'$  вращающейся системы координат, векторы намагниченности за время первого импульса *отклоняются* от направления оси  $z$  к направлению оси  $y'$ .
3. После окончания  $90^0$ -го импульса все векторы намагниченности расположены в *экваториальной плоскости* в направлении оси  $y'$  (векторное произведение  $[\vec{M} \vec{H}_1]$  есть вектор, перпендикулярный в данном случае плоскости  $z'x'$ ). Если продолжительность импульса  $t_\omega$  достаточно мала, то никакой релаксации или рассыпания векторов намагниченности в "веер", связанного с неоднородностью поля  $\vec{H}_0$ , наблюдаться не будет.

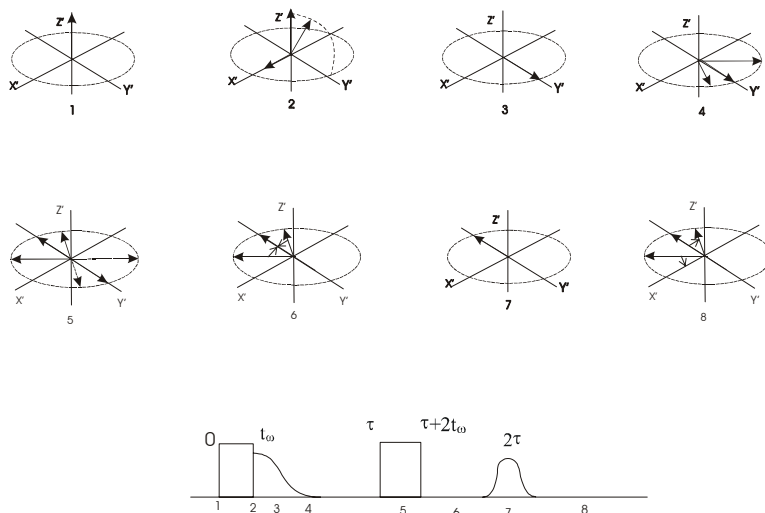


Рис.12. Образование сигнала спинового эха при воздействии  $90^0$ - и  $180^0$ -ных импульсов

4. Сразу же после включения высокочастотного поля  $H_1$  происходит затухание свободной прецессии, что приводит к рассыпанию спиновых изохроматов в "веер", расположенный в плоскости  $x'y'$ .

5. через промежуток времени  $\tau$  на систему действует  $180^\circ$ -ный импульс продолжительностью  $2t_0$ . В результате действия этого импульса вся система векторов  $\vec{M}_i$  поворачивается на  $180^\circ$  вокруг оси  $x'$ .
6. По окончании второго импульса каждый из векторов намагниченности во вращающейся системе координат продолжает двигаться в *прежнем* направлении. Однако теперь, после поворота на  $180^\circ$ , это движение приводит не к рассыпанию, а к *складыванию* "веера" векторов.
7. Через промежуток времени  $2\tau$  после начала первого импульса все векторы намагниченности, находящиеся в плоскости  $x'y'$ , будут иметь одно и то же направление и создадут сильный *резльтирующий* магнитный момент в отрицательном направлении оси  $y'$ . Это приводит к *наведению* в приемной катушке сигнала, называемого *эхо-сигналом*.
8. После появления эхо-сигнала векторы намагниченности опять *рассыпаются* в "веер", и наблюдается обычное затухание свободной прецессии. Затухание сигнала эхо (начиная с момента времени  $2\tau$ ) совпадает по форме с затуханием сигнала свободной индукции после первого  $90^\circ$ -го импульса. Сразу за  $180^\circ$ -ым импульсом никакого сигнала свободной индукции не возникает.

Форма эхо-сигнала, как и форма сигнала затухания свободной прецессии, *зависит* от временного закона, которому подчиняется рассыпание в "веер" вектора намагниченности. Если магнитное поле неоднородно, то когерентность теряется быстро и эхо-сигнал будет узким ;ширина его порядка  $(\gamma\Delta H_0)^{-1}$ . Т.о., механизм спинового эха *исключает* обычное нежелательное влияние неоднородности стационарного магнитного поля.

Если молекулы остаются продолжительное время в одних и тех же частях образца, то амплитуда эхо-сигнала определяется только процессами релаксации и, следовательно, пропорциональна  $\exp(-2\tau/T_2)$ . Однако в жидкостях и газах процессами *диффузии* можно пренебрегать не всегда. Поэтому, вследствие *передвижения* молекул в неоднородном магнитном поле, скорость рассыпания в "веер" некоторых векторов намагниченности изменяется.

В результате происходит некоторая дополнительная *потеря когерентности*. В этом случае амплитуда эхо-сигнала оказывается зависящей от  $\tau$  следующим образом:

$$\exp[-2\tau/T_2 - k(2\tau)^3/3]. \quad (3.9)$$

Для эхо-сигналов, полученных для последовательности  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -ных импульсов

$$k=1/4\gamma^2GD, \quad (3.10)$$

где  $D$  – константа диффузии;

$G$  – среднее значение градиента магнитного поля  $(dH_0/dt)_{cp}$ .

Если выполняется условие

$$12/\gamma^2G^2D \ll T_2^3, \quad (3.11)$$

то главную роль в затухании сигналов спинового эха будут играть *процессы диффузии*, а не релаксационные процессы. Аналогичные явления наблюдаются и для любых других импульсов, а не только для последовательности  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -ных импульсов. Если применяется последовательность  $90^\circ$ -ных импульсов, то после второго импульса появляется сигнал затухания свободной прецессии, который отсутствует при применении последовательности  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -ных импульсов. Это происходит потому, что по прошествии времени  $\tau$ , вследствие действия механизма спин-решеточной релаксации, магнитный момент, направленный по оси  $z$ , частично восстанавливается. Этот процесс можно охарактеризовать функцией:

$$f=1 - \exp(-\tau/T_1). \quad (3.12)$$

Вследствие этого воздействие второго  $90^\circ$ -го импульса приводит к сигналу затухания свободной прецессии, амплитуда которого меньше амплитуды первого сигнала в  $f$  раз. В том случае, когда вторым импульсом является  $180^\circ$ -ный импульс, этот восстанавливающий магнитный момент будет направлен в отрицательном направлении оси  $z$  и, следовательно, проекция его на плоскость  $xy$  равна нулю.

Эксперименты по спиновому эху можно проводить с большим числом импульсов. Существуют общие методы расчетов. Пригодные для любой последовательности импульсов.

Если в образце присутствуют ядра с различными резонансными частотами и между ними осуществляется спин-спиновое взаимодействие, то возникают осложнения картины спинового эха. В этом случае зависимость затухания амплитуды сигнала спинового эха от интервала между импульсами  $\tau$  не подчиняется закону (3.9), а содержит также и некоторые осциллирующие во времени члены. Теперь остановимся на том, как можно управлять фазой переменного напряжения второго импульса так, чтобы во вращающейся системе координат поле  $\vec{H}_1$  было вновь направлено вдоль оси  $+x'$ , как и при первом импульсе. Дело в том, что в, так называемой, когерентной аппаратуре высокостабильный по частоте генератор выдает стационарное переменное напряжение, которое поступает в усилитель мощности через ключевую схему.

Ключевая схема пропускает радиочастотный сигнал (поле  $\vec{H}_1$ ), и он усиливается лишь в течение промежутка времени, когда эти схемы открываются стробирующим импульсом. Т.о., мощные радиочастотные импульсы на выходе усилителя во времени совпадают со стробирующими импульсами. Выходное напряжение усилителя прикладывается к катушке с образцом, в которой создается радиочастотное поле  $\vec{H}_1$ . Если частота генератора  $\omega$  точно настроена в резонанс, т.е.  $\omega = \omega_0$ , то фаза этого поля всегда одна и та же в системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_0$ .

#### 4. Спектрометры ЯМР.

Спектрометр ЯМР должен содержать следующие основные элементы: 1) магнит, создающий поляризуемое ядерную спин – систему магнитное поле  $\vec{H}_0$ ; 2) передатчик, создающий зондирующее поле  $\vec{H}_1$ ; 3) датчик, в котором под воздействием  $\vec{H}_0$  и  $\vec{H}_1$  в образце возникает сигнал ЯМР; 4) приемник, усиливающий этот сигнал; 5) систему регистрации (самописец, магнитная запись, осциллоскоп и т.д.); 6) устройства обработки информации (интегратор, многоканальный накопитель спектров); 7) систему стабилизации резонансных условий; 8) систему термостатирования образца; 9) передатчик, создающий поле  $\vec{H}_2$  для двойных резонансов; 10) систему программирования регистрации ЯМР: для спин - спектрометра – развертку поля  $\vec{H}_0$  или частоты  $\nu_0$  в заданном интервале с необходимой скоростью, требуемой числом реализаций спектра; для импульсных спектрометров – выбор числа, амплитуды и длительностей зондирующих импульсов, времени отслеживания каждой точки и числа точек интерферограммы, времени повторения интерферограммы, числа циклов накопления интерферограммы; 11) системы коррекции магнитного поля. Это схематическое перечисление показывает, что современный ЯМР–спектрометр – сложная измерительная система.

По назначению ЯМР - спектрометры делят на приборы высокого и низкого разрешения. Граница здесь условная, и все чаще характеристики ЯМР - спектрометров высокого и низкого разрешения объединяют в одном универсальном приборе. Типичный прибор низкого разрешения должен иметь магнит, обеспечивающий относительное разрешение порядка  $10^{-6} \text{ ч}^{-1}$ , возможность регистрации ЯМР многих магнитных ядер в широком интервале температур, сопряжение с системой обработки данных, гониометр для кристаллофизических измерений.

Для обеспечения высокой чувствительности применяется модуляционный метод наблюдения сигнала: поле  $\vec{H}_0$  (частота  $\nu_0$ ) модулируется по синусоидальному закону; частота  $\nu_m$  и амплитуда  $A_m$  выбираются из соображений оптимизации чувствительности и вносимых такой модуляцией искажений сигнала. Поскольку в кристаллах время спин-решеточной релаксации  $T_1$  может достигать нескольких часов, спектрометр низкого разрешения должен обеспечивать регистрацию ЯМР при исключительно малых уровнях



радиочастотного поля  $\vec{H}_1$ , чтобы избежать насыщения сигнала. Чувствительность модуляционного метода зависит от отношения  $A_m/\delta$ , причем это отношение для слабых сигналов приходится выбирать сравнимым с единицей. Но тогда возникает сильное модуляционное уширение, которое необходимо учитывать при обработке сигналов. Трудности еще более возрастают, если линия ЯМР имеет широкую и узкую компоненты – при однократной записи невозможно правильно передать отношение интенсивностей этих компонент.

В последнее время приобретают все большую популярность импульсные методы регистрации широких линий ЯМР в твердых телах, однако здесь возникают свои трудности. Чтобы одинаковым образом возбудить все переходы в спиновой системе, необходимо применять очень короткие импульсы длительностью  $t_n \leq 1$  мкс; это требует мощных источников радиочастотных колебаний. Кроме того, временный отклик спиновой системы для широких линий ( $T_2 \sim 10$  мкс) затухает очень быстро; чтобы за несколько микросекунд произвести достаточное число отсчетов, необходим аналого-цифровой преобразователь с быстродействием порядка 0,1 мкс канал.

Большие трудности возникают из-за звона контура в датчике и перегрузки приемника после мощного импульса. Преимуществом импульсной техники является то, что в одном эксперименте могут быть определены все параметры ядерного магнетизма в образце – моменты, форма линии и времена релаксации. По теореме Фурье, большие частоты соответствуют малым временам. Поэтому создаются импульсные методы для анализа явлений, происходящих через ничтожно малое время после окончания импульса. Они повышают точность определения высших моментов линии ЯМР вплоть до  $n=14$ .

Для реализации импульсного сужения (высокого разрешения в твердом теле) число импульсных каналов передатчика должно быть не меньше четырех. Мощные импульсы формируются в режиме усиления колебаний, создаваемых точным задающим генератором. Длительность его работы должна быть достаточно велика для реализации требуемой точности настройки частоты и фазы радиочастотного заполнения импульсов. Кроме того, когерентность спектрометра обеспечивает возможность синхронного детектирования по высокой частоте для повышения чувствительности.

Наряду с синхронным детектированием очень широко применяется накопление сигналов с помощью многоканальных накопителей. Стабильность ЯМР - спектрометров обеспечивает долговременное однозначное соответствие каждого спектрального интервала  $\Delta\nu$  номеру канала памяти накопителя.

Спектрометры высокого разрешения по способу нахождения условий резонанса разделяются на *стационарные* и *импульсные* спектрометры. В стационарных спектрометрах резонанс находится изменением (*разверткой*) одного из параметров ( $\nu$  или  $\vec{H}_0$ ) при фиксировании другого. В импульсных спектрометрах при постоянном внешнем поле  $\vec{H}_0$  образец облучают *коротким* высокочастотным импульсом длительностью  $\tau$  с частотой  $\nu$ , т.е. спектром частот, основная мощность которого находится в полосе  $\nu \pm 1/\tau$ . В этой полосе возбуждаются все соответствующие переходы ЯМР, дающие отклик- сигнал спада свободной индукции. Фурье- преобразование этого сигнала дает обычный спектр ЯМР.

Спектрометры, работающие в стационарном режиме, состоят из следующих основных узлов:

- магнит, создающий весьма однородное поле;
- датчик сигналов, содержащий исследуемый образец и приемную катушку;
- блок развертки, позволяющий изменять в небольших пределах основное магнитное поле по определенному закону;
- радиочастотный генератор, работающий в метровом диапазоне;
- радиочастотный приемник и усилитель;
- осциллограф и самопишущий потенциометр для наблюдения и регистрации спектров.

Достаточно быстрое вращение образца позволяет эффективно избавиться от влияния градиентов магнитного поля  $\vec{H}_0$ . Данное обстоятельство в связи с непрерывным ростом используемых значений  $\vec{H}_0$  ведет к тому, что достигаемое относительное разрешение, измеряемое как отношение  $\Delta H / \vec{H}_0$ , где  $\Delta H$  – наблюдаемая неоднородность магнитного поля, находится в интервале  $10^{-9} - 10^{-10}$ . Линии, измеряющиеся десятками и сотыми долями герца, ширина которых определяется длительностью времени релаксации в жидкости (10 – 20 с), приводят к существенной трудности. Следовательно, на однократную реализацию спектра может потребоваться несколько часов. Это предъявляет очень высокие требования к системе стабилизации резонансных условий, которая обычно осуществляется с помощью ЯМР (по дополнительному образцу – внешняя стабилизация либо по одной из линий исследуемого образца – внутренняя стабилизация). Наиболее удачные результаты получаются при сочетании внутренней и внешней стабилизации.

#### **Линейный ускоритель электронов (ЭЛУ-4)**

Использование ускорителей электронов при испытаниях радиационной стойкости полимеров обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с источниками  $\gamma$ -излучения [87], а именно очень высокие мощности поглощенных доз (до  $10^8$  рад/с), низкую стоимость облучения, более широкие возможности для проведения испытаний повышенной сложности (УФ-излучение, вакуум, повышенные и криотемпературы, измерения в процессе облучения и др.), возможность проведения испытаний в импульсном режиме, моделирование ядерных взрывов и других импульсных радиационных воздействий), а также моделирование потоков электронов применительно к космическим условиям, в том числе по глубине проникновения.

Основная особенность ускоренных электронов – относительно низкая проникающая способность. Увеличение энергии повышает длину пробега частиц, но одновременно возникает возможность активации материала в результате фотоядерных реакций. Поэтому использование ускорителей электронов ограничено облучением относительно тонких образцов и изделий. Проникающая способность ускоренных электронов приблизительно обратно пропорциональна плотности вещества и прямо пропорциональна энергии.

В радиационных исследованиях и материаловедении применяют электронные ускорители с энергией электронов не более нескольких десятков мегаэлектронвольт, поскольку они не дают остаточной радиоактивности материалов.

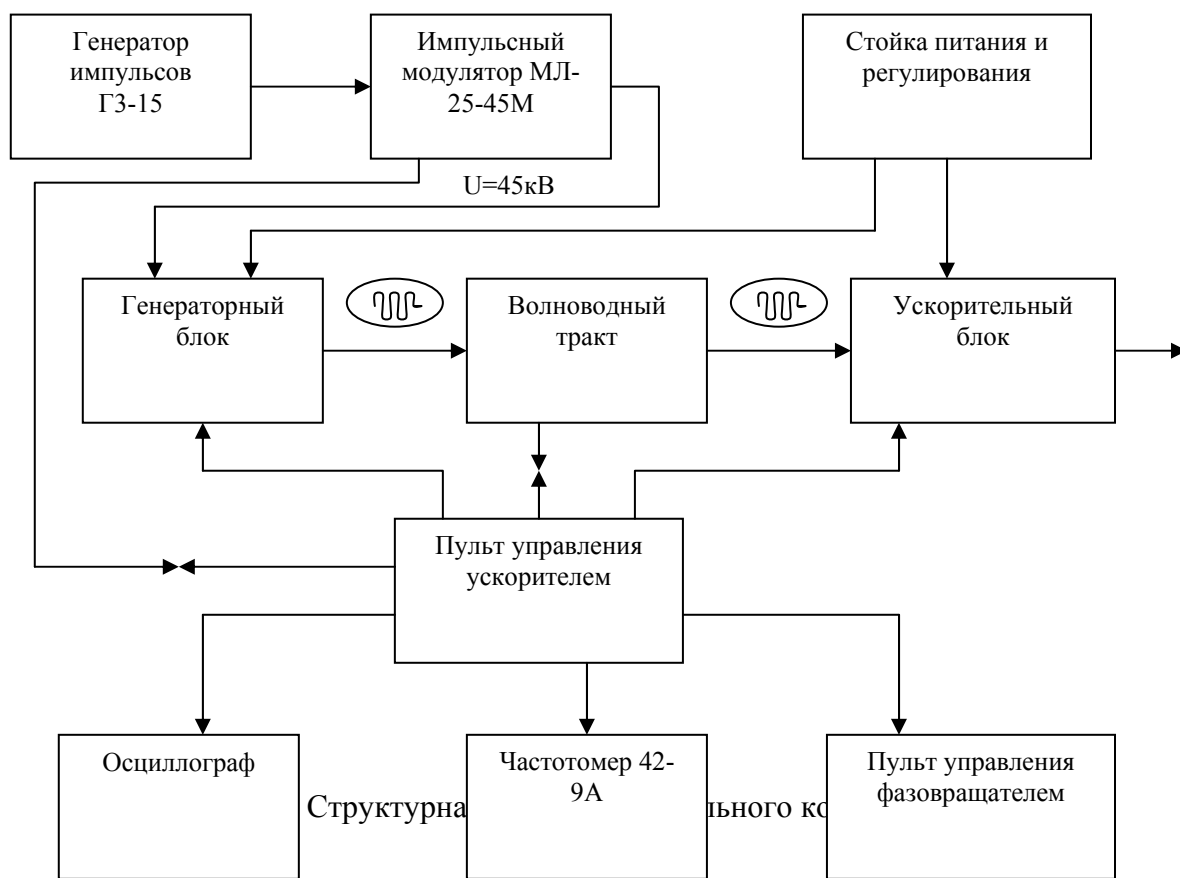
В линейном ускорителе, использующем бегущую электромагнитную волну (радиочастотного поля 2000 МГц), электроны, предварительно ускоренные до энергий 30 – 40 КэВ, вводятся в ускоряющий цилиндрический диафрагмированный волновод, в котором возбуждается электромагнитная волна типа  $E_0$  (с продольным вектором напряженности). Конструкция волновода, тип и длина волны электромагнитных колебаний подобраны для такого закона изменения фазовой скорости СВЧ волны, при котором она равна скорости электронов в процессе всего времени ускорения в волноводе. В гладком цилиндрическом волноводе фазовая скорость электромагнитной волны больше скорости света и ускорение в нем невозможно.

Принцип резонансного ускорения заряженных частиц состоит в том, что частица многократно проходит через область переменного электрического поля, каждый раз попадая в него в одной и той же фазе напряжения, при которой происходит определенный прирост энергии частиц (детальное выяснение механизма автофазировки в процессе ускорения электронов, приложение А).

Структурная схема ускорительного комплекса приведена на рисунке 11. Установка ЭЛУ-4 состоит из пяти блоков задающего генератора ГЗ-15, модуляторного блока с выпрямителем, пульта управления ускорителем, волноводного тракта, ускорительного блока, стойки питания и регулирования.

Сигнал от задающего генератора ГЗ-15 подается на модулятор, который служит для параллельной подачи на магнетрон и инжектор прямоугольных импульсов напряжения. В установке ЭЛУ-4 используется модулятор, дающий импульсы отрицательной полярности регулируемого напряжения 45-52кВ, длительностью 4,5 мкс с частотой посылок 200-250 Гц.

Генератор вырабатывает электромагнитные СВЧ колебания, которые по волноводному тракту поступают в ускоряющий волновод ускорительного блока. Одновременно подается импульс на инжектор ускорительного комплекса (электрический инжектор включен параллельно генератору). Электронный поток инжектора вводится в ускоряющий волновод, где в результате взаимодействия с электромагнитной волной электроны группируются в сгустки и ускоряются до заданной энергии. Ускоренные электронные сгустки, поступают в отклоняющую систему развертки и выводятся из ускорительного блока через металлическую фольгу (схему ускорителя, приложение Б).



При облучении материалов электронами основным параметром является угловое распределение электронов и их энергия. Изменение энергии влияет на поглощенную дозу в облучаемом объекте, т.е. изменяется количество актов радиационных деструкций и сшиваний. Электроны после выхода из выходного окна имеют сложное угловое распределение. Существует несколько способов измерения энергии: с помощью магнитного спектрометра, набора поглотителей различных материалов, измерения тока и плотности потока электронов с помощью цилиндра Фарадея (приложение В).

Дополнительно к показаниям приборов пульта управления энергия пучка определяется по экстраполированному пробегу электронов в органическом стекле (приложение Г).

**Метод внутреннего трения. Установка для измерения внутреннего трения (крутильный маятник)**

Применение метода внутреннего трения к исследованию атомной, тепловой и магнитной перестройки в микрообъемах вещества открывает широкие возможности для исследования их дефектной структуры и получения данных о конфигурации, миграции и взаимодействия дефектов, в том числе радиационного происхождения. Вместе с тем, разнообразие и различная физическая природа этих процессов приводят к трудностям, связанным с выбором методики измерения характеристик неупругости, интерпретацией экспериментальных данных и возможностью сравнения результатов измерений, полученных на разных установках с использованием различных методик.

В данной работе основным экспериментальным методом для исследования радиационно – стимулированных структурных изменений в композитных материалах с полимерным связующим являлся метод внутреннего трения.

Методика определения ВТ строится на косвенных измерениях характеристик колебательной системы и поэтому требует знания вида аналитических решений уравнений колебаний в реальных системах с распределенной массой, используемых в эксперименте. Эти решения учитывают как наличие произвольных спектров релаксации, так и гистерезисные потери энергии [88].

Для измерения внутреннего трения и модулей упругости использовалась установка с крутильными колебаниями образца, работающая в инфразвуковой области частот.

Наиболее часто употребляемой характеристикой внутреннего трения является безразмерная величина:

$$\psi = \frac{\Delta W}{W}, \quad (2.3.1)$$

где  $\Delta W$  – энергия, рассеянная за один период по всему объему образца;

$W$  – энергия колебаний всего образца.

Величина  $\psi$  называется коэффициентом поглощения энергии. По аналогии вводится так называемая механическая добротность  $Q$  системы, которая определяется как умноженное на  $2\pi$  отношение максимальной энергии, запасенной за один период, к энергии, рассеянной за период в том же объеме. Таким образом:

$$Q = \frac{2\pi W}{\Delta W}. \quad (2.3.2)$$

Добротность и коэффициент поглощения связаны очевидным соотношением:

$$Q = \frac{2\pi}{\psi}. \quad (2.3.3)$$

Обычно для обозначения внутреннего трения пользуются величиной  $Q^{-1}$ , которая обратна добротности. Внутреннее трение проявляется в виде нарушений закона Гука, который может быть записан в следующем виде:

$$\sigma = M\varepsilon, \quad (2.3.4)$$

где  $\sigma$  – тензор напряжений;

$\varepsilon$  – тензор упругих деформаций;

$M$  – тензор модулей упругости.

Даже при очень малых деформациях ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$ ), возникают потери энергии, которые бывают двух типов: релаксационные и гистерезисные [88].

В случае релаксационных потерь линейное соотношение между напряжением и деформацией сохраняется, но деформация отстает по фазе от напряжения. При гистерезисных потерях зависимость напряжения от деформации становится нелинейной. В работе рассматриваются только релаксационные потери, гистерезисные потери не рассматриваются, т.к. в полимерных материалах они плохо изучены и природа их до сих пор не исследована.

В соответствии с моделью Зинера для твердого тела дифференциальное уравнение, описывающее процессы с одним временем релаксации будет иметь вид:

$$\sigma + \frac{\eta}{M_2} \dot{\sigma} = M_1 \varepsilon + \eta \dot{\varepsilon}, \quad (2.3.5)$$

где  $M_2$  – нерелаксированный модуль упругости (т.е. модуль упругости в системе при очень высоких частотах колебаний, когда никакая релаксация за этот период колебаний не успевает произойти),  $M_1$  – релаксированный модуль (т.е. модуль упругости при очень низких частотах колебаний, соответствующий полной релаксации системы),  $\eta$  – коэффициент вязкости.

В процессе колебаний напряжение изменяется по периодическому закону  $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ , деформация при наличии релаксационных потерь изменится по такому же закону, только со сдвигом по фазе  $\varphi$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \varphi)].$$

При малых колебаниях угол сдвига фаз равен по величине внутреннему трению  $Q^{-1}$ . Из решения уравнения (2.3.5), получается следующее выражение для внутреннего трения:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.3.6)$$

где  $\Delta = \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{M_1 M_2}}$ ,  $\tau = \frac{\eta}{\sqrt{M_1 M_2}}$ ,

$\tau$  - время релаксации;

$\Delta$  - степень релаксации.

Для термически активированных процессов (т.е. для процессов, элементарный акт которых требует получения атомом или группой атомов избыточной энергии  $H$ ) время релаксации определяется соотношением:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right). \quad (2.3.7)$$

Из выражения (2.3.7) видно, что внутреннее трение  $Q^{-1}$  зависит от температуры и частоты колебаний через произведение  $\omega \tau$ , поэтому измерения температурных зависимостей и частотных зависимостей внутреннего трения дают одну и ту же информацию о релаксационных процессах.

Максимальное рассеяние (пик на температурной зависимости) упругой энергии наблюдается при условии:

$$w\tau = 1. \quad (2.3.8)$$

Коэффициент поглощения  $\psi$  можно определить по развертке свободных затухающих колебаний образца как:

$$\psi = -2 \int_t^{t+T} \frac{dW}{W}. \quad (2.3.9)$$

Полагая  $W$  пропорциональной квадрату амплитуды деформации  $\varepsilon_0^2(t)$  где  $\varepsilon_0(t)$  - огибающая кривой свободных затухающих колебаний, получим:

$$\psi = -2 \int_t^{t+T} \frac{d\varepsilon_0(t)}{\varepsilon_0(t)} = 2 \ln \frac{\varepsilon_0(t)}{\varepsilon_0(t+T)} = 2 \ln \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n+1}} = 2\delta, \quad (2.3.10)$$

где  $\delta = \ln \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n+1}}$  - логарифмический декремент колебаний.

Следовательно,  $\psi = 2\delta$  и  $Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi}$ .

При рассеянии энергии колебаний возможен сдвиг по фазе между напряжением и деформацией на некоторый угол  $\varphi$ . Угол сдвига фазы  $\varphi$  является также подходящей мерой внутреннего трения. Величины  $\varphi$  и  $\psi$  связаны следующим образом:  $\psi = 2\pi \sin \varphi$ . Для малых углов можно считать, что  $\psi = 2\pi \operatorname{tg} \varphi \approx 2\pi \varphi$ , то есть  $Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi \approx \varphi$ .

Установка с крутильными колебаниями образца состоит из крутильного маятника, электропечи, электронного блока ОВТ-1, блока связи, частотомера 43-57, вольтметра В7-16А. Блок-схема установки представлена на рисунке 12.

Крутильный маятник является одной из наиболее распространенных установок для динамических измерений.

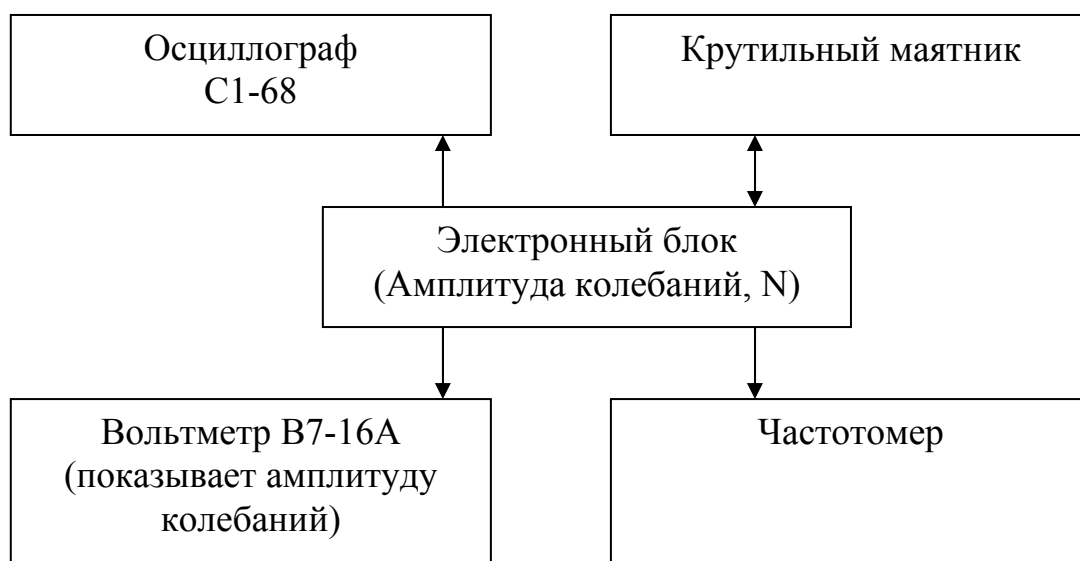


Рисунок 12- Блок-схема установки с крутильными колебаниями образца

Для измерения внутреннего трения с использованием крутильного маятника обычно применяется метод затухающих колебаний. На рисунке 13 показана принципиальная схема основных узлов маятника. Образец (1), укрепленный на тяге (2) является упругой частью колебательного контура, внутреннее трение здесь характеризуется логарифмическим декрементом затухания.

Внутреннее трение, совпадающее с тангенсом угла механических потерь энергии при малых колебаниях в амплитудонезависимой области, определяется по формуле:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\delta}{\pi} \left\{ \frac{1}{(1 + \delta^2 / 4\pi) - T_k^2 / T_1^2} \right\}, \quad (2.3.11)$$

где  $T_1$  - период колебаний маятника без испытуемого образца;

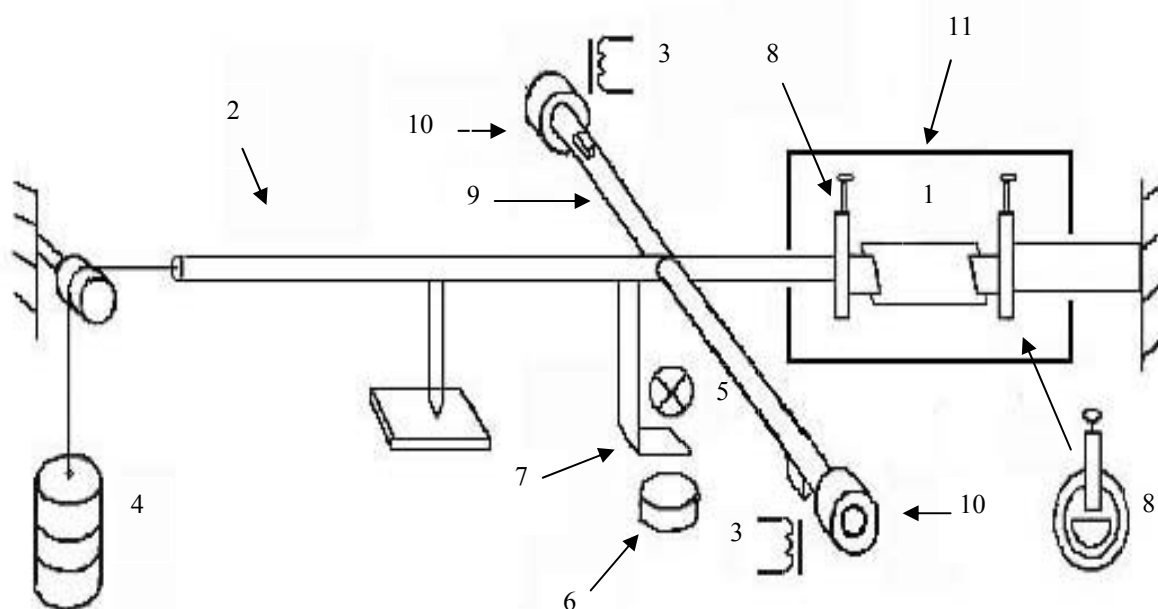
$T_k$  - период колебаний маятника с образцом;

$N$  - число колебаний;

$\delta = 1/N$  - декремент затухания колебаний системы.

Период колебаний маятника без образца  $T_1$  определяют следующим образом:

- а) система уравнивается противовесом так, чтобы расстояние между захватами (8) было таким же, как и с образцом;
- б) измеряется период колебаний.



1 – образец;

2 – тяга маятника;

3 – электромагниты запуска;

4 – груз растяжки;

7 – заслонка (модулятор свет. потока);

8 – крепеж образца;

9 – коромысло маятника;

10 – дополнительные грузики;

5 – лампочка;  
6 – фотокатод;

11 – печка.

Рисунок 13 – Схема крутильного маятника

Динамический модуль сдвига  $G$  в  $\text{Н/м}^2$  вычисляют по формуле:

$$G = \left\{ \frac{I_1}{T_k^2} \left\{ \frac{12\pi^2 L}{bh^3 c} \right\} \left\{ 1 + \frac{\delta^2}{4\pi^2} - \frac{T_k^2}{T_0^2} \right\} \right\} \cdot 10^{-2}, \quad (2.3.12)$$

где  $I_1$  - момент инерции системы без образца,  $\text{кг}\cdot\text{м}^2$ ;  
 $T_1$  - период колебаний системы без испытуемого образца, с;  
 $T_k$  - период колебаний системы с образцом, с;  
 $L$  - длина,  $b$  - ширина и  $h$  - толщина образца, м;  
 $C = 1 - 0,63h/b$ .

Момент инерции  $I_1$  находят следующим образом. Для крутильного маятника справедливо соотношение:

$$I_0 / T_0^2 = I_1 / T_1^2, \quad (2.3.13)$$

где  $I_0$  - момент инерции маятника без грузиков и без образца;  
 $T_0$  - период колебаний маятника без грузиков и без образца (с моментом инерции  $I_0$ );  
 $T_1$  - период колебаний маятника с грузиками без образца (с моментом инерции  $I_1$ ).  
При этом:

$$I_1 = I_0 + I_{zp}.$$

Из уравнения (2.3.13) и выражения для  $I_0$  имеем:

$$I_0 = I_{cp} \left( \frac{T_0^2}{T_1^2 - T_0^2} \right). \quad (2.3.14)$$

Момент инерции дополнительных грузиков  $I_{zp}$  вычисляют по формуле:

$$I_{cp} = mr^2, \quad (2.3.15)$$

где  $m$  - масса двух грузиков, каждый из которых расположен на расстоянии  $r$  от оси вращения маятника. Отсюда:

$$I_1 = I_{cp} \left( 1 + \frac{T_0^2}{T_1^2 - T_0^2} \right). \quad (2.3.16)$$

### Метод ЭПР

Под действием ионизирующих излучений в полимерах образуются радикалы, природа и структура которых, определяется целым рядом факторов: строением макромолекул, температурой, дозой облучения, примесями и т.д., что вызывает



необратимые изменения физических, физико-химических, механических и других их свойств.

Структура стабилизирующихся радикалов зависит в первую очередь от химического строения макромолекул. В большинстве полимеров, особенно углеводородных, при низкотемпературном радиолизе радикалы образуются чаще всего при отрыве атомов водорода от углеродных атомов основной цепи.

Метод ЭПР дает возможность исследовать структуру, свойства образующихся при облучении полимеров парамагнитных центров и установить их роль в механизме изменений свойств полимеров под действием радиации.

Известно, что метод ЭПР применяется в системах, в которых присутствуют соединения с неспаренными электронами. При исследовании полимеров такими соединениями являются преимущественно свободные радикалы. Взаимодействия, происходящие между магнитным дипольным моментом спина неспаренного электрона и магнитным дипольным моментом ядерного спина молекулы или радикала, приводят к тому, что вместо единичного сигнала в спектре наблюдается многокомпонентная структура [89]. По характеру расщепления, по числу линий и их относительной интенсивности можно судить о строении парамагнитной системы и получать ценную информацию о ее микродинамике.

Магнитные моменты  $\mu_I$  ядерных спинов парамагнитной молекулы создают дополнительное магнитное поле в области нахождения неспаренного электрона, которое в зависимости от конфигурации ядерных спинов для некоторых радикалов усиливает внешнее поле  $B_0$ , для других же, напротив, ослабляет. Поэтому условие резонанса для ЭПР:

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad (2.4.1)$$

в случае радикалов, отличающихся конфигурацией ядерных спинов, выполняется при различных значениях индукции внешнего магнитного поля  $B_0$ . В формуле (2.4.1) величина  $g$  носит название фактора спектроскопического расщепления, который определяется полными квантовыми числами атома. Внутримолекулярные дополнительные поля, вызванные магнитными моментами ядерных спинов, воздействуют на расщепление энергетических уровней  $E_1$  и  $E_2$ , которое до сих пор определялось только внешним магнитным полем и квантовыми числами  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ . В соответствии с правилами отбора для электронных спиновых переходов  $\Delta m_s = \pm 1$  и  $\Delta m_s = 0$  под действием внутримолекулярных дополнительных полей возрастает число возможных ЭПР-переходов с ростом числа взаимодействующих ядерных спинов. При взаимодействии электронного спина с ядерными спинами с числом  $\lambda$  в спектре вместо единичного резонансного сигнала при  $B_0 = h\nu/g\mu_B$  наблюдаются резонансные линии в соответствии с выражением:

$$B_{res} = B_0 - \sum_{\lambda} a_{\lambda} m_{I\lambda} \quad (2.4.2)$$

Коэффициент  $a_{\lambda}$  называется константой сверхтонкого взаимодействия, или константой сверхтонкого расщепления. Величины  $m_{I\lambda}$  являются ориентационными квантовыми числами ядерных спинов.

В методе ЭПР-спектроскопии такие параметры, как  $g$ -фактор, константа сверхтонкого взаимодействия  $a_{\lambda}$ , форма и ширина линии, интенсивность сигнала и времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  определяются экспериментально. Величины  $g$  и  $\lambda$  определяют путем точного измерения микроволновой частоты  $\nu$  и индукции резонансного магнитного поля  $B_{res}$  из спектров с хорошим качеством записи. При развертке магнитного поля и фиксированной микроволновой частоте  $g$ -фактор определяет положение центра парамагнитной молекулы в шкале индукции магнитного поля.

Константа сверхтонкого взаимодействия  $a_\lambda$  является мерой интенсивности взаимодействия между моментом электронного спина  $\mu_s$  и спиновым моментом  $\mu_\lambda$  ядра  $\lambda$  рассматриваемого радикала. Измерение констант сверхтонкого взаимодействия позволяет получить сведения о химическом и пространственном строении радикалов.

### Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР)

Среди наиболее важных приложений метода резерфордовского обратного рассеяния легких ионов в практике по праву называют анализ элементного состава и структурного совершенства материалов по глубине без разрушения исследуемого объекта. К общим процедурам при изучении как тонкопленочных, так и массивных образцов относят, во-первых, установление их элементного состава, во-вторых, расчет количественного содержания установленных элементов и, наконец, определение взаимного распределения компонентов по толщине анализируемого слоя [90].

Спектр резерфордовского обратного рассеяния представляет собой распределение по кинетическим энергиям анализирующих ионов (чаще всего атомных ядер)  $\text{He}^4$  (иногда  $\text{H}^1$ ,  $\text{Li}^3$  и редко  $\text{C}^6$ ), претерпевших рассеяние на ядрах атомов элементов, входящих в состав исследуемого вещества. В результате рассеяния изменяется направление движения иона  $\text{He}^4$  и часть энергии иона передается ядру, на котором происходит рассеяние; имеют место потери энергии ионов при ядерном взаимодействии [91].

Коллимированный пучок ускоренных частиц с массой  $M_1$ , атомным номером  $Z_1$  и энергией  $E_0$  направляется на поверхность объекта исследования, например, достаточно тонкой пленки, масса и номер атомов материала которой  $M_2$  и  $Z_2$ . Тогда часть ионов в пучке будет отражаться от поверхности с энергией  $K_{M_2}E_0$ , а часть пройдет вглубь, рассеиваясь затем на атомах мишени. Здесь  $K_M$  – кинематический фактор, определяемый как отношение значения энергии частицы после упругого взаимодействия  $K_{M_i}E$  с атомом  $M_i$  к ее значению до столкновения  $E$ ,  $K_M$  – функция угла рассеяния  $\Theta$  (рисунок 14).

Кинематический фактор зависит только от отношения масс частицы и атома мишени  $M_1/M_2$  и от угла рассеяния  $\Theta$  :

$$K_{M_2} = \left\{ \frac{\left[ 1 - (M_1 M_2)^2 \sin^2 \Theta \right]^{1/2} + (M_1 M_2) \cos \Theta}{1 + (M_1 M_2)} \right\}^2 \quad (2.5.1)$$

Рассеянные частицы, имеющие определенную энергию, могут выходить из пленки в различных направлениях, в одном из которых под углом  $\Theta$  к направлению первоначального движения ускоренных частиц регистрируется их число и энергия.

Если энергии частиц анализирующего пучка достаточна для того, чтобы «прострелить» пленку толщиной  $t$  насквозь, то детектируемые частицы, рассеянные от атомов ее задней поверхности, имеют энергию  $E_1$ . Общая картина рассеянных от пленки анализирующих ионов представляет собой энергетический спектр обратно рассеянных частиц (см. рисунок 14, кривая 1).

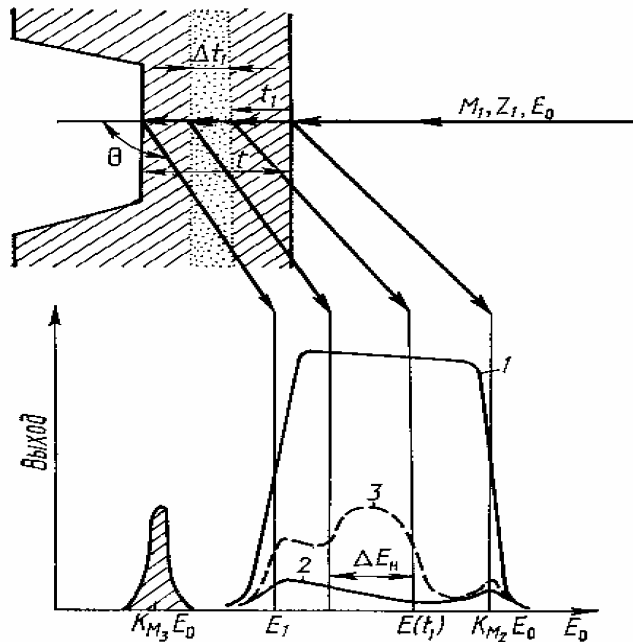


Рисунок 14 - Схема метода Резерфордского обратного рассеяния

В случае присутствия на поверхности пленки примеси, масса атомов которой  $M_3$ , на энергетических спектрах обратного рассеяния появляется пик в области энергии  $K_{M3}E_0$ . Пик расположен в низкоэнергетической области спектра, если  $M_3 < M_2$ , и в высокоэнергетической, если масса атомов примеси больше массы атомов мишени.

Регистрируется энергетический спектр ионов  $He^4$ , попадающих в поверхностно – барьерный кремниевый детектор – энергоанализатор, установленный под углом  $\Theta$  к направлению первичного ионного пучка (рисунок 15), который обеспечивает возможность анализа элементного состава исследуемого вещества (схемы основных узлов ускорителя ионов, приложение Д). Если же рассеяние происходит на ядрах атомов, расположенных на некоторой глубине, то имеют место дополнительные потери энергии ионов  $He^4$  при взаимодействии с электронами атомов при движении в глубь образца до взаимодействия с ядром и при движении к поверхности после Резерфордского рассеяния на ядре. Эти потери учитываются фактором тормозного сечения:

$$[\varepsilon]_j^i = \left[ \frac{K_j}{\cos \Theta_1} \varepsilon_i(E_0) + \frac{1}{\cos \Theta_2} \varepsilon_i(K_j E_0) \right] \quad (2.5.2)$$

где индекс  $i$  относится к тормозящей среде – основному материалу;  
 индекс  $j$  – к рассеивающему центру – ядру атома примеси;  
 $\varepsilon_i$  – сечение торможения ионов  $He^4$  на атомах основного вещества;  
 $K$  – кинематический фактор рассеяния на атомах сорта  $j$ .

Формула (2.5.2) позволяет проводить анализ концентрации составляющих элементов в сложном по составу материале по глубине исследуемого образца.

Отношение концентрации атомов  $j$ -го элемента к концентрации атомов основной компоненты материала определяется из выражения [92]:

$$\frac{N_j}{N} = \left[ \frac{\sigma[\varepsilon]_j}{\sigma_j[\varepsilon]} \right] * \frac{H_j}{H} \quad (2.5.3)$$

где  $\sigma$  – дифференциальные сечения рассеяния ионов  $\text{He}^4$  на ядрах соответствующих элементов;

$[\varepsilon]_j$  – факторы тормозного сечения ионов  $\text{He}^4$  в основном материале;

$H$  – значения высоты сигнала от соответствующего элемента.

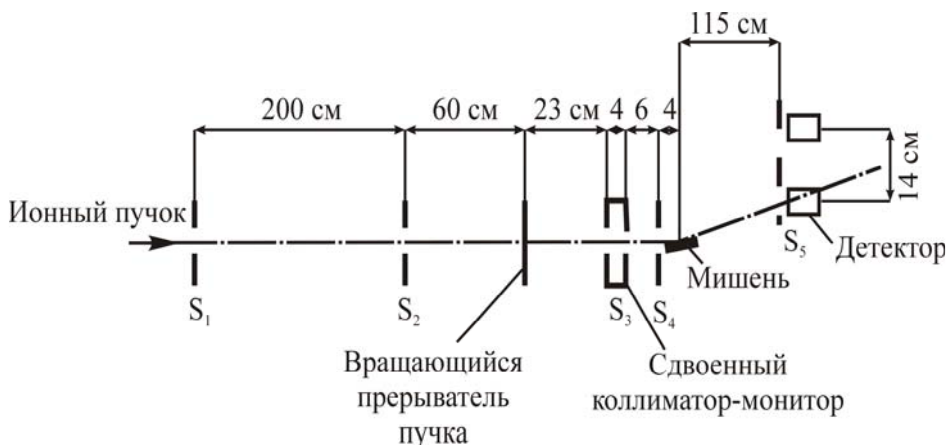


Рисунок 15 – Схематическое изображение ускорительного комплекса для анализа материалов методом РОР

## Описание лабораторных работ.

### Лабораторная работа № 1

#### ИЗУЧЕНИЕ ПРИНЦИПА РАБОТЫ УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЭЛУ-4

##### 1. КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. Цель работы. Ознакомиться с устройством, принципом работы и правилами эксплуатации линейного ускорителя ЭЛУ-4.

1.2. Назначение и история развития ускорителей.

Изучение взаимодействия заряженных частиц с веществом, решение задач радиационной физики твердого тела и ядерной физики немислимы без использования источников заряженных частиц высоких энергий. Такими источниками могут быть радиоактивные вещества, космические лучи, ускорители заряженных частиц. Для научных исследований самыми удобными являются ускорители. Поэтому они получили широкое распространение в научной практике. С момента своего появления ускорительная техника прошла путь непрерывного совершенствования от малых ускорительных трубок до гигантских установок.

Первый ускоритель, созданный сотрудниками Резерфорда, имел ускоряющее поле с разностью потенциалов  $610^8$  В и, по существу, представлял собой ускорительную трубку с трансформаторным источником. Следующий шаг - электростатический генератор Ван-де-Графа, в котором остроумно использовано обнаруженное М. Фарадеем явление перехода заряда, сообщенного внутри полному проводнику, на поверхность этого проводника. Такого рода генераторы имели колоссальные размеры и позволяли получать разность потенциалов до  $10^7$  В. Дальнейшее повышение напряжения у таких установок оказалось практически неосуществимым.

Поэтому в 30-х годах разрабатывается новая методика ускорения, которая не требует создания очень высоких напряжений. Идея этого метода сводится к тому, что достижение энергии 10 МэВ у электрона можно получить не только разгоном частицы в электрическом

поле с разностью потенциалов 10 миллионов вольт, но и двухсоткратным последовательным разгоном частицы в поле с разностью потенциалов в 50 тысяч вольт.

Создание такого поля - простая задача. Сложнее обстояло дело с тем, как обеспечить многократный последовательный разгон частицы в этом поле. Путей оказалось два: циклическое ускорение, предложенное американским физиком Лоуренсом и резонансное ускорение.

Принцип резонансного ускорения заряженных частиц состоит в том, что частица многократно проходит через область переменного электрического поля, каждый раз попадая в него в одной и той же фазе напряжения, при которой происходит определенный прирост энергии частиц.

Широкое и бурное развитие резонансных линейных ускорителей началось с открытием в 40-х годах явления автофазировки, состоящего в том, что устойчивый режим ускорения частиц возможен не только для равновесных частиц, но и для тех, что лежат в определенном интервале фаз ускоряющего поля, набирая при этом примерно ту же энергию, что и равновесные частицы. Для детального выяснения механизма автофазировки в процессе ускорения электронов бегущей волной рассмотрим электромагнитную волну, распространяющуюся в направлении в направлении оси  $Z$  волновода. На рис. 1.1 показано осевое распределение электрического поля ( $E$ ) этой волны для данного момента времени. Если на оси волновода в точке  $Z_1$  соответствующей точке  $A$  (рис. 1.1.) оказывается электрон, скорость которого меньше или равна фазовой скорости распространения волны, то он будет сохранять свое относительное положение на волне и будет подвержен постоянному ускорению полем напряженностью  $E = E_0 \cos \varphi$ , как показано линией  $AB$  на рис. 1.1. Здесь  $\varphi$  - фаза электрона относительно гребня волны. Хотя скорость электрона возрастает благодаря ускоряющей силе поля, положение его на волне сохраняется, т.к. по условию, волна распространяется вдоль волновода с такой же фазовой скоростью, что и электрон. Таким образом, электрон ускоряется в волноводе продольным полем бегущей волны.

Легко видеть, что продольной устойчивостью обладают те электроны, которые движутся вдоль волновода впереди гребня волны (в точке  $A$  или  $C$ ). При этом условии электроны, случайно опередившие или отставшие от точки  $A$ , попадают в такое поле волны, которое соответственно замедлит или ускорит их, и, таким образом, возвратит к стабильной точке  $A$ , вокруг которой они будут совершать затухающие колебания, т.е. будет иметь место так называемая автофазировка. Подобным образом электроны в точке  $D$  (или  $B$ ) находятся в нестабильном равновесии.

Наличие автофазировки приводит к появлению довольно широкой области пригодных входных фаз электронов, что обеспечивает значительную интенсивность пучка ускоренных электронов. Если электроны вводятся в волну непрерывно со скоростью, близкой к ее начальной фазовой скорости, то они будут распределены равномерно по всем фазам. Те из них, фаза которых лежит, примерно, между  $D$  и  $P$ , будут захвачены волной благодаря автофазировке и сгруппируются около точки  $A$ . Электроны, стартовавшие со слишком большим начальным смещением от стабильной фазы (между  $F$  и  $B$ ), выпадают из процесса ускорения и будут потеряны.

Величину фазы  $\varphi$  - положения стабильного равновесия, а следовательно, и величину среднего ускоряющего поля  $E$  можно менять надлежащим выбором частоты и амплитуды волны. С увеличением среднего ускоряющего поля область захвата уменьшается и, когда среднее ускоряющее поле равно амплитудному значению  $E_0$ , захват электронов совсем прекращается. Поэтому, чтобы обеспечить захват большего числа электронов в процессе ускорения, стабильная фаза в начале ускорения должна быть выбрана далеко впереди гребня, однако ускоряющее поле все же не должно быть слишком малым.

Распределение электрического поля электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси  $Z$  волновода

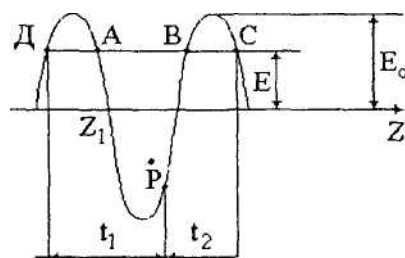


Рис. 1.1

После того, как захват и группирование электронов установились, изменением частоты волны можно сдвинуть положение стабильной фазы ближе к гребню волны, чтобы увеличить ускорение на единицу длины волновода.

## 2. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И УСТРОЙСТВО УСКОРИТЕЛЯ ЭЛУ-4 2.1. Принцип

действия ускорителя ЭЛУ-4

В линейном ускорителе, использующем бегущую электромагнитную волну, электроны, предварительно ускоренные до энергий 30-40 КэВ, вводятся в ускоряющий цилиндрический диафрагмированный волновод, в котором возбуждается электромагнитная волна типа  $E_{01}$  (с продольным вектором напряженности). Конструкция волновода, тип и длина волны электромагнитных колебаний подобраны для такого закона изменения фазовой скорости СВЧ волны, при котором она равна скорости электронов в процессе всего времени ускорения в волноводе. В гладком цилиндрическом волноводе фазовая скорость электромагнитной волны больше скорости света и ускорение в нем невозможно.

В линейных ускорителях обычно применяют металлический гладкий цилиндрический волновод, в котором для замедления фазовой скорости до необходимой величины устанавливают системы круглых проводящих диафрагм. Фазовая скорость распространения волны через диафрагмированный волновод зависит от его параметров: радиуса волновода  $B$ , радиуса отверстия в диафрагме  $a$ , расстояние между диафрагмами  $d$  и толщины диафрагмы  $h$ .

На начальной стадии ускорения скорость электронов невелика и постепенно возрастая она становится практически равной скорости света. В соответствии с изменением скорости частиц, шаг  $d$  установки диафрагм в волноводе постепенно возрастает. Режим инжекции электронов импульсный и при движении вдоль волновода они сгруппированы в сгустки. В конце диафрагмированного волновода частицы выводятся наружу через специальные окна, обычно это принудительно охлаждаемые алюминиевые или титановые фольги. Неиспользованная энергия СВЧ колебаний в конце ускоряющего волновода поглощается в тонком слое специального покрытия, нанесенного на стенки последней ячейки. Внутри всей ускоряющей секции поддерживается высокий вакуум ( $10^{-7}$  мм.рт.ст.) с помощью насосов безмасляной откачки. Для питания ускоряющего волновода используют мощные генераторы СВЧ колебаний - импульсные магнетроны или клистроны, работающие в диапазоне длин волн 10-20 см. СВЧ колебания в диафрагмированный волновод поступают по гладкому питающему волноводу от магнетрона через переходную секцию, содержащую фазовращатель; через вакуумное окно, разделяющее высокий вакуум и область высокого давления воздуха; через группирующую секцию, где расположен трансформатор типа волны. Его основное назначение - преобразование волны  $H_{0,1}$  в гладком прямоугольном волноводе, в волну типа  $E_{0,1}$  для диафрагмированного волновода, а так же согласование этих волноводов.

При рассмотрении процесса ускорения и условий продольной устойчивости электронов в волноводе не учитывалось, что в бегущей электромагнитной волне имеются (в области устойчивой фазы) радиальные компоненты электрического поля, которые действуют на электроны дефокусирующим образом. Компенсация дефокусирующих сил обычно достигается наложением продольного магнитного поля (создаваемого специальными фокусирующими соленоидами), напряженность которого (пропорциональная  $E$ ) должна быть больше критического значения  $E_0$ :

$$H = 0,2652 \sqrt{4V_n E_n} \sin \varphi$$

где  $e_0 = 0,51$  НО<sup>6</sup> эВ - энергия покоя электрона,  $V$  - полная энергия электрона в эВ,  $E_0$  - амплитуда ускоряющего поля в В/см,  $X$  - длина волны

в см,  $\varphi$  - фаза электрона относительно гребня волны,  $Z$  - фазовая скорость волны,  $c$  - скорость света.

### 2.2. Устройство ускорителя ЭЛУ-4.

Схема ускорителя представлена на рис. 2.1. Установка ЭЛУ-4 состоит из пяти блоков: ускорителя, модуляторного блока с выпрямителем, магнетронного блока, пульта управления.

2.2.1. Модулятор /15/ служит для параллельной подачи на магнетрон /1/ и инжектор /9/ прямоугольных импульсов напряжения. В установке ЭЛУ-4 используется модулятор, дающий импульсы отрицательной полярности регулируемого напряжения 45 - 52 кВ, длительностью 4,5 мкс

с частотой посылок 200-250 Гц. Модулятор рассчитан на питание от силовой трехфазной сети с частотой 50 Гц. Модулятор потребляет от сети не более 60 кВт.

2.2.2. Блок ускорителя состоит из следующих элементов: высокочастотный тракт, инжектор, выходные устройства, вакуумная система, система фокусировки, система охлаждения.

Высокочастотный тракт содержит следующие элементы: фазовращатель /3/, волновое окно /4/ и диафрагмированный волновод /6/, оконечное окно /7/. Фазовращатель /3/ служит для подстройки фазы волны на выходе магнетрона. Волновое окно /4/ служит для отделения вакуумной части ускорителя от тракта, работающего при атмосферном давлении. Диафрагмированный волновод /6/ собран из отдельных колец и диафрагм, стянутых стальными шпильками. Оконечная нагрузка /7/ предназначена для поглощения мощности бегущей волны. В качестве источника электронов используется двухэлектродный инжектор. Откачка вакуумного кожуха /19/ осуществляется двумя магниторазрядными диффузионными насосами /13/. Вывод электронов осуществляется через окно /8/ из тонкой титановой фольги.

2.2.3. На пульт управления /16/ вынесены приборы дистанционного контроля и органы правления режимом работы основных узлов ускорителя ЭЛУ-4. Предусмотрена блокировка, защищающая ускоритель от неправильного включения или от недопустимого нарушения нормального режима эксплуатации.

### 2.3. Порядок включения ускорителя

2.3.1. Включить рубильник на главном силовом щите в пультовом

2.3.2. Включить аварийное освещение.  
стойку питания и регулирования.

2.3.5. Включить вакуумные насосы.

2.3.5. Открыть главный водяной вентиль и вентили охлаждения ускорительного блока и магнетрона. Включить водяной насос системы охлаждения.

2.3.6. Включить фокусирующие соленоиды (32-36 делений).

2.3.7. Включить накал модулятора.

2.3.8. Включить накал инжектора при вакууме не хуже, чем  $1,333 \cdot 10^3$  Па.

2.3.9. Установить нужный ток накала инжектора.

2.3.10. Включить высокое напряжение магнетрона.

2.3.11. Установить нужный ток магнетрона.

2.3.12. Включить пучок.

### 2.4. Порядок выключения ускорителя.

2.4.1. Выключить пучок.

2.4.2. Снять высокое напряжение магнетрона до минимума.

2.4.3. Выключить высокое напряжение магнетрона.

2.4.4. Выключить накал модулятора.

2.4.5. Уменьшить накал инжектора до нуля.

2.4.6. Выключить накал инжектора.

2.4.7. Уменьшить ток фокусирующих соленоидов до минимума.

2.4.8. Выключить ток фокусировки соленоидов.

2.4.9. Выключить м/р насосы.

2.4.10. Выключить главный рубильник.

2.4.11. Выключить аварийное освещение и вентиляцию.

## 3. РАБОЧЕЕ ЗАДАНИЕ

3.1. На рабочем месте мысленно проследите последовательность

операций, которые Вам предстоит выполнить при включении (п.2.3.) и при выключении (п.2.4.) ускорителя.

3.2. Под наблюдением дежурного оператора осуществите включение ускорителя.

3.3. После выполнения этой операции, зафиксируйте в Вашем лабораторном журнале последовательность своих действий с указанием расположения приборов и тех признаков, по которым осуществлен контроль работы отдельных узлов ускорителя.

3.4. После разогрева ускорителя включите электронный пучок и приступайте к измерению зависимости тока пучка от положения регулятора тока инжектора. Результаты измерений занесите в таблицу.

Блок-схема ускорителя ЭЛУ-4

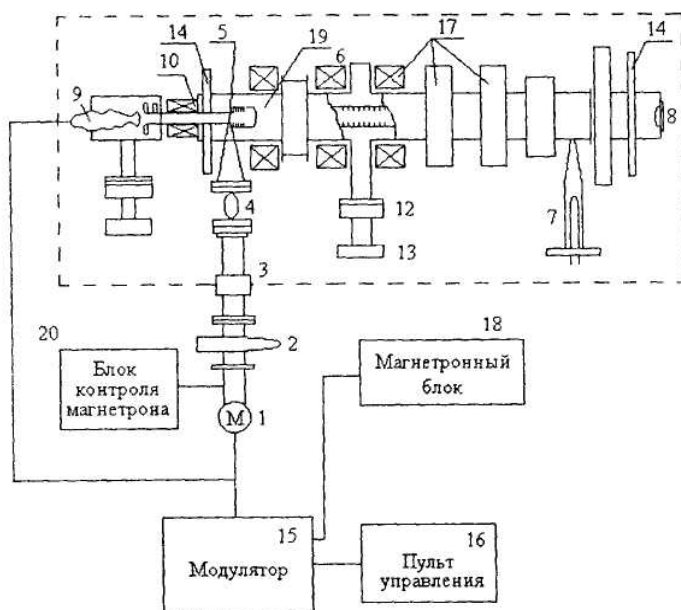


Рис. 2.1

Деление регулятора инжектора	0	50	75	100	125	150	175	200
Ток пучка								

3.5. Представьте графически зависимость тока пучка от тока инжектора. Объясните эту зависимость.

3.6. Установите ток пучка, равный 50 мкА. Изменяя медленно ток магнетрона исследуйте зависимость тока пучка от тока магнетрона. Результаты занесите в таблицу.

Ток магнетрона	20	30	40	50	60	70	80	90
Ток пучка, мкА								

3.7. По данным эксперимента постройте график зависимости тока пучка от тока магнетрона. Дайте объяснение этой зависимости.

#### 4. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ МИНИМУМ ЗНАНИЙ ДЛЯ ЗАЧЕТА



- 4.1. Методы и приборы ускорения заряженных частиц.
- 4.2. Принцип действия линейного ускорителя с бегущей волной.
- 4.3. Назначение и принцип работы основных узлов ускорителя.
- 4.4. Основные характеристики линейного ускорителя (с объяснением их физического смысла).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А.П. Методы ускорения заряженных частиц. М. Гостехиздат, 1950.
2. Воробьев А.А. Ускоритель заряженных частиц. М. Госэнергоиздат, 1949.
3. Вальднер А.Ф. Теория и расчет линейных ускорителей. М. Атомиздат, 1963.
4. Шальнов А.В., Пятков Е.Г., Глазков А.А. Основы инженерного расчета линейного электронного ускорителя на бегущей волне. - В кн Линейный ускоритель. М.: Атомиздат, 1969. С. 16-31.
5. Вальднер О.А. и др. Линейные ускорители. М.: Атомиздат, 1969.
6. Лебедев И.А. Техника приборов СВЧ, т.т. 1,2, 1970.
7. Левин Г. Основы вакуумной техники. М., 1969.
8. Техническое описание ускорителя У-10.
9. Иццоки Я.С. Импульсные устройства. 1959.

### Лабораторная работа №2

#### Измерение энергии пучка ускоренных электронов с помощью органического стекла.

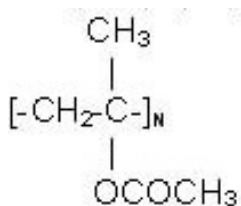
##### *1. Краткое теоретическое введение.*

1.1. Цель работы. Освоение метода определения энергии пучка по толщине пройденного электронами.

1.2. Получение и свойства органического стекла.

Органическое стекло - это техническое название оптически прозрачных твердых материалов на основе органических полимеров: поликрилатов, полистирола, поликарбонатов, сополимеров винилхлорида в соединении с метилметакрилатом.

Полиметилметакрилат - это линейный полимер метилметакрилата. Химическую формулу ПММА можно представить в виде:



Получение органического стекла. В промышленности органическое стекло или акриловое стекло - это листовый материал, который получают полимеризацией в блоке с метилметакрилатом. Технология производства оргстекла (синтеза ПММА) в общем виде такова: реакция осуществляется в формах, собранных из листов силикатного стекла, стали или алюминия; между ними помещают эластичные прокладки, толщина которых и определяет толщину листа стекла. Чтобы избежать дефектов в листе, вызываемых значительной усадкой (23%) реакционной массы, процесс проводят следующими образцами: вначале получают так называемый форполимер (сиропообразная жидкость с большой вязкостью), которую затем заливают в форму и полимеризуют. Пластификаторы, красители, замутнители, стабилизаторы и другие, в зависимости от назначения стекла, вводят в форполимер, смесь тщательно перемешивают, вакуумируют, фильтруют, заливают в герметизированные формы, которые помещают в камеры с циркулирующим теплым воздухом или ванны с теплой водой. По окончании полимеризации листы стекла

извлекают из форм и подвергают окончательной обработке, например удалению грата и полировке.

Для изготовления оргстекла применяют также экструзию. Экструзионное оргстекло (экструзионный акрил) отличается от литового оргстекла (литого акрила) прежде всего молекулярными связями. В литом оргстекле они более прочны. Это выражается прежде всего в тепловых и химических свойствах, ударной прочности, а также в особенностях обработки материалов. Следует отметить, что экструзия - процесс непрерывный, требующий большого количества сырья, и выгоден только для больших партий. Поэтому, по сравнению с литым оргстеклом, ассортимент цветов для экструзионного оргстекла незначительный.

Молярная масса ПММА в составе оргстекла достигает 2.000.000, оно исключительно прозрачно, обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и ультрафиолетового цвета, хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства, атмосферостойко, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей, воды, спиртов, жиров и минеральных масел; физиологически безвредно и стойко к биологическим средам; размягчается при температуре несколько выше 120 градусов по Цельсию и легко перерабатывается. Органическое стекло можно перерабатывать вакуумным и пневмоформованием, штампованием; его можно обрабатывать механически, склеивать и сваривать.

Оргстекло – легковоспламеняющийся материал, но при горении оно не так опасно, как другие горючие пластики, т.к. не выделяет никаких ядовитых газов. Температура воспламенения 260°C.

Оргстекло – экологически чистый материал, не продуцирует никаких токсических веществ и абсолютно безопасно. Оно может использоваться на улице и в помещениях, в т.ч. в детских и лечебных учреждениях. Оргстекло может быть полностью использовано повторно после его переработки. Оргстекло обладает хорошей водостойкостью, хорошей устойчивостью по отношению к щелочи, водным растворам неорганических солей. На оргстекло воздействуют разбавленные фтористоводородные и цианистоводородные кислоты, а также концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты. Оргстекло, как и многие пластики, растворяется в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ), альдегидах, кетонах и сложных эфирах. На оргстекло также воздействуют спирты: метиловый, бутиловый, этиловый, пропиловый. При непродолжительном воздействии 10% этилового спирта взаимодействие с оргстеклом отсутствует.

Оно обладает высокой морозостойкостью, устойчивостью к влаге. Плотность оргстекла составляет 1,19 г/см<sup>3</sup>, что почти в 2,5 раза легче обычного стекла и на 17% легче жесткого ПВХ. Ударная прочность оргстекла в 5 раз больше, чем у обычного стекла. Рабочий диапазон температур для оргстекла составляет от -40°C до +80°C.

Оргстекло имеет хорошую стойкость к старению. Светопропускание оргстекла составляет до 92% видимого света, что больше, чем у любого другого полимерного материала. Механические свойства и светопропускание оргстекла практически не изменяется с течением времени под воздействием ультрафиолетовых лучей и атмосферного воздействия (т.е. оргстекло не требует дополнительной защиты от УФ-излучения). Для цветного оргстекла при длительной наружной эксплуатации возможно изменение цвета (это зависит от конкретного цвета и производителя).

Отходы оргстекла могут быть подвержены повторной переработке без применения узкоспециального оборудования.

### 1.3. Определение энергии пучка по толщине пройденного электронами.

Эмпирическое соотношение, связывающее экстраполированный пробег энергией электронов, т.е. кинетическая энергия электронов вычисляется по формуле:

$$E_0 = 1,77 (R_0 + 0,141) \quad (1)$$

Здесь  $E_0$  измеряется в МэВ,

$R_{\text{э}} = \rho \cdot d$  – экстраполированный пробег электронов ( $\text{г}/\text{см}^2$ ),

$\rho = 1,19 \text{ г}/\text{см}^3$  – плотность органического стекла,

$d$  – толщина пройденного электронами в образцах (см).

## **2. Методика измерения экстраполированного пробега в прозрачных полимерных пластинах.**

Экспериментальное определение пробега электронов в материалах. Для получения экстраполированного пробега, необходимо измерять прохождение электронов через поглотитель. Для этого на пути пучка ускоренных электронов устанавливается органическое стекло. По измеренным значениям толщины пройденного электронами определяется экстраполированный пробег электронов и с помощью экстраполированного пробега электронов рассчитывается энергия пучка.

Для определения экстраполированного пробега в полиметилметакрилате производится облучение образца толщиной от 5 см при заданном режиме работы ускорителя, расположенных от выходного окна ускорителя на расстоянии 30-50 см и обеспечив его вертикальное расположение в поле излучения. Время облучения рассчитывается из условия, чтобы максимальная поглощенная доза ПММА не превышала 40 кГр.

Поглощенную дозу определим как:

$$D = 1,5 \cdot j \cdot t \cdot 10^3 \text{ Гр} \quad (2)$$

где  $j$  – плотность тока пучка ( $\text{мкА}/\text{см}^2$ ),  $t$  – время облучения.

Плотность тока определяется с помощью цилиндра Фарадея.

После сеанса облучения пластин полиметилметакрилата измеряется линейкой толщина пройденных электронами в образце и затем рассчитывается энергия пучка ускоренных электронов.

## **3. Порядок выполнения лабораторной работы**

3.1. Подготовить ускоритель к работе.

3.2. Установить образец ПММА у выходного окна ускорителя, подключить кабельные линии.

3.3. С помощью цилиндра Фарадея и используя формулу (2) рассчитать время облучения пластин так, чтобы максимальная поглощенная доза не превышала 40 кГр.

3.4. Облучить образец расчетным временем.

3.5. Рассчитать энергию пучка, измеряя линейкой толщину пройденной электронами в образце.

4. Контрольные вопросы.

4.1. Какие существуют способы измерения энергии заряженных частиц?

4.2. Какую энергию частиц можно определить методом экстраполированного пробега?

4.3. Какую точность определения энергии обеспечивает метод экстраполированного пробега?

4.4. Можно ли оценить монохроматичность пучка электронов по характеру поглощения заряженных частиц в образце?

Литература.

1. Ю.А. Зайкин, В.Л. Цой. Изучение устройства и принципа работы линейного ускорителя электронов ЭЛУ-4. Алматы: Казахский Университет, 1998.

2. Техническое описание устройства ЭЛУ-4.
3. Вопросы дозиметрии и защита от излучений. Вып. Ю. -М.: Атомиздат, 1969.
4. Зигбан К. Бета и гамма-спектроскопия. -М.: Физматгиз, 1959.
5. Полупроводниковые счетчики излучений. -М.: Госатомиздат.
6. Джалли Дж. Черенковское излучение и его применение, 1960.

### Лабораторная работа №3 Радиационное упрочнение металлов

**Цель работы.** Изучение процесса радиационного упрочнения металла при закреплении дислокаций точечными радиационными дефектами.

**Приборы и принадлежности.** Крутильный маятник, электронный блок ОВТ-1, блок связи, частотомер, ЧЗ-57, вольтметр В7-16А, прибор комбинированный цифровой Щ4313, осциллограф С1-68.

#### Дислокационное внутреннее трение. Модель струны

Одним из основных эффектов, приводящих к изменению уровня внутреннего трения при воздействии ионизирующих излучений на кристаллы, является закрепление линейных дефектов – дислокаций – точечными дефектами, вводимыми в кристалл облучением (см. разделы 1,3). Основные черты механизма рассеяния энергии упругих колебаний, связанного с этим явлением, описываются известной моделью колеблющейся струны [11,12]. В соответствии с представлениями этой модели дислокации могут смещаться по всей длине под действием поля напряжений, за исключением некоторых фиксированных точек, в которых они закреплены. Такими точками закрепления (стопорами) могут служить атомы примесей, дефекты решётки или узлы дислокационной сетки. В переменном внешнем поле напряжений дислокации колеблются подобно струнам, причём эти колебания приводят к рассеянию упругой энергии.

Уравнение движения закреплённой дислокации в плоскости скольжения ( $xy$ ) имеет вид:

$$A \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + B \frac{\partial \xi}{\partial t} - C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = \sigma b, \quad (35)$$

где  $\xi(x, y, z)$  - смещение произвольной точки с координатами  $(x, y, z)$ ;  $A$  – эффективная масса дислокации на единицу длины;  $B$  - демпфирующая (тормозящая) сила;  $C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2}$  - сила на единицу длины, обусловленная натяжением дислокации;  $\sigma b$  - сила на единицу длины, обусловленная внешним сдвиговым напряжением;  $\sigma$  - напряжение;  $b$  – длина вектора Бюргерса.

Граничные условия

$$\xi\left(-\frac{l}{2}, t\right) = \xi\left(\frac{l}{2}, t\right) = 0 \quad (36)$$

устанавливают, что дислокация представляет собой петлю длиной  $l$ , ограниченную точками закрепления.

Зная решение уравнения (35) с граничными условиями (36), можно рассчитать рассеяние энергии колеблющейся дислокацией.

Гранато и Люкке получили решение уравнения движения дислокации в виде ряда Фурье и показали, что хорошим приближением к точному решению может служить первый член ряда. Используя это приближение во всём диапазоне частот, они получили выражение для внутреннего трения и модуля упругости.

В случае экспоненциального (случайного) распределения по длинам петель в области звуковых и инфразвуковых частот имеют место соотношения:

$$Q^{-1} = \pi \Lambda_0^4 \frac{Gb^2}{C^2} \omega, \quad (37)$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \Lambda^2 \frac{Gb^2}{2C}, \quad (38)$$

где  $\Lambda$ - плотность дислокаций  $\sim 1 \times 10^7 : 5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ ,  $\omega = 2C/Bl^2$ ,  $\delta$  - декремент колебания. Величина  $\Delta G/G$  в левой части выражения (34), называется дефектом модуля и определяется выражением:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{G^* - G}{G}, \quad (39)$$

где  $G$  - модуль сдвига в кристалле с подвижными дислокациями,  $G^*$  - модуль сдвига в кристалле без дислокаций (или с полностью закрепленными дислокациями).

Рассмотрим влияние облучения на уровень фона внутреннего трения в твердых телах. Если вид распределения по длинам дислокационных петель при облучении не изменяется, то действие облучения можно приписать изменению средней длины петель. Если до облучения на дислокации имелось  $n_0$  точечных дефектов, приходящихся на единицу длины отрезка дислокации, а в результате облучения появилось  $n_r$  дополнительных точек закрепления, то средняя длина петли равна

$$l = \frac{1}{n_0 + n_r}. \quad (40)$$

Подставляя  $l$  из (40) в выражения для внутреннего трения и дефекта модуля (37) и (38), свяжем эти величины с плотностью точек закрепления дислокаций:

$$y = \frac{\Delta G / G}{(\Delta G / G)_0} = \frac{l^2}{l_0^2} = \frac{n_0^2}{(n_0 + n_r)^2} = \frac{1}{(1 + n_r / n_0)^2}, \quad (41)$$

$$z = \frac{Q^{-1}}{Q_0^{-1}} = \frac{l^4}{l_0^4} = \frac{1}{(1 + n_r / n_0)^4}, \quad (42)$$

где  $Q_0^{-1}$ ,  $(\Delta G / G)_0$ ,  $l_0$  - внутреннее трение, дефект модуля и длина петли дислокации до облучения.

Таким образом, мерой плотности точек закрепления могут служить величины:

$$y^{-1/2} - 1 = z^{-1/4} - 1 = \frac{n_r}{n_0} \quad (43)$$

На рис. 11 приведены зависимости модуля Юнга и декремента колебаний от времени нейтронного облучения меди при температуре 20 К. Рассчитанные по формулам (41) и (42) величины  $Y$  и  $Z$  совпадают и линейно зависят от дозы облучения (рис. 12).

Если облучение производится при повышенных температурах, величины  $Y$  и  $Z$  не всегда совпадают, а зависимость от дозы становится сложной. Различие значений этих величин и их отклонения от линейной зависимости могут быть связаны с различным вкладом наблюдаемые эффекты дислокаций разных типов.

Рассчитанная по данным эксперимента зависимость  $n_r/n_0$  от времени облучения  $t$  оказывается линейной при малых значениях внутреннего трения (или декремента,  $\delta$ ). При больших значениях  $\delta$  могут наблюдаться значительные отклонения этой зависимости от линейной вследствие диффузии скоплений радиационных дефектов к дислокациям.

### **Влияние облучения быстрыми нейтронами на модуль Юнга, $E$ и внутреннее трение (логарифмический декремент) обожженных кристаллов меди**

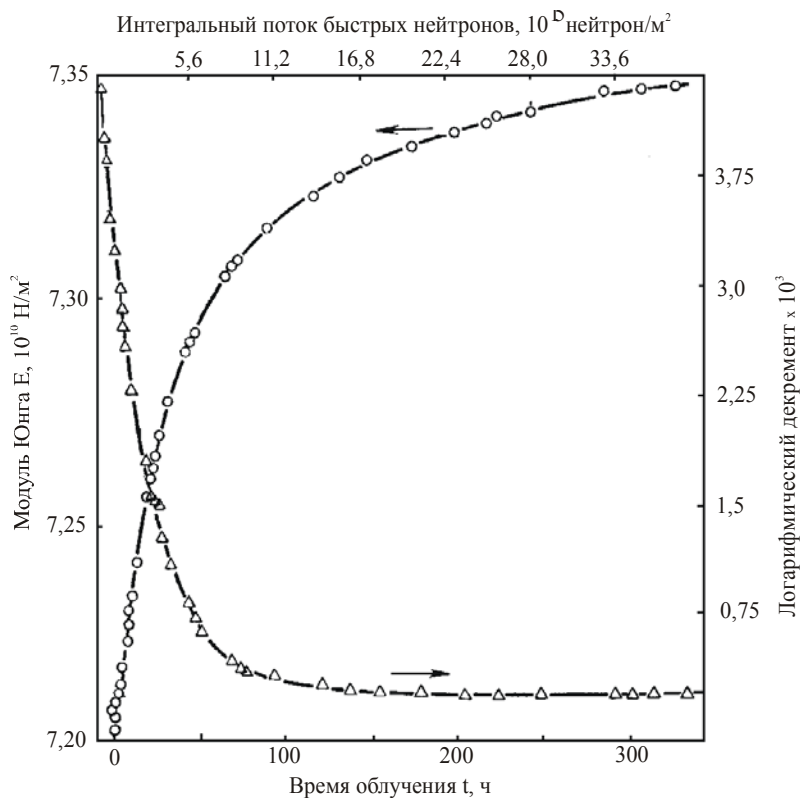


Рис. 11

### Зависимость величин Y и Z от времени облучения

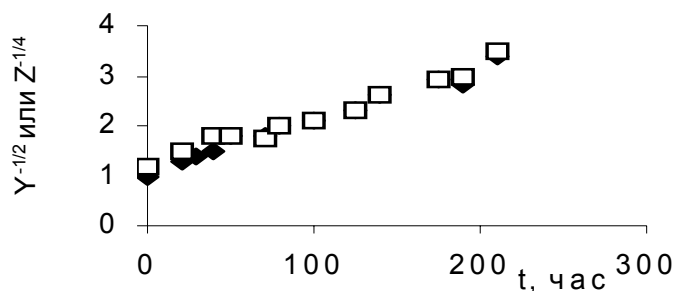


Рис. 12

Таким образом, анализ экспериментальных данных на основе описанных теоретических представлений дает общую картину взаимодействия дислокаций с радиационными дефектами.

В данной работе для изучения взаимодействия дислокаций с точечными радиационными дефектами, возникающими при облучении металлов электронами с энергией 4 МэВ до флюенса  $1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, используется установка крутильного маятника. Облучение в рассматриваемом случае не приводит к изменению дислокационной системы, а преимущественным типом радиационных дефектов являются изолированные пары Френкеля, отжигающиеся при комнатной температуре путем рекомбинации элементарных точечных дефектов и их уходом на стоки. Основными стоками для точечных дефектов являются дислокации. Точками закрепления дислокаций могут быть как собственные межузельные атомы, так и вакансии. Однако преобладающими точками закрепления дислокаций являются собственные межузельные атомы, имеющие более высокие значения подвижности и энергии взаимодействия с дислокациями по сравнению с вакансиями.

### Подготовка к работе и порядок работы

1. Убедиться в правильности соединения всех блоков в соответствии с электрической схемой соединений крутильного маятника (см. раздел 4).
2. Выставить плиту крутильного маятника в строго горизонтальное положение.

3. Установить образцы в зажимы.

4. Установить ручки управления в следующие положения:

- а) на частотомере клавиши “1”, “10<sup>-3</sup>”, “1:10”, “1:1”, период **Б** - нажаты, остальные отжаты; риски на ручках регулировки в верхнем вертикальном положении. Тумблер “Сеть” - включен;
- б) на электронном блоке: тумблер “Сеть” - включен, при этом горит индальная лампочка.
- в) вольтметр **В7-16А**: переключатель “Род работы” на **0** или **1**, клавиша “Предел измерений” в положении **10**. На задней стенке: тумблер “50” Гц в положении “Ручное”. Время преобразования **100** мсек.

Температура образца измеряется термопарой, термоЭДС которой подается на вольтметр Щ4313.

6. Затухающие колебания наблюдаются на осциллографе С1-68.

7. Произвести измерение декремента затухания колебаний системы:

а) нажать и отпустить кнопку “Пуск” на панели электронного блока и сразу после этого кнопку “Сброс”;

б) записать число колебаний  $N$ , высветившееся на электронном блоке.

Величины  $Q^{-1}$  и  $G$  определяются для необлученных и облученных электронами образцов металла до флюенсов  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  по формулам, приведенным в разделе 4. Измерения внутреннего трения и модуля сдвига при заданной температуре и деформации образца проводятся не менее 5 раз, и затем определяются средние значения. Результаты сводятся в таблицы.

### Задания к лабораторной работе

1. Измерить на крутильном маятнике периоды колебаний  $T_0$  и  $T_1$ . (см. раздел 4).
2. Определить массу грузиков  $m$ , г, расстояние их от оси системы  $r$ , см. Вычислить момент инерции  $I_{гр}$  (по уравнению (28)).
3. Вычислить значение момента инерции системы без образца  $I_1$ , воспользовавшись уравнением (29). Измерить размеры образцов. Результаты измерений свести в таблицу 1.

Таблица 1

№ п/п	$T_0$ , сек	$T_1$ , Сек	$I_1$ , кг см <sup>2</sup>

4. Установить образец в держатель, измерить период колебаний системы с образцом  $T_k$ , число колебаний  $N$ . Вычислить внутреннее трение  $Q^{-1}$  по формуле (29) и модуль сдвига  $G$  по формуле (30). Результаты свести в таблицу 2.

Таблица 2

№ образца	$b$ , м	$h$ , м	$L$ , м	№ п/п	$N$	$T_k$ , К	$Q_i^{-1}$	$Q_p^{-1}$	$\Delta Q_i^{-1}$	$G_i$ , Н/м <sup>2</sup>	$G^*$ , Н/м <sup>2</sup>	$\Delta G_i$ , Н/м <sup>2</sup>

5. Вычислить для каждой дозы облучения плотность радиационных стопоров дислокаций  $n_r/n_0$  из уравнения (42).

6. Вывести из уравнений (39) - (43) формулу для определения модуля сдвига  $G^*$  при полном закреплении дислокаций и вычислить его значение для двух доз облучения по экспериментально найденным значениям величины  $Y$ .

### Контрольные вопросы

1. Опишите механизм рассеяния упругой энергии дислокациями в кристаллах.
2. Как влияют различные виды ионизирующих излучений на уровень внутреннего трения в твердых телах?
3. Опишите процесс закрепления дислокаций точечными радиационными дефектами. Как зависит плотность точек закрепления дислокаций от дозы облучения?

## Лабораторная работа № 4

### Взаимодействие дислокаций с атомами примесей в металлах

**Цель работы.** Изучение процесса отрыва дислокаций от атомов примесей в кристаллах и определение их энергии взаимодействия с дислокациями.

**Приборы и принадлежности.** Установка с электростатическим возбуждением изгибных колебаний образцов для определения внутреннего трения в звуковой области частот.

#### Теория амплитудозависимого внутреннего трения

##### Гранато-Люкке

Из рис. 6 и рис. 7, иллюстрирующих рассеяние энергии колеблющейся дислокацией, следует, что гистерезисные потери должны быть равны нулю для амплитуд переменной деформации, меньших, чем критическое значение  $\varepsilon_{кр}$ , соответствующее точке D на рис. 7. Для амплитуд деформации  $\varepsilon_0$ , больших чем критическая, потери энергии  $\Delta W$  за период колебаний, которые определяются площадью, охватываемой кривой «напряжение – деформация», постоянны. Поскольку внутреннее трение  $Q^{-1}$  пропорционально  $\Delta W$  (см. формулу (4)), оно равно нулю вплоть до своего максимального значения и затем изменяется обратно пропорционально квадрату амплитуды деформации ( $\Delta W = const$ ,  $W \sim \varepsilon_0^2$ ).

Такая амплитудная зависимость внутреннего трения не соответствует экспериментальным данным [11-14]. Это легко понять, если учесть, что имеется распределение дислокационных петель по длинам. Отрыв дислокаций от точек закрепления происходит, когда сила, приложенная к дислокационному сегменту, превышает силу, действующую со стороны точки закрепления. Для двух соседних дислокационных сегментов с длинами  $l_1$  и  $l_2$  первая сила равна  $G b(l_1 + l_2) \frac{\varepsilon}{2}$ , а максимальная сила, создаваемая точкой закрепления, имеет величину порядка  $\frac{E_c}{b}$ , где  $E_c$  - энергия связи точки закрепления. Тогда условие отрыва может быть записано в виде

$$\frac{G b(l_1 + l_2) \varepsilon_{кр}}{2} \approx \frac{E_c}{b}.$$

(44)

Можно ожидать, что пара соседних сегментов, имеющая наибольшую общую длину, оторвется первой, приводя к катастрофическому процессу отрыва всего отрезка между узлами дислокационной сетки. Так как наибольшая длина пары сегментов может изменяться от одного отрезка к другому, различные отрезки сетки имеют разное напряжение отрыва. Теперь ясно, что с ростом амплитуды деформации процесс отрыва развивается постоянно и очень быстро.

Чтобы вычислить амплитудную зависимость внутреннего трения, необходимо знать функцию распределения пар сегментов дислокационных петель по длинам. Расчеты Гранато и Люкке были основаны на следующих предположениях:

- 1) все отрезки между узлами дислокационной сетки имеют одинаковую длину  $L_n$ ;
- 2)  $L_n \gg L_c$ ;
- 3) при нулевой деформации сегменты распределены по длинам беспорядочным образом, т.е. согласно распределению Келера:

$$N(l) dl = \frac{\Lambda}{L_c^2} \exp\left[-\frac{l}{L_c}\right] dl,$$

(45)

где  $N(l)dl$  - количество сегментов, имеющих длину в пределах от  $l$  до  $l+dl$ ;  $L_c$  - средняя длина сегмента,  $\Lambda$  - общая длина дислокаций, принимающих участие в процессах отрыва и содержащихся в единице объема (т.е. плотность дислокаций).

Эти предложения приводят к следующему выражению для амплитудной зависимости внутреннего трения

$$Q^{-1}(\varepsilon) = \frac{C_1}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon_0}\right),$$

(46)



где  $C_1 = \frac{\Omega \Delta_0 \Lambda L_n^3}{\pi L_c} C_2$ ,  $C_2 = \frac{k \eta b}{L_c}$ .

Здесь  $\varepsilon_0$  - амплитуда деформации,  $\Omega$  - фактор ориентации,  $\Delta_0 = \frac{8Gb^2}{\pi^3 C}$ ,  $G$  - модуль сдвига,  $b$  - длина вектора Бюргерса,  $C$  - натяжение дислокации,  $K = G/4 RE$ ,  $E$  - модуль Юнга,  $R$  - коэффициент приведения сдвигового напряжения,  $\eta$  - параметр несоответствия Коттрелла.

На типичных амплитудных зависимостях внутреннего трения (Рис. П.2.1-П.2.3, Приложение 2) наблюдается амплитудонезависимая область и пики внутреннего трения, которые появляются при деформациях выше критической и описываются соотношениями вида (46).

Для того, чтобы проверить, происходит ли в эксперименте рассеяние энергии по механизму, описанному в модели Гранато-Люкке (46), удобно построить зависимость  $\ln(Q_{A.}^{-1} \varepsilon_0)$  от  $\frac{1}{\varepsilon_0}$ . Если рассеяние упругой энергии правильно описывается в этой модели, то в результате

такого построения будут получены прямые линии с наклонами, пропорциональными плотности точек закрепления, и отсекаемыми на оси ординат отрезками, пропорциональными плотности дислокаций. Это легко понять, прологарифмировав уравнение (46):

$$\ln(Q_{A.}^{-1} \varepsilon_0) = -\frac{C_2}{\varepsilon_0} + \ln C_1$$

(47)

и вспомнив, какими физическими величинами определяются значения коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$ .

В случае, когда экспериментальные данные не ложатся на прямую в координатах  $\ln(Q_{A.}^{-1} \varepsilon_0) - \frac{1}{\varepsilon_0}$ , возможно два объяснения наблюдаемой зависимости внутреннего трения от амплитуды колебаний образца: рассеяние энергии дислокации или не описывается моделью Гранато-Люкке, или имеет место наложение нескольких пиков ВТ (см. Приложение 2).

### Задания к лабораторной работе

1. Перед выполнением работы необходимо пройти инструктаж по технике безопасности, ознакомиться с устройством (см. раздел 4) и правилами эксплуатации установки внутреннего трения.
2. Измерить амплитудную зависимость внутреннего трения (см. раздел 3, формулы 23, 24).
3. Построить график зависимости внутреннего трения от амплитуды деформации в координатах  $Q^{-1} - \lg \varepsilon$ .
4. Построить амплитудную зависимость внутреннего трения в координатах  $\ln(Q^{-1} \varepsilon) - 1/\varepsilon$  (см. формулу 47) и проанализировать полученную зависимость.
5. В случае наложения нескольких максимумов внутреннего трения разделить интегральную кривую на составляющие пики типа Гранато-Люкке.
6. Оценить энергию связи  $E_c$  дислокации с атомом примеси (см. формулу 44).

### Контрольные вопросы

1. Какова причина наблюдаемой экспериментальной зависимости внутреннего трения от амплитуды колебаний образца?
2. Какие факторы могут приводить к искажению формы пика на амплитудной зависимости внутреннего трения, предсказываемой теорией Гранато - Люкке?
3. Как разделить вклад различных примесей в закрепление дислокаций в кристалле и определить энергию их взаимодействия с дислокациями?

## **Исследование температурной зависимости внутреннего трения в полимерных композитных материалах**

Цель работы: **Изучение термически активированных и инициированных излучением структурных превращений в композитных материалах на основе полимеров.**

**Приборы и принадлежности:** Крутильный маятник, электронный блок ОВТ-1, блок связи, частотомер, ЧЗ-57, транскриптор Ф5033, вольтметр В7-16А, цифropечатающее устройство (ЦПМ).

**Объекты исследования:** Стеклотекстолиты марок СТ-II и СТ-ЭТФ - слоистые прессованные материалы, полученные пропиткой стеклоткани фенольной и эпокситрифенольной смолами, соответственно. В работе используются образцы стеклотекстолитов, облученных при комнатной температуре электронами с энергией 2 МэВ до значений флюенса, равных 0, 10, 50 и 100 МГр.

### Структурные характеристики твердых полимеров

Композитные материалы на основе полимеров широко применяются в различных приборах, работающих в условиях интенсивных внешних воздействий (агрессивные среды, ионизирующие излучения, механические нагрузки и т.п.). В частности, в ускорительной технике и ядерных реакторах они используются в печатных платах в качестве изолирующих элементов высоковольтного оборудования. Основными структурными составляющими таких материалов являются наполнитель (неорганический или полимерный) и полимерное связующее.

Полимеры могут находиться в четырех физических состояниях [15] – одном кристаллическом и трех некристаллических: стеклообразном, высоко-эластическом и вязко-текучем. При этом так называемые кристаллические полимеры никогда полностью не закристаллизованы и содержат значительную часть некристаллической фазы.

Механические свойства полимеров сильно зависят от условий испытания, например, от скорости приложения нагрузки, температуры, величины деформации [16]. Полимер может обнаруживать признаки стеклообразного, хрупкого твердого тела, высокоэластичного каучука или вязкой жидкости в зависимости от интервала температур или продолжительности действия силы. При этом полимер может обнаруживать признаки стеклообразного, хрупкого твердого тела, высокоэластичного каучука или вязкой жидкости в зависимости от интервала температур или продолжительности действия силы при испытаниях. Полимеры обычно характеризуются термином «вязкоупругие материалы», подчеркивающим их промежуточное положение между вязкими жидкостями и упругими твердыми телами [15]. При низких температурах или высоких частотах измерения полимер может быть стеклообразным материалом с модулем Юнга  $10^9$ - $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> и будет разрушаться или переходить в пластическое состояние при деформации более 5%. При высоких температурах и низких частотах то же полимер может быть каучукоподобным материалом с модулем  $10^6$ - $10^7$  Н/м<sup>2</sup>, причем он может накапливать большие удлинения (около 100%) без остаточной деформации. При еще больших температурах при действии силы создаются необратимые деформации, и полимер ведет себя как высоковязкая жидкость.

В композитных материалах на основе полимеров сильное взаимодействие между молекулами связующего и наполнителя приводит к образованию переходных слоев с особыми свойствами, в частности, с характеристиками структурных переходов, отличающимися от наблюдаемых в полимерном наполнителе.

### Релаксационные процессы в полимерных материалах

Особенности строения полимеров и существование различных форм их молекулярной подвижности приводят к появлению различных релаксационных процессов, каждый из которых связан с тепловым движением тех или иных структурных элементов [11]. Структурные элементы, из которых образованы полимеры (мелкомасштабные элементы, сегменты, надмолекулярные образования в виде микроблоков, частицы активного наполнителя, диполь-дипольные локальные

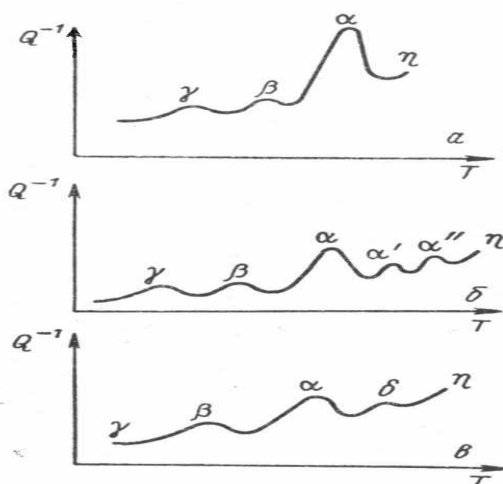
поперечные связи, поперечные химические связи и т.д.), играют в релаксационных процессах роль кинетических единиц различных размеров и разной подвижности.

На рис. 14 приведены схематические изображения температурных зависимостей внутреннего трения, построенных на основании экспериментальных результатов для полимеров соответствующих классов. Наблюдаемые максимумы в физикохимии полимеров получили название «переходов», где под этим термином подразумевается изменение характера температурной зависимости любого измеряемого свойства, имея в виду, что этому отвечают какие-либо изменения в структуре вещества.

Обнаруженные максимумы в линейных полимерах (а) приписывают следующим явлениям:  $\eta$ -релаксации – движению цепи как единого целого;  $\alpha$  - максимум – движению сегментов цепи, содержащих примерно 50-100 атомов углерода основной цепи (стеклование);  $\beta$ - максимум – движению сегментов, состоящих из 2-4 атомов углерода;  $\gamma$ - максимум – движению небольших по объему боковых атомных групп.

Для аморфно-кристаллических полимеров (б) кроме выше перечисленных максимумов, обнаруживают высокотемператур-ные максимумы  $\alpha'$  и  $\alpha''$ , которые приписывают подвижности надмолекулярных структур в области предплавления кристаллических полимеров.

### Схематическое изображение температурной зависимости внутреннего трения для различных полимеров



а - линейные твердые аморфные; б - аморфно-кристаллические; в - каучукоподобные пространственно-структурированные

Рис. 14

Аналогичные релаксационные максимумы могут наблюдаться и в композитных материалах на основе полимеров.

Выражения (9) – (12), приведенные в разделе 3, показывают, что при заданной частоте колебаний внутреннее трение, обусловленное релаксационными процессами с различными характеристиками (различными значениями  $\tau_0$  и  $H$ ), достигает максимума при различных температурах. Это делает метод внутреннего трения избирательным, позволяя, в частности, разделить релаксационные процессы, связанные со структурными переходами в полимерном связующем и в пограничных областях с наполнителем. Особенно важной является информация о структурных переходах в пограничных слоях, трудно доступная для получения другими экспериментальными методами.

Во многих композитных материалах с полимерным связующим (стеклотекстолитах, гетинаксах, фольгированных диэлектриках) в области температуры стеклования наблюдаются отчетливые  $\alpha$ - пики внутреннего трения, связанные с размораживанием подвижности сегментов макромолекул полимера при его переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние [17]. Структурными элементами, рассеивающими энергию механических колебаний, в этом случае являются свободные («размороженные») сегменты молекул полимера. Высота

$\alpha$  - пиков пропорциональна количеству таких свободных сегментов при температуре стеклования, а энергия активации характеризует их подвижность.

В непосредственной близости с  $\alpha$  - пиками возникают частично перекрывающиеся с ними  $\alpha'$  - максимумы, связанные с аналогичными структурными переходами в пограничной области «полимерное связующее - наполнитель» [17]. Такие максимумы отсутствуют в исходном полимере и наблюдаются только в присутствии наполнителя. Разность высот  $\alpha$  и  $\alpha'$  - максимумов пропорциональна разности количества свободных сегментов макромолекул в полимерном связующем и переходном слое. Сдвиг  $\alpha'$  - пика относительно  $\alpha$  - максимума по шкале температур свидетельствует об изменении энергии активации процесса и, следовательно, о разной подвижности сегментов макромолекул в свободном и связанном полимере.

Наблюдаемые изменения внутреннего трения коррелируют с температурной зависимостью модуля упругости (в случае крутильных колебаний модуля сдвига), которая может быть определена по изменению резонансной частоты колебаний образца. В области  $\alpha$  - перехода происходит резкое уменьшение модуля сдвига, связанное с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

### **Влияние облучения на свойства композитных материалов на основе полимеров**

Воздействие высокоэнергетических излучений приводит к радикальным изменениям структуры и свойств полимерных систем, причем наиболее значительные изменения связаны с необратимыми процессами деструкции и сшивания макромолекул полимеров [9,18]. Под действием ионизирующих излучений в полимерных материалах сначала возникают первичные дефекты – промежуточные образования, обладающие высокой реакционной способностью – свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы и т.п. Они являются источником дальнейших химических и структурных превращений, приводящих к коренным изменениям строения и свойств полимеров. В частности, под действием излучения в полимерах образуются поперечные межмолекулярные и внутримолекулярные связи, и наоборот, протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах [18]. Наиболее значительные изменения структуры и свойств полимерных материалов обусловлены, прежде всего, этими необратимыми процессами структурирования и деструкции. При сшивании наблюдается улучшение ряда свойств полимеров. Линейный полимер превращается в пространственный, его молекулярная масса значительно возрастает, что приводит к его нерастворимости в органических растворителях, повышению механической прочности и т.д. При деструкции молекулярная масса полимера уменьшается, при этом направленность изменения его свойств - противоположная. С определенной степенью условности полимеры подразделяют на сшивающиеся под действием ионизирующих излучений (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.) и деструктирующие (лавсан, целлюлоза и ее производные и т.д.). С точки зрения химии склонность к структурированию означает преимущественные разрывы С-Н связей при облучении, а тенденция к деструкции – преимущественные разрывы С-С связей.

В действительности при облучении полимеров процессы деструкции и сшивания протекают одновременно, но скорость одного из этих процессов может быть больше скорости другого в зависимости от условий облучения (температуры, дозы, мощности дозы) и от природы полимера.

В композитных материалах процессы деструкции – сшивания в различных структурных составляющих (полимерном связующем, полимерном наполнителе и в переходных областях) могут иметь как одинаковую, так и различную направленность. Кроме того, направленность этих процессов в каждой из структурных составляющих может изменяться с дозой облучения.

Структурные изменения, вызванные воздействием ионизирующих излучений, изменяют характеристики перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние в каждой из структурных составляющих, а следовательно и характеристики релаксационных процессов, связанных с этими переходами [17]. Поскольку деструкция полимера приводит к увеличению, а сшивание – к уменьшению количества свободных сегментов макромолекул, способных совершать колебания в поле переменных напряжений, высоты  $\alpha$  и  $\alpha'$  - максимумов в процессе деструкции пропорционально возрастают, а при сшивании убывают. Изменения высот пиков после облучения композита является количественной мерой деструкции – сшивания макромолекул в различных

структурных составляющих материала. Изменение энергии активации процессов  $\alpha$  и  $\alpha'$ -релаксации показывает как облучение влияет на подвижность молекулярных сегментов в различных областях композита.

Таким образом, исследования релаксационных максимумов, связанных со структурными переходами в композитах, позволяют раскрыть механизмы радиационно-стимулированных процессов, протекающих в различных областях неоднородного материала, и получить важные количественные характеристики структурных изменений, происходящих в этих областях под действием ионизирующих излучений [17].

### Задания к лабораторной работе

1. Ознакомиться с устройством и правилами эксплуатации крутильного маятника (раздел 4).
2. Установить необлученный образец композитного материала (стеклотекстолита марки СТ-II или СТ-ЭТФ по указанию преподавателя) в держатель. Выполняя операции, предусмотренные в разделе 5, определить внутреннее трение и модуль сдвига  $G$  исследуемого образца.
3. Включить печь для нагрева образца и измерить температурную зависимость внутреннего трения от комнатной температуры до  $200^{\circ}\text{C}$ , производя измерения через каждые 5 градусов при скорости нагрева 2 град/с.
4. Построить температурные зависимости внутреннего трения и модуля сдвига. Пользуясь схемой на рис.1, идентифицировать максимумы внутреннего трения, связанные с  $\alpha$  и  $\alpha'$ -релаксацией.
5. Отделить фон на температурных зависимостях внутреннего трения и определить высоту  $\alpha$  и  $\alpha'$ -пиков. По формуле Верта – Маркса (18) рассчитать энергии активации для процессов  $\alpha$  и  $\alpha'$ -релаксации.
6. Повторить указанные измерения и построить температурные зависимости внутреннего трения и модуля сдвига для образцов стеклотекстолита, облученных электронами до значений поглощенной дозы 10, 50 и 100 МГр. Определить энергии активации и высоты  $\alpha$  и  $\alpha'$ -пиков в облученных образцах.
7. Построить дозовые зависимости энергий активации и высот  $\alpha$  и  $\alpha'$ -пиков. Используя построенные зависимости, ответить на следующие вопросы:
  - а) определить направленность и сравнить скорости процессов деструкции – сшивания в полимерном связующем и пограничном слое «связующее - наполнитель» в исследуемом композитном материале;
  - б) указать, как влияют структурные изменения, вызванные облучением в различных структурных составляющих композита, на подвижность сегментов макромолекул при температуре стеклования;
  - в) сделать вывод о радиационной стойкости композита при его облучении электронами в исследованном интервале доз.

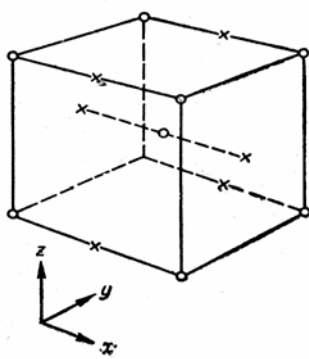
### Контрольные вопросы

1. Какие структурные превращения могут наблюдаться в полимерных материалах при термических и радиационных воздействиях?
2. Как и почему изменяются характеристики релаксационных пиков внутреннего трения в полимерных материалах при воздействии ионизирующих излучений?
3. Какую информацию о радиационно-иницированных процессах в различных структурных составляющих композитного материала можно получить из измерений температурных зависимостей внутреннего трения?

### *Лабораторная работа №4*

Релаксационные процессы, связанные с диффузией примесей внедрения в ОЦК металлах

**Цель работы.** Изучение релаксации Сноэка, ознакомление с прецизионным методом определения коэффициентов диффузии лёгких примесей внедрения в ОЦК металлах.



**Приборы и принадлежности.** Крутильный маятник, электронный блок ОВТ-1, блок связи, частотомер, ЧЗ-57, вольтметр В7-16А, прибор комбинированный цифровой Щ4313, осциллограф С1-68.

### Теория релаксации Сноэка

Простейшей релаксацией, связанной с наличием в кристалле примесей внедрения, является релаксация в  $\alpha$ -железе, содержащем углерод, обнаруженная Сноэком [11-14]. Атомы углерода в ОЦК – решетке занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции внедрения в центрах ребер или граней элементарной ячейки. Из простых геометрических соображений следует, что искажения решетки, создаваемые дефектом, имеют тетрагональную симметрию (рис. 13).

#### Возможные расположения атомов внедрения (С, О, N) в решётке $\alpha$ -железа (x-положения)

(1/2, 0, 0), (0, 1/2, 1/2) – x – положение;  
 (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) – y – положение;  
 (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) – z – положение.

Рис. 13

Если совместить ось  $x$  прямоугольной системы координат с направлением [100], ось  $y$  – с [010], ось  $z$  – с [001], то видно, что атомы примеси в  $x$  – положении располагаются посередине между атомами железа, лежащими вдоль направления [100], т.е. последние атомы будут отдалены друг от друга несколько больше, чем другие соседние атомы. Аналогично занятие  $y$  – положений заставляет решетку растягиваться предпочтительно в направлении оси  $y$ , а  $z$  – положений – в направлении оси  $z$ .

Так как всего положений  $x$ ,  $y$  и  $z$  имеется в три раза больше, чем атомов железа (в то время как концентрация углерода не достигает 1%), то, конечно, лишь очень малая часть возможных положений будет занята.

При отсутствии каких либо внешних сил и в предположении, что при комнатной температуре диффузия в известной мере еще возможна, естественно считать, что в среднем будет занято равное число  $x$ -,  $y$ - и  $z$ - положений, т.е. решетка останется в среднем кубической. Если приложить напряжение растяжения вдоль одной из осей, то расположение атомов углерода по  $x$ -,  $y$ - и  $z$ - положениям изменится, причем оно будет благоприятствовать удлинению в направлении приложенной силы. Действие переменных напряжений будет сопровождаться, таким образом, рассеянием энергии колебаний.

Внутреннее трение, вычисленное на основе описанного выше механизма релаксации, имеет вид формулы Зинера (4):

$$Q^{-1} = A \frac{w\tau}{1 + w^2\tau^2}.$$

(49)

Здесь  $\tau$  – время релаксации,  $A$  – коэффициент, величина которого определяется концентрацией примеси и зависит от вида и направления приложенного напряжения.

Расчеты показывают, что высота пика Сноэка пропорциональна весовой концентрации  $x_c$  примеси, выраженной в процентах:

$$Q_{\max}^{-1} = \alpha x_c,$$

(50)

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от вида колебаний,  $\alpha \approx 1$ . Выражение (50) позволяет определить концентрацию примеси внедрения в ОЦК металле по экспериментально определённой высоте пика Сноэка.

Время релаксации  $\tau$  определяется формулой (12):

$$\tau = \tau_0 \exp(H / kT),$$

где  $H$  – энергия активации процесса, а  $\tau_0$  - частотный фактор.

В случае релаксации Сноэка величина  $H$  имеет смысл энергии активации диффузии, которая для примеси внедрения, диффундирующей по межузельному механизму, равна энергии активации миграции атомов примеси. Энергия активации  $H$  может быть определена одним из методов, описанных в разделе 3, например, рассчитана по формуле Верта – Маркса (18).

Определив время релаксации  $\tau$  из условия максимума внутреннего трения  $\omega\tau = 1$ , можно рассчитать коэффициент диффузии примеси по формуле

$$D = \alpha \frac{a^2}{\tau^*}.$$

(51)

В этом выражении  $a$  – постоянная решётки (для грубых оценок можно принять  $a = 3 \times 10^{-10}$  м),  $\alpha$  - геометрический коэффициент,  $\tau^*$  - среднее время жизни атома в регулярном положении. При диффузии по междоузлиям для ОЦК решётки постоянная  $\alpha$  составляет 1/24, а  $\tau^* = \frac{3}{2}\tau$ .

Коэффициент диффузии зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right).$$

(52)

Зная коэффициент диффузии при температуре максимума пика Сноэка, нетрудно рассчитать предэкспоненциальный множитель  $D_0$ , воспользовавшись формулой (52). Тем самым будут вычислены оба параметра  $H$  и  $D_0$ , определяющие температурную зависимость коэффициента диффузии.

Описанный метод определения коэффициентов диффузии относится к наиболее прецизионным. Из таблицы 3 видно, что релаксационные методы обладают наиболее высокой чувствительностью из всех известных методов измерения коэффициентов диффузии в твёрдых телах.

### Порядок чувствительности различных методов измерения коэффициентов диффузии

Таблица 3

Экспериментальные методы определения коэффициентов диффузии в твёрдых телах	$D, \text{см}^2/\text{с}$
Металлографические	$10^{-7} - 10^{-10}$
Электроннозондовые	$10^{-9} - 10^{-12}$
Радиоактивные: Снятия слоёв Абсорбционные Авторадиографические	$10^{-10} - 10^{-14}$ $10^{-10} - 10^{-14}$ $10^{-12} - 10^{-14}$
Релаксационные	$10^{-16} - 10^{-22}$

### Параметры релаксации Сноэка в ОЦК-металлах [12]

Таблица 4

Сплав	$\Delta$ на 1 ат.% растворённого вещества	$T, \text{К}$	$G, 10^{11} \text{Н/м}^2$ растворителя	$\tau_0^{-1}, 10^{14} \text{с}^{-1}$	$H, \text{эВ}$
V – N	0,12	540		3,6	1,48
V – O	0,55	455	0,47	5,1	0,87
Fe – C	0,43	308	0,75	1,8	0,835

<b>Fe - N</b>	0,40	290		1,9	0,796
<b>Nb - N</b>	0,10	559		2,7	1,52
<b>Nb - O</b>	0,09	418	0,36	7,0	1,17
<b>Ta - C</b>	0,4	623		2,0	1,67
<b>Ta - N</b>	0,23	616	0,68	1,7	1,64
<b>Ta - O</b>	0,17	415		1,5	1,11

Релаксация Сноека наблюдается не только в  $\alpha$  - железе, но и в других металлах с ОЦК – решеткой, содержащих примеси внедрения, например, в сплавах V – N, V – O, Fe – N, Nb- - N, Nb – O, Ta – C, Ta – N, Ta – O и т.д. Энергии активации диффузии лёгких примесей (C,O,N), определённые по данным о релаксации Сноека в некоторых ОЦК металлах, приведены в таблице 4.

### Задания к лабораторной работе

1. Ознакомиться с устройством и правилами эксплуатации крутильного маятника (раздел 4).
2. Измерить фон внутреннего трения в содержащем лёгкие примеси (C,O,N) хорошо отожжённом образце ОЦК металла ( $\alpha$ -Fe, Mo, Nb, Ta – по выбору преподавателя) при комнатной температуре, выполняя операции, описанные в разделе 5.
3. Включить нагрев образца и измерить температурную зависимость внутреннего трения от комнатной температуры до 200<sup>0</sup>С, производя измерения через каждые 5 градусов при скорости нагрева 2 град/с.
4. Построить график зависимости внутреннего трения от температуры.
5. Определить энергию активации релаксационного процесса по формуле Верта – Маркса (18).
6. Пользуясь таблицей 4, по известной энергии активации идентифицировать примеси, ответственные за наблюдаемые пики Сноека.
7. Отделить фон внутреннего трения (см. приложение 3) и по высотам пиков Сноека найти концентрацию примесей (см. формулу (50)).
8. По известным энергиям активации диффузии, пользуясь формулой (51), рассчитать коэффициенты диффузии примесей при температурах максимумов внутреннего трения и определить предэкспоненциальные множители в выражении (52).

### Контрольные вопросы

1. В каких металлах и для каких примесей наблюдается релаксация Сноека?
2. Как определить концентрацию и коэффициент диффузии примеси по характеристикам пика Сноека?
3. Каковы преимущества релаксационных методов определения коэффициентов диффузии в твёрдых телах?

### Лабораторная работа №6

#### Взаимодействие точечных радиационных дефектов с примесями внедрения в ОЦК металлах

**Цель работы.** Изучение явления вакансионного пресыщения объёма металла при облучении электронами и взаимодействия радиационных вакансий с лёгкими примесями внедрения.

**Приборы и принадлежности.** Крутильный маятник, электронный блок ОВТ-1, блок связи, частотомер, ЧЗ-57, вольтметр В7-16А, прибор комбинированный цифровой Щ4313, осциллограф С1-68.

#### Влияние облучения на пик Сноека



Экспериментальные данные показывают, что высота пика Сноэка после облучения электронами уменьшается, причем смещение его по температуре не происходит и энергия активации остается неизменной. Механизм этого явления обычно заключается в том, что облучение кристалла приводит к обогащению его объема вакансиями, вследствие преимущественного поглощения межузельных атомов дислокационными стоками (см. раздел 2). При этом избыточные радиационные вакансии захватывают часть атомов примеси внедрения (например, углерода), которые, в результате, не участвуют в перераспределении примеси в поле напряжений.

Для оценки доли атомов примеси, образовавших комплексы с вакансиями, необходимо по уменьшению высоты пика Сноэка, в соответствии с выражением (50), оценить концентрацию дефектов  $\Delta x_c$ , переставших участвовать в релаксационном процессе и сравнить её с концентрацией примеси  $x_c$  в необлученном образце. Тогда атомная концентрация  $C_{vs}$  комплексов «вакансия – примесь» будет равна

$$C_{vs} = \frac{\Delta x_c}{x_c} \cdot \quad (53)$$

Полагая, что атомы примеси образуют комплексы при случайной встрече с избыточными вакансиями, можно записать:

$$C_{vs} = \Delta x_c = C_v^* x_c, \quad (54)$$

где  $C_v^*$  - избыточная концентрация вакансий.

Таким образом, доля атомов примеси, захваченных радиационными вакансиями, приближенно равна атомной концентрации избыточных вакансий в кристалле после облучения.

Концентрацию пар Френкеля, введенных электронным облучением, можно теоретически оценить по формуле:

$$c_d = \Phi_o \int_{E_d}^{E_{2max}} \nu(E_2) \frac{d\sigma(E_1, E_2)}{dE_2} dE_2, \quad (55)$$

где  $\Phi_o$  - флюенс,  $E_2$  - энергия первично выбитого атома (ПВА),  $E_1$  - энергия электронов,  $E_d$  - пороговая энергия образования ПВА ( $E_d \approx 25$ эВ),  $\nu(E_2)$  - каскадная функция (число атомов, смещённых ПВА),  $\frac{d\sigma(E_2, E_1)}{dE_2}$  - дифференциальное сечение рассеяния релятивистских электронов

на атомах,  $E_{2max} = \frac{2E_1(E_1 + 2E_0)}{m_2 c^2}$  - максимальная энергия ПВА,  $E_0$  - энергия покоя электрона,  $m_2$  - масса ПВА.

Для грубой оценки можно использовать каскадную функцию Кинчина – Пиза:

$$\nu(E_2) = \frac{E_2}{2E_d} \quad (56)$$

и релятивистское дифференциальное сечение Мак-Кинли – Фешбаха:

$$\frac{d\sigma(E_1, E_2)}{dE_2} = \frac{4\pi a_0^2 z^2 E_R^2}{E_o^2} \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \left\{ 1 - \beta^2 \frac{E^2}{E_{2max}} + \pi \alpha \beta \left[ \left( \frac{E_2}{E_{2max}} \right)^{1/2} - \frac{E_2}{E_{2max}} \right] \right\} \frac{E_{2max}}{E_2^2}; \beta = \frac{v}{c}; \quad (57)$$

где  $v$  - скорость электрона,  $a_0$  - радиус Бора, равный  $0,53 \text{ \AA}$ ;  $E_R$  - энергия Ридберга, равная  $13,6 \text{ эВ}$ ;  $z$  - заряд ядра ПВА;  $\alpha = z/137$ .

В рассматриваемой модели захвата примесных атомов радиационными вакансиями концентрация пар Френкеля, введенных облучением, должна быть равна сумме концентрации избыточных неравновесных вакансий  $C_v^*$  в кристалле после облучения и концентрации радиационных вакансий  $C_{vr}$ ,

Существуют и другие механизмы подавления релаксации Сноэка в облученных металлах, связанные, например, с сегрегацией примеси и образованием ею устойчивых химических соединений на поверхности кристалла. В этом случае, величина  $\Delta x_c$ , вычисленная по

уменьшению высоты пика Сноека после облучения, может оказаться одного порядка с  $c_d$  или даже превышать  $c_d$ .

### **Задания к лабораторной работе**

1. Измерить температурную зависимость внутреннего трения в образце ОЦК металла (по выбору преподавателя), облученного электронами с энергией 2-4 МэВ до заданного значения флюенса (см. раздел 5).
2. Определить долю примесных атомов, которые после облучения металла перестали принимать участие в релаксации Сноека.
3. Оценить концентрацию радиационных вакансий (см. формулы (53-55)).
4. Проанализировать механизм взаимодействия дефектов, введенных облучением, с атомами примеси. Оценить долю радиационных вакансий, образовавших комплексы с примесными атомами.

### **Контрольные вопросы**

1. Почему в облученных металлах уменьшается высота пика Сноека?
2. Как оценить долю примесных атомов, захваченных радиационными вакансиями, и долю радиационных вакансий, образовавших комплексы с примесными атомами?

### **Самостоятельная работа**

#### **1. Задания по СРС.**

##### **Модуль 1.**

1. Охарактеризовать основные механизмы взаимодействия гамма-излучения с твердым телом.
3. Рассчитать пороговую энергию дефектообразования в меди, облученной электронами.

##### **Модуль 2.**

1. Получить выражение для каскадной функции в модели Кинчина-Пиза для потенциала, обратно пропорционального квадрату расстояния.
2. Проанализировать влияние образования цепочек фокусированных столкновений и каналирование на каскадную функцию.

##### **Модуль 3.**

1. Указать температурные интервалы, в которых наиболее интенсивно протекают процессы радиационно-стимулированной сегрегации (обратный эффект Киркендалла, связанный с диффузией вакансий и межузельных атомов к стокам; миграция подвижных комплексов точечный дефект - растворенный атом примеси).
2. Проанализировать связь процессов радиационно-стимулированной диффузии и сегрегации с фазовым состоянием сплавов.

##### **Модуль 4.**

1. Сформулировать основные принципы конструирования радиационно-стойких реакторных сплавов.
2. Качественно описать механизмы воздействия электронного и гамма - облучения на электрические свойства полупроводников с различной шириной запрещенной зоны.

### **2. Вопросы для рубежного контроля**

Рубежный контроль проводится при завершении модулей 2, 3 и 4.

### **РК-1**

1. Объяснить различие механизмов дефектообразования и типа радиационных повреждений в твердых телах при облучении быстрыми и тепловыми нейтронами.

2. Проанализировать возможности электронного и гамма-излучения с энергией частиц 1 МэВ с точки зрения создания заданного уровня радиационных повреждений и пространственного распределения дефектов.
3. Описать характерные особенности отжига радиационных дефектов в полупроводниках, отметить отличие от отжига дефектов в металлах.

## РК-2

1. Объяснить почему и как коэффициенты радиационно-стимулированной диффузии атомов зависят от концентрации точечных радиационных дефектов.
2. В каких случаях области возле стоков обедняются и в каких случаях обогащаются примесными атомами за счет радиационно-стимулированной сегрегации.
3. Указать особенности и преимущества использования ионного облучения для формирования поверхностных слоев металлов и полупроводников с улучшенными механическими, электрическими и фотоэлектрическими свойствами.
4. Описать механизмы импульсного отжига облученных кристаллов, провести сравнение с быстрым изотермическим отжигом.

### 2. Вопросы для тестовой проверки

Мо- дуль	Вопрос	Варианты ответов	Пра- виль- ный вариант
1.	1.1. Какая из перечисленных конфигураций собственных межузельных атомов является неустойчивой?	1.1.1. Межузельный атом в центре элементарной ячейки. 1.1.2. Гантельная конфигурация. 1.1.3. Краудион.	1.1.1.
	1.2. Указать характерные значения энергии миграции межузельных атомов в твердом теле.	1.2.1. 0,05 эВ. 1.2.2. 1 эВ. 1.2.3. $1 \times 10^7$ эВ	1.2.1.
	1.3. С каким процессом связана третья стадия отжига радиационных дефектов в металлах?	1.3.1. Рекомбинация пар Френкеля. 1.3.2. Распад комплексов примесь- межузельный атом. 1.3.3. Миграция вакансий к дислокациям.	1.3.3.

1	1.4. Какой тип взаимодействия определяет размеры зоны атермической рекомбинации точечных дефектов в диэлектриках?	1.4.1. Упругое взаимодействие. 1.4.2. Электростатическое взаимодействие. 1.4.3. Ядерное взаимодействие. 1.4.4. Гравитационное взаимодействие.	1.4.2.
2	2.1. Какие динамические дефекты превалируют на низкотемпературной стадии каскада атом-атомных смещений?	2.1.1. Тепловая миграция дефектов. 2.1.2. Каналирование. 2.1.3. Цепочки фокусированных столкновений. 2.1.4. Распространение ударных волн.	2.1.3.
	2.2. Как влияют атомы соседних рядов на распространение цепочки фокусированных столкновений в ряду атомов?	2.2.1. Приводят к дефокусировке. 2.2.2. Вызывают дополнительную фокусировку. 2.2.3. Увеличивают расстояние переноса энергии.	2.2.2.
	2.3. Как сказывается перекрытие зон разупорядочения на восстановлении кристаллической структуры облученных полупроводников по сравнению с изолированными зонами разупорядочения.	2.3.1. Восстановление структуры происходит при значительно больших температурах. 2.3.2. При значительно меньших температурах. 2.3.3. Перекрытие зон не влияет на восстановление свойств.	2.3.1.
3	3.1. Какой из перечисленных факторов определяет механизмы радиационно-стимулированной сегрегации растворенных атомов в сплаве?	3.1.1. Наличие постоянных потоков точечных дефектов к поверхностным стокам. 3.1.2. Изменение модулей упругости облученного кристалла. 3.1.3. Формирование кластеров.	3.1.1.

	3.2. Для какого механизма радиационно-стимулированной диффузии время установления динамического равновесия концентрации является наименьшей?	3.2.1. Аннигиляция дефектов на постоянных стоках. 3.2.2. Парная рекомбинация точечных дефектов. 3.2.3. Комбинированный механизм (линейный и взаимная рекомбинация).	3.2.2.
3	3.3. Какие процессы приводят к радиационному упорядочению сплавов?	3.3.1. Преодоление барьеров подвижными дислокациями. 3.3.2. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами. 3.3.3. Миграция точечных дефектов. 3.3.4. Перераспределение примеси между границей и объемом зерна.	3.3.3.
4	4.1. Чем обусловлены процессы низко- и высокотемпературного охрупчивания при реакторном облучении?	4.1.1. Увеличением плотности дислокаций. 4.1.2. Введением трансмутационного гелия. 4.1.3. Сегрегацией растворенных примесей на границах зерен. 4.1.4. Изменением зернограницной структуры.	4.1.2.
	4.2. Какой из перечисленных процессов наиболее существенно влияет на снижение коррозионной стойкости облученных сплавов?	4.2.1. Удаление легирующей примеси из объема матрицы. 4.2.2. Обогащение поверхностного слоя вакансиями. 4.2.3. Диффузия кислорода по трещинам и границам зерен.	4.2.3.
	4.3. После ионного облучения тонкого полупроводникового слоя необходимо подвергнуть его термической обработке, удовлетворяющей следующим требованиям: -нагреву подвергаются только определенные участки подложки размером около 10 мкм; -в пределах одной подложки разные участки контролируемо нагреваются до разных температур. Какой метод отжига следует выбрать?	4.3.1. Изотермический отжиг длительностью 10-15 мин. 4.3.2. Быстрый изотермический отжиг длительностью 1-100 с. 4.3.3. Лазерный отжиг с длительностью импульса около 1 мкс.	4.3.3.

### Литература

1. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. - 367 с.

2. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 272 с.
3. Ахизер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 142 с.
4. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. - М.: Атомиздат, 1979. - 296 с.
5. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. - Киев: Наукова Думка, 1979. 335 с.
6. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 175 с.
7. Фазовые превращения при облучении под ред. Ф.В. Нолфа. - Челябинск: Металлургия, 1989. - 312 с.
8. Зайкин Ю.А. Прикладные направления радиационной физики. Учебное пособие для студентов физического факультета. - Алматы, КазГУ, 1998 г., 53 с.
9. Зайкин Ю.А., Цой В.Л. Изучение устройства и принципа работы ускорителя электронов ЭЛУ-4. Метод. разработка для студентов физического факультета. - Алматы, КазГУ, 1998, 51 с.
10. Зайкин Ю.А., Иванов М.С., Гусар О.Л. Метод внутреннего трения и его применение в радиационной физике. Метод. разработка, Алма-Ата, КазГУ, 1990.
11. Купчишин А.И., Потатий К.В. Радиационное дефектообразование ионизирующими излучениями в металлах. - Методическая разработка для студентов физического факультета. - Алма-Ата, КазГУ, 1985. - 48 с.
12. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. - М.: ИЛ, 1960. - 243 с.
13. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. - М.: Мир, 1966. - 291 с.
14. Точечные дефекты в твердых телах. Под ред. Б.И. Болтакса, Т.В. Машевиц и А.Н. Орлова. - М.: Мир, 1979. - 380 с.
15. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. - Челябинск, Металлургия, 1988. - 656 с.

### **Вопросы для подготовки к экзамену**

#### **Модуль 1.**

1. Характеристики дефектообразования при воздействии различных типов ионизирующих излучений.
2. Сечения образования дефектов. длина свободного пробега.
3. Ограничения, накладываемые на сечения образования дефектов в классической, релятивистской и квантовой механиках.
4. Потенциалы межатомного взаимодействия и область их применимости.
5. Дифференциальные сечения упругого рассеяния в классической механике. Формула Резерфорда.
6. Сечения рассеяния в квантовой механике. Формула Борна.
7. Потери энергии заряженных частиц на ионизацию. Формула Бора.
8. Потери энергии излучения на возбуждение атомов. Формула Бете-Блоха.

#### **Модуль 2.**

1. Термодинамика кристаллов с дефектами. Равновесная концентрация дефектов.
2. Схема расчета энергии образования и миграции вакансии в атомных моделях. Метод молекулярной динамики.
3. Энергии образования и миграции вакансии и дивакансии в квазихимическом приближении.
4. Конфигурации точечных дефектов.

5. Определение дислокации. Вектор Бюргерса.
6. Общие свойства и типы дислокаций. Влияние облучения на дислокационную структуру твердых тел.
7. Влияние дислокаций на механические свойства твердых тел.
8. Энергия образования дислокации. размножение дислокаций
9. Скопления точечных дефектов. Энергии их образования.
10. Пороговая энергия смещения. Низкотемпературная и высокотемпературная модели пороговой функции смещения.
11. Зона неустойчивости радиационных дефектов. Аналитические модели и компьютерное моделирование.

### **Модуль 3.**

1. Элементарная теория каскадов. Каскадная функция в модели Кинчина-Пиза.
2. Низкоэнергетические каскады столкновений. Фокусирование цепочки столкновений. Изменение каскадной функции с учетом различных динамических эффектов.
3. Высокоэнергетические каскады столкновений. Каналирование и его влияние на каскадную функцию.
4. Пространственное распределение точечных дефектов в каскаде столкновений. Пики смещений.
5. Перекрытие ветвей каскадов. Атермические перестройки в конце каскада.
6. Термические перестройки в конце каскадов столкновений. Тепловые пики.
7. Эффекты насыщения радиационными дефектами при больших дозах облучения. Аморфизация.

### **Модуль 4.**

1. Общие представления об отжиге радиационных дефектов. Кинетика отжига.
2. Изотермический и изохронный отжиг. Основные стадии отжига радиационных дефектов в металлах и полупроводниках.
3. Радиационно-стимулированные процессы (диффузия, сегрегация, адсорбция, фазовые превращения).
4. Принципы радиационной обработки материалов. Модификация физико-химических свойств.
6. Влияние ионизирующих излучений на механические и электрические свойства металлов и диэлектриков.
7. Радиационное распухание твердых тел.
8. Радиационное охрупчивание материалов.
9. Влияние ионизирующих излучений на электрические свойства полупроводников.
10. Экспериментальные методы радиационной физики:
  - измерение электросопротивления,
  - электронная, автоионная и другие виды микроскопии,
  - электронно-зондовые методы (оже-спектроскопия; анализ поверхностных слоев ионными пучками: ВИМС, POP).
  - резонансные методы: ЭПР, ЯМР, ЯГР; позитронная диагностика; внутреннее трение).