

中国散裂中子源的多学科应用

程贺^{1,2,†} 张玮^{1,2} 王芳卫^{1,3} 陈延伟^{1,2}

(1 中国科学院高能物理研究所东莞分部 中国散裂中子源 东莞 523803)

(2 散裂中子源科学中心 东莞 523803)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100190)

2019-07-23收到

† email: chenghe@ihep.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20191101

Applications of the China Spallation Neutron Source

CHENG He^{1,2,†} ZHANG Wei^{1,2} WANG Fang-Wei^{1,3} CHEN Yan-Wei^{1,2}

(1 China Spallation Neutron Source, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Dongguan 523803, China)

(2 Spallation Source Science Center, Dongguan 523803, China)

(3 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 中国散裂中子源(China Spallation Neutron Source, CSNS)是我国首台、世界第4台脉冲型中子大科学设施。CSNS基于加速器产生的高能质子轰击钨靶产生中子,然后利用中子进行实验。CSNS面向全世界的用户开放,为科学研究和工业研发服务,在物理、化学、生物、能源、材料等领域都有广泛的应用。文章将介绍CSNS的基本构成、发展历程和中子散射的多学科应用。

关键词 中国散裂中子源, 中子散射, 无损检测, 时间分辨

Abstract The China Spallation Neutron Source (CSNS) is the first such source in China, and the fourth in the world. As an accelerator-based neutron source, CSNS provides intense neutron beams for scientific research and industrial development. The large facility can host hundreds of researchers from university, national labs and industries in physics, chemistry, biology, energy, and material science from all over the world. In this paper we describe the basic principles, historic development, and applications of CSNS.

Keywords China Spallation Neutron Source, neutron scattering, nondestructive testing, time-resolved

1 中子散射和中子源的发展

历史上,中子散射的发展与中子源技术的进步相辅相成,互相促进。1931年,英国物理学家J.查德威克(James Chadwick, 1891—1974, 1935年诺贝尔物理学奖得主)发现中子。随后,美国物理学家E.费米(Enrico Fermi, 1901—1954, 1938年诺贝尔物理学奖得主)在40年代,主持建造完成了世界上第一座可控的原子反应堆,从而使利

用中子作为光源进行散射实验,研究物质结构的工作成为可能。1946年,美国物理学家沙尔(Clifford Glenwood Shull, 1915—2001)开始在橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Lab)开展弹性中子散射的研究;1950年,加拿大物理学家布鲁克豪斯(Bertram Neville Brockhouse, 1918—2003)开始在乔克河核实验室(Chalk River Nuclear Laboratory)开展非弹性中子散射的研究。1994年,这两位科学家因为在中子散射领域的开创性贡献,分别回答

了“原子在哪儿，以及原子怎么运动”两大问题，获得了诺贝尔物理学奖。由于物质结构的中子散射研究需要高功率的中子反应堆或者加速器，所以，最初从事中子散射的科研人员并不多，直到20世纪70年代法国的劳厄—朗之万研究所(Institute Laue—Langevin, ILL)、美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standard and Technology Center for Neutron Research, NCNR)等一系列的高中子通量中子设施正式实验运行，在物质结构研究方面的中子散射实验才得以大量展开^[1]。

理论上，散裂源可以为用户提供更加安全、高通量的中子束流。产生可用于实验的中子有两种方式：研究型核反应堆的核裂变、散裂源的加速器。前者的中子通量(每平方厘米每秒的中子数)在20世纪70年代已经达到了极值：ILL的研究型核反应堆57 MW，使用浓缩铀燃料，采用紧密设计。由于散热的需要，核燃料周围必须有冷却层，而样品处中子通量与样品—中子源的距离平方成反比，所以安全的冷却层厚度的设计直接限定了反应堆中子源中子通量的上限。相反，基于加速器的散裂中子源没有这方面的限制，产生每一个中子生成的热量只有反应堆中子源的六分之一^[2]。1977年，英国散裂中子源(ISIS Neutron and Muon Source, ISIS)开始建造，并于1985年投入运行。ISIS第一靶站打靶功率160 kW，重复频率50 Hz，瞬时热中子通量即达到ILL反应堆水平^[3]。随后，日本散裂中子源(Japan Proton Accelerator Research Complex, J-Parc)和美国散裂中子



图1 中国散裂中子源航拍图

源(Spallation Neutron Source, SNS)相继建成。我国紧随国际中子散射技术发展潮流，2012年动工，2018年建成了中国散裂中子源，直接迈入了世界四大脉冲中子源的行列。为了保持在中子散射领域内的世界领先优势，接替终将退役的研究型核反应堆，从2014年起，欧洲19个国家联合在瑞典的隆德建设欧洲散裂中子源(European Spallation Neutron Source, ESS)^[4]，预计将于2023年对外开放。

2 中国散裂中子源的发展

建设中国散裂中子源的建议，起源于20世纪90年代末期关于中国高能物理发展战略的研究：中国科学院高能物理研究所和中国原子能研究院的科学家提出了建设散裂中子源对国家科技发展的必要性。目前可以找到的最早明确提出建设散裂中子源的书面报告，是1999年2月高能物理研究所的发展战略。1999年9月，高能物理研究所与原子能科学院向科技部提交建设散裂中子源的建议。2000年8月两家单位正式提出国家重大科学工程项目建议书——“多用途中子科学装置脉冲强中子源”。

中国科学院积极支持建设中国散裂中子源。经过相关领域科学家的深入讨论和研究，散裂中子源被列入了国家“十一五”的大科学装置建设计划。2006年1月，中国科学院物理研究所和高能物理研究所的科学家着手进行设计和预制研究。

2007年2月，中国科学院与广东省签署协议，CSNS选址广东省东莞市。2011年10月，总投资23亿元的CSNS在东莞奠基^[5]。2012年5月土建动工。2017年9月，CSNS首次打靶成功获得中子束流。2018年3月国家验收开始。CSNS国家验收委员会专家认为：CSNS的性能全部达到或优于批复的验收指标。装置整体设计科学合理，研制设备质量精良，靶站最高中子效率和三台谱仪综合性能达到国际先进水平；CSNS通过自主创新和集成创新，在加速器、靶站、谱仪方面取得了一系列重大技术成果，显著提升了我国

在高功率散裂靶、磁铁、电源、探测器及电子学等领域相关产业的技术水平和自主创新能力,使我国在强流质子加速器和中子散射领域实现了重大跨越。2019年9月底,中国散裂中子源正式对国内外开放(用户网站: <https://user.csns.ihep.ac.cn/>),图1是中国散裂中子源的航拍画面。

3 中国散裂中子源的基本构成

中国散裂中子源的主要原理是通过离子源产生负氢离子,利用一系列直线加速器将负氢离子加速到80 MeV,之后将负氢离子经剥离作用变成质子后注入到一台快循环同步加速器中,将质子束流加速到0.9倍光速,即1.6 GeV的能量,引出后经束流传输线打向钨靶,在靶上发生散裂反应产生中子,通过慢化器、中子导管等引向中子谱仪,供用户开展实验研究(图2)。

所以,中国散裂中子源一期工程主要包括1台负氢离子直线加速器、1台快循环质子同步加速器、2条束流传输线、1个靶站、一期3台谱仪(小角中子散射、多功能中子反射和通用中子衍射谱仪)及相应的配套设施和土建工程^[6]。散裂中子源一期设计束流功率为100 kW,且预留了束流功率提高到500 kW和增修第二靶站的升级空间。

4 中子的多学科应用

作为大科学装置,中国散裂中子源的首要任务是提供稳定、高品质的中子束流和国际一流的中子谱仪,为用户服务,解决科学前沿和关系国计民生的重大科学问题。所以,针对用户需求,中国散裂中子源布局了20台中子散射谱仪。在随后的章节里,将从中子特性、谱仪类型和应用举例展开。

中子的特性适合于研究物质内部结构和动态过程^[7]。中子不带电,质量是 1.67×10^{-24} g,直接

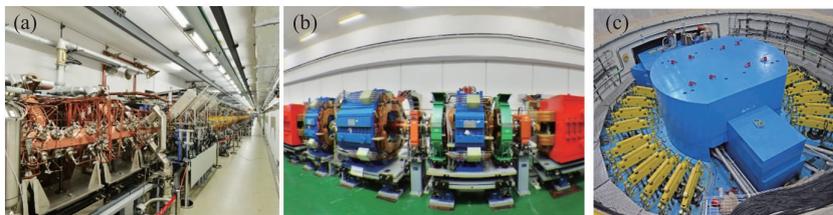


图2 中国散裂中子源直线加速器(a)、环形加速器(b)和靶站(c)

作用于原子核,相对于其他测量手段,穿透深度更深,在凝聚态物理的结构探测方面可以发挥重要的作用;具有波粒二象性,可以在表面反射,从而使测量表面结构和动力学成为可能;波长在埃米的数量级,与原子尺寸以及原子—原子距离的数量级相同,适合测量物质内部空间结构;中子能量与波长平方成反比,比如1.8 Å中子的能量是25 meV,与声子扩散的特征能量在同一数量级,适合研究动态弛豫过程;中子磁矩 6.031×10^{12} eV/Gauss,使直接测量磁结构成为可能;相同元素的不同同位素对于中子有不同的散射截面,所以中子可以通过衬度匹配的方法,无损探测样品内部单分子结构随外场的变化。因为中子的这些优势,自20世纪70年代以来,中子散射在测量物质内部结构和动力学的研究领域,发挥着越来越重要的作用。

为了应对广泛的研究领域,科学家们研发了不同的中子散射谱仪。按照谱仪的基本原理进行划分,中子谱仪包括弹性散射谱仪、非弹性散射谱仪、成像谱仪和中子辐照谱仪^[8]。

弹性散射谱仪包括:中子衍射谱仪(按照具体的应用领域细分包括高通量中子衍射、高分辨中子衍射、无序材料中子衍射、晶体衍射、高压衍射、工程应力谱仪等)、小角中子散射(按照测量的尺寸范围细分包括通用小角中子散射、微小角中子散射和超小角中子散射等)、中子反射(按照谱仪的结构细分包括垂直样品中子反射、水平样品中子反射)等谱仪。弹性散射测量假设出射中子与入射中子之间没有能量转移,可以在 10^{-12} — 10^{-5} m的尺度范围内,测量样品内部多尺度结构^[9]。

非弹性散射谱仪包括:自旋回波、背散射、飞行时间中子散射(按仪器结构分为直接几何和间

接几何两种,按能量范围分为超热中子、热中子和冷中子飞行时间中子散射谱仪)、中子三轴等谱仪。由于入射中子与样品发生能量交换,非弹性中子散射可以在 10^{-14} — 10^{-8} s的时间尺度范围内,测量物质内部声子激发、原子振动、小分子玻璃中的协同运动、基团甚至大分子链段扩散等运动造成的能量转移^[10]。

中子成像谱仪使用中子作为光源进行成像。由于中子对样品的穿透能力随波长而变化,所以依据入射中子能量不同,中子成像谱仪包括冷中子、热中子和快中子成像^[11]。经过六十多年的努力,中子成像谱仪的成像分辨率已经趋近于 $1\ \mu\text{m}$ ^[12]。

中子辐照谱仪模拟大气中子条件,对微电子器件进行辐照,观察中子辐照对器件性能的影响^[13]。

总而言之,不同中子散射谱仪利用中子的独特特性:包括中子不带电、具有磁矩、穿透性强、能分辨同位素和近邻元素以及非破坏性,在物理、化学、生命科学、材料科学以及工业应用等领域发挥着不可替代的作用,成为衡量一个国家科技能力的标志之一^[14]。下文将具体介绍中子

散射的多学科应用。

4.1 高分子科学领域

通过衬度匹配技术,中子散射可以实时、无损地观测不同外界条件变化情况下本体中的高分子单链结构,所以高分子教科书上很多内容都是经过中子散射实验证明的。20世纪70年代,Cotton等人使用小角中子散射研究了聚苯乙烯(Polystyrene, PS)在本体、 θ 溶剂和良溶剂中的单链构象,实验证明了诺贝尔化学奖得主Flory教授的平均场理论:高分子在本体和 θ 溶剂中是无扰的高斯链,分形维数2;在良溶剂中有排斥体积,分形维数 $5/3$ ^[15]。随后,Sadler等人研究了聚乙烯(Polyethylene, PE)经过溶液和熔融结晶生成的晶体内部的单链构象,实验证明了经过溶液结晶,高分子单链优先按照近邻折叠模型结晶;而经过熔融结晶,高分子单链优先按照插线板模型结晶^[16]。接着,一系列高分子在不同分子量、不同浓度、不同温度等条件下的标度关系通过中子散

射得到证实,并记录在了诺贝尔物理学奖获得者de Gennes教授的专著《高分子物理的标度理论》中^[17]。今天,中子散射在探索高分子物理领域的未解之谜方面继续发挥重要的作用。

共混不互溶是典型的无法用高分子物理教科书的溶解理论解释的物理现象。它是指将高分子的两种良溶剂混合在一起,却变成了该高分子的不良溶剂。随着研究的深入,科学家们发现了越来越多的共混不互溶体系,因此,科学家们不得不尝试从微观结构入手,来考虑这个问题,并提出了三种解释。

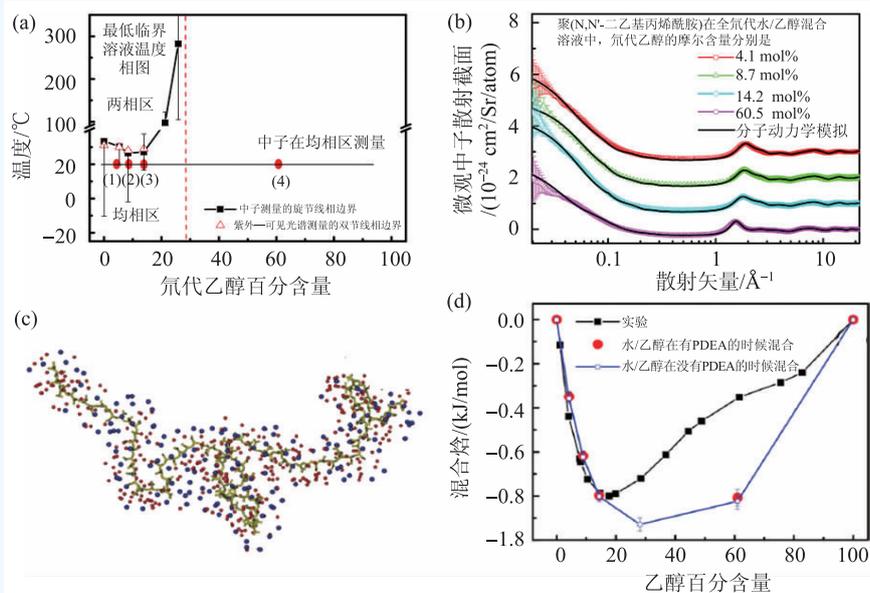


图3 (a)聚(N,N'-二乙基丙烯酰胺)(PDEA)在乙醇、水混合溶剂中的相图,红色点代表中子散射实验选择的乙醇浓度点;(b)PDEA在不同乙醇浓度的水溶液中的中子散射曲线,以及由相应计算机模拟生成的全原子结构的傅里叶变换得到的拟合曲线;(c)PDEA分子表面水合壳层中乙醇和水分子的分布;(d)根据中子实验数据计算机模拟得到的水—乙醇混合焓与文献中的测量数据的对比图^[22]

以Tanaka、Winnik、Richtering等为代表的学者提出了“优先吸附”的概念，他们认为共混非溶剂是源于高分子—水间的氢键作用与高分子—有机溶剂间的氢键作用的相互竞争，并且这种竞争会随着协同相互作用而增强；而以Zhang、Wu等为代表的学者提出混合溶剂的分子间可以按一定比例形成复合物，这种复合物的形成与高分子的存在与否没有关系，它可以看作是一种新的“溶剂”，并且这种“新溶剂”是高分子的不良溶剂。Cheng、Han等通过使用中子散射，研究混合溶剂、混合溶剂与高分子之间相互作用的微观结构^[18-21]，确定了竞争吸附、混合溶剂间复合作用都是客观存在的，但都不是共混不互溶发生的充要条件，只有混合溶剂间有较强的相互吸引相互作用，且溶剂—共溶剂的相互作用强于混合溶剂与高分子的相互作用的情况下，共混不互溶现象才有可能发生^[22]，如图3所示。

4.2 生物科学领域

由于H和D对中子的散射长度相差巨大： $b_H = 3.74 \times 10^{-13} \text{ cm}$ 、 $b_D = 6.67 \times 10^{-13} \text{ cm}$ ，在假设氘代生物分子与普通氢化生物分子具有相同结构的前提下，中子散射既可以测定生物分子(如蛋白、脂质体等)的基本形状、相互作用，也可以测量它们的动力学行为^[23]。

蛋白表面水合壳层的动态转变与蛋白活性的关系的研究是一个典型的必须使用中子散射研究的例子。低温下，蛋白冻结，没有生物活性；当温度上升到220 K以上，水合的蛋白质分子才具有一定的柔性和功能性。对这一实验事实，现存两类解释。Chen等使用非弹性中子散射，研究了水合的溶菌酶(Lysozyme)的动力学行为，认为在220 K时的动力学转变是一个水合壳层的脆—强(fragile-to-strong)转变^[24]。随后，Chen、Zhang等

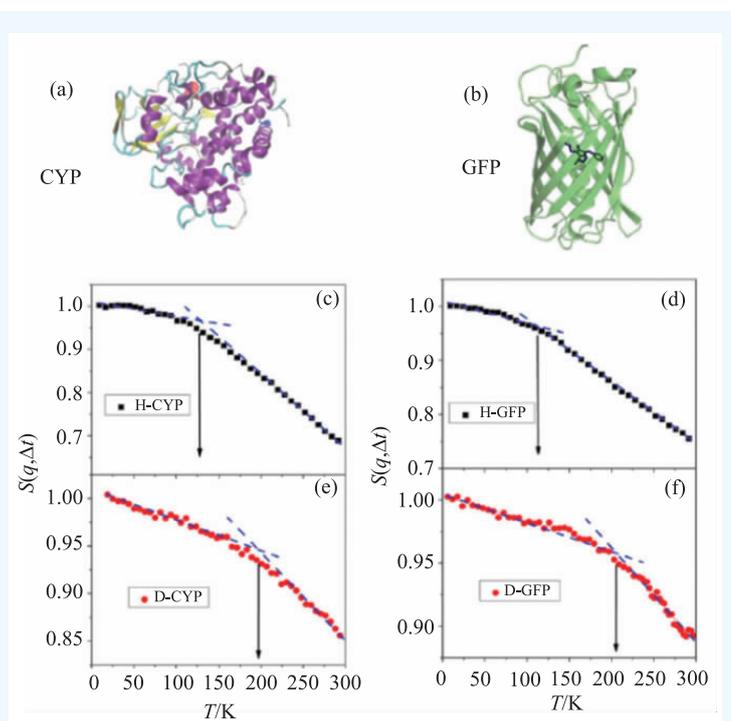


图4 (a)CYP(Cytochrome P450)和(b)GFP(green fluorescent protein)的结构图；干态蛋白归一化中子动态散射结构因子随温度的变化图(c—f)^[26]

人进一步用非弹性中子散射研究了在二氧化硅纳米孔道中受限的水合分子层在不同温度、压力下的结构变化，指出高、低密度水之间的液—液相转变是存在的^[25]，推论“水密度的变化”是所有碳基生命在220 K下无法生存的原因。2017年，Hong等提出了质疑：他们使用纯氘代的无水蛋白，用非弹性中子散射研究蛋白主链的运动，发现完全干燥的蛋白在200 K左右会发生动力学转变，而蛋白的这一动力学转变并不依赖于水，是其固有性质，水的加入只是增强了这一转变^[26]，如图4所示。

4.3 新能源材料研究领域

新能源材料一直是中子散射研究的热点。对应中子高穿透性、对同一元素不同同位素散射/吸收能力不同以及可以衬度匹配测量单分子链结构的特点，中子散射在页岩材料、锂电、储氢和聚合物太阳能电池等方面有突出的应用。页岩结构研究方面，主要利用中子的高穿透性，无损地对厚度在100 μm以下(避免多重散射的干扰)的页岩样

品进行结构研究，以及其对气体吸附传输的影响，Gu 等人使用中子散射，研究了沿矿床水平和垂直面切割的页岩样品的内部孔径分布，发现页岩矿床的孔洞是有取向的，水平方向孔洞各向同性，垂直方向明显异性^[27]。锂电池研究领域，主要利用锂的不同同位素对中子的散射、吸收能力有很大不同，实时研究电极、电解质结构随充放电过程的变化^[28]，Han 等人使用中子深度分析方法，研究充放电过程中固态电解质的锂枝

晶生长过程，揭示了固态电解质中更容易形成锂枝晶是因为固态电解质电子导电性太高^[29]。储氢材料的研发领域，主要利用H元素对中子超高的散射截面，实时追踪储氢、释放氢过程中材料内部结构的变化^[30]，Yan 等人使用中子衍射，研究吸附氧气的金属-有机复合物结构，揭示其吸附机理^[31]。在有机太阳电池研究领域，利用碳60基电子受体与聚合物电子给体之间天然的中子衬度差异，中子散射可以实时观察热处理过程中聚合物太阳电池内部结构变化对电池性能的影响，为开发新一代高效柔性有机太阳电池服务。Kiel 等人使用小角中子散射，实时观察热退火过程中聚合物太阳电池内部微纳结构的变化，揭示器件性能随退火时间变化的本质，如图5所示^[32]。

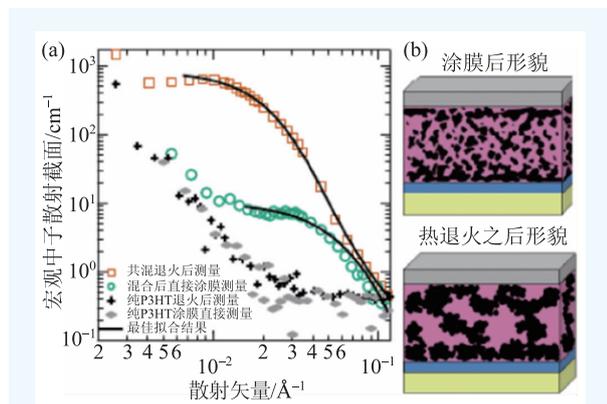


图5 (a)热退火前后纯聚(3-己基噻吩)P3HT薄膜和P3HT/可溶性富勒烯衍生物PCBM太阳电池薄膜中子散射曲线的变化；(b)相应的卡通示意图，其中粉色连续相为P3HT，黑色为PCBM^[32]

4.4 凝聚态物理研究领域

中子散射一直在超导、合金、磁性材料等凝聚态物理的核心研究领域发挥着重要的作用^[33]。超导研究方面，由于中子可以穿透复杂的超低温样品环境，所以中子散射可以实时研究超导机理，Christianson 等人使用非弹性中子散射，研究铁畴超导体高超导转变温度的起因^[34]；合金研究方面，主要使用中子可以研究大块材料的内部结构，而且可以分辨近邻元素的特性，可以与X射线有机互补，Shull 等人使用中子衍射研究合金中的有序、无序结构^[35]，Huang 等人研究了应力作用下脆性高熵合金的相转变^[36]；在磁性材料结构研究方面，主要利用中子磁矩，可以无损地观察磁结构，Tokunaga 使用小角中子散射，研究了高于室温的磁性斯格明子结构^[37]，如图6所示。

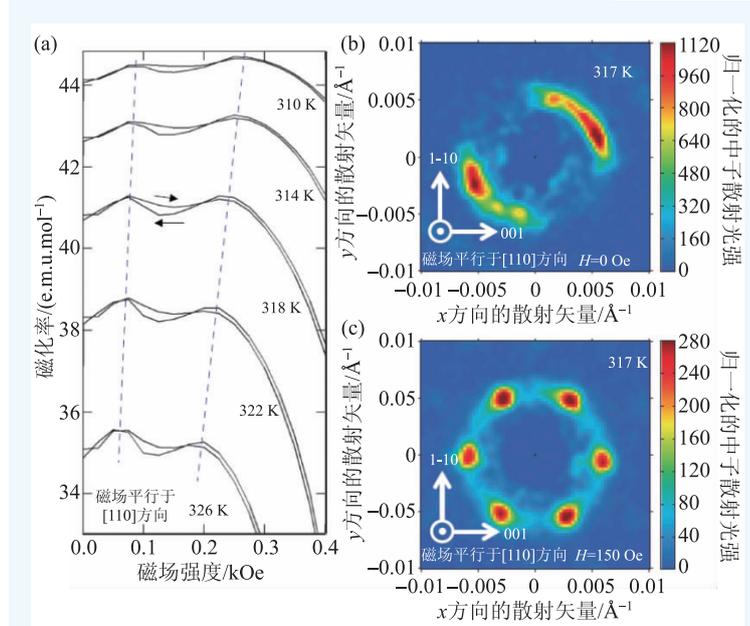


图6 小角中子散射证实形成斯格明子晶体结构 (a)磁化率随磁场的温度变化光学；(b, c)分别是无、有磁场下的小角中子散射图^[37]

5 总结与展望

中子有卓越的性能：它直接作用于原子核、穿透能力强、能区分近邻

元素和同位素、空间尺度适合研究多尺度物质结构、能量尺度适合研究动力学，所以注定能在物质结构的研究中发挥不可替代的作用。经过将近 20 年的努力，CSNS 建成并对外开放，

有望在解决国家战略需求的新能源、新材料等领域发挥重要的作用，成为科学突破与创新的新高地。

参考文献

- [1] Higgins J S, Benoît H C. *Polymers and Neutron Scattering*. Oxford: Clarendon Press, 1994
- [2] Anderson K. *Reactor & Spallation Neutron Sources*. Oxford: Oxford School of Neutron Scattering, 2013
- [3] Simmonds P, Brown N, Roseberg C *et al.* ISIS Lifetime Impact Study. Volume 1-Full Report, Technopolis Group, 2016
- [4] Activity Report 2015. European Spallation Neutron Source. <https://europenspallationsource.se/publications>
- [5] Chen H S *et al.* Large Research Infrastructures Development in China: A Roadmap to 2050. Springer: Science Press Beijing, 2010
- [6] Chen H S, Wang X L. *Nature Materials*, 2016, 15: 689
- [7] Hammouda B. Probing Nanoscale Structures-the SANS Toolbox, National Institute of Standard and Technology. https://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the_SANS_toolbox.pdf
- [8] Pynn R. Neutron Scattering -- A Primer, Los Alamos National Laboratory. <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/RogerPynn-Tutorial/Pynn-NeutronPrimer.pdf>
- [9] Han C C, Akcasu A Z. *Scattering and Dynamics of Polymers*. John Wiley & Sons (Ssia) Pte Ltd, 2011
- [10] Park S F. Inelastic Neutron Scattering, Applications. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier Ltd., 1999. 894—905
- [11] Joyce M J, Agar S, Aspinall M D *et al.* *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2016, 834: 36
- [12] Thewlis J. *Br. J. Appl. Phys.*, 1956, 7: 345
- [13] Carlo C, Frost C D. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, 1021: 012037
- [14] Roe R J. *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, New York: Oxford University Press, 2000
- [15] Cotton J P, Decker D, Benoît H *et al.* *Macromolecules*, 1974, 7: 863
- [16] Sadler D M, Keller A. *Macromolecules*, 1977, 10: 1128
- [17] de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979
- [18] Hao J K, Cheng H, Butler P *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2010, 132: 154902
- [19] Hore M, Hammouda B, Li Y Y *et al.* *Macromolecules*, 2013, 46: 7894
- [20] Jia D, Zuo T S, Rogers S *et al.* *Macromolecules*, 2016, 49: 5152
- [21] Jia D, Muthukumar M, Cheng H *et al.* *Macromolecules*, 2017, 50: 7291
- [22] Zuo T S, Ma C L, Jiao G S *et al.* *Macromolecules*, 2019, 52: 457
- [23] *Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications*, edited by Fitter J, Gutberlet T, Katsaras J. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [24] Chen S H, Liu L, Fratini E *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, 103: 9012
- [25] Zhang Y, Faraone A, Kamitakahara W A *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2011, 108: 12206
- [26] Liu Z, Huang J, Tyagi M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119: 048101
- [27] Gu X, Cole D R, Rother G *et al.* *Energy Fuels*, 2015, 29: 1295
- [28] Downing R W, Lamaze G P, Langland J K *et al.* *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1993, 98: 109
- [29] Han F H, Westover A S, Yue J *et al.* *Nature Energy*, 2019, 4: 187
- [30] Ramirez-Cuesta A J, Jones M O, David W I F. *Materials Today*, 2009, 12: 54
- [31] Yan Y, Telepeni I, Yang S H *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 4092
- [32] Kiel J W, Eberle A P R, Mackay M E. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 168701
- [33] Lovesey S W. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Clarendon Press, 1984
- [34] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R *et al.* *Nature*, 2008, 456: 930
- [35] Shull C G, Siegel S. *Phys. Rev.*, 1949, 75: 1008
- [36] Huang H L, Wu Y, He J Y *et al.* *Adv. Mater.*, 2017, 29: 1701678
- [37] Tokunaga Y, Yu X Z, White J S *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7638