

小角中子散射谱仪技术的发展 及未来展望^{*}

韩泽华^{1,2} 左太森^{1,2} 马长利^{1,2} 李雨晴^{1,2,3} 程 贺^{*,1,2}

(1. 中国科学院高能物理研究所中国散裂中子源, 东莞 523803; 2. 中国散裂中子源科学中心, 东莞 523803; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:小角中子散射以中子作为探针, 通过弹性相干散射, 表征物质微观、介观结构, 在物理、化学、材料和生物等多个学科领域有着广泛应用。最早的小角中子散射谱仪采用针孔几何进行中子束线准直, 测量尺度在1~100纳米; 随着中子源通量的增加、中子光学和探测技术的发展, 小角中子散射技术逐渐向更大和更小尺度两个方向发展。在更大尺度方向, 发展了微小角、超小角和自旋回波中子散射技术; 在更小尺度方向, 发展了无序大分子中子全散射技术。为了能够一次性表征多尺度复杂体系结构, 小角中子散射技术正在向着全尺度覆盖、智能化数据分析的方向发展。本文遵循小角中子散射技术和相应的中子谱仪在国内外的发展历程, 梳理了不同技术的特点和应用范围, 进而展望了这一技术的发展方向, 期间穿插概述了相关技术在基础和应用科学研究领域的作用。

关键词:小角中子散射; 微小角中子散射; 超小角中子散射; 自旋回波小角中子散射; 无序大分子中子全散射

DOI:10.16507/j.issn.1006-6055.2022.06.002

Development and Prospect of Small Angle Neutron Scattering Instrument^{*}

HAN Zehua^{1,2} ZUO Taisen^{1,2} MA Changli^{1,2} LI Yuqing^{1,2,3} CHENG He^{*,1,2}

(1. Institute of High Energy Physics, China Spallation Neutron Source, Dongguan 523800, China;
2. China Spallation Source Research Center, Dongguan 523800, China;
3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Small angle neutron scattering is a coherent elastic scattering technique. It uses neutron as the probe to characterize the microscopic and mesoscopic structures of materials. SANS has been widely used in the fields of physics, chemistry, material science, biology and so on. At the early stage, SANS used pinhole geometry to collimate the neutron beam, and measured the length scales from 1 nm to 100 nm. With the increase in the neutron flux and the development of the neutron optics and detection technologies, SANS gradually develops into two directions, i. e., larger length scale, and smaller length scale, respectively. To detect larger length scale, Very Small Angle Neutron Scattering, Ultra Small Angle Neutron Scattering and Spin Echo Small Angle Neutron Scattering are developed; to detect smaller length scale, Neutron

^{*} 国家自然科学基金“自旋回波极化中子分析新方法的研究”“由物理凝胶化到吸引力玻璃态: 玻璃化转变动力学路径的研究”“中子全散射方法在大分子共混互溶与共混不互溶体系中的应用”(U1830205, 21674020, 11805035), 国家自然科学基金大科学装置联合基金“大分子表面水合壳层结构的中子全散射研究”(U1932161), 广东省科技厅微小角中子散射谱仪项目

^{**} E-mail: chenghe@ihep.ac.cn

Total Scattering instrument for Disordered Macromolecules is developed. Nowadays, SANS is aiming at full-scale coverage and intelligent data analysis, hoping to measure the multi-scale structures of complex systems at one time. This article follows the development history of SANS technologies, explores its development direction and intersperses its role in the field of basic and applied scientific research.

Keywords: Small Angle Neutron Scattering; Very Small Angle Neutron Scattering; Ultra-Small Angle Neutron Scattering; Spin-echo Small Angle Neutron Scattering; Neutron Total Scattering for Disordered Macromolecules

小角光散射 (Small Angle Light Scattering, SLS)、小角 X 射线散射 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 和小角中子散射 (Small Angle Neutron Scattering, SANS) 统称为小角散射。其基本原理^[1]和数据处理分析方法^[2]类似,实验结果可以互补和互相验证。

SANS 相较于其它两种小角散射,具有独特的优缺点。中子直接作用于原子核,有强穿透性,这使得复杂样品环境的原位实验成为可能^[3];中子是核散射,所以相同元素的不同同位素(比如氢和氘)或者近邻元素对中子的散射能力完全不同,这使得中子在复杂合金^[4]的成分解析以及复杂流体结构^[5]表征方面有重要的作用;中子有磁矩,可以进行磁结构的无损表征。小角中子散射的最大缺点在于中子源的通量太低。例如,上海同步辐射光源小角线站 BL19U2 样品处的通量为 10^{14} 量级^[6](单位为 $\text{n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,以下相同),而正在服役的大多数中子源的 SANS 谱仪样品处的通量为 $10^6 \sim 10^7$ 量级^[7],所以 SANS 谱仪必须建在大型中子源,而无法实现实验室的小型化。

大型中子源的建设耗资巨大、周期长,因此科学家们选择积极发展中子光学和探测技术,从而提高现有 SANS 谱仪的性能,通常采用的方法有:1)将中子聚焦到样品或者探测器表面,从而成量级地增加中子通量或者谱仪分辨率 (Very Small Angle Neutron Scattering, VSANS)^[8];2)利用单色中子和单晶分析器分辨极小的散射角度 (Ultra Small Angle Neutron Scattering, USANS)^[9];3)利用

中子自旋进动角度标记中子散射角度 (Spin-Echo Small Angle Neutron Scattering, SESANS)^[10];4)结合冷中子和超热中子的衍射,利用飞行时间方法,获取样品内原子尺度到纳米尺度的信息(无序大分子全散射技术)^[11]。通常情况下,VSANS 谱仪将常规 SANS 的最大测量尺寸提高到 1 微米,USANS 和 SESANS 进一步将其推进到 30 微米^[10],而无序大分子全散射技术则将常规 SANS 的最小测量尺寸推进到了 0.1 埃。

大型中子源包括反应堆中子源与脉冲中子源(即散裂中子源),前者利用反应堆的核裂变反应,提供连续白光;后者利用脉冲质子轰击重金属靶,产生脉冲中子^[12,13]。SANS 谱仪根据光源的不同,其准直结构和数据归一方式(reduction)完全不同。基于反应堆源的 SANS 谱仪通常利用速度选择器,从连续的白光中子中选择单波长中子进行散射实验,具有代表性的谱仪有美国国家标准与技术研究院中子研究中心(NIST Center for Neutron Research,NCNR)的 NGB 和 NG7^[14]、橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)高通量反应堆(High Flux Isotope Reactor, HFIR)的 GP-SANS^[15]、法国劳埃-朗之万研究所(Institut Laue-Langevin, ILL)的 D11 和 D33^[16,17]、德国柏林亥姆霍兹中心(Helmholtz-Zentrum Berlin, HZB)研究堆的 V4(已关闭)^[18]、海因茨迈尔-莱布尼茨中心(Maier-Leibnitz Zentrum, MLZ) FRM II 研究堆的 KWS-1 和 KWS-2^[19]、澳大利亚 ANSTO 研究堆的 Quokka^[20]、日本 JRR3 (Japan

Research Reactor-3) 研究堆的 SANS-J- II^[21], 以及中国先进研究堆 (China Advanced Research Reactor, CARR) 的 30 m SANS^[22] 和绵阳研究堆 (Mianyang Research Reactor, MYRR) 的浚猊^[23] 等; 基于散裂源的 SANS 谱仪通常使用一组斩波器选择脉冲中子束中某段波长范围内的中子, 中子的波长由其到达探测器的飞行时间确定, 即飞行时间方法 (Time of Flight, TOF), 具有代表性的谱仪有英国散裂中子源 (ISIS) 的 LOQ^[24] 和 SANS2d^[25]、美国散裂中子源 (Spallation Neutron Source, SNS) 的 EQ-SANS^[26]、日本散裂源 (Japan Proton Accelerator Research Complex, J-PARC) 的 TAIKAN^[27]、中国散裂中子源 (China Spallation Neutron Source, CSNS) 的小角散射谱仪 (SANS)^[7] 等。这两类 SANS 谱仪的数据分析方法完全相同。

本文首先介绍 SANS 的一些基本概念和原理, 接下来介绍国外、国内 SANS 谱仪发展史和一些有代表性的谱仪, 穿插介绍 SANS 谱仪与技术的一些基本原则、发展现状与趋势及其在多学科中的应用。

1 小角中子散射的基本原理

小角中子散射属于弹性相干散射: 入射中子与散射体发生碰撞, 没有能量损失, 散射中子到达探测器, 生成倒空间的散射图案。散射图案与正空间散射体的空间结构互为傅里叶变换。由于散射过程中相位信息的丢失, 无法从散射曲线直接得到散射体的空间结构, 通常需要根据已知信息建立散射体的几何模型, 拟合散射曲线, 获得散射体的尺寸、形状和相互位置关系等关键参数。散射曲线是散射矢量 $\vec{q}$ 的函数 (单位为长度单位的倒数, 通常使用 $\text{\AA}^{-1}$ 或者 nm^{-1})。散射矢量定

义如图 1a 所示, 波长为 λ 的中子与散射体发生弹性散射时, 散射方向与入射方向的夹角为 θ , 则 $|\vec{q}|$ 的大小可定义为

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

根据布拉格公式, $|\vec{q}|$ 值和对应的实空间尺度 d 存在关系 $|\vec{q}| \sim \frac{2\pi}{d}$, 因此对于一台小角中子散射谱仪来说, q 值范围直接代表了其能覆盖的实空间尺度范围^[14]。能达到的 q 越小, 对应的实空间的尺度就越大; 相反, 能够达到的 q 越大, 对应的实空间的尺度就越小。由于中子光源亮度和探测器分辨率的限制, 任何一台 SANS 谱仪的 λ 和 θ 都是有限的, 所以其能够测量的最大和最小尺寸存在一定的矛盾。

一般传统的 SANS 谱仪采用针孔几何进行准直。在相同中子通量 (flux) 情况下, 为了让分辨率尽可能高以达到更小的探测角度, 通常让光源光阑到样品光阑的距离 L_1 和样品光阑到探测器的距离 L_2 保持一致, 如图 1b 所示。一般来说, 在使用针孔几何准直时, 谱仪的最小 q 值与样品处中子通量往往相互制约, 样品处中子通量越大, 谱仪的空间分辨就越差, 最小 q 就越大, 测量的最大尺寸就越小^[8], 因此在谱仪设计时往往需要作出取舍。基于反应堆中子源的小角谱仪覆盖的 q 值范围一般为 $0.001 \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, 对应实空间特征尺度约为 $1 \sim 300 \text{ nm}$; 基于散裂源的小角谱仪的 q 值范围一般为 $0.002 \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, 对应实空间特征尺度约为 $0.4 \sim 150 \text{ nm}$ 。

随着技术应用愈发广泛, 小角中子散射服务的用户愈发多样, 以传统的小角中子散射技术及谱仪为起点, 在谱仪与散射技术的发展上呈现了两个趋势, 其一是对中子束进行聚焦、准直或者用中子自旋标记散射角度, 使谱仪的最小 q 能变

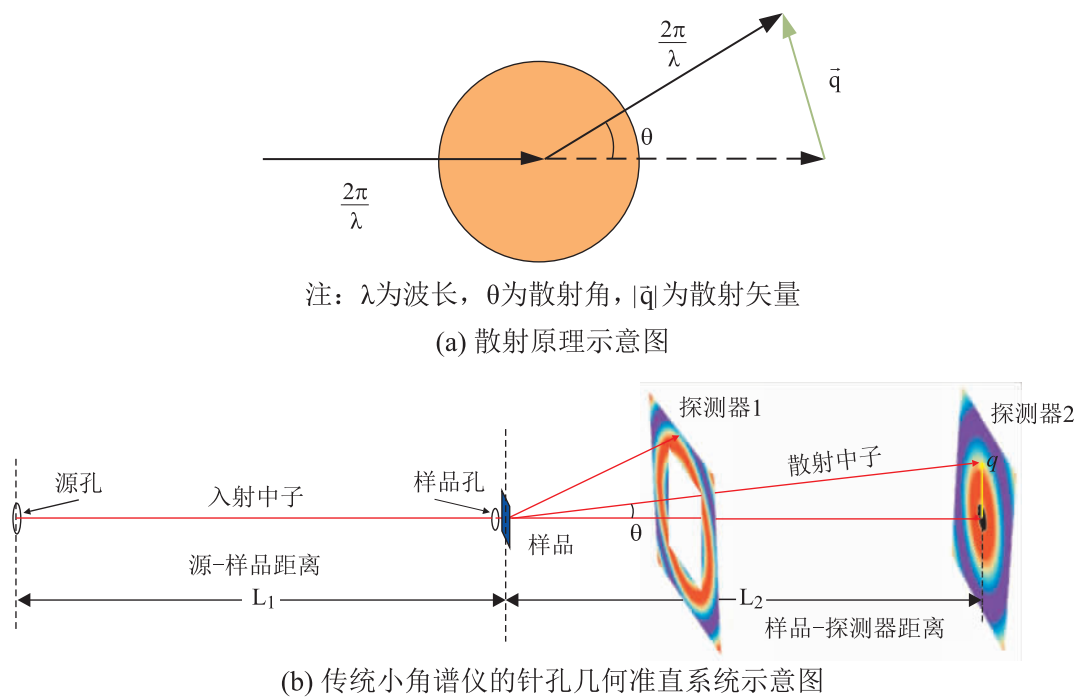


图 1 散射矢量 q 定义示意图与传统小角谱仪的针孔几何示意图^[28]

Fig. 1 The Definition of Scattering Vector q and the Pinhole Geometry of Conventional SANS^[28]

小一到两个数量级,从而能够表征更大的散射体尺寸,由此发展出了微小角中子散射谱仪、超小角中子散射谱仪与自旋回波小角谱仪;另一个趋势是在最小 q 能够达到 $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 的情况下,引入超热中子和角度覆盖更广的探测器阵列,从而向更高的散射矢量扩展(一般能够达到 $50 \text{ \AA}^{-1}$),同时得到散射体整体形状与散射体中原子相对位置信息等多尺度的结构信息,进而发展出了针对无序材料(主要是无序大分子)的中子全散射技术。以下将分别介绍国内外 SANS 谱仪技术的发展历史,分析 SANS 谱仪技术的现状并简介其在基础和应用科学研究中的应用。

2 小角中子散射谱仪发展历史

2.1 国外小角中子散射谱仪的发展和现状

使用小角中子散射进行微观结构表征最早始于 20 世纪 60 年代的欧洲,20 世纪 70 年代美国的小角中子散射开始起步。对 SANS 发展历史的了解有助于我们更好地发展自己的 SANS 谱仪与

技术。考虑到反应堆中子源与散裂源的特点差异,本文将按中子源的不同对小角中子谱仪的发展进行介绍。

2.1.1 反应堆小角谱仪

1) 传统小角谱仪

1931 年查德威克发现了原子核中存在中子^[29]。20 世纪 70 年代,法国与德国联合建设了劳厄-朗之万研究所(ILL)反应堆中子源,高通量的中子源给小角中子谱仪的建设提供了基础。在德国 Jülich 的小角谱仪上进行的实验验证了保罗·弗洛里(Paul Flory)的本体(bulk)高分子链自由行走理论,为他获得 1974 年的诺贝尔化学奖做出了贡献^[30]。之后小角中子散射在软物质领域的研究中一直扮演着重要角色。欧洲的小角中子散射技术及大型谱仪的建设起步较早,且一直处于世界领先水平,现在欧洲比较具有代表性的反应堆小角谱仪有 ILL 的 D11^[31]、D22^[32]、D33^[33],德国 MLZ 反应堆 FRM-II 的 KWS-1、KWS-2^[19]等(表 1)。

表 1 反应堆代表性小角谱仪参数

Tab. 1 Parameters of Representative SANS Instruments On Reactor Source

名称	q 范围($\text{\AA}^{-1}$)	通量($\text{n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	运行状态	其它说明
ILL D22	$1.5 \times 10^{-4} \sim 1$	$10^7 \sim 10^8$	运行	使用最长波长 40 $\text{\AA}$ 中子
ILL D33	$1 \times 10^{-3} \sim 1$	$\sim 10^7$	运行	作为反应堆小角谱仪可以使用多波长中子
HZB V4	$1 \times 10^{-3} \sim 0.85$	$\sim 4 \times 10^6$	停运	/
ANSTO Quokka	$6 \times 10^{-4} \sim 0.7$	$\sim 10^7$	运行	使用 MgF_2 透镜组时可达最小 q
NCNR NG7	$1 \times 10^{-3} \sim 0.7$	$10^6 \sim 10^7$	运行	使用 MgF_2 透镜组
NCNR NGB	$1 \times 10^{-3} \sim 0.85$	$10^6 \sim 10^7$	运行	使用 MgF_2 透镜组
HFIR Bio-SANS	$9 \times 10^{-4} \sim 1$	$10^6 \sim 10^7$	运行	/
HFIR CP-SANS	$1 \times 10^{-3} \sim 1$	$10^6 \sim 10^7$	运行	/
HANARO CG1B	$8 \times 10^{-4} \sim 1$	/	运行	使用 MgF_2 透镜组

美国的小角中子散射谱仪起步相对较晚。1977 年在 NCNR 的前身 NBSR (Neutron Beam Split-Core Reactor), 韩志超研究员与 Bert Mozer 教授主导建成了一台小角谱仪, 服务了多个领域的用户, 为美国在 高分子、复合材料、纳米材料等 领域的研究提供了重要帮助。20 世纪 80 年代末, NBSR 改名为 NCNR, 并且在原有的基础上建造了新的冷源(Cold Neutron Radiography Facility, CNRF)。美孚石油为更好地发展化工产业, 出资在第一台小角谱仪的位置处新建了一台 30 米长的小角谱仪 NG7^[34], 该谱仪于 1991 年建成并投入使用, 为美国石油化工产业的发展提供了强大的助力^[35,36]。时至今日, NG7 经过多次升级, 依然是世界上最好的小角中子谱仪之一, 除此之外, 美国具有代表性的反应堆小角谱仪还有 NCNR 的 nSoft 与 NgB^[34], 橡树岭国家实验室 (ORNL) 反应堆中子源 HFIR 的 GP-SANS^[15]、Bio-SANS^[37] 等(表 1)。

除了欧美之外, 其他国家也在建造自己的反应堆小角中子散射谱仪并发展相关技术, 比较有代表性的有日本反应堆中子源 JRR-3 的 SANS-J-II^[38] 与 SANS-U^[39]、澳大利亚反应堆中子源 ANSTO 的 Quokka^[20]、韩国反应堆中子源 HANARO 的 CG1B^[40] 等(表 1)。这些谱仪基本

都是 2000 年后开始兴建, 2005 年后投入使用的。基于小角谱仪多年的发展经验, 这些谱仪的设计与建造都使用了先进技术, 测量范围能够达到 1 ~ 300 nm。在传统小角中子散射谱仪的发展历程中, 有两个关键技术 的出现与发展对小角谱仪性能的提升起到了重要作用。其一是先进中子光学仪器, 包括透镜聚焦和中子导管技术的使用。透镜聚焦一般是在针孔几何不改变的情况下在样品前加一串约 20 ~ 100 片的透镜(一般为 MgF_2 透镜), 将光束的焦距调整到探测器上, 有效降低中子束的发散度从而达到更小的探测角度, 其原理与一般的光学透镜聚焦原理完全相同, MgF_2 透镜聚焦技术是现在应用最广泛的中子聚焦技术之一^[41], 成功的例子有 ANSTO 的 Quokka, FRM-II 的 KWS1、KWS2^[19] 等。中子导管的出现有效提升了样品处的中子通量, 且通过对中子导管的控制可以改变谱仪准直几何, 从而调整 q 值范围和样品处的中子通量, 这给用户提供了更多选择; 其二是大面积二维探测器^[42], 从一维探测器到大面积二维探测器的升级有效提升了散射中子的探测效率, 缩短了实验时间, 使小角中子散射的应用更加普及。

2) 微小角谱仪与超小角谱仪

微小角谱仪与超小角谱仪类似, 本质上都是

传统小角谱仪的一种延伸与升级,其基本原理、数据处理方法以及应用领域与传统小角几乎一致;区别在于其所用光学聚焦与准直手段有别于传统的针孔几何,从而可以达到更小的 q 值,以表征更大尺度范围的结构。一般微小角谱仪的最小 q 能够达到 $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ 量级;而超小角谱仪在牺牲中子通量的前提下,最小 q 甚至可以达到 $10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ 量级,对应的实空间尺度可达 $1 \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ 。微(超)小角谱仪为了能够探测到更小的 q 值,一般采用的方法有如下几种:单纯增加谱仪长度从而拉长准直长度;采用(磁)透镜聚焦中子束;采用区别于传统针孔几何的多孔或多狭缝聚焦;利用单晶分析器进行中子束的准直从而达到更小的探测角度;利用环面镜进行反射聚焦中子束。无论哪种方式,其目的都在于使中子能够达到更低的散射角度。

下面以采取技术手段的不同分类介绍现有的微(超)小角谱仪(表 2)。

表 2 反应堆代表性微(超)小角谱仪参数

Tab. 2 Parameters of Representative VSANS (USANS) Instruments on Reactor Source

名称	最小 q ($\text{\AA}^{-1}$)	运行 状态	其它说明
MLZ KWS3	1×10^{-4}	运行	采用环面镜聚焦
NIST VSNAS	2×10^{-4}	调试	采用多孔和多狭缝准直技术
JRR-3 SANS-J- II	3×10^{-4}	运行	同时使用 MgF_2 聚焦透镜和磁聚焦
HZB V16	1×10^{-4}	停运	未达到指标;采用多狭缝技术
NIST BT5	1×10^{-5}	运行	超小角谱仪;采用单晶分析器技术
ANSTO Kookaburra	3×10^{-5}	运行	超小角谱仪;采用单晶分析器技术
SNS USANS	1×10^{-5}	停运	散裂源超小角谱仪;采用单晶分析器技术

(1)极长谱仪技术

使用该技术建造的最具代表性的谱仪是 ILL 的反应堆谱仪 D11^[31]。一般小角谱仪长 $20 \sim 35$

米,而 D11 全长 80 米,在 2009 年升级后可达最小 q 值 $0.00034 \text{ \AA}^{-1}$ (由于没有采用任何聚焦技术,该谱仪是否属于微小角仍存在争议)^[31]。在散裂源上,由于谱仪长度与所用波长范围互相制约,且需要考虑通量的问题,一般全长不会超过 40 米,因此几乎不可能使用极长谱仪技术。

(2)磁透镜聚焦

磁聚焦透镜的原理是利用中子本身的内禀磁矩,通过磁场的改变来使中子聚焦。该技术可用于固定波长中子的聚焦,比如日本 JRR-3 的 SANS-J- II ;对于白光中子束的聚焦仍处于试验阶段,迄今为止比较成功的实验是 J-PARC 与东京大学联合制造的一套六级磁铁模型^[43],该模型可以成功聚焦 $20 \sim 50 \text{ \AA}$ 的长波中子^[44]。

(3)多孔和多狭缝技术

该技术充分利用中子源的高发散度和大的源面积,将源面分成多个小区域,将每个小区域发出的中子互不干涉地聚焦到探测器表面。1986 年 NIST 的 Charlie Glinka 研究员最早提出多孔聚焦微小角的概念,并建设了一台 8 米长的样机^[45],此后多孔与多狭缝技术成为了微小角谱仪的一个可行技术。现在世界上有代表性的该类谱仪是 NIST 的 VSANS(正在试运行)^[46]。此外德国 HZB 的 V16^[47](已关闭)也曾经采用了多孔聚焦技术,虽然由于种种技术原因,并没有达到更小的 q 值。

该技术其核心部分为光学准直系统(图 2)^[8]。源光阑(source aperture)和样品光阑(sample aperture)确定光束的发散度和方向,所有的光束都聚焦到探测器表面,中间的光阑只是防止光束之间的交叠(cross talk)。一般来讲,多孔光阑常用于反应堆中子源,而多狭缝光阑可用于两种中子源。

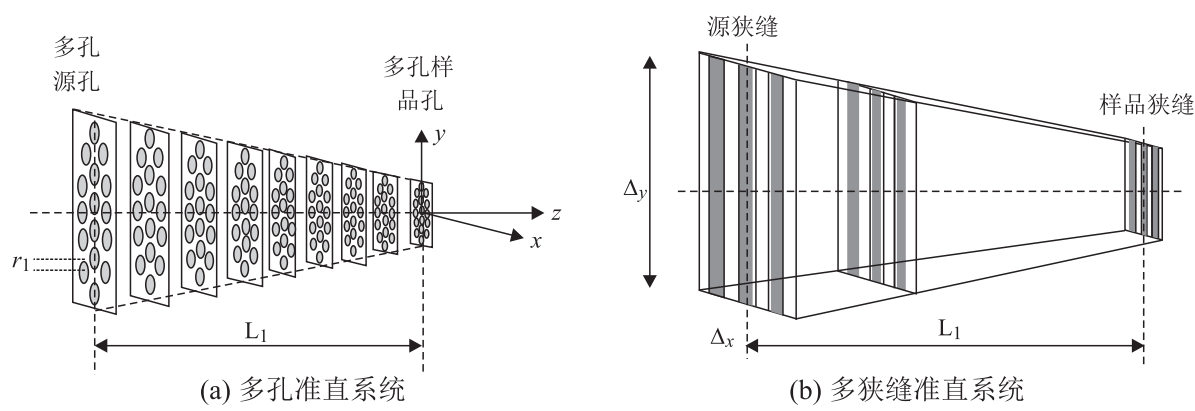


图 2 多孔与多狭缝准直系统的原理示意图^[14]

Fig.2 Schematic Diagram of Mult-slit and Multi-pinhole Collimation System^[14]

(4)超小角的 Bonse-Hart 单晶分析器技术

20 世纪 80 年代 Bonse 与 Hart 提出一种使用两个完美单晶组合的衍射来挑选出单一波长的光束进行入射束准直的方法^[9]。用这种方式挑选出的入射束准直度极好,能够分辨更小的散射角从而达到更小的 q 值。该技术最早于 20 世纪 90 年代应用于超小角 X 射线谱仪^[48],之后在超小角中子谱仪的建造上也得以实现应用,比较具有代表性的谱仪有 NIST 的 BT-5^[49]与 ANSTO 的 Kookaburra^[50]。ORNL 的散裂中子源 SNS 曾经的 USANS 也使用了单晶分析器技术^[9]。

(5)环面镜聚焦技术

环面镜也称为环曲面镜(Toroidal Mirror),其原理是在椭球环面(Elliptical Toroidal Mirror)^[51]或者其与双曲环面镜(Wolter Mirror)^[52]的组合的内表面镀上粗糙度在原子量级的平整的金属反射镀层,让从一个焦点出发的中子在一次或者两次反射之后,聚焦到另一个焦点。这一技术在德国 Jülich 的 FRM-II 上使用建成了一台非常成功的 VSANS 谱仪 KWS-3^[53]。在美国,Wolter 镜最早是美国国家宇航局(The National Aeronautics and Space Administration,NASA)用于观察星体 X 射线的天文望远镜,后来麻省理工大学

(Massachusetts Institute of Technology, MIT) 的 Boris Khaykovich 教授将这一技术引入到中子的聚焦和成像^[54,55]。日本在这方面也有研究^[56],但还未实际应用。Wolter 环面镜迄今为止没有得到广泛应用的主要原因是其技术难度太高,需要非常好的抛光和镀膜技术,而且椭球面或者抛物面的平整度需要达到原子量级,才能抑制表面产生的漫散射和非镜面反射。

3)自旋回波小角谱仪

中子的一个重要的特征是具有内禀磁矩,这一性质可以用来表征磁性物质的磁结构(原理如图 3 所示)。中子自旋不仅可以探测样品中的磁结构,还可以被磁场操控,用于标记中子被样品散射后,微小的能量和角度变化。1972 年匈牙利科学家 Mezei 研究员提出可以用中子的自旋来标记中子的能量^[57],之后 ILL 建造了第一台中子自旋回波谱仪(NSE Spectrometer)^[58],用来表征凝聚态物质中极慢的运动模式(皮秒到纳米秒量级)和非常低的能量变化(纳电子伏,neV)。1978 年美国的 Roger Pynn 教授提出了利用倾斜磁场界面对中子的散射角进行标记,这就是 SESANS 的基本原理^[59]。2003 年荷兰 Delft 的自旋回波小角谱仪 SESANS 对用户开放^[60]。ISIS 在

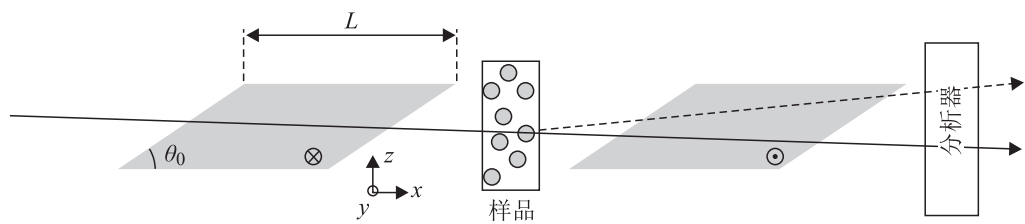


图3 利用自旋回波方法标记中子散射过程中动量(角度)变化示意图^[68]

Fig.3 Schematic Diagram of Marking Momentum Transfer during Neutron Scattering Process by Spin-echo Method^[68]

2008 年完成了一台 SE-SANS 谱仪 OffSpec 的安装^[61],并在 OffSpec 的基础上,于 2007 年开始计划新建一台集弹性散射和非弹性散射于一体的自旋回波小角散射谱仪 Larmor。2014 年,Larmor 第一阶段的建设完成^[62],现正在进一步建设与调试。自旋回波谱仪主要的应用领域包括量子物理^[63]、中子谱仪^[64]、生物膜^[65]、胶体^[66]和高分子^[67]等领域。

2.1.2 散裂源小角谱仪

散裂中子源与反应堆中子源最明显的区别是入射中子选择方式。散裂源使用的带宽斩波器可在每个(或每两个)脉冲中截取需要波长范围的中子。中子的波长由其飞行时间决定。为避免后一个波长的短波中子追上前一个波长的长波中子,散裂源小角谱仪的总长度与其使用的波长带宽一般是互相耦合的,常用式(2)进行简单计算^[26]。

LΔλ = CΔt (2)

其中,L 为慢化器(即中子发射的起点)到探测器的总飞行长度,单位 m;Δλ 为使用的波长带宽,单位 Å;C = $\frac{h}{m_N}$,h 为普朗克常数,m_N 为中子质量,为计算方便,在 C 使用单位 10⁻¹⁰ J · S · g⁻¹ 的情况下,可接取值约 3.956 带入计算;Δt 为谱仪使用的相邻两束脉冲之间的时间间隔,单位 ms。利用式(2)可以计算脉冲频率、谱仪全长与使用的中

子波长带宽间的关系。使用白光中子是散裂源的一个特点,增加了聚焦与准直技术在散裂源小角谱仪上的使用难度,但时间戳的存在,使得一次覆盖较宽的散射矢量范围成为可能,也使得动态过程的追踪更加简易。

1) 基于散裂源的传统小角谱仪

现存最早的散裂源小角谱仪是英国散裂中子源(ISIS)的 LOQ^[24,69],于 1985 年投入使用,是迄今为止服役时间最长的散裂源小角谱仪。在服役的三十多年间为凝聚态物理^[70]、高分子物理^[71]、生物物理^[72]、化学物理^[73]等学术领域及工业领域^[74]的研究与进步做出了重要贡献。由于 LOQ 的成功,ISIS 在自己的第二靶站建造了另一台小角谱仪 SANS2d^[25],SANS2d 于 2008 年建成使用,所覆盖的 q 范围较 LOQ 有明显提升,受益于 ISIS 第二靶站慢化器系统的升级,相较于 LOQ,SANS2d 样品处的中子通量有 3 ~ 10 倍的提升(表 3)。

美国橡树岭国家实验室 ORNL 的散裂源 SNS 的小角谱仪 EQ-SANS 于 2010 年建成使用。EQ-SANS 采用了跳帧(frame skip)技术,即通过调节带宽斩波器的运行模式,每两个脉冲中仅使用一个脉冲来截取需要的中子,将 SNS 60 Hz 的源频率降低为 30 Hz,可使用的波长宽度也拓宽至 6 Å^[75]。该技术在谱仪长度有限的情况下可有效

拓宽谱仪测量的 q 值范围。除此之外,日本散裂中子源 J-Parc 也有一台小角谱仪 TAIKAN^[76,77],采用带宽较宽的入射中子波长(8 Å)与最高达 170°的探测器排布,在低 q 与高 q 两个方向上都突破了传统小角谱仪的限制,是一台性能优良的综合性小角谱仪(表 3)。

表 3 散裂源代表性小角谱仪参数¹⁾
Tab. 3 Parameters of Representative SANS Instruments on Spallation Source¹⁾

名称	q 范围 (Å ⁻¹)	通量 (n·s ⁻¹ ·cm ⁻²)	其它说明
ISIS LOQ	$6 \times 10^{-3} \sim 1.4$	$\sim 10^5$	入射波长:2.2 ~ 10.0 Å
ISIS SANS2d	$2 \times 10^{-3} \sim 3$	$10^5 \sim 10^6$	入射波长:2.0 ~ 14.0 Å
SNS EQ-SANS	$1 \times 10^{-3} \sim 3$	$\sim 10^6$	采用 frame skip 技术
J-Parc TAIKAN	$5 \times 10^{-3} \sim 10$	$\sim 10^6$	入射波长 0.5 ~ 8 Å,加装完整探测器后 q 范围可达 $5 \times 10^{-4} \sim 20 \text{ Å}^{-1}$

1) 运行状态均为“运行”。

2) 基于散裂源的微(超)小角谱仪

受限于谱仪长度与可使用波长带宽间关系,散裂源无法使用超长谱仪技术,白光中子也使得聚焦技术较难在散裂源应用。ISIS 的 ZOOM 使用中子透镜聚焦同步中子脉冲,改变光阑的尺寸实现 VSANS 模式^[78],但由于技术难度比较大,到目前为止,该谱仪还没有投入运行。技术难度稍低的 VSANS 实现方案是采用多狭光阑缝聚焦,这一技术刚引入反应堆中子源实用,NIST VSANS 仍在调试^[79];目前逐步引入散裂中子源 VSANS 的设计建设,如欧洲散裂中子源计划建设的 SKADI^[80]。

3) 针对无序材料的中子全散射谱仪

在向高 q 拓展测量范围这个方向上,散裂源有天生的优势,通过协调使用入射中子的波长范

围及谱仪总长,并同时使用低角和高角探测器的情况下,一般可调节谱仪的探测范围达到 0.01 ~ 50 Å⁻¹,对应的实空间尺度约为 0.1 ~ 100 Å,可以有效探测一般无序材料(尤其是无序大分子)的多尺度结构并进行综合分析,是研究无序材料结构的有力工具之一。

针对无序材料全散射谱仪的尝试始于 20 世纪 70 年代末,英国 Harwell 实验室的直线加速器 HELIOS 上建造了一台使用最短 0.8 Å 中子的散射谱仪用以拓展原有小角谱仪的高 q 探测范围^[81],后在 80 年代 ISIS 建造的 LAD^[82] 与 ILL 建造的 D4^[83] 催生了 ISIS 在 80 年代末建成 SANDALS^[84]。这是第一台针对无序液体结构表征的谱仪,对高含氢量样品的数据处理过程进行了优化^[85],使得各种溶剂、熔融体系全原子结构的研究成为可能,为航空航天、生命科学等方面的研究提供了强大助力^[86-90](表 4)。

表 4 散裂源代表性全散射仪参数¹⁾
Tab. 4 Parameters of Representative Neutron Total Scattering Instruments on Spallation Source¹⁾

名称	q 范围 (Å ⁻¹)	通量 (n·s ⁻¹ ·cm ⁻²)	其它说明
ISIS SANDALS	0.03 ~ 50	$\sim 10^6$	
ISIS NIMROD	0.01 ~ 50	$\sim 10^6$	使用波长范围:0.05 ~ 10 Å,有效探测角度:0.5° ~ 40°
J-Parc NOVA	0.01 ~ 50	$10^7 \sim 10^8$	使用波长范围:0.12 ~ 8.3 Å,有效探测角度最高 170°
SNS NOMAD	0.04 ~ 100	$\sim 10^7$	针对晶体缺陷、准晶及小分子玻璃体系

1) 运行状态均为“运行”。

2009 年 ISIS 于第二靶站上建成了 NIMROD^[91]。得益于从 SANDALS 建成就开始发展的,针对高含氢量样品散射实验结果的数据处理方法,NIMROD 在溶液领域,尤其是水溶液领域的研究中具有独特的优势^[92-94]。除此之外,日本

散裂中子源 J-Parc 的 NOVA 也是一台优秀的全散射谱仪^[95] (表 4)。

除了针对无序材料的中子全散射谱仪,还有一类与衍射谱仪类似,针对晶体中的缺陷、准晶及小分子玻璃等体系的全散射谱仪。该类谱仪一般对最小 q 值的要求不高,但最高 q 需要至少达到 $50 \text{ \AA}^{-1}$,以满足对精细结构进行分析的要求,其代表是 ISIS 的 GEM^[96] 与 SNS 的 NOMAD^[97] (表 4)。

2.2 国内小角中子散射谱仪现状

2.2.1 反应堆中子源

国内的小角中子散射技术与小角中子散射谱仪的起步都较晚,直到 2005 年与 2006 年才分别在中国先进研究堆 (CARR) 与绵阳研究堆

(CMRR)开始建造小角谱仪(图 5、表 5)。CARR 堆的小角谱仪由科技部、中国科学院和中国原子能科学院联合出资,是科技部 2005 年投资建设的十三个国家大型仪器中心之一,由中科院化学所韩志超研究员作为首席科学家。该谱仪于 2012 年通过验收,全长 32 米,使用的最长波长可达 $20 \text{ \AA}$,主要针对高分子、纳米及生物领域等,提供多种样品环境满足实验需求^[22]。CMRR 堆的小角谱仪“狻猊”全长 25 米,测量的正空间尺度为 $10 \sim 3000 \text{ \AA}$,样品处通量最高可达 10^6 量级^[23,98]。狻猊作为现今国内最好的小角中子散射谱仪之一,在科研、工业甚至国防领域的研究中都扮演着重要的角色^[99-102]。

为了利用中子散射探测更大尺度,在中国绵

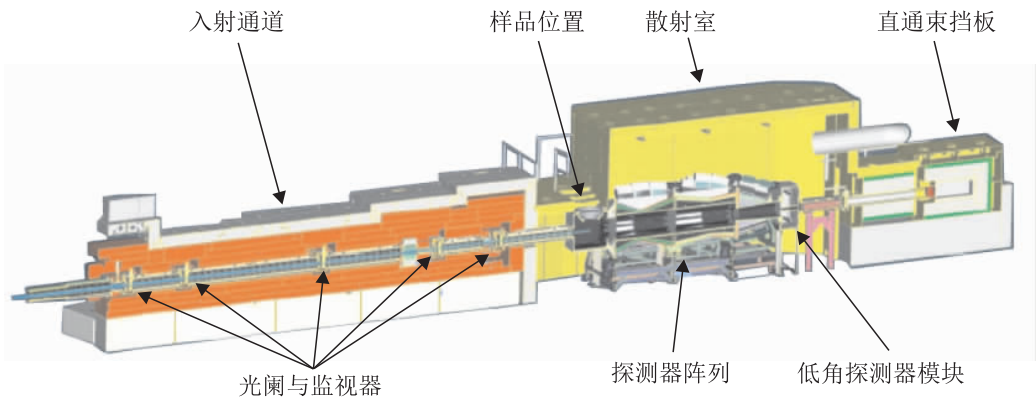


图 4 NIMROD 谱仪示意图^[91]

Fig. 4 An Overview of NIMROD^[91]

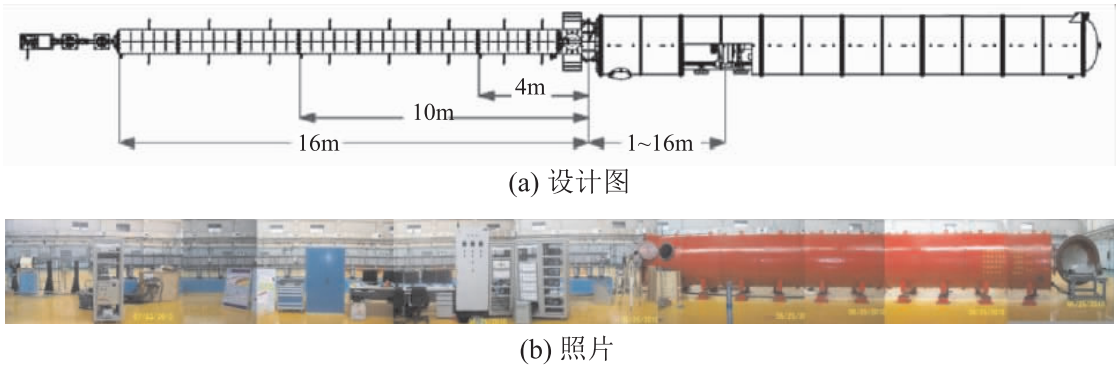


图 5 CARR 堆 30 米小角谱仪的设计图与照片^[22]

Fig. 5 Design and Photography of 30m SANS Instrument on CARR^[22]

表 5 国内小角及相关谱仪参数

Tab. 5 Parameters of Representative SANS and Corresponding Instruments in China

名称	q 范围($\text{\AA}^{-1}$)	通量($\text{n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	运行状态	其它说明
CARR 30m SANS	$1\times 10^{-3}\sim 0.5$	$\sim 10^6$	运行	小角谱仪
CMRR 狻猊	$1\times 10^{-3}\sim 1$	$\sim 10^6$	运行	小角谱仪
CMRR USANS	/	/	已验收	超小角谱仪,相关信息暂缺
CMRR SE-SANS	/	/	在建	自旋回波小角谱仪
CSNS SANS	$5\times 10^{-3}\sim 1.3$	$\sim 10^6$	运行	国内第一台散裂源小角谱仪
CSNS VSANS	常规 2×10^{-3} 最小 4×10^{-4}	$10^6\sim 10^7$	在建	微小角谱仪
清华 GISANS	/	/	在建	Wolter 镜可行性验证装置
CSNS MPI	0.1~50	10^7	运行	针对晶体缺陷与准晶的全散射谱仪

阳研究堆(CMRR),由中国工程物理研究院主导建设了一台 USANS 谱仪与一台 SE-SANS 谱仪,其中 USANS 谱仪已于 2022 年验收并正式投入使用,而 SESANS 谱仪在 2022 年 2 月份进行了导管准直,有望于 2023 年验收。这两台谱仪的建设与使用将为我国在软物质、凝聚态物理,尤其是核材料的无损检测等领域的发展做出重要贡献。

2.2.2 散裂中子源

中国散裂中子源(CSNS)的小角谱仪 SANS 是作为 CSNS 三台首批谱仪之一而规划建造的,在 2017 年 CSNS 第一次出束时进行了调试^[7]。CSNS SANS 配备有多种样品环境,为用户在不同条件下进行实验提供了便利,迄今为止,SANS 谱仪上已经诞生了上百篇高质量论文,涵盖化学、物理、生物、材料等多个领域^[103-107],为我国科研事业的发展做出了重要贡献(表 5)。

由广东省科学技术厅出资,散裂中子源科学中心正在承建一台微小角谱仪(图 6),全长 34.75 米,于 2019 年年底开工建设,将于 2022 年年底验收^[108]。该谱仪在使用多狭缝准直系统时可实现 VSANS 模式,最小 q 可达 $0.0003\text{ \AA}^{-1}$ (表 5)。

2017 年开始,清华大学核工系王学武教授团队对于将 Wolter mirror 的聚焦技术用于 SANS 谱仪进行了广泛的探索^[109]。基于清华大学的微型

脉冲强子源(CPHS),清华大学联合同济大学、中国科学院高能物理研究所,正在共同建设一台掠入射中子聚焦 SANS 谱仪(表 5)。该谱仪将验证利用 Wolter 镜聚焦建设 VSANS 谱仪的可行性。

我国目前为止并没有建成或计划建造无序大分子全散射谱仪。程贺课题组针对 CSNS 源的特点,物理设计了一台无序大分子全散射谱仪^[110],全长 20 米,使用 $0.1\sim 7.8\text{ \AA}$ 的中子,探测器覆盖角度为 $0.5^{\circ}\sim 70^{\circ}$,有效的 q 值范围为 $0.01\sim 50\text{ \AA}^{-1}$,在 CSNS 以 100 kW 功率运行时,预计样品处的中子通量可达 10^6 量级。其设计优化了准直系统,使用多倍速带宽斩波器,有效提升了短波中子的通量。通过计算机模拟预测,该谱仪的性能应该与 NIMROD 相当,这为我国将来针对无序材料全散射谱仪的设计与建设提供了思路。

除此之外,由东莞理工大学与香港城市大学出资,散裂中子源科学中心承建的多物理谱仪(MPI)是一台针对晶体中的缺陷、准晶及小分子玻璃体系的全散射谱仪。该谱仪全长 33 米,提供了多种样品环境^[111],已于 2021 年验收投入使用,现已在凝聚态物理、晶体材料研究等多个领域支撑了数篇高质量科研论文的发表^[112-114](表 5)。

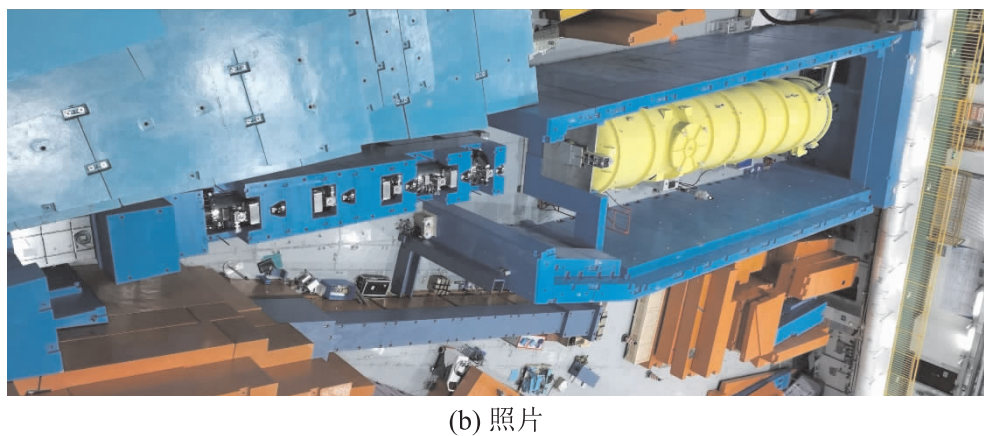
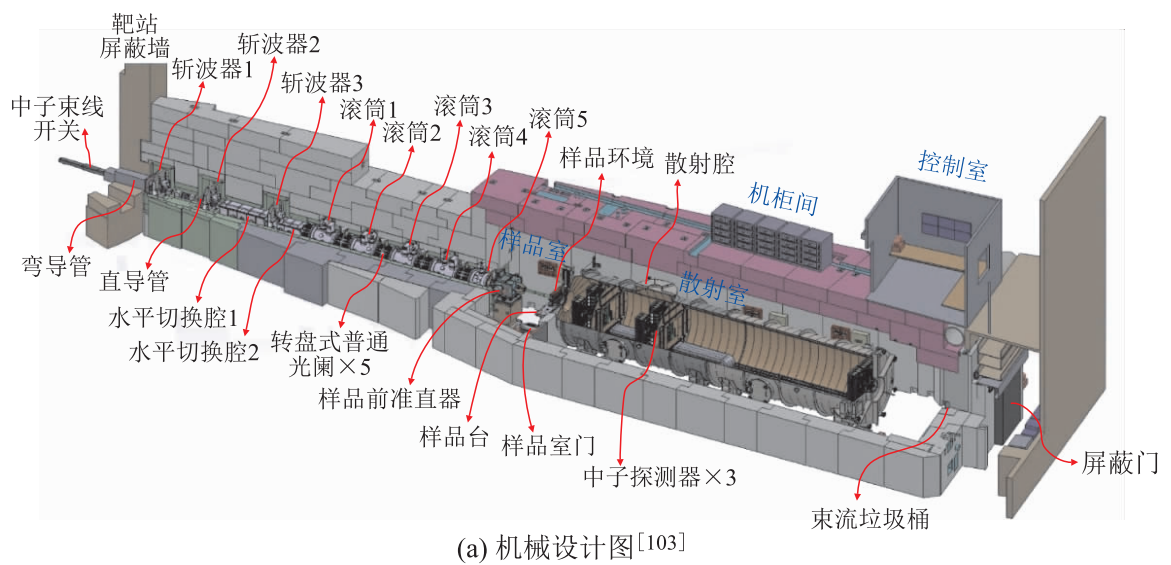


图 6 中国散裂中子源微小角谱仪的设计图与照片

Fig.6 Design and Photography of VSANS Instrument on CSNS

3 总结与展望

小角中子散射是探索物质微观、介观结构的有力手段,在基础科学、应用科学和产业化方面均有重要应用。本文梳理了国内外反应堆中子源和散裂中子源上 SANS 技术的发展历史,并着重介绍一些典型的谱仪。我们从传统 SANS 谱仪散射矢量范围的拓展角度,对 VSANS、USANS、SESANS 和有序大分子全散射谱仪的发展和现状进行介绍,并由此出发,展望 SANS 技术的发展趋势。

21 世纪以来,随着环保与安全的考虑,许多

国家的研究用反应堆逐渐关闭,未来的趋势必然是建造更多的散裂中子源。现在在建的世界最大的散裂中子源 ESS 由欧洲 13 国联合建设,目前为止规划建设多达 22 台中子谱仪,该中子源采用了连续打靶的方式产生中子,相较于现在已有的所有散裂中子源,其中子通量将有约两个量级的提升^[116]。这给小角中子散射谱仪及其相关技术的进步提供了坚实的基础与充裕的空间。

小角中子散射谱仪技术未来的发展依然是两个主要方向,即向高 q 扩展探测范围的全散射谱仪,与向更小 q 发展的微(超)小角谱仪。近些年的全散射谱仪除了之前提到的 NOVA、MPI 外,

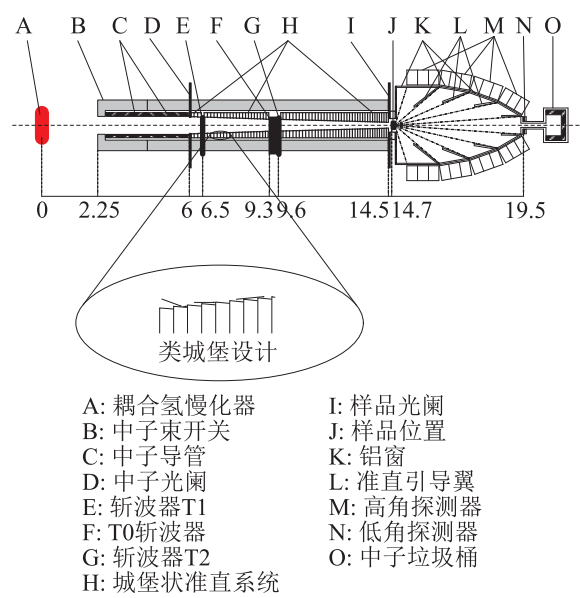


图 7 针对中国散裂中子源的无序大分子全散射谱仪的物理设计^[104]

Fig. 7 Physical Design of a Neutron Total Scattering Instrument for Disordered Material based on CSNS^[104]

J-parc 的 TAIKAN 也加装了覆盖角度范围很广的探测器模块,使最高 q 能够达到 $10\text{ \AA}^{-1}$ ^[77];而在散裂源微小角谱仪的尝试上,除了 ISIS 正在调试的 ZOOM,CSNS 正在建设的 VSNS 谱仪外,ESS 首期也计划建造建造一台小角谱仪 LoKI 与一台微小角谱仪 SKADI^[79,116],LoKI 覆盖的 q 值范围为 $0.001\sim1\text{ \AA}^{-1}$,SKADI 使用多狭缝技术进行准直,覆盖的 q 值范围为 $0.0001\sim1\text{ \AA}^{-1}$ 。得益于 ESS 的高功率,LoKI 与 SKADI 的样品处中子通量分别可达 10^9 与 10^8 量级^[116]。相较于传统的散裂中子源,如此高的通量除了可以大大缩短用户进行实验的时间,还可以开发出一些新的实验方法,从而使小角中子散射谱仪及相关技术焕发新的活力。

参考文献

[1] R-J R. Methods of X-ray and Neutron Scattering in

Polymer Science [M]. Oxford: Oxford University Press,2000.

[2] FEIGIN L A, SVERGUN D I. Structure Analysis by Small-angle X-Ray and Neutron Scattering [M]. Taylor GW, editor. New York and London: Plenum Press,1987.

[3] ZÁKUTNÁD, GRAEF K, DRESEN D, et al. In Situ Magnetorheological SANS Setup at Institut Laue-Langevin [J]. Colloid and Polymer Science,2021, 299(2):281-288.

[4] PAN Qingsong, ZHANG Liangxue, FENG Rui, et al. Gradient cell structured high-entropy alloy with exceptional strength and ductility [J]. 2021, 374 (6570):984-989.

[5] LOPEZ C G, WATANABE T, MARTEL A, et al. Microfluidic-SANS: Flow Processing of Complex Fluids. Scientific Reports [J]. 2015, 5(1):7727.

[6] LI Na, LI Xiuhong, WANG Yuzhu, et al. The New NCPSS BL19U2 Beamline at the SSRF for Small-Angle X-ray Scattering from Biological Macromolecules in Solution [J]. Journal of Applied Crystallography,2016, 49(5):1428-1432.

[7] KE Yubin, HE Chunyong, ZHENG Haibiao, et al. The Time-of-Flight Small-Angle Neutron Spectrometer at China Spallation Neutron Source [J]. Neutron News,2018, 29(2):14-17.

[8] ZUO Tasien, CHENG He, CHEN Yuanbo, et al. Development and Prospect of Very Small Angle Neutron Scattering (VSANS) Techniques [J]. Chinese Physics C,2016, 40(7):076204(1-10).

[9] CARPENTER J M, AGAMALIAN M. Aiming for the Theoretical Limit of Sensitivity of Bonse-Hart USANS Instruments [J]. Journal of Physics: Conference Series,2010, 251:012056.

- [10] REHM C, BARKER J, BOUWMAN WG, et al. DCD USANS and SESANS: A Comparison of Two Neutron Scattering Techniques Applicable for the Study of Large-Scale Structures [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46(2): 354-364.
- [11] HAN Zehua, JIAO Guisheng, MA Changli, et al. The Relationship between Free Volume and Cooperative Rearrangement: From the Temperature-Dependent Neutron Total Scattering Experiment of Polystyrene [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3042.
- [12] GABRIEL T A, HAINES J R, MCMANAMY T J. Overview of the Spallation Neutron Source (SNS) with Emphasis on Target Systems [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 318: 1-13.
- [13] SHUKLA M, RAY N, PATEL T. Major Neutron Source Facilities Across the Globe [M]//ASWAL D K, SARKAR P S, KASHYAP Y S. *Neutron Imaging: Basics, Techniques and Applications*. Singapore: Springer Singapore, 2022: 97-162.
- [14] HAMMOUDA B. Probing Nanoscale Structures - The SANS Toolbox [EB/OL]. [http://www. eng. uc. edu/ ~ beaucag/Courses/Properties/the _ SANS_toolbox. pdf](http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Courses/Properties/the_SANS_toolbox.pdf).
- [15] BERRY K D, BAILEY K M, BEAL J, et al. Characterization of the Neutron Detector Upgrade to the GP-SANS and Bio-SANS Instruments at HFIR [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, 693: 179-185.
- [16] IBEL K. The Neutron Small-Angle Camera D11 at the High-Flux Reactor, Grenoble [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1976, 9(4): 296-309.
- [17] DEWHURST C D. D33—A Third Small-Angle Neutron Scattering Instrument at the Institut Laue Langevin [J]. *Measurement Science and Technology*, 2008, 19(3): 034007.
- [18] KEIDERLING U, WIEDENMANN A. New SANS Instrument at the BER II Reactor in Berlin, Germany [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1995, 213-214: 895-897.
- [19] RADULESCU A, PIPICH V, FRIELINGHAUS H, Appavou MS. KWS-2, the High Intensity / Wide Q-Range Small-Angle Neutron Diffractometer for Soft-Matter and Biology at FRM II [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 351: 012026.
- [20] GILBERT E P, SCHULZ J C, NOAKES T J. ‘Quokka’—the Small-Angle Neutron Scattering Instrument at OPAL [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, 385-386: 1180-1182.
- [21] KOIZUMI S, IWASE H, SUZUKI J-i, et al. Focusing and Polarized Neutron Ultra-Small-Angle Scattering Spectrometer (SANS-J-II) at Research Reactor JRR3, Japan [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, 385-386: 1000-1006.
- [22] ZHANG Hongxia, CHENG He, YUAN Guangcui, et al. Thirty Meters Small Angle Neutron Scattering Instrument at China Advanced Research Reactor [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2014, 735: 490-495.
- [23] CHEN L, SUN L, TIAN Qiang, et al. Upgrade of a Small-Angle Neutron Scattering Spectrometer Suanni of China Mianyang Research Reactor [J].

- Journal of Instrumentation, 2018, 13(8):P08025-P(1-11).
- [24] HEENAN R K, PENFOLD J, KING S M. SANS at Pulsed Neutron Sources Present and Future Prospect [J]. Journal of Applied Crystallography, 1997, 30:1140-1147.
- [25] HEENAN R K, ROGERS S E, TURNER D, et al. Small Angle Neutron Scattering Using Sans2d [J]. Neutron News, 2011, 22(2):19-21.
- [26] ZHAO Jinkui. Neutron Optics Optimization for the SNS EQ-SANS Diffractometer [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012, 668:59-63.
- [27] TAKATA S-I, SUZUKI J-I, SHINOHARA T, et al. The Design and q Resolution of the Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument (TAIKAN) in J-PARC [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2015(1-6):036020.
- [28] ZUO Taisen, MA Changli, HAN Zehua, et al. The Basic Principle of Small Angle Neutron Scattering and Its Application in Macromolecules [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52:1-14.
- [29] CHADWICK J. The Existence of A Neutron [J]. Royal Society, 1932, 136(830):692-708.
- [30] FLORY P J, GORDON M, FLORY P J, et al. Statistical Thermodynamics of Random Networks [J]. Royal Society, 1976, 351(1666):351-380.
- [31] LINDNER P, SCHWEINS R. The D11 Small-Angle Scattering Instrument: A New Benchmark for SANS [J]. Neutron News, 2010, 21(2):15-18.
- [32] METWALLI E, GÖTZ K, ZECH T, et al. Simultaneous SAXS/SANS Method at D22 of ILL: Instrument Upgrade [J]. Applied Sciences, 2021, 11(13):5925.
- [33] DEWHURST C D, GRILLO I, HONECKER D, et al. The Small-Angle Neutron Scattering Instrument D33 at the Institut Laue-Langevin [J]. Journal of Applied Crystallography, 2016, 49(1):1-14.
- [34] GLINKA C J, BARKER J G, HAMMOUDA B, et al. The 30 m Small-Angle Neutron Scattering Instruments at the National Institute of Standards and Technology [J]. Journal of Applied Crystallography, 1998, 31(3):430-445.
- [35] DORI Y, BIANCO-PELED H, SATIJA S K, et al. Ligand Accessibility as Means to Control Cell Response to Bioactive Bilayer Membranes [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 50(1):75-81.
- [36] SU T J, GREEN R J, WANG Y, et al. Adsorption of Lysozyme onto the Silicon Oxide Surface Chemically Grafted with a Monolayer of Pentadecyl-1-ol [J]. Langmuir, 2000, 16(11):4999-5007.
- [37] HELLER W T, URBAN V S, LYNN G W, et al. The Bio-SANS Instrument at the High Flux Isotope Reactor of Oak Ridge National Laboratory [J]. Journal of Applied Crystallography, 2014, 47(4):1238-1246.
- [38] KOIZUMI S, IWASE H, SUZUKI J-I, et al. Focusing and Polarized Neutron Small-Angle Scattering Spectrometer (SANS-J-II). The Challenge of Observation Over Length Scales from an Angstrom to A Micrometre [J]. Journal of Applied Crystallography, 2007, 40(s1):s474-s479.

- [39] OKABE S, KARINO T, NAGAO M, et al. Current Status of the 32m Small-Angle Neutron Scattering Instrument, SANS-U[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2007, 572(2): 853-858.
- [40] HAN Y-S, CHOI S-M, KIM T-H, et al. A New 40m Small Angle Neutron Scattering Instrument at HANARO, Korea[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2013, 721: 17-20.
- [41] ESKILDSEN M R. Compound Refractive Optics for the Imaging and Focusing of Low-Energy Neutrons. Nature[J]. 1998, 391: 563-566.
- [42] CHENG Y T, MILDNER D F R, CHEN-MAYER H H, et al. An Imaging-Plate Detector for Small-Angle Neutron Scattering[J]. Journal of Applied Crystallography, 2000, 33(5): 1253-1261.
- [43] YAMADA M, IWASHITA Y, ICHIKAWA M, et al. Development of Modulating Permanent Magnet Sextupole Lens for Focusing of Pulsed Cold Neutrons [J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(17): 2646-2651.
- [44] YAMADA M, IWASHITA Y, ICHIKAWA M, et al. Pulsed Neutron-Beam Focusing by Modulating a Permanent-Magnet Sextupole Lens [R]. Proceedings of EPAC08, Genoa, Italy, 2015.
- [45] GLINKA C J, ROWE J M, LAROCK J G. The Small-Angle Neutron Scattering Spectrometer at The National Bureau of Standards[J]. Journal of Applied Crystallography, 1986, 19(6): 427-439.
- [46] COOK J C, GLINKA C J, SCHR? DER I G. Performance of the Vertical Optical Filter for the NG-3 30m SANS Instrument at the National Institute of Standards and Technology's Center for Neutron Research [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(2): 025108.
- [47] VOGTT K, SIEBENBURGER M, CLEMENS D, et al. A New Time-of-Flight Small-Angle Scattering Instrument at the Helmholtz-Zentrum Berlin: V16/VSANS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2014, 47(1): 237-244.
- [48] AGAMALIAN M, WIGNALL G D, TRIOLO R. Optimization of a Bonse-Hart Ultra-Small-Angle Neutron Scattering Facility by Elimination of the Rocking-Curve Wings[J]. Journal of Applied Crystallography, 1997, 30(3): 345-352.
- [49] DREWS A R, BARKER J G, GLINKA C J, et al. Development of a Thermal-Neutron Double-Crystal Diffractometer for USANS at NIST[J]. Physica B: Condensed Matter, 1997, 241-243: 189-191.
- [50] REHM C, BRULE A, FREUND A K, et al. Kookaburra: the Ultra-Small-Angle Neutron Scattering Instrument at OPAL [J]. Journal of Applied Crystallography, 2013, 46(6): 1699-1704.
- [51] ALEFELD B, HAYES C, MEZEI F, et al. High-Resolution Focusing SANS with a Toroidal Neutron Mirror[J]. Physica B, 1997, 234-236: 1052-1054.
- [52] MILDNER D F R, GUBAREV M V. Wolter Optics for Neutron Focusing. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2011, 634(1): S7-S11.
- [53] GOERICK G, VARGA Z. Comprehensive

- Upgrade of the High-Resolution Small-Angle Neutron Scattering Instrument KWS-3 at FRM II [J]. J Appl Cryst, 2011, 44:337-342.
- [54] KHAYKOVICH B, GUBAREV M V, BAGDASAROVA Y, et al. From X-Ray Telescopes to Neutron Scattering: Using Axisymmetric Mirrors to Focus a Neutron Beam [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2011, 631 (1):98-104.
- [55] LIU Dazhi, KHAYKOVICH B, GUBAREV M V, et al. Demonstration of a novel focusing small-angle neutron scattering instrument equipped with axisymmetric mirrors [J]. Nature communications, 2013, 4:2556.
- [56] GUO Jiang, TAKEDA S, MORITA S Y, et al. New Fabrication Method for an Ellipsoidal Neutron Focusing Mirror with a Metal Substrate [J]. Optics express, 2014, 22(20):24666-24677.
- [57] MEZEI F. Neutron Spin Echo: a New Concept in Polarized Thermal Neutron Techniques [J]. Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, 1972, 255(2):146-160.
- [58] ANON. SESANS in TUDELFT [EB/OL], <http://www.tnw.tudelft.nl/over-faculteit/afdelingen/radiation-science-technology/research/research-groups/neutron-and-positron-methods-in-materials/research-projects/sesans/>
- [59] PYNN R. Neutron Spin-Echo and Three-Axis Spectrometers [J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1978, 11(11):1133-1140.
- [60] REKVELDT M T, PLOMP J, BOUWMAN W G, et al. Spin-Echo Small Angle Neutron Scattering in Delft [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(3):033901.
- [61] DALGLIESH R M, LANGRIDGE S, PLOMP J, et al. Offspec, the ISIS Spin-Echo Reflectometer [J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406 (12):2346-2349.
- [62] ANON. SESANS instrument Larmor at ISIS [EB/OL]. <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/Larmor/>.
- [63] KNOBLOCH J J, NELSON A R J, KÖPER I, et al. Oxidative Damage to Biomimetic Membrane Systems: In Situ Fe (II)/Ascorbate Initiated Oxidation and Incorporation of Synthetic Oxidized Phospholipids [J]. Langmuir, 2015, 31 (46):12679-12687.
- [64] WASHINGTON A L, LI Xin, SCHOFIELD A B, et al. Inter-Particle Correlations in a Hard-Sphere Colloidal Suspension with Polymer Additives Investigated by Spin Echo Small Angle Neutron Scattering (SESANS) [J]. Soft Matter, 2014, 10 (17):3016-3026.
- [65] PATERNÒ G M, SKODA M W A, DALGLIESH R, et al. Tuning Fullerene Intercalation in a Poly (thiophene) Derivative by Controlling the Polymer Degree of Self-Organisation [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):34609.
- [66] ASHKAR R, PYNN R, DALGLIESH R, et al. A New Approach for Probing Matter in Periodic Nanoconfinements Using Neutron Scattering [J]. Journal of Applied Crystallography, 2014, 47(4):1367-1373.
- [67] KEEN D A, GOODWIN A L J N. The Crystallography of Correlated Disorder [J]. Nature, 2015, 521:303-309.

- [68] BOUWMAN W G, KRUGLOV T V, PLOMP J, et al. Spin-Echo Methods for SANS and Neutron Reflectometry[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 357(1): 66-72.
- [69] ANON. SANS instrument LOQ at ISIS[EB/OL]. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/loq.aspx>.
- [70] KITCHEN H J, VALLANCE S R, KENNEDY J L, et al. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(2): 1170-1206.
- [71] HARVEY R D, HEENAN R K, BARLOW D J, et al. The Effect of Electrolyte on the Morphology of Vesicles Composed of the Dialkyl Polyoxyethylene Ether Surfactant $2C_{18}E_{12}$ [J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2005, 133(1): 27-36.
- [72] HEERKLOTZ H. Interactions of Surfactants with Lipid Membranes [J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 2008, 41(3-4): 205-264.
- [73] SEGUIN C, EASTOE J, CLAPPERTON R, et al. Alternative Non-Aqueous Water-Miscible Solvents for Surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282-283: 134-142.
- [74] GIL POSADA J O, HALL P J. SANS Characterization of Porous Magnesium for Hydrogen Storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(16): 8321-8330.
- [75] ZHAO Jinkui, GAO CY, LIU Dazhi. The Extended Q-Range Small-Angle Neutron Scattering Diffractometer at the SNS[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 43: 1068-1077.
- [76] KOICHI O, MASAYOSHI K, HITOSHI Y, et al. Application of Neutron Shield Concrete to Neutron Scattering Instrument TAIKAN in J-PARC [J]. *Progress in Nuclear Science and Technology*, 2014, 4: 619-622.
- [77] SAKAGUCHI Y, TAKATA S, ARIMA H, et al. High Temperature Furnace for Small-Angle Neutron Scattering Instrument at J-PARC [J]. *Journal of Neutron Research*, 2019, 21: 29-38.
- [78] Anon, VSANS Instrument ZOOM at ISIS [EB/OL]. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Zoom.aspx>.
- [79] CHABOUSSANT G, DÉSSERT S, BRÛLET A. Recent Developments and Projects in SANS Instrumentation at LLB-Orphée [J]. *The European Physical Journal Special Topics*, 2012, 213: 313-325.
- [80] JAKSCH S, MARTIN-RODRIGUEZ D, OSTERMANN A, et al. Concept for a Time-of-flight Small Angle Neutron Scattering Instrument at The European Spallation Source [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2014, 762: 22-30.
- [81] SINCLAIR R N, JOHNSON D A G, DORE J C, et al. Structural Studies of Amorphous Materials Using a Pulsed Neutron Source [J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1974, 117(2): 445-454.
- [82] HOWELLS W S, HANNON A C. LAD, 1982 - 1998: the First ISIS Diffractometer [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(47): 9127-9138.
- [83] ANON. Total Scatering Instrument D4 at ILL [EB/OL]. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d4/description/>

- instrument-layout/.
- [84] SOPER A K. First Results from SANDALS – The Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples at ISIS [EB/OL]. <http://neutronresearch.com/parch/1990/01/199001008090.pdf>.
- [85] BENMORE C, SOPER A K. The SANDALS Manual: A Guide to Performing Experiments on the Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples at ISIS [EB/OL]. [www.isis2.isis.rl.ac.uk/Disordered/Sandals/sand.pdf](http://www.isis.rl.ac.uk/Disordered/Sandals/sand.pdf).
- [86] SEEL A G, SWAN H, BOWRON D T, et al. Electron Solvation and the Unique Liquid Structure of a Mixed-Amine Expanded Metal: The Saturated Li – NH₃ – MeNH₂ System [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(6): 1561-1565.
- [87] BUSCH S, BRUCE C D, REDFIELD C, et al. Water Mediation Is Essential to Nucleation of β -Turn Formation in Peptide Folding Motifs [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(49): 13091-13095.
- [88] SERRANO-RUIZ M, IMBERTI S, BERNASCONI L, et al. Study of the Interaction of Water with the Aqua-Soluble Dimeric Complex [RuCp(PTA)₂]- μ -CN-1 κ C;2 κ 2N-RuCp(PTA)₂](CF₃SO₃) (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) by Neutron and X-Ray Diffraction in Solution [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(78): 11587-11590.
- [89] HAYES R, IMBERTI S, WARR G G, et al. The Nature of Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(17): 4623-4627.
- [90] SOPER A K. The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments: Is There Anything We Can Say for Sure? [J]. *ISRN Physical Chemistry*, 2013, 2013: 279463.
- [91] BOWRON D T, SOPER A K, JONES K, et al. NIMROD: The Near and InterMediate Range Order Diffractometer of the ISIS Second Target Station [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, 81(3): 033905.
- [92] HAMMOND O S, BOWRON D T, EDLER K J. The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(33): 9782-9785.
- [93] HAMMOND O S, EDLER K J, BOWRON D T, et al. Deep Eutectic-Solvothermal Synthesis of Nanostructured Ceria [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14150.
- [94] STEFANOPOULOS K L, KATSAROS F K, STERIOTIS T A, et al. Anomalous Depletion of Pore-Confined Carbon Dioxide upon Cooling below the Bulk Triple Point: An In Situ Neutron Diffraction Study [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(2): 025502.
- [95] OHSHITA H, OTOMO T, UNO S, et al. Stability of Neutron Beam Monitor for High Intensity Total Diffractometer at J-PARC [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, 672: 75-81.
- [96] WILLIAMS W G, IBBERTSON R M, DAY P, et al. GEM — General Materials Diffractometer at ISIS [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1997, 241-243: 234-236.

- [97] NEUEFEIND J, FEYGENSON M, CARRUTH J, et al. The Nanoscale Ordered Materials Diffractometer NOMAD at the Spallation Neutron Source SNS [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, 287: 68-75.
- [98] PENG Mei, SUN Liangwei, CHEN Liang, et al. A New Small-Angle Neutron Scattering Spectrometer at China Mianyang Research Reactor[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, 810: 63-67.
- [99] LIU Yajing, TIAN Qiang, WANG Shanqiang, et al. Preparation of Boron Carbide Nanosheets with High Neutron-Shielding Properties Based on Reduced Graphene Oxide Aerogel [J]. Ceramics International, 2020, 46 (11, Part A): 18131-18141.
- [100] ZHOU Yangyang, WANG Ziyuan, YAO Zefan, et al. Systematic Investigation of Solution-State Aggregation Effect on Electrical Conductivity in Doped Conjugated Polymers [J]. Chinese Chemical Society, 2021, 3(10): 2994-3004.
- [101] SHANG Ying, YANG Gui, SU Fengmei, et al. Multilayer Polyethylene/ Hexagonal Boron Nitride Composites Showing High Neutron Shielding Efficiency and Thermal Conductivity [J]. Composites Communications, 2020, 19: 147-153.
- [102] CHEN Wei, LIU Dong, LI Liangbin. Multiscale Characterization of Semicrystalline Polymeric Materials by Synchrotron Radiation X-Ray and Neutron Scattering [J]. Polymer Crystallization, 2019, 2(2): 10043.
- [103] LIU Chang, HU Wenxian, JIANG Hanqiu, et al. Chain Conformation and Aggregation Structure Formation of a High Charge Mobility DPP-Based Donor-Acceptor Conjugated Polymer [J]. Macromolecules, 2020, 53(19): 8255-8266.
- [104] WANG Yu, JIANG Hanqiu, KE Yubin, et al. Investigation of Pore Structures in Shallow Longmaxi Shale, South China, via Large-Area Electron Imaging and Neutron Scattering Techniques [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(7): 7974-7984.
- [105] LI Weijian, WANG Wei, WANG Xuqing, et al. Daisy Chain Dendrimers: Integrated Mechanically Interlocked Molecules with Stimuli-Induced Dimension Modulation Feature [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(18): 8473-8482.
- [106] MA Xiaoyue, ZHAO Yurong, HE Chunyong, et al. Ordered Packing of β -Sheet Nanofibrils into Nanotubes: Multi-hierarchical Assembly of Designed Short Peptides [J]. Nano Letters, 2021, 21(24): 10199-10207.
- [107] ZHANG Mingxin, HE Shuqian, ZOU Qin, et al. Unique Dynamics of Hierarchical Constrained Macromolecular Ligands on Coordination Nanocage Surface Promotes Facile and Precise Assembly of Polymers [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021; 12(22): 5395-5403.
- [108] LUO T, HE Z Q, CHENG H, et al. A New Laser-Based Alignment Method for the Multi-Slits VSANS in High Precision [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1010:

- 165526.
- [109] WU Huarui, KHAYKOVICH B, WANG Xuewu, et al. Wolter Mirrors for Neutron Imaging [J]. Physics Procedia, 2017, 88: 184-189.
- [110] HAN Zehua, ZUO Taisen, MA Changli, et al. Optimized Design for Time-Of-Flight Total Neutron Scattering Instrumentation Using Monte Carlo Simulations with Application for the Characterization of Disordered Macromolecules [J]. Instrumentation Science & Technology, 2019, 47(4): 448-465.
- [111] XU Juping, XIA Yuanguang, LI Zhiduo, et al. Multi-Physics Instrument: Total Scattering Neutron Time-of-flight Diffractometer at China Spallation Neutron Source [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1013: 165642.
- [112] WANG Haoliang, LAI D K Z, XU Juping, et al. Nano-Precipitation Leading to Linear Zero Thermal Expansion over a Wide Temperature Range in Ti22Nb [J]. Scripta Materialia, 2021, 205: 114222.
- [113] SONG Chenghao, WANG Haoliang, SUN Zhenzhong, et al. A New Hot-Rolled Lightweight Steel with Ultra-High Strength and Good Ductility Designed by Dislocation Character and Transformation Strain [J]. Scripta Materialia, 2022, 212: 114583.
- [114] LI Na, WANG Shaofei, ZHAO Enyue, et al. Tailoring Interphase Structure to Enable High-Rate, Durable Sodium-Ion Battery Cathode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 564-571.
- [115] SANTORO V, ANDERSEN K H, DIJULIO D D, et al. Development of High Intensity Neutron Source at the European Spallation Source [J]. Journal of Neutron Research, 2020, 22: 209-219.
- [116] ANDERSEN K H, ARGYRIOU D N, JACKSON A J, et al. The Instrument Suite of the European Spallation Source [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2020, 957: 163402.

作者贡献说明

韩泽华:收集、整理资料,撰写文章初稿;
左太森:收集、整理资料,参与文章的修改;
马长利:收集、整理资料;
李雨晴:收集、整理资料;
程 贺:设计文章整体框架,修改文章。

作者简介



程 贺:研究员;作为主要成员建成我国第一台基于反应堆的小角中子散射谱仪,作为课题负责人主持建设世界上第二台基于散裂中子源的微小角中子散射谱仪(将于2022年底具备验收条件),主持国家自然科学基金项目6项、科技部重点研发项目子课题1项,发表SCI论文50余篇、专著2篇;主要研究方向:中子散射方法学(小角中子散射新型样品环境、小角中子散射数据分析方法学、无序大分子中子全散射数据模拟、中子磁聚焦方法学)、散射方法研究软物质中多相多尺度结构的动力学和动态学(高分子玻璃化过程机理、混合溶剂中溶质的多相多尺度结构变化机理)。