

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА МНОГОКРАТНОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Ю. Г. Абов, Ф. С. Джепаров, Н. О. Елютин, Д. В. Львов*, А. Н. Тюлюсов

ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики
117218, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2012 г.

Исследованы интерференционные эффекты, проявляющиеся при многократном малоугловом рассеянии нейтронов на хаотически расположенном плотноупакованном ансамбле рассеивателей. Измерения проведены на смесях порошков Al и Ti-Zr. Показано, что результаты удовлетворительно описываются на основе теории, учитывающей пространственные корреляции в расположении гранул порошка.

DOI: 10.7868/S0044451013030097

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод малоуглового рассеяния нейтронов широко применяется при исследовании объектов нанодатомных размеров. При исследованиях конденсированных сред часто не удается добиться преобладания однократного рассеяния путем уменьшения толщины твердотельного образца (при сохранении его структуры). В этом случае параметры неоднородностей образца необходимо определять из данных по многократному малоугловому рассеянию нейтронов (ММУРН) [1, 2]. Для анализа данных ММУРН обычно используется теория Мольер–Бете [3–6]. Эта теория верна при независимом расположении рассеивателей, ширина линии ММУРН при этом зависит от концентрации рассеивателей только через параметр кратности рассеяния N_S . В работе [7] были впервые проведены измерения, указывающие на отклонение от теории Мольер–Бете при ММУРН на концентрированной системе неоднородностей. В работах [8, 9] проведено первое обобщение теории ММУРН на случай коррелированно расположенных одинаковых сферических рассеивателей и показано, что ширина линии уменьшается с ростом концентрации при фиксированном N_S . Более общий метод, позволяющий учитывать распределение рассеивателей по размерам, был развит в работе [10]. Он будет использован в нашем исследовании. Отметим, что в работах [8, 9] было выявлено, что теория Мо-

льер–Бете является точным следствием эйконального приближения при некоррелированном расположении рассеивателей. К такому же выводу можно прийти и на основе результатов работы [11], полученных для случая образования электрон-позитронных пар быстрыми заряженными частицами.

Основной результат работ [8–10] состоит в том выводе, что за неприменимость теории Мольер–Бете к ММУРН на концентрированной системе неоднородностей ответственна межчастичная интерференция нейтронов, как это и было предположено в [7]. Отметим, что эффект межчастичной интерференции (МЧИ), состоящий в интерференции волн, рассеянных разными неоднородностями, хорошо известен в случае однократного рассеяния фотонов со времен классических работ Цернике, Принса и Дебая, но при ММУРН он начал изучаться только в работах [7–10].

В данной работе проведено систематизированное изложение результатов наших предыдущих исследований [7–10, 12], изложены результаты более детальных измерений эффекта межчастичной интерференции при ММУРН и проведена оценка того, насколько важен учет интерференционных эффектов при определении размера неоднородностей из данных ММУРН.

В работе калиброванный порошок Al исследовался методом ММУРН и с помощью ионного микроскопа. При обработке микрофотографий, полученных с помощью микроскопа, было определено распределение по размерам гранул порошка Al. Данное распределение было использовано для расчета

*E-mail: lvov@itep.ru

зависимости ширины линии ММУРН от массы порошка по теории Мольер и по теории [10, 12]. Эта же зависимость была получена экспериментально с помощью двухкристального спектрометра. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей дает оценку точности метода ММУРН.

Для исследования эффекта межчастичной интерференции при ММУРН мы провели измерение зависимости углового распределения рассеянных нейтронов от величины среднего расстояния между рассеивающими центрами. Для изменения расстояния между зернами порошок Al смешивался в различных пропорциях с порошком из сплава Ti-Zr, обладавшего, как ожидалось, нулевой когерентной длиной рассеяния нейтронов. Были проведены измерения угловых распределений ММУРН при различной концентрации гранул порошка Al и определена зависимость ширины линии интенсивности от концентрации рассеивателей. Эта зависимость была рассчитана численно и проведен анализ соответствия результатов теории и эксперимента.

2. ТЕОРИЯ

Расчеты угловых распределений нейтронов основаны на новой теории ММУРН [8, 10, 12], верной при больших концентрациях рассеивателей, когда становятся существенными корреляции в их пространственном положении. В теории используется эйкональное приближение, в котором амплитуда рассеяния неполяризованных нейтронов на неполяризованном образце имеет вид [13]

$$f(\mathbf{q}) = \frac{k}{2\pi i} \int d^2\rho (S(\rho) - 1) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \rho), \quad (1)$$

$$S(\rho) = \exp\left(-\frac{i}{v} \int_{-\infty}^{\infty} U(\mathbf{r}) dz\right), \quad \mathbf{r} = (\rho, z), \quad (2)$$

где $\mathbf{p}_0 = (0, 0, k)$ — начальный волновой вектор нейтрона, v — его скорость, ρ — прицельный параметр, \mathbf{q} — вектор рассеяния. Здесь и далее мы полагаем $\hbar = 1$. В работе [12] было показано, что результаты, полученные на двухкристальном спектрометре, могут быть выражены через амплитуды рассеяния на образце.

Потенциал взаимодействия нейтрона с образцом выбирается в виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i U_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i, \alpha_i), \quad (3)$$

где $U_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i, \alpha_i)$ — нейтроннооптический потенциал неоднородности с «центром» в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$, α — совокупность «внутренних» параметров, дающих полное описание потенциала. Далее будем считать рассеиватели (гранулы порошка) сферическими, а нейтроннооптический потенциал положим равным U_0 внутри гранулы и нулю вне ее.

Эйкональное приближение применимо, если выполняется соотношение $U_0/E \ll 1$, где E — кинетическая энергия нейтрона. Для типичных неоднородностей конденсированных сред и тепловых нейтронов $U_0/E \sim 10^{-6}-10^{-5}$, и данное приближение выполняется с очень хорошей точностью. Поскольку размер неоднородности много больше длины волны нейтрона, рассеяние происходит на малые углы, при этом $\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_0 = 0$ и $q \ll k$.

Нормированное угловое распределение нейтронов по импульсу $D(\mathbf{q})$ выражается формулами:

$$D(\mathbf{q}) = \frac{\Sigma(\mathbf{q})}{\Sigma_0}, \quad \Sigma(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2, \quad \Sigma_0 = \int \frac{d^2q}{k^2} \Sigma(\mathbf{q}).$$

Для расчетов удобнее использовать фурье-представление этих величин:

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{x}) &= \int \frac{d^2q}{k^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \Sigma(\mathbf{q}) = \\ &= \int d^2\rho S\left(\rho - \frac{\mathbf{x}}{2}\right) S^*\left(\rho + \frac{\mathbf{x}}{2}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$D(\mathbf{x}) = \Sigma(\mathbf{x})/\Sigma_0, \quad \Sigma_0 = \Sigma(\mathbf{x} = 0).$$

В опытах на двухкристальном спектрометре измеряемая интенсивность $I(q)$ является сверткой линии ММУРН $D(\mathbf{q}) = D(q_1, q_2)$ и инструментальной линии прибора $I_0(q)$,

$$I(q) = \int_{-\infty}^{\infty} dk D_0(q - k) I_0(k), \quad (5)$$

$$D_0(q_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dq_2 D(q_1, q_2). \quad (6)$$

Интегрирование $D(\mathbf{q})$ по q_2 обусловлено устройством двухкристального спектрометра, который фиксирует отклонение нейтронов только в горизонтальной плоскости. Для дальнейшего существенно [14], что инструментальная линия хорошо описывается лоренцевой кривой:

$$I_0(q) = \frac{1}{q^2 + q_0^2},$$

где $q_0 = 0.27(2) \text{ мкм}^{-1} = \omega_0 k/2$ — полуширина на полувысоте инструментальной линии. Переходя к фурье-представлению, получаем следующую формулу:

$$I(q) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dx \cos(qx) D_0(x) I_0(x), \quad (7)$$

где

$$I_0(x) = \frac{\pi}{q_0} \exp(-q_0|x|)$$

и $D_0(x)$ — фурье-образы соответственно $I_0(q)$ и $D_0(q)$. Это и есть искомая зависимость интенсивности от угла рассеяния.

В случае, когда пространственные корреляции в расположении рассеивателей отсутствуют, можно точно провести усреднение фурье-образа углового распределения по случайному положению рассеивателей [8]. Если все рассеиватели одинаковые, то получается известная формула Мольер, на основе которой обычно анализируют данные ММУРН:

$$D(\mathbf{x}) = D_M(\mathbf{x}) = \exp\left(-\frac{l}{l_f} \left[1 - \frac{\sigma(\mathbf{x})}{\sigma_0}\right]\right) = \exp(-cl(\sigma_0 - \sigma(\mathbf{x}))), \quad (8)$$

где $l_f = 1/c\sigma_0$ — длина свободного пробега нейтрона, c — концентрация рассеивателей, l — толщина образца,

$$\sigma(\mathbf{x}) = \int \frac{d^2q}{k^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \sigma(\mathbf{q})$$

— фурье-образ дифференциального сечения рассеяния $\sigma(\mathbf{q})$, а $\sigma_0 = \sigma(\mathbf{x} = 0)$. В случае полидисперсной системы рассеивателей, как было показано в работе [8], надо провести усреднение по параметрам рассеивателей:

$$D_M(\mathbf{x}) = \exp(-cl\langle\sigma_0 - \sigma(\mathbf{x})\rangle). \quad (9)$$

При большой концентрации неоднородностей, очевидно, нельзя считать их положения независимыми. Для этого случая, как и в работе [10], на основе формул (2), (4), (7) была написана компьютерная программа, вычисляющая интенсивность ММУРН с учетом корреляций рассеивателей.

Процедура моделирования состояла из двух этапов: создание модельного образца и численный расчет спектра ММУРН на данном образце в эйконоальном приближении. При создании образца рассеиватели с заданными распределением по радиусам и концентрацией помещались в прямоугольный параллелепипед случайным образом. При этом, очевидно, многие рассеиватели пересекались. Чтобы получить модельный образец, в котором рассеиватели не должны пересекаться, системе был присвоен потенциал парного взаимодействия:

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, r_1, \dots, x_N, y_N, z_N, r_N) = \sum_{ij, i \neq j}^N \phi_{ij}, \quad (10)$$

$$\phi_{ij} = (r_i + r_j - r_{ij})\vartheta(r_i + r_j - r_{ij}),$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2},$$

где r_i — радиус i -го рассеивателя; x_i, y_i, z_i — координаты его центра, $\vartheta(r)$ — функция Хэвисайда. Видно, что энергия взаимодействия двух гранул отлична от нуля, если они пересекаются, и чем сильнее пересечение, тем больше энергия. Для создания образца выражение (10) минимизировалось до достижения условия

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, r_1, \dots, x_N, y_N, z_N, r_N) = 0,$$

тогда считалось, что полученная конфигурация является реалистичной моделью образца. Полученный после моделирования образец массив координат и радиусов гранул был использован при расчете $S(\rho)$ согласно (2), и далее численно вычислялись интегралы (4) и (7). Для уменьшения влияния границ использовались периодические граничные условия. Соответственно функция $S(\rho) = S(\rho_1, \rho_2)$ становится периодической по обоим аргументам с периодами, равными длинам ребер параллелепипеда, перпендикулярных направлению падающего пучка.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Опыты проводились на универсальном нейтронном дифрактометре с двухкристальным монохроматором [15], где была установлена пара совершенных кристаллов Ge (1,1,1) в параллельной позиции (рис. 1). Информация о ММУРН получалась

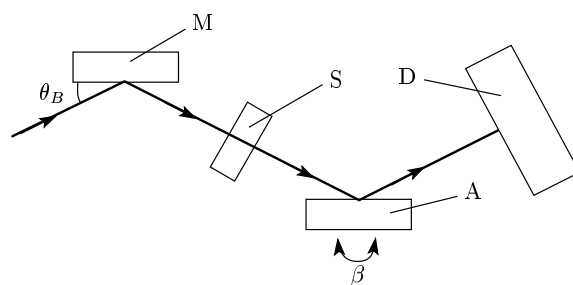


Рис. 1. Схема двухкристального спектрометра на совершенных кристаллах: М — кристалл-монохроматор, А — кристалл-анализатор, D — детектор, S — образец, θ_B — угол Брэгга, β — угловое отклонение анализатора от положения, параллельного монохроматору

измерением зависимости интенсивности нейтронного пучка $I(\beta)$, отраженного кристаллом А, от угла его поворота β вокруг вертикальной оси. В отсутствие образца данная зависимость представляет собой инструментальную линию $I_0(\beta)$. При длине волны нейтронов $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ ее ширина на полувысоте равна $\omega_0 = (3.1 \pm 0.2)''$, что в пределах погрешности измерений совпадает со значением, рассчитанным из динамической теории дифракции [16]. Регистрация проводилась ^3He -детектором полного поглощения; фильтрация нейтронов высших порядков отражений осуществлялась монокристаллическим SiO_2 -фильтром толщиной 100 мм, что сводило их присутствие в пучке до величины порядка 1 % от основного потока (при $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$). Образцы, которыми служили смеси порошков (гранул) Al и Ti-Zr, помещенные в специально изготовленные кассеты, устанавливались в пространство между кристаллами М и А (рис. 1) и измерялась кривая ММУРН $I(\beta)$. Далее на рисунках представлена ее ширина на полувысоте $\omega(M)$ как функция массы образца M .

В качестве смесей-образцов использовались квазиоднодисперсные (см. рис. 3а ниже) порошки Al и порошки сплава Ti-Zr. Порошок твердого раствора Ti-Zr получался методом распыления из расплава в среду инертного газа [17] и имел следующий состав в атомных процентах: Ti — 68 %; Zr — 32 %. Предполагалось, что Ti-Zr образует матрицу-разбавитель для гранул Al, так как его амплитуда когерентного рассеяния $b_{\text{Ti}}N_{\text{Ti}} + b_{\text{Zr}}N_{\text{Zr}}$ (где b_{Ti} , b_{Zr} — длины рассеяния для ядер Ti и Zr, а N_{Ti} , N_{Zr} — концентрации) при таком составе должна равняться нулю.

Для проверки этого факта был проведен тестовый эксперимент, позволяющий определить, в какой мере коэффициент преломления нейтронов

$$n(\lambda) = 1 - \lambda^2(b_{\text{Ti}}N_{\text{Ti}} + b_{\text{Zr}}N_{\text{Zr}})/2\pi$$

на границе среда-вакуум отличается от единицы. Образец представляет собой цилиндр из Ti-Zr сплава диаметром 12 мм с отшлифованной боковой поверхностью. Он помещался между кристаллами М и А на юстировочном устройстве, осуществлявшем поступательное пошаговое перемещение образца в горизонтальной плоскости в направлении, перпендикулярном оси пучка. Нейтронный пучок формировался вертикальной щелью, выполненной из шлифованного борполиэтилена. Ширина щели и величина шага перемещения цилиндра составляли 0.1 мм. По мере перемещения цилиндра, ось которого установлена строго параллельно щели, он проходит положение, когда вблизи края поверхности цилиндра угол скольжения пучка $\varphi \rightarrow 0$. При этом, если $n(\lambda) \neq 1$, то,

по сравнению с обычным поглощением, регистрируемым детектором, должно появиться резкое дополнительное ослабление пучка из-за преломления нейтронов на углы, превышающие ширину $I_0(\beta)$. Кристаллы М и А спектрометра в течение этого опыта должны быть строго параллельны друг другу. В пределах точности эксперимента данное рефракционное ослабление («рефракционный контраст» [18]) обнаружено не было.

Отсутствие рефракционного ослабления в принципе позволяло использовать Ti-Zr в качестве нерассеивающей матрицы-разбавителя аналогично тому, как это делается при помощи жидкостей в исследованиях методом малоуглового рассеяния нейтронов систем, состоящих из коллоидных частиц и взвесей [19].

Однако измеренные кривые рассеяния для образцов из чистого порошка Ti-Zr (см. ниже) показали трансформацию инструментальной кривой $I_0(\beta)$, связанную не только с поглощением нейтронов, но и с характерным для малоуглового рассеяния образованием подложки и уширения при больших объемах образца, установленного на пучок. Этот опытный факт объясняется, по-видимому, окислением или загрязнением поверхности гранул Ti-Zr и сопутствующим рассеянием нейтронов на этих поверхностях. Он несколько ограничил возможность использования порошка Ti-Zr как разбавителя для увеличения расстояния между частицами Al.

Итак, образцами служили чистые порошки Ti-Zr, Al и их смеси, которые готовились путем тщательного перемешивания в ацетоне с последующей сушкой при комнатной температуре в течение суток. Были приготовлены две серии образцов смесей. В одной из них выдерживалось соотношение $M_{\text{Al}} = M_{\text{Ti-Zr}}$ с возможным наращиванием массы M_{Al} до 2500 мг. Во второй серии использовались соотношения масс $s = M_{\text{Ti-Zr}}/M_{\text{Al}} = 0, 1, 2, 3, \dots, 10$, что позволило провести измерения в широком диапазоне изменения концентрации рассеивателей.

Во всех случаях применялись универсальные кассеты из сплава САВ-1 (Al-Mg-Si) [20], практически прозрачного для нейтронов, при этом площадь образца составляла $S = 1.13 \text{ см}^2$. Объем образца, попадавший в нейтронный пучок, ограничивался дырочным коллиматором из борированного полиэтилена, с отверстием диаметром 7 мм. Входные и выходные окна кассет были столь тонки (0.2 мм), что рассеяния нейтронов на пустой кассете в пределах статистической точности замечено не было.

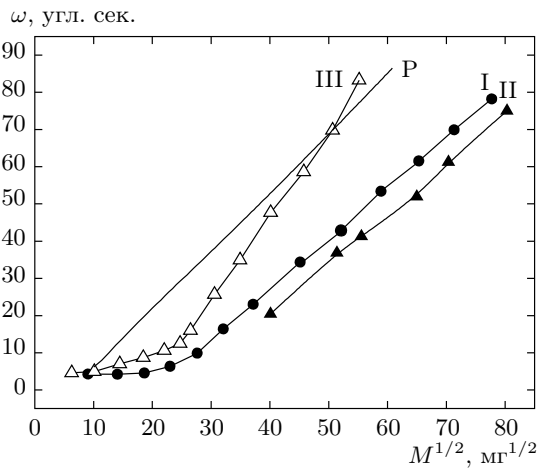


Рис. 2. Поведение ширины кривой ММУРН $I(\beta)$ в зависимости от количества порошка Al, помещенного в нейтронный пучок: P — зависимость ширины ω от массы образца M , рассчитанная по теории Мольер в приближении монодисперсного порошка (см. ниже); I — измеренная зависимость $\omega(M)$ при насыпной плотности ($\rho_{Al} \approx 1.65$ г/см³); II — измеренная зависимость $\omega(M)$ для порошка Al, уплотненного до $\rho_{Al} \approx 1.8$ г/см³; III — измеренная зависимость $\omega(M)$ для смеси порошков Al + Ti-Zr, взятых в отношении 1 : 1 по массе. Сплошные линии I–III проведены через экспериментальные точки для удобства просмотра

4. ОБНАРУЖЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕЖЧАСТИЧНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

В первом исследовании [7] опыты проводились с порошком Al с насыпной плотностью $\rho_0 \approx 1.65$ г/см³, который помещался в кассету. Близость величины ρ_0 к плотности металлического алюминия $\rho_{Al} = 2.7$ г/см³ давала основание полагать, что отклонения от теории Мольер будут достаточно велики для их прямого наблюдения. Действительно, результаты измерений $I(\theta)$, представленные на рис. 2 (линия I), существенно разошлись с зависимостью P, рассчитанной по теории Мольер.

Для того чтобы утвердиться в выводе о заметном присутствии эффекта МЧИ, был проделан опыт с дополнительным уплотнением гранул Al до плотности $\rho_1 \approx 1.8$ г/см³ (проведено механическое сжатие порошка в кассете). Результаты соответствующих измерений показаны в виде зависимости II на рис. 2, которая с хорошей точностью параллельна (в измеренной области) аналогичной зависимости для порошка с насыпной плотностью (кривая I).

В теории Мольер (8) $I(\theta)$ зависит от общей массы рассеивателей M только через параметр

$$l' = cl = \frac{\eta l}{\nu_0} = \frac{M}{m_0 S},$$

где

$$\eta = \nu_0 c = \frac{4\pi}{3} \langle r^3 \rangle c = \frac{M}{V \rho_{Al}}$$

— фактор заполнения образца рассеивающими зернами с радиусом r и средней массой $m_0 = (4\pi/3) \langle r^3 \rangle \rho_{Al}$, c — концентрация рассеивателей, $V = lS$ — объем образца. Усреднение здесь проводится по распределению размеров рассеивателей. Для плоских образцов параметр l' должен оставаться постоянным, если суммарная масса рассеивающих центров и сечение образца остаются неизменными. Отсюда следует, что согласно теории Мольер кривые I и II на рис. 2 должны совпадать.

Распределение гранул алюминия по размерам показано на рис. 3. Оно было построено на основе изображений, полученных с помощью ионного микроскопа. Для аппроксимации этого распределения были применены логнормальное распределение

$$p_{\log n}(r) = \frac{A}{wr\sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(r/r_c)}{w\sqrt{2}} \right)^2 \right], \quad (11)$$

что привело к значениям $r_c = 1.99 \pm 0.05$ мкм, $w = 0.49 \pm 0.02$, $A = 46 \pm 3$, $\chi^2/n = 0.88$, и «трехмерное распределение Пуассона»

$$w(r) = A \frac{3r^2}{R^3} \exp \left(- \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right), \quad (12)$$

приведшее к значениям $R = 2.19 \pm 0.05$ мкм, $A = 40 \pm 3$, $\chi^2/n = 1.9$.

Видно, что оба распределения дают удовлетворительную аппроксимацию экспериментальных точек.

Для расчета интенсивности ММУРН по теории Мольер для каждого образца рассчитывалась длина свободного пробега. Сечение рассеяния на отдельной частице с радиусом r в приближении эйконала определяется соотношением

$$\sigma_t = 2\pi r^2 \left[1 + \frac{1}{2\nu^2} - \frac{\sin 2\nu}{\nu} - \frac{\cos 2\nu}{2\nu^2} \right],$$

где $\nu = U_0 r/v$ — борновский параметр. Соответственно, для длины свободного пробега имеем

$$\frac{1}{l_f} = c \langle \sigma_t \rangle = \frac{3\eta \langle \sigma_t \rangle}{4\pi \langle r^3 \rangle} = \frac{3\eta}{2 \langle r^3 \rangle} \times \left\langle r^2 \left[1 + \frac{1}{2\nu^2} - \frac{\sin 2\nu}{\nu} - \frac{\cos 2\nu}{2\nu^2} \right] \right\rangle, \quad (13)$$

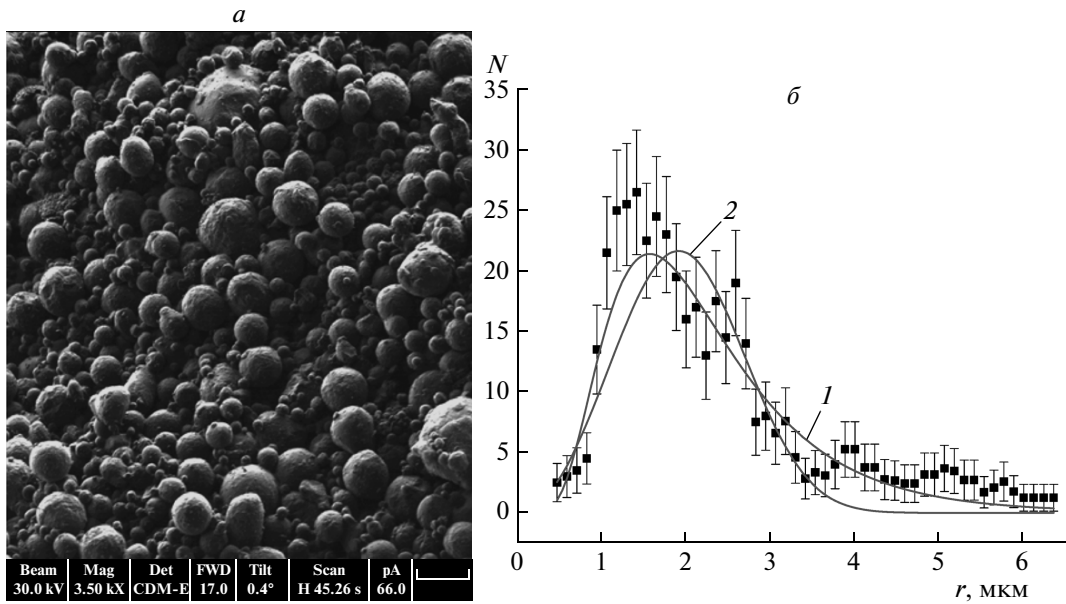


Рис. 3. а) Пример изображения порошка Al, полученного с помощью ионного микроскопа. б) Гистограмма распределения по радиусам гранул (точки) и ее аппроксимация распределениями Пуассона (1) и логнормальным (2)

где усреднение $\langle \dots \rangle$ проводится по всем частицам образца, т.е. по реализации распределения рассеивателей по размерам.

Зависимость ширины линии от толщины (массы) образца часто анализируется на основе теории Мольер в предположении, что все гранулы одинаковы и их размер равен среднему размеру [21]. В этом случае

$$\frac{1}{l_f} = c\sigma_t(r = \langle r \rangle). \quad (13a)$$

Результаты экспериментов по измерению ММУРН в порошке Al представлены на рис. 4. Там же приведены линии 1 и 2, построенные по формулам (13a) и (13) соответственно для распределения (12).

Поскольку теория Мольер дает неудовлетворительное согласие с экспериментом, мы провели расчет по изложенной выше теории, учитывающей корреляции в расположении рассеивателей. По формулам (2)–(4) вычислялся фурье-образ линии рассеяния на модельном образце $D_m(\mathbf{x})$. Для случая, когда толщина модельного образца много больше длины корреляции пространственного распределения неоднородностей, в работе [12] было показано, что удлинение образца в n раз соответствует возведению $D_m(\mathbf{x})$ в степень n :

$$D(\mathbf{x}) = (D_m(\mathbf{x}))^n. \quad (14)$$

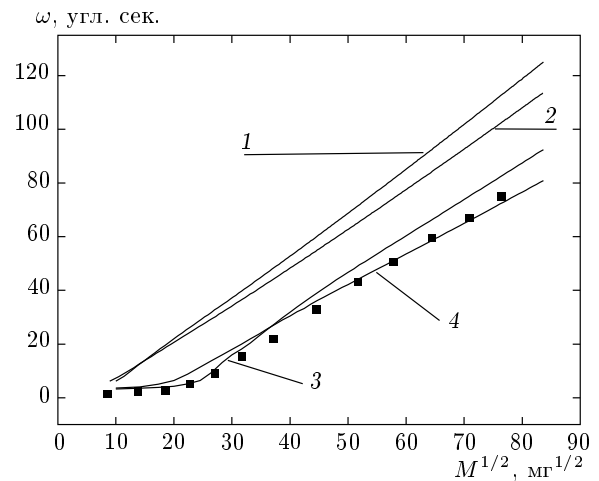


Рис. 4. Зависимости ширины угловых спектров ММУРН от квадратного корня из массы порошка Al. Точки — экспериментальные значения. Расчет по теории Мольер (8), (9) в приближении монодисперсного порошка (линия 1), для полидисперсного порошка с распределением (12) (линия 2). Расчет с учетом МЧИ для распределения Пуассона (3), для логнормального распределения (4)

Соответственно фурье-образ углового распределения определялся из соотношения (14) при $n = N_S/N_S^0$, где $N_S = l/l_f$ — кратность рассеяния на реальном образце, N_S^0 — кратность рассеяния на модельном образце. Полученная линия рассеяния

согласно (5)–(7) сворачивалась с инструментальной линией двухкристального дифрактометра, используемого в эксперименте [15].

Расчеты углового распределения интенсивности с учетом корреляций в расположении рассеивателей проводились для различных масс образцов, имевшихся в эксперименте. Результаты представлены на рис. 4 для распределения Пуассона (кривая 3) и для логнормального распределения (кривая 4).

Как видно, вычисленные полуширины угловых распределений интенсивности ММУРН с учетом эффекта МЧИ с удовлетворительной точностью легли на экспериментальную зависимость.

5. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕЖЧАСТИЧНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ПРИ МАЛОУГЛОВОМ РАССЕЯНИИ НЕЙТРОНОВ

Ослабить влияние МЧИ возможно, увеличив расстояние между рассеивающими частицами (гранулами Al). С этой целью была проведена серия измерений спектров $I(\beta)$ с образцами, представлявшими смесь равных по массе порошков Al и Ti-Zr с увеличивающимся количеством рассеивателя (см. линию III на рис. 2). Предполагалось, что новая зависимость $\omega(M)$ пройдет между линиями I и P и будет параллельна им в области, где $M^{1/2} > 30 \text{ мг}^{1/2}$. Это ожидание оправдалось только при $M^{1/2} < M_0^{1/2} = 25 \text{ мг}^{1/2}$, а далее с ростом M зависимость III сильно отличается по наклону от линий I и P. Дело в том, что, как показано ниже, при $M > M_0$ определяющим становится рассеяние нейтронов на гранулах Ti-Zr. Поэтому далее для анализа в зависимости III выбран начальный участок, на котором значение массы гранул Al, освещаемой нейтронным пучком, не превышает 625 мг, что соответствует приблизительно 10 актам рассеяния, а вклад от рассеяния на гранулах порошка Ti-Zr еще незначителен. Именно здесь малое разуплотнение гранул порошка Al привело к значительному, почти трехкратному, увеличению ширины линии ММУРН на зависимости III в сравнении с I. Здесь же, как видно из рис. 4, произошло наибольшее сближение расчетной (P) и экспериментальной (III) зависимостей $\omega(M)$ как по значениям сечения рассеяния, так и по наклону линий. Поэтому дальнейшие исследования проводились с массой порошка алюминия $M_{Al} = 625 \text{ мг}$, а также с чистым порошком Ti-Zr с целью выяснения пригодности его в качестве матрицы-разбавителя.

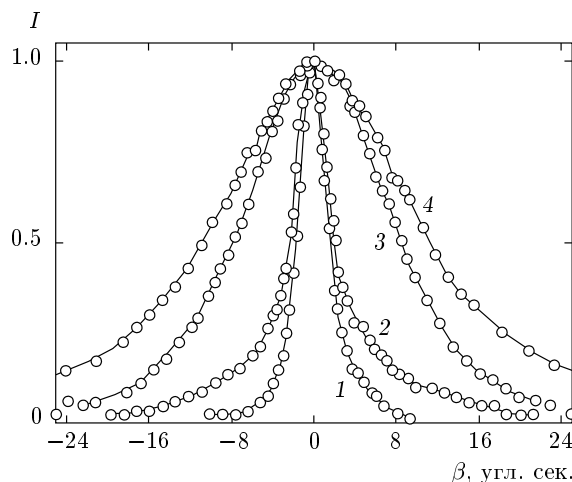


Рис. 5. Примеры зависимостей ММУРН $I(\beta)$, полученных с помощью двухкристального спектрометра: 1 — $I_0(\beta)$, инструментальная линия; 2 — $I_{\text{Ti-Zr}}(\beta)$, спектр ММУРН на порошке Ti-Zr с массой $M_{\text{Ti-Zr}} = 1250 \text{ мг}$; 3 — $I_{Al}(\beta)$, спектр ММУРН на порошке алюминия при $M_{Al} = 1250 \text{ мг}$; 4 — $I_{Al + \text{Ti-Zr}}(\beta)$, спектр ММУРН для смеси порошков Al + Ti-Zr с равными массами по 1250 мг. Линии нормированы на единицу в максимуме интенсивности

Пример некоторых конкретных зависимостей $I(\beta)$ для отдельных масс Al, Ti-Zr и Al + Ti-Zr, нормированных на максимум интенсивности $I_0(\beta)$, демонстрируется на рис. 5. Сравнение ширин представленных кривых дает представление о масштабе наблюдаемого эффекта.

Выше указывалось, что используемый металлический сплав Ti-Zr должен иметь нулевую когерентную амплитуду рассеяния для тепловых нейтронов, это и предопределило его использование в качестве материала для создания матрицы-разбавителя. Однако распыление расплава до гранул со средним размером около 2 мкм и последующее использование его в комнатных условиях, по-видимому, привело к окислению поверхности гранул: порошок приобрел темно-серый цвет. Насыщение поверхности гранул Ti-Zr кислородом, ухудшающее свойства порошка как разбавителя, потребовало проведения специальных измерений распределений $I(\beta)$ рассеянных нейтронов на чистом порошке Ti-Zr. Далее масса порошка Ti-Zr выбирается кратной $M_{Al} = M_0 = 625 \text{ мг}$.

Значения ширины $I_{\text{Ti-Zr}}(\beta)$ представлены на рис. 6 как зависимость I. На рис. 6 видно, что, начиная с $M_{\text{Ti-Zr}} \approx 3M_0$, уширение, связанное с рас-

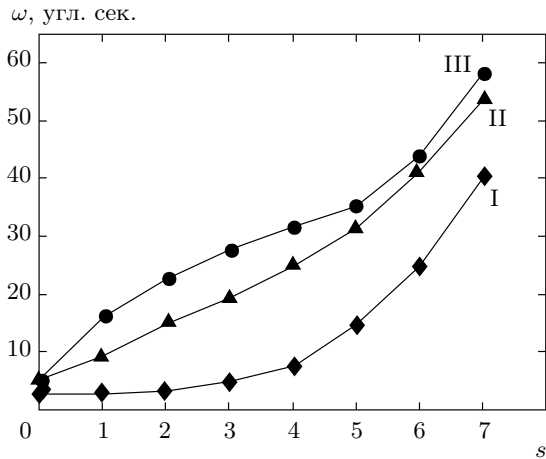


Рис. 6. Зависимости ширины кривой ММУРН $I(\theta)$ от отношения масс $s = M_{\text{Ti-Zr}}/M_{\text{Al}}$ порошков Ti-Zr и алюминия: I — рассеяние на чистом Ti-Zr; II — послойное размещение образцов чистого Al ($M_{\text{Al}} = M_0$) и Ti-Zr ($M_{\text{Ti-Zr}} = sM_0$) с изменением s от 1 до 7; III — смесь порошков Al и Ti-Zr с теми же массами

сеянием нейтронов на гранулах Ti-Zr, становится сравнимо с тем рассеянием, которое происходит на порошке Al массой $M_0 = 625$ мг, выбранной в качестве единичной. Такой быстрый рост ширины линии ММУРН с увеличением толщины образца был объяснен в работе [22], где теоретически рассмотрено малоугловое рассеяние на поверхностных слоях неоднородностей. Было показано, что при малых толщинах поверхностного слоя $r_s \ll r$ существует область быстрого (экспоненциального) роста $\omega(M)$ в диапазоне кратностей рассеяния нейтрона $N_S \sim \ln(r/r_s)$, а далее, при росте толщины образца, наступает переход к стандартной корневой зависимости.

Наличие ненулевой рассеивающей способности у порошка Ti-Zr приводит к необходимости анализа процессов рассеяния как на чистых порошках Al и Ti-Zr, так и на их смесях.

Рассмотрим процесс ММУРН в случае, когда в образцах присутствуют разные рассеивающие центры. В рамках теории Мольер [3, 14] процесс ММУРН при наличии A сортов рассеивающих центров (гранул, зерен) описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z) &= - \sum_{a=1}^A c_a \int d^2q \sigma^a(\mathbf{q}) \times \\ &\times [P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z) - P_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{p}_0}(z)] = \\ &= - \sum_{a=1}^A c_a \int d\mathbf{p}'_{\perp} \sigma^a(\mathbf{p}_{\perp} - \mathbf{p}'_{\perp}) [P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z) - P_{\mathbf{p}', \mathbf{p}_0}(z)] \equiv \\ &\equiv - \sum_{a=1}^A [c_a W^a P(z)]_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь начальное условие имеет вид $P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z = 0) = \delta(\mathbf{p}_{\perp} - \mathbf{p}_{0\perp})$, $z = \nu t$ — путь, пройденный нейтроном в образце, \mathbf{p}_{\perp} — проекция вектора \mathbf{p} на плоскость xy . Пропагатор $P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z)$ имеет смысл плотности вероятности найти нейтрон с импульсом $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_{\perp}, k)$ в точке с координатой z , если при $z = 0$ он обладал импульсом $(\mathbf{p}_{0\perp}, k)$, $\sigma_a(\mathbf{q}) = \sigma_a(-\mathbf{q}) = \sigma_a(q)$ — среднее дифференциальное сечение рассеяния нейтрона из состояния с импульсом $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_{\perp}, k)$ в состояние с $\mathbf{p}' = (\mathbf{p}_{\perp} + \mathbf{q}, k)$ гранулой сорта a , c_a — объемная концентрация этих гранул.

Интегрирование в (15) проводится в бесконечных пределах, но предполагается достаточно быстрое убывание $\sigma(q)$ на масштабе $q_0 = \omega_0 k \ll k$ и, вследствие этого, во всей области существенных значений пропагатора $P_{\mathbf{p}, \mathbf{p}_0}(z)$ доминирует малоугловое рассеяние, т. е. выполнено условие $|\mathbf{p}_{\perp}| \ll |\mathbf{p}| \approx k$. С этой же точностью $\mathbf{q} \perp \mathbf{p}_0$, и второе из уравнений (15) ясно демонстрирует трансляционную инвариантность операторов W^a , следствием которой является их коммутативность: $[W^a, W^b] \equiv 0$. Поэтому для образца толщиной L имеем

$$\begin{aligned} P(L) &= \exp\left(-L \sum_{a=1}^A c_a W^a\right) = \\ &= \prod_{a=1}^A \exp(-L c_a W^a). \end{aligned} \quad (16)$$

Если отделить разные сорта гранул, сгруппировать их в ориентированные перпендикулярно \mathbf{p}_0 слои с плотностью $c = \sum_{a=1}^A c_a$ и толщиной $L_a = L c_a / c$, то для одного слоя

$$P^a(L_a) = \exp(-L_a c W^a),$$

а на выходе из образца, содержащего A слоев,

$$P_{\text{layer}} = \prod_{a=1}^A P^a(L_a) = \prod_{a=1}^A \exp(-L_a c W^a). \quad (17)$$

Учитывая, что при переходе от смеси порошков к расположению по слоям выполняется соотношение $L c_a = L_a c$, получаем, что выражения (16) и

(17) совпадают. Поэтому приходим к выводу, что в условиях нашего опыта при наличии нескольких сортов рассеивающих гранул теория Мольер предсказывает одинаковую форму линий рассеяния при фиксированном наборе значений масс $\{m_a\}$ независимо от деталей взаимного расположения отдельных гранул и от упорядочения слоев (состоящих из одинаковых гранул) вдоль нейтронного пучка. Таким образом, различие угловых распределений интенсивности ММУРН для слоев и для смесей порошков Al и Ti-Zr говорит об отклонении от теории Мольер, что и было проверено в дальнейших исследованиях.

Результаты опытов для смеси порошков ω_{mix} и для слоев ω_{layer} представлены на рис. 6. Отметим, что для точки $s = M_{Ti-Zr}/M_{Al} = 2$ были получены кривые рассеяния для обеих послонных установок (Al·TiZr и TiZr·Al), которые, как и ожидалось, показали одинаковые рассеивающие способности, т. е. $I_{TiZr·Al}(\beta) = I_{Al·TiZr}(\beta)$.

Как видно на рис. 6, зависимость $\omega_{layer}(s)$ расположена ниже $\omega_{mix}(s)$ во всей области значений s , причем там, где масса порошка-разбавителя на пучке относительно невелика ($s = 1-3$), линия $\omega_{layer}(s)$ проходит на 70–30% ниже, чем $\omega_{mix}(s)$. Этот эффект проявляется столь сильно уже при минимальном разбавлении гранул Al порошка $s = 1$. В дальнейшем увеличение количества порошка-разбавителя Ti-Zr приводит к ослаблению проявления эффекта МЧИ (зависимости $\omega_{mix}(s)$ и $\omega_{layer}(s)$ сближаются), из-за того что кривая рассеяния на чистом порошке Ti-Zr все более деформируется и «хвосты» этой кривой начинают играть в свертке решающую роль.

Чтобы оценить количественно эффект МЧИ, введем величину $\omega_{IPI} = \sqrt{\omega_{mix}^2 - \omega_{layer}^2}$, характеризующую разность ширин линий ММУРН для смеси и слоев. Заметим, что такое правило вычитания ширины реализуется при свертке гауссовых функций и в данном случае носит оценочный характер. Для вклада эффекта МЧИ в ширину линии ММУРН на смеси порошков получаем: для $s = 1 - \omega_{IPI} = 13.7''$ против $6''$ для чистого порошка Al; для $s = 2 - \omega_{IPI} = 17.4''$; для $s = 3 - \omega_{IPI} = 19.5''$.

Доля объема, занятая гранулами порошка Al, определяется соотношением

$$\eta = \frac{\eta_{Al}}{1 + s\rho_{Al}/\rho_{Ti-Zr}}, \quad (18)$$

где $\rho_{Al}/\rho_{Ti-Zr} = 0.80(2)$, и изменяется в диапазоне $\eta = 0.6-0.09$. При s -кратном разбавлении порошка Al порошком Ti-Zr фактор заполнения уменьшается согласно (18), а ширина спектра ω растет (рис. 6).

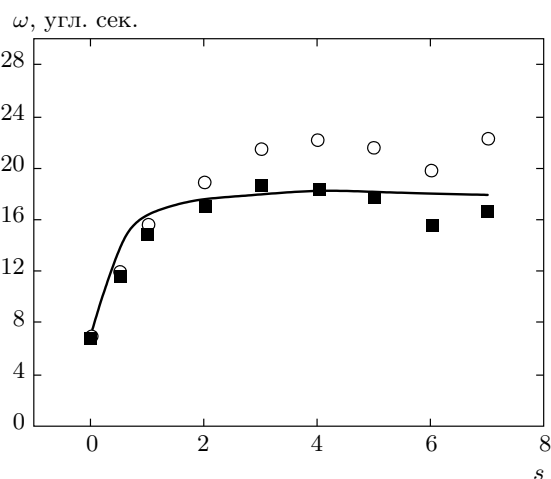


Рис. 7. Зависимости ширины ω кривой ММУРН от соотношения s масс Al и Ti-Zr при $M_{Al} = 625$ мг, вычисленные из опытных данных по формуле (19) (точки ○) и по формуле (20) (точки ■). Линия — расчетная зависимость

В частности, при $s = 1$ фактор заполнения объема зернами Al уменьшается с $\eta = 0.61$ до $\eta = 0.34$, а среднее расстояние между зернами Al возрастает только на 22%.

Расчет углового распределения интенсивности ММУРН на порошке Al для факторов заполнения (18) проводится, как описано выше. Зависимость ширины этих распределений от коэффициента разведения s порошка Al представлена на рис. 7. Из-за наличия рассеяния нейтронов на порошке-разбавителе Ti-Zr прямое сопоставление этих данных с экспериментальными невозможно. Как было сказано выше, наличие межчастичной интерференции характеризует разность ширин линий для смеси и для слоев порошков, $\omega_{IPI} = \sqrt{\omega_{mix}^2 - \omega_{layer}^2}$. Соответственно для оценки ширины линии ММУРН на разбавленном порошке логично использовать сумму ω_{IPI} и ширины рассеяния на чистом порошке алюминия

$$\omega = \sqrt{\omega_{mix}^2 - \omega_{layer}^2 + \omega_{Al}^2}. \quad (19)$$

Вычисленные по данной формуле ширины представлены на рис. 7. Заметим, что сложение ширин как квадратный корень из суммы квадратов верно для гауссовых функций. В другом известном случае — для лоренцевых линий — складываются непосредственно ширины. Линия ММУРН, измеренная с помощью двухкристального спектрометра, имеет более сложную форму, при этом центр линии с хорошей точностью гауссов, а на крыльях она убывает по

степенному закону (при самых больших углах — как лоренцева функция). Учитывая, что угловое распределение интенсивности ММУРН занимает промежуточное положение между лоренцевой и гауссовой, можно для оценки ширины использовать

$$\bar{\omega} = (\omega + \omega_{lor})/2, \quad (20)$$

где $\omega_{lor} = \omega_{mix} - \omega_{layer} + \omega_{Al}$. Экспериментальные значения, преобразованные согласно (19) и (20), представлены на рис. 7. Там же приведены результаты теоретического расчета ширины линии ММУРН для разных коэффициентов разбавления. Расчет проводился, как описано в разд. 2, в качестве распределения по размерам гранул взято распределение Пуассона (12). Видно, что при исключении вклада рассеяния на порошке Ti-Zr согласно (20) получается неплохое согласие теоретических и экспериментальных результатов. Однако такое согласие надо рассматривать лишь как качественное. Для достижения количественного согласия необходимо или провести прямое моделирование линии ММУРН в имеющемся порошке Ti-Zr, что крайне сложно из-за сложной формы зерен и неизвестного точно химического состава, или получить более качественный порошок-разбавитель, на котором отсутствует малоугловое рассеяние нейтронов.

Существенное для двухкристального спектрометра распределение (6) нейтронов по импульсу рассеяния удобно представить в виде

$$D_0(q) = F_s \delta(q) + F_r(q),$$

где F_s — доля нерассеянных нейтронов, т. е. разделить вклады в $D_0(q)$ от рассеянных и нерассеянных нейтронов. Соответственно для измеряемой интенсивности получим

$$I(q) = F_s I_0(q) + I_r(q),$$

$$I_r(q) = \int_{-\infty}^{\infty} dk F_r(q-k) I_0(k).$$

От степени разбавления s зависят как вес сингулярной части F_s , так и регулярное слагаемое $F_r(q)$. В общем случае (как, например, при однократном рассеянии) функция $F_r(q)$ может иметь несколько максимумов, но свертка с инструментальной линией существенно сглаживает ее. Численный анализ показывает, что при кратности рассеяния $N_S = l/l_f \lesssim 10$ ширина функции $I_r(q)$ слабо зависит от s , тогда как $F_s = \exp(-\kappa(s)N_S)$, где функция $\kappa(s)$ изменяется более чем в два раза относительно $\kappa(s \rightarrow \infty) = 1$

[8], что приводит к сильной (экспоненциальной) зависимости F_s от s , если кратность рассеяния N_S не мала. С другой стороны, при большой кратности рассеяния вклад нерассеянных нейтронов в линию ММУРН пренебрежимо мал. В результате ширина спектра ω наиболее сильно зависит от s при кратности рассеяния $N_S \sim 1-10$. Выбранной в эксперименте массе порошка $M_{Al} = 625$ мг соответствует кратность рассеяния $N_S \approx 9$, т. е. в этом случае эффект МЧИ проявляется особенно сильно.

6. ВЫВОДЫ

Из проведенного теоретического и экспериментального анализа многократного малоуглового рассеяния нейтронов на порошке Al можно сделать следующие выводы.

1. Вычисления по формуле Мольер дают сильное расхождение с экспериментальными данными (см. рис. 4 и рис. 2) как в предположении, что все гранулы имеют одинаковый размер, так и с учетом полидисперсности порошка.

2. Вычисленная с учетом пространственных корреляций рассеивателей ширина линии ММУРН находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (см. рис. 4). Это свидетельствует о важности учета корреляционных эффектов в определении параметров рассеивателей из данных ММУРН при высокой концентрации рассеивателей.

Эксперименты на смеси порошков Al и Ti-Zr также убедительно демонстрируют наличие эффекта МЧИ. Приведенная теория находится в качественном согласии с результатами опытов и предсказывает уширение линии ММУРН, которое по порядку величины совпадает с наблюдаемым. Но для получения количественного согласия необходимо проведение новых экспериментов на более чистой системе, так как имеющееся рассеяние на порошке-разбавителе (Ti-Zr) существенно искажает картину.

Таким образом, проведенное теоретическое и экспериментальное исследование ММУРН при факторах заполнения $\eta \geq 9\%$ и кратностях рассеяния $N_S \sim 5-10$ позволило установить и теоретически обосновать наличие эффектов МЧИ. Получено, что в диапазоне $\eta \sim (30-60)\%$ эффект МЧИ оказывает значительное влияние на кривую рассеяния $I(\theta)$, изменяя ее ширину в 2-3 раза. Поэтому применение теории Мольер в данных условиях дает существенное завышение размеров рассеивателей и неправомочно.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Allen, J. Amer. Ceram. Soc. **88**, 1367 (2005).
2. A. J. Allen, N. F. Berk, J. Ilavsky et al., Appl. Phys. A **74**, S937 (2002).
3. G. Bethe, Phys. Rev. **89**, 1256 (1953).
4. J. Schelten and W. Schmatz, J. Appl. Cryst. **13**, 385 (1980).
5. С. В. Малеев, Б. П. Топерверг, ЖЭТФ **78**, 315 (1980).
6. С. Г. Богданов, А. З. Меньшиков, ЖЭТФ **117**, 122 (2000).
7. Ю. Г. Абов, Ю. И. Смирнов, Д. С. Денисов и др., в сб. Докл. Нац. конф. РСНЭ, Дубна (1997), т. 2, с. 115.
8. Ф. С. Джепаров, Д. В. Львов, Письма в ЖЭТФ **72**, 518 (2000).
9. Ф. С. Джепаров, Д. В. Львов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 9, 21 (2000).
10. Ю. Г. Абов, Ф. С. Джепаров, Н. О. Елютин и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 1011 (2003).
11. А. Н. Ахизер, В. И. Трутень, С. Л. Фомин и др., ДАН СССР, Физика **249**, 338 (1979).
12. Ф. С. Джепаров, К. С. Забелин, Д. В. Львов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 9, 9 (2009).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
14. Ю. Г. Абов, Д. С. Денисов, Ф. С. Джепаров и др., ЖЭТФ **114**, 2194 (1998).
15. Ю. Г. Абов, Н. О. Елютин, Д. С. Денисов и др., ПТЭ № 6, 67 (1994).
16. Ю. Г. Абов, Н. О. Елютин, А. Н. Тюлюсов, ЯФ **65**, 1933 (2002).
17. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий, *Процессы порошковой металлургии*, т. 1, МИСИС, Москва (2001).
18. К. М. Подурец, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, ЖТФ **59**, 115 (1989).
19. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*, Наука, Москва (1986).
20. В. М. Лебедев, В. Т. Лебедев, И. Н. Иванова и др., ФТТ **52**, 934 (2010).
21. Ю. И. Смирнов, П. Ю. Пекшев, А. О. Эйдлин и др., ФТТ **33**, 2273 (1991).
22. Д. В. Львов, Е. В. Ракшун, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 8, 51 (2008).