ЖЭТФ, 2005, том 128, вып. 2 (8), стр. 1–11 

# К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФРАКТАЛЬНЫХ И НЕФРАКТАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО МАЛОУГЛОВОМУ РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ В РЕЖИМЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

***Г. П. Копица**, С. В. Григорьев, В. В. Рунов***

*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук*
*188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*

***В. М. Гарамус, Д. Белман*****

*GKSS Research Centre*
*D-21502, Geesthacht, Germany*

Поступила в редакцию 10 ноября 2004 г.

Представлена методика проведения экспериментов по многократному малоугловому рассеянию нейтронов на установках стандартного разрешения во фрактальной и нефрактальной средах. Обсуждаются особенности данной методики, связанные с ограничениями по разрешению, при изучении крупномасштабных неоднородностей, размер которых превышает величину, обратную разрешению установки. Продемонстрирован новый способ извлечения информации о размерности фрактальной системы с использованием зависимости ослабления и уширения прошедшего пучка нейтронов от толщины образца.

PACS: 11.80.La, 61.12.Ex, 61.43.Hv, 81.05.Uw

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Малоугловое рассеяние нейтронов (small-angle neutron scattering, SANS) широко используется при изучении ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, сплавов и т. п., в которых имеет место сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрометров наряду с их высокой концентрацией. В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов в этих материалах обычно наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида

$$I(q) \propto q^{-\Delta}, \quad \Delta \le 4,$$

в определенном диапазоне переданных импульсов $q > 1/R$, где $R$ — характерный масштаб рассеивающей системы. Эти эксперименты, как правило, стараются выполнять в режиме однократного рассеяния, т. е. при условии $L < l$ (где $L$ — толщина исследуемого образца, а $l$ — длина свободного пробега нейтрона в среде), рассматривая возможное многократное рассеяние (multiple SANS, MSANS) как фактор, усложняющий интерпретацию. По величине $\Delta$, вернее, по отклонению от асимптотики Порода ($\Delta = 4$), судят о фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей (подробнее см. [1–3]). Однако из анализа рассеяния в этом асимптотическом пределе практически нельзя извлечь информацию о характерном масштабе рассеивающей системы за исключением, конечно, оценки масштаба из соотношения неопределенности. Получить искомую информацию можно при значениях $q < 1/R$, при которых должен наблюдаться выход в режим Гинье [4]. Однако, как правило, асимптотика при $q < 1/R$ и режим Гинье трудно достижимы при рассеянии в сильнодисперсных средах с большой концентрацией неоднородностей. Кроме того, условие $L < l$ зачастую оказывается невыполнимым по причине невозможности приготовления достаточ-

*E-mail: kopitsa@mail.pnpi.spb.ru
**D. Bellmann.

но тонких образцов, и в таком случае рассеяние является многократным.

В данной работе обсуждается принципиальная возможность оценки характерного масштаба рассеивающей системы по измерениям уширения $w$ пучка на стандартных SANS-установках в режиме упругого многократного рассеяния ($L > l$) и длины свободного пробега нейтронов в исследуемом образце. Длина свободного пробега может быть оценена из ослабления прямого пучка в зависимости от $L$ за счет рассеяния на углы $\Omega > \Omega_{min}$, где $\Omega_{min}$ определяется разрешением прибора. Метод оценки размеров по уширению пучка в нейтронных экспериментах широко используется и развивается как экспериментально, так и теоретически, начиная с работы Вейса [5], (см., например, работы [6–8] и ссылки в них). В данном рассмотрении мы хотим обратить внимание на относительность такой оценки при одновременном измерении в SANS-эксперименте уширения и интегрального сечения рассеяния в углы $\Omega > \Omega_{min}$. Другими словами, разрешение малоугловой установки ограничивает возможности исследования крупномасштабных неоднородностей не только в случае однократного рассеяния, но и при многократном режиме рассеяния. Несмотря на это ограничение, MSANS является мощным методом исследования вещества и определения структурных параметров фрактальных и нефрактальных объектов. Следует только подчеркнуть, что задачей и результатом такого исследования является не анализ дисперсности исследуемых образцов, в которых могут быть неоднородности такого масштаба, что рассеяние на них не будет регистрироваться данным прибором из-за ограниченности его разрешения, а экспериментальная оценка характерного масштаба неоднородностей, дающих основной вклад в рассеяние, видимое в пределах разрешения данного прибора. В настоящей работе представлена экспериментальная реализация такого подхода и на ряде примеров показаны возможности MSANS по определению структурных параметров исследуемых систем.

Многократное рассеяние принципиально отличается от однократного. Если при получении информации из данных по однократному рассеянию используются когерентные свойства излучения, т. е. нейтронная волна до и после рассеяния рассматривается как когерентная, то многократное рассеяние является диффузионным процессом и связано с потерей когерентности рассеянной нейтронной волны, а потому в эксперименте измеряется степень когерентности. В этой связи интересно рассмотреть многократное рассеяние, используя концепцию «когерентного», или корреляционного, объема нейтронного пучка [9].

Корреляционный объем может быть интуитивно определен как такая область, где когерентные свойства нейтрона являются существенными. Эти свойства описываются корреляционной функцией коллимированного пучка, которая, в свою очередь, является фурье-образом функции разрешения. Отметим, что корреляционная длина такого объема в малоугловых экспериментах достигает 1000 Å.

При прохождении нейтронного пучка через среду в ходе многократного рассеяния эта корреляционная длина сокращается, демонстрируя потерю когерентности пучка, что и приводит к уширению приборной линии. Естественно, что такая декогеренция обусловлена только количеством актов рассеяния на единицу длины пути прохождения (длина рассеяния), или, что то же самое, общим интегральным сечением рассеяния нейтронов. Ослабление нейтронного пучка связанно с затухающей амплитудой нейтронной волны внутри когерентного объема. Эта амплитуда складывается из двух составляющих: амплитуды нерассеянной волны и амплитуды рассеянной волны, а именно той ее части, которая рассеялась вперед. Также понятно, что как корреляционная длина, так и амплитуда нейтронной волны в ее пределах зависят от свойств среды распространения.

Поэтому другой, не менее важной, задачей данной работы является изучение возможности извлечения информации о фрактальности рассеивающей среды из измерений уширения и ослабления пучка нейтронов в режиме многократного рассеяния. Трудность получения достоверной оценки фрактальной размерности среды в режиме однократного рассеяния заключается в необходимости исследования распределения интенсивности $I(q)$ рассеяния в очень широком диапазоне по $q$ (более трех порядков величины), что, практически, невыполнимо на большинстве существующих SANS-установок. Возможность получения такой оценки из данных по многократному рассеянию была теоретически показана в работе [3].

Предлагаемое рассмотрение основано на MSANS-, SANS- и USANS-экспериментах (ультрамалоугловое рассеяние нейтронов), описанных ниже, которые были выполнены на модельных образцах керамики YBCO, порошке $Al_2O_3$, извести $CaCO_3$ и саже C в диапазоне толщин $L/l < 5$. Материал статьи расположен в следующем порядке. В разд. 2 даются основные положения теории многократного малоуглового рассеяния, разработанной в работах [3, 6, 10, 11], которые используются при интерпретации экспериментальных данных. Экспериментальная часть описана в разд. 3. Раздел 4 посвящен результатам, полученным при обработке экспериментальных данных, и их обсуждению. В разд. 5 представлены основные выводы работы.

## 2. ТЕОРИЯ

Приведем результаты теоретических работ [3, 6, 10], которые используются при интерпретации экспериментально измеренной интенсивности многократного малоуглового рассеяния в различных режимах. В цитируемых работах рассматривались режимы дифракции [3] при $\alpha \ll 1$ и рефракции [10] при $\alpha \gg 1$, где $\alpha = kR(U/E)$ — изменение фазы волновой функции нейтрона на неоднородности масштаба $R$, $k = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор нейтронов с энергией $E$; $U = 2\pi\hbar^2\Delta(bN_0)/m_n$ — потенциальная энергия неоднородности (оптический потенциал), $m_n$ — масса нейтрона, $\Delta(bN_0)$ — разница плотностей длин рассеяния неоднородности и среды, $b$ — амплитуда когерентного рассеяния, $N_0$ — число формульных единиц в см$^3$. Режим рефракции анализировался в пределе низкой концентрации неоднородностей в образце, т. е. при условии $\delta V/V \ll 1$, где $V$ — объем образца, а $\delta V$ — доля объема, приходящаяся на неоднородности характерного масштаба $R$. В работе [3] показано, что в общем случае рассеяния фрактальной средой в режиме дифракции характерный импульс, определяющий уширение пучка при многократном рассеянии $L > l$, может быть записан в виде

$$Q_l^{(\Delta)} = \frac{1}{2r}\left(\frac{l}{g_\Delta l}\right)^{\mu}, \quad \alpha \ll 1, \tag{1}$$

где $\Delta = D_V$ ($D_V < 3$ — размерность объемного фрактала) или $\Delta = 6 - D_S$ ($2 < D_S < 3$) — размерность поверхностного фрактала); $\mu = f(\Delta)$, $g_\Delta \approx 1$. Таким образом,

$$q_L^{(\Delta)} \propto L^{\mu_{V,S}}, \quad \mu_V = (D_V - 2)^{-1} > 1,$$

$$1/2 < \mu_S = (4 - D_S)^{-1} < 1.$$

В частном случае $\Delta = 4$ (асимптотика Порода) имеем $\mu = 1/2$ и интенсивность $I(q)$ описывается диффузионной формулой

$$I(q) \propto \exp\left(-\frac{q^2}{2q_L^2}\right), \quad q_L = \frac{1}{2gR}\sqrt{\frac{L}{l}}\,. \tag{2}$$

С учетом поправки на недостаточно быстрое уменьшение сечения однократного рассеяния с возрастанием угла рассеяния, найденной в работе [6], характерный импульс запишется в виде

$$q_L = \frac{1}{2R}\sqrt{\frac{L}{l}\ln\frac{L}{l}}\,. \tag{3}$$

Длина свободного пробега $l$ в этом случае определяется выражением

$$l = \frac{k^2}{3\pi\left[\Delta(bN_0)\right]^2 R}\,\frac{V}{\delta V}\,. \tag{4}$$

Согласно работе [3], распределение $I(q)$ интенсивности рассеяния в режиме многократного рассеяния ($L > l$) делится на две части: асимптотическую (при $q \gg q_L^{(\Delta)}$), где оно подобно распределению $I(q)$ в режиме однократного рассеяния, и центральную (при $q \le q_L^{(\Delta)}$), где имеет место выход в режим, близкий к режиму Гинье:

$$I(q) = I(0)\left[1 - \frac{q^2 R_g^2(L)}{3}\right], \tag{5}$$

где $R_g(L)$ — эффективный радиус гирации,

$$R_g^2(L) = \frac{3\Gamma(4\mu)}{4\Gamma(2\mu)\left(q_L^{(\Delta)}\right)^2}\,, \tag{6}$$

$\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Интенсивность $I(q = 0)$ рассеяния вперед (ослабление), как показано в работе [3], определяется выражением

$$I(q=0) = \frac{\mu\kappa^2\Gamma(2\mu)}{2\pi\left(q_L^{(\Delta)}\right)^2} = \frac{2\mu(\kappa R)^2}{\pi}\left(\frac{g_\Delta l}{L}\right)^{2\mu}\Gamma(2\mu), \tag{7}$$

где $2\mu = 2/(D_v - 2) > 2$ и $1 < 2\mu = 2/(4 - D_s) < 2$ соответственно для объемного и поверхностного фракталов; $\kappa$ — волновой вектор нейтрона. В обоих случаях интенсивность $I(q = 0)$ убывает с толщиной $L$ быстрее, чем $L^{-1}$, как в случае диффузионной модели, используемой при анализе MSANS на неоднородностях с резкой границей ($2\mu = 1$). Такое поведение величины $I(q = 0)$, как и $q_L^{(\Delta)}$, при многократном рассеянии нейтронов во фрактальных средах является примером так называемой аномальной диффузии или супердиффузии [12].

В рефракционном режиме [10] при условиях малой концентрации сферических неоднородностей или пор в образце и не слишком больших толщин образцов, таких что $l \ll L \ll L_0 = l\alpha^2 \ln \alpha$, интенсивность многократного рассеяния также описывается диффузионной формулой с характерным импульсом

$$q_1 = \sqrt{\frac{L}{l} \ln \frac{\alpha^2 L}{2l}}\, \frac{kU}{2E}\,. \tag{8}$$

При $L \approx L_0$ в поведении интенсивности многократного рассеяния наблюдается отклонение от диффузионной модели и при $L \gg L_0$ она определяется формулой [10]

$$I(q) = \frac{k^2 q_2}{2\pi(q^2 + q_2^2)^{3/2}}, \quad q_2 = \frac{L}{2g_\Delta lR}\,. \tag{9}$$

В асимптотическом пределе интенсивность многократного рассеяния совпадает с интенсивностью однократного рассеяния и уменьшается как $q^{-3}$ [10].

Насколько нам известно, многократное рассеяние в рефракционном режиме как в случае высокой концентрации неоднородностей, т. е. $\delta V \sim V$ (мультидоменные ферромагнитные поликристаллы, гранулированные и керамические материалы и т. д.), так и во фрактальной среде в литературе до сих пор не рассматривалось.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

В MSANS-эксперименте измерялись: ослабление $I(q = 0)/I_0$ падающего пучка нейтронов, уширение $w$ пучка и интенсивность рассеяния $I_s(q)$ при $5 \cdot 10^{-3} < q < 3.5 \cdot 10^{-2}$ Å$^{-1}$ в зависимости от толщины образцов керамики YBCO, порошка $Al_2O_3$, извести $CaCO_3$ и сажи C.

Приведем существенные в эксперименте параметры образцов.

1. Керамика $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ (YBCO): $bN_0 = 4.75 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, плотность $\rho \approx 4.9$ г/см$^3$, диапазон толщин $L = 0.9$–$20$ мм, $\delta L/L \le 1.5\,\%$.

2. Порошок $Al_2O_3$: $bN_0 = 5.38 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, средний размер зерна 18–20 мкм, $L = 2$–$16$ мм, $\delta L/L \le 2.5\,\%$.

3. Известняк (порошок) $CaCO_3$: $bN_0 = 5.11 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, $\rho \approx 2.93$ г/см$^3$, $L = 0.1$–$8.9$ мм, $\delta L/L \le 1.5\,\%$.

4. Сажа (порошок) C: $bN_0 = 6.5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, $L = 0.2$–$9$ мм, $\delta L/L \le 1.5\,\%$.

Измерения MSANS были проведены на установке «Вектор-20» (реактор ВВР-М, ПИЯФ РАН, Гатчина, Россия), измеряющей малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов и работающей в щелевой геометрии с двадцатью $^3$He-детекторами в горизонтальной плоскости [13] с возможностью сканирования распределения интенсивности рассеяния $I_s(q)$ вплоть до $q = 5 \cdot 10^{-1}$ Å$^{-1}$ с помощью поворота стрелы детекторной системы. В данном эксперименте поляризационная техника применялась для монохроматизации пучка. В эксперименте использовалась длина волны нейтронов $\lambda = 8$ Å с $\Delta\lambda/\lambda = 9\,\%$, исключающая брэгговское рассеяние. Вертикальное и горизонтальное разрешения установки по переданному импульсу, рассчитанные с учетом щелевой геометрии [14], составляли соответственно $\delta q_v = 3 \cdot 10^{-3}$ Å$^{-1}$ и $\delta q_h = 8 \cdot 10^{-4}$ Å$^{-1}$.

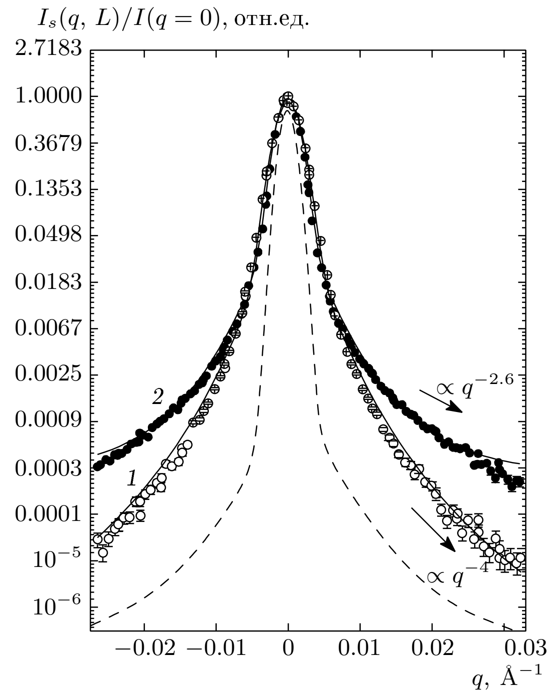


**Рис. 1.** Форма пучка нейтронов для образцов $CaCO_3$ (кривая *1*, $L = 0.67$ мм) и C (кривая *2*, $L = 0.83$ мм), измеренная в режиме однократного рассеяния ($L < l$). Сплошные линии — расчетные зависимости по формуле (10), штриховая линия — форма пучка без образца

Для получения независимой оценки фрактальной размерности исследуемой сажи C с целью сравнения с оценкой, полученной из данных по MSANS, нами было проведено дополнительное исследование данной системы с использованием методик традиционного малоуглового (SANS) и ультрамалоуглового (USANS) рассеяния нейтронов в широком диапазоне преданных импульсов ($1.5 \cdot 10^{-6}$–$1.5 \cdot 10^{-1}$ Å$^{-1}$).

Измерения SANS были выполнены на установке SANS-1 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany) [15], работающей в близкой к точечной геометрии с двумерным позицион-

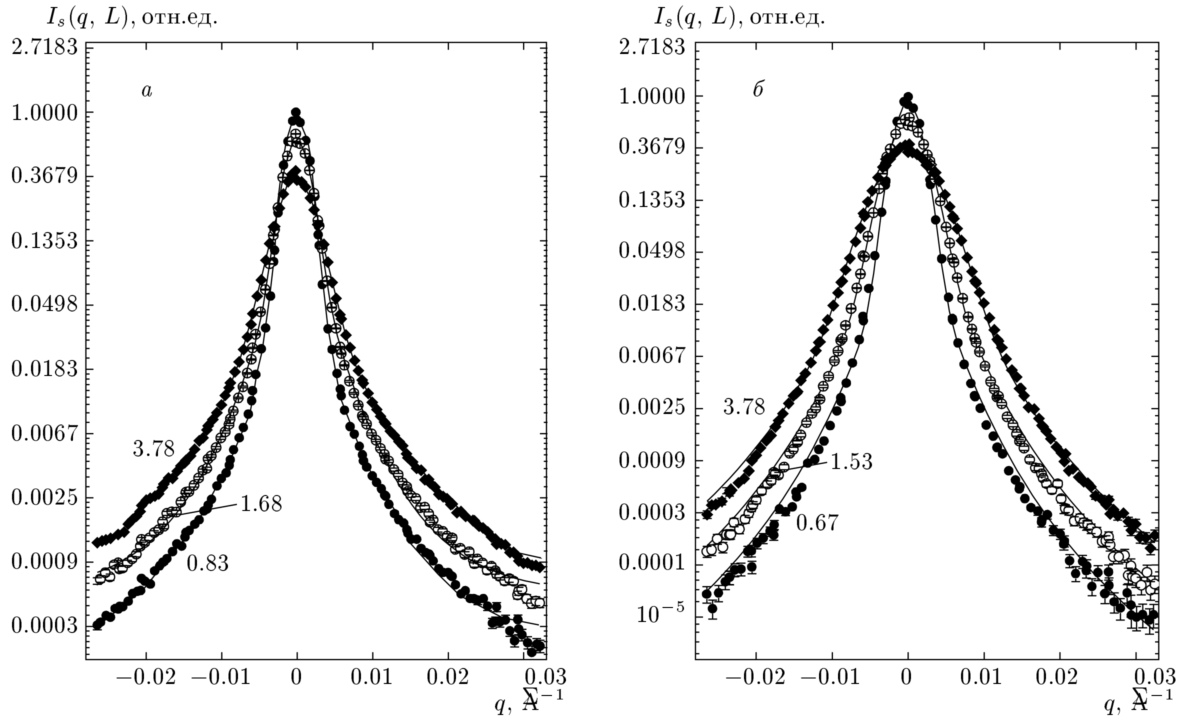


**Рис. 2.** Форма пучка нейтронов для образцов сажи C ($a$) и извести $CaCO_3$ ($б$) в зависимости от их толщины $L$, указанной в миллиметрах около кривых. Сплошные линии — расчетные зависимости по формуле (10)

но-чувствительным $^3$He-детектором. Длина волны нейтронов $\lambda = 8.1$ Å с $\Delta\lambda/\lambda = 10\,\%$. Измерения проводились при четырех разных расстояниях между образцом и детектором $R_{sd} = 0.7$, 1.8, 4.5, 9.7 м, что позволяло достигать диапазона переданных импульсов $3 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1} < q < 1.5 \cdot 10^{-1}\,\text{Å}^{-1}$. Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния $R_{sd}$ с использованием процедуры, описанной в работе [16].

Сажа была помещена в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Исходные спектры для каждого интервала по $q$ корректировались с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала с применением стандартной процедуры [17]. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния нейтронов одним миллиметром воды [17]. При $R_{sd} > 1.8$ м для нормировки использовалось сечение рассеяния водой, полученное при $R_{sd} = 1.8$ м, с учетом фактора дистанционного ослабления [17].

Измерения USANS были проведены на двухкристальном дифрактометре DCD (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany) с рабочей длиной волны нейтронов $\lambda = 4.43$ Å и $\Delta\lambda/\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$ [18]. Данный прибор снабжен блоком двойного монохроматора, на основе совершенных кристаллов кремния, вырезанных по плоскости (1,1,1). Первый из кристаллов — формирователь нейтронного пучка, второй — кристалл-монохроматор. После прохождения пучка нейтронов через узел образца, располагающегося по ходу луча за двойным монохроматором, угловое распределение нейтронов измерялось последовательным поворотом идентичного монохроматору кристалла-анализатора с минимальным угловым шагом $2 \cdot 10^{-7}$ рад. Ширина на половине высоты приборной линии составляла $w_0 = 2.6 \cdot 10^{-5}\,\text{Å}^{-1}$. Диапазон переданных импульсов: $1.5 \cdot 10^{-6}\,\text{Å}^{-1} < q < 5 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1}$.

Типичные изменения формы пучка нейтронов, $I_s(q)/I(q=0)$ и, ослабления, $I/I_0$, где $I_0 = I(L=0)$, измеряемого центральным счетчиком $I(q = 0)$, в зависимости от толщин образцов приведены на рис. 1–3. Экспериментальные данные по ослаблению пучка (рис. 3) нормированы на интегральное ослабление за счет поглощения нейтронов в образцах.

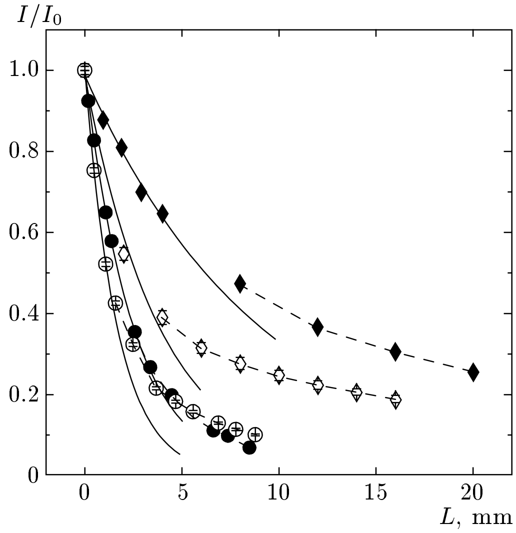


**Рис. 3.** Ослабление интенсивности нейтронов, регистрируемое центральным счетчиком, обусловленное рассеянием нейтронов с переданным импульсом $q > q_{min}$, где $q_{min}$ определяется разрешением установки, в зависимости от толщины $L$ образцов C (•), $CaCO_3$ (○), YBCO (♦), $Al_2O_3$ (◊). Сплошные линии соответствуют зависимости $\exp(-L/l_{exp})$; штриховые линии — расчет по формуле (14)

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ИЗМЕРЕНИЙ, ОБСУЖДЕНИЯ

### 4.1. MSANS

#### 4.1.1. Форма пучка

Как оказалось, для всех образцов форму нейтронного пучка после рассеяния можно представить в виде суммы двух слагаемых: гауссиана, описывающего ширину нейтронного пучка после рассеяния, и лоренциана в степени $n$ (где $n = f(\Delta)$), который определяет зависимость от $q$ интенсивности рассеяния $I_s(q, L)$ при больших $q$:

$$I(q) = A\exp\left[-\frac{(q-q_{01})^2}{2s^2}\right] + B\frac{sr^{2n}}{\left[(q-q_{02})^2+sr^2\right]^n} + C, \quad (10)$$

где $A$, $B$, $C$, $s$, $n$ — свободные параметры, $q_{01}$, $q_{02}$ — центрирующие параметры. Величина $sr^2 = \delta q_v^2 + s_1^2$ ($s_1$ — значение величины $s$, найденной при подгонке экспериментальных данных по формуле (10) при условии, что $sr^2 = \delta q_v^2$) представляет собой сумму дисперсий, определяющих импульсную неопределенность в пучке. Неопределенность $\delta q_h$, связанная с горизонтальным разрешением, которое почти на порядок меньше вертикального, содержится в основном в $s$, так как

$$s^2 = \Delta w^2(L) + s_0^2, \quad (11)$$

где $\Delta w(L)$ — уширение пучка образцом толщины $L$, а $s_0$ — дисперсия пучка без образца. В процессе подгонки методом наименьших квадратов по формуле (10) было установлено, что определяемая величина дисперсии $s$ слабо меняется, находясь практически в пределах экспериментальных ошибок вне зависимости от того, учитывается она в произведении $sr$ или нет, т. е. $s \approx s_1$. Однако только учет величины $s$ в произведении $sr$ позволяет удовлетворительно описывать «хвосты» рассеяния. В то же время замена в формуле (10) в произведении $sr$ свободного параметра $s$ на заранее определенную величину $s_1$ существенно упрощает процедуру подгонки. Значения $sr$ в зависимости от толщин образцов лежат в пределах $sr = (5\text{–}6.5)\cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1}$ для YBCO, $sr = (5\text{–}8)\cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1}$ для $CaCO_3$, $sr = (5\text{–}8.5)\cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1}$ для $Al_2O_3$ и $sr = (5\text{–}7)\cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-1}$ для C. В процессе подгонки по методу наименьших квадратов получены следующие значения показателя степени $n$: $n = 2$ для $CaCO_3$, $Al_2O_3$, YBCO и $n \approx 1.3$ для сажи C. Расчетные зависимости по формуле (10) с найденными по методу наименьших квадратов параметрами приведены на рис. 1, 2 сплошными линиями.

#### 4.1.2. Интенсивность рассеяния $I_s(q)$

На рис. 4 приведены импульсные зависимости интенсивности рассеяния $Is(q)$ при $q > sr$ для $CaCO_3$ и C (аналогичные зависимости были получены также для $Al_2O_3$ и YBCO). Установлено, что рассеяние в данном диапазоне по $q$ удовлетворительно описывается зависимостью

$$I_s(q) = A_1/q^{\Delta}, \quad (12)$$

где $\Delta = 4 \pm 0.1$ для $CaCO_3$, $Al_2O_3$, YBCO и $\Delta = 2.6 \pm 0.1$ для C, а параметр $A_1$ практически линейно зависит от $L$. Данные по рассеянию обрабатывались по методу наименьших квадратов с коррекцией на щелевую геометрию и анализировались в диапазоне $q \in [0.007, 0.03]\,\text{Å}^{-1}$. Поправка на щелевую геометрию существенна при $q < 10^{-2}\,\text{Å}^{-1}$, где экспериментальные данные, которые являются результатом свертки интенсивности рассеяния $I_s(q) \propto q^{-\Delta}$ с приборной функцией разрешения, отклоняются от зависимости $q^{-\Delta}$, однако в масштабе рис. 4 эти отклонения незаметны. Вид степенной зависимости интенсивности рассеяния $I_s(q, L) \propto q^{-2.6}$,

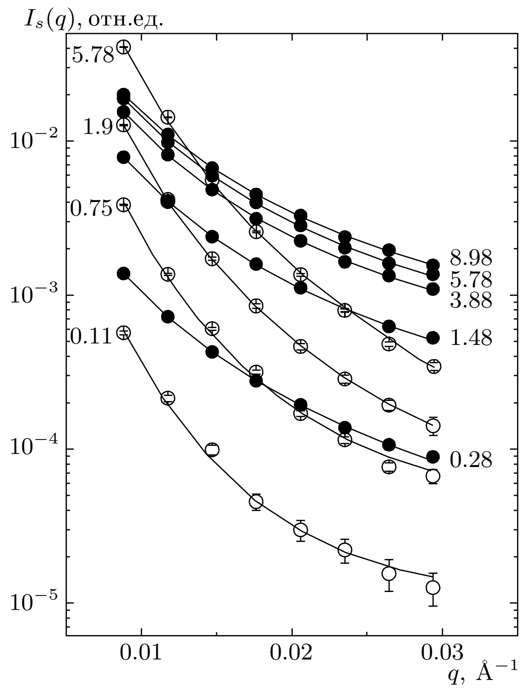


**Рис. 4.** Импульсная зависимость рассеяния нейтронов при $q > sr$ от толщины $L$ (указана в миллиметрах около кривых) образцов извести $CaCO_3$ (•) и C (○). Сплошные и штриховые линии — расчет с функцией рассеяния $I_s \propto q^{-\Delta}$. Найдено, что для всех толщин $\Delta = 4 \pm 0.6$ (известь) и $2.6 \pm 0.1$ (сажа)

наблюдаемый для сажи C, подобен рассеянию на объемном фрактале с размерностью $D_v = 2.6 \pm 0.1$.

### 4.1.3. Ослабление

При малых значениях $L < l$ ослабление центрального пучка в зависимости от толщины образцов для всех исследуемых систем (рис. 3) удовлетворительно описывается функцией

$$\frac{I(q=0)}{I_0} = \exp\left(-\frac{L}{l_{exp}}\right), \qquad (13)$$

откуда и определялась длина свободного пробега $l_{exp}$. Полученные значения $l_{exp}$ для каждого из исследуемых объектов представлены в табл. 1. Расчетные зависимости с параметрами, найденными по методу наименьших квадратов, показаны сплошными линиями на рис. 3.

Как видно на рис. 3, с увеличением $L$ наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости, обусловленное многократным рассеянием. Было найдено, что экспериментальные данные ослаб-

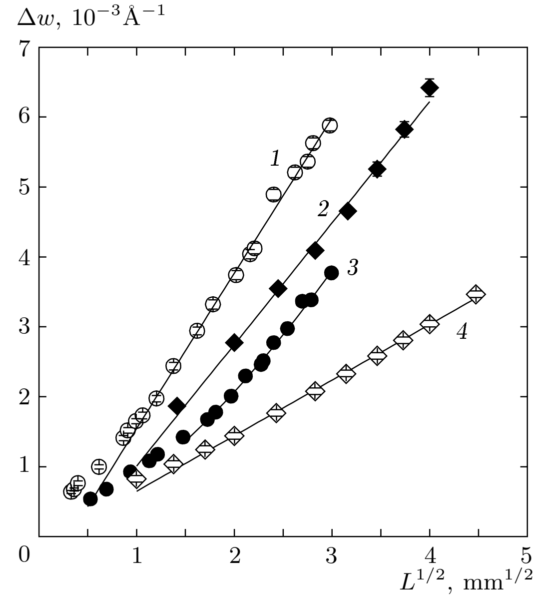


**Рис. 5.** Уширение пучка $\Delta w = \sqrt{w^2 - w_0^2}$ в зависимости от толщины $L$ образцов $CaCO_3$ (*1*), YBCO (*2*), C (*3*), $Al_2O_3$ (*4*). Сплошная линия — расчет по формуле $\Delta w = a + bL^{\mu}$

ления пучка с увеличением толщин образцов для нефрактальных объектов хорошо описываются с учетом нейтронов, рассеянных многократно, согласно выражению (2) в пределах вертикального и горизонтального разрешения центрального детектора. Двумерная свертка диффузионной формулы (2) при $q = 0$ с функциями разрешения прибора по двум координатам, взятыми в виде гауссианов с дисперсиями $\delta q_h$ и $\delta q_v$, по которой обрабатывались данные по ослаблению пучка при $L > 0.5 l_{exp}$, имеет вид

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2D\delta q_x \delta q_y}{\{[(2\delta q_x)^2 + FL]\,[(2\delta q_y)^2 + FL]\}^{\mu}}\,, \qquad (14)$$

где $D$ и $F$ — свободные параметры, а $\mu = 1/2$. Результаты подгонки по формуле (14) для образцов $CaCO_3$, $Al_2O_3$, YBCO приведены на рис. 3 штриховыми линиями. Как видно из выражения (14), в пределе $\delta q_x, \delta q_y \to 0$ отношение $I/I_0 \propto 1/L$, как и следует из теории [3]. Величина $F$ в выражении (14) рассматривалась как свободный параметр, однако если отклонение ослабления пучка от экспоненциальной функции в полной мере описывается диффузионной формулой (2) в пределах апертуры центрального счетчика, то должно выполняться равенство $FL = 2q_L^2$. Расчеты показали, что это равенство реализуется с точностью до 3 % при измерении ослабления пучка в улучшенной геометрии

**Таблица 1.** Основные результаты анализа данных по MSANS (параметры определены в тексте)

| Образец | $l_{exp}$, мм | $\Delta$ | $\mu$ | $D$ | $R$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| Нефрактальный | | | | | |
| $Al_2O_3$ | $3.9 \pm 0.6$ | $4 \pm 0.6$ | 0.5 | 3 | $203 \pm 11$ |
| YBCO | $9.4 \pm 0.3$ | $4 \pm 0.6$ | 0.5 | 3 | $171 \pm 16$ |
| $CaCO_3$ | $1.7 \pm 0.1$ | $4 \pm 0.1$ | 0.5 | 3 | $216 \pm 6$ |
| Фрактальный | | | | | |
| C | $2.5 \pm 0.1$ | $2.6 \pm 0.1$ | $0.8 \pm 0.1$ | $D_v = 2.6 \pm 0.1^*$ <br> $D_s = 2.75 \pm 0.15^{**}$ | $351 \pm 12$ |

*Примечание*: $^*$ — из асимптотики при больших $q$, $^{**}$ — из данных по уширению и ослаблению пучка.

($\delta q_v = 1.8 \cdot 10^{-3}$ Å$^{-1}$), где значения $q_L$ взяты из анализа уширения пучка (рис. 5). При анализе данных по ослаблению пучка при $L > 0.5 l_{exp}$ для сажи C мы также воспользовались формулой (14) с той лишь разницей, что степень $\mu$ была сделана свободным параметром. В результате расчетов по методу наименьших квадратов было получено значение $\mu = 0.8 \pm 0.1$, которое в пределе $\delta q_x, \delta q_y \to 0$ дает $I/I_0 \propto 1/L^{2\mu = 1.6}$ и, согласно [3], соответствует ослаблению пучка нейтронов при многократном рассеянии на поверхностном фрактале с размерностью $D_s = 4 - 1/\mu = 2.75$.

#### 4.1.4. Уширение пучка

Экспериментальные данные по уширению пучка в зависимости от толщины образцов приведены на рис. 5. Уширение пучка образцом определялось из формулы (11) как

$$\Delta w^2 = s^2 - s_0^2. \tag{15}$$

Забегая вперед, отметим, что характерные масштабы неоднородностей, определенные в эксперименте, порядка сотен ангстрем, поэтому экспериментальные данные удается описать, используя дифракционное приближение. Оценки показывают, что характерный размер $R_0$ (соответствующий значению $\alpha \approx 1$), начиная с которого рефракционный режим становится существенным, составляет $R_0 \approx 2 \cdot 10^{-3}$ мм. Величина характерного импульса в этом случае составляет (см. (8)) $q_1 < 2 \cdot 10^{-4}$ Å$^{-1}$, т. е. рефракционное рассеяние идет в диапазон переданных импульсов, которые меньше, чем предельное разрешение прибора, и этим рассеянием можно пренебречь в сравнении с дифракцией при анализе рассеяния. Аналогичные оценки проводились в работе [11], в которой изучалось малоугловое рассеяние в керамике YBCO.

Как видно на рис. 5, уширение пучка, трактуемое как $\Delta w = q_L$ (см. (1)–(3)), удовлетворительно описывается зависимостью

$$\Delta w = a + bL^{\mu} \tag{16}$$

с «ненулевой отсечкой» на оси абсцисс при $L \to 0$, детально обсуждаемой в работах [6–8]. Из анализа зависимости $\Delta w(L)$ были получены следующие значения показателя степени $\mu$: 1) $\mu = 1/2$ для $CaCO_3$, $Al_2O_3$, YBCO и 2) $\mu \approx 0.8$ для сажи C, что полностью согласуется со значениями, полученными ранее при анализе ослабления $I/I_0$ центрального пучка в зависимости от толщины $L$ образцов.

В рамках дифракционного приближения, как обсуждалось выше, с использованием формулы (1) для характерного импульса в дифракционном приближении с полученными параметрами $l_{exp}$ и $q_L$ можно оценить характерный размер рассеивающих неоднородностей в системе, дающих основной вклад в рассеяние, видимое в пределах разрешения данного прибора. Соответствующие оценки величины $R$ для всех образцов при $L \geq l_{exp}$ приведены на рис. 6 и в табл. 1. Сплошные и штриховые линии получены с помощью зависимости (16).

Рассеяние на неоднородностях такого масштаба должно вызывать отклонение в степенных зависимостях интенсивности рассеяния, приведенных на рис. 4, при условии $sr < q \leq 1/2R$. В данном эксперименте это условие не выполняется, поскольку минимальное значение $sr_{min} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ Å$^{-1}$. Для наблюдения отклонения в степенных зависимостях рассеяния при малых $q$ на данных образцах, т. е. для выполнения этого условия, эксперимент по малоугловому рассеянию должен проводиться на тонких образ-

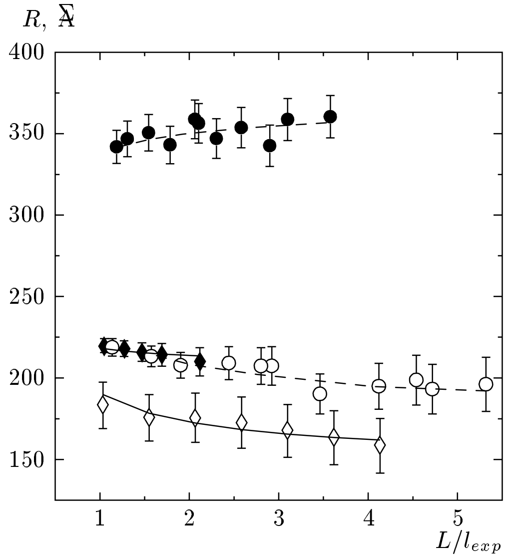


**Рис. 6.** Зависимость характерного масштаба $R$ рассеивающей системы от $L/l$ для образцов C (•), $CaCO_3$ (○), YBCO (♦), $Al_2O_3$ (◊). Символы — расчет по формуле (5), сплошные и штриховые линии получены с использованием зависимости (16)

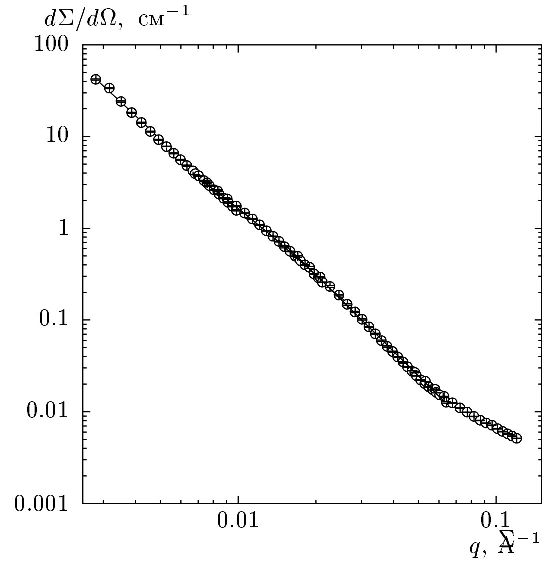


**Рис. 7.** Импульсная зависимость дифференциального сечения рассеяния нейтронов на образце сажи C толщиной $L = 1.5$ мм. Сплошная линия — расчет по формуле (17)

цах и на установке с разрешением по переданному импульсу $q < 10^{-3}$ Å$^{-1}$.

## 5. SANS И USANS

Как видно из табл. 1, по данным MSANS, полученным из измерений уширения и ослабления нейтронного пучка в зависимости от $L$ (диапазон $q \leq q_L$), исследуемая сажа является поверхностным фракталом с $D_s = 2.75 \pm 0.15$. В то же время показатель степени $\Delta$, полученный из анализа импульсных зависимостей интенсивности рассеяния $I_s(q)$ в асимптотическом пределе при $q \gg q_L > 7 \cdot 10^{-3}$ Å$^{-1}$, равен $2.6 \pm 0.1$, что соответствует рассеянию на объемном фрактале с размерностью $D_v = 2.6 \pm 0.1$. Данный результат можно объяснить, предположив, во-первых, что исследуемая сажа содержит два фрактала (поверхностный и объемный) и, во-вторых, что основной вклад каждого из них в интенсивность рассеяния $I_s(q)$ лежит в разных диапазонах $q$. Это означает, что на кривой $I_s(q)$, построенной в логарифмическом масштабе, должен наблюдаться излом, соответствующий точке перехода от одного закона рассеяния к другому. Для подтверждения данного предположения требовалась независимая оценка фрактальной размерности исследуемой сажи, которую можно получить из измерения распределения интенсивности малоуглового рассеяния, $I_s(q)$, с использованием методик SANS и USANS в режиме однократного рассеяния как можно в более широком диапазоне переданных импульсов $q$.

На рис. 7 представлена импульсная зависимость дифференциального сечения рассеяния нейтронов, $d\Sigma(q)/d\Omega$, измеренная на образце сажи толщиной $L = 1.5$ мм в диапазоне $q \in [0.003, 0.15]$ Å$^{-1}$ на установке SANS-1. Для анализа данных мы использовали формулу

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{A^2}{q^D} + I_{inc}, \qquad (17)$$

где $A_2$ — свободный параметр, а $I_{inc}$ — некоторая не зависящая от $q$ константа, обусловленная рассеянием на неоднородностях масштаба длины волны $\lambda$, в данном случае она равна десяти или нескольким десяткам ангстрем. Для получения окончательных результатов выражение (17) сворачивалось с приборной функцией разрешения. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались по методу наименьших квадратов для каждого из четырех интервалов изменения величины $q$. Результаты данного анализа представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, полученные из анализа SANS-данных значения размерности $D$ лежат в ин-

**Таблица 2.**

| Диапазон $q$, Å$^{-1}$ | 0.048–0.15 | 0.013–0.064 | 0.007–0.022 | 0.003–0.009 |
|---|---|---|---|---|
| Размерность, $D$ | $2.54 \pm 0.1$ | $2.75 \pm 0.05$ | $2.56 \pm 0.08$ | $2.62 \pm 0.02$ |

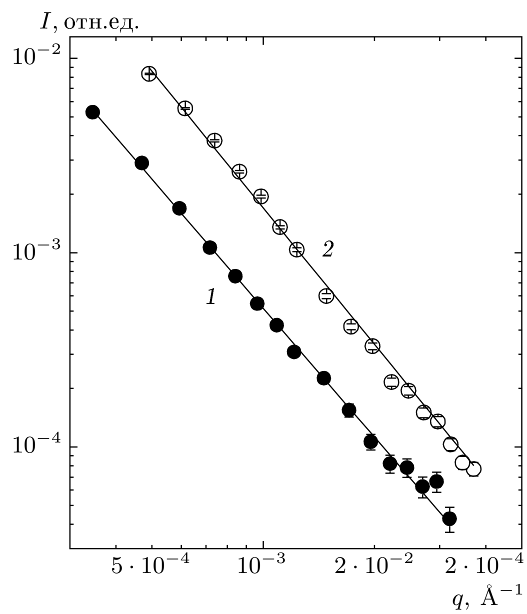


**Рис. 8.** Импульсные зависимости ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, измеренные для образцов сажи С при $L = 0.2$ мм (*1*) и $L = 1.5$ мм (*2*). Сплошные линии соответствуют расчету с функцией (18) при $q \gg q_L$

тервале 2.54–2.75 в зависимости от диапазона $q$, на котором проводился анализ рассеяния.

В то же время усредненное по интервалам $q$ значение размерности $D \approx 2.65$ практически совпадает с оценкой $D_v = 2.6 \pm 0.1$, полученной ранее для этой сажи в ходе MSANS-эксперимента.

На рис. 8 представлены результаты измерений USANS для образцов сажи С с толщинами $L = 0.2$, 1.5 мм, полученные с использованием методики двухкристального дифрактометра [18]. Ослабление прошедшего через образец пучка нейтронов было очень велико и составляло $1 - I(q = 0)/I_0 \approx 0.84$ и 0.97 соответственно для $L = 0.2$, 1.5 мм. Это означает, что для интерпретации полученных экспериментальных результатов необходимо использование теории MSANS [3]. В стандартной практике анализа USANS-спектров при $L > l$ для получения параметров, характеризующих рассеивающую систему, обычно используют зависимость $\Delta w(L)$ [7, 8]. Нас же в данном случае интересовала асимптотика зависимости $I(q)$ при больших $q$, которая, как отмечалось раннее и показано в работах [3, 6, 9, 18], имеет сходный характер с асимптотикой однократного рассеяния.

Для анализа интенсивности рассеяния $I(q)$ при больших $q$ мы воспользовались процедурой, описанной в работе [19]. Экспериментальные данные совместно с приборной кривой аппроксимировались функцией вида

$$I(q) = \frac{A_3}{q^2} + \frac{A_4}{q^\delta}\,, \qquad (18)$$

где первое слагаемое описывает зависимость интенсивности на крыльях приборной кривой, а второе слагаемое — асимптотика при больших $q$, соответствующая исследуемому образцу. Значения показателя степени $\delta$, полученные в процессе подгонки по методу наименьших квадратов, оказались следующими: $\delta = 2.35 \pm 0.03$ и $\delta = 2.38 \pm 0.03$ для образцов с толщинами соответственно $L = 0.2$ и $L = 1.5$ мм. Увеличение $\delta$ с ростом толщины образца связано, согласно работе [19], с вкладом предасимптотических членов разложения величины $I(q)$ при больших $q$. Расчетные зависимости по формуле (18) с найденными по методу наименьших квадратов параметрами приведены на рис. 8 сплошными линиями.

Для сравнения результатов USANS с данными, полученными с помощью методики традиционного SANS, необходимо учесть, что при использовании двухкристальной методики степень зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса повышается на единицу [19]. Таким образом, мы находим, что асимптотическая зависимость интенсивности $I(q)$ для сажи С в диапазоне $q \in [0.0003, 0.003]$ Å$^{-1}$ удовлетворительно описывается законом рассеяния $I(q) \propto q^{-\Delta}$, где $\Delta = \delta + 1 = 3.35$–$3.38$, который подобен рассеянию на поверхностном фрактале размерности $D_s = 6 - \Delta = 2.62$–$2.65$. Этот результат очень близок к результату $D_s = 2.75 \pm 0.15$, полученному из MSANS.

Таким образом, используя SANS- и USANS-методики, мы смогли измерить распределение интенсивности малоуглового рассеяния $I_s(q)$ для сажи С в диапазоне $q \in [0.0003, 0.15]$ Å$^{-1}$. Полученные данные явно свидетельствуют о существовании двух разных диапазонов $q$, в которых $I_s(q) \propto q^{-\Delta}$ с разными значениями $\Delta$. В диапазоне $q \le q_c$ (где $q_c \approx 0.003$ Å$^{-1}$ — точка излома на зависимости $I_s(q)$) показатель степени $\Delta$ близок к 3.35, а в диапазоне $q \ge q_c$ величина $\Delta$ приблизительно равна 2.65. Такой вид зависимости $I_s(q)$ демонстрирует наличие двух корреляторов, характеризующих данную систему и доминирующих каждый в своем диапазоне переданных импульсов $q$. Первый соответствует поверхностному фракталу с размерностью $D_s \approx 2.65$, а второй — объемному фракталу с той же размерностью $D_v \approx 2.65$.

## 6. ВЫВОДЫ

1. В работе экспериментально продемонстрирована возможность применения метода многократного рассеяния нейтронов [3, 6, 10] для определения структурных параметров (масштаба $R$ неоднородностей, длины $l$ свободного пробега) рассеивающих систем на установках, где они не наблюдаемы при использовании стандартной методики SANS.

2. Представлен новый метод оценки размерности фрактальной системы по данным ослабления и уширения прошедшего пучка нейтронов в режиме многократного рассеяния.

3. Сравнение данных по MSANS с данными, полученными с использованием классических методик SANS и USANS в режиме однократного рассеяния дает хорошее согласие результатов. В частности, для сажи объемный фрактал размерности $D_v = 2.6 \pm 0.15$ в асимптотическом пределе больших $q$ и поверхностный фрактал размерности $D_s = 2.7 \pm 0.15$ для $q \le q_L$ наблюдались как при MSANS, так и при SANS- и USANS-измерениях.

Авторы благодарны А. И. Окорокову за постоянное внимание и поддержку работы, С. В. Малееву, Б. П. Топервергу и Д. Н. Аристову за полезные дискуссии и помощь в интерпретации результатов, М. К. Руновой за помощь в обработке данных, С. А. Климко за помощь в проведении измерений и А. И. Сибилеву за помощь в приготовлении образцов.

Работа поддержана проектом РФФИ (грант № 04-02-16342), а также Федеральной программой «Исследование фундаментальных свойств высококоррелированных систем посредством нейтронного рассеяния на реакторах с постоянным потоком» (проект № 40.012.1.1.1149) и Президентским грантом «Научные школы» (проект № 1671-2003.2).

## ЛИТЕРАТУРА


1. J. K. Kjems, T. Freltoft, D. Richter, and S. K. Sinha, Physica B **136**, 285 (1986).
2. S. K. Sinha, Physica D **38**, 310 (1989).
3. S. V. Maleyev, Phys. Rev. B **52**, 13163 (1995).
4. A. Guinier and G. Fournet, *Small-angle Scattering of X-Rays*, ed. by J. Wiley and Sons, New York (1955).
5. R. J. Weiss, Phys. Rev. **83**, 379 (1951).
6. С. В. Малеев, Б. П. Топерверг, ЖЭТФ **78**, 315 (1980).
7. С. Ш. Шильштейн, В. А.Соменков, М. Каланов, Н. О. Елютин, ФТТ **18**, 3231 (1976).
8. Ю. Г. Абов, Ю. И. Смирнов, Д. С. Денисов и др., ФТТ **34**, 1408 (1992).
9. R. Gahler, J. Felber, F. Mezei, and R. Golub, Phys. Rev. A **58**, 280 (1998).
10. S. V. Maleyev, R. V. Pomoptsev, and Yu. N. Skryabin, Phys. Rev. B **50**, 7133 (1994).
11. А. И. Окороков, В. В. Рунов, А. Д. Третьяков и др., ЖЭТФ **100**, 257 (1991).
12. J.-P. Bouchaud and A. Georges, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
13. S. V. Grigoriev, V. V. Runov, A. I. Okorokov et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **389**, 441 (1997); С. В. Григорьев, В. В. Рунов, А. И. Окороков и др., Препринт ПИЯФ № 2028, Гатчина (1995).
14. W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, and K. Ibel, J. Appl. Crystallogr. **7**, 96 (1974).
15. H. B. Shuhrmann, N. Burkhardt, G. Dietrich et al., Nucl. Instrum. Meth. A **356**, 133 (1995).
16. J. S. Pedersen, D. Posselt, and K. Mortensen, J. Appl. Crystallogr. **23**, 321 (1990).
17. G. D. Wignall and F. S. Bates, J. Appl. Crystallogr. **20**, 28 (1986).
18. D. Bellmann, M. Klatt, R. Kampmann, and R. Wagner, Physica B **241–243**, 71 (1998).
19. Ю. Г. Абов, Д. С. Денисов, Ф. С. Джепаров и др., ЖЭТФ **114**, 2194 (1998).