

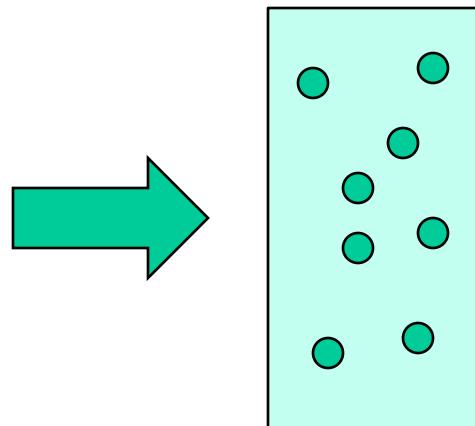
Совещание по использованию рассеяния нейtronов  
и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИКС 2014

# Дифракционный предел теории многократного малоуглового рассеяния нейтронов на плотной системе рассеивателей

Д.В. Львов, Ф.С. Джепаров

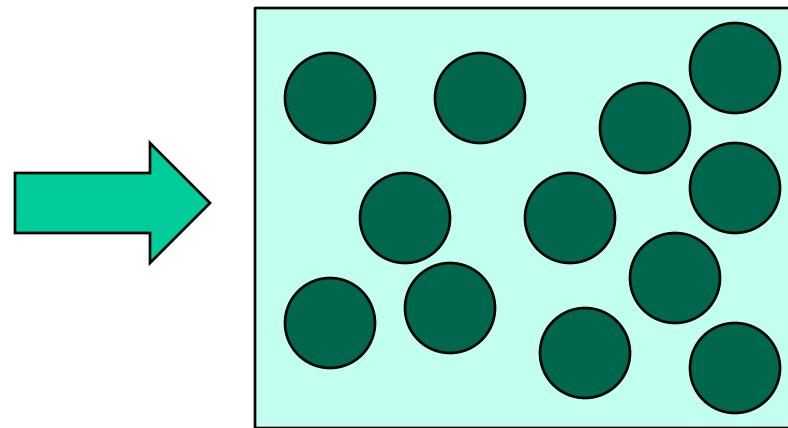
*ГНЦ РФ Институт теоретической и  
экспериментальной физики, Москва*

## Single scattering



$$l \ll l_c$$

## Multiple scattering



Neutron free path

$$l_c = \frac{1}{c\sigma_t}$$

$$l \gg l_c$$

Born parameter

$$\nu = \frac{U_0}{2E} ka = \frac{U_0 a}{\hbar v}$$

Diffraction:  $\nu \ll 1$ ,  $\sigma_t = 2\pi a^2 \nu^2$       Refraction:  $\nu \gg 1$ ,  $\sigma_t = 2\pi a^2$

# Correlation effects in small angle scattering

The neutron-optical potential of a medium through which neutrons propagate

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}, \alpha_{\mathbf{x}})$$

occupation numbers

potential of grain

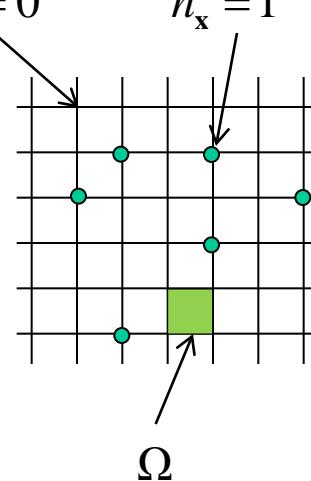
grain parameters

$\langle n_{\mathbf{x}} \rangle = f$

$n_{\mathbf{x}} = 0$

$n_{\mathbf{x}} = 1$

$\Omega$



In the continuum limit

$$f \rightarrow 0, \quad \Omega \rightarrow 0, \quad f / \Omega = c = \text{const}$$

Correlations in the scatterers distribution

$$\Omega^{-2} \langle n_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{y}} \rangle = C_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \neq c^2$$

pair correlation function

# Scattering in Born approximation – single scattering

Intensity of single SANS

$$I_1(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2, \quad f(\mathbf{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{-i\mathbf{qr}} U(\mathbf{r})$$

Scattering amplitude on the sample

$$f(\mathbf{q}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{-i\mathbf{qr}} \sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{qx}} f_0(\mathbf{q})$$

We must perform occupation numbers averaging

$$I_1(\mathbf{q}) = |f_0(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \langle n_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{y}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \rangle$$

# Scattering in Born approximation – single scattering

In continuum limit we get

$$I_1(\mathbf{q}) = N \left| f_0(\mathbf{q}) \right|^2 + \left| f_0(\mathbf{q}) \right|^2 \int_V d^3x d^3y C_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}-\mathbf{y})}$$

For isotropic sample  $C_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = C_2(\mathbf{x} - \mathbf{y})$

$$I_1(\mathbf{q}) = N \left| f_0(\mathbf{q}) \right|^2 \left\{ 1 + c \int_V d^3x \frac{C_2(\mathbf{x})}{c^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} \right\}$$

# Scattering in Born approximation – single scattering

At large distances  $C_2(\mathbf{x}) \rightarrow c^2$

$$I_1(\mathbf{q}) = N |f_0(\mathbf{q})|^2 \left\{ 1 + c \int_V d^3x \varkappa(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} + c \delta_V(\mathbf{q}) \right\},$$

$$\varkappa(\mathbf{x}) = \frac{C_2(\mathbf{x})}{c^2} - 1.$$

At  $q \geq 2\pi / D$  we obtain Zernike-Prins equation  
form factor

$$I_1(q) = N |f(q)|^2 \left[ 1 + c \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \frac{\sin qr}{qr} \varkappa(r) \right] = NP(q)S(q)$$

↑  
structure factor

# Scattering in eikonal approximation – multiple scattering

Scattering amplitude

impact parameter

$$f(\mathbf{q}) = \frac{k_0}{2\pi i} \int d^2\rho [S(\rho) - 1] \exp(-i\mathbf{q}\rho),$$

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

wave vector

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}, \alpha_{\mathbf{x}})$$

neutron velocity

The normalized angular distribution of neutron momentum is studied

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

The theoretical analysis can conveniently be carried out for the Fourier transform

$$D(\xi) = \Sigma(\xi) / \Sigma_0, \quad \Sigma(\xi) = \int \exp(-i\mathbf{q}\xi) \Sigma(\mathbf{q}) d^2q / k^2, \quad \Sigma_0 = \Sigma(\xi = 0)$$

In the case of

a system with an uncorrelated random scatterer distribution,

the exact result can be obtained using the relationship

$$\left\langle \exp\left(\sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} R_{\mathbf{x}}\right) \right\rangle = \exp\left[ c \int_V d^3 x \left\langle e^{R_{\mathbf{x}}} - 1 \right\rangle_{\alpha} \right].$$

Averaging with the use of this formula gives

$$D(\xi) = D_0(\xi) = \exp(-cl(\sigma_0 - \sigma(\xi))).$$

This equation coincides with the standard result of the Moliere theory.

For a high scatterer concentration the many-body distribution function cannot be factorized into a product of one-particle functions.

In the **presence of correlations** we expand  $D(\xi)$  in powers of occupation numbers.

$$\begin{aligned} \exp\left(\sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} R_{\mathbf{x}}\right) &= \prod_{\mathbf{x}} \left[ 1 + n_{\mathbf{x}} (e^{R_{\mathbf{x}}} - 1) \right] = \\ &= 1 + \sum_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{x}} (e^{R_{\mathbf{x}}} - 1) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{x} \neq \mathbf{y}} n_{\mathbf{x}} n_{\mathbf{y}} (e^{R_{\mathbf{x}}} - 1)(e^{R_{\mathbf{y}}} - 1) + \dots \end{aligned} \tag{1}$$

Introducing  $Q_{\mathbf{x}}(\xi, \alpha) = \exp(R_{\mathbf{x}}(\mathbf{0}, \xi, \alpha)) - 1$  and averaging Eq.(1) term by term over the occupation numbers distribution, one obtains in the continuum limit

$$\begin{aligned} D(\xi) &= D_0(\xi) \exp\left( \frac{c^2}{2} \int d^3x d^3y \varkappa(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \langle Q_{\mathbf{x}} Q_{\mathbf{y}} \rangle_{\alpha} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{c^2}{2} \int d^3x d^3y (\langle Q_{\mathbf{x}} Q_{\mathbf{y}} \rangle_{\alpha} - \langle Q_{\mathbf{x}} \rangle_{\alpha} \langle Q_{\mathbf{y}} \rangle_{\alpha}) + O(c^3) \right) \end{aligned}$$

$$\varkappa(\mathbf{x}) = \frac{C_2(\mathbf{x})}{c^2} - 1.$$

## Monodisperse system of scatterers.

The scatterers are supposed to be identical spheres with radius  $a$ . Setting

$$U_0(\mathbf{r}, \alpha) = U_0 \vartheta(r < a),$$

and taking into account that there is no internal variable  $\alpha$ , one obtains

$$D(\xi) = D_0(\xi) \exp\left[ \frac{c^2 l}{2} (K(\xi) + O(c)) \right],$$

$$K(\xi) = \int d^2x \int d^2y \varkappa_0(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) Q_{\mathbf{x}}(\xi) Q_{\mathbf{y}}(\xi), \quad \varkappa_0(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \varkappa\left(\sqrt{x^2 + z^2}\right)$$

$$Q_{\mathbf{x}}(\xi) = \exp\left[-i\varphi(\mathbf{x} - \xi/2) + i\varphi(\mathbf{x} + \xi/2)\right] - 1,$$

$$\varphi(x) = \frac{2U_0}{v} \sqrt{a^2 - x^2} \vartheta(x < a).$$

# New approach

Let us rewrite Zernike-Prins formula in the form

$$\bar{I}_1(\mathbf{q}) = \frac{I_1(\mathbf{q})}{N} = \sigma(\mathbf{q}) \left[ 1 + c \int d^2 r e^{i\mathbf{qr}} \varkappa_0(r) + c \delta_V(\mathbf{q}) \right],$$

and substitute it in the Moliere formula instead of differential cross-section

$$I(\mathbf{x}) = \exp(-lc(\bar{I}_1(x=0) - \bar{I}_1(\mathbf{x}))) = I_M(\mathbf{x}) \exp(-lc^2(A(x=0) - A(\mathbf{x}))),$$

$$\bar{I}_1(\mathbf{x}) = \int \frac{d^2 q}{k_0^2} e^{-i\mathbf{qx}} \sigma(\mathbf{q}) + c \int \frac{d^2 q}{k_0^2} e^{-i\mathbf{qx}} \int d^2 r e^{i\mathbf{qr}} \varkappa_0(r) \sigma(\mathbf{q}) = I_M(\mathbf{x}) + cA(\mathbf{x}).$$

Scattering amplitude on one inhomogeneity in Born approximation

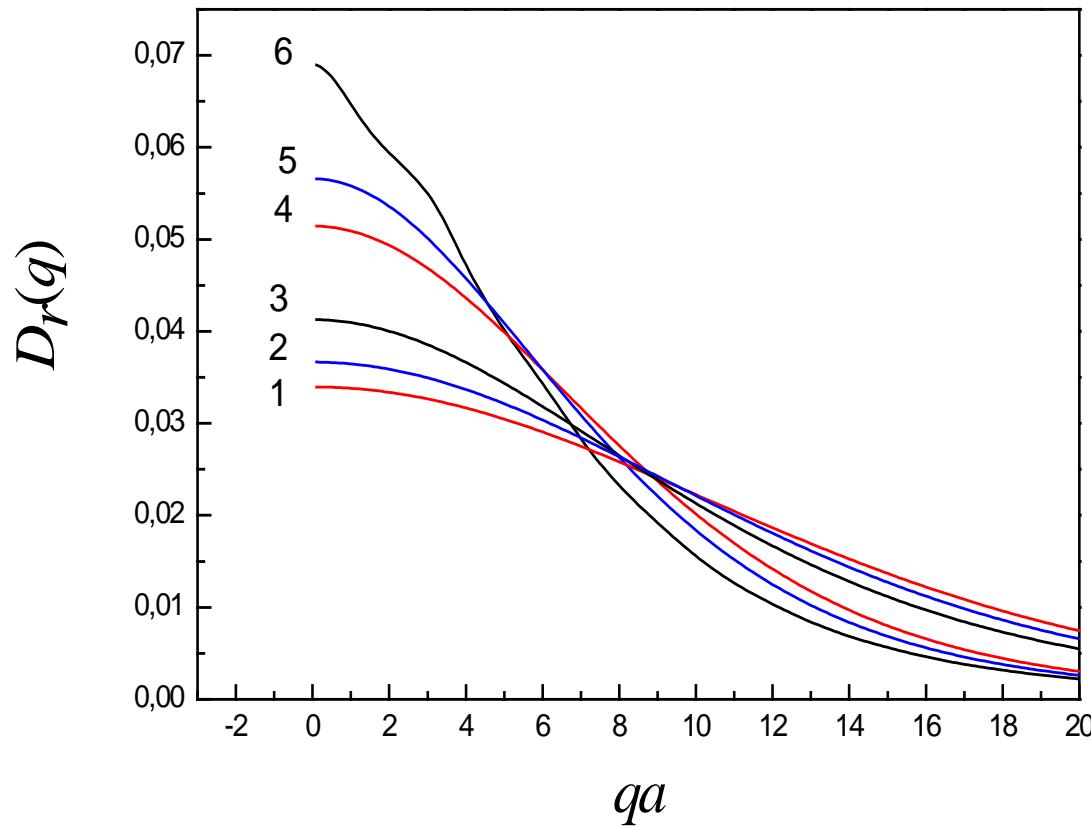
$$f(\mathbf{q}) = \frac{k_0}{2\pi} \int d^2 y e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}} \varphi(\mathbf{y}), \quad \varphi(\mathbf{y}) = \int \frac{dz}{\hbar v} U(\mathbf{y}, z),$$

Differential cross-section

$$\sigma(\mathbf{q}) = \frac{k_0^2}{4\pi^2} \int d^2 y_1 d^2 y_2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2)} \varphi(\mathbf{y}_1) \varphi(\mathbf{y}_2).$$

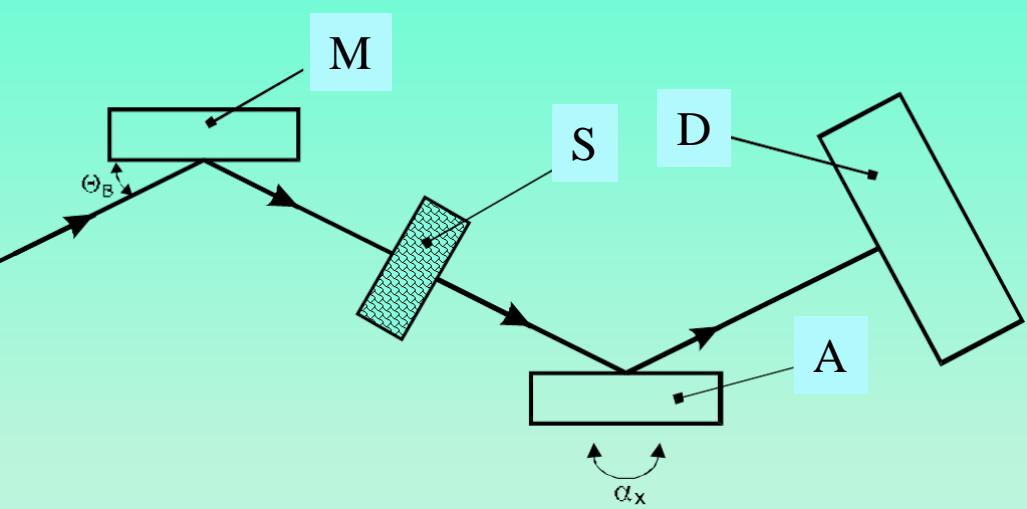
$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}) &= \int \frac{d^2 q}{k_0^2} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \int d^2 r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \varkappa_0(r) \sigma(\mathbf{q}) = \\ &= \int d^2 y_1 d^2 y_2 \varkappa_0(|\mathbf{x} - \mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2|) \varphi(\mathbf{y}_1) \varphi(\mathbf{y}_2). \end{aligned}$$

# Intensity of scattered neutrons.



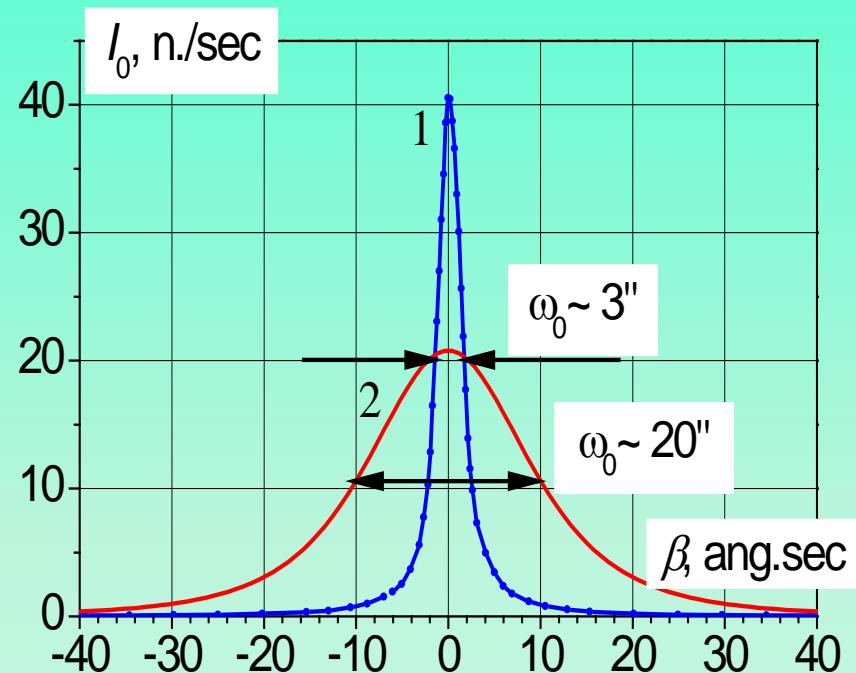
Intensity  $D_r(q)$  of scattered neutrons for samples with the Born parameter  $\nu = 0.2$ , effective thickness  $l_e = l/l_c$ , and different filling volumes of scatterers..  
(1)  $l_e = 40$  and  $\eta = 0$ ; (2)  $l_e = 40$  and  $\eta = 0.3$ ; (3)  $l_e = 40$  and  $\eta = 0.5$ ;  
(4)  $l_e = 20$  and  $\eta = 0$ ; (5)  $l_e = 20$  and  $\eta = 0.3$ ; and (6)  $l_e = 20$  and  $\eta = 0.5$ .

# Double crystal diffractometer schematic.

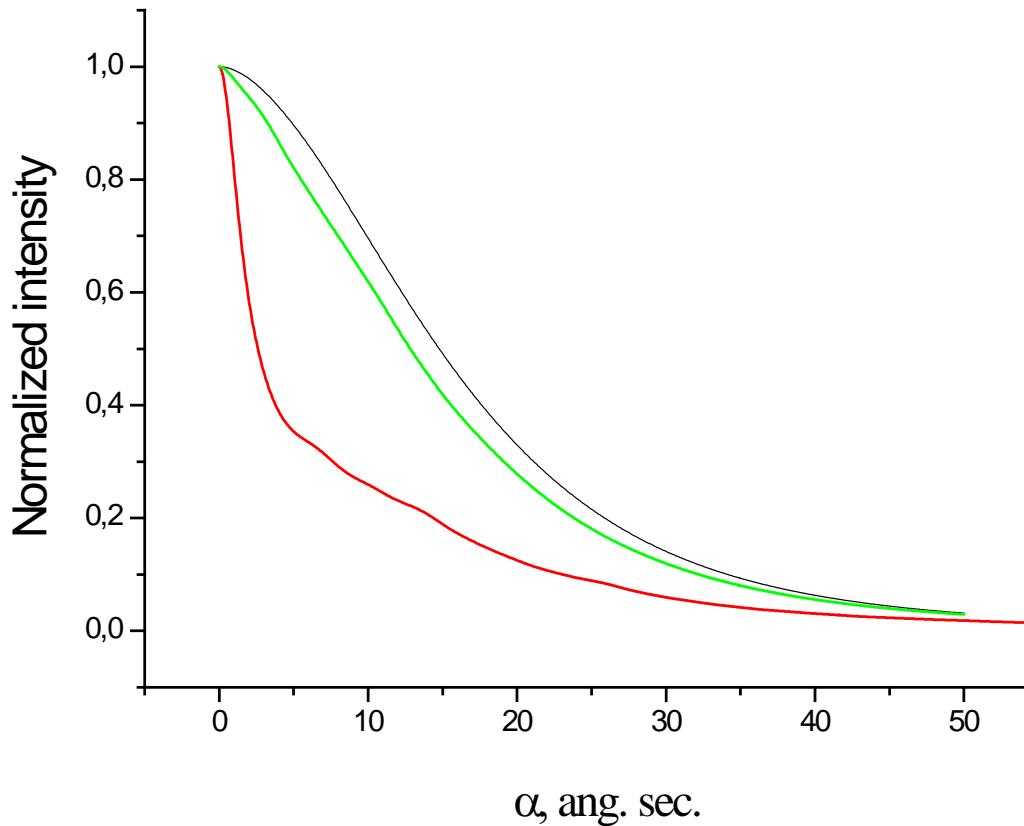


**M** and **A** are monochromator and analyzer crystals,  
**S** is a sample and **D** is a detector.

$\alpha_x$  is an angle of rotation,  $\theta_B$  is the Bragg angle.  
Intensity of neutrons on the detector **D**  
is measured as a function of rotational  
angle  $\alpha_x$  of the analyzer.



- 1) Instrumental line of DCD  $I_{ins}(\beta)$  at  $\lambda = 1,75 \text{ \AA}$
- 2) becomes SANS curve when a sample is placed between crystals

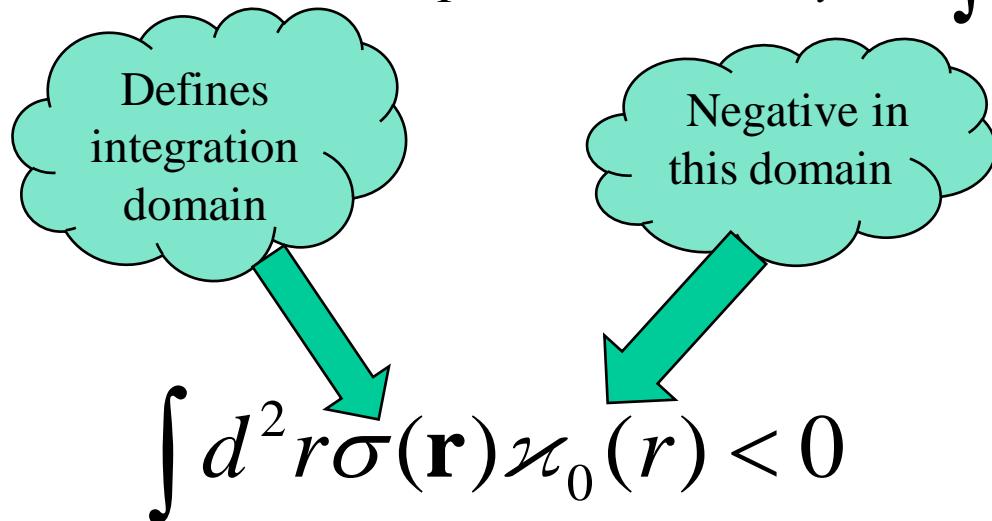


Интенсивность многократного МУРН, измеряемая на двухкристальном дифрактометре. Кратность рассеяния  $N = 10$ , борновский параметр 0,3. Распределение рассеивателей по размерам лог-нормальное со средним радиусом 1 мкм и дисперсией 0,2 мкм<sup>2</sup>.  
Черная линия – фактор заполнения 0,1. Зеленая - фактор заполнения 0,4.  
Красная - фактор заполнения 0,6.

# Intensity of unscattered neutrons

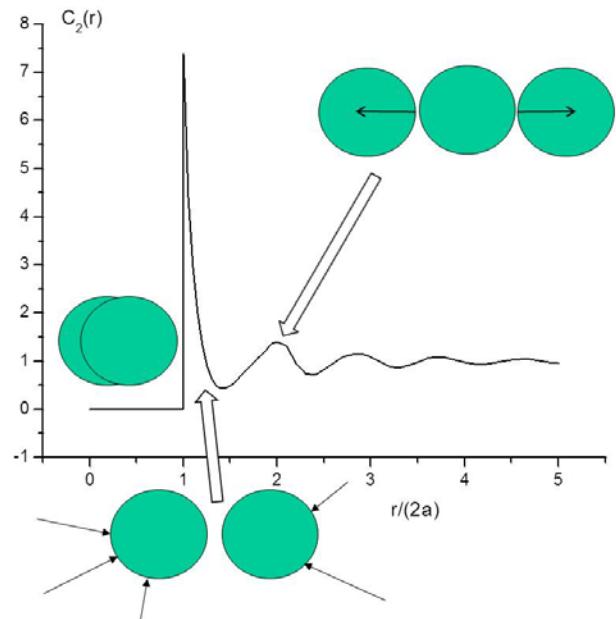
$$I = I_0 e^{-l/l_c} = I_0 e^{-lc\sigma_t} \quad \longrightarrow \quad I = I_0 e^{-lc\bar{I}_1(x=0)}$$

$$\bar{I}_1(x=0) = \sigma_t + c \int d^2 r \sigma(\mathbf{r}) \kappa_0(\mathbf{r}).$$



$$\bar{I}_1(x=0) < \sigma_0$$

**Pair correlation function of identical hard spheres.**



Угловое распределение, измеренное на двухкристальном спектрометре:

$$I(q) = \int_{-\infty}^{\infty} dk D_0(q-k) I_0(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dx \cos(qx) D(x, 0) I_0(x)$$

где  $I_0(x)$  - фурье-образ инструментальной линии  $I_0(k)$

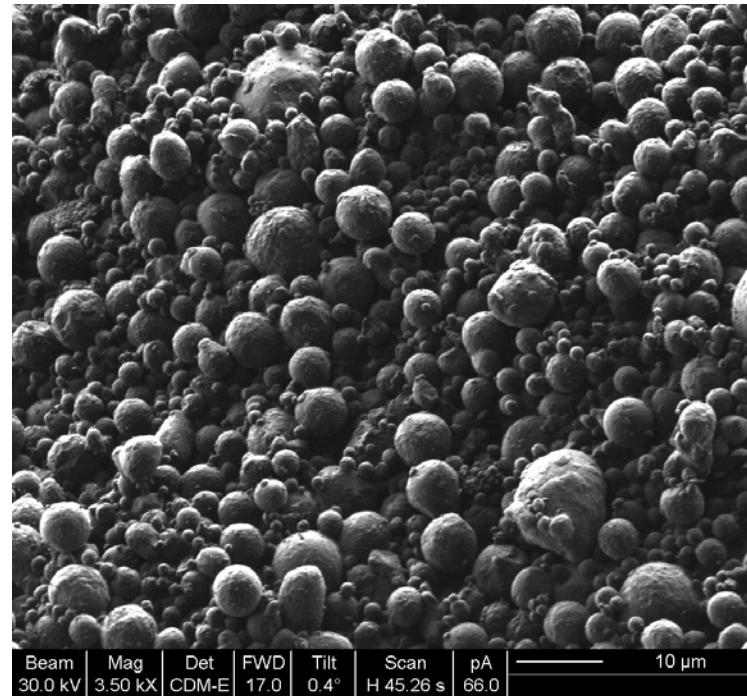
Данное распределение удобно представить в виде

$$D_0(q) = F_t \delta(q) + F_s(q) \quad I(q) = F_t I_0(q) + I_s(q)$$

$$F_t = \exp\left(-\frac{l}{l_c} \frac{\bar{I}_1(x=0)}{\sigma_t}\right)$$

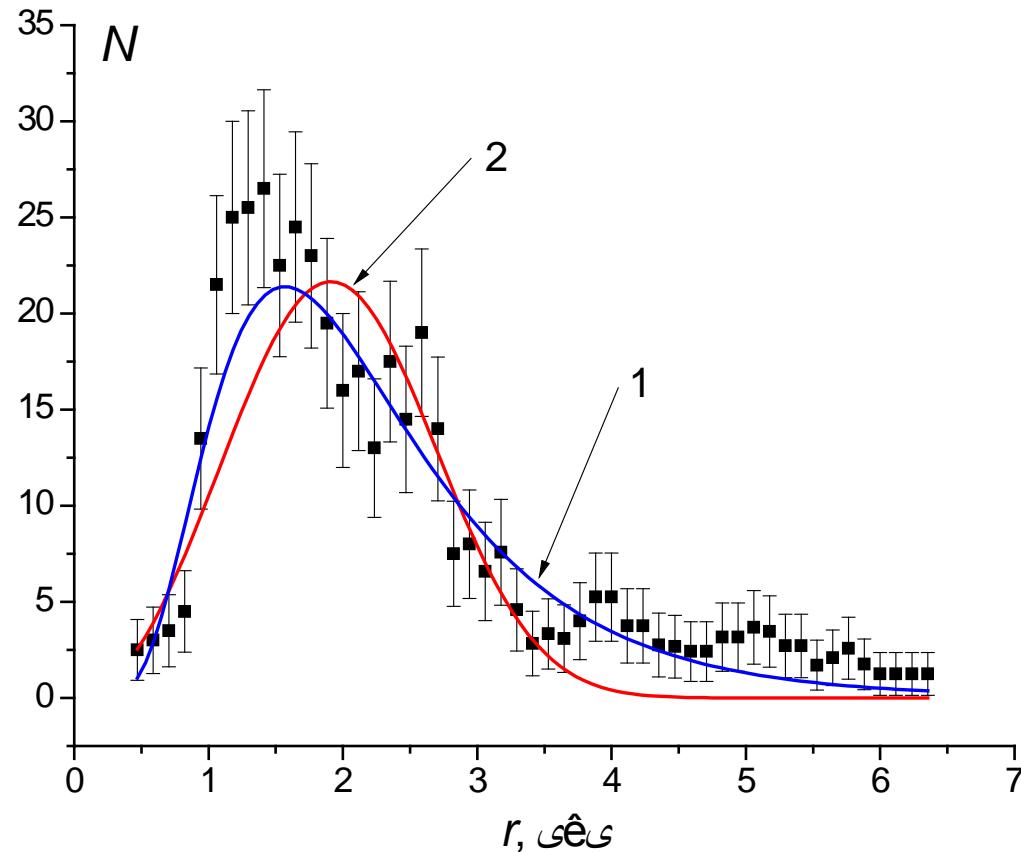
# Эксперимент

В качестве образцов использовались к порошки Al и порошки сплава Ti-Zr



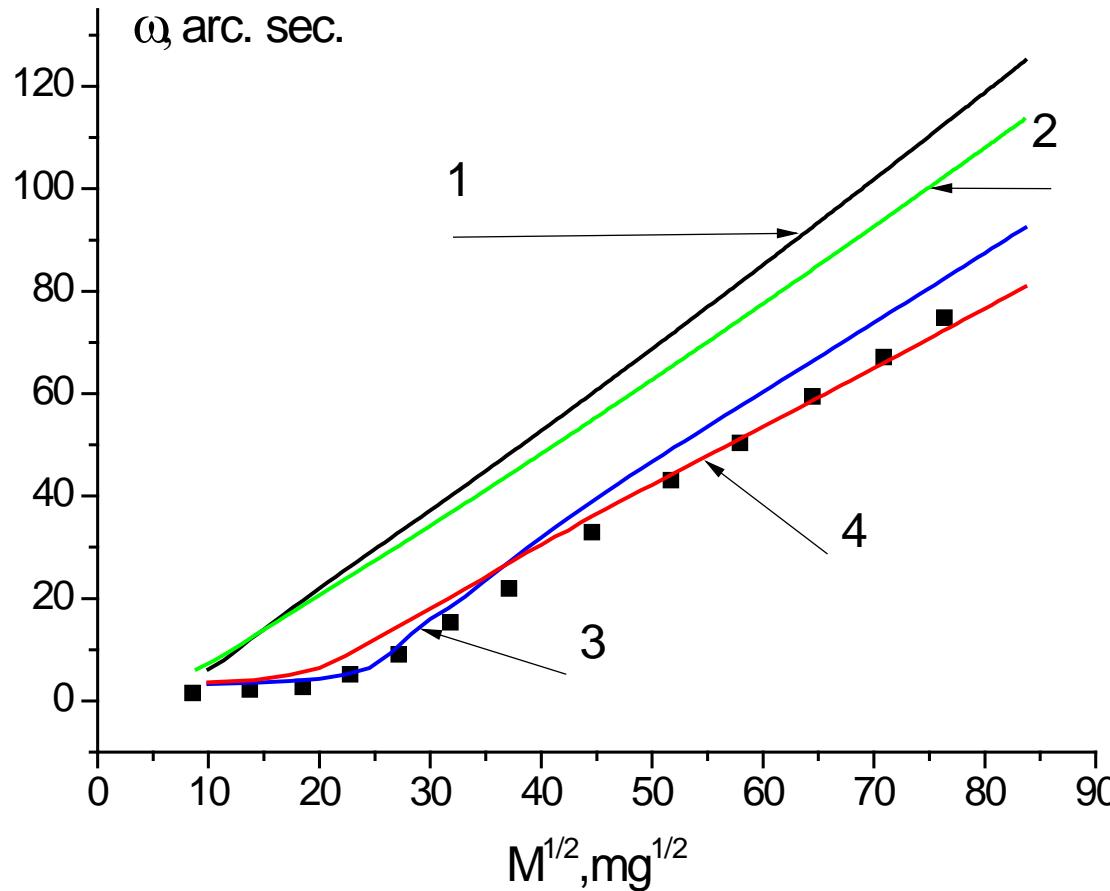
Пример изображения порошка Al, полученного на ионном микроскопе

# Распределение по размерам



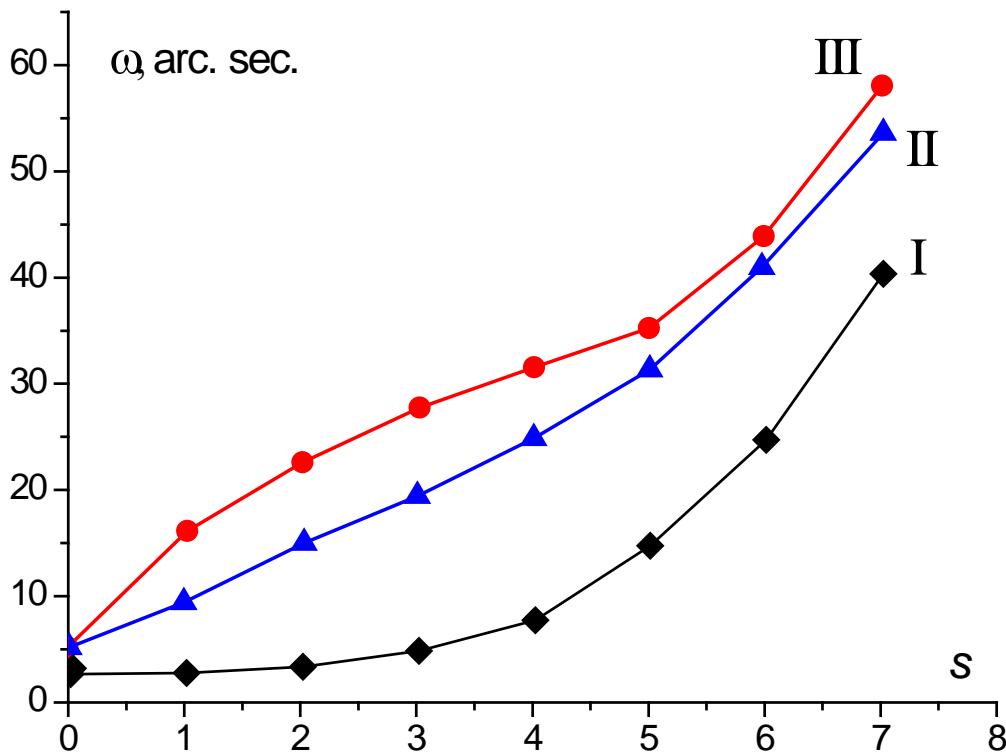
Гистограмма распределения по радиусам гранул порошка Al (точки), и ее аппроксимация распределениями 1) Пуассона и 2) лог-нормальным.

# Ширина угловых спектров ММУРН



Зависимость ширины угловых спектров ММУРН от корня квадратного из массы порошка Al. Точки – экспериментальные значения, Расчет по теории Мольер 1) в приближении монодисперсного порошка, 2) для полидисперсного порошка с распределением Пуассона. Расчет с учетом МЧИ 3) для распределения Пуассона, 4) для лог-нормального распределения.

# Зависимость ширины кривой МУРН от отношения масс 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 ( $M_{\text{TiZr}}=sM_0$ ) с ростом  $s$  от 1 до 7;  
III – смесь порошков алюминия и Ti-Zr с теми же массами

Наличие межчастичной интерференции характеризует разность ширин линий на смеси и на слоях порошков

$$\omega_{IPI} = \sqrt{\omega_{mix}^2 - \omega_{layer}^2}$$

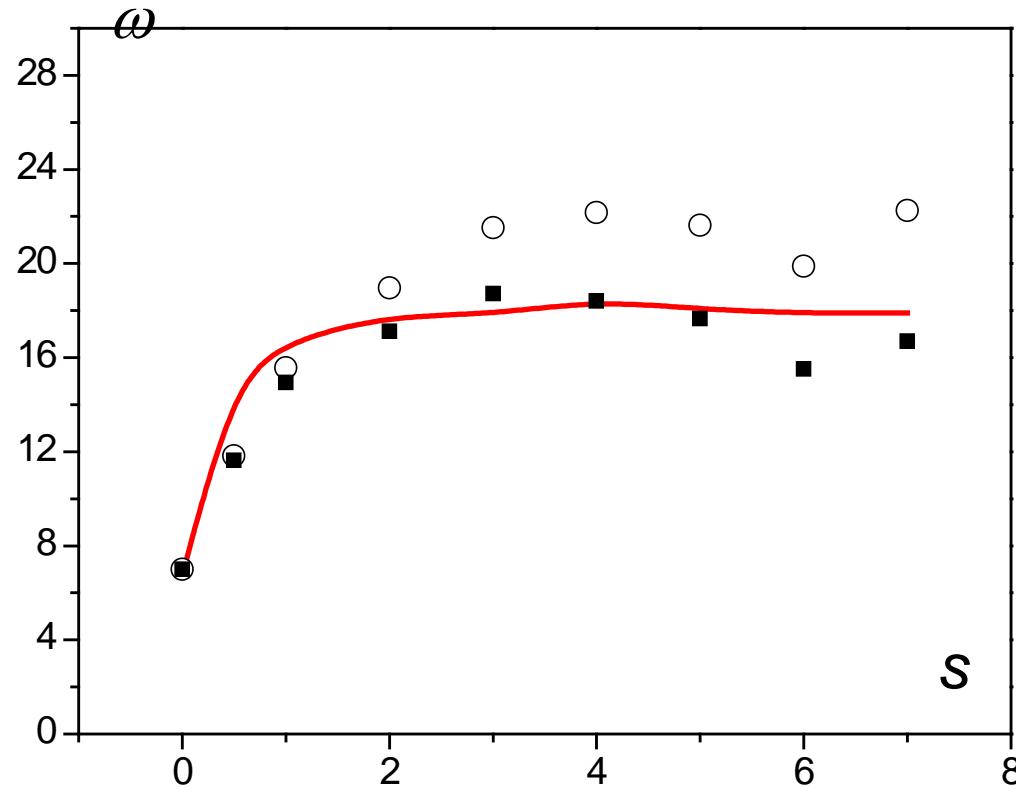
Для оценки ширины линии МУРН на разбавленном порошке логично использовать сумму  $\omega_{IPI}$  и ширины рассеяния на чистом порошке алюминия

$$\omega = \sqrt{\omega_{mix}^2 - \omega_{layer}^2 + \omega_{Al}^2}$$

Учитывая, что угловое распределение МУРН занимает промежуточное расположение между лоренцевой и гауссовой, можно для оценки ширины использовать

$$\bar{\omega} = (\omega + \omega_{lor}) / 2 \quad \omega_{lor} = \omega_{mix} - \omega_{layer} + \omega_{Al}$$

# Изменение ширины кривой ММУРН при уменьшении концентрации рассеивателей



Зависимость ширины  $\omega$  (угл. сек.) кривой ММУРН от соотношения  $s$  масс Al и Ti-Zr при  $m_{\text{Al}} = 625$  мг, вычисленная из опытных данных по формуле (19) - точки (●) и по формуле (20) – точки (■). Линия – расчётная зависимость

# **Заключение.**

- Для случая, когда рассеяние нейтрона на одной неоднородности можно рассматривать в приближении дифракции, применен новый подход построения теории ММУРН. Предложено новое единое описание случаев однократного и многократного малоуглового рассеяния. На основе формализма чисел заполнения и метода концентрационного разложения построена теория однократного и многократного малоуглового рассеяния. Предложен новый подход к анализу многократного малоуглового рассеяния нейтронов (ММУРН) на основе синтеза теории однократного рассеяния и теории Мольер. Продемонстрирована взаимосвязь этого подхода с имеющейся теорией ММУРН, основанной на применении эйконального приближения.
- В экспериментально реализуемом пределе дифракции получено теоретическое объяснение обнаруженного эффекта сужения линии ММУРН, измеряемой на двухкристальном дифрактометре, при высокой концентрации рассеивателей. Доказано, что причиной эффекта служит увеличение числа нерассеянных нейтронов вследствие пространственных корреляций рассеивающих центров.

## The standard transport equation

$$\frac{dP(\theta, l)}{dl} = -c \sigma_t \left( P(\theta, l) - \int \frac{d^2\theta'}{\sigma_t} \sigma(\theta - \theta') P(\theta', l) \right)$$

total scattering cross section

differential scattering cross section

number of scatterers per  $\text{cm}^3$

probability to find a neutron at angle  $\theta$

distance from the sample surface

Equation is translationally invariant.

It can be solved by a Fourier transform.

$$P(\theta, l) = \int d^2u \exp(iu\theta) \exp(-cl[\sigma(0) - \sigma(u)])$$

$$\sigma(u) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\theta \exp(-iu\theta) \sigma(\theta)$$

# Multiple SANS. Moliere's formula.

Basic assumption: scatterers are uncorrelated.

For small angle scattering

$$\mathbf{q} \perp \mathbf{k}_0$$

scattering vector

wave vector of incident neutron

Let us introduce a vector

$$\theta = \frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{|\mathbf{k}_0|} \perp \mathbf{k}_0$$

The scattering problem is equivalent to diffusion in the plane of  $\theta$

In this case the MSANS theory remains analytical to the end!

Two equivalent approaches

Moliere – considering  
successive collisions

Bethe – solution of  
transport equation