

中子小角散射讲座

第一讲 中子小角散射

张志友

(烟台大学物理系)

中子小角散射是通过分析长波长中子(0.2—2 nm 左右)在小角度内的散射强度来研究大小在几十到几千埃范围内的物质结构的一种专门的测量技术。

现在我们考虑波长为 0.1—1 nm 的一束中子,通过准直,使其发散度尽可能在 10^{-2} rad 以下。当这样的中子束照射在一样品上时,穿透样品的中子束强度衰减,同时在透射束的周围(大约为 5° 以下的角度范围内),出现了强度连续变化的散射中子,并没有产生通常的中子衍射图案,这种现象称为中子小角散射。它能给出比中子波长长几十、几百乃至上千倍大的尺度上的有关物质结构的信息。

散射样品中散射密度的不均匀,会产生中子小角散射。随着长波长中子的使用和冷中子源的建立以及同位素置换方法的发展,使中子小角散射技术成为研究金属、合金、聚合物和生物大分子结构的常规方法。

一、小角散射原理

中子小角散射原理与 X 射线小角散射原理相同,后者早在五十年代便有了专著^[1]。现在,我们仍以 X 射线为例,阐明如下几个问题:小角散射与小角衍射有何区别?小角散射是什么原因造成的?小角散射与哪些因素有关?小角散射为何能测定比射线自身波长长几十到几百倍的大线度的结构?

大家知道, X 射线(或中子束)通过结晶物质时,要产生衍射现象,必须满足布喇格条件

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

式中 λ 为 X 射线波长, d 为点阵面间距, θ 为衍射角。可以看出衍射角 θ 与点阵面间距 d 成反比。由于使用的 X 射线(或热中子)的波长 λ 与 d 值差不多大小,所以,衍射角 θ 通常都相当大(几十度)。

当希望测量某些矿物质、聚合物或蛋白质晶体等的大点阵空间时,由于它们的 d 值约为原子间距的几十、几百乃至上千倍,这时如果还是用同样波长的 X 射线(或热中子)来研究它们则根据(1)式,衍射图象势必被挤压到很小的 θ 角范围内。1955 年, Guinier 和 Fournet 曾列举这样的例子:用 CuK_α 射线研究点阵间距为 10 nm 的样品时, $\theta = 0.45^\circ$, 要是用它研究点阵间距为 100 nm 的样品, θ 角则变成 0.045° (即 $2'$)。这样的图象实验上不可能探测。

用同步辐射 X 射线和由冷中子源产生的波长为 0.2—2 nm 左右的长波长中子(或由超冷中子源得到几十 nm 的超长波中子),来解决几十或几百 nm 的大空间结构测量问题,将不是太困难的事了。小角衍射只是在操作技术上不同于普通衍射,而对它的解释则还是基于一般结构测量的原理^[2]。

但是小角散射并不是小角衍射。如果一个样品具有非周期性结构,或者它的晶格已被扰乱,则此时小角范围内形成了一片散射区。现在我们讨论一下小角范围内的这种散射的原理。大家知道,一个样品的散射图形可用倒易空间(或傅里叶空间)术语来描述。我们若将样品(即散射体)内位矢为 \mathbf{r} 点处的电子密度记作 $\rho(\mathbf{r})$,那么 $\rho(\mathbf{r})$ 在倒易空间矢量为 \mathbf{Q} 点处的傅里叶变换 $A(\mathbf{Q})$ 则为

$$A(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2)$$

式中 \mathbf{Q} 称为散射矢量, 其定义如图 1 所示. 它的大小为 $|\mathbf{Q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$. 图 1 中的 \mathbf{K} 和 \mathbf{K}' 分别为入射和散射波矢, λ 为波长, 2θ 为散射角(即入射和反射射线之间的夹角). 所谓小角散射, 确切地说, 是指小 \mathbf{Q} 值的散射. 可以看出, 对 $A(\mathbf{Q})$ 的大小起主要作用的是那些呈现周期 $r = \frac{2\pi}{Q}$ 的项. 由于 $|\mathbf{Q}|$ 很小, 因而这样的周期与散射波长相比要大得多. 由此可见, 小角散射是由散射长度密度变化造成的, 它确实能给出比射线波长要大得多的尺度的物质结构的信息.

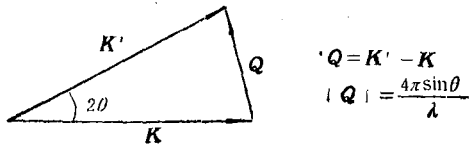


图 1 散射矢量 \mathbf{Q} 的定义

但也不是随便什么样的大结构物质都可以用小角散射来研究. 现在我们考虑一个被射线辐照的粒子. 它的每个电子都是散射波源. 当散射方向与入射方向相同时, 散射波之间为同位相. 随着散射角的增加, 各散射波之间的位相差也增加. 由于破坏性干涉的增加, 因而合成的散射波振幅下降, 散射强度也随着散射角的增加而下降. 当处于 $0-\pi$ 位相之间的散射波与处于 $\pi-2\pi$ 位相之间的散射波数目相同时, 散射强度为零. 此时的散射角 $2\theta = \lambda/D$, D 称为该粒子的平均线度. 这里不仅告诉我们一个求平均线度的方法, 同时也指出小角散射只能应用于大小有一定限度的粒子. 如果 D 太大, 势必导致散射角太小, 实验上无法达到. 反之, 如果 D 太小(几个波长的大小), 则导致散射角太大, 散射范围太宽, 强度太弱而又无法察觉.

小角散射与哪些因素有关呢? 让我们讨论一个小粒子的情形. 它是从电子密度为 $\rho(\mathbf{r})$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{在 } \theta, \phi \text{ 方向上, 每秒进入到立体角 } d\Omega \text{ 内的中子数}}{N\Phi d\Omega}, \quad (6)$$

的物质上切下的一部分. 厄瓦耳是这样定义这个粒子的形状因子 $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ 的: 当矢量 \mathbf{r} 位于该粒子内部时, $\mathcal{S}(\mathbf{r}) = 1$; 当 \mathbf{r} 位于粒子外部时, 形状因子 $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ 的值为零. 那么该粒子的散射波的振幅为

$$A_1(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{S}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3)$$

由傅里叶变换的卷积运算理论知道, 如果 $A(\mathbf{Q})$ 和 $S(\mathbf{Q})$ 分别是 $\rho(\mathbf{r})$ 和 $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ 的傅氏变换, 那么

$$A_1(\mathbf{Q}) = \int A(\mathbf{y}) S(\mathbf{Q} - \mathbf{y}) d\mathbf{y}, \quad (4)$$

式中 \mathbf{y} 是一个积分变量.

如果该粒子的直径是原子直径的几十到几百倍, 那么由傅里叶变换性质得知, $S(\mathbf{Q})$ 只有在那些 \mathbf{Q} 值很小处不为零. 我们再看看 $A(\mathbf{Q})$. 假设样品的电子密度 $\rho(\mathbf{r}) = \text{常数 } C$, 那么它的傅里叶变换 $A(\mathbf{Q})$ 则为一个狄拉克- δ 函数:

$$A(\mathbf{Q}) = \begin{cases} \infty & |\mathbf{Q}| = 0 \\ 0 & |\mathbf{Q}| \neq 0 \end{cases}. \quad (5)$$

对于一个均匀体而言, 多数情形是它的电子密度仅在原子或分子的线度范围内呈现周期性. 在这种情况下, $\rho(\mathbf{r})$ 的傅氏变换 $A(\mathbf{Q})$ 则会显示出许多峰. 然而, 除去 $|\mathbf{Q}| = 0$ 的峰外, 其它峰的 \mathbf{Q} 值都会使 $S(\mathbf{Q}) = 0$. 由此可见, 在倒易空间的原点周围, 散射波振幅 $A_1(\mathbf{Q})$ 仅与 $S(\mathbf{Q})$ 成简单的比例关系, 而与 $\rho(\mathbf{r})$ 无关. 这就说明小 \mathbf{Q} 值处的强而又连续的散射, 实质上与原子的短程有序无关, 仅与粒子的外部形状和大小有关. 换句话说, 小角散射技术可以用来研究粒子的形状和它们的大小.

二、散射理论

在中子小角散射理论中, 通常用微分截面的概念来描述被研究物体的散射能力. 到目前为止, 中子小角散射技术一般都不分析散射中子的能量, 只计算如图 2 所示的 θ 和 ϕ 的方向以及由样品散射到立体角 $d\Omega$ 内的中子数. 微分截面的定义如下:

式中 Φ 为入射到样品上的中子通量, 即垂直于入射束方向的单位面积上每秒钟通过的中子数, N 是被中子束照射的所有散射核的数目, 不难看出, 微分截面的量纲是 L^2 .

在静态近似和只考虑核的散射时, 可以写出每个原子的相干散射截面^[3]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \sum_{\mathbf{R}} b_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) \right|^2. \quad (7)$$

式中 $b_{\mathbf{R}}$ 是处在位矢为 \mathbf{R} 位置上的核的相干散射长度, \mathbf{Q} 为散射矢量.

在凝聚态物质中, 这种散射中心的不连续排列, 可用一个小体积 d_{\min}^3 内的平均散射长度的连续分布来代替. 于是不连续位置的求和便可用积分表示. 这里的 d_{\min} 是仪器能够分辨的结构细节的最小线度.

下面我们用局部平均的散射长度密度 $\rho_b(\mathbf{r})$ 来取代 $b_{\mathbf{R}}$, 这里 \mathbf{r} 是连续可变的位矢, 可以将(7)式写成

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \rho_b(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \right|^2, \quad (8)$$

式中积分是对被中子束照射的样品体积 V 积分, 散射长度密度 $\rho_b(\mathbf{r})$ 可以在所有的 d_{\min} 大小的距离上变化. 有时为方便起见, 可将 $\rho_b(\mathbf{r})$ 写成下列形式:

$$\rho_b(\mathbf{r}) = \Delta\rho_b(\mathbf{r}) + \bar{\rho}_b. \quad (9)$$

式中 $\bar{\rho}_b$ 是在远远大于仪器分辨体积(为可观察到的最小 Q 值所确定)的整个体积上的散射长度密度的平均. $\Delta\rho_b(\mathbf{r})$ 是在位矢 \mathbf{r} 处相对于平均值 $\bar{\rho}_b$ 的涨落变化. 将(9)式代入(8)式, 因为 $\bar{\rho}_b$ 的傅里叶变换为 δ 函数, 故可以忽略. 由此得到

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \{ \rho_b(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_b \} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \right|^2. \quad (10)$$

对于一定的散射长度密度分布, 无论是从(8)或(10)式出发, 都可以用分析法或数值法将散射截面计算出来. 但反过来由测得的 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 值来计算 $\rho_b(\mathbf{r})$, 却是一件较困难的事, 因为它要

物理

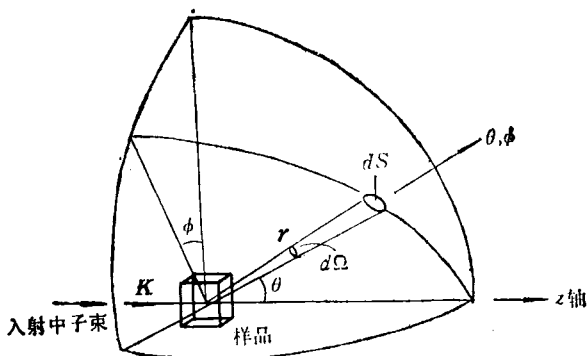


图2 散射实验几何

求知道在倒易空间里每一处的散射截面, 而这正是在实验中不可能做到的事.

为了将散射截面的讨论深入下去, 现举两相模型为例.

如果假设样品中含有 N_p 个粒子, 则具有均匀散射长度密度为 $\rho_{bp} = b_p/V_{\cdot p}$, 其中 b_p 是粒子体积内原子的平均散射长度, $V_{\cdot p}$ 是粒子中原子的体积. 这些粒子又都被嵌置在均匀散射长度密度为 $\rho_{bm} = \frac{b_m}{V_{\cdot m}}$ 的母体中, b_m 是母体中原子的平均散射长度, $V_{\cdot m}$ 是母体中原子的体积. 将 ρ_{bp} 和 ρ_{bm} 代入(8)式或(10)式中, 便得到

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} (\rho_{bp} - \rho_{bm})^2 \times \left| \int_{V_i} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \right|^2, \quad (11)$$

式中的积分是对所有粒子占据的体积 V_i 的积分. 一般情形下, 该积分是矢量积分, 包含着粒子间的空间和取向的关联以及粒子大小分布的影响. 这里, 我们定义单粒子形状因子为

$$F_p(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3r, \quad (12)$$

式中 V_p 是粒子的体积, 式中的积分是对粒子所占有的整个空间积分, 所以 $|F_p(0)|^2 = 1$.

对于 N_p 个相同粒子分布很稀疏的情形, 粒子间的相互影响可以忽略时, 则有

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{V_i^2 N_p}{N} (\rho_{bp} - \rho_{bm})^2 |F_p(\mathbf{Q})|^2. \quad (13)$$

在小角散射实验中,我们测得的是中子计数 Z ,即强度 $I(\mathbf{Q})$ 随散射矢量 \mathbf{Q} 的变化。由 $I(\mathbf{Q})$ 跟 \mathbf{Q} 的关系,即可通过数据处理求得 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q})$ (详见下一讲:中子小角散射装置及实验技术)。由于微分散射截面与散射函数 $S(\mathbf{Q})$ ((13)式中的 $|F_p(\mathbf{Q})|^2$) 有一定的关系,因此只需找出不同类型粒子的散射函数 $S(\mathbf{Q})$ 的表达式,即可求得我们所需要的材料的非均匀性的大小及形状等信息。

散射函数的一般性质如下:

(1) 将 Q 值外推到 $Q=0$ 时, $|F_p(0)|^2=1$,那么(13)式变为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) = \frac{V_p^2 N_p}{N} (\rho_{bp} - \rho_{bm})^2. \quad (14)$$

在特殊情况下, $N_p=1, \rho_{bp} = \frac{Nb}{V_p}, \rho_{bm}=0$, 这时上式可简化为 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) = Nb^2$, 这就是通常的衍射现象中的散射截面, N 是该粒子中原子的数目。

如果我们已知一散射系统的 $(\rho_{bp} - \rho_{bm})$ (即散射系统的对比度)、粒子大小 V_p 及散射截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q \rightarrow 0)$, 我们便可以求得散射体中粒子的数目 N_p 。但在一般情况下,不知道 V_p, N_p 及 $(\rho_{bp} - \rho_{bm})$, 因此在 $Q=0$ 处得到的结果必须与散射曲线的其它部分得到的信息结合起来,求得所需要的量。

(2) 可采用纪尼埃 (Guinier) 近似: 当 $QR_G < 1$ 时 (R_G 是粒子的线性尺寸,称为回旋半径), 散射函数可以近似地只与一简单的几何参数有关。对于随机取向的粒子系统,则有

$$\overline{S(Q)} = \exp(-Q^2 R_G^2/3), \quad (15)$$

$$R_G^2 = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} r^2 d^3r. \quad (16)$$

如果粒子是半径为 R_s 的一些球体,则 $R_G = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} R_s$ 。纪尼埃近似的适用条件很广,只需满足 $QR_G \lesssim 1$ 即可。回旋半径适用于任意形状的颗粒,但 Q 值范围可随粒子的形状而变动。在

实际的测量计算中,经常用到纪尼埃近似。

(3) 可采用 Porod 近似: Porod 指出,具有线条分明的边界和表面积为 A_p 的均匀粒子,它们的散射函数为

$$\overline{S(Q)} \simeq 2\pi A_p / V_p^2 Q^4. \quad (17)$$

可以使用该近似的条件是: $|Q|$ 必须大于粒子的最短线度的倒数值。换句话说,该近似适用于散射曲线中的大 Q 值部分。

(4) 积分强度: Porod 指出,将(10)式给出的 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q})$ 对所有的 \mathbf{Q} 值积分,得到的便是积分强度,用符号 $\tilde{Q}(0)$ 表示:

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(0) &= \frac{N}{V} \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) d^3Q \\ &= (2\pi)^3 \overline{\{\rho_b(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_b\}^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

在两相模式中,

$$\tilde{Q}(0) = (2\pi)^3 (\rho_{bp} - \bar{\rho}_b)(\bar{\rho}_b - \rho_{bm}), \quad (19)$$

或者

$$\tilde{Q}(0) = (2\pi)^3 C_p (1 - C_p) (\rho_{bp} - \rho_{bm})^2. \quad (20)$$

式中 $C_p = N_p V_p / V$ 是粒子所占的体积分。

(5) 特征长度 L_p : 在两相模式中,通过粒子中各个方向上的每一点,最后终止在表面或界面上的所有线度的平均值,称为特征长度,

$$L_p = \frac{V_p}{2\pi} \int_0^\infty Q \overline{S(Q)} dQ. \quad (21)$$

当我们进行实验测量时,应尽量在足够宽的范围(指 Q 值范围)进行准确的测量。在实际计算中,采用散射函数一般特性的某些表达式,即可求得均匀粒子的形状、大小、数目以及组成等。

以上仅对两相模型的散射理论作了初步介绍,有兴趣的读者可参阅文献[1]。至于复杂的、特殊情形的散射理论,将分别在本讲座第三讲和第四讲介绍。

二、中子小角散射技术的应用

中子小角散射技术不仅可以作为 X 射线小角散射的补充,而且由于中子特殊的性质,使得中子小角散射技术在冶金学、生物物理、聚合物

科学以及物理化学等领域日益成为独特的、不可缺少的实验技术。

X射线与样品中的电子相互作用时,其灵敏度与原子序数 Z 成正比,因而对 Z 值小的氢就很不敏感,对 Z 值相近的元素(如Fe, Co, Ni)则失去分辨能力,对 Z 值大的重元素,则因相互作用太强,影响X射线穿透样品的能力。而中子散射过程则是在中子与样品中的原子核相互作用时,其散射截面随 Z 的变化是无规则的,如图3所示。因此中子可以弥补X射线的某些不足。

元素	原子序数	$f_x/100$	b_{coh}^2	b_{inc}^2
H	1	•	●	○
D	1	•	○	○
C	6	○	○	•
N	7	○	○	○
O	8	○	○	•
Na	11	○	○	○
Si	14	○	○	•
Cl	17	○	○	○
Ti	22	○	●	○
V	23	○	•	○

图3 某些元素和同位素的中子相干及非相干散射有效截面与X射线的相干散射有效截面的比较(阴影球表示该元素的散射长度 b 为负值)

中子具有磁矩,因而可以与磁性物质相互作用,形成X射线缺少的、中子独有的磁散射。

中子具有较强的穿透能力,因而可以在样品台上及其周围放置高温炉体、液氮杜瓦瓶及磁场装置等,进行许多特殊条件下的实验。

冷中子与物质相互作用弱,有机物样品不会受到辐照损伤,这一点在生物分子研究中尤为重要。

氢和氘(D)的中子相干散射长度差异较大($b_H = -0.3740 \times 10^{-12}$ cm, $b_D = 0.6674 \times 10^{-12}$ cm),同位素的替换,可以使“对比度”发生变化。这就使中子小角散射技术能更好地应用于聚合物和生命科学的研究工作中。

目前,美国、英国、联邦德国和意大利等国都有中子小角散射谱仪,其中最大的和最完备的一台是法国格勒诺布尔的劳厄-朗之万研究所的 D_{11} 谱仪,该谱仪散射角介于 5×10^{-4} — 0.5 rad,可用波长范围为 0.2 — 2 nm,该研究所的另一台谱仪 D_D 具有小巧、多功能等优点。中国科学院物理研究所和原子能科学研究院合作,在我国第一座重水型反应堆实验大厅内正在安装一台中子小角散射设备。我们相信,我国冶金工业方面的科技人员,化学、生物化学、生物物理以及物理学方面的科技人员,将充分利用这一先进设备,进行材料科学、化学聚合物以及生物大分子等领域的研究工作,并且一定会取得新的进展。

中国科学院物理研究所中子组和原子能科学研究院中子衍射室的同志,曾给予作者不少帮助,在此谨向他们表示深切的谢意。

- [1] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, (1955), 1—24.
- [2] J. Beille et al., *J. Phys. F.*, 11(1981), 2153.
- [3] G. Kostorz and S. W. Lovcesy, *Treatise Mater. Sci. Technol.*, 15(1979), 21.
- [4] K. Ibel, *J. Appl. Cryst.*, 9(1976), 296.