

ISTRAŽIVANJE STATIČKIH I DINAMIČKIH SVOJSTAVA MATERIJE PRIMENOM NEUTRONSKOG RASEJANJA

Milorad Davidović, *Institut za nuklearne nauke "Vinča", Elektrotehnički fakultet, Beograd*

Sadržaj - *Analizirane su mogućnosti istraživanja mikroskopskih svojstava materijala pomoću neutronskog rasejanja. Prikazane su osnove teorije neutronskog rasejanja u cilju određivanja parametara mikroskopskih mehanizama u kondenzovanim sistemima.*

1. UVOD

U proteklih pedeset godina neutronska istraživanja, su postala nezamenjiv metod u proučavanja svih agregatnih stanja materije. Ova istraživanja su, po svojoj prirodi, nedestruktivnog karaktera i kao takva omogućavaju izučavanje različitih vidova materije bez promene svojstva sistema. Prvi eksperimenti bili su posvećeni izučavanju nuklearne i magnetne strukture [1]. I danas se veliki broj neutronskih eksperimenata odnosi na ispitivanje strukture različitih materijala. Pri tome su neutroni nezamenjiv alat u izučavanju magnetnih struktura i moćan metod u istraživanju kristalnih svojstava sa vodonikom.

Razvoj reaktorskih sistema kako za istraživačke namene tako i energetska postrojenja, ukazali su na dodatne motive difrakcionih eksperimenata. Tokom pedesetih i šezdesetih godina najveći deo difrakcionih eksperimenata se odnosio na uran, njegove okside, legure, radijaciona oštećenja, strukturne defekte u materijalima pogodnim za moderatore u reaktorima, itd. Za konstruktivne potrebe reaktora detalji ponašanja reaktorskih moderatora pri visokim temperaturama i velikim pritisccima iziskivali su proučavanje izmene energije neutrona u procesu rasejanja. Neophodno je istaći da su nuklearne, strukturne i dinamičke osobine lake i teške vode predstavljale, a i danas predstavljaju, važan deo ovih istraživanja.

Izuzetan doprinos eksperimentalnih fizičara u istraživanju pojedinih svojstava materijala jeste osvajanje tehnika dvoosnog i troosnog neutronskog spektrometra i tehnike merenja vremena preleta neutrona (tzv. time of flight method) koje su razvijene prvenstveno zahvaljujući izgradnji moćnih istraživačkih reaktora u SAD, Kanadi, Francuskoj, Engleskoj kao i u našoj zemlji tokom šezdesetih godina [2]. Od sredine sedamdesetih godina zapažen doprinos u tom smislu imao je reaktor "RA" u Vinči. Pored značajnih naučnih rezultata u osvajanju tehnologije proizvodnje radioaktivnih nukleida i detekcionih sistema za nuklearna zračenja, zapažen uspeh je postignut takođe u razvoju nuklearne i gama spektroskopije. Ovaj trend trajao je sve do početka devedesetih godina kada reaktor "RA" prestaje sa radom [3].

2. NEUTRONSKI SNOPOVI

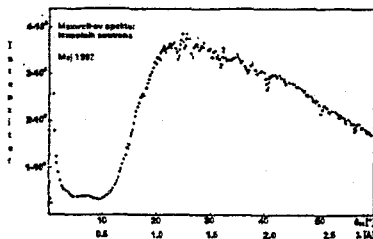
Kao neutralna čestica neutron lako prodire kroz većinu materijala tako da u interakciji sa atomima u sistemu nosi informaciju o strukturi i dinamici u celokupnoj zapremini sistema. Neutron kao konstituent nukleusa ima prednost u

odnosu na x-zrake i elektrone pošto interaguje sa poljem nuklearnih sila atomskih jezgara, a preko svog magnetnog momenta i sa magnetnim momentima atoma.

Za uspešno korišćenje neutronske spektrometrije u izučavanju strukturalnih i dinamičkih osobina uređenih (kristalnih) i neuređenih sistema (amorfnih, polimernih, tehničkih metala, ...) neophodno je poznavanje teorije koja opisuje statička i dinamička svojstva materijala.

Savremena eksperimentalna tehnika koja se koristi za merenje energije izmene u procesu rasejanja neutrona postoji danas u velikim istraživačkim centrima kao što su nuklearne istraživačke laboratorije u Grenoblu (ILL Grenoble), Sakleu (Saclay) u Parizu, RAL u Engleskoj, itd.

Termalni neutroni energije 10 - 100 meV, koji se uglavnom koriste za istraživanja strukture i dinamike kondenzovanih sistema, dobivaju se u fisionim reaktorima ili termalizacijom neutrona na impulsnim izvorima neutrona. Oblik Maksvelovog (Maxwell) spektra termalnih neutrona snimljen na teškovođnom reaktoru "RA" u Vinči maja 1982. godine prikazan je na Sl.1. U to vreme reaktor "RA" je radio

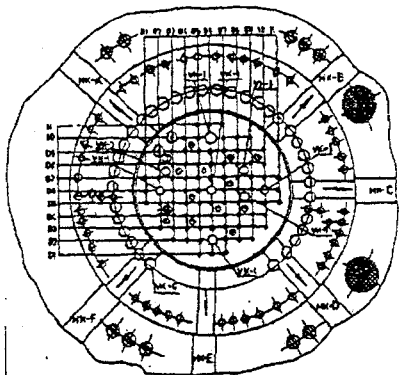


Sl.1 Maksvelov spektar termalnih neutrona

na snazi od 2 MW [3]. Na ordinati je prikazan mereni intenzitet rasejanih neutrona sa (111) ravni monokristala olova, a na apscisi ugao rasejanja θ .

Ono što se očekuje ponovim puštanjem reaktora "RA" u rad na snazi od 4,6 MW sa 80 % obogaćenim gorivom jeste fluks termalnih neutrona reda $5,0 \cdot 10^{13}$ n/cm²·s u centru reaktorskog jezgra [3]. Intenzitet Maksvelovog spektra dakle treba da bude veći od intenziteta spektra prikazanog na Sl.1. S druge strane, intenzitet snopa na izlazu horizontalnog kanala, prikazan na Sl.2, reaktora "RA" zavisi od geometrije tj. rasporeda gorivnih elemenata oko datog kanala u blizini ivice reaktorskog svoda [4].

Na izlazu svakod od šest horizontalnih kanala nalazi se odgovarajući spektrometar za neutronsku i gama spektrometriju.

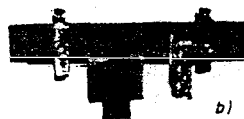
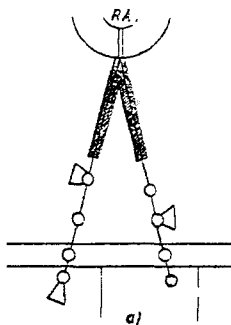


Sl. 2 Horizontalni presek reaktora RA

Sa postojećim spektrometrima raspoređenim na horizontalnim kanalima A-F oko reaktora "RA" mogu se istraživati različita svojstva materijala koja imaju fundamentalan i aplikativni značaj. Spektrometar na kanalu F je neutronski difraktometar i služi za istraživanje strukture kristala, amorfni materijala [5], tečnih metala [6] i za ispitivanje magnetnih struktura [7]. Hibridni spektrometar za merenje vremena preleta neutrona nalazi se na kanalu A i služi za istraživanje dinamike magnetnih materijala i magnetnih faznih prelaza [8]. Na kanalu B nalazi se dvoosni/troosni neutronski spektrometar Instituta za nuklearna istraživanja iz Krakova. Ovaj izuzetno adaptibilan instrument služi za struktura i dinamička istraživanja magnetnih materijala u prisustvu spojašnjeg magnetnog polja [9]. Na kanalu E se nalazi spektrometar za gama spektrometriju. Na kanalu C gde se nalazi takođe spektrometar za merenje vremena preleta neutrona sa Be-filtrom [10], planirano je da se zameni sa neutronovodima za hladne i termalne neutrone [11]. Izgled planiranog neutronovoda prikazan je na Sl.3.

Poznato je da neutronške spektrometre prati glomazna biološka zaštita koja štiti osoblje u hali reaktora od dejstva brzih neutrona i gama zraka. Da bi se dobili "čisti" neutronski snopovi (bez prisustva brzih neutrona i gama zraka) grade se neutronovodi za termalne i hladne neutrone.

Hladni neutroni se dobivaju pomoću hladnog izvora (cold neutron source) koji hladi termalne neutrone do temperature hladioaca [12]. Ovakva modifikacija termalnog neutronskog snopa bila bi višestruko opravdana u našim uslovima. Osim povećanja intenziteta dugotrajnih neutrona koji omogućavaju istraživanje neuređenih sistema i makromolekula, ugradnja hladnog izvora u kanal reaktora posle višegodišnjeg zastoja u radu je veoma povoljna, jer je intenzitet kratkoživućih nuklida znatno opao. Osnovna uloga neutronovoda jeste odvodjenje neutrona, Sl.3.a), nekoliko desetina metara od zida reaktora što se postiže totalnom refleksijom neutrona sa zidova neutronskih ogledala od kojih su načinjeni (napravljeni) unutrašnji zidovi neutronovoda. Neutronska ogledala su (čine) ravne ploče stakla dopiranog borom na koje je naparen prirodni Ni ili izotop ⁶²Ni [13], Sl.3.b). Spektrometri postavljeni na kraju neutronovoda ili na samom neutronovodu



Sl.3. Termalni i hladni neutronovod

zahtevaju malu zaštitu oko monohromatora analizatora tako da je podešavanje spektrometra efikasnije. Dobiveni neutronski snopovi na termalnom ili hladnom neutronovodu mogu se koristiti u istraživanju kondenzovanog stanja materije [14].

3. NEUTRONSKO RASEJANJE

Pri izučavanju uzajamnog dejstva neutrona i atoma ispitivanog materijala neophodno je definisati mikroskopski presek rasejanja neutrona σ_{sc} koji se može opisati kao površina nukleusa koga "vidi" neutron dane energije. Ovaj presek rasejanja može se podeliti na koherentni $\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2$ i nekoherentni deo $\sigma_{inc} = 4\pi [\langle b \rangle^2 - \langle b^2 \rangle]$. Parametar b je karakteristična konstanta odgovarajućeg nukleusa [14], koji ne zavisi od θ . Totalni presek rasejanja neutrona σ_T , na uzorku po jedinici zapremine, jednak je zbiru preseka za rasejanje σ_{sc} i preseka za apsorpciju σ_{abs} . Presek rasejanja za apsorpciju neutrona σ_{abs} na nukleusu obrnuto je proporcionalan brzini neutrona [1]. Radi jasnoće neophodno je naglasiti da se ovaj(ovi) parametar(i), meri(e) na reaktorima [15] (transmisionom metod) ili računaju iz Šredingerove (Schrödinger) jednačine, numeričkim postupkom (metod parcijalnih diferencijalnih jednačina [16]).

Diferencijalni presek rasejanja $d\sigma/d\Omega$, dominantna veličina kod difrakcionih merenja neutronima ili x-zracima [17], definiše se kao odnos broja rasejanih i upadnih neutrona, tj. fluks neutrona koji prolazi kroz sferu odgovarajućeg radijusa podeljenog upadnim fluksom, u jedinici vremena i jedinici prostornog ugla $d\Omega = 2\pi \sin^2\theta d\theta$. Dimenzija $d\Omega$ (steradian) ukazuje na uglovnu zavisnost preseka rasejanja tako da se presek rasejanja $d\sigma/d\Omega$ može definisati kao kvadrat modula amplitude rasejanja,

$$d\sigma/d\Omega = |k_0/k_i| f(\theta)|^2. \quad (1)$$

Funkcija $f(\theta)$ je osnovna karakteristika rasejivača koja zavisi od ugla rasejanja i naziva se amplituda rasejanja, koja ima dimenzije dužine kao i parametar b . U slučaju elastičnog

koherentnog rasejanja neutrona energije upadnog E_0 i rasejanog neutronske snage E su jednake, kao i njihovi talasni vektori $k = k_0$ pa $da/d\Omega$, jed. 1, zavisi samo od kvadrata modula amplitude rasejanja $f(\theta)$. Elastično koherentno rasejanje neutrona služi za strukturalna istraživanja materijala korišćenjem poznate Bragove (Bragg) jednačine ($\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$), gde d_{hkl} označava međuravansko rastojanje a θ_B - Bragov ugao rasejanja ($2\theta_B = \theta$), λ -talasna dužina neutrona koja pada na ispitivani materijal.

Kod istraživanja strukture neuređenih sistema, kao što su amorfni materijali, tečni metali, ... $da/d\Omega$ je proporcionalan strukturnom faktoru $S(Q)$, gde je Q talasni vektor rasejanja, odnosno $|Q| = |k_0 - k|$. Primenom Fourierove (Fourier) transformacije na $S(Q)$ dobiva se statička korelaciona funkcija $g(r)$ koja opisuje verovatnoću nalazanja atoma neuređenog sistema zavisno od rastojanja od referentnog atoma (može biti atom u koordinatnom početku). Za materijale koji su koherentni rasejivači sa κ -istorodnih atoma po kristalu $da/d\Omega_{coh}$ odnosno za materijale koji su nekoherentni rasejivači $da/d\Omega_{inc}$ može se definisati [17] na sledeći način:

$$\frac{da}{d\Omega_{coh}} = |\langle b_i \rangle|^2 \sum_N e^{iQ \cdot r_N} \quad (2)$$

$$\frac{da}{d\Omega_{inc}} = N \{ \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \}.$$

gde N označava broj atoma u kristalu. U slučaju difrakcionih merenja na magnetnim materijalima pored nuklearnog postoji i doprinos i od elektromagnetnog uzajamnog dejstva neutrona sa nesparenim elektronima atoma magnetnog materijala. Ovaj deo preseka rasejanja opisuje magnetnu strukturu $da/d\Omega_{mag}$ [14], tj. interakciju magnetno aktivnih elektrona i spina neutrona. Amplituda rasejanja za 3d elemente, sadrži nuklearni spin I i spina neutrona i zavisi od vrednosti dužine rasejanja p kod istih. Veličina p je složenija funkcija nego što je b kod nemagnetnih materijala. Dakle, totalna dužina rasejanja neutrona (b_T) jednaka je zbiru ili razlici amplitude rasejanja neutrona sa nukleusom (b) i magnetne amplitude rasejanja p kao posledice dipolne interakcije neutrona [17] sa magnetno aktivnim elektronima 3d, 4f u elektronskom omotaču atoma $b_T = b \pm p$. Znak \pm znači da amplituda rasejanja menja znak pri preorijentaciji spina neutrona. Magnetna dužina rasejanja neutrona p može se definisati kao [14],

$$p = (\gamma e^2/m_e c^2) g^2/4 - S(f(Q)), \quad (3)$$

gde je m_e masa elektrona, c - brzina svetlosti a γ -fizički odnos neutrona ($\gamma = -1.91$) tako da je faktor $(\gamma e^2/m_e c^2)^2 = 0.29 \cdot 10^{-28}$ m². Za spin elektrona faktor spektroskopskog cepanja g približno je jednako 2, drugim rečima faktor $g^2/4 = 1$. U gornjem izrazu S označava magnetni spin atoma, a $f(Q)$ magnetni form-faktor, gde je $|Q| = 2k_0 \sin\theta$. Magnetni form-faktor opisuje uglovnu zavisnost amplitude magnetnog rasejanja.

Dinamika kondenzovanog stanja materije istražuje se kako teorijskim metodama tako i eksperimentalnim tehnikama gde se umesto diferencijalnog preseka rasejanja ($da/d\Omega$) polazi od tzv. dvostrukog diferencijalnog preseka rasejanja neutrona ($d^2\sigma/d\Omega dE$), koji je proporcionalan intenzitetu neelastično rasejanih neutrona $I(Q, \omega)$ [18]. Ova veličina zavisi od upadnog fluksa neutrona na uzorak I_0 , efikasnosti brojačkog

sistema $\epsilon(\theta)$ (koja zavisi od energije rasejanih neutrona), prostornog ugla $d\Omega$ kao i od broja atoma N ,

$$I(Q, \omega) = I_0 \epsilon(\theta) \cdot N \cdot d^2\sigma/d\Omega dE. \quad (4)$$

S druge strane, integraljenjem po svim energetskim stanjima rasejivača dobiva se diferencijalni presek rasejanja $da/d\Omega$ [18], što omogućava vezu izmedju strukturnih i dinamičkih istraživanja u kondenzovanim sistemima,

$$da/d\Omega = \int \{ d^2\sigma/d\Omega dE \} dE \quad (5)$$

Dvostruki diferencijalni presek za rasejanje $d^2\sigma/d\Omega dE$ [18,19] je složena funkcija koja zavisi od energije izmene neutrona dE u procesu rasejanja i od talasnog vektora rasejanja neutrona Q . Složena funkcija $S(Q, \omega)$ koja opisuje ponašanje rasejivača u procesu neelastičnog rasejanja neutrona naziva se najčešće zakon rasejanja. Varijable u zakonu rasejanja $S(Q, \omega)$, opisuju strukturne i dinamičke osobine rasejivača. Poznatim metodama neutronske spektroskopije ova funkcija snima se [18,20] za odabrane vrednosti talasnog vektora Q u širokom opsegu energije izmene. Uzimajući u obzir koherentnu i nekoherentnu prirodu rasejivača, dvostruki diferencijalni presek rasejanja neutrona $d^2\sigma/d\Omega dE$ može se podeliti na koherentni i nekoherentni deo zakona rasejanja [18],

$$d^2\sigma/d\Omega dE = k/k_0 [b_{coh}^2 S_{coh}(Q, \omega) + b_{inc}^2 S_{inc}(Q, \omega)]. \quad (6)$$

$S_{coh}(Q, \omega)$ označava dinamički strukturni faktor za koherentni rasejivač. Koherentna priroda efekata rasejanja manifestuje se kroz interferencione efekte (naglašeni pikovi u Q, ω ravni) za uzorke koji su koherentni rasejivači, za razliku od $S_{inc}(Q, \omega)$ gde se takvi efekti ne manifestuju, npr. u slučaju snimanja spektra vode, vanadijuma, itd. Primenom dvostruke Fourierove transformacije na dinamički strukturni faktor $S(Q, \omega)$ može se definisati izračunati dinamička korelaciona funkcija $G(r, t)$ na sledeći način [19],

$$G(r, t) = 1/(2\pi)^3 N \int dQ e^{-iQ \cdot r} \sum_j \langle e^{-iQ \cdot R_j(t)} e^{iQ \cdot R_j(0)} \rangle_T. \quad (7)$$

Znak za usrednjenje po $T > \dots > T$ označava kvantno-mehaničko i statističko usrednjenje, za ansamblu atoma koji se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži na temperaturi T , odnosno termičko usrednjenje za očekivane vrednosti operatora. Podintegralni izraz u gornjoj jednačini $\langle e^{-iQ \cdot R_j(t)} e^{iQ \cdot R_j(0)} \rangle_T$ predstavlja tzv. korelator uzajamnog dejstva neutrona i atoma rasejivača i jedna je od najvažnijih veličina u teoriji neutronske rasejanja [18].

Dinamička korelaciona funkcija $G(r, t)$ dobro poznata u neravnotežnoj statističkoj fizici [19] opisuje verovatnoću da se jedna čestica nalazi u referentnom položaju (može biti atom u koordinatnom početku) u vremenu $t=0$, a bilo koja druga čestica (uključujući i referentnu česticu) u položaju r u vremenu t . Kao što smo istakli funkcija $S(Q, \omega)$, izraz (6), obuhvata nekoherentni i koherentan deo, što implicitno ukazuje da se $G(r, t)$ sastoji od dve korelacione funkcije, $G_c(r, t)$ i $G_d(r, t)$, gde je $G_d(r, t)$ predstavlja tzv. sopstvenu ("self-part") korelacionu funkciju a $G_c(r, t)$ parnu dinamičku korelacionu funkciju, ("distinct part"). Funkcija $G_d(r, t)$

opisuje korelaciju izmedju atoma u položaju r i vremenu t , dok se drugi atom nalazi u koordinatnom početku u vremenu t . Nasuprot tome, funkcija $G_s(r,t)$ opisuje korelaciju izmedju položaja jedne te iste čestice u različitim vremenima. Drugim rečima, $G_s(r,t)$ opisuje verovatnoću nalaženja atoma u položaju r i vremenu t , ako je isti atom bio u koordinatnom početku $r=0$ u vremenu $t=0$. Neophodno je naglasiti da pri malim vremenima $t \leq 10^{-14}$ s korelaciona funkcija $G(r,t)$ opisuje kvantnomehantičko ponašanje sistema, a pri $t \geq 10^{-14}$ s opisuje npr. parne korelacije u tečnim metalima ili drugim neuređenim sistemima [18].

Napred smo istakli da statička korelaciona funkcija $g(r)$ opisuje verovatnoću nalaženja atoma u zavisnosti od referentnog atoma (može biti atom u koordinatnom početku). S druge strane dinamička korelaciona funkcija $G(r,t)$ definiše verovatnoću nalaženja atoma u položaju r dok se drugi atom nalazi u referentnom položaju. Određivanje ovih dveju veličina suštinski je zahtev fizike kao nauke.

Zahvalnost

Iskrenu zahvalnost dugujem kolegici Branki Babić Stojić koja je predložila više sugestija prilikom konačnog oblikovanja ovog rada.

LITERATURA

- [1] C.G.Windsor, M.T.Hutchings and P.Schofield, *Physica* 137B (1986) 204 (i literatura citirana u ovom radu).
- [2] R.M.Moon, *Neutron Scattering in the "NINETTES"*, (IAEA-CN-46/28, Vienna, (1985).
- [3] O.Šotić et al. *Nuclear Reactor Safety Report*, Vinča, 1986.
- [4] M.Pešić, M.Davidović, S.Cupać and S.Milovanović, *Upgrading the neutron/gamma ratio at the Horizontal Channels of the "RA" Reactor*, Acta Physica Hungarica 75(1-4), pp. 335-340(1994).
- [5] S.Steeb and P.Lamparter, *Recent Structural Results with Amorphous Alloys using Neutron*, Colloque C8, Supp. 12, Tome 46 (1985) 247.
- [6] M.Davidović, M.Stojić and Dj.Jović J, *The study of liquid germanium structure*, J.Phys.C 16(1983) 2053.
- [7] J.Konstantinović, D.Popov, N.B.Nešković and M.Popovici, *Solid State Commun.* 25,(1978)
- [8] J.Konstantinović and B.Babić Stojić, *Solid State Commun.* 18(1976)701
- [9] Ž.Dimitrijević, S.Krasnicki, J.Todorović and A.Wanic, *Physica*, 43(1969)481.
- [10] V.Brajević, Dj.Jović, J.Konstantinović and M.Živanović, IAEA-124(1970)185.
- [11] L.Rosta, *Neutron scattering facilities at the modernized reactor at Budapest*, Physica B, 174 (1991) 566; J.Konstantinović, Interna publikacija.
- [12] F.J.Samuel, *Construction of Neutron Guide Tubes*, SPIE Vol. 983, Thin-Film Neutron Optical Devices (1988) 59.
- [13] M.Davidović, *VIZA neutron guides*, Neutron news, Vol. 1, No.4 (1990) 29 and Vol.2, No.4 (1991) 30,
- [14] M.Davidović, *Izučavanje strukture, dinamike i magnetnih svojstava kondenzovane materije pomoću neutronskog rasejanja*, NOVI MATERIJALI 6, TEHNIKA, 1-2(1997) (i literatura citirana u ovom radu).
- [15] C.G.Shull and E.O.Wollan, *Phys. Rev.* 81 (1951) 527.
- [16] A.Zečević, M.Davidović and M.Milić, *Z.Phys.B-Condensed Matter* 70 (1988) 449.
- [17] V.F.Sears, *Neutron optics*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [18] J.R.D. Copley and S.W.Lovesey, *Rep.Prog.Phys.* 38 (1975) 461.
- [19] L.van Hove, *Phys.Rev.* 95 (1954) 249.
- [20] M.Davidović, *Istraživanje statičkih i dinamičkih osobina tečnog olova pomoću rasejanja termalnih neutrona*, Doktorska disertacija, Beograd, PMF, 1978.

Abstract - Possibilities of using neutron scattering for investigating microscopic properties of materials are analyzed. Basic neutron scattering theory is presented and its use in structure and dynamics analyses of condense systems is shown.

INVESTIGATION OF STATIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF CONDENSED MATTER BY USING NEUTRON SCATTERING

Milorad Davidović