

中子小角散射实验及原始数据的处理

魏国海¹ 刘祥锋² 李天富¹ 张莉¹ 王雨¹ 王洪立¹

1 (中国原子能科学研究院中子散射研究室 北京 102413)

2 (中国国际工程咨询公司 北京 100048)

摘要 中子小角散射技术是研究纳米尺度范围材料结构的有力工具。中子小角散射实验测量和原始数据的处理方法相对较复杂。为了获得样品的绝对中子小角散射强度数据,通常需要进行入射中子束强度、散射强度、样品的透射率、实验本底以及空样品盒的散射强度和透射率等多项实验测量。若要获取较宽散射矢量范围的实验数据,还要改变实验仪器设置,对同一样品进行几次测量。而对所测数据也需要进行多项处理,才可获得便于分析的小角散射强度曲线。本文简单介绍实验原理和测量方法,重点讨论原始数据的处理方法,其中详细讨论了各向同性散射数据的平均以及合并方法。

关键词 中子小角散射,实验测量,原始数据处理

中图分类号 O552.5

中子小角散射(Small-Angle Neutron Scattering, SANS)是二十世纪70年代冷源和中子导管普及以后逐渐发展起来的一种中子散射实验方法,可在纳米到微米尺度范围^[1]内分析样品的微观结构形貌,广泛应用于聚合物^[2]、生物学^[3]以及材料科学^[4]等领域。随着位置灵敏探测器等技术和实验技术的逐渐成熟,其应用也愈加广泛^[5]。我国在此领域工作较少^[6,7],这主要是缺少可利用的SANS谱仪。中国科学院化学所与中国原子能科学研究院合作,在后者的中国先进研究堆(China Advanced Research Reactor, CARR)导管大厅建造一台SANS谱仪。该堆计划于2009年临界,该谱仪也即将投入使用。另外,中国散裂中子源项目也计划建设一台SANS谱仪^[8]。这些谱仪的建成运行将促进该领域相关科研工作的开展。

SANS实验需多步实验测量^[9,10],实验数据处理较复杂。国外各大SANS中心发展了专门的数据处理软件^[11,12],然而详细论述原始数据处理方法的文献还未见到。本文简单介绍SANS的原理和实验测量,重点讨论原始数据的处理方法。

1 SANS实验原理简介

SANS测量分析样品在低散射矢量范围(10^{-3} nm^{-1} 到 1 nm^{-1})内对冷中子的弹性散射来获得样品纳米到微米尺度范围的结构信息^[1]。

散射矢量 $\vec{Q}$ 为散射中子波矢量 $\vec{k}$ 与入射中子波

矢量 $\vec{k}_i$ 的差别。对于弹性散射, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, 其中 λ 为中子的波长。散射角为 θ 时,散射矢量 $\vec{Q}$ 的大小可表示为:

$$Q = [4\pi \sin(\theta/2)]/\lambda \quad (1)$$

强度为 I_0 的一束冷中子入射到厚度为 d 的样品上,则在散射矢量为 $\vec{Q}$ 的方向在立体角 $\Delta\Omega$ 内的散射中子强度 $I_s(Q)$ 为^[13]:

$$I_s(Q) = I_0 T d \frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2)$$

其中, T 为样品透射率, $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 为单位体积样品的微分散射截面,也被称为绝对散射强度,它仅取决于材料的结构成分信息。由式(2)可得

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = \frac{I_s(Q)}{I_0 \Delta\Omega T d} \quad (3)$$

因此,SANS实验测量透射率、入射强度、散射强度等多个参量,并对原始数据进行必要处理,以获得绝对散射强度随散射矢量的变化,进一步分析获知样品的结构信息。

2 SANS实验测量

典型的SANS实验设备布置如图1所示。主要部件包括:速度选择器、由源光阑和样品光阑构成的中子束准直系统、监视器、样品台、中子二维位置灵敏探测器及探测器真空腔。为测得小 $\vec{Q}$ 的散射,

第一作者:魏国海,男,1983年出生,2009年于中国原子能科学研究院获硕士学位,现为中国原子能科学研究院博士研究生,凝聚态物理专业,中子散射方向

收稿日期:2009-11-20,修回日期:2010-01-11

通常选用波长较长的冷中子($0.4\text{--}2\text{ nm}^{[10]}$), 并将探测器置于距离样品较远处(L 可高达 20 m)。设备通常安装在冷源导管出口, 利用速度选择器将由导管引出的白光中子束单色化, 单色中子束经准直后入射到样品上发生散射, 由探测器记录散射中子强度。为降低空气散射对测量的影响, 二维位置灵敏探测器置于真空腔中, 探测器可在真空腔中移动以改变探测器-样品距离, 从而改变测量的角度范围, 即改变测量的 $\bar{Q}$ 区间。

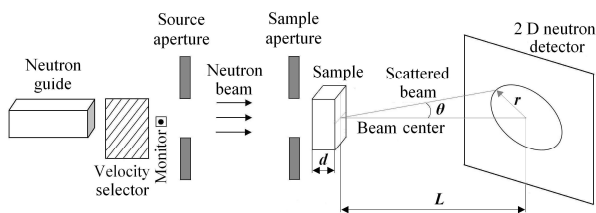


图 1 典型 SANS 实验设备布置图^[9]

Fig.1 Layout of a typical SANS instrument^[9].

如前所述, 为获得 $d\Sigma(Q)/d\Omega$, SANS 实验需测量入射中子强度、样品散射强度、样品厚度及透射率。其中, 样品厚度一般容易测量(若样品为溶液, 则厚度取决于样品盒)。开始各项测量前, 须校正位置灵敏探测器各单元的探测效率。可利用树脂玻璃或水^[10]等各向同性非相干散射样品进行 SANS 实验, 将探测器各单元计数归一化。另外, SANS 实验还应扣除本底计数, 测量本底的方法是利用中子强吸收材料将中子束吸收, 记录探测器计数强度。

2.1 入射中子强度测量

将衰减系数已知中子衰减片移入中子束流, 移开束流阻挡器(在散射实验时, 置于探测器前入射中子束流中心位置, 用来保护探测器), 用探测器测量入射中子强度 I_0 。

2.2 样品透射率测量

样品透射率为 $T=I/I_0$, 其中 I 和 I_0 分别为透射和入射中子强度。SANS 样品(如液体样品)常置于样品盒中, 测量样品透射率时需要修正样品盒透射率, 分别测量样品与样品盒透射中子强度 I_{s+c} 和空样品盒透射中子强度 I_c , 数据处理时通过计算得到样品透射率。

2.3 样品散射强度测量

SANS 实验时, 因为样品置于样品盒中, 探测器记录的数据通常称为样品与样品盒散射强度 $I_{s+c}(Q)$, 它包括: 样品散射强度 $I_s(Q)$ 、空样品盒散

射强度 $I_c(Q)$ 和本底计数 $I_b(Q)$ 。要得到样品散射强度, 数据处理时得修正本底和样品盒散射的影响, 故须另行测量空样品盒散射强度。

2.4 同一样品多套实验数据的获得

SANS 一般要求实验数据包含宽的 Q 范围, 由于探测器尺寸限制, 单次实验能探测的 Q 范围有限。图 1 中, 样品与探测器距离为 L , 探测器平面上某个探测位置与束流中心距离为 r , 此位置对应的散射角 $\theta = \arctg(r/L)$ 。改变 L 可以调节散射角 θ 的测量范围, 从而改变 Q 范围。合并不同 Q 范围的散射强度数据可得到具有宽 Q 范围的数据, 以满足实验要求。

3 SANS 原始数据的处理

SANS 原始数据的处理是通过对测量数据进行多项处理得到样品绝对散射强度, 对各向同性散射数据还需要通过数据平均获得一维 $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 数据, 最后将不同 Q 范围的数据合并。各向同性散射原始数据处理过程如图 2 所示。

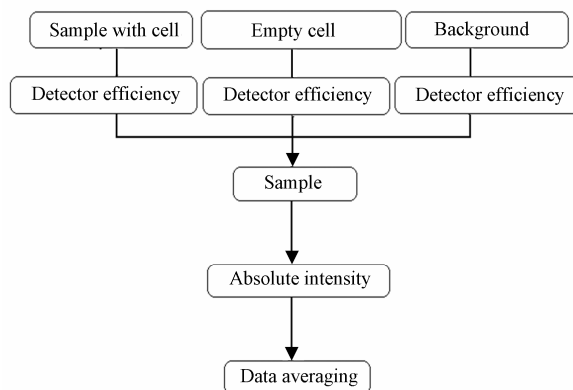


图 2 各向同性中子小角散射原始数据处理过程示意图

Fig.2 Schematic overview of raw data reduction process of isotropic SANS data.

3.1 绝对散射强度的获得

进行数据处理时, 先要对样品与样品盒散射强度、空样品盒散射强度和本底计数分别进行探测器单元效率修正。入射中子强度和样品厚度可直接测量得到。样品透射率和散射强度则需要考虑样品盒以及实验本底影响。

若标记样品透射率为 T 、样品及样品盒透射率为 T_{s+c} 、空样品盒透射率为 T_c , 则 $T=T_{s+c}/T_c$ 。若实验测得入射中子强度为 I_0 、样品与样品盒透射中子强度为 I_{s+c} 、空样品盒透射中子强度 I_c , 则可计算得到透射率 $T_{s+c}=I_{s+c}/I_0$, $T_c=I_c/I_0$ 。

若样品散射强度 $I_s(Q)$, 样品与样品盒散射强度 $I_{s+c}(Q)$, 空样品盒散射强度 $I_c(Q)$, 本底强度 $I_b(Q)$, 则有式(4)^[9,10]:

$$I_s(Q) = \frac{(I_{s+c}(Q) - I_b)}{T_{s+c}} - \frac{(I_c(Q) - I_b)}{T_c} \quad (4)$$

3.2 数据平均

SANS 实验通常采用二维位置灵敏探测器, 记录散射中子强度的二维分布。经过上述处理获得的绝对散射强度仍是二维分布, 可表示为 $d\Sigma(x,y)/d\Omega$ 。各向异性散射样品通常仅对绝对散射强度二维数据进行定性分析^[9], 各向同性散射样品还要求对绝对散射强度二维数据进行平均, 获得绝对散射强度与散射矢量的一维分布 $d\Sigma(Q)/d\Omega$, 以获得样品的结构信息^[13]。

图3所示为典型的各向同性 SANS 实验数据图像^[10], 图中不同颜色(灰度)代表不同的计数强度, 可见探测器上与束流中心距离同为 r 的圆环上的所有探测单元(具有相同的散射角 θ)记录相同散射强度, 即具有相同散射角的数据点记录相同的样品信息。由式(1), 散射角 θ 对应散射矢量 $\bar{Q}$, 将此圆环上所有探测单元计数赋予 Q , 记为 $d\Sigma(Q)/d\Omega$, 则圆环上多个数据点平均为一个数据点。依此方法连续改变 r 值, 可以将 $d\Sigma(x,y)/d\Omega$ 转化为 $d\Sigma(Q)/d\Omega$, 此种数据平均方法称为圆环型数据平均。

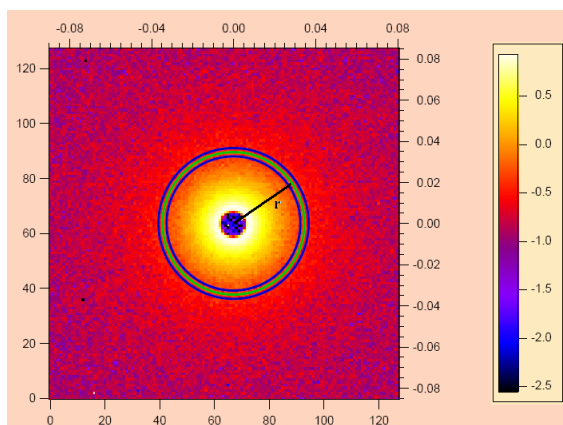


图3 典型的各向同性 SANS 实验数据图像^[10]

Fig.3 Typical isotropic SANS data image^[10].

圆环型数据平均方法示意如图4。正方形单元代表探测器单元, 圆心为入射中子束流中心, 半径 r 表示探测位置到束流中心距离。探测器通常由多个正方形探测单元(边长为 Δr_x)组成, 它具有一定尺寸, 认为探测单元的计数位置为它的中心坐标, 则半径为 r 的圆环对应的散射矢量大小为:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left[\frac{1}{2} \arctg\left(\frac{r - 0.5\Delta r_x}{L}\right)\right] \quad (5)$$

束流阻挡器具有一定尺寸 $r_{\min}$, 被它阻挡的探测单元计数具有很大误差, 在数据平均之前应扣除。 r 值变化的步距为 Δr_x , 当 $r > r_{\min}$ 时, 判断每个探测单元中心坐标与不同 r 值的圆周的距离, 将计数赋予距离最短的圆周对应的 Q 。如图4中圆周 r_1 对应 Q_1 , 它经过的所有探测单元的中心坐标与 r_1 的圆周距离最短, 将这些探测单元计数加和记为 $d\Sigma(Q_1)/d\Omega$ 。

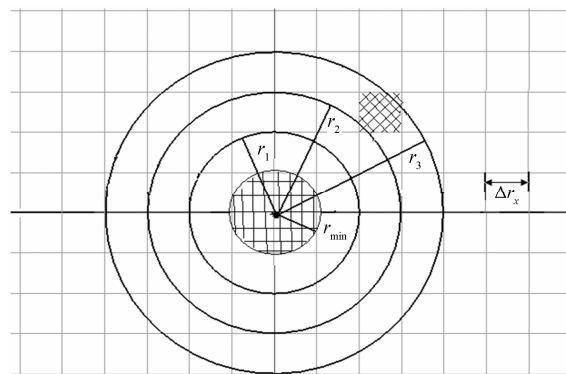


图4 圆环型数据平均方法示意图

Fig.4 Schematic layout of data averaging with circular method.

较特殊的情况如图4中圆周 r_2, r_3 (分别对应 Q_2, Q_3) 同时经过标记为阴影的探测单元, 它的中心坐标虽距离圆周 r_3 较近, 但与它到圆周 r_2 的距离相差较小。为了改善由于探测单元尺寸引起的分辨误差, 考虑 r_2, r_3 的权重, 对计数进行更合理的分配。圆周 r_2, r_3 将此探测单元分为3份, 分配计数时将计数均分为3份, 因为中心坐标更接近圆周 r_3 , 将计数的2/3赋予 Q_3 , 与 r_3 经过的其它探测单元计数加和记为 $d\Sigma(Q_3)/d\Omega$; 余下计数的1/3赋予 Q_2 , 与 r_2 经过的其它探测单元计数加和记为 $d\Sigma(Q_2)/d\Omega$ 。

按上述方法将每个探测单元计数赋予相应的 Q 值, 将绝对散射强度二维数据转化为一维 $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 数据。

3.3 多套实验数据的合并

通过§2.4 测量得到同一样品的多套实验数据, 分别进行处理得到对应的 $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 数据。它们具有不同 Q 范围, 相邻两套数据具有重合的 Q 范围, 在此范围内两套数据相同 Q 值对应的数据点具有不同的绝对散射强度。计算此范围内数据点绝对散射强度的比例系数, 以它为系数修正一套数据中所有数据点的绝对散射强度, 则两套数据合并为具有较宽 Q 范围的数据。用此法可合并多套实验数据。

文献[12]提供了典型的改变样品到探测器距离 L 获得的两套实验数据。设备设置为 $L_1=6\text{ m}$ 时获得的实验数据命名为低 Q 数据, 设置为 $L_2=1.6\text{ m}$ 时命名为高 Q 数据。对每一套数据分别进行处理, 获得相应的 $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 数据。通常每套 $d\Sigma(Q)/d\Omega$ 数据的起始和末尾数据点明显偏离曲线趋势, 它们分别对应束流阻挡器之后和探测器边缘位置的探测单元计数, 具有很大误差, 在合并数据之前要把它们分别扣除。

数据合并要求确定两套数据在重合 Q 范围的比例系数。每一套数据均为样品绝对散射强度, 它仅与样品本身性质有关, 理想情况下两套数据的比例系数为 1, 由于实验存在误差, 会出现较小偏移, 低 Q 数据具有较好的分辨率^[10], 合并时通常以它为基准获得比例系数, 方法如下:

在重合的 Q 范围内, 高 Q 数据点个数为 N , 以此范围内低 Q 数据点的绝对散射强度计数为基准, 分别计算高 Q 数据中这 N 个数据点计数的比例系数。对所有比例系数求平均, 得到平均比例系数, 对所有高 Q 数据点的计数乘以平均比例系数, 则低 Q 和高 Q 的两套数据合并为一套数据(图 5)。

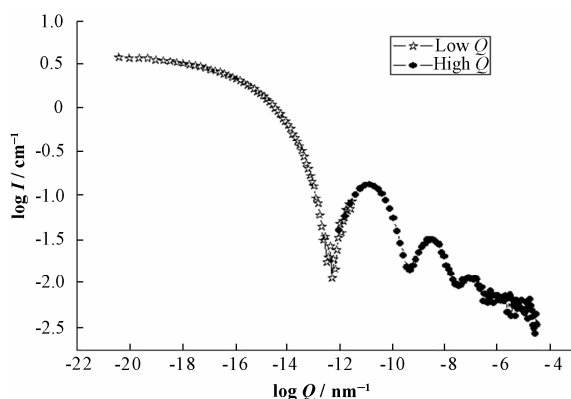


图 5 低 Q 和高 Q 数据合并^[12]
Fig.5 Combination of the low Q and high Q sets of data^[12].

4 总结

SANS 实验通常需要测量样品的绝对散射强度以便进一步分析获知样品的结构信息。为了得到样品绝对散射强度, 必须准确测量入射中子强度、样品与样品盒的散射强度和透射强度、本底计数、空样品盒散射强度和透射强度等。为了测得较宽 Q 范围的实验数据, 以满足实验要求, 还要移动探测器改变实验设置对同一样品进行多次实验, 获得不同 Q 范围的多套实验数据。

SANS 原始数据处理包括对样品与样品盒散射

强度进行本底计数、空样品盒散射强度、探测单元效率等多项修正, 以获得纯样品的绝对散射强度。对于各向同性散射样品, 还要将绝对散射强度进行圆环型数据平均得到一维数据, 并且合并同一样品的多套数据以得到具有宽 Q 范围的散射数据。这些处理是进一步的数据分析从而获知样品结构信息的基础。

参考文献

- 1 Hammouda B, Krueger S, Glinka C J. Res Natl Inat Stand Technol, 1993, **98**: 31-46
- 2 Cooper S L, Miller J A. J Appl Cryst, 1988, **21**: 692-700
- 3 Masaaki Sugiyama, Kei Hamada, Koichi Kato. Nucl Instr Meth Phys Res A, 2009, **600**: 272-274
- 4 Gomes S R, Margaca F M A. Nucl Instr Meth Phys Res B, 2008, **266**: 5166-5170
- 5 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥, 等. 中子物理学. 北京: 原子能出版社, 2001. 784-791
DING Dazhao, YE Chuntang, ZHAO Zhixiang, *et al.* Neutron Physics. Beijing: Atomic Energy Press, 2001. 784-791
- 6 贺 健, 徐延平, 杨同华, 等. 原子能科学技术, 1997, **31**(2)s: 168-172
HE Jian, XU Yanping, YANG Tonghua, *et al.* At Energy Sci Technol, 1997, **31**(2)s: 168-172
- 7 魏志勇, 藏黎慧, 范 我, 等. 核技术, 2006, **29**(9): 713-718
WEI Zhiyong, ZANG Lihui, FAN Wo, *et al.* Nucl Tech, 2006, **29**(9): 713-718
- 8 王芳卫, 梁天骄, 殷 文, 等. 核技术, 2005, **28**(8): 593-597
WANG Fangwei, LIANG Tianjiao, YIN Wen, *et al.* Nucl Tech, 2005, **28**(8): 593-597
- 9 Lindner P, Zemb Tz. Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter. Elsevier Science B.V. 2002. 23-48
- 10 Hammouda B. Probing Nanoscale Structures—— The SANS Toolbox. [S.l.]. 2006. http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the_SANS_toolbox.pdf
- 11 Biemann P, Haese-Seiller M. Physica B, 2000, **276-278**: 156-157
- 12 Steven R K. J Appl Cryst, 2006, **39**(6): 895-900
- 13 Chen S H. Ann Rev Phys Chem, 1986, **37**: 351-399

Small angle neutron scattering experiment and raw data reduction

WEI Guohai¹ LIU Xiangfeng² LI Tianfu¹ ZHANG Li¹ WANG Yu¹ WANG Hongli¹

1 (Neutron Scattering Laboratory, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

2 (China International Engineering Consulting Corp., Beijing 100048, China)

Abstract Small angle neutron scattering (SANS) technique is a powerful tool for nanometer structural analysis of materials. The process of SANS measurement, and the raw data reduction, is relatively complicated. In order to obtain the absolute SANS intensity, one needs to measure intensities of the incident and scattered beams, the sample transmission, the background, the scattering and transmission of the empty cell etc. If a wide scattering vector range is needed, one has to measure the same sample under different instrument configurations. Also, a large number of data treatments are needed before one obtains the SANS data for further analysis. In this paper, after a short introduction to the SANS basic theory and the experimental system, we focus on the raw data reduction method, in which the averaging and the combination of the isotropically scattered data are discussed in detail.

Key words Small angle neutron scattering, Experiment measurement, Raw data reduction

CLC O552.5