

АТОМНАЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА:

ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

докт. физ.-мат. наук,
Заведующий лабораторией исследования материалов ПИЯФ,
Проф. СПбГУ
Курбанов Александр Иванович

Цели изучения дисциплины

Дифракция излучения (рентгеновского/синхротронного и/или нейтронного) на кристалле является наиболее развитым экспериментальным методом анализа атомной структуры. С ее помощью удается восстановить структуру с точностью, достаточной для локализации отдельных атомов, и изучить структурные перестройки под действием внешних условий. Общим назначением совокупности экспериментальных и математических приемов, позволяющих определить структуру вещества, а также способов представления полученной информации является "дифракционный структурный анализ".

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 2

В курсе лекций будут рассмотрены вопросы, необходимые для понимания современного состояния дифракционного структурного анализа с применением синхротронного излучения и тепловых нейтронов.

Данный курс читается после курсов «Симметрия, структура и свойства твердых тел – кристаллография и кристаллофизика» и «Теория взаимодействия синхротронного (рентгеновского) и нейтронного излучения с веществом» и является логическим продолжением уже прочитанных курсов.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 3

Отсюда, целью изучения дисциплины является получение углубленных знаний по применению дифракции тепловых нейтронов и синхротронного излучения для изучения атомной структуры вещества и ознакомление с возможностями применения дифракции неполяризованных нейтронов для анализа магнитной структуры.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 4

Курс лекций построен на основе опубликованных монографий, обзоров, учебных пособий, оригинальных статей и интернет-материалов, в том числе и работ автора курса.

Некоторые представленные в курсе лекций слайды (полностью или частично после моих авторских преобразований), можно найти в выставленном в Интернет курсе лекций:

1. ФНМ, ФизФак МГУ имени М.В. Ломоносова, МФТИ (лекции проф. Балатурова А.М. и др.)
2. Лекции из нескольких курсов, читаемых сотрудниками кафедры Неорганической химии ХимФак МГУ.
3. Лекции Prof. B. Pynn, Prof. Sh. Sinha, Prof. M. Whittinger и Prof. G. Roth.
4. Доклады на различных конференциях и школах (например, несколько докладов A.W. Nemat, доклад V.Yu. Pomjakushin и др.).

Несколько слайдов любезно представлены мне из лекций, прочитанных J. Rodriguez-Sanchez на HERCULES Schools: (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems).

Некоторые материалы можно найти на интернет-страницах крупнейших научных нейтронных и синхротронных центров мира и таких международных научных организаций, как International Union of Crystallography (IUCr), European Crystallographic Association (ECA), European Neutron Scattering Association (ENSA), Integrated Infrastructure Initiative for Neutron Scattering and Muon Spectroscopy (NMM3) и др.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 5

Содержание дисциплины

(16 лекций по 3 академ. часа)

Семинары (16 часов)

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 6

Лекция 1. Дифракция нейтронного и синхротронного излучения в фундаментальных и прикладных исследованиях в физике и химии конденсированных состояний и материаловедении

- 1.1. Рентгеновское излучение. Взаимодействие РИ с веществом. Нейтроны. Взаимодействие медленных нейтронов с веществом. Краткий обзор применения дифракции рентгеновского, синхротронного излучения и тепловых нейтронов для изучения структуры вещества.
- 1.2. Светосила и потоки нейтронного и рентгеновского излучений. Сравнение методов структурных исследований по масштабу объектов. Длины рассеяния и поглощения тепловых нейтронов и рентгеновских лучей.
- 1.3. Сравнение нейтронного и рентгеновского излучений в общем случае и с точки зрения дифракции. Преимущества и недостатки обоих методов. Важность и особенности комбинированного использования рентгеновского/синхротронного излучения и нейтронов. Области применения дифракции синхротронного и нейтронного излучений.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 7

Лекция 2. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов

- 2.1. Аппаратурное воплощение методик, использующих дифракцию синхротронного излучения и нейтронов.
- 2.2. Источники излучений.
- 2.3. Детекторы излучений.
- 2.4. Рентгеновская оптика.
- 2.5. Геометрия съемки.
- 2.6. Рентгеновские и синхротронные дифрактометры.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 8

Лекция 3. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов

- 3.1. Нейтронные дифрактометры. Дифрактометры с постоянной длиной волны. Времпоролетные нейтронные дифрактометры.
- 3.2. Основные параметры дифрактометров – светосила и разрешение.
- 3.3. Различные нейтронные порошковые и монокристалльные дифрактометры.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 9

Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракция излучения на периодических структурах

- 4.1. Общие условия возникновения дифракционной картины. Влияние когерентности процесса рассеяния и пространственной периодичности рассеивающих центров на дифракционный контраст.
- 4.2. Пространственная симметрия кристаллов в прямом и обратном пространстве.
- 4.3. Систематические погасания
- 4.4. Рассеяние излучения на совокупности рассеивающих центров.
- 4.5. Когерентная и некогерентная амплитуда рассеяния нейтронов.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 10

Лекция 5. Дифракция излучений на периодических структурах

- 5.1. Геометрия дифракционной картины. Векторный треугольник. Интерпретация дифракции на кристалле как отражения от кристаллографических плоскостей. Формула Вульфа-Брэгга. Интерференционная функция Лауэ.
- 5.2. Дифракция как фурье-преобразование.
- 5.3. Построение Эвальда.
- 5.4. Многомерная дифракция.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 11

Лекция 6. Формализм и некоторые уравнения дифракции

- 6.1. Угловое рассеяние. Кинематической теории (первое Борновское приближение). Формула Дебая. Амплитуда рассеяния конечного кристалла.
- 6.2. Интенсивность рассеяния конечного кристалла.
- 6.3. Интенсивность рассеяния реального кристалла.
- 6.4. Параметры атомного смещения.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 12

Лекция 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

- 7.1. Структурный фактор.
- 7.2. Порошковое усреднение.
- 7.3. Профиль порошковой дифрактограммы.
- 7.4. Функции формы пика порошковых дифрактограмм
- 7.5. Деформированные кристаллы. Эффекты размера зерна и напряжений в обратном пространстве.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 13

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

- 8.1. Анализ интенсивности дифрактограммы. Интенсивность дифракционного пика как свертка сечения рассеяния и функции разрешения. Интегральная интенсивность пика. Структурная информация, содержащаяся в интегральных интенсивностях.
- 8.2. Определение кристаллической структуры как процесс определения «фаз» структурных факторов. Решение фазовой проблемы.
- 8.3. Методы прямого пространства. Решение кристаллических структур методами порошковой дифракции в прямом пространстве.
- 8.4. Нейтронная порошковая дифракция с постоянной длиной волны. Времпоролетная порошковая нейтронная дифракция.
- 8.5. Ограничения порошковой дифракции.
- 8.6. Информация, содержащаяся в нейтрограмме.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 14

Лекция 9. Метод Ритвельда (I)

- 9.1. Структура поликристалла – параметрическая задача.
- 9.2. Что такое Ритвельдовская обработка?
- 9.3. Расчетный профиль порошковых дифрактограмм.
- 9.4. Структурные и профильные параметры.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 15

Лекция 10. Метод Ритвельда (II)

- 10.1. Профильные R-факторы, используемые в Ритвельдовском анализе.
- 10.2. Кристаллографические R-факторы, используемые в Ритвельдовском анализе.
- 10.3. Математические основы метода Ритвельда (Приложение 1).
- 10.4. Практические советы по методу Ритвельда (Приложение 2).

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Введение в курс лекций 16

Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

- 11.1. Структура директории FullProf Suite.
- 11.2. WinPLOTR: программа обращения к FullProf Suite.
- 11.3. Программа для анализа дифрактограмм: FullProf.
- 11.4. Как использовать FullProf Suite.
- 11.5. Несколько последних особенностей FullProf.
- 11.6. Обработка монокристаллических данных с FullProf.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I)

- 12.1. Магнитное рассеяние нейтронов. Магнитное брэгговское рассеяние неполяризованных нейтронов.
- 12.2. Магнитный структурный фактор.
- 12.3. Типы магнитных структур.
- 12.4. Природа магнитного упорядочения.
- 12.5. "Магнитные" взаимодействия.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I)

Лекция 13. Нейтронография магнетиков (II)

- 13.1. Магнитная нейтронография.
- 13.2. Магнитный вклад в дифракционные пики.
- 13.3. Вектор распространения.
- 13.4. Классификация магнитных структур.
- 13.5. Симметричный анализ магнитных структур.
- 13.6. Представительский анализ магнитных структур.
- 13.7. Уточнение магнитной структуры методом Ритвелда. Различные способы обработки магнитных структур в FullProf.
- 13.8. Примеры.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 13. Нейтронография магнетиков (II)

Лекция 14. Нейтронография магнетиков (III)

- 14.1. Формализм для описания магнитных структур. Использование FullProf Studio.
- 14.2. Стадии определения магнитной структуры по данным порошковой дифракции.
- 14.3. Нейтронограмма несоизмеримых магнитных структур.
- 14.4. Решение магнитных структур, где возможно не может быть единственного решения. Использование FullProf. Симметричный анализ и Simulated annealing.
- 14.5. Дополнительные к нейтронографии экспериментальные методы.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 14. Нейтронография магнетиков (III)

Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

- 15.1. Идентификация фазового состава (минералогия).
- 15.2. Количественный анализ (химический и фазовый анализ).

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Лекция 16. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (II)

- 16.1. Применение дифракционных методов для анализа остаточных напряжений. Измерение остаточных напряжений в условиях высокого давления.
- 16.2. Микроструктура и дефекты. Методы расчета параметров микроструктуры
- 16.3. Процедура работы с микроструктурными эффектами в FullProf (с.см.16б)

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 16. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (II)

Дифракция нейтроного и синхротронного излучения в фундаментальных и прикладных исследованиях в физике и химии конденсированных состояний и материаловедении

1. Рентгеновое излучение. Взаимодействие РИ с веществом. Нейтроны. Взаимодействие медленных нейтронов с веществом. Краткий обзор применения дифракции рентгенового, синхротронного излучения и тепловых нейтронов для изучения структуры веществ.
2. Светосила и потоки нейтроного и рентгенового излучений. Сравнение методов структурных исследований по масштабу объектов. Длины рассеяния и положения тепловых нейтронов и рентгеновских лучей.
3. Сравнение нейтроного и рентгенового излучений в общем случае и с точки зрения дифракции. Преимущества и недостатки обоих методов. Важность и особенности комплементарного использования рентгеновского/синхротронного излучения и нейтронов. Области применения дифракции синхротронного и нейтроного излучений.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 17. Дифракция нейтроного и синхротронного излучения в фундаментальных и прикладных исследованиях в физике и химии конденсированных состояний и материаловедении

Излучения, применяемые для структурного анализа кристаллов

$$f = F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{h}) \quad F = \sum_j \exp(i2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-W_j)$$

- I. Рентгеновские лучи (синхротронное излучение).**
 $b_j = b_j(\mathbf{k})$ – распределение атомных электрона
- II. Электронные**
 $b_j = b_j(\mathbf{k})$ – распределение электростатического потенциала
- III. Нейтроны**
 $b_j = b_j(\mathbf{k})$ – ядерные когерентные длины рассеяния
 $b_j = b_j(\mathbf{k})$ – распределение магнитного момента атома

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 18. Излучения, применяемые для структурного анализа кристаллов

Сравнение излучений

Три основных излучения, используемых для исследования структуры материалов: фотоны, электроны, нейтроны. Сравнение.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 19. Сравнение излучений

Открытие рентгеновского излучения

1895: Открытие рентгеновских лучей

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 20. Открытие рентгеновского излучения

Важнейшие работы, основанные на использовании рентгеновского излучения

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 21. Важнейшие работы, основанные на использовании рентгеновского излучения

Рентгеновое излучение

РИ (X-Rays, Röntgenstrahlung) – электромагнитное излучение с $\lambda = 5 \cdot 10^{-10} \div 10^2 \text{ \AA}$ ($E = 250 \text{ кВэ} - 100 \text{ эВ}$)

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 22. Рентгеновое излучение

Рентгеновое излучение

Как и всекое ЭМ излучение, РИ характеризуется:

1. Волновым вектором \mathbf{k}
 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = \pi/c$
2. Амплитудой A
 (в теории дифракции E и H)
3. Поляризацей

В комплексном виде:
 $\vec{A}(\mathbf{r}, t) = A \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$

Это все для когерентного монохроматического излучения!

1. Когерентные источники РИ (рентгеновский лазер)
2. Обычно РИ имеет протяженный спектр, некогерентно.
3. Длина когерентности РИ – 1 нм.

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 23. Рентгеновое излучение

Характеристическое рентгеновское излучение

Энергия связи электрона на нижней (K) оболочке атома:
 $E_K \approx 13.6 \text{ эВ} \cdot Z^2 \Rightarrow E_K \approx 115.6 \text{ эВ} \Rightarrow E_{Cu} \approx 8982 \text{ эВ} \Rightarrow E_{Pb} \approx 121.768 \text{ кэВ}$

Характеристическое РИ: Например, для Cu и Cr:

$\lambda_{Cu, K\alpha}$	$\lambda_{Cr, K\alpha}$
$\lambda_{Cu, K\beta}$	$\lambda_{Cr, K\beta}$
$\lambda_{Cu, L\alpha}$	$\lambda_{Cr, L\alpha}$
$\lambda_{Cu, L\beta}$	$\lambda_{Cr, L\beta}$

Кстати, рентгеновые спектры – удобный материал для анализа химического состава!

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 24. Характеристическое рентгеновское излучение

Взаимодействие РИ с веществом

Взаимодействие РИ с веществом

Упругое рассеяние
 $\lambda_p = \lambda_0$

Неупругое рассеяние
 $\lambda_p > \lambda_0$

Упругое неэластичное рассеяние
 $\lambda_p = \lambda_0$

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 25. Взаимодействие РИ с веществом

Взаимодействие РИ с веществом

Упругое рассеяние

Комптон-эффект

Фотоэффект

Аннотация структуры вычислений: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Лекция 26. Взаимодействие РИ с веществом

Источники РИ. Спектральный состав РИ

Обозначения линий характеристического РИ

Линия	Элемент	λ, Å
K _α	Fe	1.9360
K _β	Fe	1.7590
L _α	Fe	1.5418
L _β	Fe	1.5406
K _α	Co	1.7800
K _β	Co	1.6401
L _α	Co	1.4214
L _β	Co	1.3824
K _α	Ni	1.6607
K _β	Ni	1.5085
L _α	Ni	1.2205
L _β	Ni	1.1719
K _α	Cu	1.5475
K _β	Cu	1.3708
L _α	Cu	1.0250
L _β	Cu	0.9750
K _α	Zn	1.4714
K _β	Zn	1.3090
L _α	Zn	0.9813
L _β	Zn	0.9313
K _α	Ag	0.5974
K _β	Ag	0.5051
L _α	Ag	0.2481
L _β	Ag	0.2160
K _α	Mo	0.7093
K _β	Mo	0.6322
L _α	Mo	0.4871
L _β	Mo	0.4481
K _α	W	0.2134
K _β	W	0.1970
L _α	W	0.1471
L _β	W	0.1406

Интенсивности линий внутри каждой серии связаны между собой определенным образом.

Например, для **Си К-серии**: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Си К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Ag К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Mo К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Fe К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Co К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Ni К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Cu К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Zn К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Ag К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Mo К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Fe К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Co К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Ni К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Cu К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$

Zn К-серия: $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta} = 10 : 5 : 2$



Источники РИ. Синхротрон

Синхротронные источники:

- Синхротронное излучение – излучение релятивистских электронов, движущихся с ускорением.
- Интенсивность – в $10^7 - 10^{10}$ раз выше, чем у рентгеновской трубки.
- Продолженный гладкий спектр.
- Поларизованное излучение.

Изотопные источники:

- Распад К – захватом:
- $^{57}\text{Fe} \rightarrow \text{e}^- + \text{Mn} + \nu_e$ ($T_{1/2} = 2.6$ года)
- Практически чистая К – серия (без тормозного излучения).
- Таких изотопов сравнительно немного, например ^{241}Am (Mg K), ^{243}Am (Ca K) и т.д.

Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – когерентное упругое рассеяние рентгеновского излучения с интерференцией вторичных волн

При упругом рассеянии от точечного объекта – дифракционная волна

В результате когерентного рассеяния от множества объектов – интерференция сферических волн, и в результате, появление в пространстве распределения интенсивности (высоты) **максимумов и минимумов**

Эксперимент по упругому рассеянию нейтронов, рентгеновских лучей, гамма-лучей, электронов и т.п.

«плоская волна»

«плоская волна»

$Q = k' - k$

$k, k', \text{ and } Q \text{ are in } A^3$

Падение: волновой вектор k Дифракция: волновой вектор k' Образец: вектор рассеяния Q

$Q = k' - k \Rightarrow Q^2 = |k'|^2 + |k|^2 - 2kk' \cos 2\theta \Rightarrow Q^2 = 4k^2 \sin^2 \theta$

Отметим: hQ представляет передачу импульса при рассеянии

Дж Бройль: Импульс частицы, соответствующей волне с волновым вектором k дается как $\hbar k$

Геометрия процесса рассеяния РИ

Геометрия рассеяния

Падющая радиация:

- k – вектор: $\frac{2\pi}{\lambda}$
- Энергия: E_i
- Поларизация: \vec{D}_i

Рассеянная радиация:

- k' – вектор: $\frac{2\pi}{\lambda'}$
- Энергия: E_f
- Поларизация: \vec{D}_f

Передача волнового вектора: $\vec{Q} = k - k'$

Передача энергии: $\Delta E = E_i - E_f$

Поларизация: $\vec{D} = \vec{D}_i - \vec{D}_f$

Для X-лучей: $\Delta E \ll E_i, E_f$

$\Rightarrow \vec{Q} \approx 2k \sin(2\theta/2)$

Упругое рассеяние РИ на кристалле

Закон Брэгга (Bragg's Law)

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

Структурный фактор элементарной ячейки $F_{crystal}(\vec{q})$

Рассеянная сумма $F_{cell}(\vec{q})$

Три типа сечений рассеяния

... также для неупругого рассеяния

Так определяется так называемое **Дифференциальное сечение рассеяния**:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_0 S(\vec{q})$$

Внутреннее сечение рассеяния **Связь Пучок ↔ Образец**

Свойства образца **без пучка**

Геометрия, используемая для определения сечения рассеяния σ^i частиц, рассеянных за секунду в телесном угле $d\Omega$, видимых детектором под углом рассеяния 2θ и в энергетическом интервале между E' и $E'+dE'$

Упругое рассеяние РИ на кристалле

Дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_0 S(\vec{q})$$

Внутреннее сечение рассеяния **Связь Пучок ↔ Образец**

Свойства образца **без пучка**

$$S(\vec{q}) = |F_{crystal}(\vec{q})|^2$$

Упругое рассеяние РИ на кристалле

Структурный фактор элементарной ячейки $F_{crystal}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$

Рассеянная сумма $F_{cell}(\vec{q}) = \sum_{hkl} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{hkl}}$

Обратная решетка:

- $\vec{R}_{hkl} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
- $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ $i, j = 1, 2, 3$
- $\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$
- $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_{hkl} = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3)$

Условие Лауэ $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$

Геометрия дифракции: Обратная решетка

Напоминание: Кристаллическая решетка («прямая решетка») состоит из набора векторов решетки, порожденных линейной комбинацией базисных векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ с коэффициентами u, v и w (положительные или отрицательные целые числа, вкл. 0).

$$\vec{a} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$$

Фурье-преобразование, которое совершается в ходе дифракционного эксперимента, превращает эту прямую бесконечную решетку в так называемую «обратную решетку», с базисными векторами $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ и целыми индексами Миллера h, k, l как коэффициентами

Дифракционная интенсивность $I(\vec{hkl})$ наблюдается только в углах этой обратной решетки определенной векторами:

$$\vec{t} = h\vec{t}_1 + k\vec{t}_2 + l\vec{t}_3$$


Заключение о рентгеновском излучении

- Рентгеновское излучение (РИ) – коротковолновое (0.05 – 100 Å) ЭМ излучение.
- РИ возникает при переходе во внутренних оболочках атома («характеристическое РИ»)
- Источники РИ: рентгеновская трубка, синхротрон, изотопы...
- Взаимодействие с веществом РИ комплексное: упругое и неупругое рассеяние, фотоэффект...
- При упругом рассеянии вторичные волны могут интерферировать – явление дифракции РИ.
- Амплитуда дифрагировавшего РИ пропорциональна Фурье-компоненте электронной плотности

Открытие нейтрона

В 2012 г. исполнилось 80 лет со времени открытия нейтрона.

В 1932 году, 17 февраля Джеймс Чадвик направил в печать свою статью «Возможное существование нейтрона», Chadwick, J. Nature, 1932, v.129, p.312. Уже через два года он был удостоен Нобелевской премии ...

Нейтрон был открыт Джеймсом Чедвиком (J. Chadwick) в 1932 г.

Чедвик наблюдал, что излучение из бериллий-полониевого источника легко проходит свинец и усиливается после рассеяния на парафине.

Открытие нейтрона

Из речи председателя Нобелевского комитета по физике на церемонии вручения Нобелевской премии в 1935 г. проф. Х.Плайджела (H.Pleijel):

"...за открытие нового фундаментального кирпичика мироздания, из которых построены атомы и молекулы, а именно, за открытие так называемого нейтрона. Интуиция, мысль и логика вместе с искусством эксперимента позволили профессору Чадвику доказать существование нейтрона и установить его свойства..."

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Наиболее важные события

- 1932 – открытие нейтрона (Чедвик)
- 1935 – Нобелевская премия
- 1938 – деление ядер нейтронами (Ган и Штрассман, Мейтнер и Фриш)
- 1942 – первый ядерный реактор (Ферми, США)
- 1945 – первый ядерный взрыв (США) (СССР – 1949)
- 1952 – первый термоядерный взрыв (США) (СССР – 1953)
- 1954 – первая атомная электростанция (Курчатов, СССР)
- 1959 – первый атомный ледокол (А.П.Александров)
- 1959 – 29 декабря пуск исследовательского реактора ВВР-М в Гатчине (первоначальный проект ВВР-С на 2 Мвт). В процессе строительства проведена модернизация до 10, а затем до 18 Мвт.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Наиболее важные события

2012 – Открытие кафедры Нейтронной и синхротронной физики СПбГУ

2012–2013 – сдача экзамена по курсу «Теория взаимодействия нейтронного излучения с веществом»

2013 – начало чтения лекций по курсу «Атомная структура вещества: дифракция нейтронного и синхротронного излучения»

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нейтрон обладает свойствами как частицы, так и волны

Масса $m_n = 1.674927 \times 10^{-27}$ кг или $1.00866491588(49)$ а.е.м.
Спин $\frac{1}{2}$ (фермион)
Время жизни в свободном состоянии $885.7(8) \pm 0.4$ сев., $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$
Мгновенный заряд, $q_n = -1.602176634(48) \times 10^{-19}$ Кл
Длина волны (в Брэгге), $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m\lambda f} = \frac{h}{m\lambda \nu}$
Продольная скорость $v = \frac{h\nu}{m\lambda} = \frac{h\nu}{h/\lambda} = \lambda\nu$
Температура $E = kT = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\lambda^2\nu^2$
Время пролета расстояния l
 $t = \frac{l}{v} = \frac{l}{\lambda\nu}$
Пре $T = 293$ К
 $E = 0.025$ эВ, $\lambda = 1.79$ А
Термоядерные нейтроны $E = 0.025$ эВ, $T = 0.025$ К, $\lambda = 0.18$ нм, $\lambda = 0.18$ А
Холодные нейтроны $E = 0.005$ эВ, $T = 0.005$ К, $\lambda = 0.18$ нм, $\lambda = 0.18$ А
Тепловые нейтроны $E = 0.025$ эВ, $T = 293$ К, $\lambda = 0.18$ нм, $\lambda = 0.18$ А
Легочные нейтроны $E = 1$ эВ, $T = 10000$ К, $\lambda = 0.039$ нм, $\lambda = 0.039$ А
 $E = m_0c^2 + kT = \frac{1}{2}mv^2 + kT$
 λ (нм) = $395.6 / \sqrt{E}$ (эВ)
 E (эВ) = $0.20272 / \lambda^2$ (нм)
v-скорость, E-кинетическая энергия, k-волновой вектор, λ -длина волны, T-температура

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Механизмы взаимодействия

- Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов через очень короткодействующие силы ($\sim 10^{-10}$ м).
- Нейтроны также взаимодействуют с несвязанными электронами через магнитное дипольное взаимодействие.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Тепловые нейтроны, 8 keV рентгеновские лучи и электроны низких энергий: - Поглощение в веществе.

Отметим для нейтронов:

- различие N/D
- Cd, Si, Sm
- нестоматическая A-зависимость

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Длины рассеяния тепловых нейтронов и рентгеновских лучей

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Сечения рассеяния и поглощения нейтронов

Нуклид	σ_{sc}	σ_{ab}	σ_{tot}	Нуклид	σ_{sc}	σ_{ab}	σ_{tot}
H	1.8	80.3	0.33	V	0.02	5.1	5.1
He	5.6	2.1	0.0	Fe	11.2	0.4	2.6
C	5.6	0.0	0.0	Co	0.8	4.8	37.2
O	4.2	0.0	0.0	Cu	7.5	0.6	3.8
Al	1.5	0.0	0.23	⁵⁹ Co	77.9	0.0	5.2
Sm	0.4	39	5922	Gd	29.3	151	49700
¹⁵² Sm	3.1	0.0	206	¹⁴⁹ Gd	10.5	0.0	0.77
¹⁵⁷ Sm	11.2	0.0	8.4	Nd	7.4	9.2	50.5

- Различие N и D широко используется в экспериментах (холодный контраст)
- Al используется для окшек в оборудовании ула образца
- V используется как контейнер образца и для калибровки энергетического разрешения
- Fe и Si имеют верные сечения очень близкие к их магнитным сечениям
- Pt3O очень различаются по возможности проведения нейтронных экспериментов

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов. Нулевое рассеяние

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов. Нулевое рассеяние

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов. Вариация контраста

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов. Вариация контраста

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Различия в сечении рассеяния для изотопов. Вариация контраста

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нобелевская премия по физике 1994 г. Shull & Brockhouse

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нобелевская премия по физике 1994 г. Shull & Brockhouse

Вклад в развитие физики нейтронов и рассеяния
К.Т. Шулл
(Ильинский институт, Сосновка, 19 января 1994 г.)

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Что мы хотим знать о кристалле?

Мы хотим знать где атомы (молекулы) находятся и как они взаимодействуют!

Упругое рассеяние (дифракция)
Позиция атомов (молекулы)
Структура (форма, конфигурация)

Неупругое рассеяние нейтронов
Атомная (молекулярная) динамика
Взаимодействия атомов (молекулы)

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Сравнение возможностей рентгеновского и нейтронного методов исследований сложных молекул

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Различия между сечениями рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Различия между сечениями когерентного и некогерентного рассеяния для изотопов

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Магнитное сечение рассеяния

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Взаимодействие медленных нейтронов с веществом

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Использование нейтронов

- Порошковая и монокристаллическая дифракция
- Рассеяние на малые углы
- Неупругое когерентное и некогерентное рассеяние
- Рефлектометрия
- Использование поляризованных нейтронов

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Упругое рассеяние нейтронов на спектрометрах ILL (2004)

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Пространственные и временные диапазоны использования нейтронов

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Упругое и неупругое рассеяние нейтронов

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Светосила и потоки нейтронного и рентгеновского излучений

Излучение	Светосила (s ⁻¹ m ² Stg ⁻¹)	ΔE/E (%)	Расходимость (град)	Поток (s ⁻¹ m ⁻²)
Нейтроны	10 ¹⁵	2	10 10	10 ¹¹
Вращающийся аннод	10 ¹⁶	3	0.5 10	5 10 ¹⁶
Изогнутый магнит	10 ²⁴	0.01	0.1 5	5 10 ¹⁷
Виглер	10 ²⁵	0.01	0.1 1	10 ¹⁹
Андутор	10 ²³	0.01	0.01 0.1	10 ²⁴

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Что нейтроны могут

Нейтронная дифракция - мощный метод для исследования атомной структуры.

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Что нейтроны могут

Измерение коллективного движения атомов. Нейтроны взаимодействуют с атомами, теряя или приобретая энергию, давая информацию о динамических свойствах вещества.

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Что нейтроны могут

Нейтроны чувствительны к магнитным свойствам атомов. Эта чувствительность обусловлена спином, что используется для изучения магнитных свойств вещества.

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Нейтрон как инструмент для исследования материи (1)

Нейтроны представляют собой идеальный инструмент для исследования различных веществ, высокая эффективность которого обусловлена их уникальными свойствами.

Нейтроны электрически нейтральны, поэтому их проникающая способность значительно превышает проникающую способность электронов и даже рентгеновских лучей. Это позволяет проводить неразрушающий контроль деталей и материалов, находящихся в экстремальных условиях, например, внутри ячеи сверхвысокого давления, в высокотемпературной печи или при низкой температуре внутри криостата.

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Сравнение возможностей различных видов излучений

Атомная структура молекулы: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальных и прикладных исследованиях в области и в смежных конденсированных состояний и материаловедении

Нейтрон как инструмент для исследования материи (2)

Рентгеновое излучение рассеивается электронной оболочкой атомов, в то время как **нейтроны взаимодействуют с ядрами**, размер которых намного меньше размера оболочки. Следовательно, нейтроны позволяют с большей точностью определять положение атомов.

Взаимодействие с атомными ядрами также обуславливает большую "контрастность" (чувствительность) нейтронов в различении атомов близко расположенных в таблице Менделеева элементов. Особенно это относится к легким элементам (водород, кислород и др.), идентификация которых в телах, содержащих тяжелые элементы, почти невозможна рентгеновскими методами.

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нейтрон как инструмент для исследования материи (3)

Нейтроны обладают магнитным моментом, и это свойство делает их практически единственным инструментом для "прямого" исследования магнитной структуры вещества.

Энергия тепловых нейтронов близка к энергии коллективных возбуждений в кристаллах, например, колебаний атомов и их магнитных моментов (фононов и магнонов), поэтому нейтроны являются уникальным инструментом для изучения межатомных взаимодействий и динамики атомов внутри вещества.

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нейтрон как инструмент для исследования материи (4)

Понижение энергии нейтронов приводит к тому, что их дебройлевская длина волны начинает значительно превышать размеры атомов и становится сравнимой с размерами гигантских молекулярных образований и наноструктур. Таким образом, холодные нейтроны позволяют проводить структурные исследования сложных образований, начиная от биологических соединений до наночастиц.

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

Преимущества тепловых нейтронов по отношению к рентгену основаны на том, что дифракция осуществляется на основе следующих свойств тепловых нейтронов:

- **постоянная мощность рассеяния** (фактор $b \sim Q$ -независим), имеющая немонотонную зависимость от атомного номера
- **слабое взаимодействие** (первая борновская аппроксимация), что позволяет применять простую теорию дифракции для интерпретации экспериментальных данных
- **магнитное взаимодействие** имеет величину того же порядка, что и ядерное взаимодействие
- **малое поглощение**, делает возможным применение сложного оборудования для задания условий на образце

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

- Порошковая нейтронная дифракция вместе с синхротронным излучением может использоваться для **одновременного определения структуры и микроструктурного анализа**, благодаря чрезвычайно высокому Q-разрешению.
- Структурную обработку данных **делает с нейтронами** (или используя одновременно оба метода), потому что систематические погрешности в интенсивностях (эффект текстуры) менее важны, т. к. длины рассеяния в случае нейтронов Q-независимы.

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

- Магнитное рентгеновское рассеяние, в принципе, позволяет разделять орбитальную и спиновую компоненты. Однако **СИ не может конкурировать с нейтронами в области определения магнитных структур порошков.**
- Вклад СИ в область определения деталей магнитных структур (уже известных из нейтронов) для отдельных элементов заключается в использовании резонансного магнитного рассеяния (редкие земли, U, ...)

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Этапы развития метода порошковой дифракции

1895 – Открытие Рентгеном (Rontgen) X-лучей
1912 – фон Лауэ (von Laue) продемонстрировал, что X-лучи могут дифрагировать в кристалле
1935 – Ле Галле (Le Galley) сконструировал первый рентгеновский порошковый дифрактометр
1947 – Филлипс представил первый коммерческий порошковый дифрактометр
1950-е – Порошковая дифракция используется в основном для изучения кристаллических несовершенств, главным образом металлами и минералами
1969 – Ритveld (Rietveld) разработал метод полнопрофильного анализа нейтронных дифракционных данных
1977 – Коок (Cook), Янг (Young), Томас (Thomas) и др. применили метод Ритveld к синхротронным данным

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нейтроны и СИ: преимущества и недостатки для порошковой дифракции

Нейтроны	Синхротронное излучение
• Постоянная длина рассеяния. Контраст	• Чрезвычайно высокое разрешение
• Низкое поглощение: простое оборудование узла образца	• Тонкие искажения
• Магнитные структуры	• Идентификация и определение структуры
• Высокие точности в структурной обработке	• Аномальное рассеяние
• Умеренное разрешение	• Эффекты текстуры

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Структурная нейтрография

Кристаллография, Дифракция (нейтронов), Структурный анализ

Структурная нейтрография

Определение атомной структуры с помощью дифракции нейтронов (экспериментальный метод)

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Схема нейтронного порошкового дифрактометра

Современный нейтронный порошковый дифрактометр использует составной детектор из-за слабых источников

Рентг. трубка, Коллимация, Образец, Радиальный коллиматор, Детектор, Коллимация, Монохроматор

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Нейтронграфия

Нейтронграфия – совокупность экспериментальных методов исследования структуры и физических свойств конденсированных сред на атомном для молекулярном уровне с помощью рассеяния нейтронов малой энергии (характерная энергия ~0,02 эВ, длина волны ~2 Å).

Основные разделы:
• структурная нейтрография,
• магнитная нейтрография,
• нейтронная синхротроника.

Основные методы:
• дифракция,
• малугловое рассеяние,
• рефлектометрия,
• неструктурное рассеяние.

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

Чувствительность к легким элементам: совместная X-п структурная обработка. Отметим: на больших углах понижение интенсивности рассеяния нейтронов меньше

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

X-ray, Neutron

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

Симуляция порошковых дифрактограмм $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$

Powder X-ray Diffraction ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)
Powder Neutron Diffraction ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

Порошковая рентгеновская или нейтронная дифракция? Li_4MgReO_6 : изучение порядка - разупорядочения

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n(2\theta) \exp[i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N b_n \exp[i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Комплементарное использование рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов в дифракции

Порошковая рентгеновская или нейтронная дифракция? Li_4MgReO_6 : изучение порядка - разупорядочения

neutrons	X-rays
Li ⁺ -1.90	3 (2)
Mg ²⁺ 5.37	12 (10)
Re ⁶⁺ 9.2	75 (69)
O ²⁻ 5.803	8 (10)

Авторы: структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лекция 1. Дифракция нейтронов и синхротронное излучение в фундаментальной и прикладной исследованиях в области являющихся конденсированных состояний и металловидными

Наблюдение водорода

ЛаНi_{4.5}Sn_{0.5} и ЛаНi_{4.2}Sn_{0.8}D_{0.2}

Дифрактограммы порошков
ЛаНi_{4.5}Sn_{0.5} и ЛаНi_{4.2}Sn_{0.8}D_{0.2}

Позиции атомов в ячейке

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Магнитная дифракция нейтронов: как это выглядит

FM – дополнительный вклад в «нормальные» (ядерные) рефлексы AFM – новые (магнитные) рефлексы

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

- Дифрактограмма – не спектр!!!
- Дифрактограммы регистрируют, а не считают.
- Хороший предварительный анализ (профильный анализ, промер) – хороший результат.
- Образцы можно подготавливать плохо. И это не очень сложно. Аккуратнее!
- Рентген не оставляет наведенной радиоактивности. Не надо его бояться!
- В дифракции артефактов не бывает. Этому методу можно верить больше, чем себе.

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов

1. Аппаратурное воплощение методик, использующих дифракцию синхротронного излучения и нейтронов.
2. Источники излучения.
3. Детекторы излучений.
4. Рентгеновская оптика.
5. Геометрия съемки.
6. Рентгеновские и синхротронные дифрактометры.

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия дифракционного эксперимента

$\alpha_1, \dots, \alpha_n$ – коллиматоры

$\Delta E = 0$: Упругое рассеяние

Основные компоненты дифракционного эксперимента

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники излучения. Рентгеновская трубка

Рентгеновское излучение может возникать при переходах в электронных оболочках атомов и при ускорении заряженных частиц. Обе группы явлений широко используются для конструирования источников рентгеновского излучения.

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская трубка

Электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности потенциалов между катодом и анодом и ударяются об анод, где происходит два процесса: торможение электронов с испусканием так называемого тормозного рентгеновского излучения (сплошной или большой спектр) и выбивание электронов из внутренних электронных оболочек атома анода.

Освободившиеся места в оболочках атомов занимает другими электронами атома с внешней оболочкой, при этом происходит испускание рентгеновского излучения с характеристической длиной волны, соответствующей энергии электронного перехода.

Таким образом, материал анода определяет набор характеристических частот рентгеновского излучения, испускаемого трубкой (Закон Мозли: $E \sim (Z-1)^2$, где Z – атомный номер элемента анода).

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская трубка

Отпаянная рентгеновская трубка (до 3 kW)

30% сверхмалых переносимых дифрактометров оборудованы такими трубками

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская трубка

Рентгеновские трубки с вращающимся анодом

Мощность до 30-35 kW (в серийных устройствах – 18 kW)

Основная проблема – поддержание вакуума. При недостаточной вакууме выгорает анод и тает катод!

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники излучения. Рентгеновская трубка

Обычный режим работы трубки с Cu-анодом: U = 40-45 кВ, I = 30-45 мА

Высоковольтный генератор

Характеристическое излучение:

$I \sim i \times (U - U_0)^2, 1.6 < \mu < 2, \mu_0(\text{Cu}) = 9 \text{ в}$

Тормозное излучение (большой спектр): $I \sim i \times U^2 \times Z, Z$ – атомный номер материала анода

Сравнительные генераторы – импульсные источники питания и высоковольтный трансформатор и асинхронный умножитель

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Что такое синхротронное излучение

Alfred LIENARD (1898) $v/c \ll 1$

Julian SCHWINGER (1945) $v/c \sim 1$

1947

Впервые синхротронное излучение из 20-кВ лампы зажигания впервые было получено в 1947 году в General Electric Research Laboratory, Schenectady, NY (USA).

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники синхротронного излучения

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Схема синхротрона ESRF

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Схема линий синхротрона ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Синхротрон ESRF

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники синхротронного излучения

Три основных этапа развития

Первое поколение: паразитное излучение
The First Generation: parasitic radiation

Второе поколение: специализированные источники
The Second Generation: dedicated sources

Третье поколение: оптимизированная яркость
The Third Generation: optimized for brightness

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники нейтронного излучения

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Источники нейтронного излучения

Два типа источников нейтронов

- Реакторы.** Цепная реакция деления – ядерные реакторы с постоянным потоком.
- Импульсные источники.** Расщепление (spallation) тяжелых ядер протонным пучком

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Стационарный исследовательский реактор

Центральная часть стационарного нейтронного реактора: 1 - активная зона; 2 - стержневые источники; 3 - топливные элементы; 4 - вертикальные каналы; 5 - охлаждающие трубки.

Ганн и Штрассман, Германия, 1938

Отто Ханн, 1879 - 1968; Фриц Штрассман, 1902 - 1980

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Нейтронные источники для исследования конденсированных сред

I. Continuous neutron sources

W = 10 - 100 MW
Constant in time

- VVR-M, Russia
- IR-8, Russia
- ILL, France
- BENSC, Germany
- FRM II, Germany
- BNC, Hungary
- NIST, USA
- ORNL, USA
- ... SINO, Switzerland

II. Pulsed neutron sources

II-a. SPS
W = 0.01 - 1 MW
Pulsed in time
 $\Delta t_p = (15 - 100) \mu s$

- ISIS, UK
- LANSC, USA
- SNS, USA
- KENS, Japan
- ... J-SNS, Japan

II-b. LPS
W = 2 - 8 MW
Pulsed in time
 $\Delta t_p = (300 - 1000) \mu s$

- ISIS-2M, Russia
- ESS, Europe
- LANSC (new) 777

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Нейтронные источники для исследования конденсированных сред

I. We need more intense thermal neutron beams.

II. High-flux pulsed sources would replace the generation of steady state research reactors.

Второе утверждение вызывает резонансы!

- 1. SNS, Oak Ridge, USA, 2008
- 2. TS-II, ISIS, UK, 2008
- 3. J-SNS, Japan, 2010
- 4. ISIS-2M, HFR, Russia, 2010
- 5. ESS, Europe, 2015?

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Поток тепловых нейтронов от источника

Распределение Максвелла: $\Phi(T) = 2\Phi_0 (T_0/T)^{3/2} \exp(-T/T_0)$

$\Phi_0 = \int \Phi(T) dT$

$T [K] = 949.34 T_0^2 [A]$

$\lambda_{max} = (6.2)^{1/2} T_0 = 0.65 T_0$

$\Phi_0 = n \cdot c \cdot v^2$

$[\Phi(T)] = n \cdot c \cdot v^2 / \Delta$

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Распределение Максвелла

Спектральное распределение является таковым источником тепла для режима температуры конденсата, представленное в явном виде.

Атласная структура янхотрона: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Рубинская А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Ядерный реактор / Импульсный источник

Максимальный пик:
 $\lambda = 0.01 = 1.4 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 0.01$
 $W = (10 - 100) \text{ MW} = \text{свет}$
 Сканирование по углу рассеяния в широком диапазоне (θ - дифрактометр).

"Горячий" источник:
 $\lambda = 0.5 - 3 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 5 - 15 \text{ \AA}$
 $W = (0.01 - 2) \text{ MW}$, импульсы
 Сканирование по времени прихода (TOF), по длине фокусировочной линзы (TOF-дифрактометр).

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Ядерный реактор

1942 Oak Ridge Graphite Reactor (3.5 MW)

В 1944 году первый нейтронный дифрактометр!

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Стационарный исследовательский реактор

Коллеги FRM II (Линдеггер, Гурбанов) посетили 2 реактора в исследовательских целях.

Страна вывозится нейтроны и синхротронное излучение реактора FRM II (Гурбанов, Фурманов).
 Классика включает сканирование по времени, длине и высоте источника нейтронов.

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Научный центр Майер-Лейбница, Мюнхен

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Нейтронный источник (FRM II) центр Майер-Лейбница, Мюнхен

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Импульсный источник ISIS (RAL, UK)

RAL: Rutherford Appleton Laboratory near Oxford, United Kingdom
<http://www.hls.stfc.ac.uk/>

HRPD - High Resolution Powder Diffractometer.
 $I = 100 \text{ мк}$, $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 0.0005 - 0.01$

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

ILL - Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль Франция

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

ПИАЯ - Гатчина, Россия

ВВР-М ПИК

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Геометрия дифракционного эксперимента

$\alpha_1, \dots, \alpha_n$ - коллиматоры
 $\Delta E = 0$: Угловое рассеяние

Основные компоненты дифракционного эксперимента
 Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (точечные)

Твердотельные полупроводниковые детекторы Si(Li)

Детектор	Разрешение (eV)	Разрешение (%) для CuK α
Сцинтилляционный	3038	45.3
Пропорциональный	1086	13.5
Si(Li)	160	2.0

Достоинства: Высокое энергетическое разрешение
 Недостатки: Малый динамический диапазон (обычно до 10^4 имп/сек)

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (точечные)

Пропорциональный Сцинтилляционный

$\lambda = 0.7 - 3.5 \text{ \AA}$
 временное разрешение 10^{-7} с
 мертвое время 10^{-4} с
 Напряжение Ag(K α) = 104Вч, Эффективность для CuK α =60%
 Динамический диапазон 0 - 1.5-2 Мимп/с

Недостатки:
 - амплитудный выход зависит от состава газовой смеси
 - невысокое временное разрешение

Компактные: NaI(Tl) ZnS(Ag) CsI(Tl)

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (координатные)

PSD (Positional Sensitive Detector)
 Газонаполненные PSD

линейный PSD 4-7 '2 θ
 изогнутый PSD 40-120 '2 θ

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (координатные)

IPD Systems Imaging Plate Detector
 Детекторы типа Image Plate («многоразовая фотопленка»)
 * высокий динамический диапазон ($>10^4$)
 * низкая скорость сканирования

- Закрепить PET/Be/BaF $_2$ /Eu $^{2+}$ рентгеновским излучением
- Провести: Сила люминесценции при облучении красным лазером
- Сканирование: 10 секунд под светом галогеновой лампы.

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (координатные)

Детекторы ПЗС CCD Charge Coupling Device

Редкий выбор для порошковой дифракции!

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Детекторы (координатные)

Детекторы типа Multi-Strip (многочанальные полупроводниковые)

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Геометрия дифракционного эксперимента

$\alpha_1, \dots, \alpha_n$ - коллиматоры
 $\Delta E = 0$: Угловое рассеяние

Основные компоненты дифракционного эксперимента
 Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Гурбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (9)

Рентгеновская оптика

1. Ограничение расходимости пучка в двух плоскостях (коллимация)
2. Монохроматизация излучения
3. Преобразование расходимости пучка (расходящийся/сходящийся/параллельный)
4. Уменьшение потерь излучения

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика

Принцип работы основных пассивных оптических элементов

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика

Плоский монохроматор - удаление К α излучения
получение параллельного пучка (обычно на дифракционной решетке)
Используют: графит, кварц (кальцит, гипс)

плоский параллельный монохроматор - параллельный пучок
плоский астигматичный монохроматор (по Фанукуэну) - сужение пучка

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика

по Иогансону: фокусировка в точку
Излучение: К $\alpha_{1,2}$

по Иогансону: фокусировка в линию
Излучение: К α_1

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика

Принцип действия вторичного монохроматора

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика

Оптика параллельного пучка (многослойные зеркала)

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика на синхротроне

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика на синхротроне

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика на синхротроне

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика на синхротроне

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Рентгеновская оптика на синхротроне

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия съемки

1. Геометрия Брегга-Брентано
Образец в центре главной фокусирующей окружности

На отражение На просвет Дебая-Шеррера

Наиболее употребимые в дифрактометрии геометрии!

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия съемки

Горизонтальные гониометры ($\theta-2\theta$) (вторичный монохроматор)

Scintag Pad V

Вертикальные ($\theta-2\theta$) гониометры (вторичный монохроматор, первые энергодисперсионные детекторы): упрощена пробоподготовка, облегчена установка дополнительного оборудования

Scintag Pad X

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия съемки

- Вертикальная $\theta-\theta$ геометрия
 - Одинаково легко выполнять анализ порошков и массивных образцов
 - Упрощена пробоподготовка
 - Лучшая геометрия для модернизации / расширения возможностей прибора
 - Plug & play изменение конфигурации прибора

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия съемки

Дифрактометры с измененной геометрией

- Четыре геометрии в одном приборе
- PSD детектор
- Быстрая перенастройка
- Ки1 во всех конфигурациях
- Прецизионное исследование текстуры
- Высоко-/низкотемпературные эксперименты

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Геометрия съемки

1. Геометрия Зеэмана-Боллина
Образец на главной фокусирующей окружности

«На отражении» «На просвете» (Гилье)

Атласная структура энциклопедии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Трубина А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные установки, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов (5)

Выбор условий съемки

- Оптимальный шаг сканирования – 0.1 ГВИНН
- Расходимость пучка – по размеру голодашки засветки ($S_{\text{засветки}} < S_{\text{голодашки}}$)



20 мкм
20 мкрад

- Скорость сканирования – по СКО сигнала
(N – число импульсов, Q – скорость счета, t – время регистрации в точке)

$$\sigma = \sqrt{N} = \sqrt{Qt}; \quad \sigma_{\text{сиг}} = \frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{Qt}}$$

- Режим работы источника – оптимальный для источника, а затем уже для Вас (80% мощности трубки – это максимум для рутинной работы!)

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Погрешности измерений

Сдвиг образца из центра фокусирующей окружности



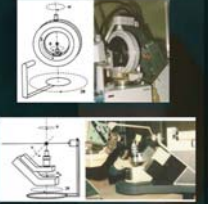
$$\Delta 2\theta = \cos \theta = \arcsin \left[\frac{2\Delta r \cos \theta}{R} \right] \quad \Delta 2\theta = \sin \theta$$

Помните, для reflection:

$$\Delta r = f_{\text{eff}} = \frac{1}{2\mu}$$

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Схема монокристалльного дифрактометра



Геометрия Эйлера
Каппа (КАППА) геометрия

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Рентгеновский дифрактометр



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Рентгеновский дифрактометр




Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Система контроля работы дифрактометра ID31



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Система контроля работы дифрактометра ID31




Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Узел образца дифрактометра ID31



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Робот для смены образцов дифрактометра ID31




Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Реальный эксперимент на дифрактометре ID31



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Реальный эксперимент на дифрактометре ID31



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Монокристалльный дифрактометр на BM01



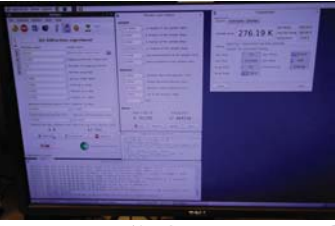
Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

2-х координатный детектор дифрактометра BM01



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Софт для PyIatus и эксперимента на BM01



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Большой КАППА гониометр



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Маленький КАППА гониометр



Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 2. Основные экспериментальные методы: использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов

Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов

Часть 2.

1. Нейтронные дифрактометры. Дифрактометры с постоянной длиной волны. Времепролетные нейтронные дифрактометры.
2. Основные параметры дифрактометров – светосила и разрешение.
3. Различные нейтронные порошковые и монокристалльные дифрактометры.

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схема дифрактометра с постоянной длиной волны

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схема трехосного спектрометра

При близком отражении от монокристалла образуется монокристаллический пучок. Для изменения его параметров нужно повернуть монокристалл в целом вокруг оси 1.

Интенсивность, рассеянная образцом (ось 2) на угол Ψ , анализируется по энергии вторым монокристаллом (ось 3), который отражает в детектор только нейтроны k_{\parallel} .

Уравнения сохранения момента и энергии
 $h k_{\parallel} / 2m - h k_{\parallel}' / 2m = -h \nu$

позволяет измерить переданную момент и энергии, вызванные рождением (или уничтожением) чистой моды кристаллического образца (фонон или спиновая волна). Таким образом можно шаг за шагом прочертить дисперсионные кривые.

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Почему не существует универсального нейтронного спектрометра?

- Угол рассеяния – детектируются все рассеянные нейтроны
- Нейтроны дифрактуют как функции энергии рассеяния (delta E)
- Сохранение импульса: $h k_{\parallel} - h k_{\parallel}' - h \nu = 0$
- Сохранение энергии: $h k_{\parallel} / 2m - h k_{\parallel}' / 2m - h \nu = 0$
- Рассеивающие свойства образца зависят только от Q и E, но не от нейтронной λ

Требуются различные типы нейтронных спектрометров т.е. доступность в Q и E зависит от энергии нейтронов и не то, что разрешение и шаг детектора должны быть сопоставлены, но последние зависят от типа оптической элементной базы.

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Тепловые/холодные нейтроны

- Волновая природа и брэгговское (упругое) рассеяние
- $\lambda = 2d \sin \theta$ – тот же формализм, что и для рентгеновского рассеяния
- Порошковый дифрактометр, геометрия образца подобна - только больше

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схема нейтронного порошкового дифрактометра

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схемы нейтронного дифрактометра с постоянной длиной волны

Реактор **Монокристалл**

$0.8 \leq \lambda \leq 5.0 \text{ \AA}$

Образец **Детектор (или несколько) Геометрия Дебая-Шеррера**

$\lambda = 2d \sin \theta$
 $2\theta - \text{fixed}$
 $2\theta - \text{varied}$

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схемы нейтронного дифрактометра с постоянной длиной волны D20, ILL, Гренобль

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Широкоапертурный ПЧД для $\lambda = \text{const}$ нейтронного дифрактометра

DRACULA in ILL, Франция

$\lambda = \text{const}$ дифрактометр линейный проволочный ^3He ПЧД (PSD), $\Omega_{\text{дет}} \approx 1 \text{ sr}$

Участки колец Дебая

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Дифракция высокого разрешения и высокой интенсивности на $\lambda = \text{const}$ нейтронном дифрактометре

Нейтронграмма, полученная за 2 минуты на D20 (ILL) в режиме высокого разрешения

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Схемы нейтронного дифрактометра по времени пролета (TOF)

$9 \leq L_s \leq 100 \text{ m}$

Импульсный источник **Образец** **Банк детекторов**

$L_1 = 1-2 \text{ m}$ $2\theta - \text{fixed}$

$\lambda = 2d \sin \theta$
 $T = \text{Cd} + \text{Al}^{27} + \text{Z}$
 $\text{Vary } \lambda (\Gamma)$

Геометрия также Дебая-Шерера

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

TOF нейтронграммы высокого разрешения

Дифракционный спектр, измеренный на TOF дифрактометре HRPD (BNL-1, Дубна):
 источник дефлектор (1 мкм), шаг по направлению по ФЭД (0,1 мкм)

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Широкоапертурные детекторы для TOF-дифрактометров

GEM, ISIS, UK **PinGen, SNS, USA**

$L = 17 \text{ m}$, $\Delta d/d = (0.35 - 5)\%$, $\text{det. area} = 7.7 \text{ m}^2$, $\Omega_{\text{дет}} = 3.60 \text{ sr}$

$L = 40 \text{ m}$, $\Delta d/d = (0.1 - 1.4)\%$, $\text{det. area} = 11 \text{ m}^2$, $\Omega_{\text{дет}} = 3.3 \text{ sr}$

Фильтр нейтрон-нейтронный ZnS scintillator detector modules

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

TOF-дифрактометр на LPS или SNS источнике

Нейтронный пучок для фазы быстрого преобразования, $\Delta d/d = (20 - 50)\%$

Формирование пучка с заданной длиной волны

$\Delta d/d = 0.001$ for back scattering **Манит 25 Ti** **EXED instrument at BENS**

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

ФДВР – Фурье Дифрактометр Высокого Разрешения (HRFD), ИБР-2, ЛНФ, Дубна

Фурье-преобразователь (решетки и сканер), Фазовый преобразователь, фазовый сканер.

Участок спектра Al_2O_3 измеренный на HRFD (SNS) и HRFD (IBR-2)

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронный дифрактометр: основные параметры

- Поток на образце
- Разрешение
- Телесный угол детектора
- Интервал по d_{min}
- Уровень фона

Аспирант структуры аналитики: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методики, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Светосила /Скорость счета

$$I = \Phi_0 \cdot S \cdot (\Omega/4\pi) \cdot \delta \text{ [н/с]}$$

Φ_0 – полный поток на образце $\sim 10^7$ н/см²/с
 S – поперечное сечение образца 5 cm^2
 Ω – телесный угол детектора $\sim 1 \text{ sr}$
 δ – вероятность рассеяния ~ 0.1

"Point" source: $\Omega = 10^{-3} \text{ sr}$
 DS-2, HBR-2: $\Omega = 1 \text{ sr}$
 GEM, ISIS: $\Omega = 4 \text{ sr}$

$I = 5 \cdot 10^6 \text{ н/с}$

d -интервал (конкретный элемент) может быть (0.5 – 60) Å

Разрешение TOF-дифрактометра

$$R(\lambda, \theta) = \Delta d/d = [(\Delta\lambda/\lambda)^2 + (\Delta\theta/\theta)^2]^{1/2}$$

$1 - L \cdot \sin\theta$, $R \rightarrow 0$ если $\Delta\lambda = 0$ и $L \rightarrow \infty$
 и $\Delta\theta = 0$ или $\Delta\theta \rightarrow \pi/2$

HRFD: $\Delta\lambda/\lambda = 0.0035$, $L = 21 \text{ m}$
 $\Delta\theta = \text{const} = 7 \mu\text{s}$

Разрешение $\lambda = \text{const}$ и TOF-дифрактометров

HRFD: $\lambda = \text{const}$ diffractometer
 и SINO neutron source (SINO, PSI)

Функции разрешения:
 HRFD (TOF, HBR-2),
 HRFD (TOF, ISIS),
 HRPD ($\lambda = \text{const}$, SINO)

Нейтронogramмы, измеренные на TOF- и $\lambda = \text{const}$ дифрактометрах

TOF дифрактометр HRFD: $2\theta_0 = 152^\circ$, λ_0 дифрактометр HRPD: $\lambda_0 = 1.886 \text{ \AA}$,
 длина волны = 1.2 – 7.2 Å, область углов рассеяния = 10 – 165°

Нейтронные дифрактометры

- Для монокристаллов → Двухкоординатный ПЧД, $\Delta d/d = 1\%$
- Для поликристаллов → Шаровоугловый ПЧД, $\Delta d/d = 0.02\%$
- Real - Time → Светосила = 10^6 н/с, $\Delta d/d = 1\%$, $d_{\text{min}} > 10 \text{ \AA}$
- Напряжения → Gauge volume = 10 mm^3 , $\Delta d/d = 0.04\%$

Функция разрешения имеет глубинный минимум в районе 45° .

Оптимизация дифрактометров для поликристаллов

Дифрактометр среднего разрешения ($\Delta d/d=0.01$), Оптимизирован на измерение больших d_{min} (до 20 Å).

Дифрактометр высокого разрешения ($\Delta d/d=0.001$), Диапазон по d_{min} от 0.6 до 3 Å.

Структура поликристалла – параметрическая задача

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

$I(hkl) \sim |F_{\text{hkl}}|^2 L_{\text{hkl}}$ – интенсивность дифракционного пика
 $\chi^2 = \sum \omega_j (I_j - 1)^2 \rightarrow \min$ – функционал для минимизации,
 I_j – измеренные интенсивности пиков,
 I_j – рассчитанные интенсивности пиков.

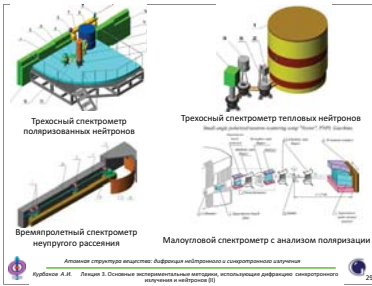
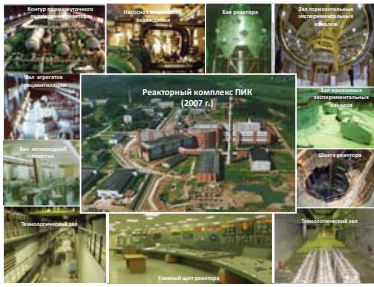
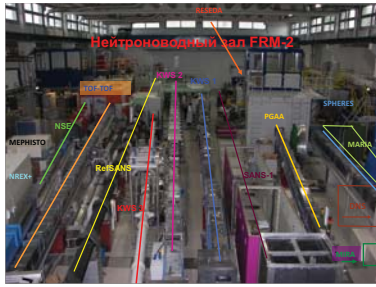
Параметры для минимизации:
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки,
 v_j – фактор заселенности j -го атома,
 x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома,
 B_j – изотропный температурный фактор j -го атома,
 B_j – анизотропные температурные факторы j -го атома.

Необходимость высокого разрешения

В структуре $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ 18 независимых параметров:
 (a, b, c) – ячейка,
 $V_j, (x, Y)_{\text{Ba}}, (x, Y)_{\text{Cu}}, (x, Y)_{\text{Fe}}, (x, Y)_{\text{O}}$

Для внятного уточнения необходимо иметь ~ 5 точек на параметр, т.е. ~ 90 независимых пиков.

Необходимо высокое разрешение!



TOF или $\lambda = \text{const}$

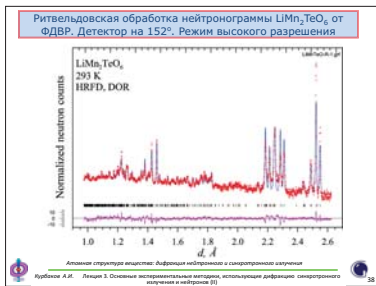
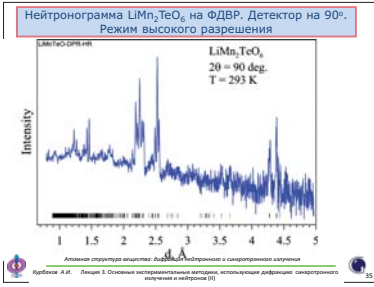
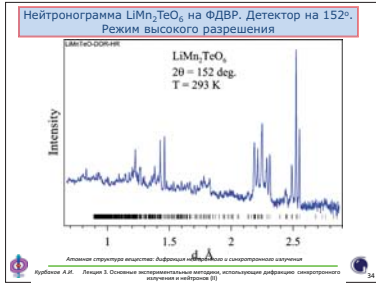
Неизвестно во сколько раз лучше дифракция от атомов сферична, чем от нейтронов в осевом СВ или TOF instrument and also "which is better"? There is no final answer to this question. Each kind of instrument has certain advantages and disadvantages that might be matched to the problem under study. — E.H. Kier & C.J. Howard "Applications of NPD"

Advant. – порош. TOF-дифрактометр
 1) простая профилировочная функция
 2) нет проблемы характеризации распределений нейтронов по энергии
 3) легко получить данные в области больших d
 4) можно манипулировать разрешением (коллиматоры +)
 5) более простая коррекция на поглощение и т.п.

Disadv. – порош. TOF-дифрактометр
 1) используется весь спектр функции
 2) очень широкий диапазон по Q (до очень малых Q)
 3) разрешение постоянно по всей дифрактограмме
 4) легче использовать разнообразные сложные поставки

TOF метод предпочтительнее для исследования неупорядоченной структуры; в области больших d – только «экстрем» распределения

ФДВР – Фурье Дифрактометр Высокого Разрешения (HRFD), ИБР-2, ЛНФ, Дубна



Нейтронные порошковые дифрактометры на SINQ/PSI, Швейцария

HRPT - High Resolution Powder Diffractometer на Центральном Модераторе и SINQ

DMC - cold neutron powder diffractometer

Аспирант структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы: нейтронное дифракционное синхротронное излучение и нейтроны [9]

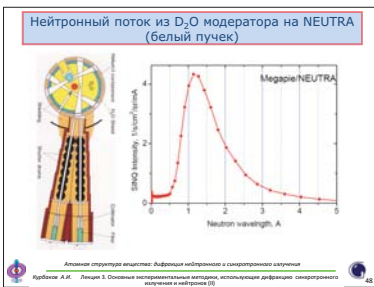
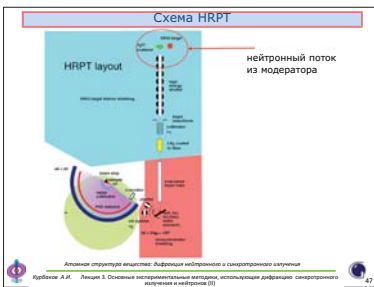
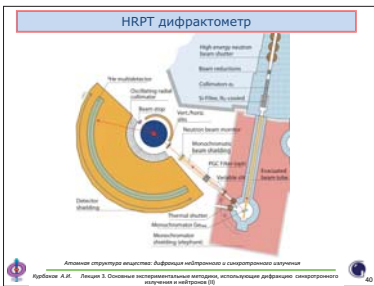


Схема HRPT

нейтронный монохроматор фиксированный take-off угол 120°

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Ge hkk фокусирующий монохроматор

HRPT possible Ge-settings

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Ge hkk фокусирующий монохроматор

Монохроматор, высота: 11 кристаллов 11x25 = 275 мм; Высота пелла пучка на позиции образца меньше, благодаря вертикальной фокусировке: 60 мм; Длина волны настраивается вращением вокруг (hkk); Чистота 15 угл.мин.

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Возможность гибкого выбора длины волны, разрешения/интенсивности

Длина волны выбирается (hkk) плоскостью Ge-монохроматора
Разрешение и интенсивность управляются соответствием вертикальной/горизонтальной коллиматоры и take-off углом монохроматора (90° или 120°)

(hkk) Ge	$\lambda, \text{Å}$	Effective intensity	$\lambda, \text{Å}$	Effective intensity
311	2.40971	0.64	2.9536	~0.16
400	1.908413		2.44913	0.19
133	1.8324	1.00	2.24612	
511	1.5384	1.55	1.886	1.0
533	1.2183	0.83	1.484	0.90
711	1.1194	0.60	1.372	0.71
733	0.9763	0.34	1.197	0.63
822	0.9419	0.48	1.154	0.79
466			1.044	0.27

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Разрешение HRPT. Управление горизонтальной угловой расходимостью

коллиматор(ы) первичного пучка 6', 12', 24', 30'

монокристаллическая мозаичность монохроматора 15'

система щелей, изменяющаяся из-за размеров монохроматического пучка и диаметра образца

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Калибровка разрешения

$\lambda = 1.9 \text{Å}, 127 \times 24'$
10mm, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{F}_{14}$

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Разрешение и интенсивность

2xGe λ collimator
90° / 1.54 Å / 10mm / 40'
120° / 1.49 Å / 10mm / 40'
120° / 1.48 Å / 5mm / 12' Ge

Сравнение функций разрешения для разных первичных-вторичных коллиматоров. Типичные размеры: BR: 40', CR: 12'-24', BR: 6'-12'. Скорость набора уменьшается на фактор ~3 и ~8-10 для CR и BR, соответственно.

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

HRPT радиальные коллиматоры

Образец, Стенка кристалла и т.п., Радиальный коллиматор, Детектор.

Радиальный коллиматор с защитой. Имеет два радиальных коллиматора с 14 мм и 28 мм полуширинами треугольной функции пропускания.

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Стандартные контейнеры для образцов: (6-10) мм в диаметре x 50 мм (< 4 см³)

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

HRPT устройство для смены образцов при комнатной температуре

Шесть образцов монтируются на смещении карусельного типа, несколько секунд нужно для замены образца в позиции измерения.
Механизм независимого вращения образцов – для уменьшения влияния тектуры.

Fully loaded with 6 samples, the sample changer is ready to be installed on the HRPT sample table.

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL (Алан Юит)

Neutron Diffraction

Neutron diffractometers are simple

- A "white" beam of neutrons from the reactor is collimated
- A large focusing monochromator selects particular wavelengths
- This small band of wavelengths is scattered by the sample
- A large multi-detector collects the neutrons scattered at all angles

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL (Алан Юит)

Neutron Diffraction

Neutron intensities are low, so large detectors are needed
Construction of a measuring position-sensitive detector of ILL (printed circuit)

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL (Алан Юит)

Neutron diffractometers are simple

Use of large multidetectors since 1970

D2B-ILL (1984)

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

D2B High Resolution Powder Diffractometer

Array of 128 Collimators & Linear-Wire PSD Detectors

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры (Алан Юит)

1998 Proposal for Super-D2B

X10 increase in efficiency

Why did it take so long ?

- Most of the time & effort was getting the money (~1 million €)!

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

High resolution 2D linear wire detector

Super-D2B

128 x 300 mm high resistive wire detector, high resolution collimators

Атласная структура вещества: Аффинный нейтронный и синхротронный излучения

Рубинская А.И. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

High resolution 2D linear wire detector
2003 Super-D2B

128 x 300 mm high resistive wire detectors, high resolution collimators

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

High resolution 2D linear wire detector
2003 Super-D2B

128 x 300 mm high resistive wire detectors, high resolution collimators

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

High resolution 2D linear wire detector
2003 Super-D2B

128 x 300 mm high resistive wire detectors, high resolution collimators

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

Array of linear wire tubes
2004 Super-D2B

Completed 300 mm high 2D-detector, with 6 Tesla cryomagnet

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

D2B

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

Двухосный дифрактометр
высокого разрешения
D2B

D2B - порошковый дифрактометр очень высокого разрешения разработанный для достижения конечного разрешения, ограниченного только размерами порошков ($d/d \approx 5 \times 10^{-4}$). Но он построен так что альтернативный вариант высокой интенсивности, с разрешением сопоставимым с D1A, но намного более высокой интенсивностью, может быть выбран одним нажатием кнопки.

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D2B

D2B High Resolution Powder Diffractometer

$Ni_2Co_2AlF_6$ standard on super-D2B

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

$Ni_2Co_2AlF_6$ standard on super-D2B

$Ni_2Co_2AlF_6$ on D2B

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D20

D20

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D20

D20 High flux compatible & Good Resolution
High take-off option on D20

Before and After (data in 2 min)

Higher D20 resolution since 2003

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D20

Simple Environment
Radial Collimator, Cryomagnet & Pressure

- 100 kbar ILL Paris-Edinburgh cell in He-cryostat (N. Komuro et al.)
- D20 Radial Collimating Collimator (H. Fischer, Th. Hansen, P. Henry)

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, D20

Simple Environment
Radial Collimator & Cryomagnets on D20

Radial Collimator = 95% transmission, 3% background

- Ni collimator
- With collimator
- No cryomagnet

Henry Fischer Aug'05

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, SALSa

SALSa, A strain scanner using a hexapod

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ILL, SALSa

SALSa, A strain scanner using a hexapod

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Нейтронные дифрактометры ISIS, SXD

Next Generation Neutron Diffractometers
A very large area detector

SXD - 1425 single crystal diffractometer

11 Position sensitive scintillator detectors
192 x 192 mm² active area - 3 mm resolution

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Монокристалльные нейтронные дифрактометры

D10 (ILL) - Четырехквadrantный дифрактометр с трехмерным анализом энергии

Атласная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Гурбанов А.А. Лекция 3. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [9]

Монокристалльные нейтронные дифрактометры

D9 (LL) – Четырехруконый дифрактометр горячих нейтронов $\lambda=0.25 - 0.85 \text{ \AA}$

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Монокристалльные нейтронные дифрактометры

TiCS (PSI) – четырехруконый дифрактометр тепловых нейтронов $\lambda=1.2 - 2.3 \text{ \AA}$

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Монокристалльные нейтронные дифрактометры

TiCS (PSI) – четырехруконый дифрактометр тепловых нейтронов $\lambda=1.2 - 2.3 \text{ \AA}$

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Монокристалльные нейтронные дифрактометры

D19 (LL) – Четырехруконый дифрактометр тепловых нейтронов $\lambda=0.8 - 2.4 \text{ \AA}$

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

First Results from OPAL

The New Australian Research Reactor

Rob Robinson

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Лицо реактора, бункер нейтронных волноводов и нейтронные волноводы

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Параметры нейтронных пучков, полученные в результате испытаний

Performance Acceptance Criteria (RF = reactor face) (NGH = neutron guide hall)	OPRL measured flux (20 MW case) (n in n/cm ² /sec)
Thermal neutron flux at RF for TGA ($E < 100 \text{ meV}$)	4.0×10^{15}
Thermal neutron flux at RF for TGS ($E < 100 \text{ meV}$)	$\sim 2.3 \times 10^{16}$ [6]
Thermal neutron flux in NGH for TGS ($E < 100 \text{ meV}$)	2.8×10^{16}
Cold neutron flux at RF for CG4 ($E < 10 \text{ meV}$)	2.5×10^{16}
Cold neutron flux at RF face for CG3 ($E < 10 \text{ meV}$)	$\sim 1.3 \times 10^{17}$ [6]
Cold neutron flux in NGH for CG3 ($E < 10 \text{ meV}$)	6.4×10^{16}

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Установки на нейтронных пучках OPAL и их талисманы

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 1. Основные экспериментальные методы, использующие дифракцию синхротронного излучения и нейтронов [6]

Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

- Общие условия возникновения дифракционной картины. Влияние когерентности процесса рассеяния и пространственной периодичности рассеивающих центров на дифракционный контраст.
- Пространственная симметрия кристаллов в прямом и обратном пространстве.
- Систематические гасения.
- Рассеяние излучения на совокупности рассеивающих центров.
- Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов.

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Дифракция излучения

Выполнение (по крайней мере) двух условий:

- ♦ когерентность рассеянных волн
- ♦ периодичность рассеивающих центров

Контраст дифракционной картины зависит от степени реализации этих условий!

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Когерентность (пространственная)

Когерентность (от лат. *coherens* - "выходящий в связи") - согласованность (сет согласованности)

Пространственная когерентность - согласованность волн, заключающаяся в том, что разность фаз и соотношение амплитуд изменяется закономерным образом в разных точках волновой поверхности.

В нейтронном дифракционном эксперименте когерентность рассеяния нарушается из-за:

- случайной раскладки ядер в ячейке,
- случайной ориентации спинового ядра и нейтрона,
- случайного раскладки элементов в ячейке ($\text{La}_2\text{Cu}_2\text{MnO}_7$).

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Когерентность (пространственная)

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Некогерентное рассеяние нейтронов

Случайное раскладывание элементов в ячейке. $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{MnO}_7$

Случайное раскладывание ячеек в ячейке. $\text{NiO}(\text{OH})_2$

Случайная ориентация спиновых ядер и нейтронов

Триплетное состояние $I^* = 1.058$

Синглетное состояние $I^* = -4.74$

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Когерентность (пространственная)

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Периодичность кристаллической структуры

Дальний порядок (атомный, магнитный) - корреляция положения атомов или ориентации магнитных моментов на макроскопическом (~100 нм) расстоянии.

Атласная структура вещества: Аффиния ибритонное и синхротронное излучения

Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции излучения на периодических структурах

Выбор пространственной группы

1. Определение симгонии кристалла из результатов индиферования
 - 1.1 Может приводить к ошибкам (Близкие по модулю вектора и т.п.)
 - 1.2 Всегда руководствоваться правилами выбора ячейки: ячейка с максимальной симметрией наименьшего объема.
2. Анализ систематических погасаний рефлексов
 - 2.1 Центрировки
 - 2.2 Открытые элементы симметрии (если есть)
3. Выбор наиболее высокосимметричной группы, удовлетворяющей условиям 1 и 2.
4. Дальнейшее уточнение данных о симметрии кристалла – в ходе решения/уточнения структуры

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Промежуточное резюме

1. Симметрия кристалла в прямом пространстве отражается на симметрии обратного пространства
2. Истинность (не комплексные амплитуды) рефлексов (hM) и $(-h, -k, -l)$ при отсутствии аномального рассеяния равны – закон Фриделя.
3. Симметрия обратного пространства (узлы обратной решетки + F^*) характеризуется Лауэ-классом (точечная группа кристалла + центр инверсии).
4. В зависимости от Лауэ-класса и точечной группы дифракционного вектора $q=hM$ – фактор повторяемости R_{hkl} .
5. Центрировки и открытые элементы симметрии – систематические погасания.
6. Определение систематических погасаний – этап в определении пространственной группы.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Рассеяние излучения на совокупности рассеивающих центров

Правило Гейльмана-Френеля

$f = \int_V \rho(r) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dV$ – амплитуда волны, рассеянной в точке $r=0$
 $f = \int_V \rho(r) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) dV$ – амплитуда волны, рассеянной в точке r
 $f = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j \rho_j \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j)$ – амплитуда волны, рассеянной на всем объекте, состоящем из N точек.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Рассеяние излучения на периодической структуре

$$F = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \sum_{\mathbf{r}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') -$$

 амплитуда волны, рассеянной на нескольких объектах, $\kappa = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$

Для кристалла, состоящего из одинаковых объектов (элементарных ячеек): $F = \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \text{Сомы}$ для любых R_{hkl} .

Итак: $F = F \cdot \delta(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$, $\kappa = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$
 т.е. $\sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rightarrow \delta(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов

$$I(\mathbf{H}) \sim |F(\mathbf{H}) - \delta(\kappa - 2\pi\mathbf{H})| \cdot F = \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$b_{coh} = \langle b \rangle$ – когерентная амплитуда рассеяния.
 $b_{incoh} = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ – некогерентная амплитуда рассеяния.

Усреднение проводится по:
 - направлению сина жара (синговая некогерентность),
 - содержанию изотопов (изотопическая некогерентность).

$\langle b \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} b_{\alpha}$, $\langle b^2 \rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha} b_{\alpha}^2$, $\sum_{\alpha} a_{\alpha} = 1$.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов

$b_{coh} = \langle b \rangle$ – когерентная амплитуда рассеяния.
 $b_{incoh} = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ – некогерентная амплитуда рассеяния.

Для смеси:
 $b_{coh} = a_1 b_1 + a_2 b_2$
 $b_{incoh} = [a_1(b_1 - b_2)]^2 + a_2 b_2^2$

Для сплава:
 $b_1 = b$, $a = (Z+1)/(2Z+1)$
 $b_2 = b$, $\beta = Z/(2Z+1)$

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Локальные искажения структуры 1-го рода

Плоский дефект: $I(hkl) = |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi h)$
 Дефект 1-го рода: $I(hkl) = |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi h) + I_{def}$

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Структура кристалла

Основная информация о структуре кристалла:

1. Параметры + объем элементарной ячейки.
2. Симгония.
3. Пространственная группа (символ + номер)
4. Число формульных единиц Z .
5. Симметрично неэквивалентные атомы:
 - 5.1 Тип атома.
 - 5.2 Wyckoff number (кратность позиции)
 - 5.3 Заселенность позиции (g).
 - 5.4 Координаты позиции.
 - 5.5 Параметры атомного смещения?
6. Дополнительная информация (структурный тип и т.п.)

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Структура кристалла

SrTiO_3 – титанат стронция

1. $a = b = c = 3.9046 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 59.53 \text{ \AA}^3$
2. Кубическая симгония $R\bar{3}m$
3. Пространственная группа: $R\bar{3}m$
4. $Z = 1$
5. Атомные позиции:

Атом	Позиция	x	y	z	z_0
Sr	1a	1.0	0.0	0.0	0.0
Ti	1b	1.0	0.5	0.5	0.5
O	3c	1.0	0.5	0.5	0.0

В ряде программ (SHELX, Jana) возможность указывать относительно кратности общей позиции: здесь для Sr и Ti = 1/48, для O = 3/48 = 1/16.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Структурные базы данных

1. FIZNIST ICSD

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

CIF- файл

```

data _cell_length_a
  _cell_length_a 3.9046
  _cell_length_b 3.9046
  _cell_length_c 3.9046
  _cell_angle_alpha 90
  _cell_angle_beta 90
  _cell_angle_gamma 90
  _volume 59.53
  _formula SrTiO3
  _chemical_formula_sum Sr1Ti1O3
  _space_group_symop_name R-3m
  _space_group_hall_symbol R-3m
  _symmetry_operation 1,x,y,z; 2,-x,-y,z; 3,x-y,z; 4,x,y,-z; 5,-x,y,z; 6,x,-y,z; 7,x,y,z; 8,-x,-y,-z; 9,x,-y,-z; 10,-x,y,-z; 11,x,y,-z; 12,-x,-y,z; 13,x,y,z; 14,-x,-y,-z; 15,x,-y,-z; 16,-x,y,-z; 17,x,y,z; 18,-x,-y,-z; 19,x,-y,-z; 20,-x,y,-z; 21,x,y,z; 22,-x,-y,-z; 23,x,-y,-z; 24,-x,y,-z; 25,x,y,z; 26,-x,-y,-z; 27,x,-y,-z; 28,-x,y,-z; 29,x,y,z; 30,-x,-y,-z; 31,x,-y,-z; 32,-x,y,-z; 33,x,y,z; 34,-x,-y,-z; 35,x,-y,-z; 36,-x,y,-z; 37,x,y,z; 38,-x,-y,-z; 39,x,-y,-z; 40,-x,y,-z; 41,x,y,z; 42,-x,-y,-z; 43,x,-y,-z; 44,-x,y,-z; 45,x,y,z; 46,-x,-y,-z; 47,x,-y,-z; 48,-x,y,-z;
  
```

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 4. Общие понятия о симметрии периодических структур и дифракции нейтронов на периодических структурах

Дифракция излучений на периодических структурах

1. Геометрия дифракционной картины. Векторный треугольник. Интерпретация дифракции на кристалле как дифракции на кристаллографических плоскостях. Формула Вульфа-Брэгга. Интерференционная функция Лауэ.
2. Дифракция как фурье-преобразование.
3. Построение Эвальда.
4. Многомерная дифракция.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 5. Дифракция излучений на периодических структурах

Дифракция нейтронов

Дифракция нейтронов

Нейтрон – квантово-механическая частица.
 Дифракция нейтронов – явление волновой природы нейтронов.

В соответствии с корпускулярно-волновым дуализмом у нейтрона есть масса, импульс, энергия, спин, волновая функция, волновое число, длина волны, волновое число, волновое число.

$\Delta E = \hbar \Delta \omega$, $\Delta p = \hbar \Delta k$, $\Delta \omega = \Delta \omega_0 + \Delta \omega_{sc}$
 или $\hbar \Delta \omega = \hbar \Delta \omega_0 + \hbar \Delta \omega_{sc} = \hbar \Delta \omega_{sc}$

Для дифракции нейтронов:
 $\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны де Бройля

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Три типа сечений рассеяния

... также для неупругого рассеяния (см. лекция 1)

Так определяется так называемое **двойное дифференциальное сечение рассеяния**:
 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{dE}{dE_0}$ (относится к потоку падающего пучка (частиц в единицу площади и времени))

Детектор без энергетического разрешения? **дифференциальное сечение рассеяния**:
 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ сечение, проинтегрированное по энергии

Наконец, проинтегрированное по всем углам: **Полное сечение рассеяния**:
 $\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ сечение, проинтегрированное по энергии и углу

Геометрия, используемая для определения сечения рассеяния n^2 частиц, рассеянных за секунду в телесном угле $d\Omega$, видимых детектором под углом рассеяния 2θ и в энергетическом интервале между E' и $E'+dE'$

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Псевдопотенциал Ферми в кристалле

$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + f(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$
 $f(\mathbf{r})$ – амплитуда рассеяния

$d\sigma/d\Omega = |f(\mathbf{r})|^2$ – дифференциальное сечение упругого рассеяния

В боровском приближении амплитуда рассеяния – матричное элемент от потенциал взаимодействия:

$f(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 (f_0 M_0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ – **псевдопотенциал Ферми**

$d\sigma/d\Omega = (8\pi^2/V_0) |F_{hkl}|^2 \delta(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$

V_0 – объем элементарной ячейки кристалла, F_{hkl} – структурный фактор, $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ – переданный импульс, \mathbf{H} – вектор обратной решетки.

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Амплитуда и сечение ядерного рассеяния тепловых нейтронов

$b(E) = f_0 + U^2 2k_0 [f_1(E - E_0) + U^2 f_2]$
 $\text{Im}(b) = f_0 + U^2 2k_0 [f_1(E - E_0) + U^2 f_2]$
 $\text{Re}(b) = f_0 + U^2 2k_0 [f_1(E - E_0) + U^2 f_2]$

E – энергия нейтрона
 E_0 – энергия резонанса,
 f_0 – реальная часть резонанса,
 f_1 – мнимая часть резонанса,
 f_2 – нейтронная ширина резонанса.

$b(E) = 4\pi |b(E)|^2$
 $= f_0^2 + U^4 4k_0^2 [f_1(E - E_0) + U^2 f_2]^2$

$b(E) = f_0 - U^2 2k_0 E$ – **своя**, при $E \ll E_0$, $f_1 \ll f_0$ (тепловые нейтроны)
 $b(E) = f_0$ – **длина рассеяния**

Авторская структура вычисления: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

δ-функция Дирака

$\delta(r) = 0$, если $r \neq 0$,
 $\delta(r) = \infty$, если $r = 0$, $\int \delta(r) dr = 1$

$\sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \rightarrow \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H})$, $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$

$\mathbf{R} = n_1 a_1, \mathbf{H} = h_1 b_1, 2\pi\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi n_1 h_1 = 2\pi m, \exp(2\pi i m) = 1$.

Интенсивность в H-пространстве отлична от нуля только, если $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander) 20.08.1902, ГИХ, 20.10.1984, ГИХ

Интерференционная функция Лауэ

$f = \sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \sum b(r_j) \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) = F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H})$ - для кристалла

$S = \sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \sum b(r_j) \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) \sum \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j)$ - для аморфного кристалла

$S_1 = \sum \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \sum b(r_j) \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) \sum \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j)$

$1 - |S|^2 = |S_1|^2 / |S|^2$

$|S|^2 = [1 - \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j)] \sum \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) = \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) \sum \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) = \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j) \sum \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_j)$

$1 - |S|^2 = K^2 M^2 N^2$, если $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 = \mathbf{a}$ (условия Лауэ)

Они выполняются только при $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$

Максимилиан Лауэ (Maximilian Laue) 08.10.1879, Готтвард, 24.04.1960, Готтвард

Формула Вульфа – Брэгга

$f = F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}) \neq 0$, если $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$

$k_1 = k_2 = 2\pi/\lambda$, λ - длина волны

$k \sin \theta = \pi H$

$k = 2\pi/\lambda, H = 1/d$

$2d \sin \theta = \lambda$ - формула Вульфа - Брэгга

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Формула Вульфа – Брэгга

$2d \sin \theta = \lambda$

1913 г. Юлиус Вильгельм Вульф, Уильям Генри Брэгг, Уильям Лоренс Брэгг

В 1938-53 гг. директор Кембриджской лаборатории Физики

$f = F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}) \neq 0$, если $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Дифракция как фурье-преобразование

$I(\mathbf{H}) = |f(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})|$ - амплитуда рассеянной волны

$f(\mathbf{r})$ - распределение рассеивающей способности, \mathbf{H} - вектор обратной решетки.

$f(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{H}$ - обратное фурье-преобразование

$f(\mathbf{r})$ - объект, $I(\mathbf{H}) = |f(\mathbf{r})|^2$ - дифракционное изображение (интенсивность), дифракционный эффект - изменение изображения при изменении объекта, $I(\mathbf{H})$ - изображение.

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Свойства фурье-преобразования

- 1) Характерный размер изображения обратно пропорционален размеру объекта в соответствующем направлении ($a_x \leftrightarrow 1/\lambda_x$).
- 2) Если объект периодичен вдоль x_0 , то изображение периодично вдоль $1/x_0$.
- 3) При свертке двух объектов f_1 и f_2 возникает произведение изображений f_1 и f_2 в $1/x$ и $1/y$ направлениях.
- 4) Наличие резких границ в одном пространстве приводит к появлению модуляции в другом пространстве.

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Соответствие прямого и обратного пространства

"Плоская" ↔ "Стрелка"

"Плоская" с периодом Z_0 ↔ "Точка" с периодом $1/Z_0$

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

1D и 2D фурье преобразования

1D объект ↔ 0D объект

0D объект ↔ 1D объект

1D объект ↔ 1D объект

2D объект ↔ 2D объект

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Теорема свертки

Квадратная решетка

Ромбическая решетка

Моноклинная решетка

1. Сдвиг в прямом пространстве не изменяет геометрию распределения интенсивности в обратном пространстве.
2. Вращение в прямом пространстве вызывает идентичное вращение в обратном пространстве.

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Конечный кристалл, ограниченный квадратом

F - бесконечная решетка, F - функция квадрата + бесконечная обратная решетка, F - функция квадрата

Эффект сдвига в реальном пространстве
 $f(x-a) \rightarrow \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) F(\mathbf{k})$

Трансляция в прямом пространстве вызывает осцилляции в обратном пространстве.

Интенсивность инвариантна относительно начала отсчета → **Проблема кристаллографической фазы**

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

$S(\mathbf{q}) \approx S(\mathbf{q}, 0) \approx \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega \sim \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

$G(\mathbf{r}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} S(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$

$S(\mathbf{q}) = d\sigma/d\Omega \sim I(\mathbf{q})$ - интенсивность упругого рассеяния.

$G(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}$ - парная корреляционная функция.

Эти формулы справедливы для объектов любой природы и для любой конфигурации рассеивающих центров.

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

$S(\mathbf{q}) \approx S(\mathbf{q}, 0) \approx \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega \sim \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

$G(\mathbf{r}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} S(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$

$S(\mathbf{q}) = d\sigma/d\Omega \sim I(\mathbf{q})$ - интенсивность упругого рассеяния.

$G(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}$ - парная корреляционная функция.

Эти формулы справедливы для объектов любой природы и для любой конфигурации рассеивающих центров.

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

Интенсивность рассеяния $I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2$

Амплитуда волны $f(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Парная корреляционная функция $G(\mathbf{r}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} I(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$

Рассеивающая плотность $b(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$

$G(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}$

$b(\mathbf{r}) / G(\mathbf{r})$ - объект ↔ $f(\mathbf{q}) / S(\mathbf{q})$ - изображение

Прямое пространство ↔ Обратное пространство

Формулы справедливы для объектов любой природы, любой конфигурации рассеивающих центров, любой геометрии рассеяния, любой излучения!

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Соотношение b(r) / G(r) для кристалла

N атомов ↔ $N(N-1)$ максимумов

Рассеивающая плотность ↔ Корреляционная функция (функция нежелательных расстояний) (функция Паттерсона)

Александр Эдвард Паттерсон (Alexander Edward Patterson) 23.07.1902, Нью-Йорк, 06.11.1966, США

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Фазовая проблема

$b(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$ ↔ $f(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

вещественная функция ↔ комплексная функция

$f(\mathbf{q}) = f_1(\mathbf{q}) + i f_2(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})| e^{i\phi(\mathbf{q})}$

Металлы определяют фаз структурных факторов кристалла

Пассивные металлы:

- Метал структурных привалов
- Метал тяжелых атомов
- Статистические металлы

Активные металлы:

- Метал «легких» атомов
- Метал «нелюбимых» элементов
- Аномальные рассеяния

Александр Эдвард Паттерсон (Alexander Edward Patterson) 23.07.1902, Нью-Йорк, 06.11.1966, США

Роберт Фитц (Robert Fitz) в Свинфорд 1900

Вильгельм Л. Вильгельм (Wilhelm L. Wilhelm) 14.02.1915, США

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Наблюдение дифракционных пиков от поликристалла

$2d \sin \theta = \lambda$

$\lambda = \lambda_0 = 1.6 \text{ \AA}$

$\theta = 0 \rightarrow 45^\circ$

Александр Александрович Миттельбаум (Mittelbaumer Alexander)

Нейтрограмма от поликристалла

$\alpha\text{-Fe}$ ($\lambda_{\text{Fe}} = 2.8664 \text{ \AA}$, $\Phi = 1.018 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$)

Изменения швов - структура (и текстура) образца.
 Положение швов - средний параметр элементарной ячейки.
 Ширину швов - размер блоков и дисперсия параметров ячейки.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Форма узлов обратной решетки

$\rho_1(x) = \sum \delta(x - nT_1)$, $\rho_2(x) = \exp(x^2/2\sigma_2^2)$
 $\rho(x) = \sum \exp\{-(x - nT_1)^2/2\sigma_2^2\}$
 $f_1(\xi) = F(\rho_1) = \sum \delta(\xi - k/T_1)$, $f_2(\xi) = F(\rho_2) = \exp(-\xi^2/2\sigma_2^2)$
 $f(\xi) = F(\rho) = \sum \delta(\xi - k/T_1) \exp(-\xi^2/2\sigma_2^2)$
 $f_1(\Pi) = \int \rho_1(r) \exp(2\pi i r \Pi) dr$
 $f_2(\Pi) = \int \rho_2(r) \exp(2\pi i r \Pi) dr$
 $f(\Pi) = \int \rho(r) \exp(2\pi i r \Pi) dr$
 $f_1(\xi) = F(\rho_1) = \delta(k - 2\pi H)$
 $f_2(\xi) = \int \exp(2\pi i \xi x) \exp(-x^2/2\sigma_2^2) dx = \exp(-\xi^2/2\sigma_2^2)$

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Тепловое движение атомов

Тепловое движение не уширяет дифракционные пики!
 Тепловое движение приводит к модуляции интенсивности!

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Дифракционный предел и его преодоление

$b(r) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iqr} f(q) dq \rightarrow b(r) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iqr} f(q) dq$, $Q = q_{\text{max}}$
 $I_s \approx 2\pi/Q \geq \lambda_{\text{min}}/2$ - дифракционный предел

Как правило, для дифракции для МУРН $\lambda_{\text{min}} = 1 \text{ \AA}$, т.е. $I_s = 0.5 \text{ \AA}$, для радиуса инерции глобулярной молекулы $\sigma = 0.002 \text{ \AA}$, $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, т.е. $I_s = 20 \text{ \AA}$.

В то же время, для межмолекулярных расстояний $\sigma = 0.002 \text{ \AA}$, $Q = 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$, для радиуса инерции глобулярной молекулы $\sigma = 0.2 \text{ \AA}$.

Дифракционный предел преодолевается за счет:
 - периодичности структуры,
 - параметрической описания измеренных распределений.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Построение Эвальда

$f = F \delta(k - 2\pi H)$
 $k = k_0 + k_1 = k_2 + k_3$ - вектор в обратной решетке
 $k = k_2 - k_1 = 2\pi H$

Paul Peter Ewald
 23.01.1898, Germany
 22.08.1985, USA

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Форма узлов обратной решетки

Свойства скалярного произведения:
 - вектор кристалла (a),
 - вектор дифрактора в кристалле ($2\pi/a$),
 - взаимные длины волны (TOF).

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Построение Эвальда для $\lambda = \text{const} = \lambda_0$

1. В начале координат проводится линия, соответствующая ориентации первичного пучка относительно кристалла.
2. На линии откладываются отрезки длиной $k_0 = 1/\lambda_0$.
3. На концах отрезка рисуются круги (сфера) радиусом $1/\lambda_0$.
4. Узлы обратной решетки, попавшие на круг (сферу), дают дифракционные направления при соответствующем угле рассеяния 2θ .

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Построение Эвальда для $2\theta = \text{const} = 2\theta_0$ (сканирование вдоль вектора H)

1. В начале координат проводится линия, соответствующая ориентации первичного пучка относительно кристалла.
2. На линии координат через узлы (h, l, m) , $(2h, 2l, 2m)$ и т.д. выстраиваются параллельные вектору H.
3. На середине отрезка (h, l, m) , $(2h, 2l, 2m)$ и т.д. выстраиваются перпендикуляры к вектору H.
4. Пересечения перпендикуляров с линией первичного пучка дают дифракционные направления с длиной волны λ_1, λ_2 и т.д. при фиксированном угле рассеяния $2\theta_0$ (поверхности отражения).

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Одномерное сканирование вдоль вектора H

$I(k)$, $k = H$ - радиус-вектор в обратном пространстве
 $I(d)$, $d = 1/H$ - межплоскостное расстояние в кристалле.
 $\Delta d = \Delta(1/H) = -d^2$

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Многомерная дифракция

Сканирование обратного пространства по TOF дифрактометре - это взаимное преобразование 1D ИЧД. Рабочий интервал волновой длины $\lambda_{\text{min}} - \lambda_{\text{max}}$. Детектор сканирует интервал радиусов $(2\theta_{\text{min}} - 2\theta_{\text{max}})$. Реконструируется дифракционная яма, соответствующая узлам обратной решетки, взаимные векторы сектора.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Многомерная дифракция

2D сетки узлов (800) неметаллического КДР-РФ, при $1-80 \text{ K}$, измерение 1D ИЧД.
 2D сетки узлов (440) и (220) неметаллического КДР-РФ, при $1-200 \text{ K}$, измерение 1D ИЧД, при $1-200 \text{ K}$.

Одновременное сканирование вдоль TOF и 2θ осей. Несколько тысяч точек интегрируются одновременно.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 7. Дифракция излучений на периодических структурах

Формализм и некоторые уравнения дифракции

1. Упругое рассеяние. Кинематическая теория (первое борновское приближение). Формула Дебая. Амплитуда рассеяния конечного кристалла.
2. Интенсивность рассеяния конечного кристалла.
3. Интенсивность рассеяния реального кристалла.
4. Параметры атомного смещения.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 8. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Формализм и некоторые уравнения (1)

$Q = k_f - k_i$, $k_f = 2\pi/\lambda_f$, $k_i = 2\pi/\lambda_i$
 $k_i = 2\pi/\lambda_i$, $Q = k_f - k_i$

В экспериментах по рассеянию падающая частица (нейтрон, электрон, фотон ...) испытывает изменение в своем импульсе и энергии.
 $(h/2\pi)Q = (h/2\pi)(k_f - k_i) = \hbar s$, $\hbar v = E_f - E_i$

В дальнейшем рассмотрении ограничимся упругим рассеянием ($\hbar v = 0$), для которого $|k_f| = |k_i| = 2\pi/\lambda$, $Q = Q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, θ - половина угла рассеяния.
 "кристаллографический вектор рассеяния": $s = Q/2\pi$.

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 8. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Формализм и некоторые уравнения

В кинематической теории (первое борновское приближение), амплитуда волны, рассеянной объектом, есть Фурье-преобразование (FT) его рассеивающей плотности (SD) $\rho(r)$, измеренной в см³.
 Любой объект можно рассматривать как составленный из атомов с SD $F_{\text{ат}}(r)$ центрированной в положениях R_j ; SD и соответствующая амплитуда рассеяния и интенсивность могут быть записаны как:
 Рассеивающая плотность: $\rho(r) = \sum_j \rho_j(r - R_j)$
 Амплитуда рассеяния: $A(s) = \text{FT}[\rho(r)]$

$A(s) = \sum_j \exp(2\pi i s R_j) \int \rho_j(u) \exp(2\pi i u s) d^3u$
 $A(s) = \sum_j f_j(s) \exp(2\pi i s R_j)$
 $I(s) = A(s)A^*(s) = \sum_j \sum_k f_j(s) f_k^*(s) \exp(2\pi i s (R_j - R_k))$

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 8. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Формализм и некоторые уравнения

Формула Дебая

Для порошков мы должны усреднить интенсивность для всех возможных ориентаций объекта относительно падающего пучка.
 Интенсивность зависит от длины рассеяния s , из s и полного набора межмолекулярных расстояний $R_j = R_j - R_k$; и дается формулой Дебая в терминах $Q = 2\pi s$:

$I(Q) = \sum_j \sum_k f_j f_k \sin^2(QR_{jk}) / (QR_{jk})$

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 8. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Формализм и некоторые уравнения

Амплитуда рассеяния конечного кристалла


Полная рассеивающая плотность бесконечного объекта может быть проинтегрирована следующим способом:
 $\rho(r) = \sum_n \rho_n(r - R_n) = \rho_n(r) * \sum_n \delta(r - R_n) = \rho_n(r) * z(r)$

Для конечного кристалла $z(r)$ должно быть заменено на $z(r)g(r)$, где $g(r)$ - фактор формы кристалла, определяемый как $g(r) = 1$ для r внутри кристалла, и $g(r) = 0$ для r снаружи. Мы определим $G(s) = \text{FT}[g(r)]$.
 Амплитуда рассеяния конечного кристалла:
 $A(s) = \text{FT}[\rho(r)]$, $Z(s) = \text{FT}[z(r)] = 1/V \sum_n \delta(s - H)$
 $A(s) = \text{FT}[\rho_n(r) * z(r)g(r)] = F(s)Z(s) * G(s) = F(s) \sum_n G(s - H)$
 Условия Лауэ: $s \cdot H = \text{Закон Брэгга}$ ($s = \frac{1}{\lambda} \sin \theta$, $H = 1/d_{hkl}$)

Автоматическая индексация: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбачан А.И. Лекция 8. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Интенсивность рассеяния конечных кристаллов

Фактор формы: $g(\mathbf{r})$ определен как $g(\mathbf{r})=1$ для \mathbf{r} внутри кристалла, и $g(\mathbf{r})=0$ для \mathbf{r} снаружи $\Rightarrow G(\mathbf{s})=FT\{g(\mathbf{r})\}$.
 $G(\mathbf{s})$ – Фурье преобразование автокорреляционной функции:

$$V\eta(\mathbf{r}) = \int g(\mathbf{u})g(\mathbf{r}+\mathbf{u})d^3\mathbf{u}$$


$h(\mathbf{r})$ – доля полного объема, разделенного, обычно, между объектом и его «изображением», смещенным на вектор \mathbf{r} .
 $\eta(0)=1$ и уменьшается при увеличении \mathbf{r} .

$$I(\mathbf{s})=F^2(\mathbf{s})/V^2 \sum_{\mathbf{H}} G(\mathbf{s}-\mathbf{H}) \sum_{\mathbf{H}'} G(\mathbf{s}-\mathbf{H}') = NF^2(\mathbf{s})(VV_s) \sum_{\mathbf{H}} G^2(\mathbf{s}-\mathbf{H})$$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Интенсивность рассеяния реальных кристаллов

Дефекты: средняя решетка + структурный фактор, в зависимости от элементарной ячейки $I(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\mathbf{R}_m} F_{\mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_m}^* \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_{nm})$

$F_{\mathbf{R}_n}$ – структурный фактор ячейки \mathbf{m} .
 $\rho_{\mathbf{R}_n} = F_{\mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}^*$ – не зависит от \mathbf{m} .
 Число членов во внутренней сумме дается $V\eta(\mathbf{R}_n)/Vc$, и уравнение может быть преобразовано:

$$I(\mathbf{s}) = V/V_c \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) (F_{\mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}^*) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n) = N \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) \rho_{\mathbf{R}_n} \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n)$$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Реальные кристаллы: диффузное рассеяние

Усредненный структурный фактор: $F = (F) = 1/N \sum_{\mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}$
 локальные флуктуации структурного фактора: $\phi_{\mathbf{R}_n} = F_{\mathbf{R}_n} - F$
 $\rho_{\mathbf{R}_n} = F^2 + \phi_{\mathbf{R}_n} \phi_{\mathbf{R}_n}^* = F^2 + \Phi_{\mathbf{R}_n}$

Формала для интенсивности может быть преобразована:

$$I(\mathbf{s}) = I_{\text{Брегг}} + I_{\text{Диффузное}} = N^2 F^2 \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n) + N \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) \Phi_{\mathbf{R}_n} \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n) = N^2 F^2 (VV_s) \sum_{\mathbf{H}} G^2(\mathbf{s}-\mathbf{H}) + N \sum_{\mathbf{R}_n} \Phi_{\mathbf{R}_n} \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n)$$

В последнем выражении, мы сделали приближение $\eta(\mathbf{R}_n)=1$, потому что $\Phi_{\mathbf{R}_n}$ уменьшается с \mathbf{r} быстрее чем $\eta(\mathbf{R}_n)$.

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Деформированные кристаллы

$F_{\mathbf{R}_n} = F \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}_n})$
 с ограничением: $\sum_{\mathbf{R}_n} \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}_n}) = 0$
 Определим: $z(\mathbf{R}_n, \mathbf{s}) = \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}_n} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}_n}))$.
 Формула для интенсивности может быть преобразована:
 $I(\mathbf{s}) = I(\mathbf{s}) = N^2 F^2 \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) z(\mathbf{R}_n, \mathbf{s}) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n)$
 Если $\mathbf{s} = \mathbf{H} + \mathbf{D}$ интенсивность рассеяния вокруг Брегговского пика дается:
 $I_{\mathbf{H}}(\mathbf{D}, \mathbf{s}) = N^2 F_{\mathbf{H}}^2 \sum_{\mathbf{R}_n} \eta(\mathbf{R}_n) z_{\mathbf{H}}(\mathbf{R}_n) \exp(2\pi i \mathbf{D} \cdot \mathbf{R}_n) = F_{\mathbf{H}}^2 W_{\mathbf{H}}(\mathbf{D}, \mathbf{s})$
 размер деформации

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Дифракция на конечном кристалле

Функция формы $f(\mathbf{r})$:
 $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \times f(\mathbf{r})$
 $f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{внутри кристаллита} \\ 0, & \text{вне границ кристаллита} \end{cases}$
 Отсутствие релаксации на границе!
 $F\rho = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = F(\rho_0 \times f) = F\rho_0 \times Ff$

$$F\rho_0 = \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H})$$

$$F\rho_0 \times Ff = \int Ff(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}}) d\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \int Ff(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}}) d\mathbf{k}$$

$$F\rho_0 \times Ff = \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}})$$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Дифракция на конечном кристалле

$F\rho_0 \times Ff = \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}})$
 Т.е. каждый рефлекс размывается в $Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}})$
 Интересно, что интегральная интенсивность рефлекса:
 $I_{\mathbf{H}} = |F_{\mathbf{H}}|^2 \int |Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}})|^2 d\mathbf{q}$
 Согласно равенству Парсевала:
 $\int |Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\mathbf{H}})|^2 d\mathbf{q} = \int |f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = V_{\text{крист}}$
 Простейшие функции формы – куб, параллелепипед, шар...

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Методы расчета параметров микроструктуры

Зачастую необходимо использовать проинтегрированные функции:
 Функция Вольт (псевдо-Войт, PV):
 $PV(x) = \eta G(x) + (1-\eta)U(x), \eta = 0-1$
 Обратите внимание на пределы фактора формы – при выходе за границы диапазона используются аналитические функции неинтегрированной!



$$\frac{2}{\pi} \leq \phi \leq 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

$$\phi = \frac{FWHM}{\beta}$$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Структурная амплитуда

Как же описать дифракцию РИ на 3D кристалле – системе атомов?
 Не множество векторов \mathbf{q} :
 $\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (Закон Брегга)

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Очевидно, что суммирование можно ограничить единичной ячейкой, т.к.
 $F_{\mathbf{H}} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$, $\hat{A}_{\mathbf{H}} = \hat{A} F_{\mathbf{H}}$
 ((1) – элементарная ячейка)

Тогда:
 $F_{\mathbf{H}} = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{q}_{\mathbf{H}}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_n} e^{2\pi i (\mathbf{H} - \mathbf{R}_n) \cdot \mathbf{r}} F_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{q}_{\mathbf{H}}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{q}_{\mathbf{H}})$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Структурная амплитуда

Итак: $\hat{A}_{\mathbf{H}} = \hat{A} F_{\mathbf{H}}$ где $F_{\mathbf{H}} = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_n} F_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{q}_{\mathbf{H}})$
 В каких случаях это верно? Тогда, когда $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} \rho_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n} + \mathbf{r})$
 Что может нарушать это соотношение?
 1. Переупорядочивание (ρ) в результате химических взаимодействий
 2. Тепловое движение атомов в кристалле
 3. Наличие упорядоченных дефектов

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\mathbf{r}} g_j(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H} - \mathbf{R}_n) \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n} + \mathbf{r})} F_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{q}_{\mathbf{H}})$$

Заселенность / Параметр атомного смещения (тепловой параметр)

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Параметры атомного смещения

Атом колеблется относительно равновесного положения:
 $\rho_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}) = \int \rho_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{R}_n}) h(\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n} = \rho_{\mathbf{R}_n} * h$
 где $h(\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n}, \mathbf{r})$ – плотность вероятности пребывания атома в точке $\mathbf{r}_{\mathbf{R}_n}$.
 Ситуация сильно упрощается:
 $F\rho_{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}) = F\rho_{\mathbf{R}_n} * Fh$
 Тогда для каждого атома действительно будет существовать $\langle \mathbf{q} \rangle$:
 $I(\mathbf{q}_{\mathbf{H}}) = \int |h(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}|^2$
 В самом простом варианте плотность вероятности сферически симметрична
 $i(\frac{\sin \theta}{\lambda}) = \exp(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) = \exp(-8\pi^2 \langle U_j \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$
 $\langle U_j \rangle$ – среднеквадратичное отклонение от положения равновесия

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Параметры атомного смещения

Параметр атомного смещения (тепловой параметр) – в яче U
 $U = 0.001 - 0.06 \text{ \AA}^2, B = 0.1 - 5 \text{ \AA}^2, V = 8\pi U \approx 80 U$
 Также широко используется аналитическое приближение:
 $\langle U_j \rangle = \exp(-2\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-2\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-2\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Эллипсоиды ($P > 98\%$) для SiO_2 / Анагармоническое приближение



Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Заселенность

Вероятность присутствия атома в заданной позиции может быть меньше 1
 $g_j < 1$

1. Присутствие вакансий (Fe_xO),
2. Твердые растворы замещения ($\text{K}_x\text{Li}_x\text{Cl}$),
3. Растворы внедрения (Ca_x),
4. Существование разных структурных блоков ($\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{C}_x$).

Тогда $\rho^j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} g_j \rho_{\mathbf{R}_n}^j(\mathbf{r})$ и $\sum_{\mathbf{R}_n} g_j \leq 1$
 и расписавший фактор
 $F\rho^j(\mathbf{r}) = F \left(\sum_{\mathbf{R}_n} g_j \rho_{\mathbf{R}_n}^j(\mathbf{r}) \right) = \sum_{\mathbf{R}_n} g_j F(\rho_{\mathbf{R}_n}^j(\mathbf{r})) = \sum_{\mathbf{R}_n} g_j F_{\mathbf{R}_n}^j(\mathbf{q})$

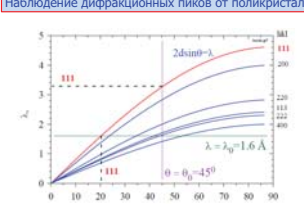
Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 5. Формализм и некоторые уравнения дифракции

Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

1. Структурный фактор.
2. Порошковое усреднение.
3. Профиль порошковой дифрактограммы.
4. Функции формы пика порошковой дифрактограммы
5. Деформированные кристаллы. Эффекты размера зерна и напряжений в обратном пространстве.

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Наблюдение дифракционных пиков от поликристалла



Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Нейтронограмма от поликристалла



Интенсивности пиков – структура (и текстура) образца.
 Положение пиков – средний параметр элементарной ячейки.
 Широты пиков – размер блоков и дисперсия параметров ячейки.

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Ширина дифракционных пиков

Эффект размера / Эффект напряжений

$$\rho(x) = \exp(-x^2/2\sigma^2) / (2\pi)^{1/2} \sigma$$

$$W = 2(2 \ln 2)^{1/2} \sigma = 2.3548 \sigma$$

$$W_c = 1/(2\pi W_c)$$

$$\Delta H = 1/2\pi W_c$$

$$d = 1/H, \Delta d/d = \Delta H/H$$

$$\Delta H = H$$

$$\Delta d/d = d/2\pi W_c, \Delta d = d^2$$

$$\Delta d/d = \epsilon, \Delta d = d \epsilon$$

$$d \approx 2 \text{ \AA}, W_c = 300 \text{ \AA}, \Delta d/d = 0.001$$

$$\sigma = 10^4 \text{ eF/cm}^2, E = 100 \text{ ГПа} = 10^6 \text{ eF/cm}^2 (\text{А}), \Delta d/d = 0.001$$

Атмосфера структуры вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения
 Карбышев А.И. Лекция 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Ширина дифракционных пиков: strain и size эффекты

$$W^2 = C_1 + C_2 d^{-2} + C_3 d^2 + C_4 d^4$$

Функция разрешения TOF-дифрактометра

Микроискажения, $C_2 = (\Delta a/a)^2$

Радиус фазки, $C_3 = (1/L)^2$

Стандартные образцы (NAC, MgO) без искажений.

Микроискажения или фазки температуры.

Шары фазки в полукристаллическом Ni

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Нейтронный структурный анализ

$$I(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})|^2 \sim \int b(r) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r$$

Наиболее общей задачей является восстановление рассеивающей плотности $b(r)$ (ядерной или зарядной) по измеренной интенсивности $I(\mathbf{q})$ с атомными ($l_i \leq 0.1 \text{ \AA}$) разрешениями.

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик структуры кристалла, к которым относятся:

- пространственная симметрия,
- параметры элементарной ячейки,
- координаты атомов,
- тепловые параметры атомов,
- факторы заполнения по шлям,
- микроструктурные характеристики.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Сечения рассеяния и структурный фактор

$$\sigma(\mathbf{s}) = (2\pi)^3/V_c^2 |F(\mathbf{H})|^2 \varphi(\mathbf{s} \cdot 2\pi\mathbf{H})$$
 - дифференциальное сечение рассеяния

$F_{\text{ид}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j/4d^2)$ - структурный фактор

$\varphi(\mathbf{s} \cdot 2\pi\mathbf{H})$ - форма узла обратной решетки

$\varphi(\mathbf{s} \cdot 2\pi\mathbf{H}) \rightarrow \delta(\mathbf{s} \cdot 2\pi\mathbf{H})$ - для совершенного кристалла

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Определение структурных факторов

$$I_{\text{ид}} = \int |f(\mathbf{s})|^2 \Phi_{\text{ид}}(\mathbf{s}) L(\mathbf{s}, \theta) F_{\text{ид}}^2 A(\mathbf{s}, \theta) \gamma(\mathbf{s}, \theta) d\mathbf{s}$$
 - интегральная интенсивность пика

$\Phi_{\text{ид}}(\mathbf{s})$ - эффективный спектр.

$L(\mathbf{s}, \theta)$ - фактор Лоренца.

$A(\mathbf{s})$ - фактор поглощения.

$\gamma(\mathbf{s})$ - коэффициент эквивалентности.

$F_{\text{ид}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j/4d^2)$ - структурный фактор

$\Phi_{\text{ид}}(\mathbf{s}) = \Phi(\lambda) \cdot \eta(\lambda) \cdot \nu(\lambda) \cdot T(\lambda)$

Фактор Лоренца: $\lambda = \lambda_0, L_p = \lambda^3 / 4 \sin^2 \theta$

Фактор поглощения: $\mu = \mu_0, L_p = \lambda^3 / 4 \sin^2 \theta$

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Эффективный спектр тепловых нейтронов

Спектр нейтронов из искусственных источников спектры же равновесного максвелловского распределения и неупругих нейтронов.

Эффективный спектр нейтронов зависит от исходного распределения, функции пропускания на протекной бари и эффективности детектора.

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Поправки при определении структурных факторов

$\Phi(\lambda)$ - эффективный спектр нейтронов

$A(\lambda)$ - фактор поглощения

$\gamma(\lambda)$ - коэффициент эквивалентности

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Формализм и некоторые уравнения Деформированные кристаллы

$F_m = F \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_m)$, со связью: $\sum_m \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_m) = 0$

Определение: $\zeta(\mathbf{R}_m, \mathbf{s}) = \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_{m-\mathbf{R}_m})$.

Формула для интенсивности может быть преобразована:

$I(\mathbf{s}) = I_0 = N F^2 \sum_m \eta(\mathbf{R}_m) \zeta(\mathbf{R}_m, \mathbf{s}) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m)$

Если $\mathbf{s} = \mathbf{H} + \Delta \mathbf{s}$ интенсивность рассеяния вокруг брэгговского пика:

$I_H(\Delta \mathbf{s}) = N F^2 \sum_m \eta(\mathbf{R}_m) \zeta_H(\mathbf{R}_m) \exp(2\pi i \Delta \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m) \approx F^2 \Omega_c(\Delta \mathbf{s})$

размер деформация

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Эффекты размера зерна и напряжений в обратном пространстве

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Формализм и некоторые уравнения Порошковое усреднение

Обратное пространство, связанное с идеальным порошком: набор сферических оболочек, пересечения которых со сферой Звальда производят рассеяние, распределенное в конусах, имеющих общую ось с падающим лучом.

Интенсивность от монокрystalла вокруг одного брэгговского пика: $I_H(D_s) = F^2 W_H(D_s)$ 3D

Для порошка (после сферического усреднения), набор эквивалентных nodes: $I_H(D_s) \approx \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^2 W_{\mathbf{h}}(D_s)$ 1D

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Профиль порошковой дифрактограммы (I)

Модель для расчета порошковой дифрактограммы:

$$y_{ci} = \sum_{\mathbf{h}} I_{\mathbf{h}} \Omega(T_i - T_{\mathbf{h}}) + b_i$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1$ Функция профиля характеризуется его полной шириной на половине высоты (FWHM=H) и параметрами формы (η, m, \dots)

$\Omega(x) = g(x) \otimes f(x) = \text{instrumental} \otimes \text{intrinsic profile}$

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Профиль порошковой дифрактограммы (II)

$$y_{ci} = \sum_{\mathbf{h}} I_{\mathbf{h}} \Omega(T_i - T_{\mathbf{h}}) + b_i$$

$I_{\mathbf{h}} = I_{\mathbf{h}}(\beta_s)$ Содержит структурную информацию: положения атомов, магнитные моменты, и т.д.

$\Omega = \Omega(x_{\mathbf{h}}, \beta_m)$ Содержит микроструктурную информацию: инстр. разрешение, дефекты, размеры кристаллитов...

$b_i = b_i(\beta_b)$ Фон: шум, диффузное рассеяние, ...

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Интенсивности дифракционного пика

Структурный фактор: $F_{\text{ид}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)$

$F_{\text{ид}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Интенсивности порошковой пика: $I_{\text{ид}} = s \rho_{\text{ид}} L_p A_p F_{\text{ид}}^2$

Корректирующие факторы: s - шкальный фактор, L - фактор Лоренца, p - поправка на поглощение, A - поправка на текстуру

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Несколько фаз ($\phi = 1, n, \phi$), дающих вклад в один дифракционный профиль

$$y_{ci} = \sum_{\phi} s_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} I_{\phi, \mathbf{h}} \Omega(T_i - T_{\phi, \mathbf{h}}) + b_i$$

Несколько фаз ($\phi = 1, n, \phi$), дающих вклад в несколько ($\rho = 1, n, \rho$) дифракционных профилей

$$y_{ci}^{\rho} = \sum_{\phi} s_{\phi}^{\rho} \sum_{\mathbf{h}} I_{\phi, \mathbf{h}}^{\rho} \Omega^{\rho}(T_i - T_{\phi, \mathbf{h}}) + b_i^{\rho}$$

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Функции формы пика порошковых дифрактограмм

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Функция Гаусса

$$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2)$$

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

Интегральная ширина: $\beta = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Свойства сверток функций Гаусса и Лоренца

$$L(x, H_1) \otimes L(x, H_2) = L(x, H_1 + H_2)$$

$$G(x, H_1) \otimes G(x, H_2) = G(x, \sqrt{H_1^2 + H_2^2})$$

$$L(x, H_L) \otimes G(x, H_G) = V(x, H_L, H_G)$$

Атомная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Лурбасов А.И., Лещин 7. Формализм и некоторые уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Функция Фойта

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x-u)G(u)du$$

$$V(x) = V(x, H_L, H_G) = V(x, \beta_L, \beta_G)$$

Функция псевдо-Фойта

$$pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x)$$

$$pV(x) = pV(x, \eta, H)$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Функция Фойта

$$V(x) = \beta_G^{-1} \operatorname{Re} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |x| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right]$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Mapping: псевдо-Фойт ↔ Фойт
Формулировка Thomson-Cox-Hasting

$$(H, \eta) = F(H_G, H_L)$$

$$H = (H_L^2 + 2.69269H_L^2 H_G + 2.42843H_G^2 H_L^2 + 4.47163H_G^2 H_L^2 + 0.07842H_L H_G + H_G^2)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3$$

$$(H_G, H_L) = F^{-1}(H, \eta)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{-2}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Моделирование функции профиля компонентами Гаусса и Лоренца для дифракции с постоянной длиной волны

$$H_G^2 = (U + (1-\xi)^2 D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{J_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = (X + \xi D_{ST}) \tan \theta + \frac{[Y + F(S_{ST})]}{\cos \theta}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Самая общая функция профиля для времяпролетной порошковой нейтронной дифракции

$$\Omega(x) = pV(x) \otimes E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} pV(x-t)E(t)dt$$

Свертка псевдо-Фойта с back-to-back экспоненциалами:

$$E(t) = 2Ne^{at} \quad t \leq 0 \quad \text{компонента подъема}$$

$$E(t) = 2Ne^{-bt} \quad t > 0 \quad \text{компонента распада}$$

$$N = \frac{\alpha\beta}{2(\alpha + \beta)}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Результат свертки:

$$\Omega(x) = (1-\eta)N \{ e^{\alpha} \operatorname{erfc}(y) + e^{\beta} \operatorname{erfc}(z) \}$$

$$- \frac{2N\eta}{\pi} \{ \operatorname{Im}[e^{\alpha} E_1(p)] + \operatorname{Im}[e^{\beta} E_1(q)] \}$$

$\mathfrak{I}\{z\}$: дополнительная функция ошибок
 E_1 : экспоненциальная интегральная функция со сложным аргументом

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Несколько параметров TOF функции профиля для порошков:

$$u = \frac{1}{2} \alpha (\alpha^2 + 2x) \quad v = \frac{1}{2} \beta (\beta^2 - 2x)$$

$$y = \frac{\alpha \sigma^2 + x}{\sqrt{2\sigma^2}} \quad z = \frac{\beta \sigma^2 - x}{\sqrt{2\sigma^2}}$$

$$p = \alpha x + \frac{i\alpha y}{2} \quad q = -\beta x + \frac{i\beta y}{2}$$

Переменная гауссовой компоненты: σ^2
FWHM лоренцевой компоненты: γ

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Зависимости T.O.F констант подъема и распада с d-расстоянием (1)

Наиболее простая модель: 7 инструментальных параметров

$$T_h = Z_0 + D_1 d_h + D_2 d_h^2$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{d_h} \quad \beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{d_h^4}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Зависимости T.O.F констант подъема и распада с d-расстоянием (2)

$$T_h^c = nT_h^c + (1-n)T_h^t$$

$$T_h^c = Z_0^c + D_1^c d_h$$

$$T_h^t = Z_0^t + D_1^t d_h - \frac{A^t}{d_h}$$

$$n = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ W_{\text{cross}} \left(T_{\text{cross}} - \frac{1}{d_h} \right) \right\}$$

TOF рассчитывается как функция раздельных энтепловой и тепловой компонент сквозь область пересечения

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Зависимости T.O.F констант подъема и распада с d-расстоянием (3)

$$\frac{1}{\alpha} = n\alpha^c + (1-n)\alpha^t \quad \frac{1}{\beta} = n\beta^c + (1-n)\beta^t$$

$$\alpha^c = \alpha_0^c + \alpha_1^c d_h \quad \beta^c = \beta_0^c + \beta_1^c d_h$$

$$\alpha^t = \alpha_0^t - \frac{\alpha_1^t}{d_h} \quad \beta^t = \beta_0^t - \frac{\beta_1^t}{d_h}$$

$\alpha^{(i)}, \beta^{(i)}$ **Обратные единицы α и β**

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Деформированные кристаллы

$$F_m = F \exp(2\pi i s u_m)$$

с ограничением: $\sum_m \exp(2\pi i s u_m) = 0$

Определим: $z(\mathbf{R}_m, s) = \exp(2\pi i s \langle \mathbf{u}_m, \mathbf{u}_{\text{max}} \rangle)$

Формула для интенсивности может быть преобразована:

$$I(s) = |I(s) = N^2 \sum_m \langle \mathbf{R}_m \rangle z(\mathbf{R}_m, s) \exp(2\pi i s \langle \mathbf{R}_m \rangle)$$

Если $s = \mathbf{H} + \mathbf{D}s$ интенсивность рассеяния вокруг Брегговского пика дается:

$$I_h(\mathbf{D}s) = N^2 \sum_m \langle \mathbf{R}_m \rangle z_h(\mathbf{R}_m) \exp(2\pi i \mathbf{D}s \langle \mathbf{R}_m \rangle) \approx F^2 W_h(\mathbf{D}s)$$

размер деформация

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Порошковое усреднение

Обратное пространство с Идеальным Порошком: набор сферических конусов, пересечения которых со сферой Эвальда производят рассеяние; распределение в конусах, имеющих как общую ось гадящего луча.

Монокристаллическая интенсивность вокруг отдельного Брегговского пика:

$$I_{\text{H}}(\Delta s) \approx F^2 \Omega_{\text{H}}(\Delta s) \quad 3D$$

Для порошка (после сферического усреднения), набор эквивалентных узлов:

$$I_{\text{H}}(\Delta s) \approx \sum_{\text{H}} F^2 \Omega_{\text{H}}(\Delta s) \quad 1D$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Порошковое усреднение

Для порошка (после сферического усреднения), набор эквивалентных узлов:

$$I_{\text{H}}(\Delta s) \approx \sum_{\text{H}} F^2 \Omega_{\text{H}}(\Delta s) \quad 1D$$

$$\Omega_{\text{H}}(\Delta s) \approx \sum_{\text{H}} \left\{ \eta_{\text{H}} \zeta_{\text{H}} \exp(2\pi i \Delta s n d_{\text{H}}) \right\}$$

$$\Omega_{\text{H}}(\Delta s) \approx \sum_{\text{H}} \left\{ A_{\text{H}}^s A_{\text{H}}^p \exp(2\pi i \Delta s n d_{\text{H}}) \right\}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Упрощенные методы обработки микроструктурных эффектов

Собственный профиль пика порошковой дифракции может иметь очень сложную форму, которая не может быть представлена в конечной аналитической форме. В общем случае (Хоррен-Авербах):

$$\Omega_{\text{H}}(\Delta s) = \sum_L \{ A(L) \cos(2\pi \Delta s L) + B(L) \sin(2\pi \Delta s L) \}, \quad L = n d_{\text{H}}$$

$$A(L) = A^s(L) A^p(L), \quad B(L) = A^s(L) B^p(L)$$

При использовании метода полипрофильного анализа необходимы упрощения математических выражений. Наиболее используемый прием - метод интегральной ширины.

Microstructure Analysis from Diffraction
Edited by R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fluka, International Union of Crystallography, 1999

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Упрощенные методы обработки собственного профиля

Метод Уоррена-Авербаха, основанный на представлении собственного профиля пика на порошковой дифрактограмме разданы Фурье имеет проблемы, когда имеется сильное наложение рефлексов. Более того, недостаточность статистики делает метод свертки чрезвычайно неустойчивым.

$$\beta(\text{size}) = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

$$\beta(\text{strain}) = 4\epsilon \tan \theta$$

Методы интегральной ширины, безусловно, намного более просты и устойчивы: здесь параметры деформации и размера – обычно усредненные величины.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Уширение из-за эффектов размера

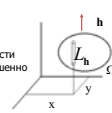
Собственный профиль отдельного отражения из-за эффекта размера имеет интегральную ширину

Формула Шерера: $\beta_s = \frac{\lambda}{\beta_s \cos \theta} = \frac{1}{\beta_s}$

дает усредненный по объему **apparent** размер кристаллитов в направлении, нормальном плоскости рассеяния. Этот **apparent** размер имеет совершенно определенную физическую интерпретацию:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int \int \int V_i(x, y, z) d^3r$$

в терминах нормализованного **column-length** распределения $\rho_c(L)$:

$$\langle D \rangle = \int_0^{\infty} L \rho_c(L) dL$$


Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Лурбасов А.И., Лещин Т. Формализм и нечетные уравнения дифракции на поликристаллическом материале

Понятие ОКР

ОКР – область когерентного рассеяния – упорядоченный участок вещества, на котором возможно когерентное рассеяние волнового пакета рентгеновского излучения

Кристаллиты **ОКР**

Длина когерентности для СиK α_1 – 1 мкм.
ОКР > 1 – 2 мкм можно считать бесконечно большими.

В первом приближении ОКР не должна содержать протяженных дефектов (дислокации, плоскости сдвига и т.д.)

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Влияние размера ОКР на полуширину рефлекса

При уменьшении размера дифракционной решетки максимумы «размазываются». Это легко наблюдать для видимого света.

Аналогичное явление, очевидно, есть и для рентгеновского излучения.

Интерференционная функция Лауэ для кубической решетки

$$I = \frac{1}{V} \left| \int_V e^{i(\mathbf{h}\cdot\mathbf{r})} d\mathbf{r} \right|^2 = \frac{1}{V} \prod_{h,k,l} \frac{\sin^2(\pi a h x)}{\pi^2 h^2 x^2} \frac{\sin^2(\pi a k y)}{\pi^2 k^2 y^2} \frac{\sin^2(\pi a l z)}{\pi^2 l^2 z^2}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Влияние размера ОКР на полуширину рефлекса

Физический смысл имеет интегральная ширина рефлекса β

$$\beta = \frac{1}{I_{\text{об}}}$$

$$\beta \propto \frac{1}{FWHM}$$

Рассматривая функцию Лауэ, можно рассчитать:

$$\beta = \frac{1}{I(0)} \int_{-\infty}^{\infty} I(x) dx = \frac{1}{I(0)} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{h,k,l} \frac{\sin^2(\pi a h x)}{\pi^2 h^2 x^2} \dots dx = \frac{N a}{(N a)^2} = \frac{1}{N a} = \frac{1}{D}$$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Дифракция на напряженных кристаллах

Наличие микронапряжений соответствует протяженному распределению параметров элементарной ячейки!

$$\beta = 4\epsilon \tan \theta$$

$$\eta = \beta \cot \theta$$

ϵ – максимальная деформация
 η – кажущаяся деформация

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Метод Шеррера

Метод Шеррера (его современно зря называют методом Дебая-Шеррера) $\beta = \frac{K_p \lambda}{g \cos \theta}$

Необходимо учесть инструментальный вклад!

Для полидисперсной системы:

$$\beta = \frac{\lambda}{(D)_p \cos \theta} \left(\frac{D}{D}_p \right) = \frac{M_p}{K_p M_p}$$

$$M_p = \int D^3 g(D) dD$$

Вещество	Сингла	D , °	D , °	λ , нм	g , нм
Кварц SiO $_2$	ХУа	0.062	26.603	1.5406	130
Кремний Si (NIST 1978a)	СУТ ESRF	0.003	7.3333	0.4012	719
Si $_3$ N $_4$ (распавшаяся)	ХУа	0.123	27.824	1.5406	47
Si $_3$ N $_4$ (5 часов нагрева)	ХУа	0.673	27.0	1.5406	12

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Метод Вильямсона - Холла

Учет влияния размеров ОКР и микронапряжений простой линеаризацией:

Лоренц: $\beta^2 = \frac{1}{(D)_p^2} + 2\epsilon^2 \cot^2 \theta$
Гаусс: $\beta^2 = \frac{1}{(D)_p^2} + \epsilon^2 \cot^2 \theta$

Средний размер ОКР: $g = 11$ нм
Концентрация микронапряжений: $\epsilon = 0.004$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Метод Вильямсона - Холла

Палладиевая пластинка, обработанная кручением под высоким давлением.

Метод Уильямсона-Холла не применим.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Работа с Фурье-трансформантами

- Метод Шеррера: "volume weighted column length" (VWCL)
- Методы Уоррена-Ауэрбаха: "surface-weighted column length" ("area-weighted", SWCL)

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Применение полнопрофильных методов

$g(x) = \sum_{hkl} \sum_{i,j,k} V_{hkl}^2 \exp(i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{ij}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{kl})$

$W, V, Z = 0$

В варианте FP уточняются непосредственно параметры микроструктуры

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Работа с Фурье-трансформантами

Метод Уоррена-Авербаха.

$$I(x) = k(x) \sum_{hkl} A_{hkl}^2 \exp(i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{hkl})$$

$$A_{hkl} = A_{hkl}^2 \exp(i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{hkl})$$

$$(D)_{hkl} = \frac{M_{hkl}}{K_{hkl} M_{hkl}}$$

- Необходимо использовать минимум два рефлекса одной зоны – для расчета вкладов остаточной напряженности
- Метод коррекции – сравнительный по объему размер ОКР, поэтому результаты отличаются
- Комбинировать двух методов может дать нетривиальные результаты по размерам:

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Резюме

- На форму рефлекса влияют как особенности инструмента, так и несовершенство образца.
- Несовершенство образца – малый размер ОКР, повышенная концентрация дефектов.
- Методы Шеррера, Уильямсона-Холла – быстрый и не очень точный путь оценки микроструктуры.
- Метод Уоррена-Ауэрбаха, и, особенно, метод WPPM – сложные высокоточные методы расчета не только размеров ОКР, но и параметров деформации.
- Аморфные фазы – широкие максимумы (галло) на дифрактограммах.
- По площади галло можно провести экспресс-оценку количества аморфной фазы.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 7. Формализм и некоторые варианты дифракции на поликристаллическом материале

Структурная обработка экспериментальных данных

- Анализ интенсивности дифрактограммы. Интенсивность дифракционного пика как функция сечения рассеяния и функции разрешения. Интегральная интенсивность пика. Структурная информация, содержащаяся в интегральных интенсивностях.
- Определение кристаллической структуры как процесс определения «фаз» структурных факторов. Решение фазовой проблемы.
- Методы прямого пространства. Решение кристаллических структур методами порошковой дифракции в прямом пространстве.
- Нейтронная порошковая дифракция с постоянной длиной волны. Временная порошковая нейтронная дифракция.
- Ограничения порошковой дифракции.
- Информация, содержащаяся в нейтрограммах.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

Нейтронный структурный анализ

$I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2 - |b(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|^2$

Наиболее общей задачей является восстановление рассеявшей плотности $b(\mathbf{r})$ (каждой или магнитной) по измеренной интенсивности $I(\mathbf{q})$ с атомом ($b_i \leq 0.1 \text{ \AA}$) разрешением.

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик структуры кристалла, к которым относятся:

- пространственная симметрия,
- параметры элементарной ячейки,
- координаты атомов,
- температурные параметры атомов,
- факторы снижения пошлей,
- микроструктурные характеристики,
- и т.д.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

Сечение рассеяния и структурный фактор

$\sigma(\mathbf{q}) = (2\pi)^3 V_c^{-1} |F(\mathbf{q})|^2 \Phi(\mathbf{q}, 2\pi\mathbf{H})$ – дифференциальное сечение рассеяния

$F_{\text{hkl}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j/4d^2)$ – структурный фактор

$\Phi(\mathbf{q}, 2\pi\mathbf{H})$ – форма узла обратной решетки

$\Phi(\mathbf{q}, 2\pi\mathbf{H}) \rightarrow \delta(\mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})$ – для совершенного кристалла

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

Определение структурных факторов

$I_{\text{hkl}} = \int I(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \Phi_{\text{hkl}}(\lambda) L(\lambda, \theta) |F_{\text{hkl}}|^2 A(\lambda, \theta) u(\lambda, \theta)$ – интегральная интенсивность пика

$\Phi_{\text{hkl}}(\lambda)$ – эффективный спектр,
 $L(\lambda, \theta)$ – фактор Лоренца,
 $A(\lambda, \theta)$ – фактор поглощения,
 $u(\lambda, \theta)$ – коэффициент экстинкции.

$F_{\text{hkl}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j/4d^2)$ – структурный фактор

$\Phi_{\text{hkl}}(\lambda) = \Phi(\lambda) \eta(\lambda) \nu(\lambda) T(\lambda)$

Фактор Лоренца:
 $\lambda = \lambda_0, L_p = 3/4 \ln 2 \theta$
 $\theta = \theta_p, L_s = 3/2 \ln 2 \theta$
 $L_v = (\lambda/\theta^2) L_p$

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

Эффективный спектр тепловых нейтронов

Спектр нейтронов от амплитудного источника состоит из равновесного максимума рассеяния и зонтильных нейтронов.

Эффективный спектр нейтронов зависит от величины размазывания, функции пропускания на кристаллы бал и эффективности детектора.

Автоматическая структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронного излучения

Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных

Поправки при определении структурных факторов

$\Phi(\lambda)$ – эффективный сдвиг векторов
 $A(\lambda)$ – фактор поглощения
 $y(\lambda)$ – коэффициент экстинкции

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 5

Метод Ритвельда

Метод Ритвельда заключается в обработке кристаллической (и/или магнитной) структуры путем минимизации взвешенной, возведенной в квадрат, разницы между наблюдаемыми и рассчитанными профилями по параметрическому вектору β

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n W_i \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2$$

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

σ_i^2 – дисперсия "наблюдения" y_i

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 7

Структурная информация, содержащаяся в интегральных интенсивностях

$$I_h = \{LpOACF^2\}_h$$

Интегральные интенсивности пропорциональны квадрату структурного фактора F .

Здесь факторы:
 Лоренц-поляризация (L),
 преимущественная ориентация (O),
 поглощение (A),
 другие "коррекции" (C) ...

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 8

Расчет структурного фактора

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{h}) T_j \sum_s \exp\{2\pi i[\mathbf{h}\{S\mathbf{t}_j, \mathbf{r}_j\}]\}$$

$$\mathbf{h}_r = (h, k, l), \quad (r = 1, 2, \dots, N)$$

$$\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j), \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 9

Определение кристаллической структуры

Классически, определение кристаллической структуры, рассматривается как процесс определения «фаз» структурных факторов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp\{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}\}$$

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}| \exp\{-2\pi i(\mathbf{h} \mathbf{r} + \Phi_{\mathbf{h}})\}$$

Для centrosymmetric структуры $\Phi_{\mathbf{h}} = 0$ или $1/2$
 Знание всех фаз, измеренных структурных факторов позволяет составить карту плотности, из которой извлекается структура (химически распознается).

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 10

Важность фазы в переносе информации

Амплитуда угла – фазы волн
 Фазы – информация
 Четкие пики

Из курса Юлиана Карсона "Book of Fourier"
 Фигуры: чаша, куб, шар, спираль, цилиндр, конус

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 11

Решение фазовой проблемы

Решение "фазовой проблемы" является целью методов определения кристаллической структуры.

Прямые методы занимают проблему поиска фазовых соотношений (формула тангенса) между структурными факторами различных отражений.

Прямые методы требуют большого числа рефлексов и хорошего разрешения (порошки).

Прямые методы в общем случае очень эффективны.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 12

Но ...

иногда прямые методы терпят неудачу в решении специфических структур

или

не могут быть применены из-за плохого качества данных (низкое решение)

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 13

Расчет структурного фактора

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{h}) T_j \sum_s \exp\{2\pi i[\mathbf{h}\{S\mathbf{t}_j, \mathbf{r}_j\}]\}$$

Если химический состав и пространственная группа известны, то мы должны определить только $3n$ переменные

$$F_{obs}(\mathbf{h})_r \approx \sum_{j=1}^n O_j f_j T_j \sum_s \exp\{2\pi i[\mathbf{h}\{S\mathbf{t}_j, \mathbf{r}_j\}]\}$$

$$\mathbf{h}_r = (h, k, l), \quad (r = 1, 2, \dots, N)$$

$$\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j), \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 14

Структурный анализ монокристаллов

$$F_{\mathbf{hkl}} = \sum_j b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$
 – структурный фактор.
 Разложение в ряд Фурье периодической функции $b(x, y, z)$
 $b(x, y, z) \sim \sum_{\mathbf{hkl}} F_{\mathbf{hkl}} \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}$ – расщепленная плотность.
 Обратное фурье-преобразование (фурье-синтез).

Фазовая проблема структурного анализа

$$F_{\mathbf{hkl}} = |F_{\mathbf{hkl}}| \exp(i\varphi_{\mathbf{hkl}}), \quad \varphi = \text{фаза структурного фактора}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 15

Фурье-синтез кристаллической структуры

Фурье-синтез структуры кристаллов

Сечение: $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$

Результативный свет:
 Сечение: $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, z = 0$

Структура $HgBa_2CaO_8$
 Плотная ОЗ замещения висмутитом $\rho(O) = 0.12$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 16

Структура поликристалла – параметрическая задача

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

$$I(\mathbf{hkl}) \sim |F_{\mathbf{hkl}}|^2 F_{\mathbf{hkl}}$$
 – интенсивность дифракционного пика
 $\chi^2 = \sum_{\mathbf{hkl}} (I_j - I_c)^2 \rightarrow \min$ – функционал для минимизации,
 I_j – измеренные интенсивности пиков,
 I_c – рассчитанные интенсивности пиков.

Параметры для минимизации:
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки,
 v_j – фактор заселенности j -го атома,
 x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома,
 U_j, V_j, W_j – изотропный температурный фактор j -го атома,
 B_{ij} – анизотропные температурные факторы j -го атома.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 17

Среднее разрешение (в \AA^3) между соседними рефлексами

Функция разрешения в обратном пространстве $Q = 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ по Брэгговским пикам

Хорошо разрешенные рефлексы – когда их максимумы расположены на расстояниях больших, чем ρ_0

$$\Delta(Q) = 2\pi^2 j / (Q^2 V_0) \approx \rho_0$$

j – Общая multiplicity Лауэ класса
 V_0 – Объем примитивной ячейки в \AA^3

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 18

Необходимость высокого разрешения

$V_{123} \text{ Cu}_2\text{Fe}$ High resolution 0.1%

$V_{123} \text{ Cu}_2\text{Fe}$ Low resolution 3%

В структуре $YBa_2Cu_3Fe_xO_{7-x}$ 18 независимых параметров: (a, b, c) – ячейка, $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_7, V_8, V_9, V_{10}, V_{11}, V_{12}, V_{13}, V_{14}, V_{15}, V_{16}, V_{17}, V_{18}$

Для надежного уточнения необходимо иметь ~5 точек на параметр, т.е. ~90 анизотропных пиков.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 19

Нейтронные дифрактометры для поликристаллов

Разрешение	$\Delta d/d$	Основные задачи
Низкое	±0.01	Высокая светосила Реальные кристы, вкл. давление
Среднее	±0.003	Структуры высокой и средней категорий
Высокое	±0.001	Структуры средней и низкой категорий, анизотропные V_j

Дифрактометры с $\Delta d/d \approx 0.001$:

D2D (ILL, France)	3-человк	1986
HRPD (LL, UK)	10чел	1986
HREDF (JNR, Russia)	RTOF	1995

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 20

Порошковая дифрактограмма

Порошковая дифрактограмма может быть записана в численной форме для дискретного набора углов рассеяния, времени пролета или энергии.

Обозначим эту переменную рассеяния как T .
 Экспериментальная дифрактограмма обычно задается двумя множествами:

$$\{T_i, Y_i\}_{i=1, \dots, n}$$

Профиль может быть смоделирован, используя расчетную величину: Y_c на T -том шаге, суммируя вклад от соседних брэгговских рефлексов плюс фон.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Карбасев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 21

Порошковый дифракционный профиль

Переменная рассеяния 2θ ; время пролета (TOF), энергия

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 22

Методы прямого пространства

- Прямо ищите позиции атомов, объясняя экспериментальные данные
- Минимизируете фактор надежности относительно "вектора конфигурации" или "хрономосков"

$$\omega = [X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_n, Y_n, Z_n]$$

$$R(\omega) = c \sum_{f=1}^N |F_{obs}^2(\mathbf{h}_f) - F_{calc}^2(\mathbf{h}_f, \omega)|$$

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 23

Решение кристаллических структур методами порошковой дифракции в прямом пространстве

- Индексирование порошковой дифрактограммы:** DICVOL, TREOR, PTO, ... (WinPLOTR)
- Извлечение интенсивностей (FullProf):** Определение пространственной группы
- Использование ExPo для решения структуры**
- Если ExPo недостаточно, тогда используем Simulated Annealing (FullProf) or Genetic Algorithms**

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 24

Нейтронная порошковая дифракция с постоянной длиной волны

- Функция разрешения определяется оптическими узлами дифрактометра и коллиматорами. Связь угла рассеяния и длины волны.
- Ограниченный Q-диапазон: зависит от выбранной длины волны. При использовании горячего нейтронного источника (малая λ) увеличение в Q-диапазоне нивелируется более низким разрешением.
- Трудно получить высокое разрешение во всем Q-диапазоне на одном приборе.
- Простота в обработке данных. Минимальная коррекция исходных данных (raw data) перед последующей матобработкой.
- Простые модели формы пиков и более быстрые вычисления при анализе данных.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 25

Время-пролетная порошковая нейтронная дифракция

- Функция разрешения определяется длительностью импульса и длиной пролета.
- Большой Q-диапазон с превосходным разрешением для дифрактометров с большой длиной пролета.
- Просто получить высокое разрешение во всем Q-диапазоне на одном приборе, используя несколько банков детекторов.
- Спектр-дифрактометры позволяют изучать динамику вместе со структурными аспектами.
- Сложная обработка данных. Большая коррекция исходных данных (raw data) перед последующей матобработкой.
- Сложные модели формы пиков и длительные вычисления при анализе данных.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 26

Ограничения порошковой дифракции

- Монокристаллические методы при решении структуры зависят от математического алгоритма и точности регистрации интенсивностей пиков.
- 3D набор дифракционных пятен, получаемый в монокристаллическом эксперименте преобразуется в 1D порошковую нейтрограмму. Это приводит к перекрытию пиков и сильно усложняет определение интенсивностей индивидуальных пиков.
- Кристаллическая симметрия не может определяться прямо из нейтрограммы.
- Смесь фаз может быть проблематичной для решения структур.
- Текстура может приводить к неточностям в пиковых интенсивностях.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 27

Методы порошковой дифракции

- Качественный анализ**
 - Идентификация фаз
- Количественный анализ**
 - Определение параметров элементарной ячейки
 - Анализ отдельных фаз и их соотношения
- Структурная обработка**
 - Метод Ритвелда
- Структурное решение**
 - Методы обратного пространства
 - Методы в прямом пространстве
- Анализ формы пиков**
 - Распределение размеров кристаллитов
 - Микроструктурный анализ
 - Концентрация 2-3 мерных дефектов

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 28

Информация, содержащаяся в нейтрограмме

- Положение пиков**
 - Кристаллическая система
 - Симметрия пространственных групп
 - Трансляционная симметрия
 - Размеры элементарной ячейки
 - Качественная фазовая идентификация
- Интенсивности пиков**
 - Содержание элементарных ячеек
 - Точечная симметрия
 - Количественный фазовый анализ
- Формы и ширины пиков**
 - Размеры кристаллитов (2-200 нм).
 - Неоднородные микродеформации и микронапряжение.
 - Протяженные 2-3 мерные дефекты (дефекты упаковки, антифазные границы, ...)

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 29

Структурные данные из порошковой дифракции

- Почему не используется метод монокристаллической дифракции?
 - Возможно сложно получить монокристалл.
 - Используемая форма материала – поликристалл.
 - Проблемы двойкования и фазовых переходов.
- Какие типы структуры можно проанализировать?
 - Обычно 5 – 15 кристаллографически отличных атомов.
 - Хорошие данные могут позволить получить 50-75 кристаллографически отличных атомов.
- Какой тип данных является наилучшим?
 - Высокое разрешение является очень важным (монокристаллическое излучение и/или синхротрон).
 - Нейтронные данные очень полезны при наличии легких элементов.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 8. Структурная обработка экспериментальных данных 30

Метод Ритвелда

- Структура поликристалла – параметрическая задача.
- Что такое Ритвелдовская обработка?
- Расчетный профиль порошковых дифрактограмм.
- Структурные и профильные параметры.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (I) 31

Структура поликристалла – параметрическая задача

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

$$I(hkl) = \sum_j |F_{j,hkl}|^2 I_{j,hkl}$$

$I(hkl) = \sum_j \omega_j (I_j - I_j^0)^2 \rightarrow \min$ – функционал для минимизации,
 I_j – измеренные интенсивности пиков,
 I_j^0 – рассчитываемые интенсивности пиков.

Параметры для минимизации:
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки,
 v_j – фактор заселенности j-го атома,
 X_j, Y_j, Z_j – координаты j-го атома,
 B_j – изотропный тепловый фактор j-го атома,
 U_j – анизотропные тепловые факторы j-го атома.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (II) 32

Немного о РЕШЕНИИ структур

метод Ритвелда – метод УТОЧНЕНИЯ структуры (требует МОДЕЛЬ).
 Решение структуры – нахождение этой модели

Дифракция с порошка: плюсы и минусы

- плохое качество экспериментальных данных (1D вместо 3D)
- трудности при индексировании
- перекрывание рефлексов
- текстура
- неоднозначный выбор пространственной группы
- возможно калитче примесей в образце
- нет двойкования

Порошковая дифракция – мощный инструмент для решения кристаллических структур, но монокристаллы лучше не перестарать.

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (III) 33

На пути к решению структуры...

Необходимые шаги для успешного решения структуры:
 Получение совершенного образца с высокой кристаллическостью
 Система репликации измерения высокого качества
Индексирование
 Определение пространственной группы
Извлечение величин интенсивностей рефлексов
 Поиск модели кристаллической структуры (данные)
Уточнение структуры методом Ритвелда

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (I) 34

Метод Ритвелда. «Три уровня понимания»

Уровень 1 (черный ящик): начальная модель → программа метода Ритвелда → уточненная модель

Уровень 2: метод Ритвелда – итерационная процедура минимизации отклонения между экспериментальной и расчетной рентгенограммами.
 $\chi^2 = \sum_i w_i (I_{obs,i} - I_{calc,i})^2$
 w_i – вес экспериментальной точки

Уровень 3: детальное понимание математики алгоритма минимизации...

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (II) 35

Иллюстрация подхода: простая линейная регрессия

$y = A + Bx$
 в данном случае есть аналитическое решение:

$$A = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \sum x_i}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}$$

$$B = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}$$

но можно подойти по-другому (итерационный подход):
 1) задать произвольные начальные A и B
 2) изменять их в цикле итераций чтобы минимизировать $\sum (y_i - A - Bx_i)^2$

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (III) 36

Уточнение структуры поликристаллов. Метод Ритвелда (H. Rietveld)

$I(d) = \Phi(d) \lambda(d) \sum_j |F_{j,d}|^2 d_j^4 \rho(d_j, d)$
 – профиль дифракционного спектра

$$\chi^2 = \sum_j \omega_j (I_j - I_j^0)^2 \rightarrow \min$$

Параметры для минимизации:
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки
 v_j – фактор заселенности j-го атома
 X_j, Y_j, Z_j – координаты j-го атома
 B_j – изотропный фактор j-го атома
 U_j – анизотропные факторы j-го атома
 экспериментальные (составные, фаз...)

Автоматическая вычитка: Алгоритм нейтронов и синхротронного излучения
 Карбаев А.И. Лекция 9. Метод Ритвелда (IV) 37

Уточнение структуры поликристаллов

$a = 5.4587(7) \text{ \AA}$, $b = 01 - 1.969(1) \text{ \AA}$, $c = 01 \text{ Ma} = 156.43(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 7.4924(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 021 - 1.999(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 02 \text{ Ma} = 157.82(7) \text{ \AA}$
 $\gamma = 8.4798(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 022 - 1.971(2) \text{ \AA}$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (1)

Уточнение структуры поликристаллов

$$\chi^2 = 1/N \cdot \sum \omega_i (I_i - I_i^c)^2 = 1/N \cdot \sum 1/\sigma_i^2 (I_i - I_i^c)^2 \approx 1 \quad \chi \text{ (хи) - квадрат}$$

$$R_p = 100 \cdot \sum |I_i - I_i^c| / \sum I_i - \text{профильный R-фактор}$$

$$R_w = 100 \cdot \left[\sum \omega_i (I_i - I_i^c)^2 / \sum \omega_i I_i^2 \right]^{1/2} - \text{весовой R-фактор}$$

Программы:
 FullProf: J. Rodriguez-Carvajal
 GSAS: R.B. Von Dreele
 MRIA: В.В. Зыков, В.В. Чернышев

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (2)

Экспериментальная порошковая дифрактограмма

Порошковая дифрактограмма может быть записана в численной форме для дискретного набора углов рассеяния, времена пролета или энергий. Обозначим эту переменную рассеяния как: T . Экспериментальная дифрактограмма обычно задается двумя множествами:

$$\{T_i, y_i\}_{i=1, \dots, n}$$

Профиль может быть смоделирован, используя расчетную величину: y_i на i -том шаге, суммируя вклад от соседних брэгговских рефлексов плюс фон.

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (3)

Порошковый дифракционный профиль

Брэгговское положение T_h

Переменная рассеяния T : время пролета (TOF), энергия

Положение "Г": T_i

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (4)

Метод Ритвелда заключается в обработке кристаллической (и/или магнитной) структуры путем минимизации взвешенной, возведенной в квадрат, разницы между наблюдаемым и расчетным профилями по параметрическому вектору β

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

σ_i^2 дисперсия "наблюдения" y_i

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (5)

Однако, **Метод Ритвелда** может быть легко расширен при использовании, вместо традиционного χ^2 (наименьшие квадраты), другой **Cost** функции, которая будет минимизирована по параметрическому вектору β

$$Cost = \sum_{i=1}^n F(\{y_i - y_{ci}(\beta)\})$$

$$Cost = -\log(Likelihood)$$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (6)

Метод наименьших квадратов: Гаусс -Ньютон (1)

Минимум необходимых условий: $\frac{\partial \chi^2}{\partial \beta} = 0$

Расширение Тейлора $y_{ci}(\beta)$ вокруг β_0 дает возможность применить итерационный процесс. Изменения, которые будут применены к параметрам в каждом цикле для улучшения χ^2 , получены при решении линейной системы уравнений (нормальные уравнения)

$$\Delta \delta \beta = b$$

$$A_{ij} = \sum_i w_i \frac{\partial y_{ci}(\beta_0)}{\partial \beta_i} \frac{\partial y_{ci}(\beta_0)}{\partial \beta_j}$$

$$b_i = \sum_i w_i (y_i - y_{ci}(\beta_0)) \frac{\partial y_{ci}(\beta_0)}{\partial \beta_i}$$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (7)

Метод наименьших квадратов: Гаусс -Ньютон (2)

Изменяя параметров, полученные при решении нормальных уравнений, добавляются к стартовым параметрам, формируя новый набор параметров.

$$\beta_i = \beta_0 + \delta \beta_i$$

Новые параметры рассматриваются как стартовые в следующем цикле, и процесс повторяется, пока не удовлетворен критерий сходимости. Разницы управляемых параметров рассчитываются по выражению:

$$\sigma^2(\beta_i) = (A^{-1})_{kk} \chi^2$$

$$\chi^2 = \frac{\chi^2}{N - P + C}$$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (8)

Метод наименьших квадратов: метод локальной оптимизации

- Процедура наименьших квадратов обеспечивает (когда она сходится) величины параметров, составляющие локальный минимум, наиболее близкий к отправной точке.
- Необходим набор хороших стартовых значений для всех параметров.
- Если по некоторым причинам начальная модель плоха, МНК процедура не будет сходиться и может разойтись.

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (9)

Расчетный профиль порошковых дифрактограмм

$$y_{ci} = \sum_{\{h\}} I_h \Omega(T_i - T_h) + b_i$$

$I_h = I_h(\beta_I)$ Содержит структурную информацию: положения атомов, магнитные моменты, и т.д.

$\Omega = \Omega(x_{hi}, \beta_P)$ Содержит микроструктурную информацию: инструментальное разрешение, дефекты, размеры кристаллитов...

$b_i = b_i(\beta_B)$ Фон: шум, диффузное рассеяние, ...

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (10)

Расчетный профиль порошковых дифрактограмм

$$y_{ci} = \sum_{\{h\}} I_h \Omega(T_i - T_h) + b_i$$

Символ $\{h\}$ значит, что сумма распространяется на те рефлексы, которые дают вклад в канал "i".

Перед выполнением вычислений интенсивностей профиля должны быть приняты во внимание функция разрешения дифрактометра и уширение образцов.

Это причина, почему некоторые Ритвелдовские программы запускаются в два этапа.

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (11)

Несколько фаз ($\phi = 1, n, p$), дающих вклад в один дифракционный профиль

$$y_{ci} = \sum_{\phi} s_{\phi} \sum_{\{h\}} I_{\phi, h} \Omega(T_i - T_{\phi, h}) + b_i$$

Несколько фаз ($\phi = 1, n, p$), дающих вклад в несколько ($p = I, n_s$) дифракционных профилей

$$y_{ci}^p = \sum_{\phi} s_{\phi}^p \sum_{\{h\}} I_{\phi, h}^p \Omega^p(T_i - T_{\phi, h}) + b_i^p$$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (12)

$$y_{ci} = \sum_{\{h\}} I_h \Omega(T_i - T_h) + b_i$$

$$I_h = S \{L p O A C F^2\}_h$$

Интегральные интенсивности пропорциональны квадрату структурного фактора F .
 Здесь факторы:
 Шкальный фактор (S), Лоренц-поляризация (Lp), преимущественная ориентация (O), поглощение (A), другие "коррекции" (C)...

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (13)

Структурный фактор содержит структурные параметры (изотропный случай)

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{h}) T_j \sum_s \exp\{2\pi i [\mathbf{h} \cdot S \{t_j, \mathbf{r}_j\}]\}$$

$$\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j) \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

$$T_j = \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (14)

Структурные параметры (наиболее простой случай)

$\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ **Позиции атомов (до $3n$ параметров)**

O_j **Факторы заселенности (до $n-1$ параметров)**

B_j **Фактора изотропного смещения атомов (температурные) (до n параметров)**

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (15)

Структурные параметры (сложные случаи)

Как в наиболее простом случае + дополнительные или альтернативные параметры:

- Анизотропные температурные факторы (смещения)
- Ангармонические температурные факторы
- Специальные форм-факторы (Symmetry adapted сферические гармоники), TLS для жестких молекул и т.д...
- Магнитные моменты, коэффициенты Фурье-компонент магнитных моментов, базовые функции и т. д...

Аспирант структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
 Лекция 9. Метод Ритвелда (16)

Структурный фактор в сложных случаях

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_s g_s(\mathbf{h}) \exp\{2\pi i[\mathbf{h}\{S|t_j, \mathbf{r}_j\}]\}$$

$$\mathbf{h}_s = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = S_s^T \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (s = 1, 2, \dots, N_G)$$

Словный форм-фактор объекта j
Анизотропные DP's
Ангармонические DP's

Функция формы пика порошковой дифрактограммы содержит Profile Parameters

$$\Omega(x_{hi}, \beta_p) = \Omega(T_i - T_h, \beta_p)$$

$$\Omega(x) = g(x) \otimes f(x) = \text{instrumental} \otimes \text{intrinsic profile}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1$$

В большинстве случаев форма наблюдаемого пика аппроксимируется линейной комбинацией функции Фойта (или псевдо-Фойта)

$$\Omega(x) \approx \sum L(x) \otimes G(x) = \sum V(x)$$

Сравнение формы пиков гауссиана и лоренциана с одинаковыми пиковыми интенсивностями "I" и ширинами "Fwhm"

Свойства свертки функций Gaussian и Lorentzian

$$L(x, H_1) \otimes L(x, H_2) = L(x, H_1 + H_2)$$

$$G(x, H_1) \otimes G(x, H_2) = G(x, \sqrt{H_1^2 + H_2^2})$$

$$L(x, H_L) \otimes G(x, H_G) = V(x, H_L, H_G)$$

Свойства функции Фойта (Voigt function)

$$V(x) = V_1(x) \otimes V_2(x)$$

Функция Фойта демонстрирует очень хорошее экспериментальное приближение во многих случаях

Ширины Лоренцианов должны быть просто просуммированы

$$\beta_L = \beta_{L1} + \beta_{L2}$$

$$\beta_G^2 = \beta_{G1}^2 + \beta_{G2}^2$$

Ширины Гауссианов должны быть просуммированы квадратично

$$\beta_{L1} = \beta_{hL} - \beta_{gL}$$

$$\beta_{G1}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2$$

Коррекция на инструментальное уширение

Профильные параметры (простые случаи)

Параметры, управляющие полной шириной на полувысоте (FWHM): U, V, W, I_G, X, Y

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

Потребности в прецизионной обработке и микроструктурные эффекты

Прецизионная обработка может быть выполнена с достоверностью только если собственные и инструментальные формы пиков аппроксимированы должным образом.

В настоящее время

- ⇒ Аппроксимация собственного профиля главным образом базируется на функциях Фойта (или псевдо-Фойта)
- ⇒ Аппроксимация инструментального профиля также базируется на функциях Фойта для дифрактометров с постоянной длиной волны
- ⇒ Для TOF метода инструментальный+собственный профиль аппроксимируется сверткой функции Фойта с back-to-back экспоненциалом или с функцией Пейса-Sargante

Пример: Общая 2θ зависимость инструментального уширения (определенная по стандартному образцу)

$$H_{RG}^2 = (U_f + (1 - \xi_f)^2 D_{fST}^2 (\mathbf{6}_D)) \tan^2 \theta + \frac{I_{fG}}{\cos^2 \theta} + H_{fGC}^2$$

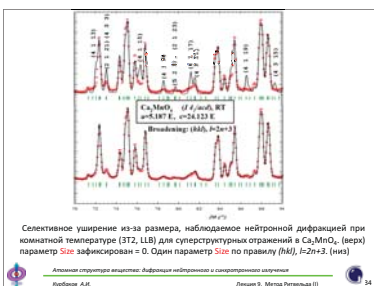
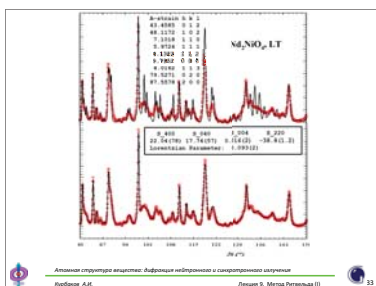
$$H_{hL} = (X_f + \xi_f D_{fST} (\mathbf{6}_D)) \tan \theta + \frac{[Y_f + F_f(\mathbf{6}_z)]}{\cos \theta} + H_{fd}$$

Гауссовские и Лоренцевские компоненты инструментальной функции Фойта интерполированы между определенными опытными путем величинами. Если необходимо, актуальная расхождение является численной сверткой с результирующим профилем.

Микроструктурные эффекты и формы пиков (Ритвельд)

Последние разработки:

- ⇒ Анизотропное уширение пиков (strain/size эффект): члены четвертой степени hkl (дислокации, микродвойники, флуктуации состава)
- ⇒ сферические гармоники (сложные size/microstrain эффекты)
- ⇒ специальные рефлексы (дефекты упаковки, антифазные домены, полиптины)
- ⇒ hkl -зависимые сдвиги по отношению к брэгговским позициям: специальные рефлексы, члены четвертой степени, ...
- ⇒ Новые профили: Линейная комбинация функций псевдо-Фойта к мнемоническим log-normal и gamma size распределением (Pora et al. J. Appl. Cryst 35, 2002, 338-346)



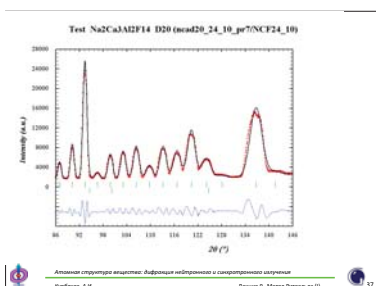
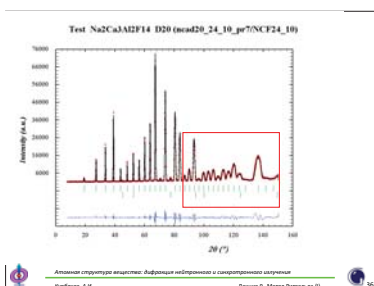
Проблемы с моделированием формы пиков, реальный случай: низкое разрешение порошковых нейтронных дифрактометров

D20 in ILL:

Дифрактограмма может быть зарегистрирована менее чем за секунду!

Большой графитовый монохроматор с довольно низким take-off углом ($2\theta_{off} \approx 40^\circ$)

Это подразумевает, что высокоугловые пики уширены и имеют странную форму (которая может быть воспроизведена весьма точно трассировкой луча или Монте Карло моделированием спектрометра!)



Интенсивности дифракционного пика

Структурный фактор:

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(kx_j + ly_j + lz_j)\} \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

$$F_{(hkl)} = \sum_j g_j \exp\{2\pi i(kx_j + ly_j + lz_j)\} \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Интенсивности порошкового пика:

$$I_{(hkl)} = s P_{(hkl)} L_p A_p F_{(hkl)}^2$$

$$I_{(hkl)} \propto |F_{(hkl)}|^2$$

Корректирующие факторы:
 s - шкальный фактор
 L - Lorentz - поляризация
 P - multiplicity (кратность)
 A - поглощение
 P - текстура

Подгоняемые параметры в методе Ритвельда

ГЛОБАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ:

- zero point (нулевая точка);
- instrumental profile (профиль функции разрешения дифрактометра);
- profile asymmetry (асимметрия профиля);
- background parameters (параметры фона);
- scale factor (шкальный фактор);
- sample displacement (сдвиг образца из центра);

ДЛЯ КАЖДОЙ ФАЗЫ:

- atomic positions (атомные позиции);
- thermal parameters (тепловые параметры);
- site occupancies (заселенность позиций);
- lattice parameters (параметры решетки);
- absorption (поглощение);
- preferred orientation (предпочтенная ориентация (текстура));
- crystallite size (размер кристаллита);
- microstrain (микронапряжения);
- magnetic vectors (магнитные вектора)

Неспособность должным образом смоделировать формы пиков приводит к "систематической ошибке" в обработке данных, затрагивающей структурные параметры и оценку их достоверности

Как мы можем решить эту проблему?

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Будущее в развитии Ритveldовского анализа: обработка формы пика

Следующий шаг в усложнении (Родригес-Карвахаль):
 ⇒ Фундаментальный параметрический подход
 ⇒ Численный инструментальный профиль (когда это необходимо)
 ⇒ Локальная свертка с аналитическим профилем образца, используя FFT или интерполяцию прямой свертки

$$\Omega(x) = FT^{-1} [G(t)F(t)] = g(x) \otimes f(x)$$

Это частично реализовано (с аналитическими функциями) в CSSL программном комплексе в ISIS и в FullProf/GSAS для случая TOF: $V(x) \otimes IK(x)$
 В TOPAS полностью осуществлен фундаментальный параметрический подход

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Будущее в развитии Ритveldовского анализа: обработка формы пика

⇒ Различные компоненты функций как инструментального профиля, так и профиля от образца в Фурье пространстве только перемножены.
 ⇒ Глобальная G(t) может быть представлена в файле инструментального разрешения в различных формах в зависимости аппроксимируется она аналитическими функциями или нет.

$$G(t) = G_1(t)G_2(t)G_3(t)...$$

$$F(t) = F_1(t)F_2(t)F_3(t)...$$

Эта процедура быстрее, чем прямая свертка, использующая численное интегрирование, когда число точек на профиле больше, чем ~ 64.

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Локальные искажения структуры 1-го рода

Начальный профиль: Указ. А-образные пики.
 Искаженный профиль: Указ. Диффузный фон.

Начальный профиль: $I(hkl) = |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi h)$
 Искаженный 1-го рода: $I(hkl) = |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi h) + I_{df}$

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Периодичность кристаллической структуры

Дальний порядок (статий, чистоты) – определяются величинами для критерия чистоты элементов на кристаллографических (~100 Å) расстояниях.

«Δd» = 0, «Δd'» = 0
 Начальный дальний порядок. T – T_c

«Δd» = 0, «Δd'» = Сигн
 Парный дальний порядок. «T» – T_c и
 Бесструктур. 1-го рода.

«Δd» = -Δ, «Δd'» = -Δ
 Нет дальнего порядка. Бесструктур. 2-го рода.

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Определение локальных искажений структуры

T. Egami & S.J.L. Billinge "UNDERNEATH THE BRAGG PEAKS. Structural Analysis of Complex Materials" Pergamon Materials Series, 2003.

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

A final word

"A Rietveld refinement is never perfected, merely abandoned"

(P. Stephens, 2000)

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 9. Метод Ритveld (1)

Метод Ритveldа Часть 2.

1. Структура поликристалла – параметрическая задача.
2. Что такое Ритveldовская обработка?
3. Расчетный профиль порошковых дифрактограмм.
4. Структурные и профильные параметры.

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Профильные R-факторы, используемые в Ритveldовском анализе

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

R-факторы и Ритveldовский анализ (1)

$$R_p = 100 \frac{\sum |Y_{obs,k} - Y_{calc,k}|}{\sum |Y_{obs,k}|}$$

R-pattern

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum w_k |Y_{obs,k} - Y_{calc,k}|^2}{\sum w_k |Y_{obs,k}|^2} \right]^{1/2}$$

R-weighted pattern

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_k |Y_{obs,k}|^2} \right]^{1/2}$$

Expected R-weighted pattern

Суммирование по всем точкам дифрактограммы

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

R-факторы и Ритveldовский анализ (2)

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Приведенный χ-квадрат

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Индикатор качества подгонки

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

R-факторы и Ритveldовский анализ (3)

Два важных момента:

- Суммирование по "G" может быть распространено только на области, где брэгговские отражения дают вклад в дифрактограмму
- Знаменатели в R_p и R_{wp} могут содержать или не содержать вклад фона

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Кристаллографические R-факторы, используемые в Ритveldовском анализе

$$R_B = 100 \frac{\sum |I_{obs,k} - I_{calc,k}|}{\sum I_{obs,k}}$$

Bragg R-factor

$$R_F = 100 \frac{\sum |F_{obs,k} - F_{calc,k}|}{\sum |F_{obs,k}|}$$

Crystallographic R_F-factor.

Суммирование по всем рефлексам

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Кристаллографические R-факторы, используемые в Ритveldовском анализе

$$I_{obs,k} = I_{calc,k} \sum_r \left(\frac{\Omega(T_r - T_k)(Y_{obs,k} - B)}{(Y_{calc,k} - B)} \right)$$

Используются "наблюдаемые" интегральные интенсивности для вычисления брэгговского R-фактора.

$$F_{obs,k} = \sqrt{\frac{I_{obs,k}}{JLP}}$$

В некоторых программах кристаллографический R_F-фактор рассчитывается, используя только квадратный корень I_{obs,k}

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Моделирование систематических погрешностей в Ритveldовском анализе

Важные вопросы:

- Каков эффект разрешения и систематических погрешностей в функции формы пиков на качество полученных обработкой структурных параметров?
- Действительно ли оцененные среднеквадратичные отклонения являются критерием точности параметров подгонки?
- Являются ли R-факторы хорошими индикаторами качества структурной модели?

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Сложность структурной проблемы: эффективное число отражений и solvability index

Что интересно, в "структурных параметрах" число независимых наблюдений – это не число точек в дифрактограмме N.

Что есть число независимых наблюдений? (Нет строгого ответа...)
 Моменты, которые будут рассмотрены:

- Соотношение сигнал-фон, статистика.
- Число независимых брэгговских рефлексов: N_B
- Число структурных свободных параметров: N_{SP}/N_B
- Степень перекрытия рефлексов: разрешение против разделения между consecutive рефлексами
- Эффективное число наблюдений (resolution weighted): N_{eff}
- Индекс "solvability": отношение между эффективным числом наблюдений и числом структурных параметров: $I = N_{eff}/N_{SP}$

Автоматизация обработки данных и структурного анализа
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Ритveld (1)

Эффективное число рефлексов N_{eff}

Два рефлекса, разделенные на $\Delta(Q)$ могут быть хорошо разделены если выполняется следующее соотношение:

$$\Delta(Q) = 2\pi^2(Q \cdot V) \geq p \cdot D_0$$

D_0 - FWHM в Q-пространстве, p - порядка единицы

Один рефлекс при Q_0 вносит вклад в N_{eff} как $1/(1+N_i)$, где N_i - число рефлексов по соседству с Q_0 , verifying:

$$Q_0 - p \cdot D_0 \leq Q_i \leq Q_0 + p \cdot D_0$$

Формула для расчета N_{eff} :

$$N_{eff} = \sum_{i=1}^{N_{refl}} \frac{1}{1+N_i}$$

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Метод Ритвелда

Математические основы метода

Приложение

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Вариационная задача

Экспериментальные данные:

2θ	Интенсивность, а.е.
18	15.3
18.81	15.5
18.82	25.5
18.83	18
18.84	16.5
18.85	17.5
18.86	20
18.87	19
18.88	18

Теоретическая рентгенограмма:

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$I(2\theta)$ - Зависимость интенсивности от угла
 $B(2\theta)$ - Зависимость фона от угла
 k - Коэффициент пропорциональности
 p_{hkl} - Фактор повторяемости
 $|F_{hkl}|^2$ - Структурная амплитуда
 LPG - Лоренцовский-пolarization факторы
 T_{hkl} - Коэффициент текстурования
 $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ - Профильная функция

Уточнение: минимизация отклонения $\Phi = \sum W_i (I_{exp} - I_{calc})^2$

i - номер экспериментальной точки
 W_i - статистический вес ($1/I_{exp}$)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Уточняемые параметры

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_{j=1}^N f_j(q_{hkl}) \exp(i\pi h x_j + i\pi k y_j + i\pi l z_j) \exp(i\pi q_{hkl} \cdot r_j)$$

- Коэффициент пропорциональности
- Сдвиг нуля.
- Параметры поляризации (η).
- Параметры элементарной ячейки.
- Параметры профильной функции.
- Параметры текстурования.
- Координаты атомов
- Заселенность атомов
- Параметры атомного смещения (ADP) - обычно, как U_{eq} (или B_{eq})

Вклад рефлекса рассматривается в некоторой окрестности $2\theta_{hkl}$

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Нелинейный МНК

N - число точек на дифрактограмме

$$I_{exp}^i(B, k, P, \dots) = I_{calc}^i$$

$$I_{exp}^i(B, k, P, \dots) = I_{exp}^i$$

$$I_{exp}^i(B, k, P, \dots) = I_{exp}^i$$

Расчет приращений:

$$\Delta x = (A^T W A)^{-1} (A^T W y)$$

С корреляциями можно и нужно бороться выведением линейных уравнений!

Метод Ритвелда - это практически всегда нелинейный МНК. (Выше приведен метод Гаусса - Ньютона)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Демпинг

В отсутствие демпинга Φ

Использовать демпинг Φ

$$x' = x + d \Delta x$$

В различных ПК понятие демпинг-фактора варьируется по разуму:

- $d = \eta \cdot 0 + 1$ - Zana
- $d = 2^{-n}$ - Rietan
- $d = \frac{1}{20}$ - GSAS

В GSAS в т.ч. $x' = x + d \Delta x$
 $x'_i = x_i + d \Delta x_i$

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Методы «structure factors extraction»

часто называют «profile matching»

Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection

Anna L. Ball
 Materials Science & Chemistry (2007) 10(10) 1000-1010
 Revised 19 June 2005, accepted 12 October 2005

Whole powder pattern fitting is the most common form of computer-aided diffraction pattern analysis. The origin of the whole powder pattern fitting procedure is traced back to the early 1970s when the first whole powder pattern fitting program was developed. The method has since then become a standard tool for the analysis of powder diffraction data. The paper reviews the development of the whole powder pattern fitting method from its early days to the present.

... these methods represent a decisive step toward the possibility to solve more easily, if not routinely, a structure solely from a powder sample

Два основных метода:
 - Pawley
 - Le Bail

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Методы Лебеля и Паули

Необходимы для расчетов $[F]$ для последующего решения структуры!

Паули:

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

При этом F_{hkl}^{calc} - вариационные параметры!

Лебель:

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

При этом F_{hkl}^{calc} - неизменяемы в цикле МНК!
 Интенсивности рассчитываются по аналогии с $I_{exp}^{calc}(2\theta) = I_{exp}(2\theta) - B(2\theta) - \sum_{hkl} I_{hkl}^{calc}(2\theta)$

При начальном единичном приближении.

Не являются методами уточнения структуры!

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Метод Ритвелда

Практические советы

Приложение 2

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Уточняемые параметры

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

- Коэффициент пропорциональности k - клин и количественному анализу
- B_{eq} - определяется структурной моделью
- LPG - обычно не уточняется
- T_{hkl} - уточняется для текстурованных образцов.
- $2\theta_{hkl}$ - уточнение параметров элементарной ячейки и «сдвиг нуля»

$$2\theta_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) + \Delta_{2\theta}$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - параметры элементарной ячейки
 Параметры элементарной ячейки уточняются для всех основных фаз и для примесных фаз, число рефлексов для которых больше числа уточняемых параметров

$\Delta_{2\theta}$ - «сдвиг нуля». Уточнен в 99.9% случаев. Для парамонков: уточнение зависимости $\Delta_{2\theta} = \Delta_{2\theta}(T)$ или $\Delta_{2\theta} = \Delta_{2\theta}(C)$ или $\Delta_{2\theta} = \Delta_{2\theta}(P)$. Обычно приводит к нестабильности уточнения.

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

«Стандартная последовательность» уточнения параметров

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_{j=1}^N f_j(q_{hkl}) \exp(i\pi h x_j + i\pi k y_j + i\pi l z_j) \exp(i\pi q_{hkl} \cdot r_j)$$

- Координаты атомов
- Заселенность атомов
- Параметры атомного смещения (ADP) - обычно, как U_{eq} (или B_{eq})

Стандартный порядок уточнения:

- k , параметры фона
- Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
- Профильные параметры + параметры элементарной ячейки
- Текстура
- Координаты тяжелых атомов
- Координаты легких атомов
- ADP/заселенность тяжелых атомов
- ADP/заселенность легких атомов

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Фон

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

1.1 Параметры фона

$$B(2\theta) = f_0 + f_1(2\theta) + f_2(2\theta)^2 + f_3(2\theta)^3 + \dots$$

f_i - числовые коэффициенты, ортогональные полиномы и т.д.

некоторые программы подстраивают потенциалный (и уточненный) фон

Аморфные фазы - широкие максимумы фона

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Профильная функция

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ - профильная функция.

$$P_{hkl} = P(2\theta_{hkl} - U, W, V, L, X, Y, \dots)$$

RV (PCK): $P = \eta G + (1 - \eta) L$
 $P = \eta G + (1 - \eta) L$
 $FWHM_{1/2} = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$
 $FWHM_{1/4} = (LX / \cos \theta) + LY \tan \theta$

IVM: $P = (1 + f(\beta) \eta (2\theta_{hkl} - 2\theta)^2)^{-2}$
 $FWHM_{1/2} = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$

Уточняемые параметры: W, V, U, β + параметры асимметрии

Хорошее начальное приближение профиля - залог успешного уточнения асимметрии.

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Уточнение профиля: практика

"The refinement is unstable... leading to a program crash... and a frustrated crystallographer"

E. Prince, in "The Rietveld method" (Ed. by R.A. Young)

Уточнение параметров профильной функции:

- Для современных инструментов лоренцовский вклад значителен.
- Обязательно уточняйте LX, LY - по ситуации (протекший эксперимент, летящий рефлекс). X, Y вычисляются в разных программах
- Гaussовый вклад X и Y определены по-разному!
вариант 1 - наиболее с. И. Можно переключать с V и U (протекший эксперимент)
- вариант 2 - свободен на уточнение V и W - фактически не значимые для L&B,
- на первом этапе уточнения обязательно (!) следить за значениями параметров профильных функций.
- Выбирать начальные параметры профиля так чтобы $FWHM_{1/2}$ была меньше $FWHM_{1/4}$.
- не мешает переопределить профильные параметры микропористой и параметрами основных фаз. Это помогает.

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Уточнение профиля: cutoff

При такой ситуации проверьте значение Cutoff рефлексов.

2 способа задания cutoff:

- GSAS: $I=0$ если $I < I_{max}$
- Fullprof: $I=0$ если $I(2\theta) < N \cdot FWHM$

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Асимметрия профиля

Асимметрия рефлексов:

- $P_{asym} = P \cdot \left(1 - \alpha \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta}\right)$ - самый простой способ (например, Simpson)
- (Finger-Cox-Zepheros, FCZ)
 $P_{asym} = P + f(S/L, H/L)$ - по расходимости (by divergence)

$S/L, H/L$ - угловые размеры щелей на первичном/вторичном пучках

Оценки (!) часто приходится уточнять их с уравнением $H/L = S/L$.

Уточняйте асимметрию после нескольких итераций уточнения основных профильных параметров!

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Алгоритм структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 10. Метод Ритвелда (1)

Сколько структурных параметров уточнять?

зависит от качества данных и сложности модели структуры!!!

Заселенность атомов
- обычно не уточняем, если нет указания на наличие нестехиометрии

Параметры атомного смещения ("тепловые", ADP)
- для легких атомов часто уточняются в виде "общий параметр для группы атомов"
- уточнение анизотропных ADP - не всегда оправдано
- корреляция с заселенностью!!!

Полезная возможность - "завязки" (constraints)

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

Интерпретация R-факторов

- 1) есть два варианта как считать R-факторы: с фоном или без
некоторые программы считают так, некоторые по-другому
- 2) лучшее качество данных может привести к худшим R-факторам при той же структурной модели
- основной эффект - разрешение / описание профиля
- 3) рекомендуется сделать "structureless fit" (Pawley или Le Bail) - чтобы получить значения R-факторов, к которым надо стремиться

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

«Проблема отрицательных тепловых»

Амплитуда колебания не может быть отрицательной - тогда что же это значит?

1. просто неправильная модель структуры
2. поглощение: не применялась коррекция или неправильная коррекция
3. корреляция (с заселенностями, тепловыми параметрами других атомов...)
4. невозможность корректного определения линии фона на дальних углах
5. инструментальные факторы (монокроматор и т.п.)

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

А если тепловые параметры завышены?

разные значения ADP (в координатах $B_{11} = 8\pi^2U$):
В (тяжелые атомы) = 0.2 - 0.5
В (легкие атомы) = 0.3 - 1.0

Если инструментальные поправки - корректны, может быть указание на наличие статистических смещений атомов, неправильной модели распределения элементов или на наличие сверхструктуры.

static + dynamic
pure dynamic (temperature)

иногда по этому термину "ADP" более корректен, чем «тепловой параметр»

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

А если тепловые параметры завышены (2)?

Пример определения модели распределения элементов

$Ca_{1-x}Th_xMg_2O_4$ 1:1

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

Корреляции

"accuracy of highly correlated results, no matter how precisely refined, must be considered doubtful."
E.A. Pryzant, in "Principles and Applications of Powder Diffraction" (ed. by A. Clearfield et al., Ch.9)

профильные параметры КАК ПРАВИЛО сильно коррелированы -> посмотрите матрицу корреляции

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

Корреляции

$y = ax + b \sin x$

коррелированные параметры

матрица корреляции

нидиагональные элементы (коэффициенты корреляции) показывают насколько коррелируют параметры

$r = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (Y_i - \bar{Y})^2}}$ $r=0$ - величины независимы
 $r \rightarrow \pm 1$ - величины полностью коррелированы

"Классика корреляции":
тепловые параметры и заселенности вообще, и легких атомов - в особенности

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

Результаты уточнения кристаллической структуры

Высокотемпературный сверхпроводник $SmFeAsO_{1-x}$

$w(SmO) = 9.71(1)\%$
 $w(FeAs) = 9.42(1)\%$

$R_1 = 1.54\%$

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 10. Метод Рентгенов (1)

Введение в семейство программ FullProf Suite (Juan Rodríguez-Carvajal)

1. Структура директории FullProf Suite.
2. WinPLOTR: программа обращения к FullProf Suite.
3. Программа для анализа дифрактограмм: FullProf.
4. Как использовать FullProf Suite.
5. Несколько последних особенностей FullProf.
6. Обработка монокристалльных данных с FullProf.

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE



Разработка CrysFML/WinPLOTR/FullProf

- ⇒ Juan Rodríguez-Carvajal (ILL, France)
CrysFML, FullProf, Bastreps, Simba, Enermag, ...
- ⇒ Javier González-Platas (ULL, Tenerife, Spain)
CrysFML, GUIs, EDPCR, Gfourier
- ⇒ Thierry Roinel (LCSM, Rennes, France)
WinPLOTR
- ⇒ Laurent Chapon (ISIS, U.K.) ⇒ (ILL, France)
CrysFGL, WCrysFGL, FullProf_Studio
- ⇒ Carlos Frontera (ICMAB, Barcelona, Spain)
Polarized neutrons, Flipping ratio data handling
- ⇒ Aziz Daoud-Aladine (ISIS, U.K.)
Incommensurate crystal structures

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

FullProf Suite Programs

Windows version (January 2005)

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

Readme

FullProf Suite

RECOMMENDATION
The new installation of the FullProf Suite takes automatically into account all the new environment variables. IT IS RECOMMENDED NOT TO USE DIRECTORIES WITH SPACES, TABS OR NON-ASCII CHARACTERS IN THEIR NAMES. The use of such of the directories may produce a malfunction of the programs.

WARNING
The file winplotr.bat is modified by the present installation. The

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

Choose Destination Location

Setup will install FullProf_Suite in the following directory.
To install to this directory, click Next.
To install to a different directory, click Browse and select another directory.

Destination Directory
C:\FullProf_Suite

Space required on drive: 27.9 MB
Space available on drive: 8360.9 MB

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

Структура директории FullProf Suite

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

WinPLOTR: программа обращения к FullProf Suite

WinPLOTR,
a graphic tool for powder diffraction

Аполония структура висмута: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 11. Введение в семейство программ FULLPROF SUITE

Конфигурация WinPLOTR

File: winplotr.set

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Демо индирование с WinPLOTR

New facility: DICVOL04

Две другие программы индирования : **TREOR, ITO**

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Другие особенности WinPLOTR

Две других программы для индирования : **TREOR, ITO**

Доступ к другим программам:
EdPCR, Fr_Studio, DICVOL04,

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Программа для анализа дифрактограмм: FullProf

- Программа для: Модернирование порошковых дифрактограмм Pattern decomposition - интегральные интенсивности Структурная обработка
- Порошковые и монокристалльные данные
- Кристаллические и магнитные структуры
- Несколько наборов данных: одновременная обработка нескольких порошковых дифрактограмм (CW X-rays & neutrons, Energy dispersive X-rays, TOF neutron diffraction)
- Комбинированная обработка порошковых и монокристалльных данных
- Возможности для определения кристаллической и магнитной структуры: simulated appealing данных интегральных интенсивности

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Как работает FullProf

Минимальный вход:
Входной управляющий файл (расширение '.pcr'): PCR-file
Модель, кристаллографическая/магнитная информация

Eventually, экспериментальные данные

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

PCR file: steep learning curve

DAT file(s) → Формат зависит от спектрометра, обычно простой
→ Много переменных и опций
→ Complex to handle

PCR file → Подсказка: копируйте существующий (рабочий) PCR-файл и модифицируйте его для последующего использования, или...
→ Используйте новый GUI: EdPCR

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Новый GUI для FullProf: EdPCR

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Последние изменения в FullProf документируются в "fp2k.inf"

In this file new features, as well as discovered bugs, of FullProf 2k are periodically documented. For details consult the manual of FullProf. From 10 May 2012, comments on the programs constituting the FullProf Suite are also provided.
Juan Rodriguez-Carvajal (Institute Laue-Langevin, Grenoble)

28 July 2012

- An updated version of FullProf 2k is now available.
- Some changes have been introduced for treating the background:
 - The polynomial background of 12 coefficients, for constant wavelength cases, has been changed so that the last three coefficients correspond to inverse powers of 2theta.
 - Now there is the possibility to include several previously calculated profiles as contributing, through a linear combination, to the background of a powder diffraction pattern. The individual profiles are read in input files named "fileid", in fact "fileid" is the code of the data file corresponding to a diffraction pattern and the index "i" is the number of the contributing profile. The additional contribution to the background is calculated as:

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Последние изменения в FullProf документируются в "fp2k.inf"

- Reorganization of the TOF peak shapes and derivatives. The refinement of the instrumental parameters is now much more stable.

The new peak shape INSTR=13 (thanks to Laurent Chapon!) consisting in the convolution of a pseudo-Voigt function with the Ikeda-Carpenter function is now working.

The TOF peak shapes used in FullProf and the meaning of each refinable parameter is now documented in the note: TOF_FullProf.PDF

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Как использовать FullProf Suite

- Open WinPLOTR
- A button on WinPLOTR gives access to EdPCR
- Within EdPCR you have access to a series of programs of the FullProf Suite
- **Basireps**: Irreducible representations of space groups
- **GFourier**: Fourier maps
- **FullProf_Studio**: visualization Xtal & Magnetic Structures
- In construction: **Moment, Similar, CrystCalc**

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Несколько последних особенностей FullProf

- Новые устройства для симметрии
- Автоматическая мода для handling обработки связи кодов и симметрии
- Использование ограничений в углах и нежонтоных расстояниях
- Изменения в формате файла, содержащего функции инструментального разрешения
- Специальные фор-факторы
- Simulated Annealing
- Обработка микроструктурных эффектов

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Новые устройства для симметрии в FullProf

→ Симметрия, используемая в FullProf, полностью базируется на Crystallographic Fortran 95 Modules Library (CrysFML)

→ Эти модули provide лучшую кристаллографическую информацию для пользователя программы. В особенности, сейчас осуществляется автоматический расчет multiplicity для каждой позиции site после чтения атомов и расчет соответствующих коэффициентов для автоматического количественного анализа смеси фаз.

→ Генерируется новый выходной файл с полной информацией о кристаллографической симметрии (расширение: **sym**)

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Автоматическая мода для handling обработки codes и симметричные связи в FullProf

→ Пользователь может выбирать между традиционной модой изменения руками codewords, управляющих обработкой или выбрать **automatic mode**.

→ Если выбрана **automatic mode**, коды типа "1.00" значат, что соответствующий параметр будет варьироваться. Симметричные связи в позициях атомов и анизотропные тепловые факторы прикладываются автоматически.

→ Пользователь может комбинировать **the manual mode** с **automatic mode** для налажения желательных связей. Программа автоматически перенумерует коды, ликвидирует пропуски в матрице и обратит внимание на связи, определенные пользователем.

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Автоматическая мода для handling обработки codes и симметричные связи в FullProf

При **automatic mode** должны быть введены два keywords для того, чтобы облегчить handling кодов обработки. Эти два keywords - **VARY** и **FIX** (оба в верхнем регистре). Они должны быть вставлены в линию "name of the phase" и начинаться далее, чем колонка column 41.

Если используются оба keywords **VARY** должен быть перед **FIX**. Оба могут сопровождаться символическими значениями (директивами), указывающими, что делать. В настоящее время доступны директивы 'xyz', 'cell', 'b' (все в строчных буквах и без кавычек).

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Автоматическая мода для handling обработки codes: примеры директив VARY и FIX

VARY xyz: значит, что все позиционные параметры будут варьироваться

VARY xyz 0.1: как предыдущее, только множитель 0.1 будет использоваться в пределе сдвига параметров в течение обработки. Это затрагивает только те параметры, которые не имеют никакого codeword.

VARY xyz cell b: значит, что все позиции, решетки и тепловые параметры будут варьироваться.

FIX xyz: зафиксированы все атомные позиции (все коды подгонки n = 0)

VARY xyz b FIX b: все позиции варьируются, но тепловые параметры будут зафиксированы. Появление 'b' сопровождается **FIX** keyword, заменяет предыдущую инструкцию **VARY**.

Программа автоматически заботится об ограничениях симметрии. Если два различных атома занимают ту же самую позицию, программа присылает одинаковые условия обработки параметрам смещения и координат. Пользователь должен задавать явные ограничения для occupation параметров (если они подгоняются).

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Использование ограничений расстояний и углов в FullProf

→ Расчет расстояний и углов, а также bond valence sums сейчас может быть выполнен автоматически без использования внешних программ. И наоборот, новая программа **Bond_Str** может использоваться без запуска FullProf.

→ Выходные файлы с расширением **dis** содержат всю уместную информацию для различных фаз, если пользователь попросил о соответствующих опциях.

→ Побочный продукт этих вычислений - генерирование выходных файлов с именами **dconstr "n".hlp** (n - номер фазы), содержащих линий, которые могут непосредственно вставляться в PCR файлам для мягких ограничений на расстояния и углы.

Анонимная структура вещества: Дифракция нейтронов и синхротронной радиации
Гурбанов А.И. Лекция 11. Вводные в семейство программ FULLPROF SUITE

Магнитное рассеяние нейтронов

$k_f = 2\pi/\lambda \cdot u_f$
 $k_i = 2\pi/\lambda \cdot u_i$
 $Q = k_f - k_i$

Дипольное взаимодействие (μ , m): вектор амплитуды рассеяния

$$a_{if}(Q) = \frac{1}{2} r_e \gamma f(Q) \left\{ m - \frac{Q(m \cdot Q)}{Q^2} \right\}$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитное рассеяние нейтронов

$$a_{if}(Q) = \frac{1}{2} r_e \gamma f(Q) \left\{ m - \frac{Q(m \cdot Q)}{Q^2} \right\} = p f(Q) m_{\perp}$$

$p = 0.2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$

$$f(Q) = \int \rho_m(r) \exp(iQ \cdot r) d^3r$$

Вклад в рассеяние даст только перпендикулярная компонента $m \perp Q = 2\pi h$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитное брэгговское рассеяние

Интенсивность (неполяризованных нейтронов)

$$I_h = N_h N_h^* + M_{\perp h} \cdot M_{\perp h}^*$$

Вектор магнитного взаимодействия

$$M_{\perp h} = e \times M(h) \times e = M(h) - e(e \cdot M(h))$$

$$h = H + k \leftarrow \text{Вектор рассеяния } e = \frac{h}{h}$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитное брэгговское рассеяние

Магнитные структуры

$$m_j = \sum_{\{k\}} S_k \exp\{-2\pi i k R_j\}$$

Магнитный структурный фактор:

$$M(h) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_s M_s S_{ks} \exp\{2\pi i [(H+k) \cdot (S|t)_j r_j - \Phi_{kj}]\}$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

$$\psi_{kjs} = \Phi_{kj} + \phi_{kjs}$$

Φ_{kj} - фазовый фактор, который не определяется симметрией
 ϕ_{kjs} - фазовый фактор, который определяется симметрией

$$S_{kjs} = M_{js} S_{kj} \exp\{-2\pi i \phi_{kjs}\}$$

Матрицы M_{js} и фазы ϕ_{kjs} могут быть выведены из атомных базисных функций

$$S_{kjs} = \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v S_{n\lambda}^{kv}(js)$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитный структурный фактор:

$$M(h) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_s S_{ks} \exp\{2\pi i [(H+k) \cdot (S|t)_j r_j - \Phi_{kj}]\}$$

j : индекс для всех позиций магнитных атомов в асимметричной магнитной ячейке
 s : индекс для всех атомов орбиты, соответствующей магнитной позиции j .

$\{S|t\}_s$ Операторы симметрии группа векторов распространения
 Φ_{kj} Фаза, связывающая Фурье коэффициенты различных позиций

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитный структурный фактор:

$$M(h) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_s S_{ks} \exp\{2\pi i [(H+k) \cdot (S|t)_j r_j - \Phi_{kj}]\}$$

$$M(h) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v \sum_s S_{ks}^{kv}(js) \exp\{2\pi i [h \cdot r_j - \Phi_{kj}]\}$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитная структура: пример

Magnetic structure of Tb_2Fe_{14} (126 spins of Tb^{3+} in the unit cell)

from P. Fischer et al., Phys. Rev. B, 2005

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитные структуры, для чего?

- Фундаментальные свойства конденсированного состояния. Обменные взаимодействия, связанные с электронной структурой.
- Первая стадия определения обменных взаимодействий неупругим рассеянием нейтронов.
- Промышленные постоянные магниты. Химические замены, управляющие одно-ионной анизотропией, сила эффективных взаимодействий, углы склывания, и т.д.: NdFeB материалы, $SmCo_5$, гексаферриты, ферриты-шпинели.
- Спиновая электроника, тонкие пленки и многослойные структуры.

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Магнитные структуры в кристаллах

- до 1930 только ферромагнитные
- 1932 антиферромагнитные Neel, Landau
- 1948 ферримагнитные Neel
- 1950^o нелинейные (canting) Yafet, Kittel, Dzyaloshinskii
- 1960^o модулированные (неоизмеримые) Herpin et al.
- 1970^o низкоразмерные Bingenau et al.
- 1977 фрустрированные Toulouse
- 2009 Magnetrichy Bramwell et al.
- 20?? ???

И.Е. Дзюлошский 1925

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Типы магнитных структур: иногда все просто

G-type (Neel)
 A-type (layer)
 C-type (stripe)

Три «классические» «идеи» структуры в перовскитах

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

«Обычные» магнитные структуры

Ферромагнетик, $M \neq 0$ при $T < T_c$

Антиферромагнетик, $M = 0$ при $T < T_c$

Ферримагнетик $M \neq 0$

Социальная «canting» структура

Магнитная и атомная структуры соизмеримы. Есть магнитная элементарная ячейка.

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Температурная и полевая зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости $Li_{1-x}Mn_{2x}TeO_5$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости, записанная в ZFC (красные треугольники) и FC (серые круги) режимах при $B = 0.1$ Тл и интегральной интенсивности ЭПР (синие заштрихованные символы) вместе с обратной магнитной восприимчивостью (серые открытые символы) для двух Representative выборок $LiMn_2TeO_5$ (а) и $Li_{0.5}Mn_1.5TeO_5$ (б). Красная сплошная линия представляет аппроксимацию в соответствии с законом Кюри-Вейсса.

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Температурная зависимость намагниченности $^{154}Sm_{0.32}Pr_{0.18}Sr_{0.5}MnO_3$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Что такое магнитная структура? (1)

Парамагнитное состояние:
 Моментальный снимок конфигурации магнитных моментов

$$E_{ij} = -J_{ij} S_i \cdot S_j$$

$$\langle S_i \rangle = 0$$

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Что такое магнитная структура? (2)

Упорядоченное состояние: антиферромагнетик
 Малые флуктуации статической конфигурации (спиновые волны)

$$E_{ij} = -J_{ij} S_i \cdot S_j$$

$$\langle S_i \rangle \neq 0$$

Магнитная структура:
 Квазистатическая конфигурация магнитных моментов

Анонимная структура энергии: Дифракция нейтронов и синхротронное излучение
 Кривая А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтрография магнетизма (1)

Типы магнитных структур: иногда пошлое

Синусоидальная волна (волны спиновой плотности)
Спиральная (геликоидальная) магнитная структура

Период модуляции может быть любым и не обязательно совпадающим с параметром решетки кристаллической структуры

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 21

Модулированные (неизомерные) магнитные структуры

ErMnO₃, T_N = 42 K

Кривая спиновой волны
Экспоненциальная спираль
Магнитные дифракционные пики – узкие!

Магнитная и атомная структуры, как правило, неизомерны, T_N/T_M ≠ 1.
Нет магнитной элементарной ячейки.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 22

Геликоидальные и неизомерные модулированные структуры

Циркулярный телиод для K || [m₁m₂]
S_z = S_z cos(2πk_zz) - p m₁ sin(2πk_zz)
S_x = S_x cos(2πk_zz) + S_y sin(2πk_zz)
S_y = S_y cos(2πk_zz) - S_x sin(2πk_zz)

Нормальный телиод для любых K и [m₁m₂]
S_z = S_z cos(2πk_zz) - p m₁ sin(2πk_zz)
S_x = S_x cos(2πk_zz) + S_y sin(2πk_zz)
S_y = S_y cos(2πk_zz) - S_x sin(2πk_zz)

Продольная спиновая волна (LSW) для K || m
S_z = S_z sin(2πk_zz)

Поперечная спиновая волна (TSW) для K ⊥ m
S_x = S_x sin(2πk_zz)
S_y = S_y sin(2πk_zz)

Наиболее общий случай:
S_z = S_z exp(i2πk_zz) + S_x exp(-i2πk_zz)

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 23

Модулированные функции

$\rho(x) = (1 + \phi \sin \omega x) \sin \omega x + a/2 \cos(\omega x + \omega) + a/2 \cos(\omega x - \omega)$

$\rho(x) = (1 + \phi \sin \omega x + a/2 \sin 2\omega x) \sin \omega x \rightarrow \rho(\omega, \omega, 2\omega)$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 24

Модулированные (неизомерные) магнитные структуры

Модуляция амплитуды рассеяния. Период модуляции / период структуры >> 1

Распределение плотности: $\rho(x) = b_1(x) \rho_0(x) + b_2 |1 + a \sin(2\pi x/\lambda)| \sum \delta(x - nT)$

Структурный фактор: $f(\mathbf{k}) = f_1 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, где $f_1 = b_1(x) \exp(i2\pi x/\lambda) = \sum \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, $f_2 = b_2 |1 + a \cos(2\pi x/\lambda)| \exp(i2\pi x/\lambda) = b_2 [\delta(\mathbf{k}) + a/2 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + a/2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')

Окончательно:
 $f(\mathbf{k}) = f_1 \delta(\mathbf{k}) + b_2 \sum [\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + a/2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{k}'') + a/2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')]$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 25$

Неизомерные модулированные структуры

Матрица плотности: $\rho(x) = b_1(x) \rho_0(x) + b_2 |1 + a \sin(2\pi x/\lambda)| \sum \delta(x - nT)$

Синусоидальная модуляция в кристаллическом пространстве
Дифракционные пики и сплиты в обратном пространстве

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 26

Соизмеримая и неизомерная модуляция

$m_z = \exp(i2\pi k_z z) \cdot m_0$
K – вектор распространения (волновой, propagation)
T – вектор прямой решетки.

Модуляция 3D структуры – соизмерима, если $k_x/k_y/k_z, k_x/k_y, k_x/k_z$ – рациональные выражения, $H = h a^* + k b^* + l c^*$ – вектор обратной решетки.

Нет принципиальных требований к компонентам K: являются они рациональными долями a*, b*, c* или нет. Это позволяет использовать формализм вектора распространения и предельный анализ для описания любых модулированных магнитных структур с любой периодичностью.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 27

"Новые" магнитные структуры

Геометрически фрустрированные магнетики: противоречие во взаимодействии соседней (Georgiy Yablonskiy, 1977)

Треугольная решетка: YMnO₃, N=2
Kagomé решетка: ZnCu₂(OH)₆Cl₂, N=3
Спиновый лед: Ho₂Ti₂O₇, N=4

"Ising", 1925

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 28

"Новые" магнитные структуры

В магнитных макроскопически вырожденных фрустрированных системах можно минимизировать магнитные монополи и струны Дирака.

"Правило льда": на 4 ковалентных связи микрораи по 2 протона "two close – two far"
Спиновый "лед": 2 спина направлены внутри и 2 спина на outside – "two in – two out"
Спины в структуре гирокоралла кристаллов Dy₂Ti₂O₇ или Ho₂Ti₂O₇. Дискретное упорядочение по направлению спинов: 3 (оса 3) порядка и кубе (3) (направление по оси тетраэдр) = 6.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 29

Упорядоченная магнитная структура – явление квантовое

Диполь-дипольное взаимодействие
E_{dd} ~ μ_B²/r³, при r ~ 2 Å, E ~ 10⁻³ – 10⁻² эВ → T_c ~ 1 – 0.1 K (H⁺ ~ 5 · 10³ Э), но для железа T_c = 1000 K → E ~ 0.1 эВ

Квантовая теория: "Обменное" взаимодействие (exchange interaction)
H_{ex} ~ J(S₁S₂) – гамильтониан Гейзенберга – Дирака – Ван-Флека
I = ∫∫ ψ₁[†](r₁) ψ₂[†](r₂) V_{ab} ψ₁(r₁) ψ₂(r₂) dτ₁ dτ₂ – обменный интеграл

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 30

Ψ-функция фермионов

Ψ = φ(r) · χ(r) должна быть антисимметричной!
φ(r) – координатная часть
χ(r) – спиновая часть

Симметрия: S=0 (синглет, антисимметр.), S=1 (триплет, симметр.)

Энергия зависит от спинового состояния!

Квантовая теория: "Обменное" взаимодействие, Электростатический (кулоновский) потенциал
H_{ex} ~ J(S₁S₂) Heisenberg – Dirac – Van Vleck Hamiltonian,
Магнитное упорядочение возможно при T ~ 1000 K!

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 31

Природа магнитного упорядочения

"Обменное" взаимодействие:
- электростатическое взаимодействие (кулоновское)
- принцип Паули (антисимметричность ψ для электронов)
- принцип неразличимости тождественных частиц.

ψ = φ(r) · χ(r) – антисимметрична
φ – C-функция, χ – AC-функция, S=0 (синглет)
φ – AC-функция, χ – C-функция, S=1 (триплет)
Энергия зависит от спинового состояния!

E = E_{st} + I

I = ∫∫ ψ₁[†](r₁) ψ₂[†](r₂) V_{ab} ψ₁(r₁) ψ₂(r₂) dτ₁ dτ₂ – обменный интеграл

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 32

"Магнитные" взаимодействия

- Обменное взаимодействие (exchange interaction), J_{ab}(S₁S₂)
- Дипольное магнитное взаимодействие, μ_B²/r³
- Спин-орбитальное взаимодействие, (v/c)² · (S₁ · S₂)
- Сверхобмен Крамера-Андерсона (superexchange), Mn²⁺ - O - Mn²⁺, Mn³⁺ - O - Mn³⁺
- Двойной обмен (double exchange), A_{ab}(S₁S₂)
- s-d (f) взаимодействие, A_{sd}(S₁S₂)
- RKKI взаимодействие, cos(2k_zR_{ab})/R_{ab}³
- Взаимодействие Дзюбанского-Мория, D(S₁S₂)
- Магнитострикционное взаимодействие, (S₁S₂)²
- Kugel-Khomskii coupling, R/U(S₁S₂)

Проблема многих тел. Теория функционала плотности. Динамическая аппроксимация среднего поля.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 33

Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков. Часть 2.

- Магнитная нейтронография.
- Магнитный вклад в дифракционные пики.
- Вектор распространения.
- Классификация магнитных структур.
- Симметричный анализ магнитных структур.
- Представленный анализ магнитных структур.
- Уточнение магнитной структуры методом Риттведа. Различные способы обработки магнитных структур в FullProf.
- Примеры.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 34

Что хотелось бы уметь делать?

- Классифицировать магнитные структуры однозначно и полно характеризовать конкретную структуру, характеризовать все разнообразие структур
- Уточнять известные магнитные структуры (метод Риттведа)
- Проводить анализ неизвестных магнитных структур – определить все возможные варианты, совместные (по симметрии) с атомной структурой
- Выбирать адекватный путь решения задачи III, а именно, решать ее на основе одного из нескольких возможных путей, используя:
 - шубниковские / цветные группы / 3 + n – мерные пространства,
 - неприводимые представления фердовских групп

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 35

Магнитная нейтронография (нейтронный дифракционный анализ магнитной структуры)

Магнитная кристаллография – описание с помощью кристаллографических понятий магнитных структур кристаллов – приобрела черты сформировавшейся науки:

- физические модели упорядоченного магнитного состояния в кристаллах, в принципе, работают;
- необходимое экспериментальное оборудование создано и успешно эксплуатируется;
- идеология определения магнитной структуры по нейтронным дифракционным данным определена;
- алгоритмы прецизионного анализа экспериментальных дифракционных данных разработаны и внедрены.

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 12. Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков (I) 36

Нейтронный дифракционный анализ магнитной структуры (магнитная нейтронография)

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик магнитной структуры кристалла, к которым относятся:

- параметры магнитной элементарной ячейки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- волновой вектор магнитной структуры ($K = (K_x, K_y, K_z)$)
- координаты магнитных атомов (x, y, z)
- величина магнитных моментов μ
- направление магнитных моментов $\mu = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$

Магнитный момент атома рассматривается как классический аксиальный вектор!

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Полярные и аксиальные вектора

Если $m \parallel Q$, то направление полярного вектора не меняется, направление аксиального вектора меняется на противоположное.

Если $m \perp Q$, то направление аксиального вектора не меняется, направление полярного вектора меняется на противоположное.

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Магнитный вклад в дифракционные пики

$b_m \sim P(Q) S_m (S = e \cdot e)$ для атома со спином S , $e = Q/Q$ - вектор рассеяния

$P(Q) = \int \rho(x) \exp(iQ \cdot x) dx$ - магнитный фактор, $S_m = S \cdot e$ - спин нейтрона.

Для коллинейрной магнитной структуры:

$\mu_{\text{coll}} = \sqrt{F_{\text{coll, mag}}^2 + M_{\text{coll}}^2} / F_{\text{coll, mag}}$

$F_{\text{coll, mag}} = \sum_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) T_j$

$F_{\text{coll, mag}} = 0.539 \sum_j \rho_j(Q) \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) T_j$

$M_{\text{coll}} = 1 - (e \cdot m)^2 = \sin^2 \theta_{\text{coll}}$

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Вектор распространения, K

$S_{\text{diff}} = \sum_j \exp(2\pi i K_j \cdot S_j) S_j^2$ - задание магнитной структуры через лучевые вклады (S_j^2), волновой вектор (вектор распространения) структуры K и вектор в решетке кристалла T . В простейшем случае

$S_j = \exp(2\pi i K_j \cdot T_j) S_j^2$

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Идентификация магнитных пиков и определение K

Нейтронная картина ($I_{\text{mag}} - I_{\text{non-mag}}$) четко видны ядерные (расположены в Γ и Γ') и магнитные дифракционные пики.

Классический случай: АГМ структура в NiO, $T_0 = 523 \text{ K}$.

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Обратное пространство для различных типов векторов K

$K = 0, 0, 0$ FM или ferrim или АГМ в неинверсивной ячейке

$K = (0, 0, 0)$ АГМ симметричная структура

$K = (\pi, \pi, \pi)$ неинверсивная структура I и $\bar{4}2m$ симметрия

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Анализ (классификация) магнитных структур

I. Шубниковские группы

1951 А.В. Шубников "Антисимметрия"

1951 Н.В. Белов, Н.Н. Неронова, Т.С. Свиридова "1651 шубниковская группа"

1956 Ю.А. Исаков и др. "Магнетическая симметрия"

1966 В.А. Борзов, "Таблицы симметрии магнитных структур"

II. Представления Федоровских групп

1937 Л.Д. Ландау "Фазовые переходы 2 рода"

1951 Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц "Статистическая физика"

1968 Е.Е. Вейсбах "Representation analysis of magnetic structures"

1979 Ю.А. Исаков и др. "Симметричный анализ магнитных структур"

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Классификация магнитных структур

Акт Свист (1971), АТ, 470

Classification of Magnetic Structures

By W. Oleschowski and Timothy Dzyubas

Department of Physics, University of British Columbia, Vancouver, Canada

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Шубниковские (или черно-белые или антисимметричные) пространственные группы

А.В. Шубников "Симметрия в антисимметричных кристаллических фазах" Москва, 1951

Н.В. Белов, Н.Н. Неронова, Т.С. Свиридова "1651 шубниковская группа" Москва, 1955

Операция инверсии спина возможна на операции инверсии цвета, но фундаментальная разница между ними состоит в том, что цвет - скаляр, спин - аксиальный вектор!

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Описание магнитных структур. Группы симметрии (путь $C1'$)

Шубниковские (черно-белые) группы - классический способ описания магнитных структур (Neesh, 1929; Шубников, 1945).

Антисимметрия (черно-белая симметрия)

$R \equiv I'$

$R(\Gamma) = \psi$

Решетки: $14 \rightarrow 36$

Точечные группы: $32 \rightarrow 122 (22 + 90)$

Пр. группы: $230 \rightarrow 1651 (230 + 1421)$

Примеры: $Pm'm', Pm'm', Pm'm', Pm'm', Pm'm', Pm'm'$

Спин и магнитный момент - аксиальные вектора.

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Магнитные (Шубниковские) пространственные группы - это описание всех возможных магнитных структур в пределах элементарной ячейки

Магнитные решетки $T = T'$

Примитивная ортогональная решетка преобразуется в T' транслатированную (P'), base centered (P_c) or body centered (P_b).

Акт Свист, (2008), А64, 419

Dr. Lohm "Tables of crystallographic properties of magnetic space groups"

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

"Проблемы" использования групп симметрии (путь $C1'$)

Полно симметричного описания кубических FM структур, центрированные решетки (CCL), ...

Проблема предельного перехода: $\Phi = \text{Im } \psi$ при $I' \rightarrow I$ (Ландау, Лифшиц) для α -Fe $G = Im3m$, тогда как $\psi = Im/m'm'$

Витовые структуры: в G нет поворотов на произвольный угол ϕ

Мадулярные структуры: в G модули спинов сохраняются

Незональные структуры: нет элементарной ячейки

Цветная магнитная симметрия: $M = g(r) \cdot A(S)$, где $A(S)$ не только обращение спина, но и его повороты на любой угол.

Ю.А. Исаков и др. "Нейтронография магнетиками" Москва, 1981, т. 1, § 6 "Неадекватность описания симметрии магнетика с помощью шубниковских групп"

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Представительский анализ магнитных структур (классификация $C2$)

Representative Analysis of Magnetic Structures

Dr. E. F. Bertaut

Laboratoire d'Electronique et de Physique de Matiere Condensee, C.N.R.S., B.P. 308 et Laboratoire de Physique Theorique, C.N.R.S., B.P. 20, Grenoble 38, France (Received 20 July 1967)

Even Felix Levy Bertaut 1913-2003, France Head of Laboratoire de Diffraction Neutronique (1958) and Laboratoire de Crystallographie (1971) in Grenoble. In 2007 Even Felix Levy Bertaut Prix de European Crystallographic Association (ECA) and the European Neutron Scattering Association (ENSA) has been established.

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Описание магнитных структур

I. Симметричный анализ

Черно-белая симметрия $R \equiv I'$

Решетки: $14 \rightarrow 36$

Точечные группы: $32 \rightarrow 122$

Пр. группы: $230 \rightarrow 1651$

II. Теория представлений групп

1. Разложение по неприводимым представлениям пр. группы

$M_i = \sum_j C_j^i M_j^i$

$M_j^i = \text{базисные функции}$

2. Выбор единственного ИИ

$M_i = \sum_j C_j^i M_j^i, \quad i = 1, \dots, n$

III. Цветная симметрия

Модулярные структуры

Незональные структуры

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Описание магнитных структур (практическая реализация)

Два этапа:

- определение волнового вектора структуры K

$M_i = \exp(2\pi i K \cdot T_i) M_i^0$ или $M_i = M_i^0 \exp(2\pi i K \cdot T_i) + M_i^1 \exp(2\pi i K \cdot T_i)$

- анализ антисимметрии для определения M_i (метод Ритвелда).

$K = (1/2, 1/2, 0)$

$a^* = 2a, b^* = 2b, c^* = c$

$K = (1/2, 0, 0)$

$a^* = 2a, b^* = b, c^* = c$

Для FM структуры $K = (0, 0, 0)$

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Магнитная структура как фазовый переход

I. Магнитная структура рассматривается как результат фазового перехода из парамагнитной в упорядоченную фазу. При фазовом переходе II рода справедливо разложение

$\Delta\rho = C_1^0 \psi_1^0 + C_2^0 \psi_2^0 + \dots$ - базисные функции неприводимых представлений исходной фазы, C_j^0 - коэффициенты смешивания, v - номер неприводимого представления.

II. Представление пространственной группы симметрии группы является набором элементов с такой же таблицей умножения, например, набор 32 является, соответствующим ее элементам симметрии.

III. Переход к неприводимому представлению - перевод матриц и блок диагональному виду.

IV. Якобиды одного неприводимого представления (Ландау):

$\Delta\rho^i = C_j^i \psi_j^i$

Авторы: А.И. Кирбасов, Лекция 13. Малого рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиками (9)

Групповые свойства элементов симметрии (таблица Кейли)

$2/m = 1, 2_y, m_y$

2/m	1	2 _y	m _y
1	1	2 _y	m _y
2 _y	2 _y	1	m _y
m _y	m _y		1 2 _y
		m _y	2 _y 1



Артур Кейли (Кэли) (Arthur Cayley) 16.08.1821 – 26.01.1895 Великобритания

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Неприводимые представления групп

Представление группы: гомоморфизм заданной группы G в группу невырожденных линейных преобразований векторного пространства W (строго определение)

Представление группы: замена элементов группы G другими элементами D(g), имеющими такую же таблицу Кейли (позитивное определение), т.е., если $g_1 = \rho; g_2 = D(g_1) = D(g_1) \cdot D(g_2)$

Тривиальное представление: D(g) для всех g есть тождественный оператор E

Векторное (3D) представление: 3D матрицы элементов симметрии точечных групп

Если элементы группы G могут быть записаны в виде блочной диагональной матрицы, то совокупности соответствующих блоков образуют (приводимые) представления группы G

Матричное представление группы G называется неприводимым, если матрицы не могут быть записаны в блочной диагональной форме

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \oplus \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Свойства неприводимых представлений групп

Число неэквивалентных неприводимых представлений конечной группы равно числу классов сопряженных элементов в группе.

Элемент в сопряженном классе ρ , если в группе найдется элемент s , такой, что $\rho = s\rho s^{-1}$.

Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений группы равна порядку группы.

У группы из 4-x элементов, $n = 4$, может быть только 4-мерное представление.

Изоморфные группы имеют одинаковые неприводимые представления.

Размерности матриц неприводимых представлений являются делителями порядка группы.

Одним из неприводимых представлений всегда является единичное представление Γ_1 .

Неприводимые представления абелевых и циклических групп одномерны.

Переход от представления элементов симметрии в виде 3D матриц (векторное представление) к ортогональным неприводимым представлениям аналогичен разложению колебаний атомов в молекуле по нормальным модам.

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Анализ магнитных структур в терминах НП (путь C2). Представленческий (representational) анализ

Неприводимые представления Федоровских (пространственных) групп – универсальный способ описания магнитных структур (E.F. Bertaut, 1968, Ю.А. Изюмов, 1979)

1. Разложение по неприводимым представлениям (НП) пр. группы $S_0 = \sum_i c_i S_i^*$
 S_i^* – базисные функции НП
 Л.Д. Ландау: фазовый переход II рода идет по одному неприводимому представлению группы G в подгруппу G'

2. Выбор одного НП $S_0 = \sum_i c_i S_i^*$, $v = v_0$
 Скалдинг angle

3. Определение коэффициентов c_i
 метод Ритвелда

4. Соответствие эксперименту метод Ритвелда

$S_0 = \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) S_0$

Для анализа надо знать:
 - вектор разпространения \mathbf{k}
 - Федоровскую параматричную группу G, координаты магнитных атомов.

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Комплементарность подходов C1' и C2

Анализ магнитной структуры

«Симметричный» путь, C1' ↔ «Представленческий» путь, C2

Достоинства и недостатки имеются у обоих подходов. Выбор зависит от приоритетного желания (предсказать, уточнить, выявить ...) и от типа задачи.

Анализ рутинных данных может быть с одинаковым успехом проведен в рамках обоих подходов

Нестандартные данные требуют адекватного выбора пути для их анализа

Анализ сложной структуры желательно провести в рамках обоих подходов

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Компьютерные программы для анализа данных нейтронной дифракции

- Indexing, K-vector: SuperCell [1]
- Symmetry: Basins[1], SARAH[2], MODY[3]
- Solution: FullProf [1] (simulated annealing), FullProf, GSAS [4]
- Refinement: FullProf, GSAS [4]
- Visualization: FullStudio [1]
- Phase transitions: ISOTROPY [5]

- Juan Rodriguez-Carvajal (ILL) et al., <http://www.ill.fr/sites/fullprof/>
- Andrew S. Wills (UCI) http://www.chem.ucd.ac.uk/people/wills/magnetic_structures/magnetic_structures.html
- Wieslawa Sikora et al., <http://www.fhj.agh.edu.pl/~sikora/modyops.htm>
- Bob Von Dreele et al., <http://www.ncnr.nsl.gov/projects/crystallography/software/gsas.html>
- H.T. Stokes et al., <http://stokes.byu.edu/iso/isotropy.html>

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Интенсивность дифракционных пиков

Для коллинейрной магнитной структуры (неполяризованная нейтрон):

$$F_{\text{mag}}^2 = |F_{\text{mag}, \text{mag}}|^2 + M_{\text{mag}}^2 |F_{\text{mag}, \text{non}}|^2$$

$$F_{\text{mag}, \text{mag}} = \sum_j b_j \exp(2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)) T_j$$

$$F_{\text{mag}, \text{non}} = 0.539 P(Q) \sum_j S_j \exp(2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)) T_j$$

$$M_{\text{mag}}^2 = [1 - (e^{-m})^2] = \sin^2 \gamma_{\text{mag}}$$

Геометрический фактор, позволяет определять направление магнитных моментов

$\mathbf{e} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e} = 1$ $T_{\text{mag}} = 0$, если $\mathbf{e} \perp \mathbf{l}$
 $T_{\text{mag}} = \max$, если $\mathbf{e} \parallel \mathbf{l}$

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Дифракционный спектр от поликристалла

(La_{0.7}Pr_{0.3})₂Co₂MnO₇ (LPCM-75)

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Экспериментальные порошковые нейтрограммы, измеренные на образце ¹⁷¹Sm_{0.12}Pr_{0.12}Sr_{0.8}MnO₇ при разных температурах

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Уточнение магнитной структуры. Метод Ритвелда. (GSAS, FullProf)

$$I(\theta) = \Phi(d) \Lambda(d) \sum_j f_j^2 (F_{\text{mag}, \text{mag}}^2 + M_{\text{mag}}^2 F_{\text{mag}, \text{non}}^2) \exp(-d_j^2)$$

$\chi^2 = \sum (y_i - I_i)^2 / I_i^2$ – функционал для минимизации

Параметры для минимизации:

- a, b, c, β, γ – параметры элементарной ячейки
- n, f – фактор заселенности j-го атома
- x_j, y_j, z_j – координаты j-го атома
- B_j – тепловый фактор j-го атома
- μ_j – магнитный момент j-го атома
- ϕ_j, ψ_j, χ_j – ориентация момента относительно осей

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Оптимизация нейтронных порошковых дифрактометров для магнитных и структурных исследований

Магнитные структуры:
 - среднее разрешение: $\Delta d/d = 0.01$
 - оптимизирован для больших d_{mag} (до 20 Å)

Атомные структуры:
 - высокое разрешение: $\Delta d/d = 0.001$
 - оптимизирован для d_{atom} от 0.5 до 3 Å

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Классический пример: AFM структура MnO, $T_N = 118$ K

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Подгонка атомной и магнитной структур Sr₂GaMnO_{5-δ}

$\delta = 0$ $T = 200$ K $\delta = 0.5$

$T = 1.5$ K

Sr₂GaMnO_{5-δ} sp.gr Im2, G-type AFM

Sr₂GaMnO_{5-δ} sp.gr P4/mmm, C-type AFM

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Подгонка атомной и магнитной структур Sr₂GaMnO_{5-δ}

Упорядоченный магнитный момент для $\delta = 0$ и $\delta = 0.5$

Sr₂GaMnO_{5-δ} Im2, G-type AFM

Sr₂GaMnO_{5-δ} P4/mmm, C-type AFM

Yfu Pomjankin et al., PVB (2002)

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Уточнение LPCM-90 по методу Ритвелда

(La_{0.9}Pr_{0.1})₂Ca₂MnO₇
 $y=0.9, T=15$ K
 НРРТ, $H_c = 1.9$ kOe

Обработана по методу Ритвелда нейтрограмма и разностная функция (внизу). Штрихи – расчетные положения пиков для различных фаз, узкая линия справа. Ритв. $a = 5.465$ Å, $b = 7.690$ Å, $c = 5.442$ Å, $R_{\text{wp}} = 1.55(6)$, $R_p = 1.39(4)$, $R_{\text{int}} = 1.96(4)$ %

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Уточнение LPCM-x по методу Ритвелда

Параметры решетки и изотропные расширения в LPCM-75

Данные связей в различных фазах LPCM-70

Иллюстрация магнитных моментов в LPCM-50 (a) и LPCM-60 (b) для образцов с $T_N = 70$ °C

Широчина дифракционных пиков для двух серий образцов LPCM-75 (НРРТ & SLD)

Анализ структуры вещества: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбанов А.И. Лекция 13. Малочисленные нейтроны. Нейтронография магнетиков (9)

Подгонка атомной и магнитной структур Sr₂GaMnO_{5+δ}

AFM "горизонтальный" обмен
FM "вертикальный" обмен
AFM "горизонтальный" обмен
AFM "диагональный" обмен между Mn₁ и Mn₂

$\delta = 0, AFM_c$ $\delta = 0.5, AFM_c$

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Смешанные магнитные состояния

(La_{0.25}Pr_{0.25})₂Ca_{0.5}MnO₅ DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SINGQ (PSI)
T_N = 130 K, T_C = 100 K at T < 80 K: FM (85%) + AFM₁(15%)

Intensity vs Scattering angle
T > T_C ядерное + парамагнитное рассеяние
T < T_C две магнитные фазы FM + AFM

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Смешанные магнитные состояния

(La_{0.25}Pr_{0.25})₂Ca_{0.5}MnO₅ DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SINGQ (PSI)
T_N = 130 K, T_C = 100 K at T < 80 K: FM (85%) + AFM₁(15%)

Intensity vs Scattering angle
T > 150 K: N + PM
T < 80 K: N + FM + AFM + PM
T < T_C две магнитные фазы FM + AFM

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Смешанные магнитные состояния, магнитный момент (в μ_B)

(La_{0.25}Pr_{0.25})₂Ca_{0.5}MnO₅ DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SINGQ (PSI)
T_N = 130 K, T_C = 120 K at T < 80 K: FM (85%) + AFM₁(15%)

M_{Mn} в (ос) плечи
M_{Pr} в (б) плечи
T > 150 K: парамагнетик
120 < T < 150 K: AFM
T < 120 K: FM + AFM
T > 150 K: парамагнетик
T < 150 K: AFM

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитное упорядочение в Sr₃YCo₂O_{10.5+δ} (δ = 0.02 и 0.26)

Кристаллическая структура Sr₃YCo₂O_{10.5+δ}
Co1, Co2, Co1
Звонящие нейтроны с температурой. Типичные пики отклики 1,4. Положение всех магнитных брагговских плоскостей совпадают с плоскостями брагговских плоскостей. Вектор распространения k=0,0,0.

Ритализованная обработка данных R1 NPT на Sr₃YCo₂O_{10.52}
Ритализованная обработка данных T=14 K DMC на Sr₃YCo₂O_{10.52}

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитное упорядочение в Sr₃YCo₂O_{10.5+δ} (δ = 0.02 и 0.26)

- Взаимодействие на узлах доминирует: $I_{12} > I_{13} > I_{23}$
- Связь между узлами мала, порядок в упорядоченном состоянии происходит естественно, без связи между ИВ.
- Взаимодействие между узлами доминирует: $I_{12} > I_{13} = I_{23}$

Один порядок, моменты на обоих узлах упорядочиваются одновременно. Базисные векторы, связанные с обоими узлами, должны принадлежать одному ИВ.

Подобные магнитные моменты Co1 и Co2 позиций для Sr₃YCo₂O_{10.52}

В.И.Мухомов, Ч.Н.Попович, О.А.Смирнов, С.В.Иванов, Е.А.Иванов, А.М.Валентинов "Correlation of chemical coordination and magnetic ordering in Sr₃YCo₂O_{10.5+δ}" PRL 85, 024609 (2000)

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитное упорядочение в Sr₃YCo₂O_{10.5+δ} (δ = 0.02 и 0.26)

Базисные векторы (BV) неинформальными предельными малыми группами вектора распространения (h0k0l) для пространственной группы I4/mmm. Атомы в неэквивалентных базисных направлениях тип. Для Co1 позиции: 1) (0,25, -0,25, 0), 2) (-0,25, -0,75, 0), 3) (0,75, -0,25, 0), 4) (0,75, -0,75, 0). Для Co2 позиции: 5) (0, 0, 0, 0.5), 6) (0, 0, 0, 0.5), 7) (0, 0, 0, 0.5), 8) (0, 0, 0, 0.5). Выбрана базисная вектора B, согласно которой магнитное упорядочение симметрично в обоих эквивалентных состояниях.

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Модулированные волны спиновой плотности в U(Pd_{0.98}Fe_{0.02})₂Ge₂

GA 1.1 (SV) нейтрограмма (h>4k, T=94 K) Период K_z через "горизонтальный" вектор K_z = 0.75 при T=93 K

Синусоидальная и квадратичная модуляция магнитного момента урана в (0 0 2.5) μ_c направлении.

Модулированная магнитная структура объясняет 2-компонентный момент урана для синусоидальной и квадратичной формы модуляции как функции μ $K = (0, 0, K_z)$, независимо $K_x/c^* = \mu/m$, или нет

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитные структуры

- Описание магнитных структур. Использование **FullProf Studio**
- Магнитное нейтронное рассеяние
- Определение магнитных структур: Индексация: Симметричный анализ: Решение с **Simulated annealing**.
- Примеры

SuperCell
BasTReps
FullProf

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Описание магнитных структур

- Симметричный анализ: Черва-Белая симметрия R = Γ
- Теория представлений групп: Разложение по неприводимым представлениям гр. группы $M_j = \sum C_j M_j^*$, $M_j^* = \text{базисные функции}$
- Выбор единственного ИВ: $M_j = \sum C_j M_j^*$, $\mu = \mu_j$

Решетки 14 → 36
Точечные группы 32 → 122
Пр. группы 230 → 1651

Плоская симметрия
Модулированные структуры
Несравненные структуры

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 13. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитное рассеяние нейтронов. Нейтронография магнетиков Часть 3.

- Формализм для описания магнитных структур. Использование **FullProf Studio**.
- Стадии определения магнитной структуры по данным порошковой дифракции.
- Нейтронограмма несоизомерных магнитных структур.
- Решение магнитных структур, где возможно не может быть единственного решения. Использование **FullProf**. Симметричный анализ и **Simulated annealing**.
- Дополнительные к нейтронографии экспериментальные методы.

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Геометрическое соотношение между магнитными моментами кристаллографически эквивалентных атомов

$R_{(1,1,1)} = a + 3b + a + yb$

Какое соотношение между моментом атома 4 в ячейке (1,3) и в ячейке (0,0)?

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Симметричный анализ

$$S_{kjs} = \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v S_{n\lambda}^v(k, j, s)$$

Коэффициенты $C_{n\lambda}^v$ свободные параметры магнитной структуры (параметры порядка в теории фазовых переходов Ландау)

Индексы:
k: ссылка на вектор распространения
v: ссылка на неприводимые представления
n: индекс от 1 до n_v → $\Gamma_{Moz} = \sum_{n,v} n_v \Gamma_v$
λ: индекс от 1 до dim(Γ_v)

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Магнитные структуры

Магнитный момент каждого атома: Фурье серии

$$m_j = \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}j} \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_j\}$$

Необходимые условия для действительного $m_j \Rightarrow S_{\mathbf{k}j} = S_{\mathbf{k}j}^*$

Радиус-вектор атома "j" в элементарной ячейке "j"

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_j = l_i \mathbf{a} + l_j \mathbf{b} + l_k \mathbf{c} + x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Примеры коэффициентов Фурье для простых магнитных структур. Простейший случай:

Один период распространения: $k=1/2 H$ ($\mathbf{k} = (0,0,0)$)

$$m_j = \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}j} \exp\{-2\pi i \mathbf{k} \mathbf{R}_j\} = S_{\mathbf{k}j} (-1)^{n(l)}$$

- Магнитная структура может быть описана в пределах кристаллографической элементарной ячейки.
- ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ Фурье коэффициенты = магнитным моментам.
- Магнитная симметрия может быть также описана кристаллографическими магнитными пространственными группами.
- Магнитная симметрия: обычная кристаллографическая плюс оператор обращения времени: кристаллографические магнитные группы.

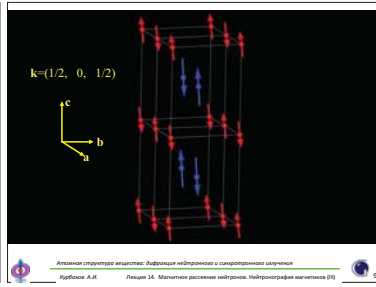
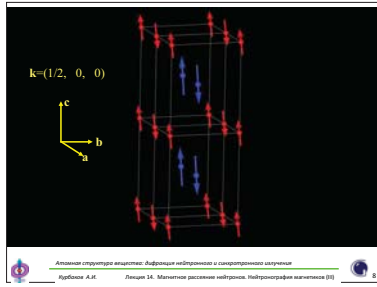
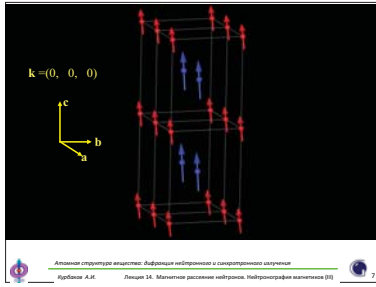
Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]

Пример FST файла для FullProf Studio

```

! Artificial example for a helical magnetic structure
BRAGG P m m m
CELL 3.764168 5.729970 7.26413 90.0000 90.0000 90.0000
MULTIPL 1 0 0 0 0 2
ATOM NO 80 0.00000 0.50000 0.50000 color 0 0 1 radius 0.8
ATOM NI 81 0.00000 0.00000 0.00000 color 1 0 1
LATTICE P
K 0.113450000 0.00000 0.00000
SYMM x,y,z
MOTM NO NO 0.50000 0.50000 0.50000 color 0 0 1 scale 0.6 GROUP
X Y Z
1 K NI NI NI 0.00000 0.00000 4.99300 0.0000 4.99300 0.00 0.00000
K NI NI NI 0.00000 0.00000 0.00000 color 1 0 0 1 GROUP
EXP 1 1 0.00000 0.00000 2.00000 0.00000 2.00000 0.00 0.00000
  
```

Атомная структура вычислена: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Кирбасов А.И. Лекция 14. Малогомощное нейтроновое дифрактографическое исследование [8]



Коэффициенты Фурье **синусоидальных** структур k внутри зоны Бриллюэна (пара $k, -k$). Действительная S_k или мнимая компонента в том же самом направлении, что и действительная.

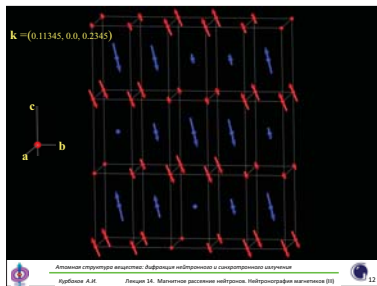
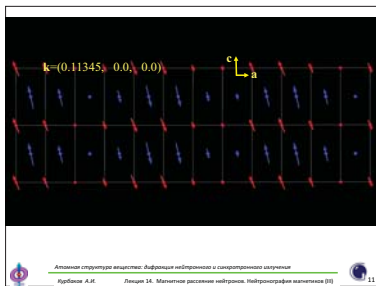
$$m_y = S_{ky} \exp(-2\pi i k R_j) + S_{-ky} \exp(2\pi i k R_j)$$

$$S_{ky} = \frac{1}{2} m_y u_j \exp(-2\pi i \phi_{kj})$$

$$m_{ij} = m_j u_j \cos 2\pi(k R_j + \phi_{kj})$$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)



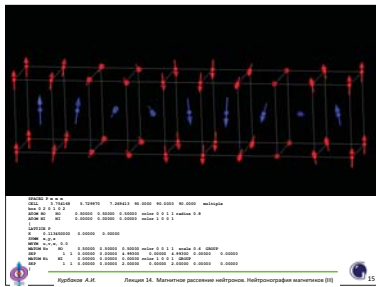
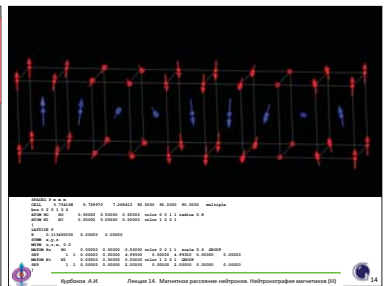
Коэффициенты Фурье **геликоидальных** структур, k внутри зоны Бриллюэна. Действительная компонента S_k перпендикулярна мнимой компоненте.

$$S_{ky} = \frac{1}{2} [m_y u_j + i m_y v_j] \exp(-2\pi i \phi_{kj})$$

$$m_y = m_y u_j \cos 2\pi(k R_j + \phi_{kj}) + m_y v_j \sin 2\pi(k R_j + \phi_{kj})$$

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)



Нейтронограмма несоизмеримых магнитных структур

Часть обратного пространства

- Магнитные рефлексы
- Ядерные рефлексы

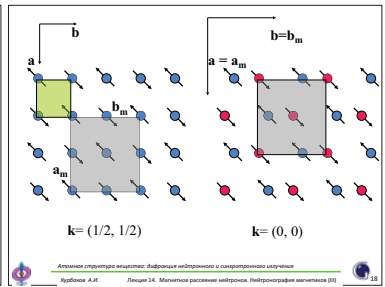
$$h = H + k$$

Магнитные рефлексы: проиндексированы набором векторов распространения $\{k\}$

H – обратный вектор кристаллографической структуры
 k – один из векторов распространения магнитной структуры (к сокращен до зоны Бриллюэна)

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)



Различные способы обработки магнитных структур в FullProf

Подгонка стандартных Фурье коэффициентов:
 Магнитная фаза: $\mathbf{Jb} = +/ - \mathbf{1}$

$$M(h) = \sum_j O_j / |h| \sum_s S_{sj} \exp(i\pi [h_1 x_j + h_2 y_j + h_3 z_j - \phi_{sj}])$$

Магнитная симметрия вводится вместе с явными операторами симметрии кристаллической структуры.

Варьируемые переменные – прямо компоненты S_{ij} векторов

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)

Стандартная подгонка Фурье компонент

```

! Data for FULLPROF number: 2 -> Output 9: Wave for Reflector: 1: 4.09
LAME3
! Mat Dia Mod Refl Refl Obs Int Int Str Porch ATT SVD Wgt Mags
1 0 0 0 0 0 1.0 1 0 -1 0 0 0.000 0 0 0 0
! Name Can Lame MagMat
4 3 3
! Space group symbol
C2/m
SYMM x,y,z
MOTN u,v,w,0,0
STRM -x,-y,+z/2
MOTN -u,-v,w,0,0
STRM +x1/2,-y+1/2,-z,+1/2
MOTN u,-v,w,0,0
STRM +x1/2,-y+1/2,-z
MOTN -u,-v,w,0,0
! Atom Typ Mag Vek X Y Z Biso Occ Rk Rg Ry Rk
1 2d Tu Zs beta111 beta222 beta333 MergH
Mol M003 1 0 0.50000 0.00000 0.00000 0.04338 1.00000 0.000 3.847 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

```

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)

Различные способы обработки магнитных структур в FullProf

Подгонка коэффициентов базисных функций:
 Магнитная фаза: $\mathbf{Jb} = +/ - \mathbf{1}$ и $\mathbf{K}y = -2$

$$M(h) = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(h) T_j \sum_{nl} C_{nl}^j \sum_s S_{nl}^j(j_s) \exp(2\pi i [h_1 r_j - \phi_{kj}])$$

$$S_{knl} = \sum_{nl} C_{nl}^j S_{nl}^j(j_s)$$

Базисные функции I ters (в численной форме) вводятся вместе с явными операторами симметрии кристаллической структуры.

Варьируемые переменные – прямо коэффициенты C_1, C_2, C_3, \dots

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)

Подгонка коэффициентов базисных функций

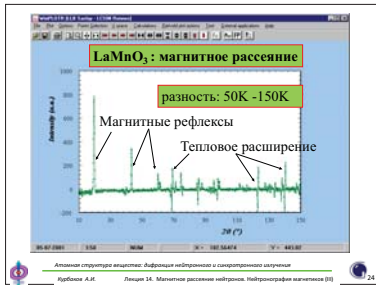
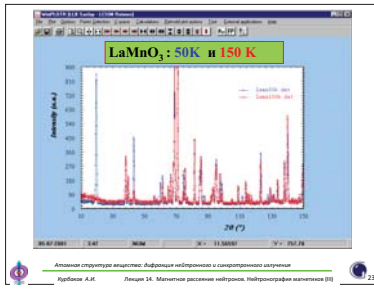
```

LAME3
! Mat Dia Mod Refl Refl Obs Int Int Str Porch ATT SVD Wgt Mags
1 0 0 0 0 0 1.0 1 0 -1 0 0 0.000 0 0 0 0
! Name Can Lame MagMat
4 3 3
! Space group symbol
C2/m
SYMM x,y,z
MOTN u,v,w,0,0
STRM -x,-y,+z/2
MOTN -u,-v,w,0,0
STRM +x1/2,-y+1/2,-z,+1/2
MOTN u,-v,w,0,0
STRM +x1/2,-y+1/2,-z
MOTN -u,-v,w,0,0
! Atom Typ Mag Vek X Y Z Biso Occ Rk Rg Ry Rk
1 2d Tu Zs beta111 beta222 beta333 MergH
Mol M003 1 0 0.50000 0.00000 0.00000 0.04338 1.00000 0.000 3.847 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

```

Атомная структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение

Кирбасов А.И. Лекция 14. Малые расстояния нейтронов. Нейтронография магнетиков (11)



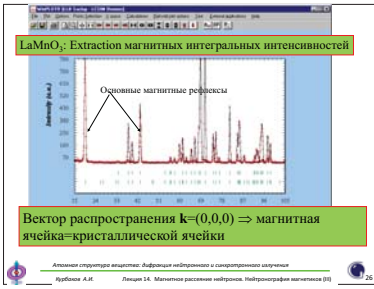
Программа SuperCell

(дистрибутирована в FullProf Suite и запускается из WinPLOTR)

Программа: SuperCell (J. Rodriguez-Carvajal, 1998)

Эта программа может использоваться для индексирования сверхструктурных отражений порошковой дифрактограммы.

- Первый шаг состоит в поиске лучшей "магнитной элементарной ячейки" совместимой с набором наблюдаемых СВЕРХСТРУКТУРНЫХ линий в порошковой дифрактограмме.
- Если первый шаг дает сбой в получении разумного решения, суперструктура может быть несовершенной и должен использоваться прямой поиск вектора распространения и одной из его гармоник.



Стадии определения магнитной структуры по данным порошковой дифракции

Шаг	Ввод
Вектор(а) распространения SuperCell	Положения пиков <=> магнитных рефлексов
Симметричный анализ Basreps	Параметры решетки
Решение магнитной структуры (Sim. Ann.) FullProf	Вектор распространения <=> Пространственная группа
	Позиции атомов
	Интегральные интенсивности <=> Атомные компоненты базовых функций

GUI для Basreps

Basreps обеспечивает базовые функции (нормальные моды) неприводимых представлений группы волновых векторов G_k

$$m_{jks} = \sum_k S_{kjs} \exp\{-2\pi i k R_j\}$$

$$S_{kjs} = \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v S_{n\lambda}^{k v}(j_s)$$

Выход Basreps => Базовые функции (постоянные вектора)

$$S_{n\lambda}^{k v}(j_s)$$

Формат для FullProf

$$S_{n\lambda}^{k v}(j_s)$$

$k=(0,0,0)$, $v=1, n=1,2,3$
 $\lambda=1, j_s=1,2,3,4$



Два этапа определения магнитной структуры

- 1) определение «канала Ферроля» (волновой вектор магнитной структуры, магнитная ячейка) на основании ПОЗЛЕЖИВ магнитных рефлексов
- 2) определение величины и направления магнитных моментов на основании ИНТЕНСИВНОСТЕЙ магнитных рефлексов

Симметричный анализ = «метод Берто» (Bertout) - лучший метод определения магнитной структуры

Прогнозируемые источники:

- SARAH (<http://www.chem.ucl.ac.uk/ncs/ncs/index.html>)
- Vanfers (входит в состав FullProf Suite)

Более простой альтернативный подход - формализм Шубниовских групп (GS/GS) имеет ограничения

Решение магнитных структур, где возможно не может быть единственного решения, с использованием FullProf Симметричный анализ и Simulated annealing

Simulated Annealing:

Метод SA - универсальная методика оптимизации для больших комбинаторных проблем, представлен:

Kirkpatrick, Gelatt and Vecchi, Science 220, 671-680 (1983).

Минимизируется функция cost, энергия E(o), в соответствии с конфигурацией вектора o.

Источник: методы Монте-Карло для моделирования свойств жидкостей (алгоритм Metropolis)

Алгоритм пытается to mimic процесс отжига образца, чтобы получить хорошее кристаллическое состояние:

Необходим температурный режим (стартовая высокая температура + скорость охлаждения). Процедура генерации новых конфигураций (Марковские цепи) и вероятность Больцмана чтобы исследовать фазовое пространство (осуществление выборки значений)

Simulated Annealing (SA):

Приложение метода SA к структурным проблемам:

- J. Pannetier, J. Bassas-Alsina, J. Rodriguez-Carvajal and V. Caignaert, Nature 346, 343-345 (1990)
- J.M. Newsam, M.W. Deem and C.M. Freeman, Accuracy in Powder Diffraction II, NIST Special Publ. No. 846, 80-91 (1992)
- J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192, 55-69 (1993) (program MAGSAN)

Simulated Annealing для магнитных структур:

- Look directly коэффициенты расширения :
- Или компоненты S_k и фазы, объясняющие экспериментальные данные
- Минимизируйте фактор надежности относительно «конфигурационного вектора»

$$\chi = \{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \dots, C_m\}$$

$$R_m(\mathbf{u}) = c \sum_{p=1}^N |G_{obs}^2(\mathbf{h}_p) - G_{calc}^2(\mathbf{h}_p, \mathbf{u})|^2$$

Simulated Annealing run of FullProf

Simulated Annealing run of FullProf

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Поведение параметров при работе Simulated Annealing

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Дополнительные экспериментальные методы

- синхротронное излучение: возможно разделение спигового и орбитального вкладов, элементная чувствительность вблизи края поглощения
- мюонная спектроскопия (μ SR) может быть определена для объема, занятого магнитной фазой, могут быть измерены малые магнитные моменты
- γ -резонансная спектроскопия (Mössbauer effect) ME = μ SR, но для определенных изотопов (87 изотопов 45 элементов)
- ядерный магнитный резонанс (NMR) NMR = μ SR, но с магнитным полем на образце ($\sim 10^4$ Г)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Мюонная спиновая спектроскопия (Muon spin spectroscopy)

Есть только несколько мюонных пучков: PNP, PSI, TRIUMF, ISIS, J-PARC

Исследуется мюонное спиновое взаимодействие или релаксация с или без внешнего магнитного поля

Основное выражение: $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_\mu + \bar{\nu}_e$

И.Ю.М. Белоусов, В.П.Савицкий "Что такое мюонный метод исследования магнетиков?" Современный обзор, журнал, 1 (1999) 76

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Микроскопическое фазовое разделение в $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ индуцированное сверхпроводящим переходом: исследование нейтроном дифракцией и μ SR

Physica C272 (1996) 277; Phys. Rev. B 58 (1998) 12350

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

$\text{Rb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_7$ нейтронная дифракция и ^{57}Fe γ -спектроскопия

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Эффекты структурных и магнитных размеров в NiO (13, 100, 138 и 1500 nm)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 14. Методы рассеяния нейтронов. Нейтронография магнетиков (II)

Важнейшие прикладные применения дифракционных методов

1. Идентификация фазового состава (минералогия).
2. Количественный анализ (химический и фазовый анализ).

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ с использованием метода Ритвельда

Шкальный фактор, используемый в методе Ритвельда, пропорционален количеству соответствующей кристаллической фазы

$$y_i = \sum_{\phi} S_{\phi} \left(\sum_h I_h \Omega(T_h - T_i) \right)_{\phi} + b_i$$

$$S_{\phi} = \frac{C}{\bar{\mu}} \frac{W_{\phi}}{(ZMV)_{\phi}}$$

D.L.Bish & S.A.Howard, J.Appl.Cryst. 21, 86 (1988)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Шкальные факторы

Экспериментальная константа

Весовая фракция фазы ϕ

$$S_{\phi} = \frac{C}{\bar{\mu}} \frac{W_{\phi}}{(ZMV)_{\phi}}$$

Средний коэффициент поглощения

Объем элементарной ячейки фазы ϕ

Молекулярный вес фазы ϕ

Число формульных единиц фазы ϕ

D.L.Bish & S.A.Howard, J.Appl.Cryst. 21, 86 (1988)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ с использованием метода Ритвельда

Если все фазы хорошо закристаллизованы мы можем constraint сумму весовых фракций как 1, так что:

$$W_{\phi} = \frac{S_{\phi}(ZMV)_{\phi}}{\sum_{i=1-n} S_i(ZMV)_i}$$

$$W_{\phi} = \frac{S_{\phi}(ZMV)_{\phi} / \tau_{\phi}}{\sum_{i=1-n} S_i(ZMV)_i / \tau_i}$$

Коэффициенты микропоглощения Brindley

D.L.Bish & S.A.Howard, J.Appl.Cryst. 21, 86 (1988)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ в FullProf

Явление микропоглощения может быть рассчитано через рассмотрение Brindley:

Классификация порошков согласно величине μ g (где μ : линейный коэффициент поглощения; g : линейный размер частицы)

- Тонкий порошок: $\mu g < 0.01$
- Средний порошок: $0.01 < \mu g < 0.1$
- Грубый (необработанный) порошок: $0.1 < \mu g < 1.0$
- Очень грубый порошок: $\mu g > 1.0$

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Коэффициенты Brindley

Коэффициенты Brindley могут быть рассчитаны интегрированием интервальных, стартуя с весовых фракций, полученных когда все $\tau = 1$, используя эмпирическую формулу:

$$\tau_{\phi} = 1 - 1.450(\mu_{\phi} - \bar{\mu})r + 1.426[(\mu_{\phi} - \bar{\mu})r]^2$$

Выражение годное для контраста с низким поглощением $-0.1 \leq (\mu_{\phi} - \bar{\mu})r \leq 0.1$

Средние порошки (Brindley): $0.01 \leq 2r\mu_{\phi} \leq 0.1$

r - средний кристаллический радиус,
 μ_{ϕ} - коэффициент линейного расширения

G.W. Brindley, Philosophical Magazine, 36, 347 (1945)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ в FullProf

$$W_{\phi} = \frac{S_{\phi}(ZMV)_{\phi} f_{\phi}^2 / \tau_{\phi}}{\sum_{i=1-n} S_i(ZMV)_i f_i^2 / \tau_i} = \frac{S_{\phi} ATZ_{\phi} V_{\phi}}{\sum_{i=1-n} S_i ATZ_i V_i}$$

with $S_{\phi} = Z_{\phi} M_{\phi} f_{\phi}^2 / \tau_{\phi}$ FullProf параметр

Brindley фактор (фактор поглощения частицами, фактор контраста), τ табулирована как функция $(\mu, \mu) \cdot r$ FullProf параметр

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ в FullProf

Используется для преобразования заселенности позиции в PCR FullProf взвешивом файле, для их различных значений. Для стехиометрической фазы, $f = 1$ если эти кратности (мультиплицити) рассчитываются путем деления Wyckoff мультиплицити M позиции на general multiplicity M пространственной группы. Иначе, $f = \text{occ} / M$, где occ - это заселенность в PCR файле

Для того, чтобы ПОЛУЧИТЬ ПРАВИЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ВЕСОВЫХ ФРАКЦИЙ возьмем кривограмму, ПЕРЕСЧИТАЕМ ATZ, поможим его НУЛЕМ. Корректная величина ATZ перепозируется в PCR файле.

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Количественный фазовый анализ в FullProf

1. Кристаллическая структура должна обрабатываться при: $\lambda \approx 0$ ($2\theta \approx 0$)
 - Подгоняемые структурные параметры как обычно
2. Кристаллическая структура хорошо известна:
 - 2.1 Создайте hkl файл, содержащий hkl список с соответствующими F² (JLKB=5)
 - 2.2 Подгоняйте дифрактограмму без θ атомных позиций $\lambda \approx 0$, $2\theta \approx 0$, IRF=2 (Le Bail мода подгонки с постоянными относительными интенсивностями для текущей фазы, но варьируемая шкальный фактор)

Алюминия структура элемент: Лифрация нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие прикладные применения дифракционных методов (I)

Ритвельдовский количественный фазовый анализ (Q.P.A.)

- ✓ легко осуществить (автоматический анализ в FullProf)
- ✓ не нужен внутренний стандарт
- ✓ неразрушающий метод
- ✓ до 16 фаз в FullProf
- ✓ полиморфизм, микроструктура
- ✓ нейтронный случай: большое количество анализируемого порошкового образца (реальные образцы)
- ✓ промышленное применение (цементы, глины ...)
- ✓ зависимость от структурной модели: $\{F_{ph}\}$ должны быть известны
- ✓ острейтесь наличия текстуры

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Ритвельдовский Q.P.A.: смесь $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $b\text{-Si}_3\text{N}_4$

Нейтронные данные: $a\text{-Si}_3\text{N}_4$: 93% вес.
 $b\text{-Si}_3\text{N}_4$: 7% вес.

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Ритвельдовский Q.P.A.: смесь $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $b\text{-Si}_3\text{N}_4$

Рентгеновские данные: $a\text{-Si}_3\text{N}_4$: 91.6% вес.
 $b\text{-Si}_3\text{N}_4$: 8.4% вес.

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Bauxite / 8 phases / Delphes Comptage long

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Несколько ссылок на Q.P.A. по методу Ритвельда

- ✓ R.J. Hill & C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.* 20, 467-476 (1987)
Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method
- ✓ W. Brindley, *Phil. Mag.* 36, 347-369 (1945)
The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods
- ✓ D.L. Bish & S.A. Howard, *J. Appl. Cryst.* 21, 86-91 (1988)
Quantitative phase analysis using the Rietveld method
- ✓ J.C. Taylor, *Powder Diffraction* 6, 2-9 (1991)
Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile
- ✓ R.J. Hill, *Powder Diffraction* 6, 74-77 (1991)
Expanded use of Rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Важнейшие прикладные применения дифракционных методов Часть 2.

- 16.1. Применение дифракционных методов для анализа остаточных напряжений. Измерение остаточных напряжений в условиях высокого разрешения.
- 16.2. Микроструктура и дефекты. Методы расчета параметров микроструктуры
- 16.3. Процедура работы с микроструктурными эффектами в FullProf

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Ширина дифракционных пиков

Эффект размера

$$\rho(x) = \exp(-x/2\lambda^2) \cdot (2x)^{1/4}$$

$$W = 2(\ln 2)^{1/2} \lambda = 2.3548 \lambda$$

$$W_L = 1/(2\lambda W)$$

$$\Delta H = 1/2\lambda W$$

Эффект напряжений

$$\sigma = E \cdot S = E \cdot \Delta l / l$$

$$\Delta l = \lambda \Delta l / l = \sigma \cdot \lambda / E$$

$$\Delta H = \Delta l / \lambda$$

$$\Delta H = \sigma / E$$

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Ширина дифракционных пиков: strain и size эффекты

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Особенности излучений для анализа напряжений

Излучение	Длина волны	Разрешение	Размерная чувствительность	Глубина проникновения	Генерация излучения
X-луча	~0.1 нм	+++	+++	+	+++
Синхротрон	~0.1 нм	+++++	+++++	+++	++
Нейтрон	~0.1 нм	++	++	+++++	++

до 3 см в стали, до 6 см в Al

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Постановка дифракционного эксперимента по измерению внутренних напряжений в объемном материале или изделии

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Микронапряжения → сдвиг дифракционных пиков

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Применение нейтронной дифракции для анализа остаточных напряжений

Принцип методики

Деформация закон упругости Напряжение

$$\Delta d/d = \epsilon$$

$$\sigma = E \cdot \epsilon = E \cdot \Delta d / d$$

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Измерение остаточных напряжений в условиях высокого разрешения. Схема нейтронного дифрактометра для измерения напряжений.

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Процедура работы с микроструктурными эффектами в FullProf

- ➔ Характеризация инструментальной функции разрешения дифрактометра с использованием стандартного образца
- ➔ Использование WinPLOTR для создания IRF (Instrumental Resolution File) → Подгонка отдельных пиков дифрактограммы
- ➔ Использование FullProf с IRF задавая ZERO все FWHM параметры
- ➔ Выбор модели микроструктуры и обработка только параметров, относящихся к образцу.
- ➔ Программа генерирует микроструктурный файл и другие файлы для графического представления

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Формат файла, содержащего инструментальную функцию разрешения (IRF)

Файл IRF может содержать ключевые слова (keywords), которые изменят некоторые переменные во входящем PCF-файле, при их использовании. Теперь возможно читать IRF-файлы для других профилей, а не только для профилей NPROF=7, как было раньше.

Сейчас формат в случае IRESO = 4 следующий:

Линия 1: Общее название
Следующие линии, содержащие 1 – комментарий
Линия, содержащая один из keywords:
JOB, WAVE, PROF, ASYM (последовательность не имеет значения)
Одна или две линии, содержащие варьируемые параметры (см. описание)
UINS, VINS, WINS, XINS, ZINS
В случае двух линий, вторая соответствует инструментальным параметрам для второй длины волны.

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

Формат файла, содержащего Instrumental Resolution Function

Ключевые слова в IRF сопровождаются числами следующим образом:

1: JOB job (character variable)
with job = 'base' or 'NEUT' for jobpr = 3
job = 'neut' or 'NEUT' for jobpr = 1
job = 'tof' or 'TOF' for jobpr = -1
job = 'tof' or 'TOFC' for jobpr = -3
job = 'xr' or 'XR' for jobpr = 0
job = 'xre' or 'XRC' for jobpr = 2

2: WAVE lambda1, lambda2, ratio (3 действительных числа)
3: PROF nprofile, shape1, shape2, shape3 (1 целое и 3 действительных числа)
4: ASYM S, L, S, D (действительных числа)

Аполония структура вещества: дифракция нейтронов и синхротронное излучение
Курбанов А.И. Лекция 15. Важнейшие практические применения дифракционных методов (I)

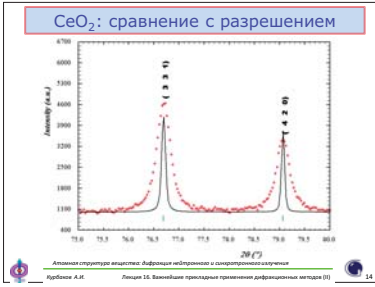
Параметры профиля Простые случаи: изотропное уширение

Параметры, контролирующие полную ширину на полувысоте (FWHM): U, V, W, I_G, X, Y

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

Аполлона структура веществ: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 15. Введение в традиционные прикладные дифракционные методы (II) 12



Файл PCR: CeO₂

Аполлона структура веществ: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 15. Введение в традиционные прикладные дифракционные методы (II) 15



Методы расчета параметров микроструктуры Ширины пиков

когерентная длина → размер доменов → размер кристаллитов → размер частиц

Уравнение Шерера:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

λ – длина волны
 B – интегральная ширина
 θ – угол дифракции

Чем шире пик, тем меньше домены.

Аполлона структура веществ: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 15. Введение в традиционные прикладные дифракционных методы (II) 17

Методы расчета параметров микроструктуры

Профильный анализ – определение положения, интенсивностей и полуширин интегральных ширины дифракционных максимумов (рефлексов)

Дифрактограмма: $I_{int}(2\theta)$
Профильный анализ:
 $I_{int}(2\theta) = B(\theta) + \sum_j P_j(2\theta, I_j, H_j, 2\theta)$

Цель уточнения:
 $\text{width } \Phi = \sum_j w_j (I_{int} - I_{fit})^2$
 $w_j = 1/I_{int, j}$ – номер точки

Уточняемые параметры:

- Функция фона $B(2\theta)$ – полином
- Вид профильной функции $P(2\theta-2\theta_j, H_j, 2)$
- Положение $2\theta_j$ для каждого рефлекса j
- Полуширина $FWHM_j$ для каждого рефлекса j
- Интенсивность I_j для каждого рефлекса j

Аполлона структура веществ: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 15. Введение в традиционные прикладных дифракционных методов (II) 18

Методы расчета параметров микроструктуры

Обычно профильные функции нормированы на 1, тогда:
 $P_j(I, H_j, 2\theta, 2\theta_j) = I_j \times P(H_j, x), x = \frac{2\theta - 2\theta_j}{H_j} \Rightarrow \int P(H_j, x) dx = 1, \int P(H_j, x) dx = I_j$
Отсюда интенсивность рефлекса = площадь рефлекса.

Базовые аппроксимирующие функции:

Функция Гаусса:
 $G(x) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_1 x^2), C_1 = 4 \ln 2$

Функция Лоренца:
 $L(x) = \frac{C_1^{1/2}}{2H} (1 + C_1 x^2)^{-1}, C_1 = 4$

Здесь: $H = C_1 H_j$
 $C_1 H_j = C_1 H_j$

«Хвосты» $L(x)$ называют «длинными»

Аполлона структура веществ: Лаборатория нейтронов и синхротронного излучения
Курбатов А.И. Лекция 15. Введение в традиционные прикладных дифракционных методов (II) 19