



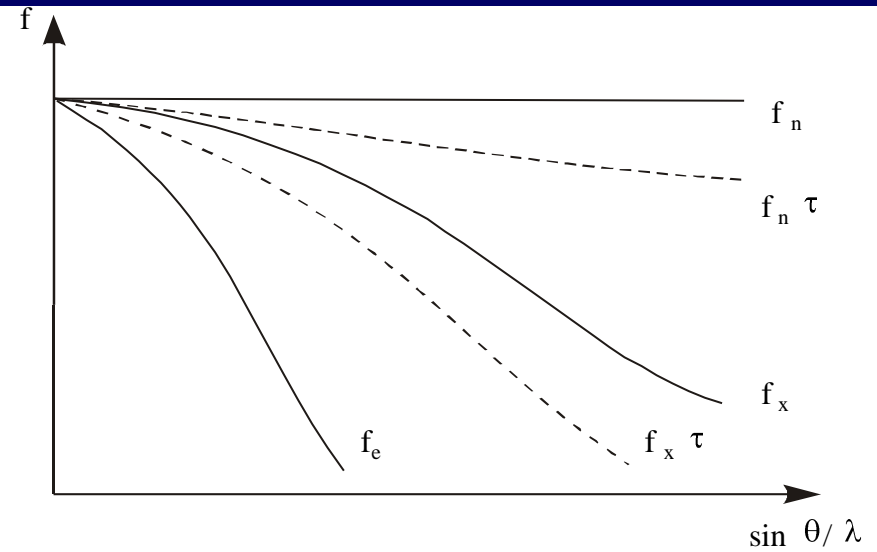
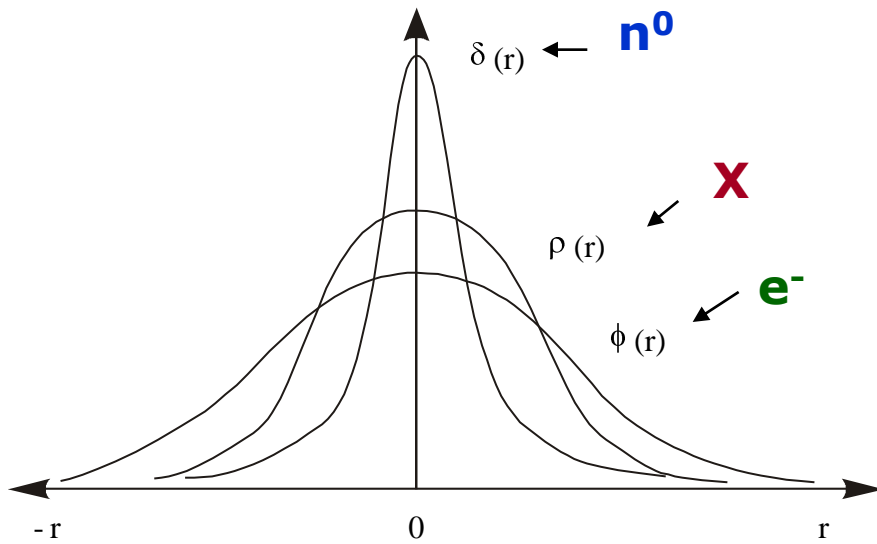
**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Дифракция нейтронов

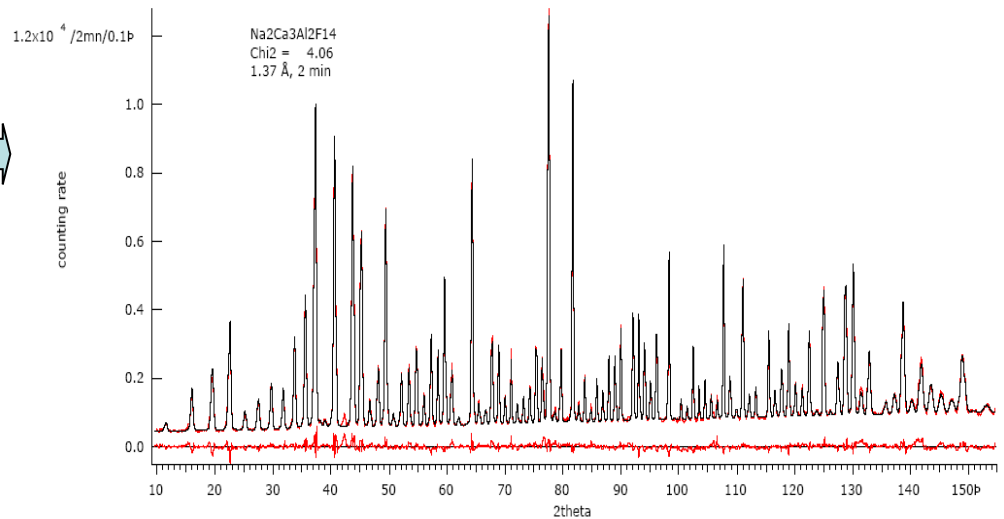
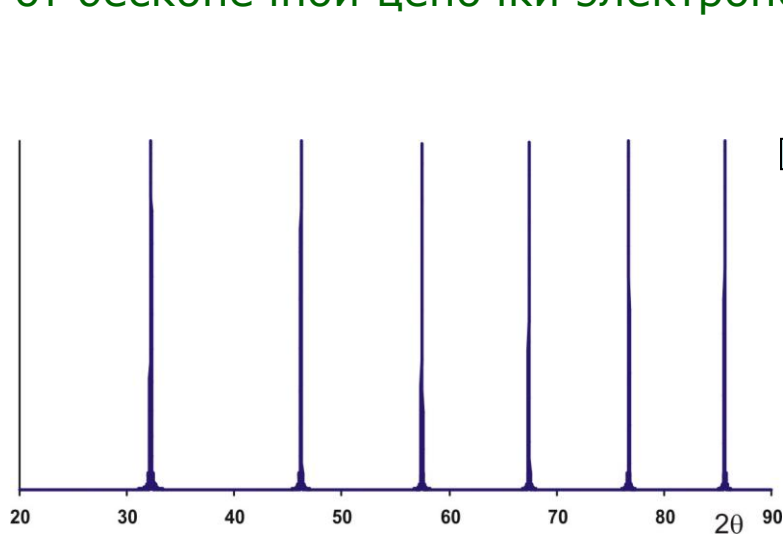
version 1.2 @ 27.04.2011

Москва 2011

Дифракция нейтронов: рассеяние на «точечном» ядре



Вспоминаем первые лекции: как будет выглядеть «дифрактограмма» от бесконечной цепочки электронов?



Дифракция нейтронов: интересные особенности

$$F_{hkl} = \sum_j g_j t_j \mathbf{Q}_{hkl} \cdot \vec{b}_j e^{-2\pi i (\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \vec{r}_j}$$

1) ядерные b_j не зависят от k

2) ядерные b_j нерегулярно изменяются от элемента к элементу (видны легкие атомы на фоне тяжелых)

3) ядерные b_j нерегулярно изменяются от изотопа к изотопу (возможно изотопное контрастирование)

$$b_{\text{H}} = -0.37$$

$$b_{\text{D}} = 0.67$$

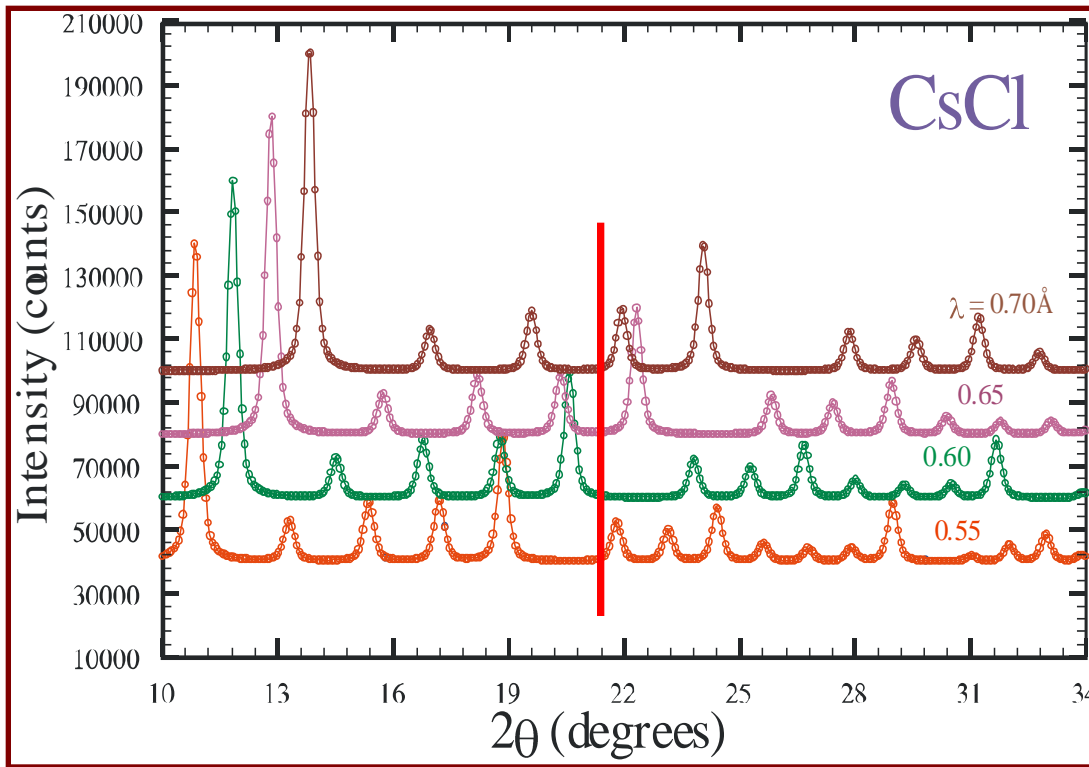
$$b_{\text{Fe-56}} = 1.01$$

$$b_{\text{Fe-57}} = 0.23$$

4) ядерные b_j могут быть < 0 (возможны "нулевые" матрицы)

5) большое сечение магнитного рассеяния

Дифракция нейтронов: две реализации



$$\text{TOF} = \text{DC} \cdot d + \text{DA} \cdot d^2 + Z$$

уточняются по
нейтронограмме стандарта

а нельзя ли
фиксировать угол
и разрешать по
длине волны?

с постоянной длиной волны
Constant Wavelength (CW)

времяпролетный метод
Time - Of - Flight (TOF)



Energy-dispersive diffraction (ED XRD): рентгеновский аналог TOF - метода

Основа - специальные детекторы с энергетическим разрешением

Основной плюс метода - интенсивность (используется весь спектр)

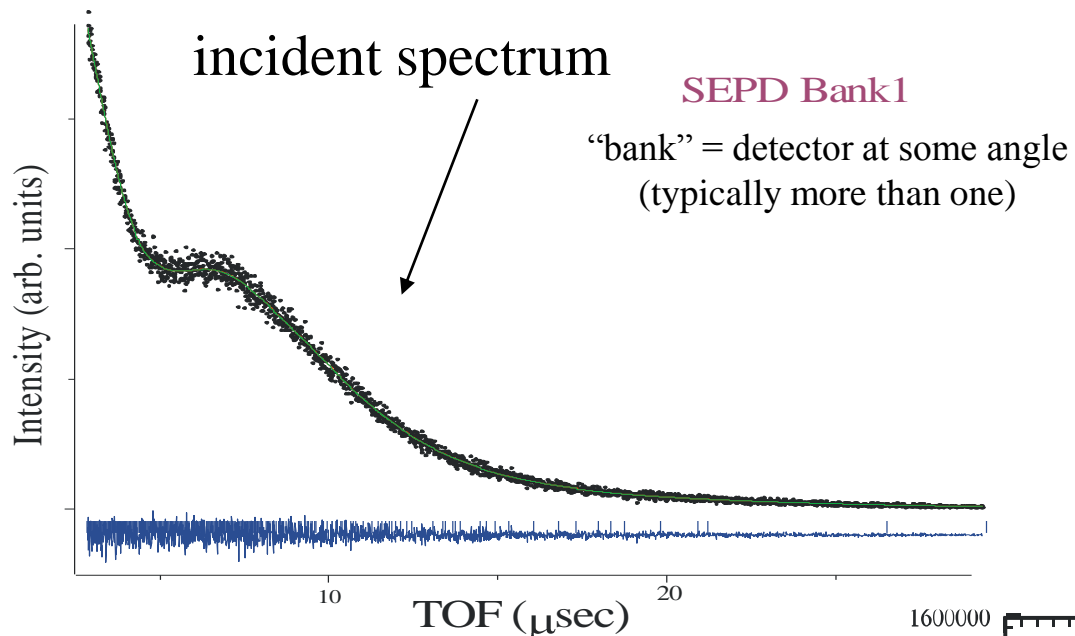
Недостатки:

- 1) разрешение (аналогично ED-XRF vs. WD-XRF)
- 2) требуются сложные процедуры коррекции на поляризацию и поглощение
- 3) присутствует флуоресценция
- 4) **ограничение по макс. интенсивности (hardware - детектор)**



аналогичные детекторы используются в повседневной рентгеновской практике - в основном для устранения флуоресцентного вклада

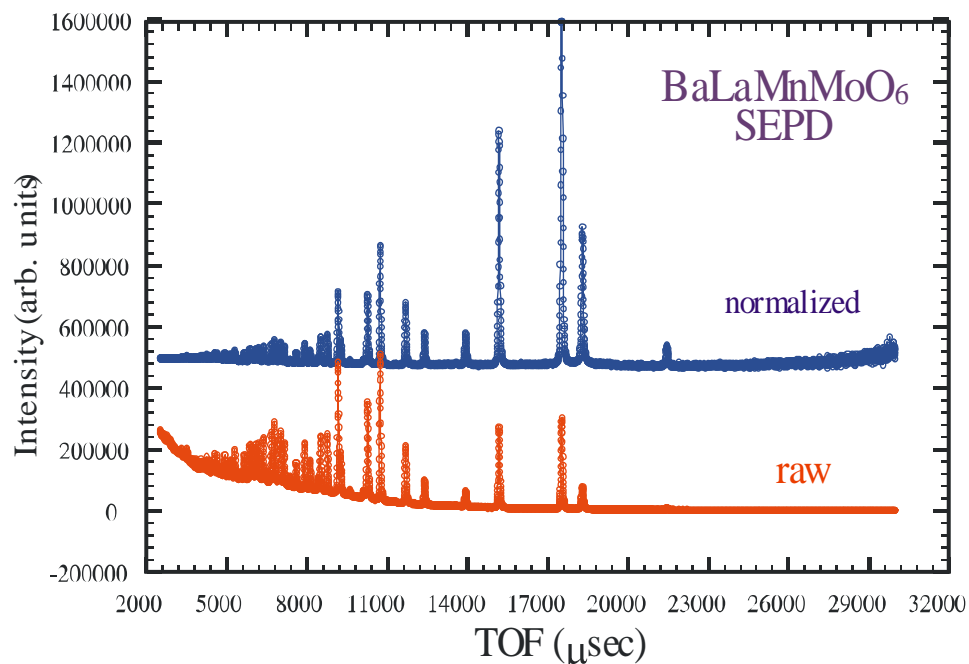
TOF: нормировка ++



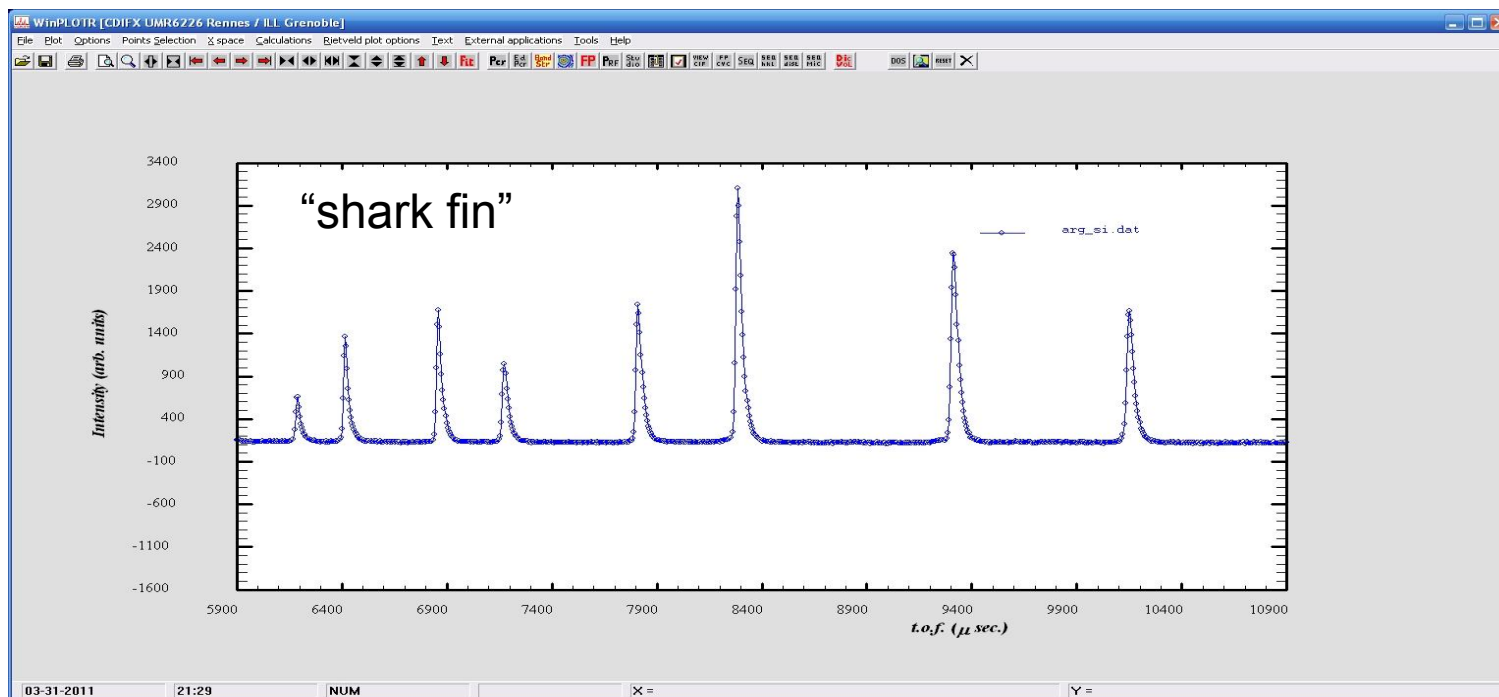
нормировка:

- деление «по точкам»
- деление на кривую - аналитическую аппроксимацию

наилучшая статистика -
при малых d !!!



TOF: профильная функция



$$H(\Delta T) = \int G(\Delta T - \tau) E(\tau) d\tau$$

where

$$E(\tau) = 2N e^{\alpha\tau} \text{ for } \tau < 0$$

and

$$E(\tau) = 2N e^{-\beta\tau} \text{ for } \tau > 0$$

GSAS:
TOF профильная функция №1

TOF vs. $\lambda = \text{const}$

Newcomers to neutron powder diffraction are often uncertain about whether to use a CW or TOF instrument and ask "which is better"? There is no global answer to this question. Each kind of instrument has certain advantages and disadvantages that might be matched to the problem under study. E.H. Kisi & C.J. Howard "Applications of NPD"

$\lambda = \text{const}$ - плюсы

- 1) простая профильная функция
- 2) нет проблемы характеристики распределения 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.

TOF - плюсы

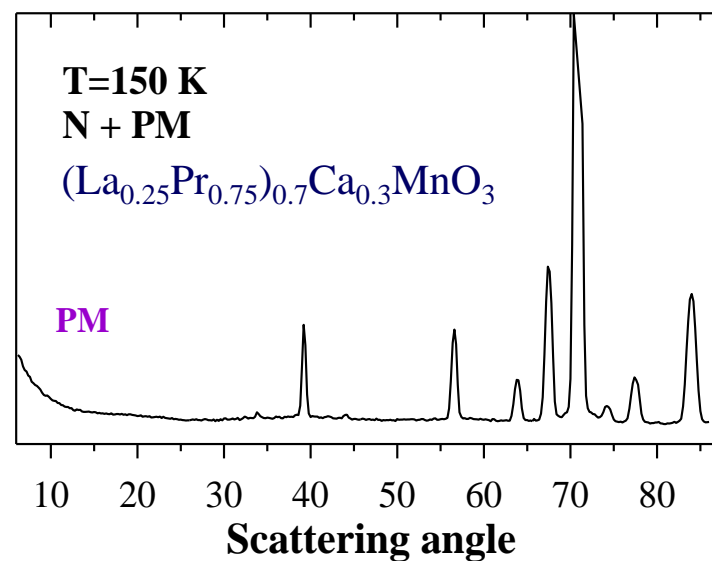
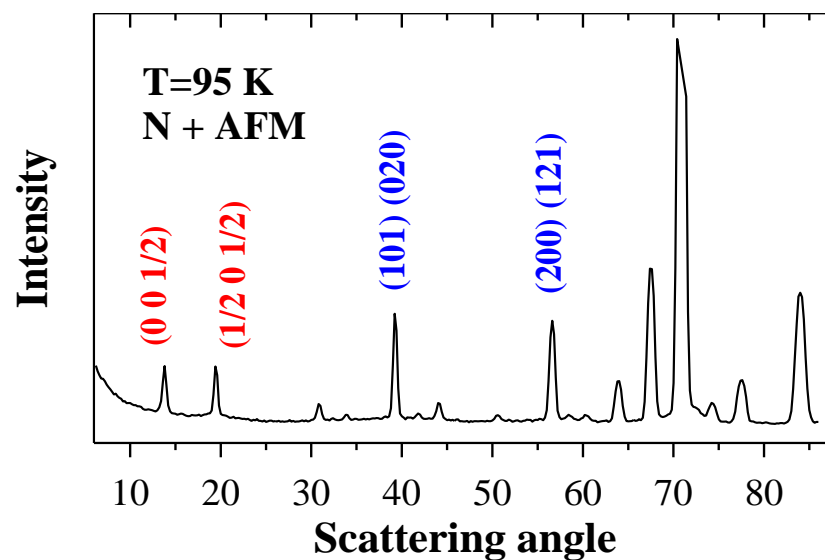
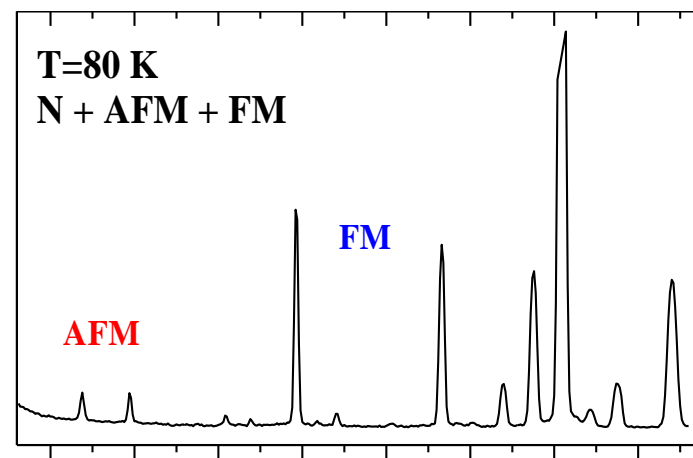
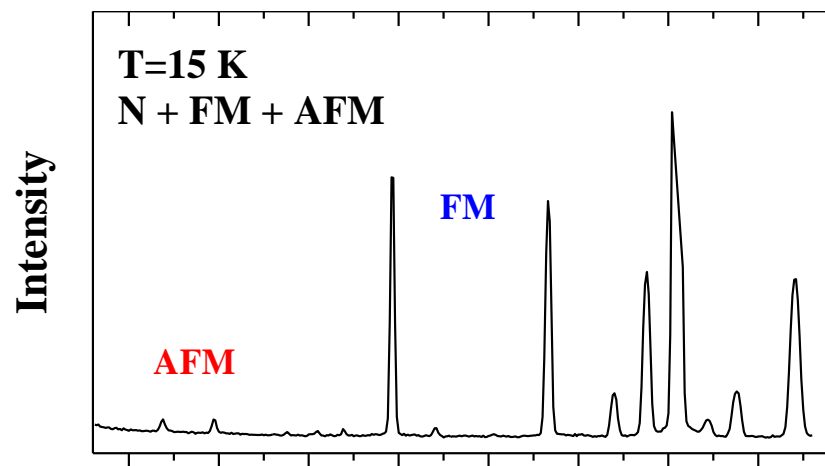
- 1) используется весь спектр
- 2) очень широкий диапазон по Q (до очень малых d)
- 3) разрешение постоянно по всей дифрактограмме
- 4) легче использовать разнообразные сложные приставки

TOF-метод малопригоден для исследования магнитной структуры: в области больших d - только «хвост» распределения

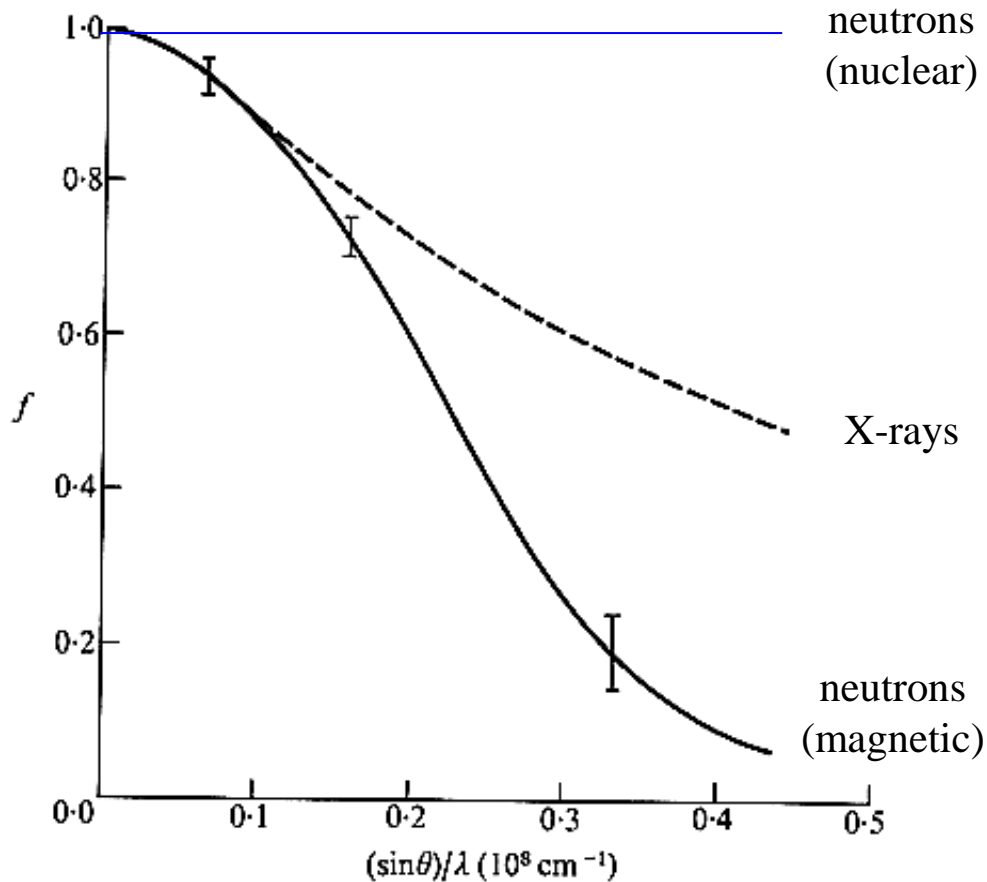
Магнитная дифракция нейтронов: как это выглядит

FM - дополнительный вклад в «нормальные» (ядерные) рефлексы

AFM - новые (магнитные) рефлексы



Магнитный форм-фактор

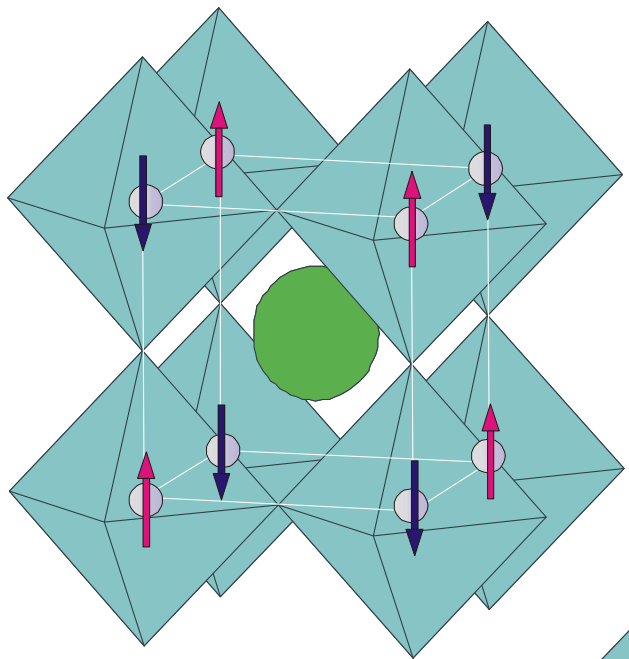


магнитный формфактор
очень быстро спадает с
ростом $|Q| = \sin\theta/\lambda$



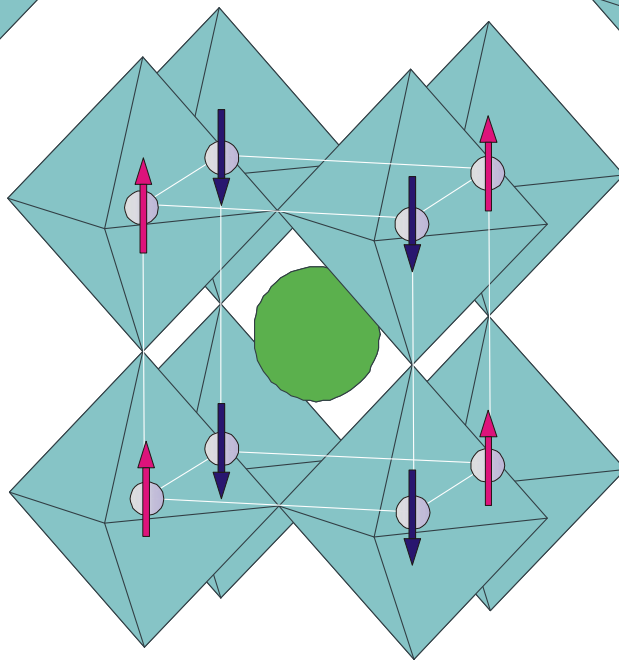
магнитный вклад - ТОЛЬКО
в области малых 2θ
(больших времен TOF)

Типы магнитных структур: иногда все просто

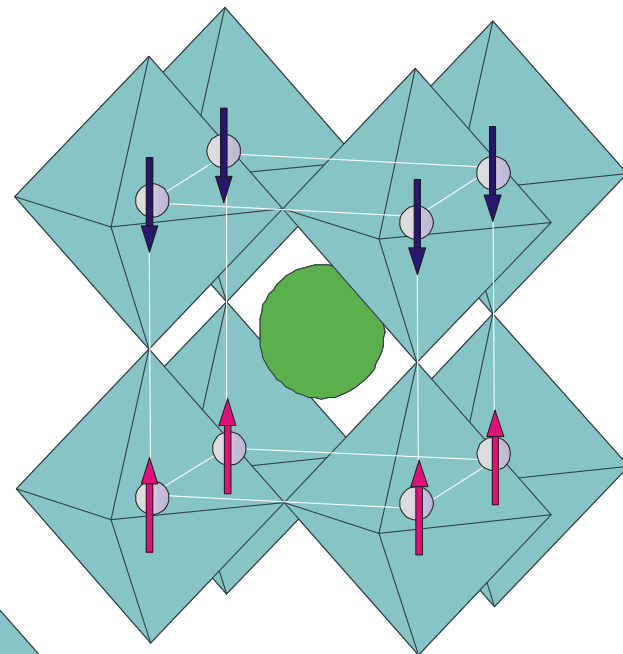


G-type (Neel)

*Три «классические»
АФМ структуры
в перовскитах*

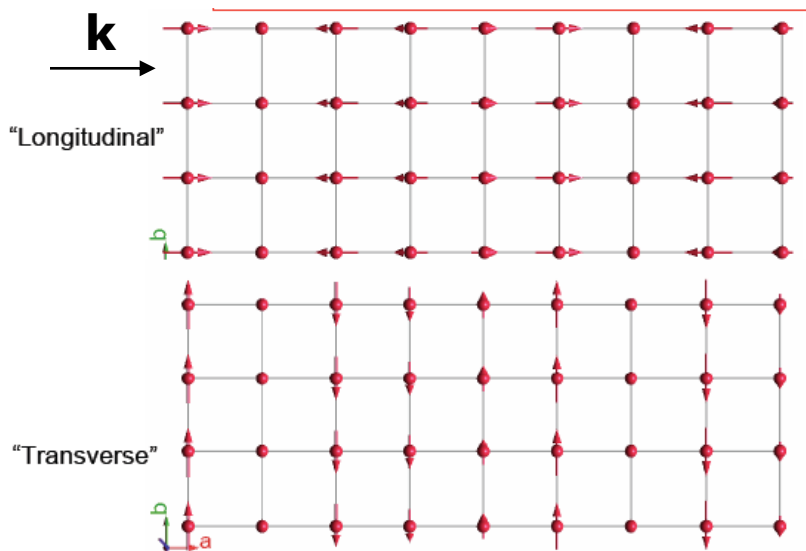


C-type (stripe)



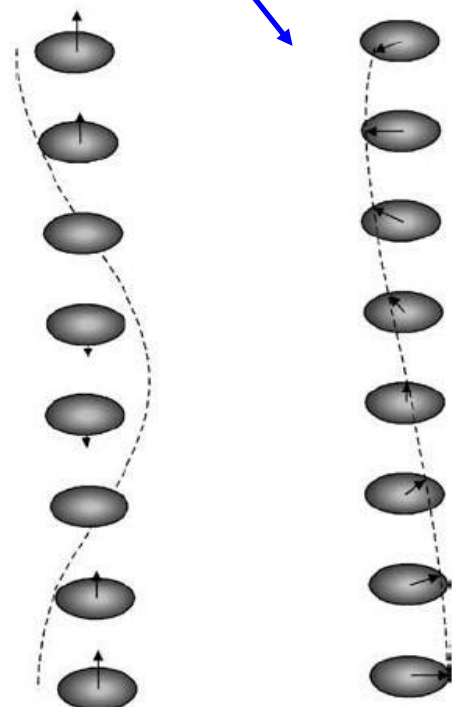
A-type (layer)

Типы магнитных структур: иногда посложнее



СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ
(волны спиновой плотности)

спиральная (геликоидальная)
магнитная структура



период модуляции может быть
любым и не обязательно
соразмерным с параметром
решетки кристаллической
структуры

$$\mathbf{m}_l = m_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l + \phi_k) \cdot \hat{\mathbf{u}}_k + \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l + \phi_k) \cdot \hat{\mathbf{v}}_k].$$

Два этапа определения магнитной структуры

- 1) определение «канала перехода» (волновой вектор магнитной структуры, магнитная ячейка) на основании **ПОЛОЖЕНИЯ** магнитных рефлексов
- 2) определение величины и направления магнитных моментов на основании **ИНТЕНСИВНОСТЕЙ** магнитных рефлексов

Симметричный анализ = «метод Берто» (Bertaut)
- лучший метод определения магнитной структуры

Программное обеспечение:

- **SARAh** (<http://www.chem.ucl.ac.uk/people/wills/index.html>)
- **Basireps** (входит в состав "Fullprof Suite")

*Более простой альтернативный подход -
формализм Шубниковских групп (GSAS) имеет ограничения*

Дифракция нейтронов: подход Шубниковских групп

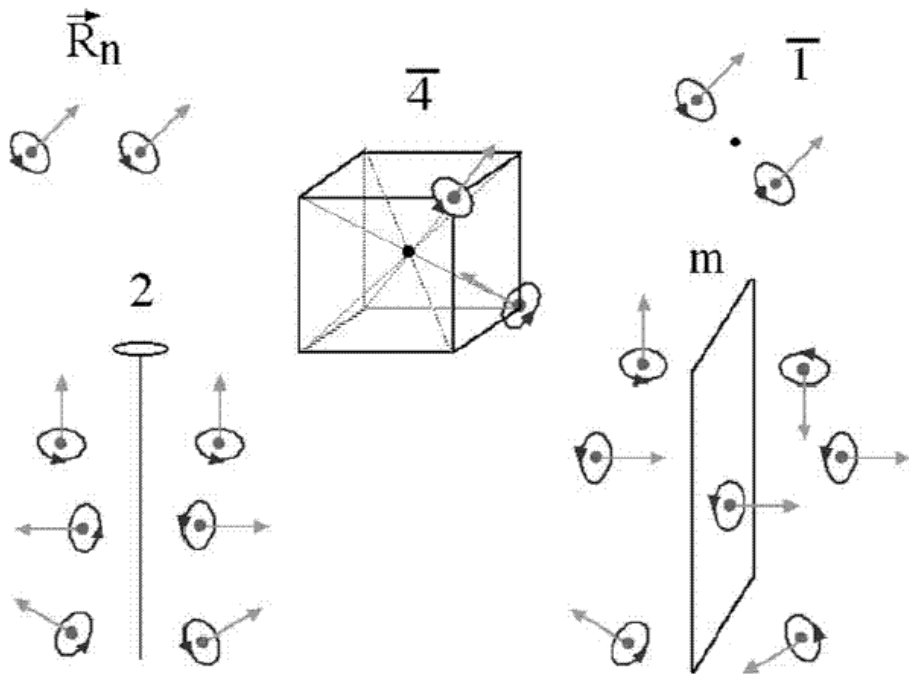


Fig. 2. Transformation of vectors by a lattice translation (\vec{R}_n), an inversion ($\bar{1} = I$), a rotoinversion ($\bar{4}$) of order 4, a rotation (2) of order 2 and a mirror (m).

для каждому элементу симметрии «нормальной» (Федоровской) группы также указываем, сопровождается ли действие операции симметрии дополнительно переворотом спина

в терминологии GSAS ("spin-flip model"):

red - есть spin-flip ($Pn'm'a'$)

black - нет spin-flip ($Pnma$)

**пространственная группа $Cm2_1$
волновой вектор магнитной структуры $k=0$**

Therefore, symmetry conditions for weak ferromagnetism (WF) were employed in the search for the possible magnetic structures. It turns out that only three of the eight possible magnetic groups allow WFM, namely $Cm'c2'_1$, $Cmc'2'_1$ and $Cm'c'2_1$ [25]. They correspond to the $(G_xF_yC_z)$, $(F_xG_yA_z)$ and $(A_xC_yF_z)$ spin configurations in WC notation. The WC symbol

**Еще раз напоминаем:
не все магнитные структуры можно описать
в терминах Шубниковских групп**

рефлексов

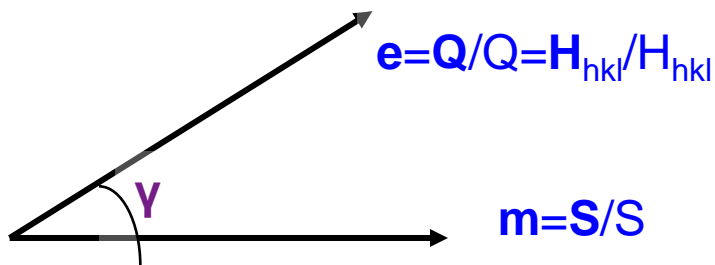
Для коллинеарной магнитной структуры

(неполяризованные нейтроны):

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl, nuc}|^2 + M_{hkl}^2 \cdot |F_{hkl, mag}|^2,$$

$$M_{hkl}^2 = [1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2] = \sin^2 \gamma_{hkl}$$

геометрический фактор:
позволяет определять
НАПРАВЛЕНИЕ магнитного момента

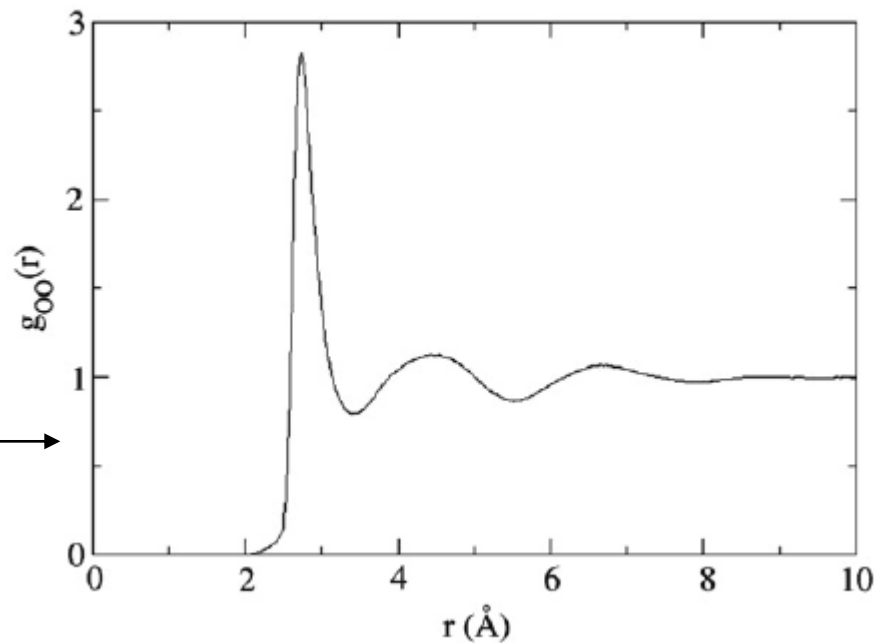
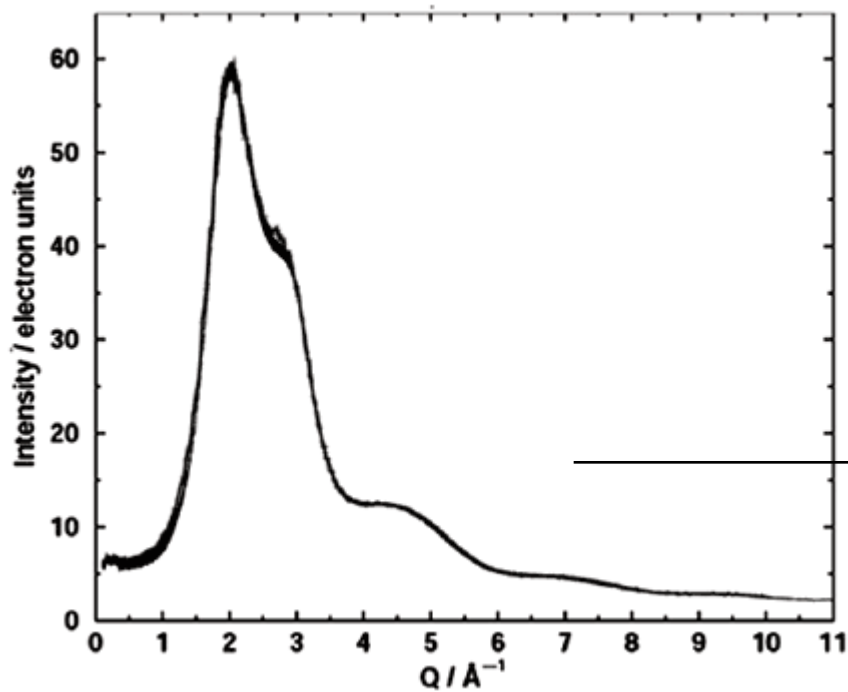


$$I_{mag} = 0, \quad \text{если } \mathbf{Q} \parallel \mathbf{m}$$

$$I_{mag} = \text{max}, \quad \text{если } \mathbf{Q} \perp \mathbf{m}$$

Метод PDF (ФРРА): для исследования аморфных тел и жидкостей

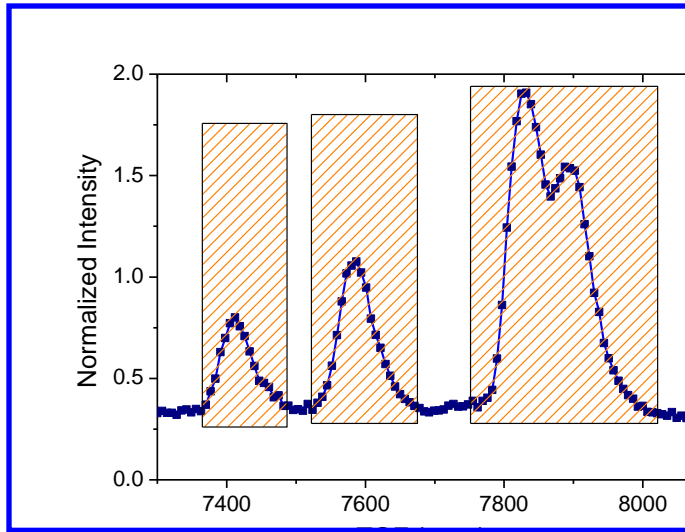
Вода не дает острых (Брэгговских) пиков, но информацию о характерных **межатомных расстояниях** извлечь можно



Гистограмма расстояний О-О в воде

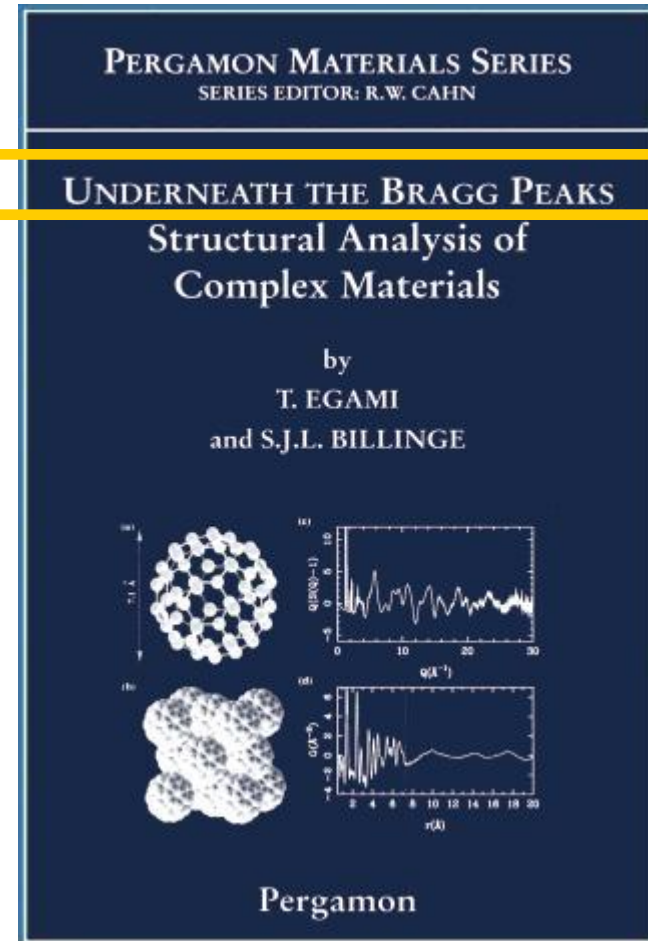
И не только!!! - дефектные / частично разупорядоченные кристаллы

Иногда используется своеобразный термин "total scattering"



метод Ритвельда: используется только интенсивность Брэгговских пиков

"Total scattering": используется ВСЯ интенсивность на дифрактограмме



Физическая основа метода PDF

Интенсивность рассеяния

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

Амплитуда волны

$$I(\mathbf{q}) \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$f(\mathbf{q}) \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$G(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} I(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

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

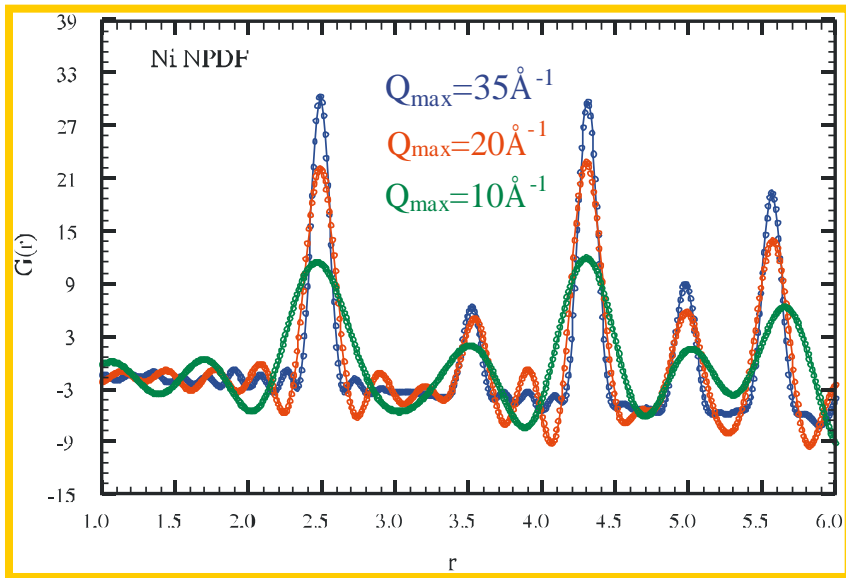
Парная корреляционная функция

Рассеивающая плотность

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

1D аналог 3D функции Паттерсона

Немного о методе PDF: практика

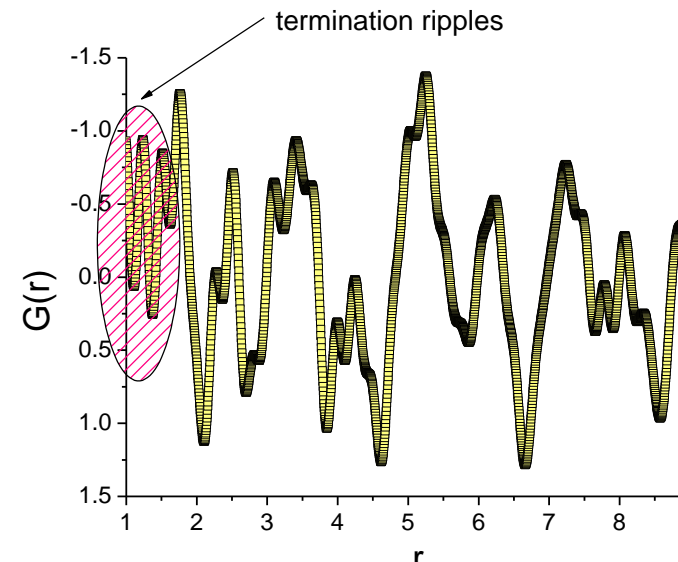


требуются данные очень
высокого качества
и в широком диапазоне по Q



- синхротрон
- TOF - нейтроны

неизбежны т.н.
«termination ripples» -
возникают из-за «обрезания»
 $S(Q)$ при Q_{\max}



Интерпретация данных PDF

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

некоторую информацию можно извлечь «невооруженным глазом» (без мат. моделирования)

$$G(r) = \frac{R(r)}{r} - 4\pi r \rho_0$$

Radial Distribution Function (RDF)

$$N_C = \int_{r_1}^{r_2} R(r) dr$$

- например, **координационные числа** - просто интегрированием пиков RDF
- тепловые параметры - из **полуширины** пиков $G(r)$

PDF: систематическая процедура

Двухстадийная процедура

стадия 1:

получить т.н. структурную функцию $S(Q)$ из дифракционного профиля;
проблема - корректировка (особенно критично - неупругое рассеяние) -
затем $S(Q)$ “фурье-преобразуется” в $G(r)$

стадия 2:

подбираем модель для описания $PDF=G(r)$

← проблема - нет симметрии!!!

www.ccp14.ac.uk -> "high-Q diffraction"

www.totalscattering.org & www.diffpy.org

- PDFgetN, PDFgetX (X2) - «извлечение» $G(r)$
- Discus: defect structure simulation + MC
- PDFFit (новая версия PDFGUI = DiffPy) - моделирование

PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals

C L Farrow¹, P Juhas¹, J W Liu¹, D Bryndin^{1,4}, E S Božin¹, J Bloch²,
Th Proffen³ and S J L Billinge¹

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ**

Дифракция нейтронов: подход Берто (теоретико-групповой)

$$\mathbf{M}_0 = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^v \mathbf{M}_{\lambda}^{kv}$$

**базисные функции
неприводимого представления
группы волнового вектора (\mathbf{G}_k)**

**уточняемые параметры
в методе Ритвельда**