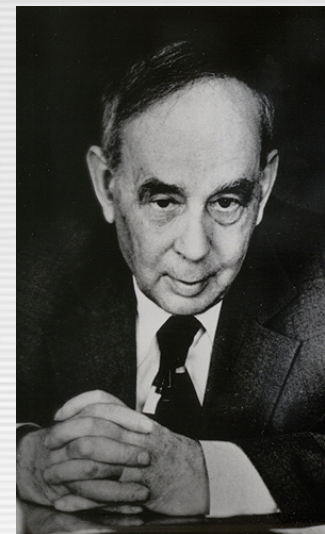


к р и с т а л л о в
(с т р у к т у р н а я
н е й т р о н о г р а ф и я)

Анатолий Михайлович БАЛАГУРОВ

*Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*



**Илья Михайлович
Франк, 1908 - 1990**

- I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом**
- II. Дифракция излучения (нейтронов) на кристалле**
- III. Экспериментальная реализация дифракции нейтронов**
- IV. Нейтронная дифрактометрия**
- V. Структурный анализ моно- и поликристаллов**
- VI. Магнитная нейтронография**
- VII. Дифракция нейтронов и наноструктуры**
- VIII. Нейтронография в России**

Нейтроннография (neutron scattering)

Нейтроннография - совокупность экспериментальных методов исследования структуры и динамических свойств конденсированных сред на атомном или молекулярном уровне с помощью рассеяния нейтронов низких энергий (характерная энергия ~ 0.02 эВ, длина волны ~ 2 Å).

Основные разделы:

- структурная нейтроннография,
- магнитная нейтроннография,
- нейтронная спектроскопия.

Основные методики:

- дифракция,
- малоугловое рассеяние,
- рефлектометрия,
- неупругое рассеяние.

**Кристалло-
графия**

**Дифракция
(нейтронов)**

**Структурный
анализ**

**Структурная
нейтронография**

**Определение атомной структуры с помощью
дифракции нейтронов (экспериментальный метод)**

Литература

Основная:

И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов “Физика нейтронов низких энергий”
М., Наука, 1965

Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хениг “Структурная нейтронография”
М., Атомиздат, 1979.

Б.К.Вайнштейн “Симметрия кристаллов”, “Современная
кристаллография”, т.1, М.,Наука, 1979

В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров “Нейтронная дифрактометрия”
УФН, т. 166 (9), с. 955, 1996.

Дополнительная:

К. Уиндзор “Рассеяние нейтронов от импульсных источников”
М., Энергоатомиздат, 1985.

В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич “Теория рассеяния рентгеновских
лучей” М., МГУ, 1978

Г.С.Жданов, А.С.Илюшин, С.В.Никитина “Дифракционный и
резонансный структурный анализ” М., Наука, 1980.

Что мы хотим знать о кристалле?

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

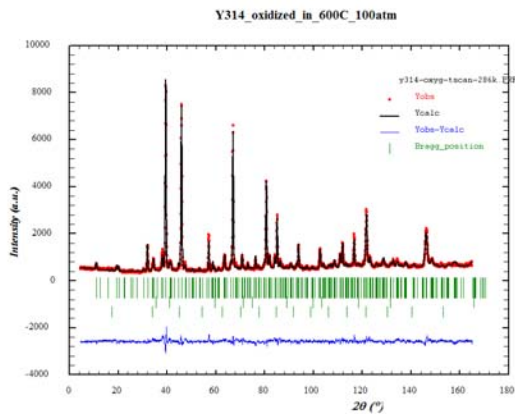
Упругое рассеяние (дифракция)



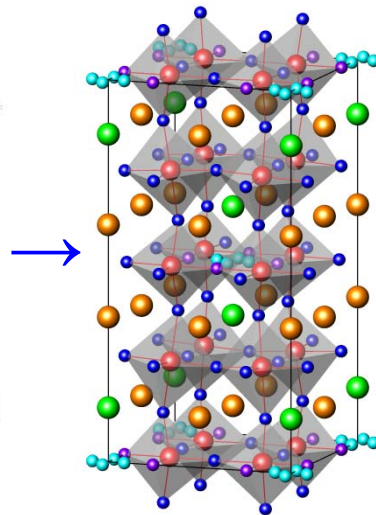
Позиции атомов (молекул)



Структура (форма, конфигурация)



Структура $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$



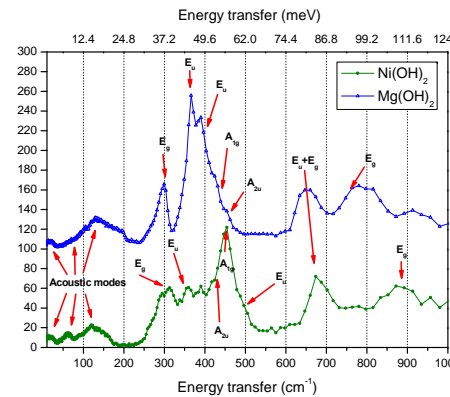
Неупругое рассеяние нейтронов



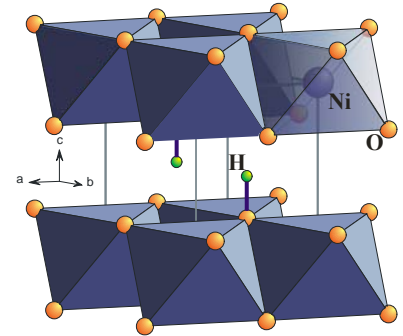
Атомная (молекулярная) динамика



Взаимодействия атомов (молекул)



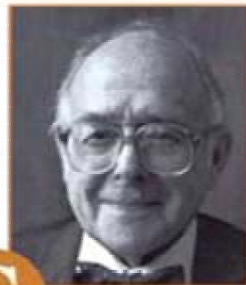
Динамика гидроксида Ni, Ni(OH)_2



Нобелевская премия спустя 40 лет

1994 Nobel Prize in Physics

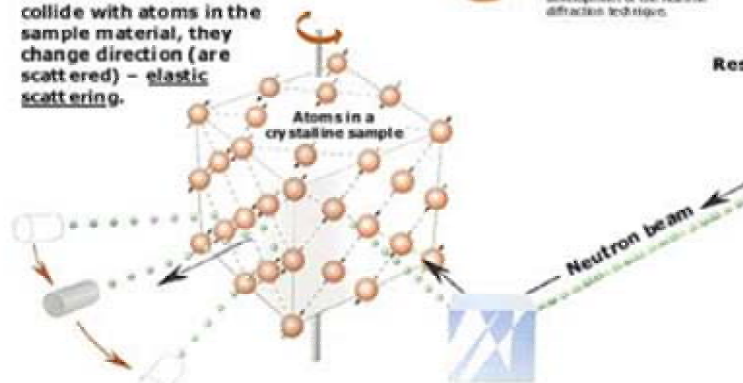
Clifford G. Shull
1915 – 2001, USA



Clifford G. Shull, PhD,
Cambridge, Massachusetts,
USA, receives one half of the
1994 Nobel Prize in Physics for
development of the neutron
diffraction technique.

Neutrons show
where atoms are

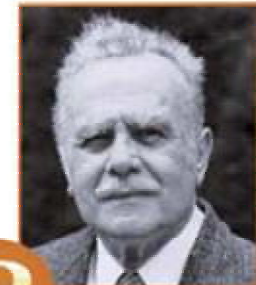
When the neutrons
collide with atoms in the
sample material, they
change direction (are
scattered) – elastic
scattering.



Detectors record the directions
of the neutrons and a diffraction
pattern is obtained.
The pattern shows the
positions of the atoms relative
to one another.

Crystal that sorts and
forwards neutrons of
a certain wavelength
(energy) – mono-
chromatized neutrons

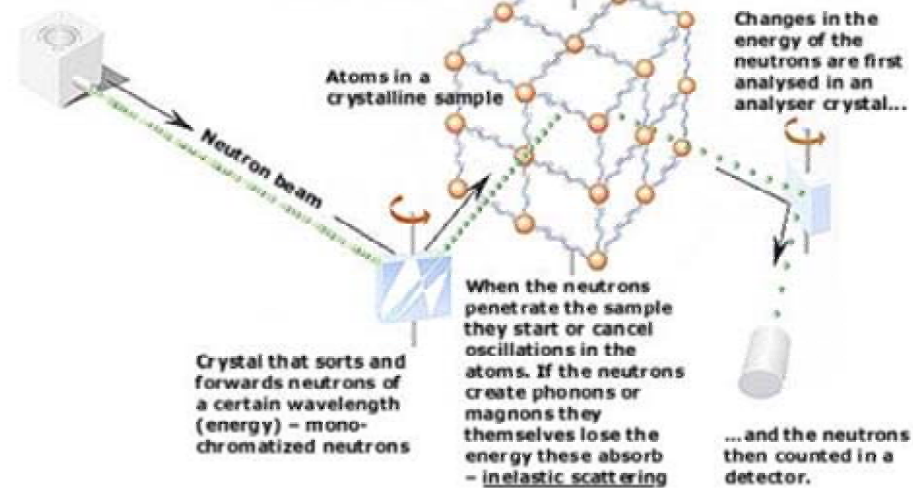
Bertram N. Brockhouse
1918 – 2003, Canada



Bertram N. Brockhouse,
McMaster University, Hamilton,
Ontario, Canada, receives one
half of the 1994 Nobel Prize
in Physics for the development
of neutron spectroscopy.

Neutrons show
what atoms do

3-axis spectrometer with
rotatable crystals and
rotatable sample



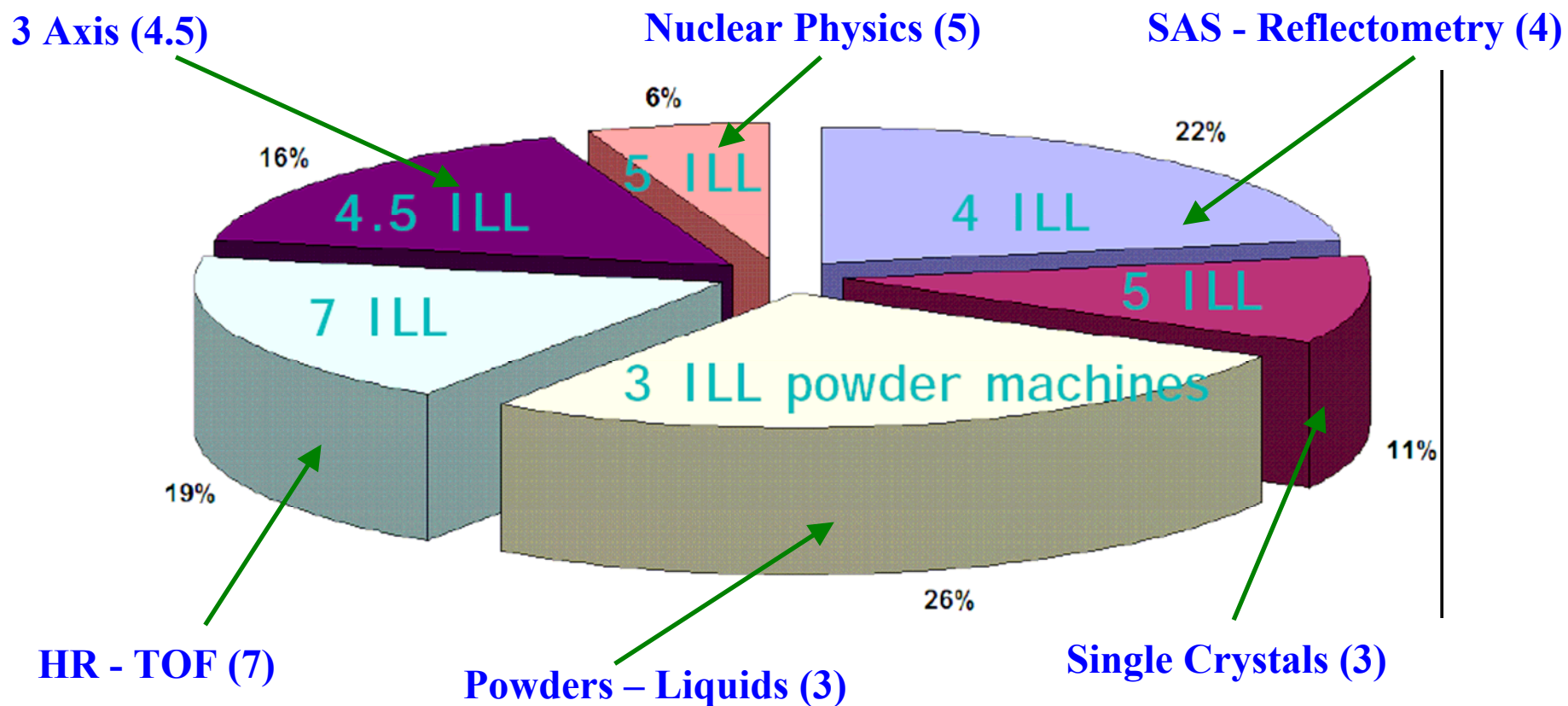
Crystal that sorts and
forwards neutrons of
a certain wavelength
(energy) – mono-
chromatized neutrons

When the neutrons
penetrate the sample
they start or cancel
oscillations in the
atoms. If the neutrons
create phonons or
magnons they
themselves lose the
energy these absorb
– inelastic scattering

Changes in the
energy of the
neutrons are first
analysed in an
analyser crystal...

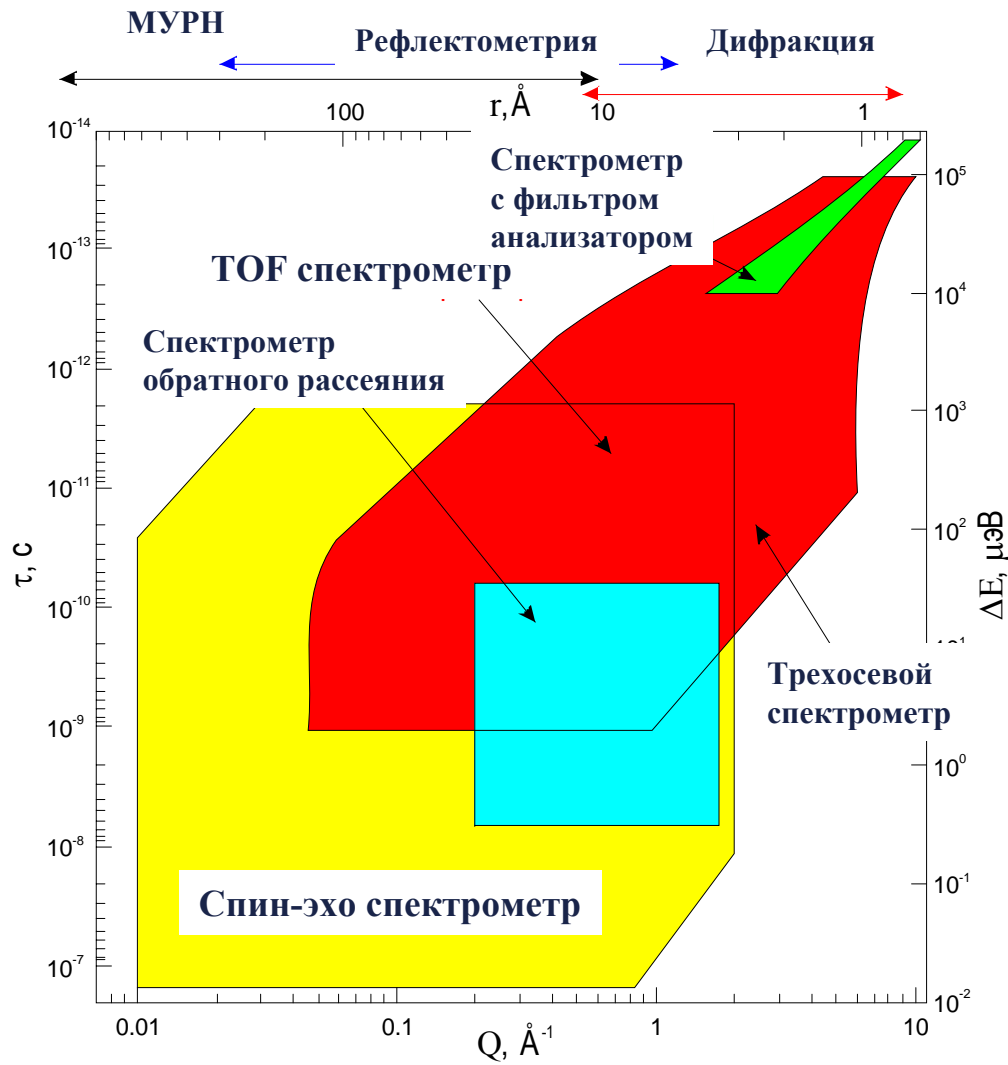
... and the neutrons
then counted in a
detector.

Упругое рассеяние нейтронов на спектрометрах ILL (2004)



10 (из 22-х) спектрометров упругого рассеяния обеспечивают 59% экспериментов. 3 (14%) дифрактометра для поликристаллов – 26%.

Neutron space and time domain



$$S(\mathbf{q}, \omega) \sim \iint e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt$$

(L. van Hove, 1954 г.)

Закон рассеяния



Корреляционная функция

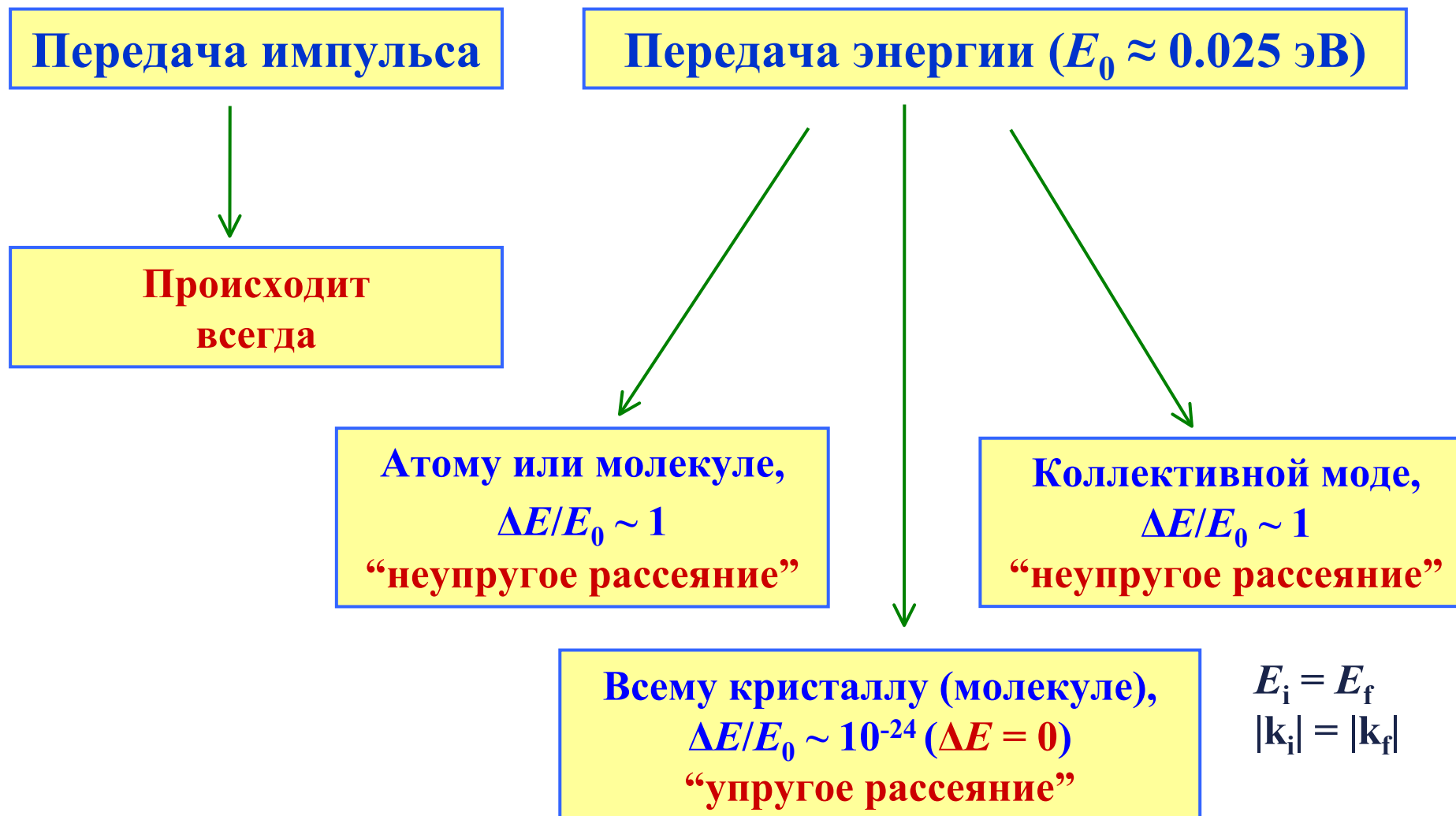
$$l \sim 2\pi/q, \quad \tau \sim 2\pi/\omega$$

Для упругого рассеяния:

$$q = (10^{-3} - 60) \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = (0.1 - 6 \cdot 10^3) \text{ \AA}$$

Упругое и неупругое рассеяние нейтронов





I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом

Излучения, применяемые для структурного анализа кристаллов

$$f \sim F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H})$$

$$F = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j) \exp(-W_j)$$

I. Рентгеновские лучи (синхротронное излучение).

$b_j = b_j(\mathbf{k})$ - распределение атомных электронов

II. Электроны

$b_j = b_j(\mathbf{k})$ - распределение электростатического потенциала

III. Нейтроны (открыты Дж. Чедвиком в 1932 г.)

$b_j = \text{const}$ - ядерные когерентные длины рассеяния
или (и)

$b_j = m_j(\mathbf{k})$ – распределение магнитного момента атома



Sir James Chadwick
20.10.1891, UK
24.07.1974, UK

Особенности взаимодействия медленных нейтронов с веществом

1) ядерные b_j не зависят от k (тепловые факторы)

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)

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

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

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

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

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

5) большое сечение магнитного рассеяния

6) малое поглощение (большая проникающая способность)

Взаимодействие медленных нейтронов с веществом



В экспериментах используются 8 различных типов рассеяния нейтронов!

Водородные материалы: что можно узнать с помощью рассеяния нейтронов?

Положение H, OH, H₂O в кристалле:

Динамика H, OH в кристалле:

Диффузия H, H₂O в среде:

Кластеризация H, наноструктуры:

Липидные мембраны, гидратация:

Количественный анализ:

когерентное упругое, дифракция.

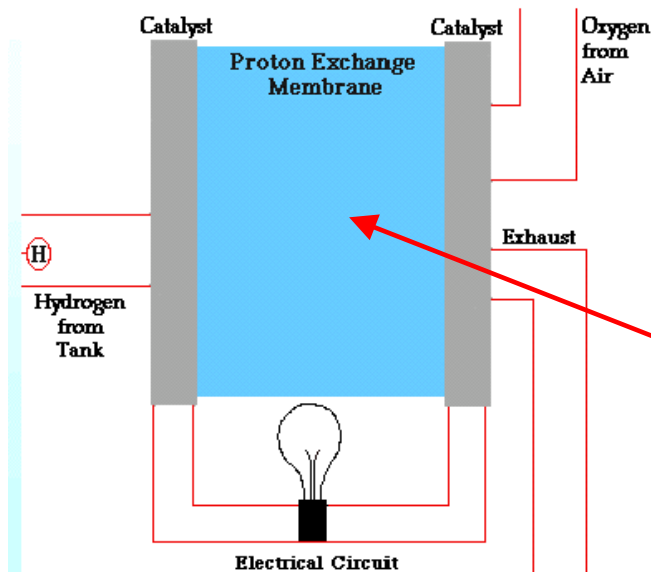
некогерентное неупругое.

квазиупругое некогерентное.

когерентное упругое, МУРН.

дифракция, рефлектометрия.

некогерентное упругое / поглощение.



H (и Li) – наиболее важные элементы для топливных элементов и батарей!

Мембрана для обмена протонов

Дифракция нейтронов

Нейтрон – квантово-механическая частица.

Дифракция нейтронов – процесс квантовый !

В соответствии с корпускулярно-волновым дуализмом у нейтрона есть **масса, импульс, длина волны**.
Решение задачи о рассеянии требует

решения уравнения Шредингера:

$$-(\hbar^2/2m)\Delta\Psi(r, t) + V(r)\Psi(r, t) = i\hbar\partial\Psi(r, t)/\partial t$$

или
$$-(\hbar^2/2m)\Delta\Psi(r) + V(r)\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Для свободного нейтрона:

$\Psi(x) \sim \exp(ikx)$, $p = \hbar k$, k – волновой вектор,
 $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны де Бройля



Луи де Бройль
(Louis de Broglie)
15.08.1892, France
19.03.1987, France



Эрвин Шредингер
12.08.1887, Австрия
04.01.1961, Австрия

Псевдопотенциал Ферми в кристалле

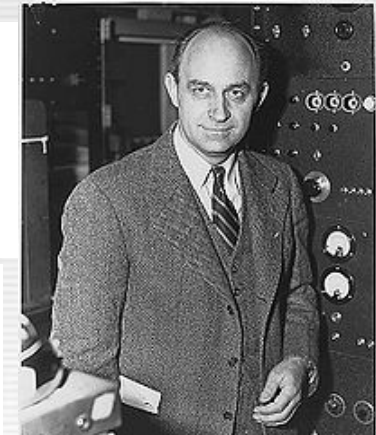
$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + f(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/r$$

$f(\mathbf{r})$ – амплитуда рассеяния

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

В борновском приближении амплитуда рассеяния \sim матричному элементу от потенциала взаимодействия.

$V(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \cdot (f_j/M_j) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ – (псевдо)потенциал Ферми.



Enrico Fermi
29.09.1901, Италия
28.11.1954, США

$$d\sigma/d\Omega = (8\pi^3/V_c) \cdot |F_{\mathbf{H}}|^2 \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}),$$

V_c – объем элементарной ячейки кристалла, $F_{\mathbf{H}}$ – структурный фактор,

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ – переданный импульс, \mathbf{H} – вектор обратной решетки.

Основные свойства нейтрона

Масса, m	939.565360(81) МэВ или $1.6749485 \times 10^{-24}$ г или 1.0086649156(6) а.е.м.	
Спин	$\hbar/2$ (фермион)	
Время жизни в свободном состоянии	885.7 (8) с = 14.76 мин,	$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$
Магнитный момент, μ_n	-1.91304273 (45) ядерного магнетона	
Длина волны (де Бройля), λ	$\lambda = 2\pi/k$, k – волновой вектор	
Импульс	$p = \hbar k = mv$, v – скорость	
Энергия	$E = \hbar^2 k^2 / 2m$;	$E(\text{эВ}) = 0.08181 / \lambda^2(\text{Å})$
Температура нейтронного газа	$T = E/k_B$;	$T(\text{К}) = 949.34 / \lambda^2(\text{Å})$
Время пролета расстояния L	$t = (m/h) \cdot L\lambda$;	$t(\text{мкс}) = 252.778 \cdot L(\text{м})\lambda(\text{Å})$
При $T = 293$ К	$E = 0.0253$ эВ, $\lambda = 1.798$ Å	
Ультрахолодные нейтроны	$E < 0.23$ мкэВ, $T < 0.0026$ К, $v < 6.6$ м/с, $\lambda > 600$ Å	
Холодные нейтроны	$E < 0.005$ эВ, $T < 60$ К, $v < 990$ м/с, $\lambda > 4$ Å	
Тепловые нейтроны	$E \approx 0.025$ эВ, $T \approx 290$ К, $v \approx 2200$ м/с, $\lambda \approx 1.8$ Å	
Эпитепловые нейтроны	$E > 1$ эВ, $T > 10500$ К, $v \approx 13200$ м/с, $\lambda < 0.3$ Å	

Амплитуда и сечение ядерного рассеяния тепловых нейтронов

$$f(E) = f_p + (\Gamma_n/2k)/[(E - E_0) + i\Gamma/2]$$

$$\text{Re}(f) = f_p + (\Gamma_n/2k) \cdot (E - E_0)/[(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4]$$

$$\text{Im}(f) = (\Gamma\Gamma_n/4k)/[(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4]$$

E – энергия нейтрона

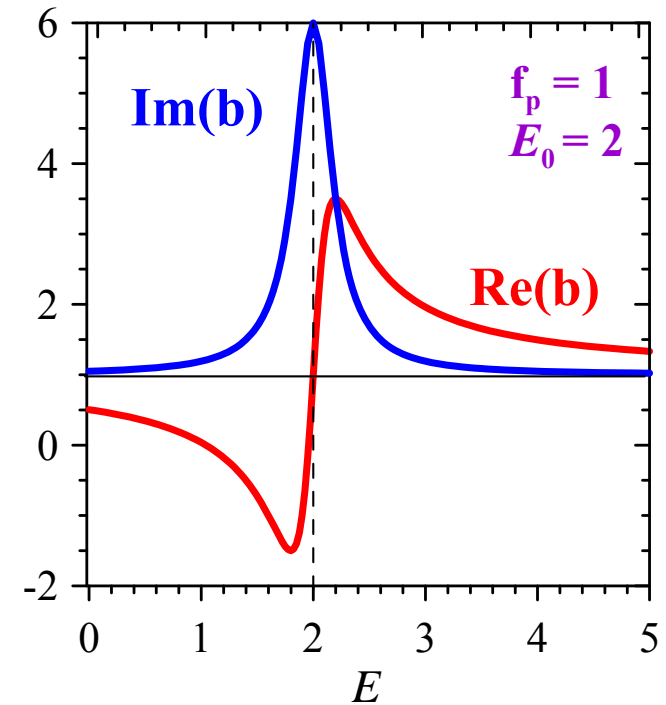
E_0 – энергия резонанса,

Γ – полная ширина резонанса,

Γ_n – нейтронная ширина резонанса.

$$\sigma(E) = 4\pi |f(E)|^2 =$$

$$= f_p^2 + (\Gamma_n^2/4k^2)/[(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4]$$



$f(E) = f_p - \Gamma_n/2kE_0 = \text{const}$,
при $E \ll E_0, \Gamma \ll E_0$
(тепловые нейтроны)

$b = (-f)$ – длина рассеяния



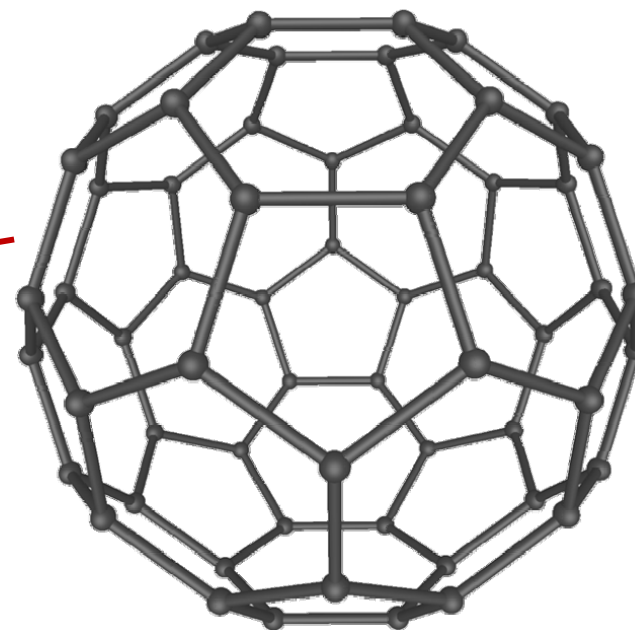
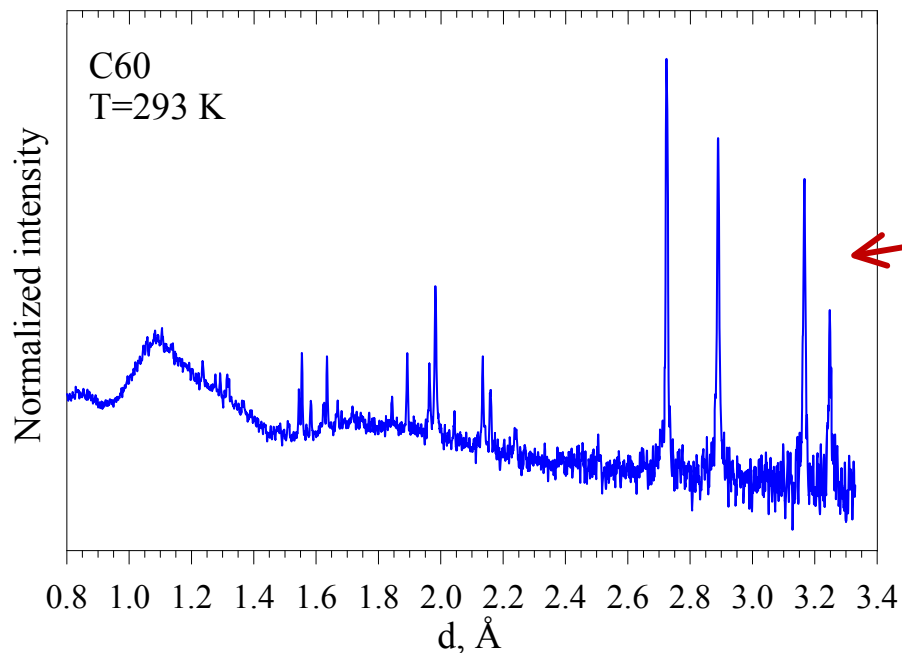
II. Дифракция излучения (нейтронов) на кристалле

Дифракция излучения

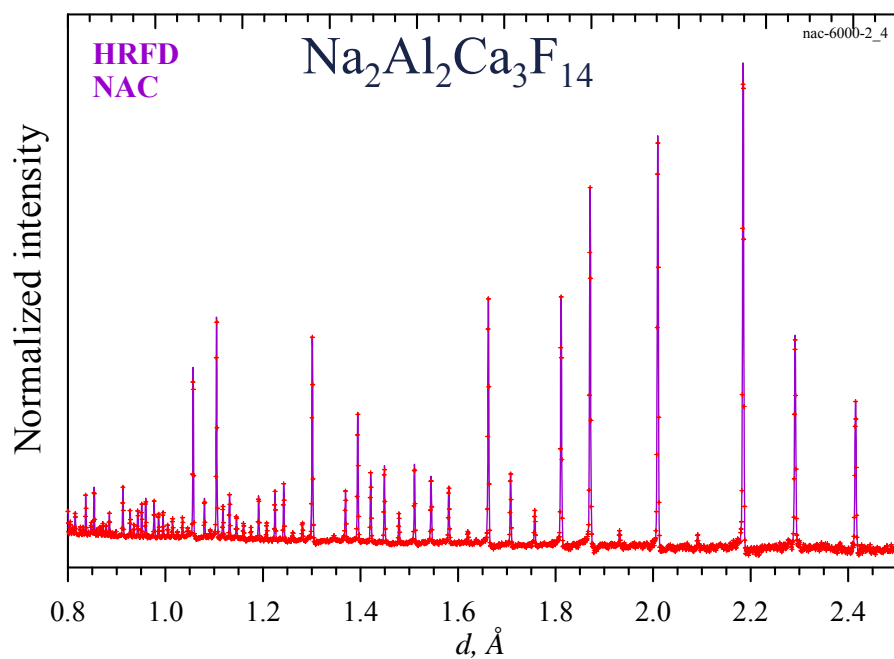
Выполнение (по крайней мере) двух условий:

- ❖ **когерентность рассеянных волн**
- ❖ **периодичность рассеивающих центров**

Контраст дифракционной картины зависит от степени реализации этих условий !



Buckminsterfullerene C60



Локальный беспорядок в кристалле C60 приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков при малых d_{hkl} и появлению модулированного некогерентного рассеяния. Структура кристалла $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ хорошо упорядочена.

Когерентность (пространственная)

Когерентность (от лат. *cohaerens* - "находящийся в связи")
- скоррелированность (согласованность)

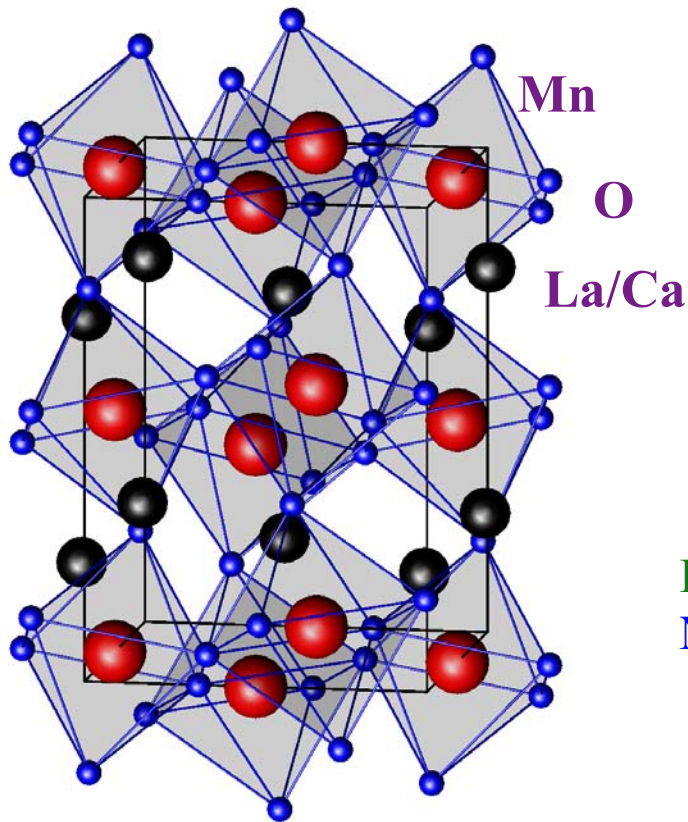
Пространственная когерентность – согласованность волн, заключающаяся в том, что **разность фаз и соотношение амплитуд изменяются закономерным образом** в разных точках волновой поверхности.

В нейтронном дифракционном эксперименте когерентность рассеяния нарушается из-за:

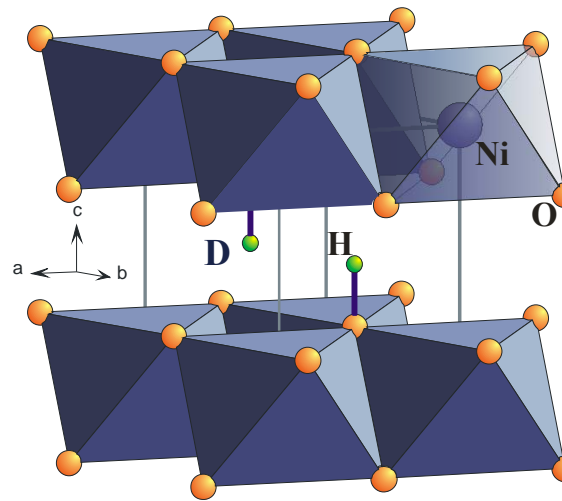
- ❖ случайного расположения изотопов в ячейке,
- ❖ случайной ориентации спинов ядра и нейтрона,
- ❖ случайного расположения элементов в ячейке ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$).

Некогерентное рассеяние нейтронов

Случайное расположение
элементов в ячейке.



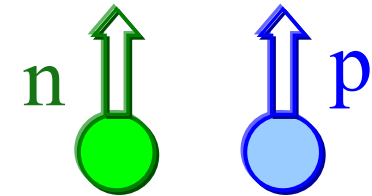
Случайное расположение
изотопов в ячейке.



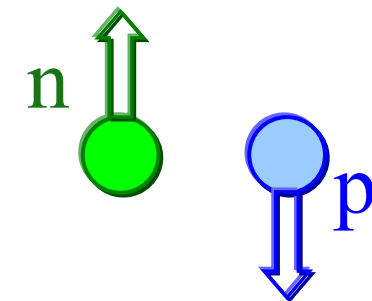
$$\text{H/D: } b_1 = -0.37, b_2 = 0.64$$

$$\text{Ni: } b_{58} = 1.44, b_{60} = 0.28, b_{61} = 0.76, \\ b_{62} = -0.87, b_{64} = -0.037$$

Случайная
ориентация
спинов ядра и
нейтрона

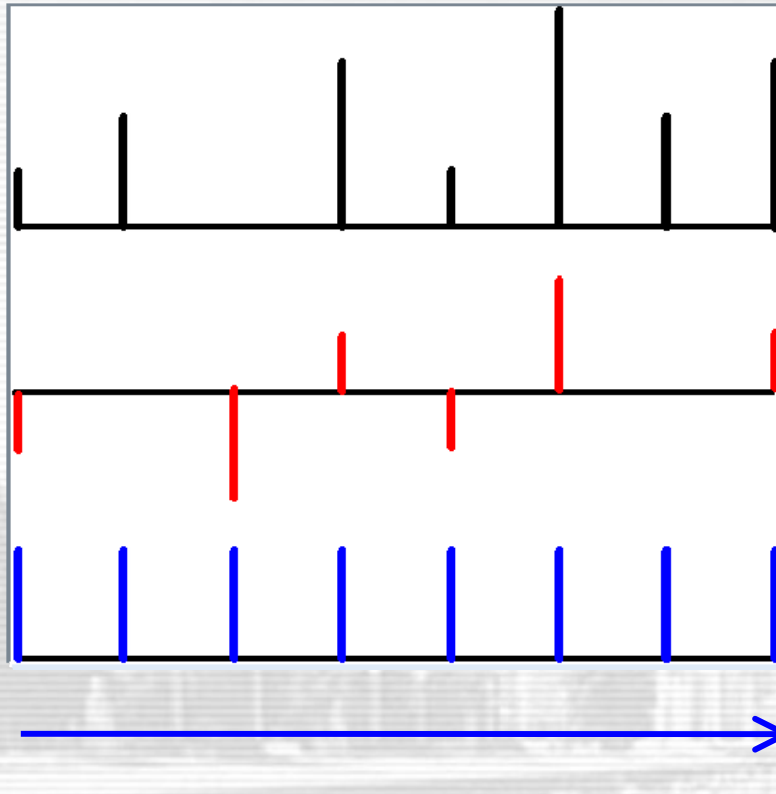


Триплетное состояние
 $b^+ = 1.08$



Синглетное состояние
 $b^- = -4.74$

Когерентность (пространственная)



b_i – амплитуда рассеяния в точке x_i

$b_i - \langle b \rangle \rightarrow$ некогерентное
(диффузное) рассеяние

$\langle b \rangle \rightarrow$ когерентное
(брэгговское) рассеяние

$$I = I_{\text{coh}} + I_{\text{incoh}}, \quad I_{\text{coh}} \sim \langle b \rangle^2, \quad I_{\text{incoh}} \sim \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle$$

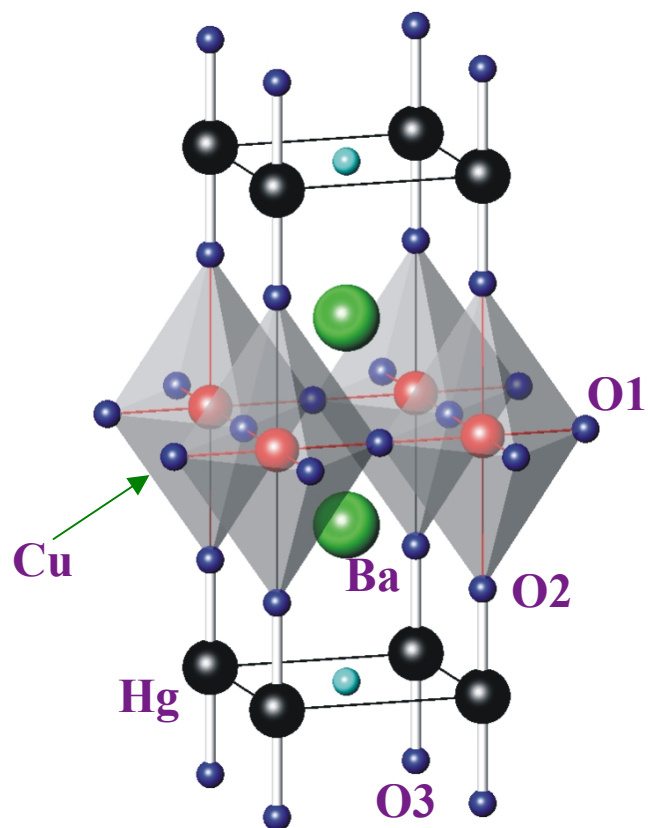
Кристалл: внутренняя периодичность, симметрия, анизотропия

1. Кристалл – вещество с внутренней (3D) периодичностью.
2. Элементарная ячейка - часть структуры кристалла, трансляциями которой воспроизводится структура всего кристалла. Ее выбор неоднозначен.
3. Кристаллическая решетка – воображаемый объект, образованный вершинами (узлами) ячеек, заполняющих все пространство кристалла.
4. Через узлы кристаллической решетки можно провести воображаемые плоскости (кристаллографические).
5. Базису системы координат в кристаллическом пространстве можно однозначно сопоставить базис в обратном пространстве, $\{a\} \leftrightarrow \{b\}$.
6. Произведение $T \cdot H = m$, где $T = n_i a_i$, $H = h_j b_j$, n_i , h_j , m – целые числа.
7. Вектор $H = h_j b_j$ перпендикулярен плоскости $\{h_j\}$ и $d_h = 1/|H_h|$.
8. Трансляционной инвариантность структуры кристалла совместима только с определенными геометрическими элементами симметрии.
9. В 3D пространстве существует 230 комбинаций элементов симметрии.
10. Трансляционные, точечные и пространственные элементы симметрии обладают групповыми свойствами.

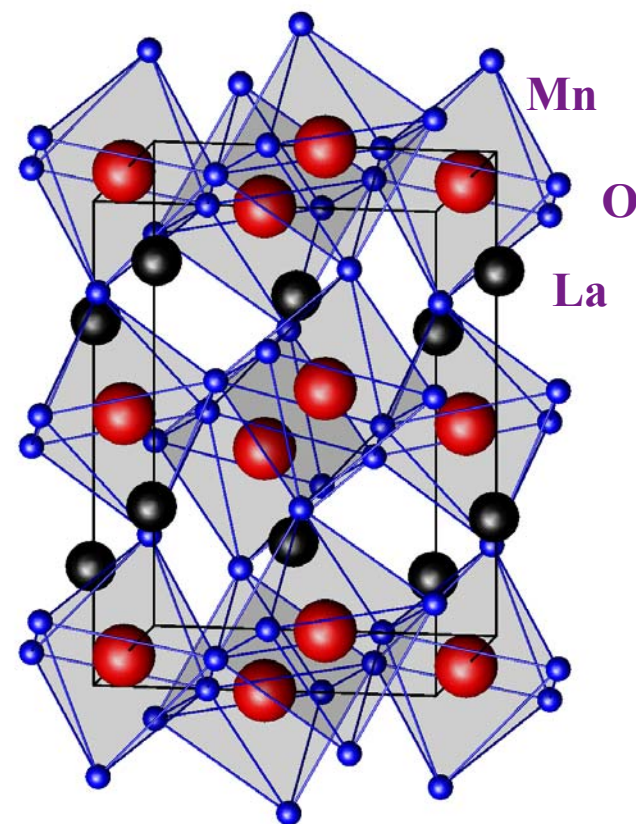
Симметрия кристаллов

- ❖ **сингонии (7)** тип системы координат
- ❖ **решетки Браве (14)** симметрия 3D решеток
- ❖ **точечные группы (32)** симметрия крист. многогранников
- ❖ **простр. группы (230)** симметрия кристалл. структур
- ❖ **черно-белые группы (1651)** симметрия магн. структур

Атомная структура кристалла



Структура $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.
Позиция O3 заполнена
частично: $n(\text{O3}) = \delta$.



Структура LaMnO_3 .
В узлах решетки атомов нет.

Пространственная симметрия кристаллов

Атомная структура любого трехмерного кристалла может быть представлена с помощью одной из 230 пространственных (федоровских) групп.



Евграф Степанович Федоров, 1853 – 1919.
Кристаллограф (Россия). “Симметрия
правильных систем фигур” (1890)



Артур Мориц Шенфлис (Artur Moritz
Schönflies), 1853 – 1928.
Математик (Германия) “Kristallsysteme
Und Kristallstruktur” (1891)

Обратная решетка

$\{a_i\}$ – базис системы координат в пространстве кристалла

$\{b_i\}$ – базис системы координат в обратном пространстве

$$b_1 = [a_2 a_3] / V_c, \quad b_2 = [a_3 a_1] / V_c, \quad b_3 = [a_1 a_2] / V_c,$$

$$V_c = a_1 [a_2 a_3] - \text{объем ячейки}$$

$$V_{rc} = 1/V_c = b_1 [b_2 b_3] - \text{объем обратной ячейки}$$

$$a_i \cdot b_j = \delta_{ij} = 1 \text{ при } i=j, \quad 0 \text{ при } i \neq j$$

$\mathbf{T} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ – вектор в решетке кристалла

$\mathbf{H} = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ – вектор в обратной решетке

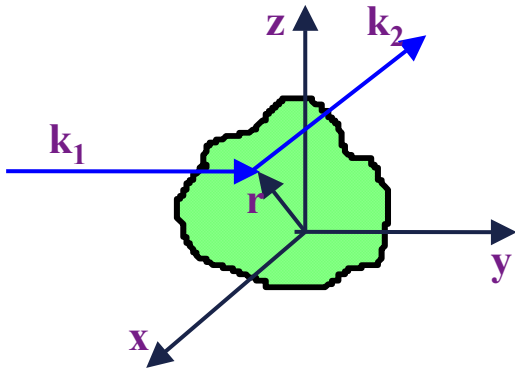
$\mathbf{T}_n \cdot \mathbf{H}_h = n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3 = m$ – целое число

(h, k, l) – индексы Миллера

$\mathbf{H} \perp \{h_1 h_2 h_3\}, \quad d_{hkl} = 1/|\mathbf{H}_{hkl}|$

$|\mathbf{H}_{hkl}| = (\mathbf{H} \cdot \mathbf{H})^{1/2}$

Рассеяние излучения на совокупности рассеивающих центров



Принцип Гюйгенса-Френеля

$f \sim b(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R})$ –
амплитуда волны, рассеянной в точке $\mathbf{r} = 0$.

$f \sim b(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}) \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r}\}$ –
амплитуда волны, рассеянной в точке \mathbf{r} .

$f \sim \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}) \cdot \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r}_j\}$ –
амплитуда волны, рассеянной на всем объекте,
состоящем из N точек.

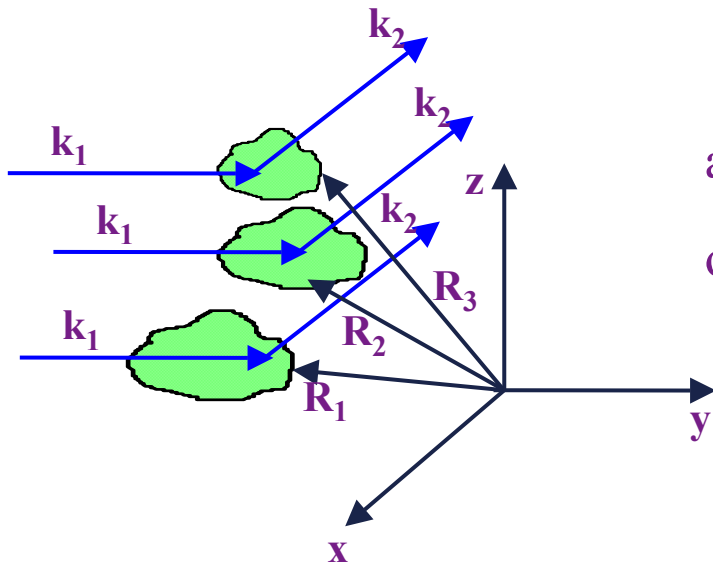


Христиан Гюйгенс
(Christiaan Huygens)
14.04.1629 – 8.07.1695
Голландия



Огюстен Жан Френель
(Augustin-Jean Fresnel)
10.05.1788 – 14.07.1827
Франция

Рассеяние излучения на периодической структуре



$f \sim \exp(ik_2 \mathbf{R}) \cdot \sum_m \exp(ik \mathbf{R}_m) \cdot \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(ik \mathbf{r}_j)$ –
 амплитуда волны, рассеянной на нескольких
 объектах. $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$

Для кристалла, состоящего из одинаковых объектов

(элементарных ячеек): $F = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(ik \mathbf{r}_j) = \text{Const}$ для любых \mathbf{R}_m .

Итак: $f \sim F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi \mathbf{H})$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$

т.к. $\sum_m \exp(ik \mathbf{R}_m) \rightarrow \delta(\mathbf{k} - 2\pi \mathbf{H})$

δ-функция Дирака

$\delta(\mathbf{r}) = 0$, если $\mathbf{r} \neq 0$,

$\delta(\mathbf{r}) = \infty$, если $\mathbf{r} = 0$, $\int \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$

$$\sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) \rightarrow \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}), \quad \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$$

$$\mathbf{R} = n_i \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{H} = h_j \mathbf{b}_j \quad 2\pi\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_m = 2\pi n_i \cdot h_j = 2\pi m, \quad \exp(2\pi i m) \equiv 1.$$

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



Paul Adrien Maurice Dirac
8.08.1902, UK
20.10.1984, UK

Интерференционная функция Лауэ

$$f \sim \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) \cdot \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) = F \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}) \text{ – для } \infty \text{ кристалла.}$$

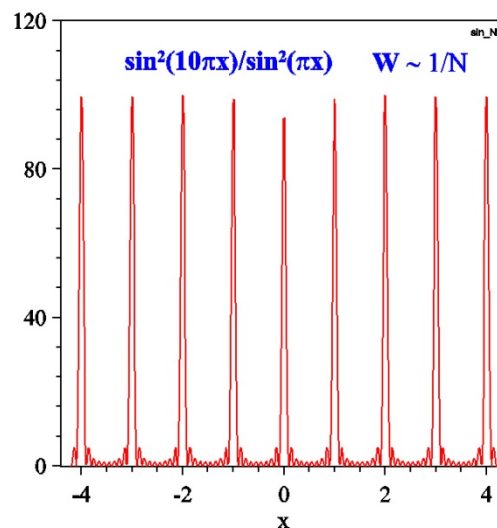
$$S = \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) = \sum_k^K \exp[ik(\mathbf{\kappa}a)] \sum_m^M \exp[im(\mathbf{\kappa}b)] \sum_n^N \exp[in(\mathbf{\kappa}c)] \text{ – для конечного кристалла}$$

$$S_1 = \sum_k^K \exp[ik(\mathbf{\kappa}a)] = [1 - e^{iK(\mathbf{\kappa}a)}] / [1 - e^{i(\mathbf{\kappa}a)}]$$

$$I \sim |S|^2 = |S_1|^2 \cdot |S_2|^2 \cdot |S_3|^2$$

$$|S_1|^2 = |[1 - e^{iK(\mathbf{\kappa}a)}] / [1 - e^{i(\mathbf{\kappa}a)}]|^2 = \sin^2 K\Psi_1 / \sin^2 \Psi_1, \Psi_1 = (\mathbf{\kappa}a) / 2$$

$I \sim |S|^2 = K^2 \cdot M^2 \cdot N^2$,
 если $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \sim \pi$
 (условия Лауэ).
 Они эквивалентны
 условию $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$.

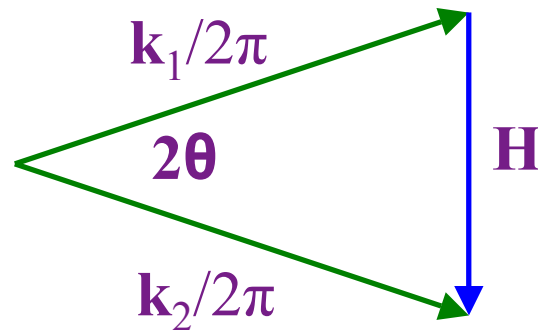


Max von Laue
 09.10.1879, Germany
 24.04.1960, Germany

Формула Вульфа - Брэгга

$f \sim F \cdot \delta(\kappa - 2\pi H) \neq 0$, если $\kappa = k_2 - k_1 = 2\pi H$

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



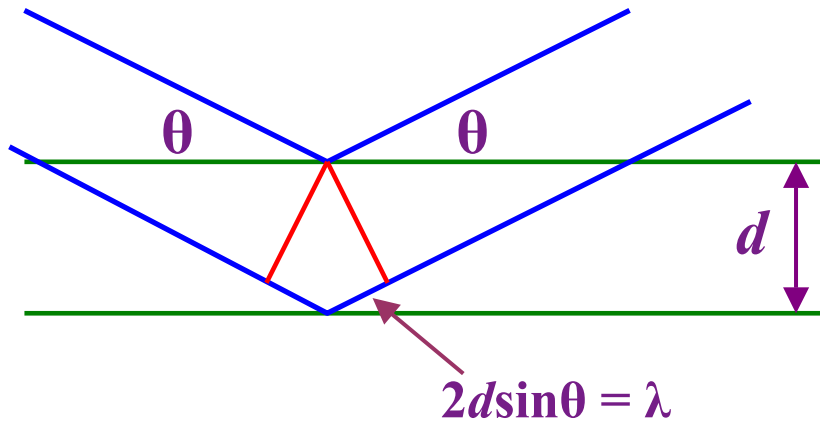
$$k \sin \theta = \pi H$$

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

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

- формула Вульфа - Брэгга

Формула Вульфа - Брэгга



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

1913 г.
Юрий Викторович Вульф
Вильям Генри Брэгг
Вильям Лоренц Брэгг



Вильям Генри Брэгг
(William Henry Bragg)
(отец, 1862-1842)



Вильям Лоренц Брэгг
(William Lawrence Bragg)
(сын, 1890 - 1971)

В 1938-53 гг. директор
Кавендишевской лаборатории
(Кембридж).

$$f \sim F \cdot \delta(\kappa - 2\pi N) \neq 0, \text{ если } \kappa = k_2 - k_1 = 2\pi N$$

Упругое когерентное рассеяние, $\omega = 0$

$$S(\mathbf{q}, \omega) \sim \iint e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt$$

Связь закона рассеяния с корреляционной функцией, L. van Hove, 1954 г.

$$S(\mathbf{q}, 0) \sim \iint G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} dt = \int \langle G(\mathbf{r}) \rangle e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$\langle G(\mathbf{r}) \rangle$ - среднее от $G(\mathbf{r}, t)$ по ∞ интервалу времени.

Без анализа регистрируется:

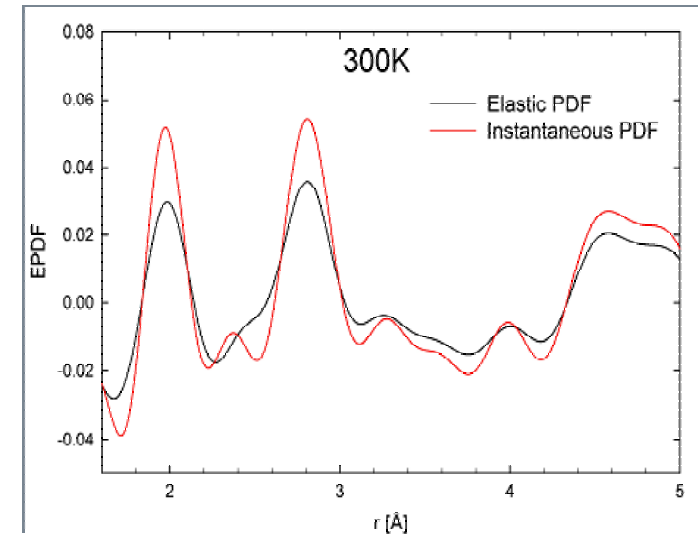
$$\int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r}$$

$G(\mathbf{r}, 0)$ связана с мгновенным распределением рассеивающих центров в пространстве.

Для систем без диффузионных движений частиц:

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

Leon van Hove
10.02.1924, Belgium
02.09.1990, Belgium



Усредненная и мгновенная PDF свинца в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

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



(прямое и обратное преобразования Фурье)

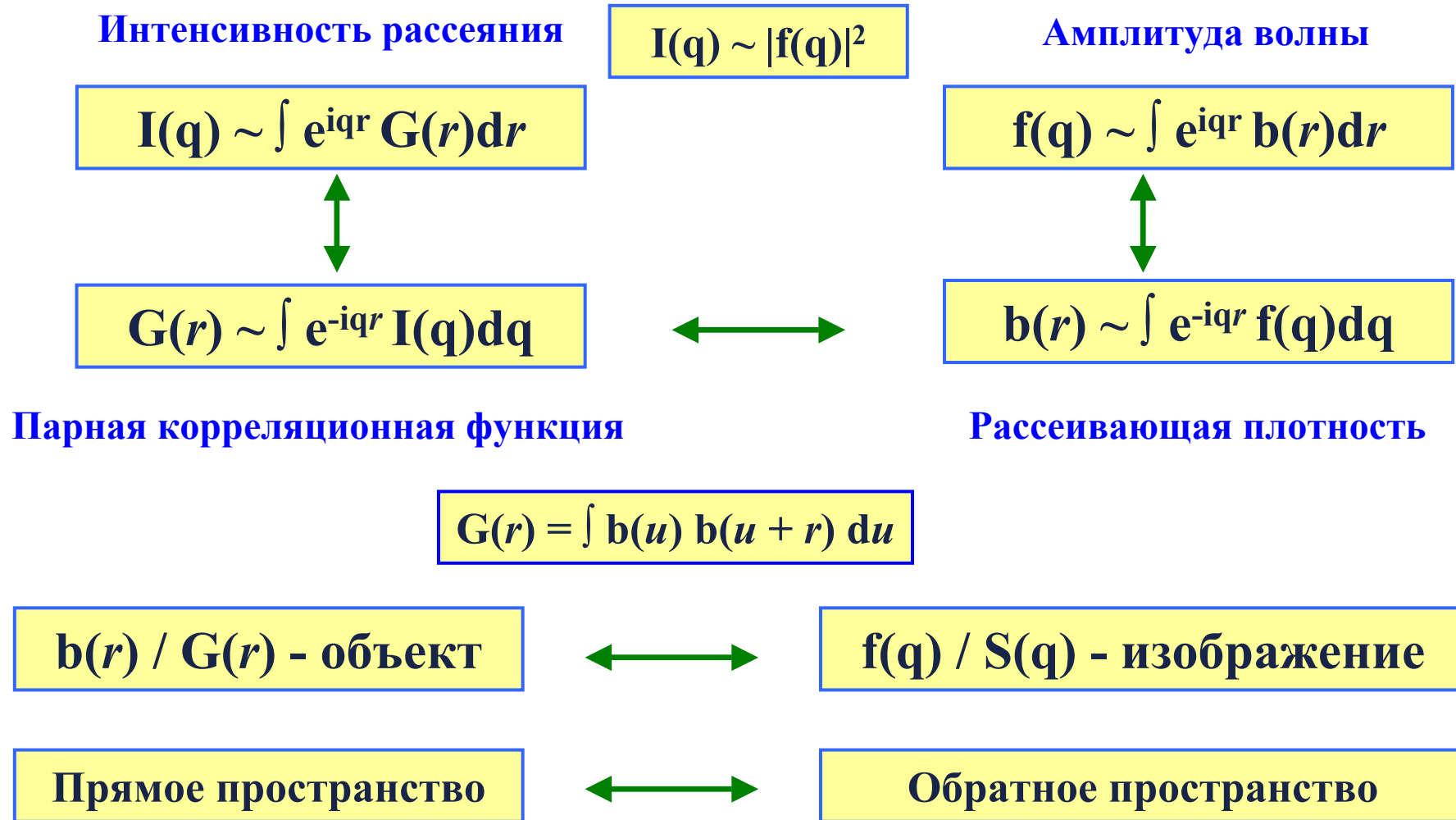
$$G(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} S(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

$S(\mathbf{q}) \sim d\sigma/d\Omega \sim I(\mathbf{q})$ – интенсивность упругого рассеяния,

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

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

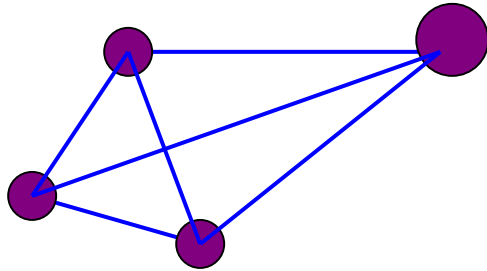
Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры



Формулы справедливы для объектов любой природы, любой конфигурации рассеивающих центров, любого типа упругого рассеяния, любого излучения!

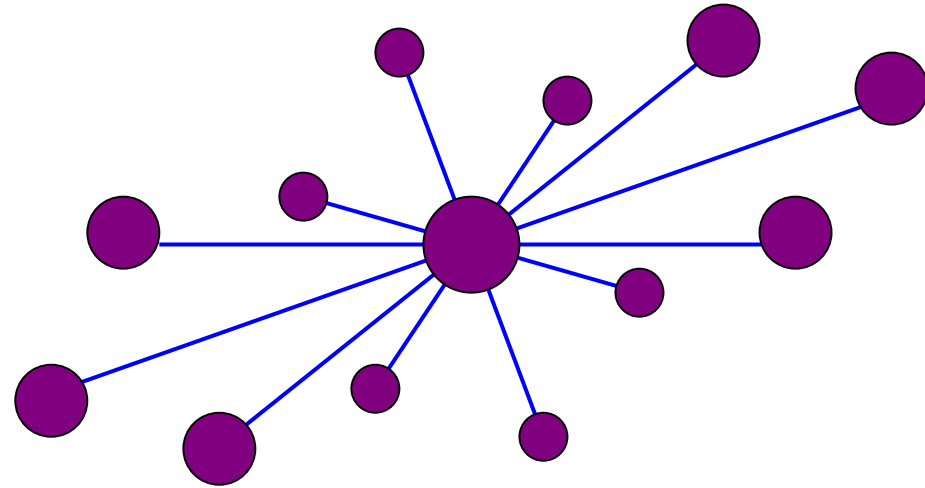
Соотношение $b(r) / G(r)$ для кристалла

N атомов



Рассеивающая плотность

N(N - 1) максимумов



Корреляционная функция
(функция межатомных расстояний)
(функция Паттерсона)



Arthur Lindo Patterson
23.07.1902, New Zealand
06.11.1966, USA

Фазовая проблема

$$b(r) \sim \int e^{-iqr} f(q) dq$$



$$f(q) \sim \int e^{iqr} b(r) dr$$

вещественная функция

комплексная функция

$$f(q) = f_r(q) + if_{im}(q) = |f(q)| \cdot e^{i\varphi(q)}$$

Методы определения фаз структурных факторов кристалла

Прямые методы:

- Метод структурных произведений
- Метод неравенств Харкера-Каспера
- Статистические методы

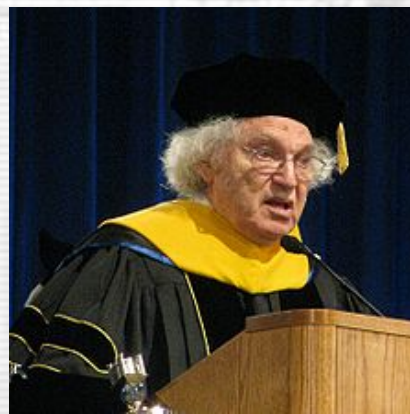
Непрямые методы:

- Метод «тяжелого атома»
- Метод «изоморфного замещения»
- **Аномальное рассеяние**

Jerome Karle
18.06.1918, USA

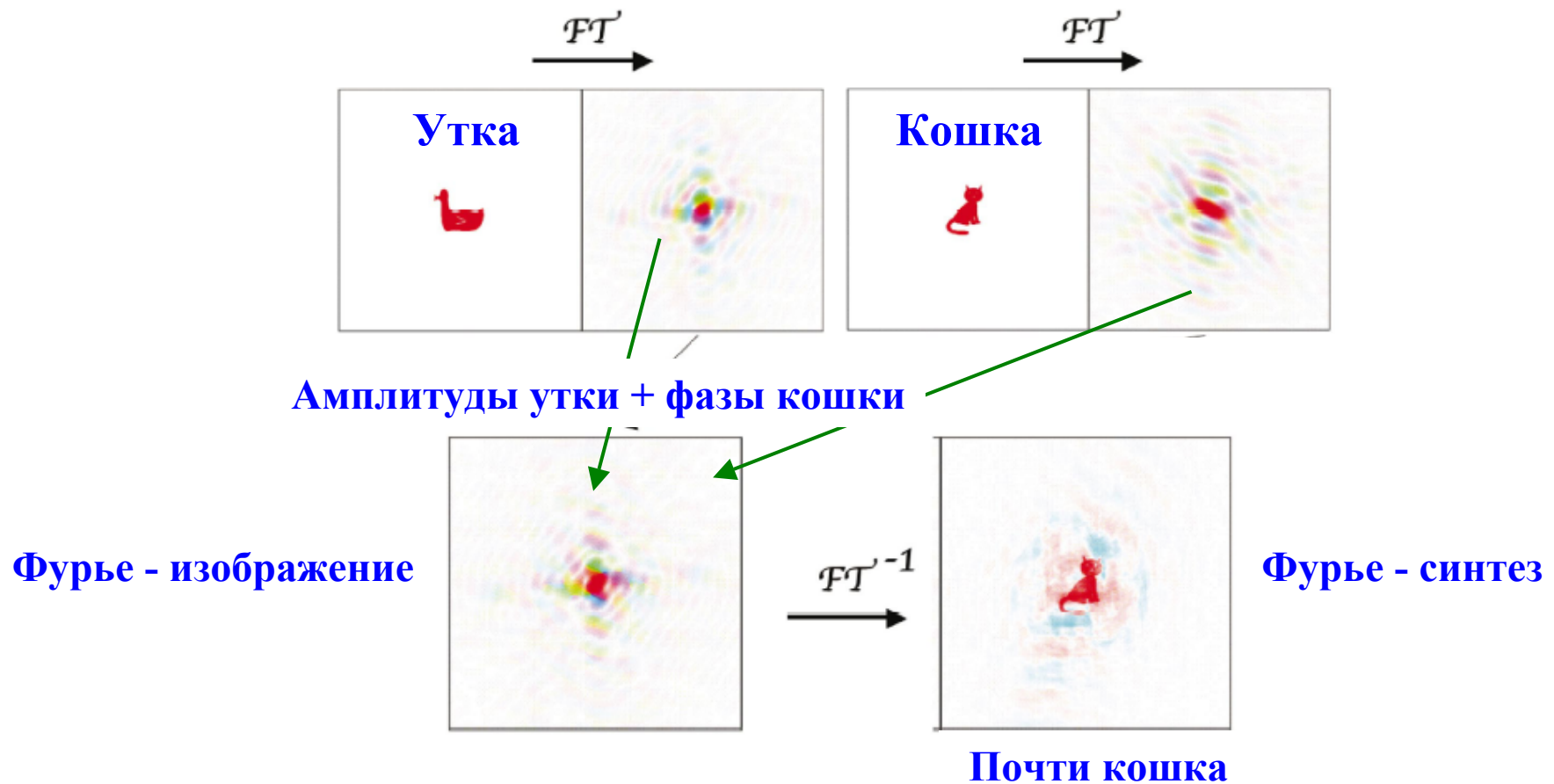


Nobel Prize
in Chemistry
1985



Herbert A. Hauptman
14.02.1917, USA

Важность фазы в переносе информации



Из курса Кевина Кавтана "Book of Fourier"
(<http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html>)

Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов

$$f(\mathbf{H}) \sim F(\mathbf{H}) \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}), \quad F = \sum_j b_{\text{coh}}(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j)$$

$b_{\text{coh}} = \langle \mathbf{b} \rangle$ - когерентная амплитуда рассеяния.

$b_{\text{inc}} = [\langle \mathbf{b}^2 \rangle - \langle \mathbf{b} \rangle^2]^{1/2}$ - некогерентная амплитуда рассеяния.

Усреднение проводится по:

- направлениям спина ядра (спиновая некогерентность),
- содержанию изотопов (изотопическая некогерентность).

$$\langle \mathbf{b} \rangle = \sum_j \alpha_j b_j, \quad \langle \mathbf{b}^2 \rangle = \sum_j \alpha_j b_j^2, \quad \sum_j \alpha_j = 1.$$

Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов

$b_{\text{coh}} = \langle b \rangle$ - когерентная амплитуда рассеяния.

$b_{\text{inc}} = [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]^{1/2}$ - некогерентная амплитуда рассеяния.

Для изотопов:

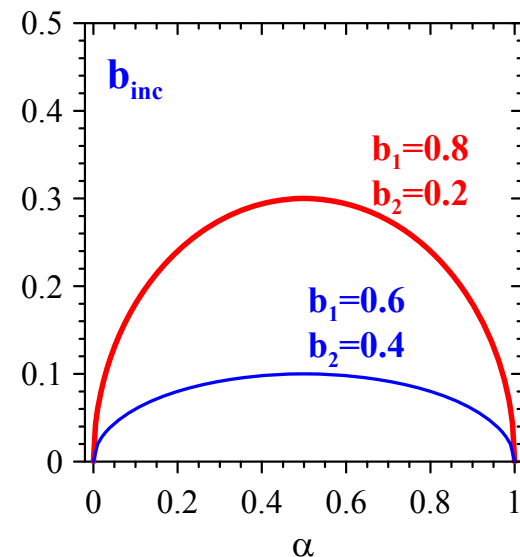
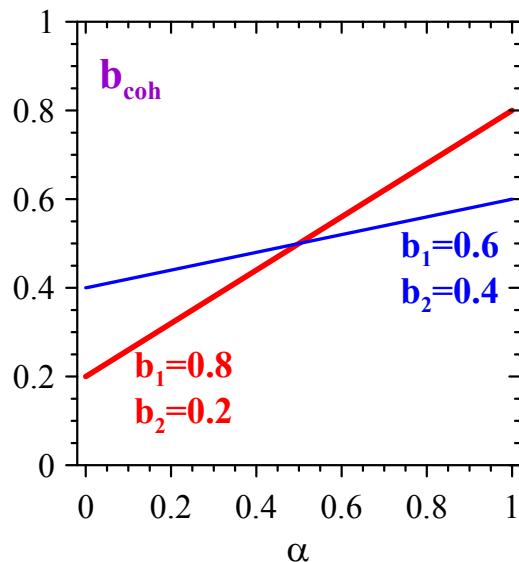
$$b_{\text{coh}} = \alpha b_1 + \beta b_2$$

$$b_{\text{inc}} = [\alpha\beta(b_1 - b_2)^2]^{1/2}$$

Для спинов:

$$b_1 = b_+, \alpha = (I + 1)/(2I + 1)$$

$$b_2 = b_-, \beta = I/(2I + 1)$$





Па. Дифракция как фурье-преобразование структуры

Дифракция как фурье-преобразование

$f(\mathbf{H}) \sim \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – амплитуда рассеянной волны

$\rho(\mathbf{r})$ – распределение рассеивающей способности,

\mathbf{H} – вектор обратной решетки.

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

$\rho(\mathbf{r})$ – объект,

$I(\mathbf{H}) \sim |f(\mathbf{H})|^2$ – дифракционное изображение (интенсивность),

дифракционный эффект – изменение изображения при изменении объекта. $f(\mathbf{H})$ – изображение.

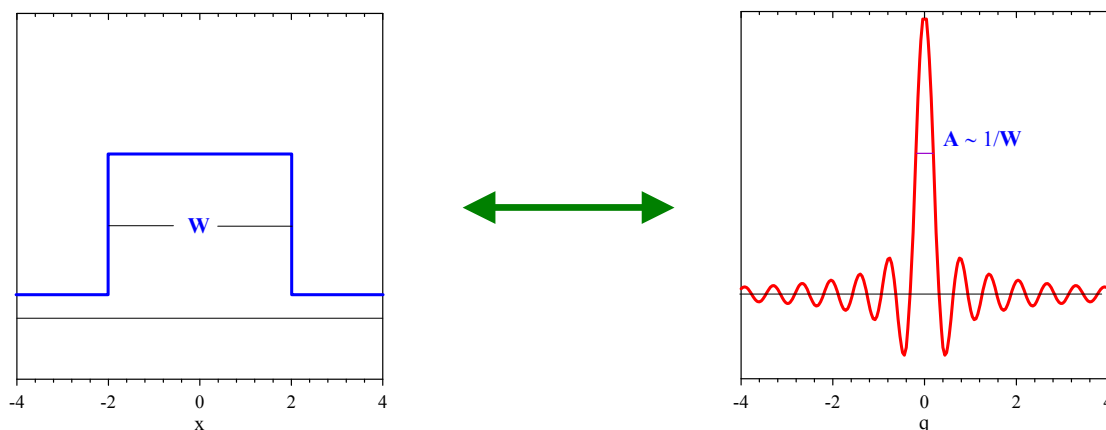
Свойства фурье-преобразования

1) Характерный размер изображения обратно пропорционален размеру объекта по соответствующему направлению ($a_i \leftrightarrow b_i$).

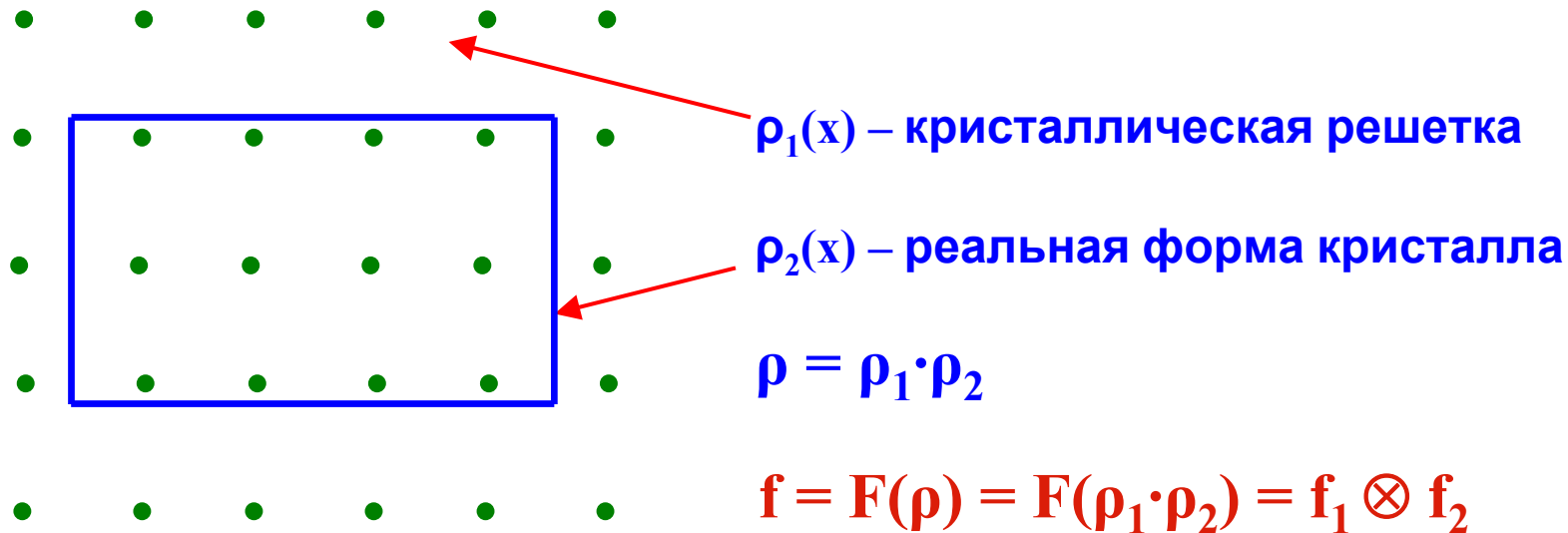
2) Если объект периодичен вдоль a_i , то изображение периодично вдоль b_i .

3) При свертке двух объектов ρ_1 и ρ_2 возникает произведение изображений f_1 и f_2 и *vice versa*.

4) Наличие резких границ в одном пространстве приводят к появлению модуляции в другом пространстве.



Форма узлов обратной решетки

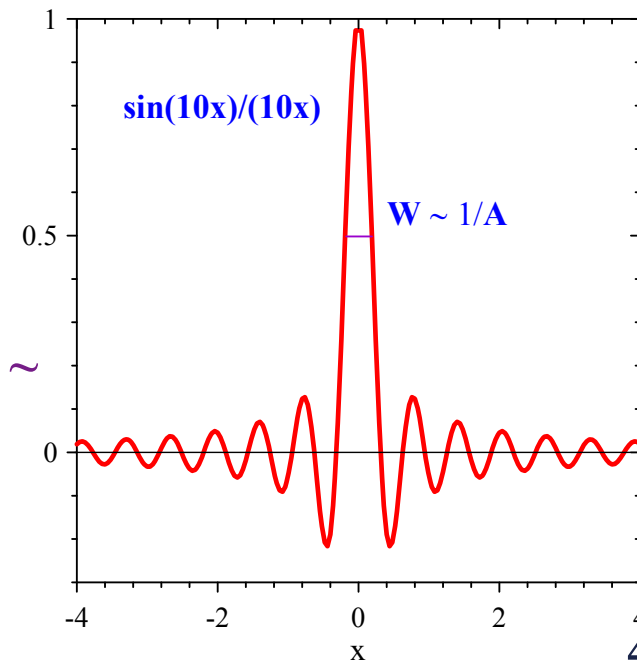


$$f_1(\xi) = F(\rho_1) \sim \delta(\kappa - 2\pi H)$$

$$f_2(H) = \int \rho_2(r) \exp(2\pi i r H) dr$$

$$f \sim f_2(\kappa - 2\pi H)$$

$$f_2(\xi) = \int_{-A}^A \exp(2\pi i \xi x) dx \sim \sim \sin(2\pi A \xi) / (2\pi A \xi)$$



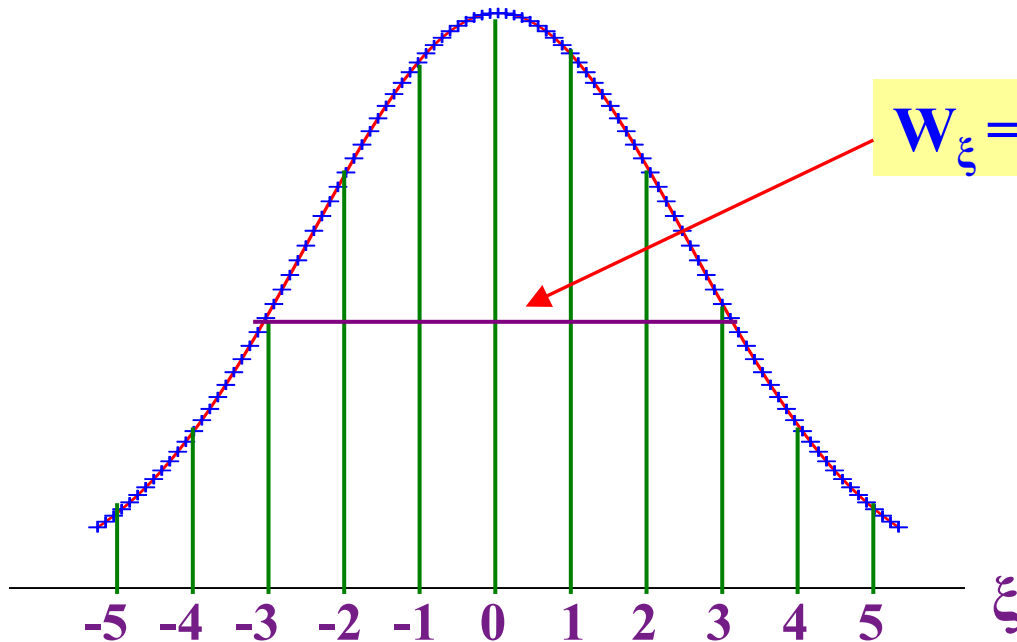
Тепловое движение атомов

$$\rho_1(x) = \sum \delta(x - nT_x), \quad \rho_2(x) \sim \exp(-x^2/2\sigma_x^2)$$

$$\rho(x) = \sum \exp[-(x - nT_x)^2/2\sigma_x^2]$$

$$f_1(\xi) = F(\rho_1) = \sum \delta(\xi - k/T_x) \quad f_2(\xi) = F(\rho_2) = \exp(-\xi^2/2\sigma_\xi^2)$$

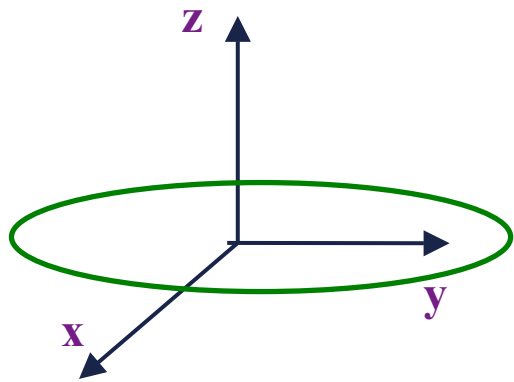
$$f(\xi) = f_1 \cdot f_2 = \exp(-\xi^2/2\sigma_\xi^2) \cdot \sum_k \delta(\xi - k/T_x)$$



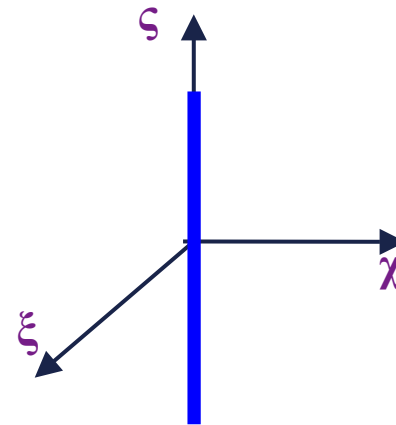
$$W_\xi = 1/(2\pi W_x)$$

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

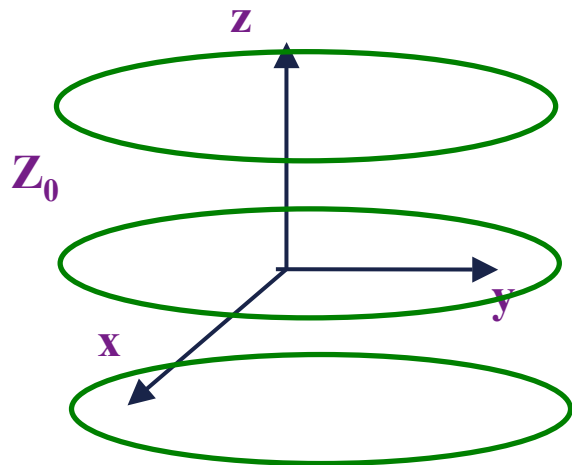
Соответствие прямого и обратного пространств



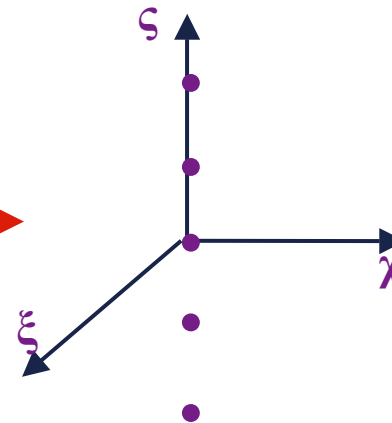
“Лепешка”



“Стержень”



“Лепешки” с периодом Z_0



“Точки” с периодом $1/Z_0$

Дифракционный предел и его преодоление

$$b(r) \sim \int_0^{\infty} e^{-iqr} f(q) dq \longrightarrow b(r) \sim \int_0^Q e^{-iqr} f(q) dq, \quad Q = q_{\max}$$

$$l_c \approx 2\pi/Q \geq \lambda_{\min}/2 - \text{дифракционный предел}$$

Как правило, для дифракции
для МУРН

$$\lambda_{\min} \approx 1 \text{ \AA}, \text{ т.е. } l_c \approx 0.5 \text{ \AA}, \\ Q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}, \text{ т.е. } l_c \approx 20 \text{ \AA}.$$

В то же время, для межатомных расстояний $\sigma \sim 0.002 \text{ \AA}$,
для параметров элементарной ячейки $\sigma \sim 0.0001 \text{ \AA}$,
для радиуса инерции глобулярной молекулы $\sigma \sim 0.2 \text{ \AA}$.

Дифракционный предел преодолевается за счет:

- периодичности структуры,
- параметрического описания измеренных распределений.



Конец 1-й части