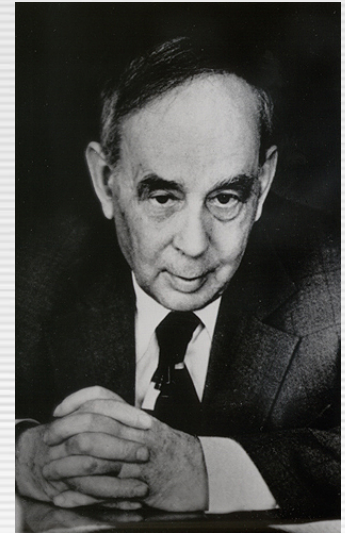


Нейтронный структурный анализ кристаллов (структурная нейтронография)

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.

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.

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

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

Дополнительная:

Ю.А.Александров, Э.И.Шарапов, Л.Чер “Дифракционные методы в
нейтронной физике” М., Энергоиздат, 1981.

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!

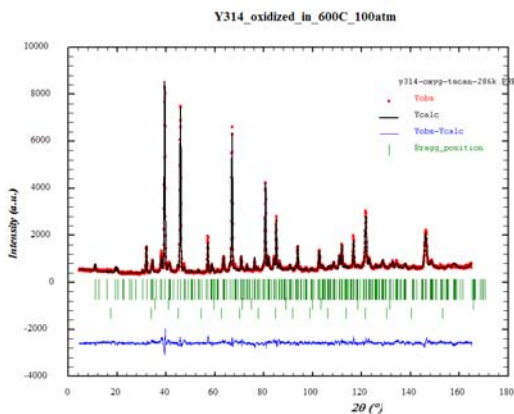
Упругое рассеяние (дифракция)



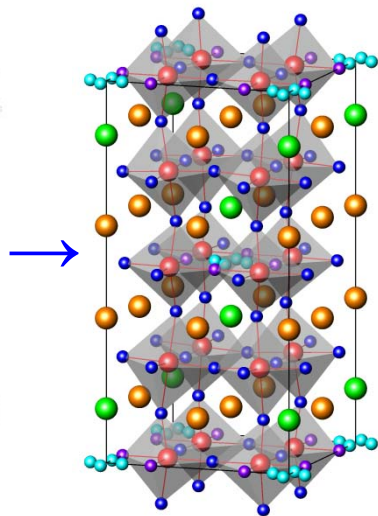
Позиции атомов (молекул)



Структура (форма, конфигурация)



Структура $Sr_3YCo_4O_{10.5}$



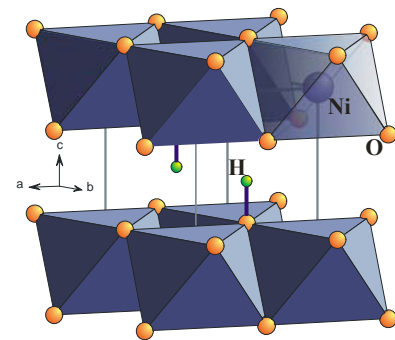
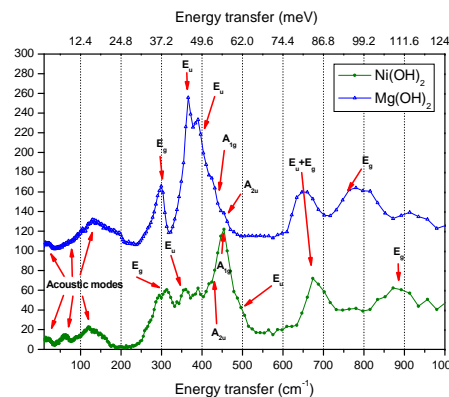
Неупругое рассеяние нейтронов



Атомная (молекулярная) динамика

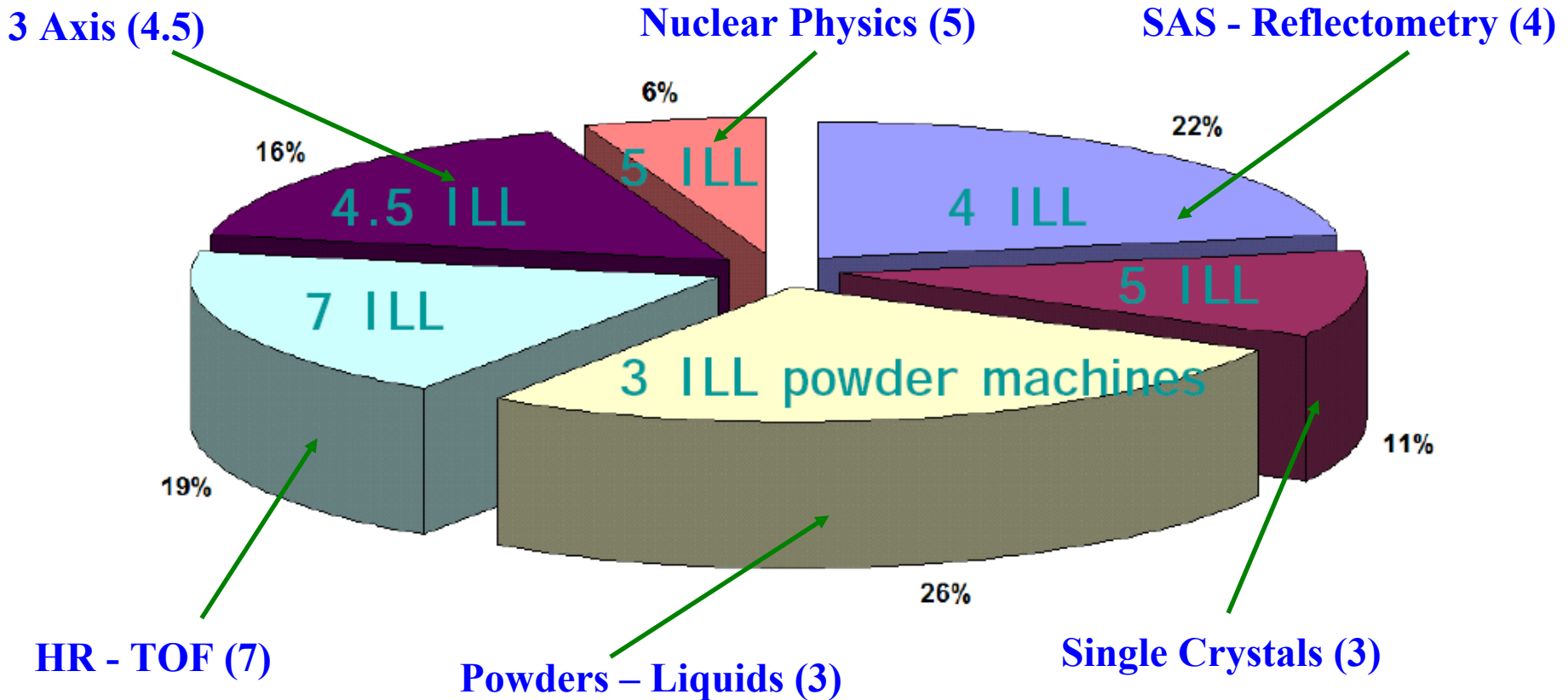


Взаимодействия атомов (молекул)



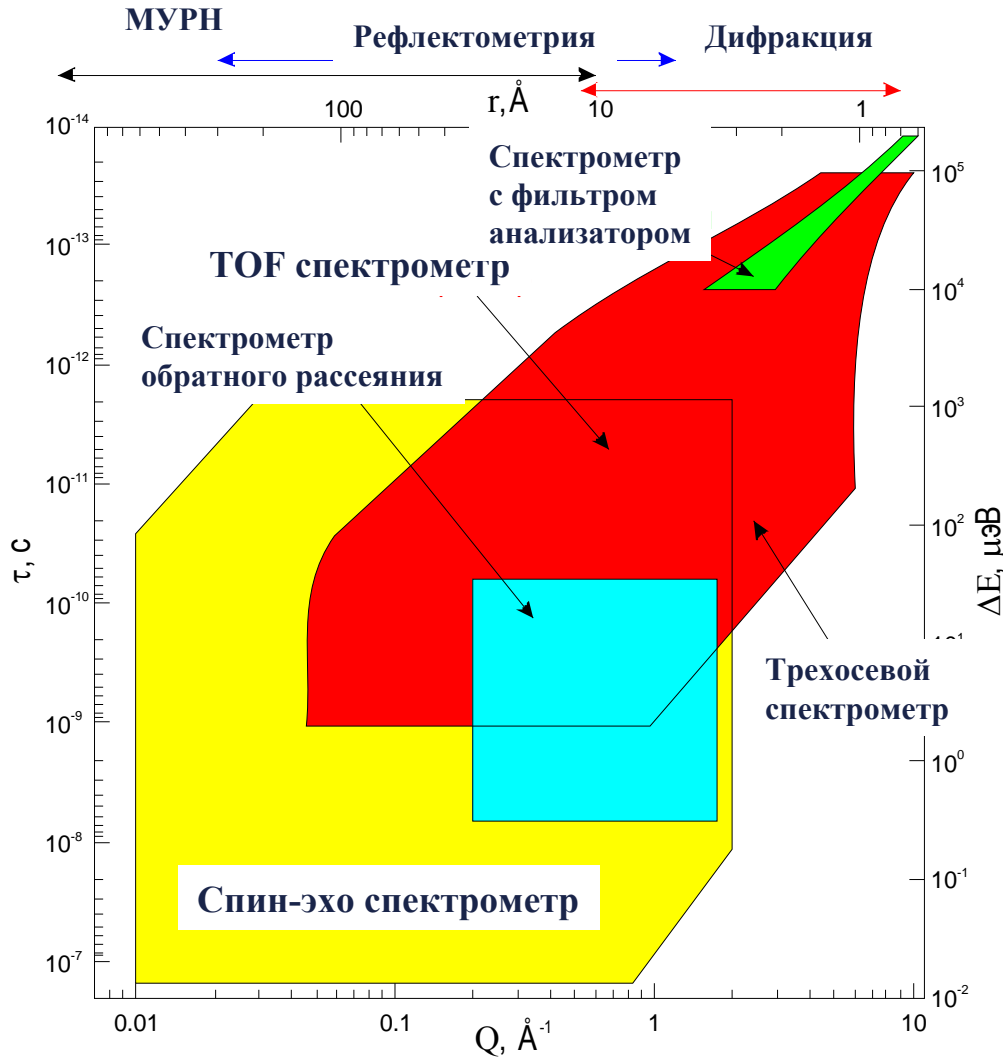
Динамика гидроксида Ni, Ni(OH)₂

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:

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

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

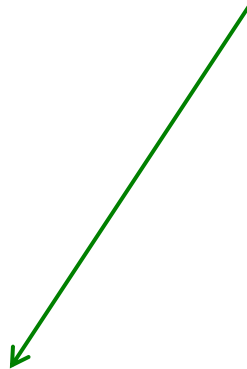
Упругое и неупругое рассеяние нейтронов

Передача импульса

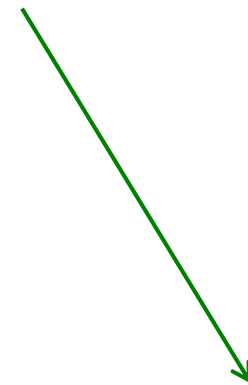


Происходит
всегда

Передача энергии ($E_0 \approx 0.025$ эВ)



Атому или молекуле,
 $\Delta E/E_0 \sim 1$
“неупругое рассеяние”



Коллективной моде,
 $\Delta E/E_0 \sim 1$
“неупругое рассеяние”



Всему кристаллу (молекуле),
 $\Delta E/E_0 \sim 10^{-24}$ ($\Delta E = 0$)
“упругое рассеяние”

$$E_i = E_f$$
$$|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$$



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.

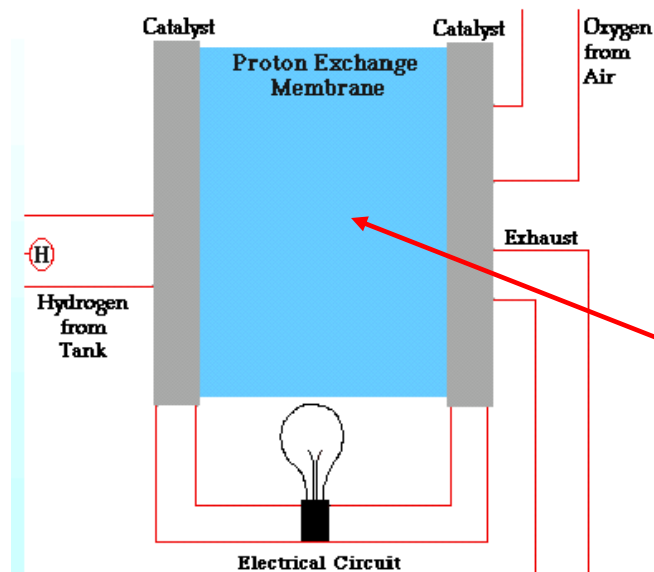
некогерентное неупругое.

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:

$$\Psi(x) \sim \exp(ikx), \quad p = \hbar k, \quad k - \text{волновой вектор,}$$
$$k = 2\pi/\lambda, \quad \lambda - \text{длина волны де Бройля}$$



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

Псевдопотенциал Ферми в кристалле

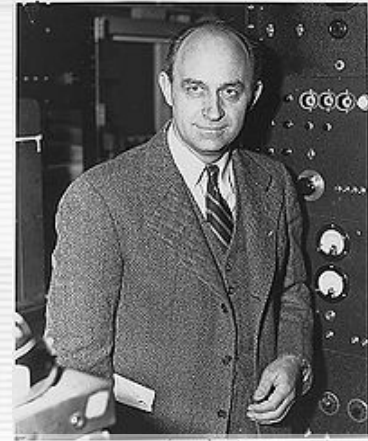
$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + f(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/r$$

$f(\mathbf{r})$ – 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
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 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

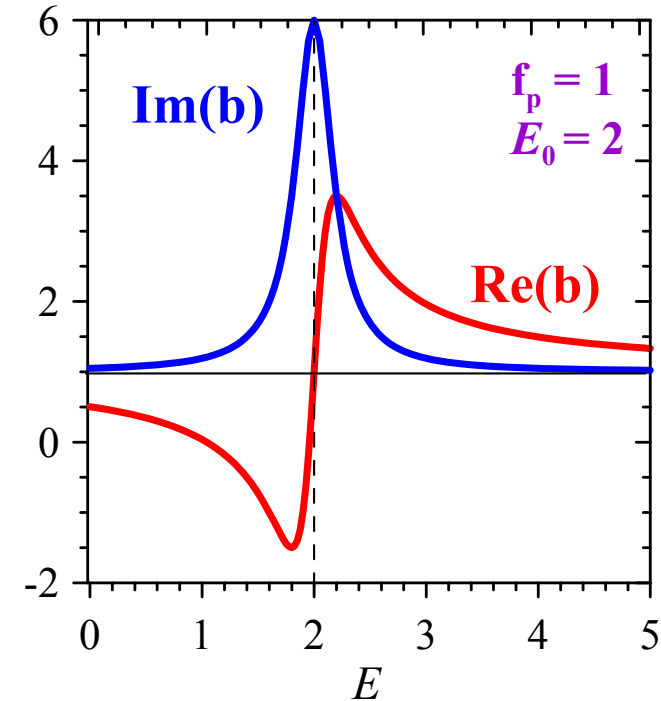
E_0 – энергия резонанса,

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 !

Когерентность (пространственная)

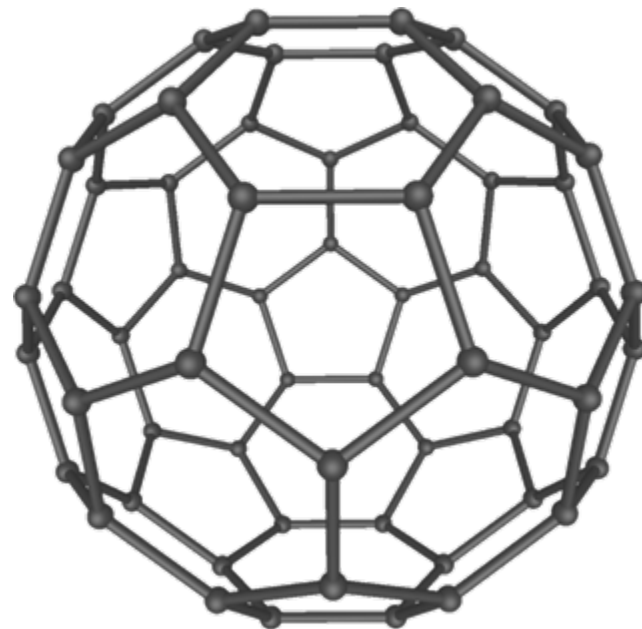
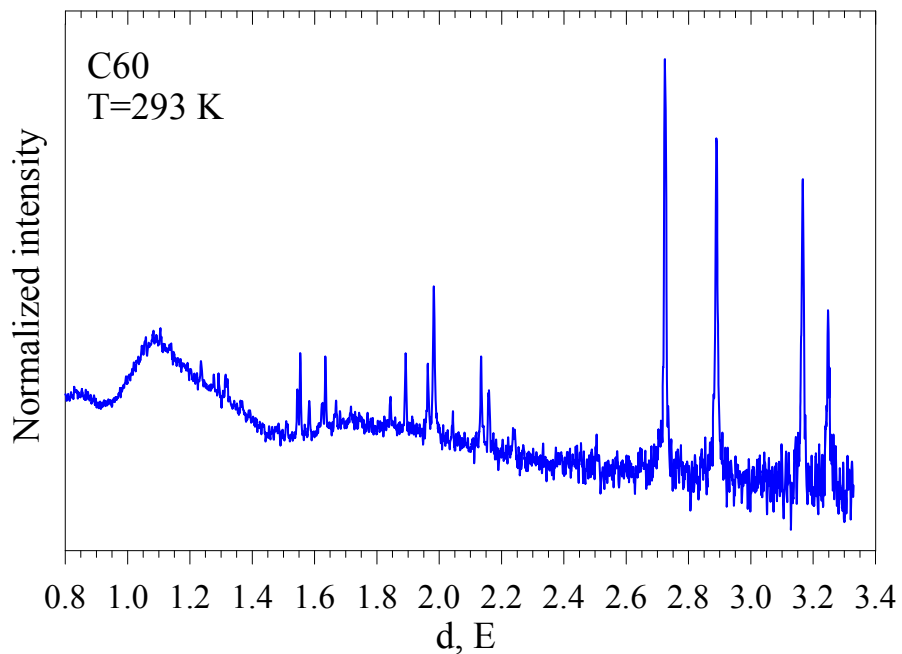
Когерентность (от лат. *cohaerens* - "находящийся в связи")
- скоррелированность (согласованность)

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

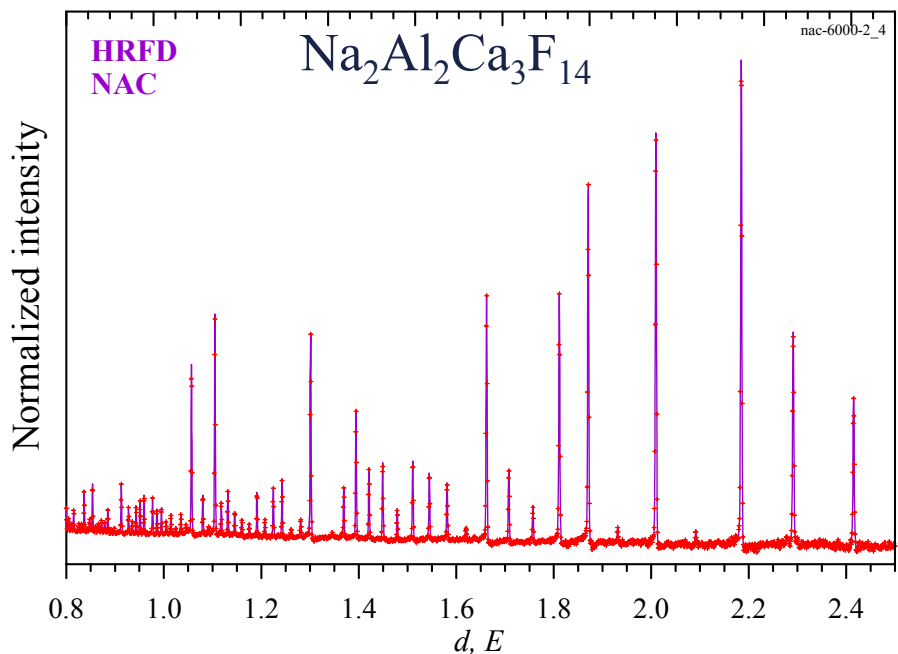
В нейтронном дифракционном эксперименте когерентность рассеяния нарушается из-за:

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

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



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.

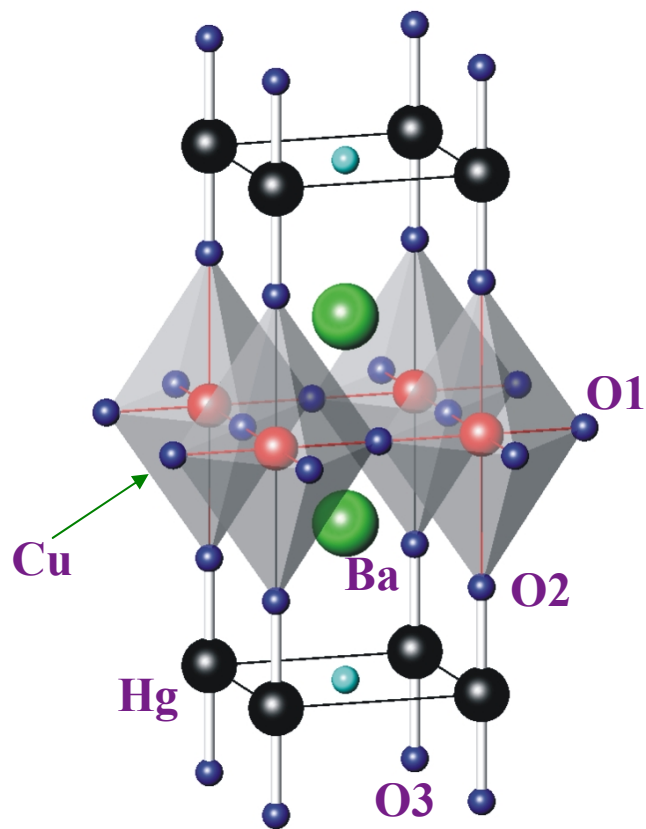
Кристалл: внутренняя периодичность, симметрия, анизотропия

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.

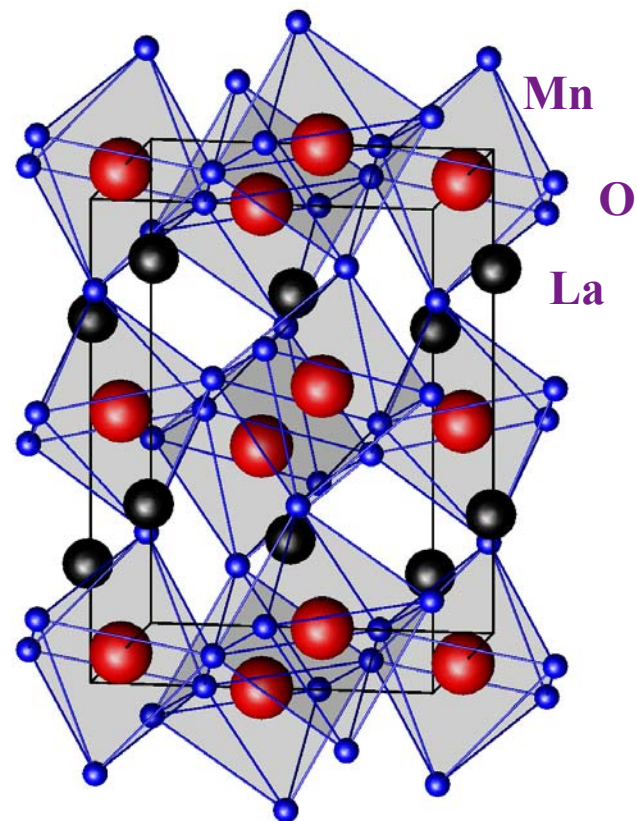
Симметрия кристаллов

- ❖ **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

Трансляционная симметрия 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.

Обратная решетка

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

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

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

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

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

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

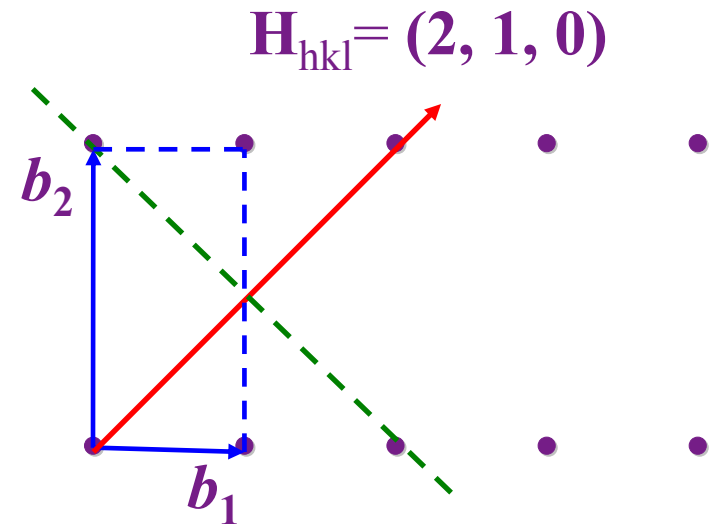
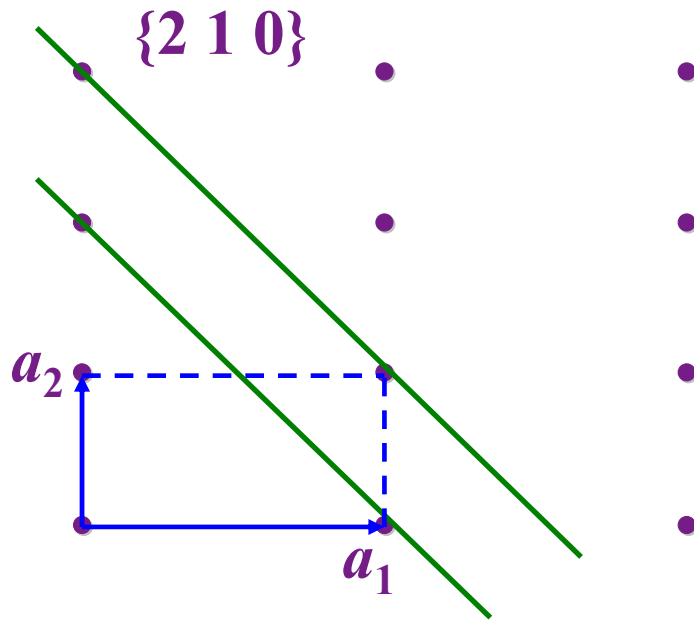
$\mathbf{T} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ – вектор в решетке кристалла

$\mathbf{H} = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ – 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

Прямая и обратная элементарные ячейки



$$\mathbf{H} \perp \{h_1\ h_2\ h_3\}$$

$$d_{hkl} = 1/|\mathbf{H}_{hkl}|$$

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

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 Шенфлис (Artur Schoenflies), 1853 – 1928

(математик, Германия)

“Kristallsysteme und Kristallstruktur” (1891)

Пространственная симметрия кристаллов

Элементы пространственной симметрии кристаллов:

- трансляция (*параллельный перенос*) t
- инверсия $C (-1) \bar{1}$
- поворотная (инверсионная) ось порядка N $N (1, 2, 3, 4, 6)$
- винтовая ось порядка N $N_n (1, 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, \dots)$
- отражение в плоскости m
- скользящее отражение в плоскости a, b, c, n, d

Групповые свойства элементов симметрии

Множество элементов a, b, c, \dots образуют группу G , если:

- 1) $a \in G$ и $b \in G$, то есть элемент $c = ab$, причем $c \in G$
(определена операция умножения),
- 2) $a(bc) = (ab)c$ (выполняется ассоциативный закон),
- 3) существует единичный элемент $1 \in G$, причем $1a = a1$,
- 4) для каждого $a \in G$ существует обратный элемент $a^{-1} \in G$,
причем $a^{-1}a = aa^{-1} = 1$.

Групповые свойства элементов симметрии

$2/m = 1, 2_y, m_y, C$

$2/m$	1	2_y	m_y	C
1	1	2_y	m_y	C
2_y	2_y	1	C	m_y
m_y	m_y	C	1	2_y
C	C	m_y	2_y	1

Матричное представление элементов симметрии

$$\mathbf{q} = q_i \cdot \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{r} = r_i \cdot \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{q} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} \quad \text{или} \quad q_i = A_{ij} \cdot r_j$$

q_i, r_i – координаты векторов \mathbf{q} и \mathbf{r} , \mathbf{A} - матрица преобразования.

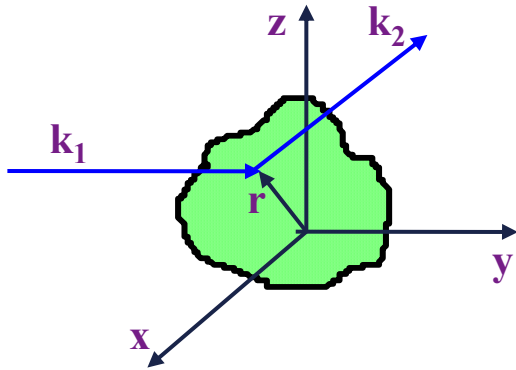
В общем случае: $\mathbf{q} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{t}$ или $q_i = A_{ij} \cdot r_j + t_i$

$$\bar{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{m}_x = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{2}_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{4}_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{3}_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{6}_z = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{6}_z \cdot \mathbf{6}_z = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{3}_z$$

Рассеяние излучения на периодической структуре



$$f \sim b(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}) -$$

амплитуда волны, рассеянной в точке $\mathbf{r} = 0$.

$$f \sim b(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}) \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r}\} -$$

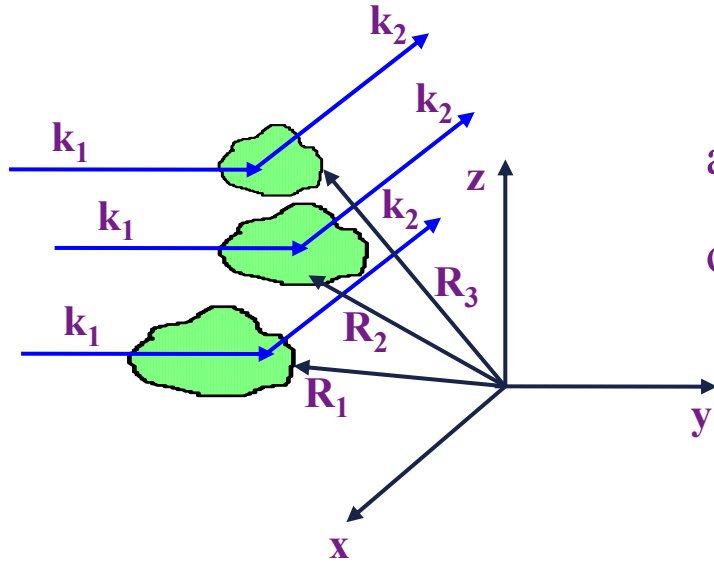
амплитуда волны, рассеянной в точке \mathbf{r} .

$$f \sim \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}) \cdot \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r}_j\} -$$

амплитуда волны, рассеянной на всем объекте,
состоящем из N точек.

Принцип Гюйгенса-Френеля

Рассеяние излучения на периодической структуре



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

Для кристалла, состоящего из одинаковых объектов

(элементарных ячеек): $F = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{k} \mathbf{r}_j) = \text{Const}$ 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. $\sum_m \exp(i\mathbf{k} \mathbf{R}_m) \rightarrow \delta(\mathbf{k} - 2\pi \mathbf{H})$

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

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

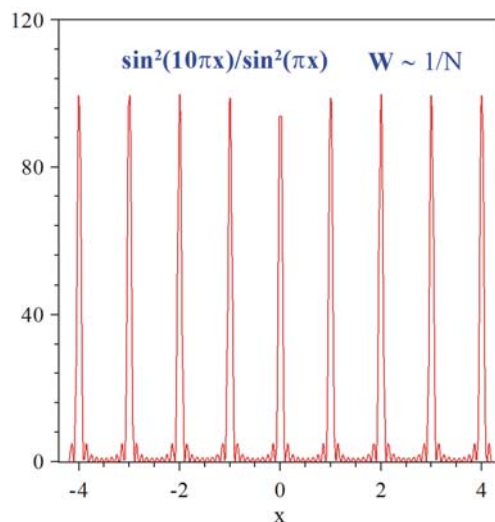
$$S = \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) = \sum_k^K \exp[ik(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{a})] \sum_m^M \exp[im(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{b})] \sum_n^N \exp[in(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{c})] \text{ – для конечного кристалла}$$

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

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

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

$I \sim |S|^2 = K^2 \cdot M^2 \cdot N^2,$
 если $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \sim \pi$
 (условия Лауэ).

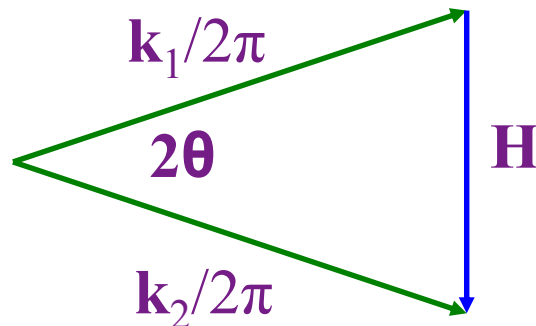


Max von Laue
09.10.1879, Germany
24.04.1960, Germany

Формула Вульфа - Брэгга

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

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



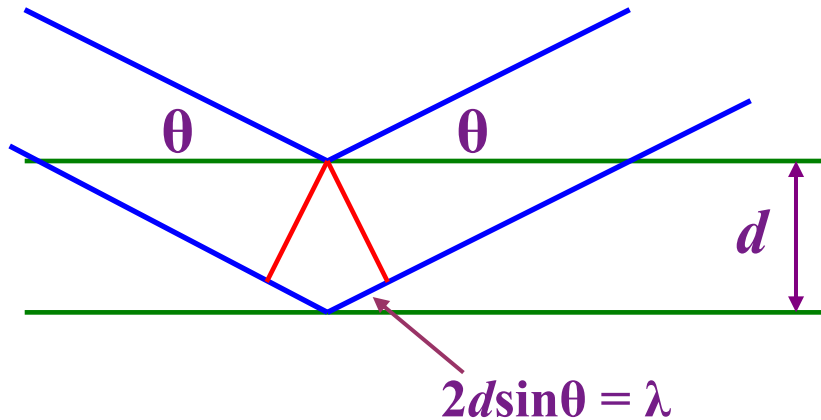
$$k \sin \theta = \pi N$$

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

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

- 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, $\omega = 0$

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

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

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

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

Как правило, анализ по энергии не ведется, т.е. регистрируется:

$$\begin{aligned} \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega &\sim \iiint e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt d\omega = \iint e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) \delta(t) d\mathbf{r} dt = \\ &= \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Это фурье-образ функции $G(\mathbf{r}, 0)$, т.е. функция, связанная с мгновенным распределением рассеивающих центров в пространстве.

Для систем без диффузионных движений отдельных частиц:

$$S(\mathbf{q}, 0) \approx \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega$$

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

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

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

$b(\mathbf{r}) / G(\mathbf{r})$ - объект

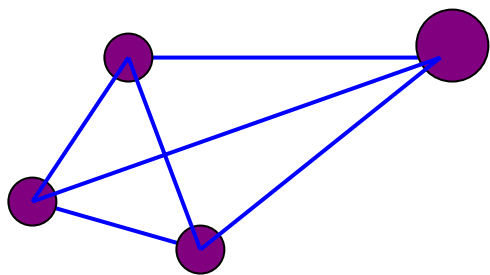
$f(\mathbf{q}) / S(\mathbf{q})$ - изображение

Прямое пространство

Обратное пространство

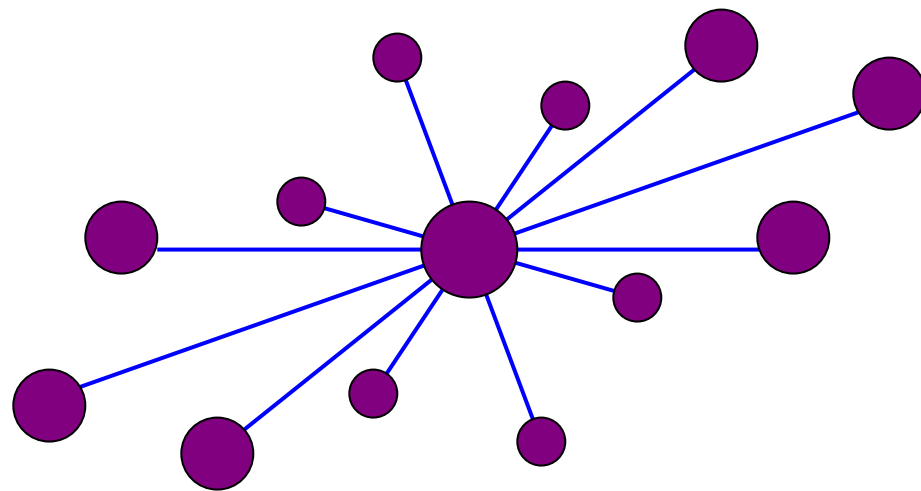
Формулы справедливы для объектов любой природы, любой конфигурации рассеивающих центров, любого типа упругого рассеяния, любого излучения!

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



Рассеивающая плотность

N атомов



Корреляционная функция
(функция межатомных расстояний)
(функция Паттерсона)

$N(N - 1)$ максимумов

Фазовая проблема

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

вещественная функция



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

комплексная функция

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

Методы определения фаз структурных факторов кристалла

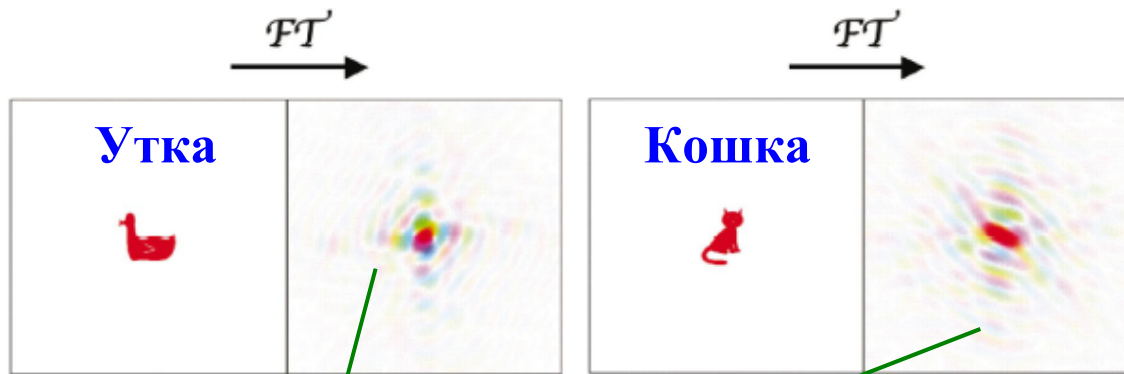
Прямые методы:

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

Непрямые методы:

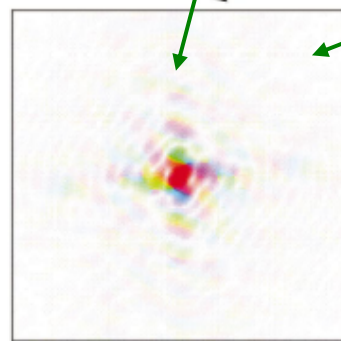
- Метод «тяжелого атома»
- Метод «изоморфного замещения»
- **Аномальное рассеяние**

Важность фазы в переносе информации



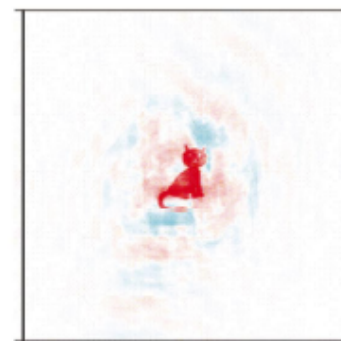
Амплитуды утки + фазы кошки

Фурье - изображение



\mathcal{FT}^{-1}

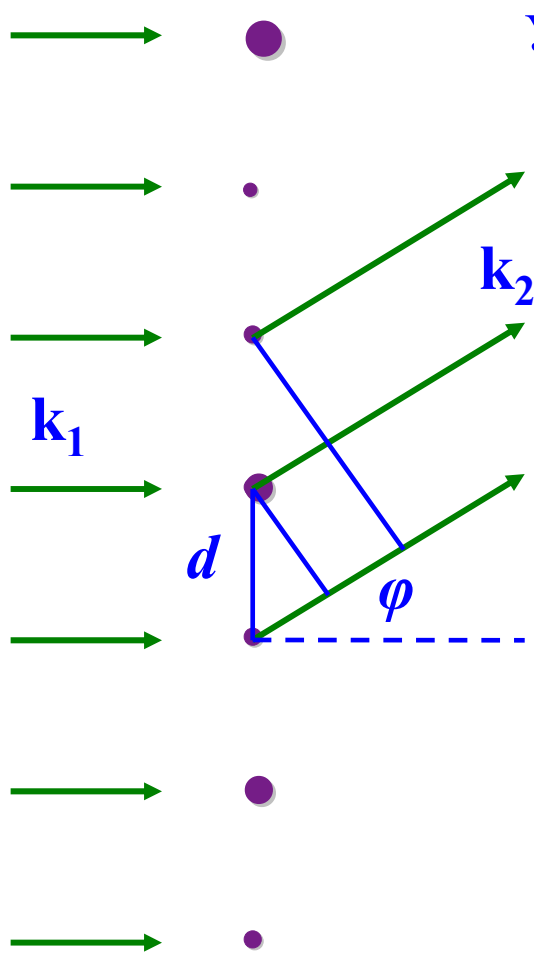
Фурье - синтез



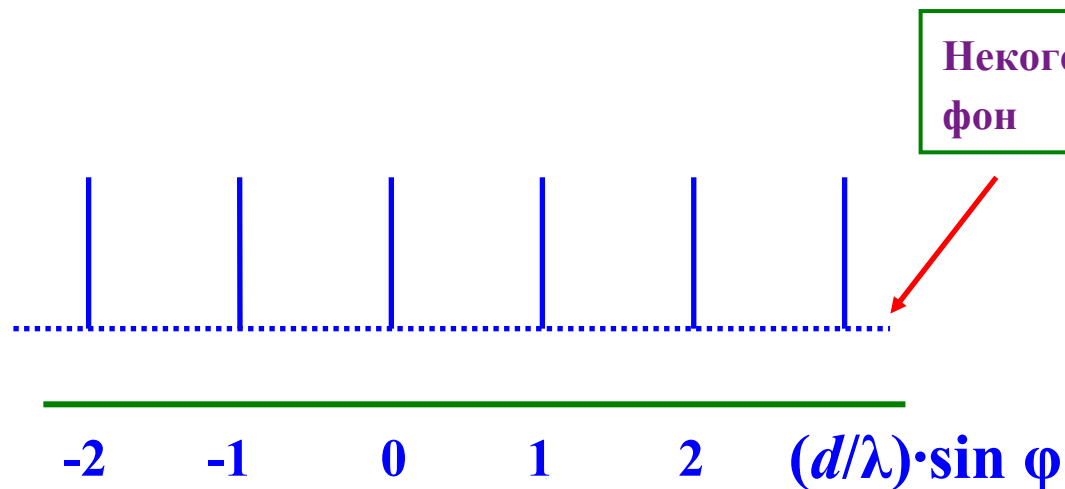
Почти кошка

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

Дифракция на решетке с беспорядком



Условие максимумов: $d \sin \varphi = n\lambda$



$$\langle I \rangle = I_{\text{coh}} + I_{\text{nc}}$$

$$I_{\text{coh}} \sim \langle b \rangle^2, \quad I_{\text{nc}} \sim \langle \Delta b^2 \rangle$$

Когерентная и некогерентная амплитуда рассеяния

$$f(\mathbf{H}) \sim F(\mathbf{H}) \cdot \delta(\boldsymbol{\kappa} - 2\pi\mathbf{H}), \quad F = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j)$$

$$I(\mathbf{H}) \sim f(\mathbf{H}) \cdot f^*(\mathbf{H}) = \sum_m \sum_n b_m b_n \exp(2\pi i (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \mathbf{H})$$

$$\langle I \rangle \sim \sum_m \sum_n \langle b_m b_n \rangle \exp(2\pi i (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \mathbf{H}) =$$

$$= \sum_m \sum_{n \neq m} \langle b_m \rangle \langle b_n \rangle \exp(2\pi i (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \mathbf{H}) + \sum_m \langle b_m^2 \rangle =$$

$$= \sum_m \sum_n \langle b_m \rangle \langle b_n \rangle \exp(2\pi i (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \mathbf{H}) + \sum_m (\langle b_m^2 \rangle - \langle b_m \rangle^2)$$

Интерференционный член, $\sim N^2$

Некогерентный фон, $\sim N$

Когерентная и некогерентная амплитуды рассеяния нейтронов

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

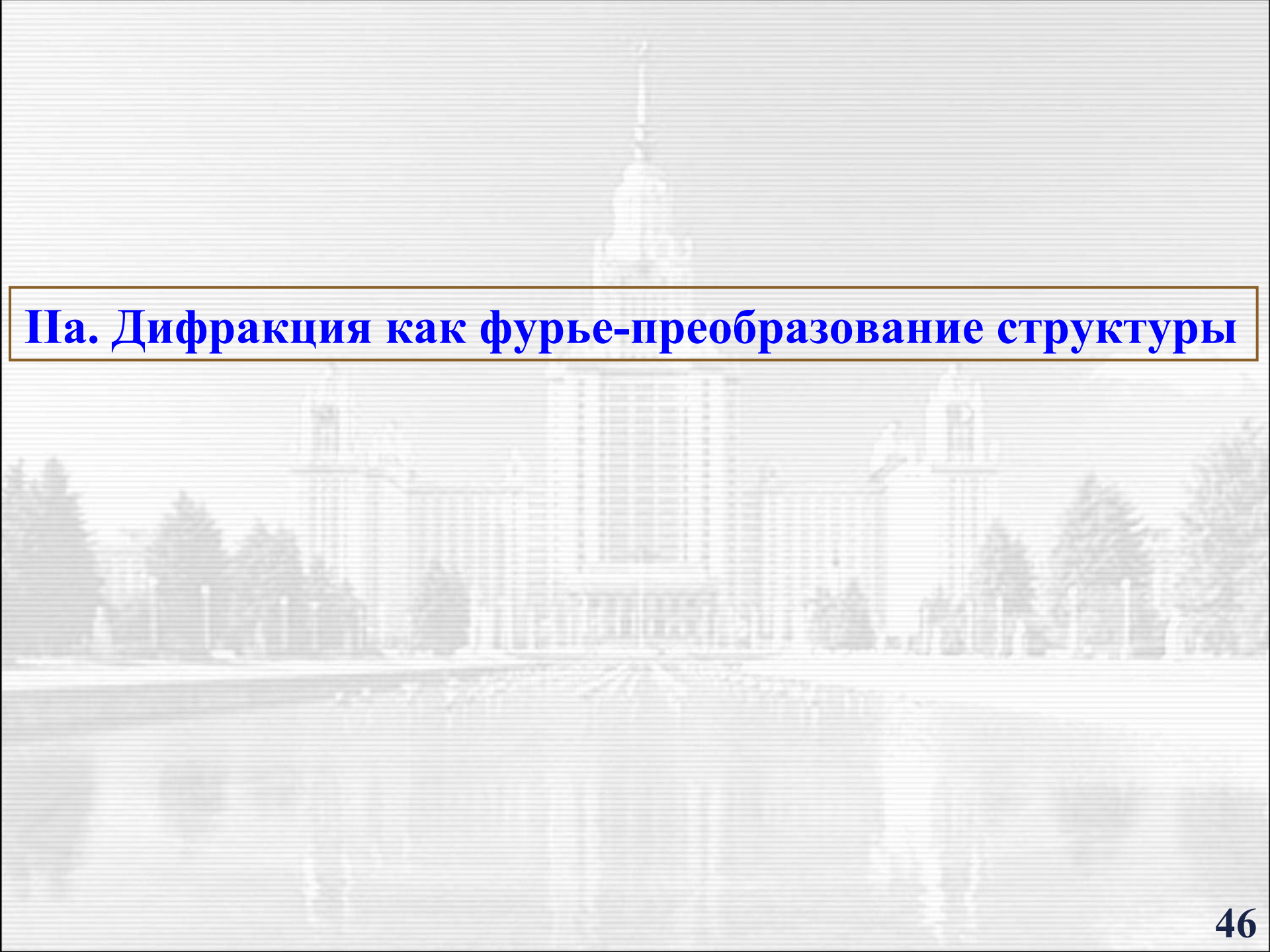
$b_{\text{coh}} = \langle \mathbf{b} \rangle$ - когерентная амплитуда рассеяния.

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

Усреднение проводится по:

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

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



Ча. 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.

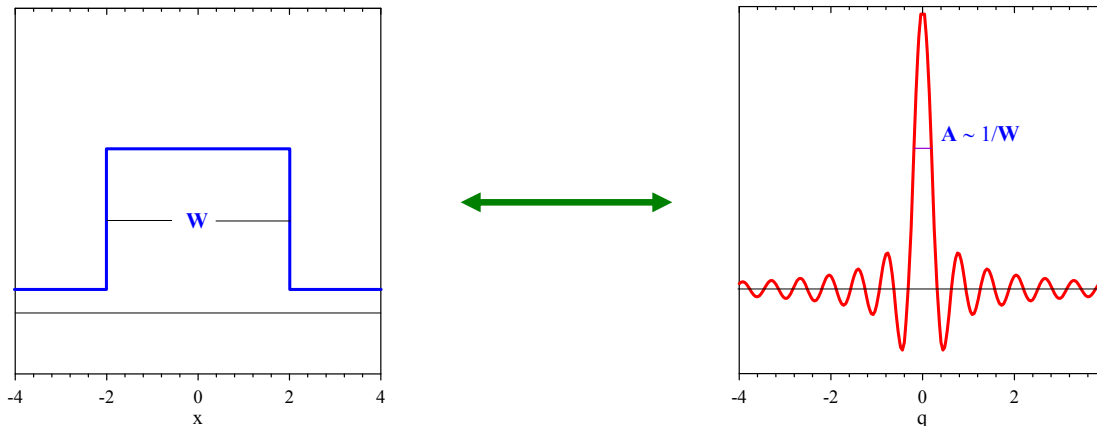
Свойства фурье-преобразования

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

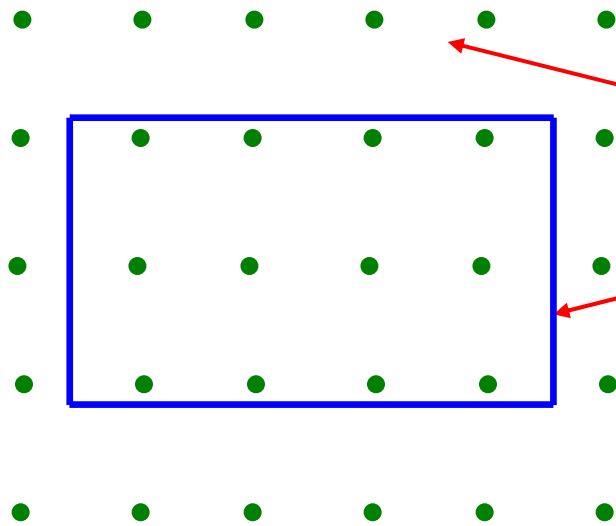
2) Если объект периодичен вдоль a_i , то изображение периодически вдоль b_i .

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



$\rho_1(x)$ – кристаллическая решетка

$\rho_2(x)$ – реальная форма кристалла

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$$

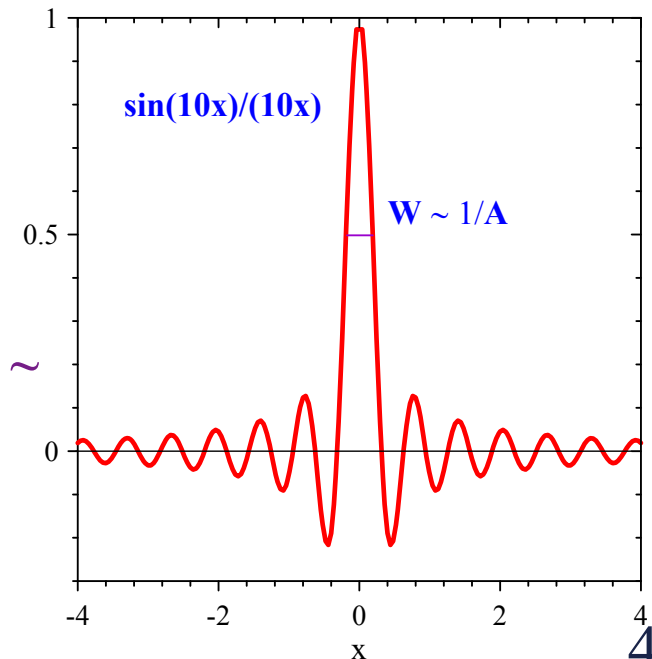
$$f = F(\rho) = F(\rho_1 \cdot \rho_2) = f_1 \otimes f_2$$

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

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

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

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



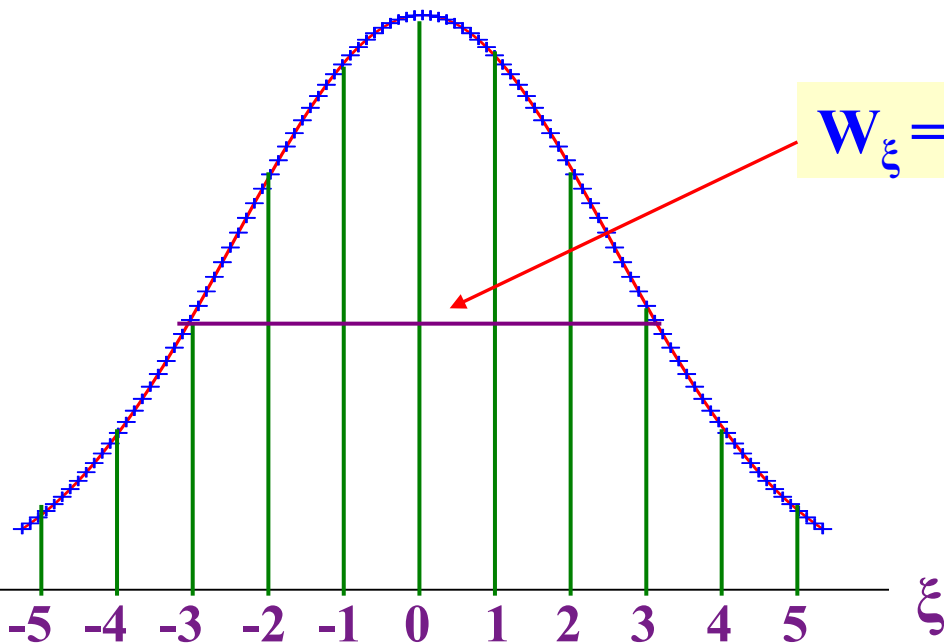
Тепловое движение атомов

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

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

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

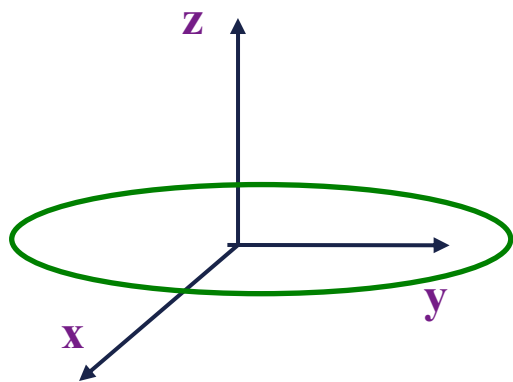
$$f(\xi) = f_1 \cdot f_2 = \exp(-\xi^2/2\sigma_\xi^2) \cdot \sum_k \delta(\xi - k/T_x)$$



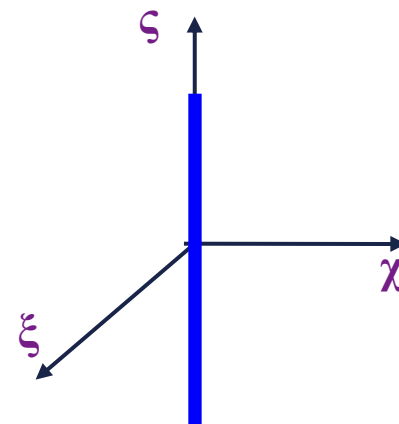
$$W_\xi = 1/(2\pi W_x)$$

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

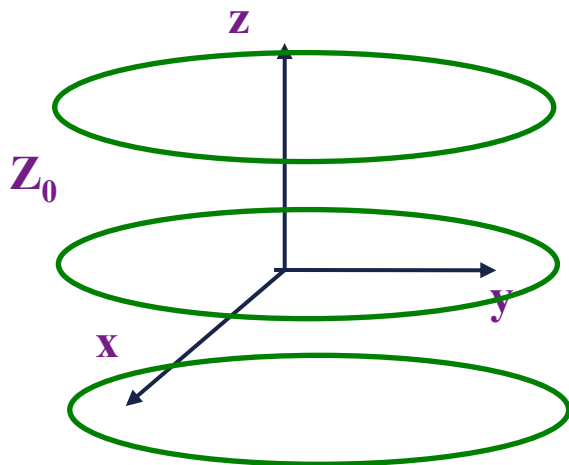
Соответствие прямого и обратного пространств



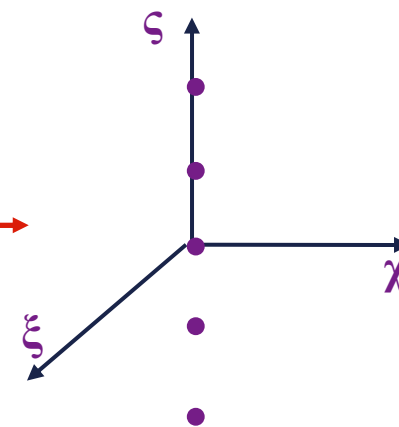
“Лепешка”



“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