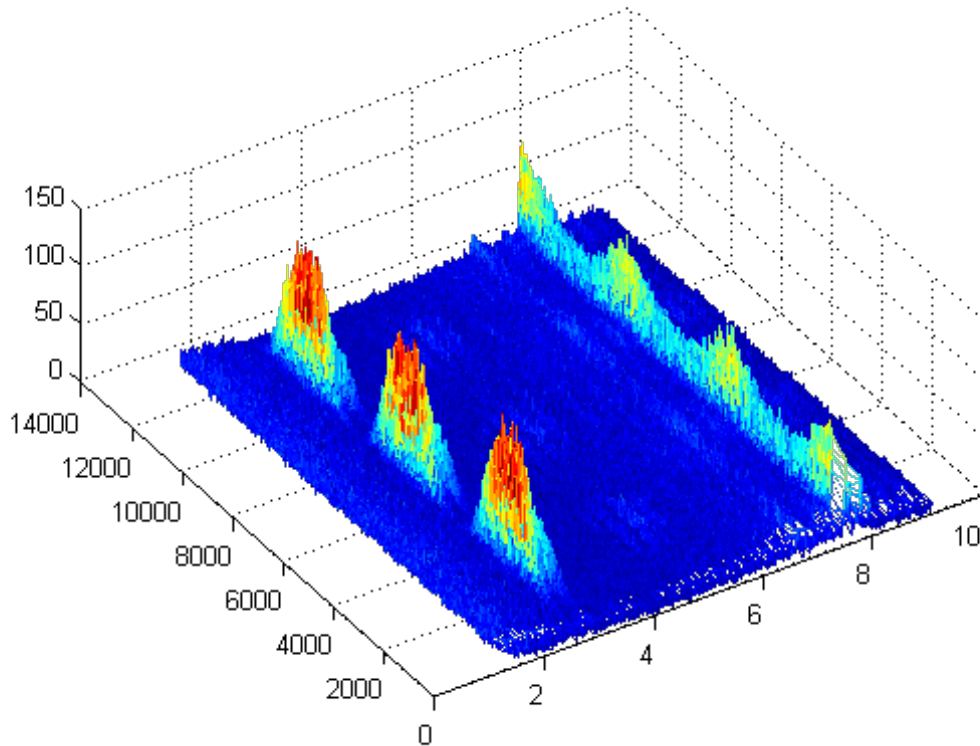


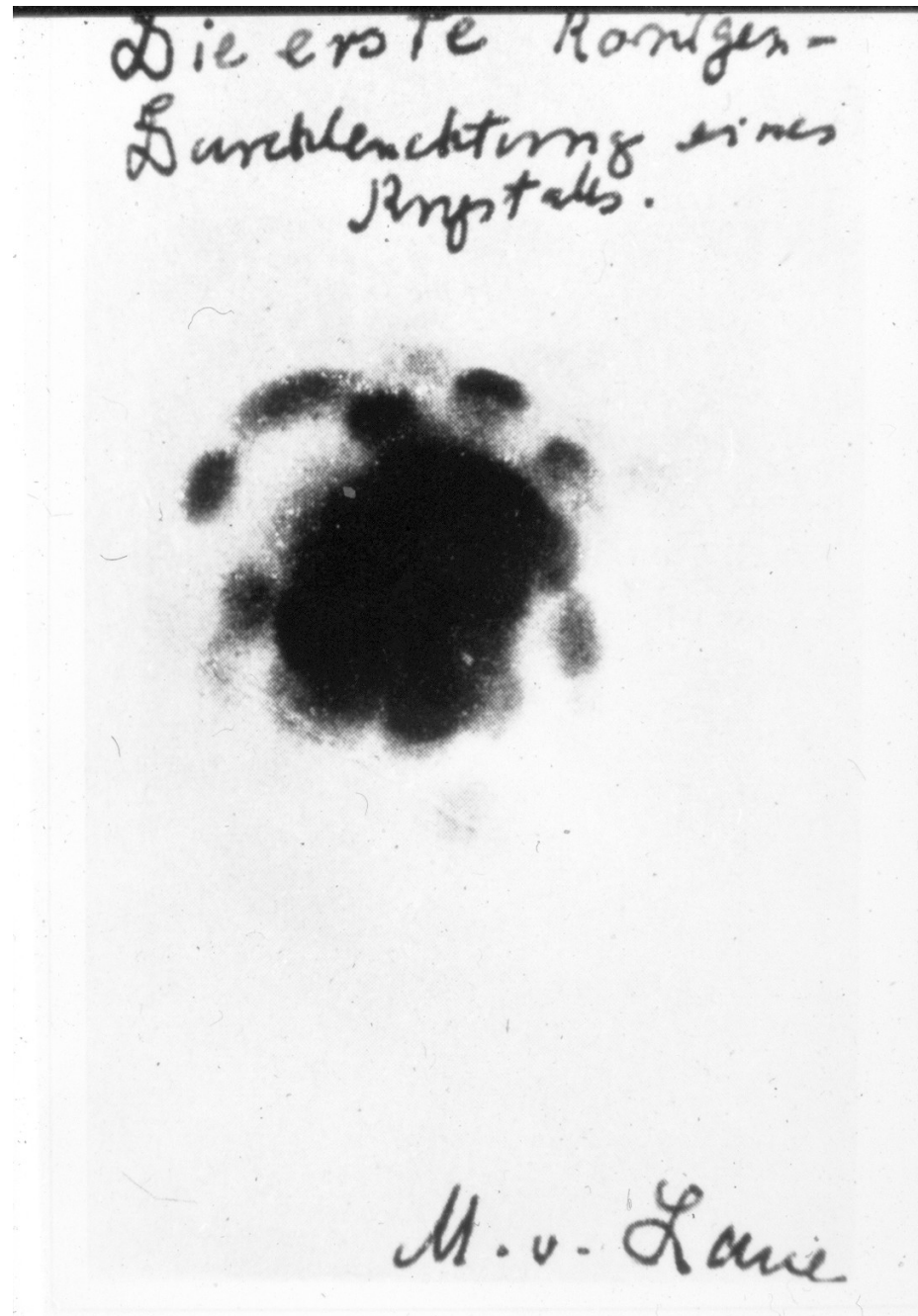


Модуляционная Дифракция



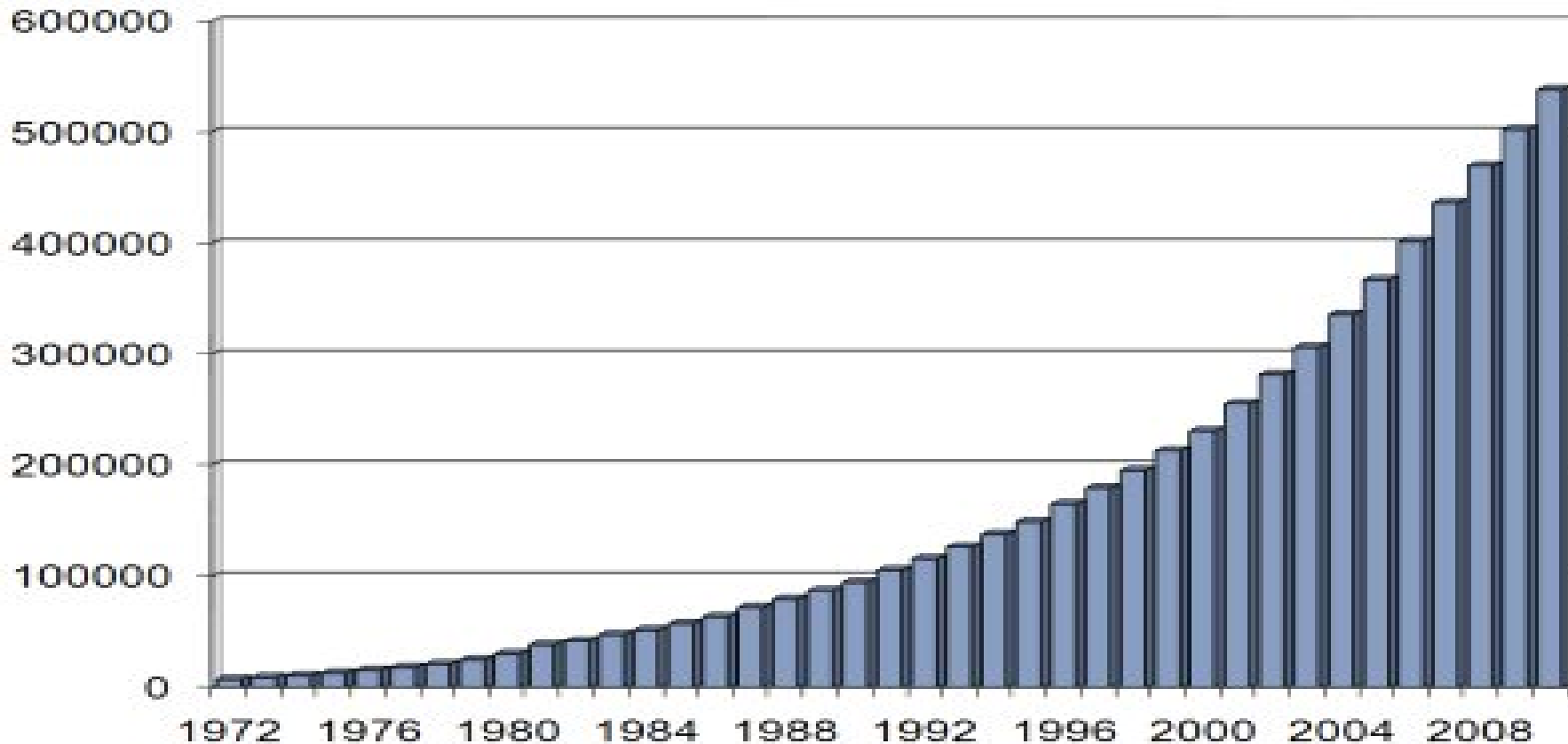
Д. Ю. Чернышов
SNBL at ESRF, Grenoble, France
Кафедра кристаллографии, СПбГУ

2012 - 100 лет дифракции

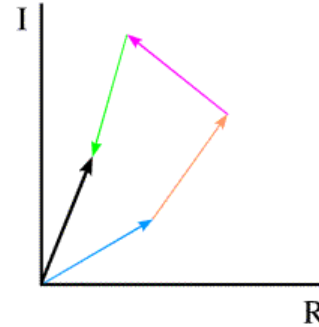
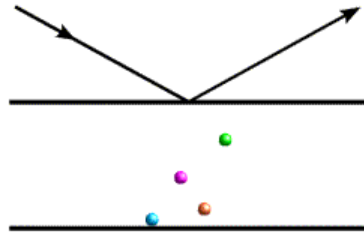


25 Нобелевских премий связанных с кристаллографией

| | | |
|--|------------------------------------|--------|
| Heavy-atom structures | Patterson method | 1930's |
| Equal-atom structures | Direct methods | 1950's |
| Triclinic structures | 4-circle diffractom. | 1960's |
| Incommensurate and Quasicrystal structures | Higher dimensional crystallography | 1980's |

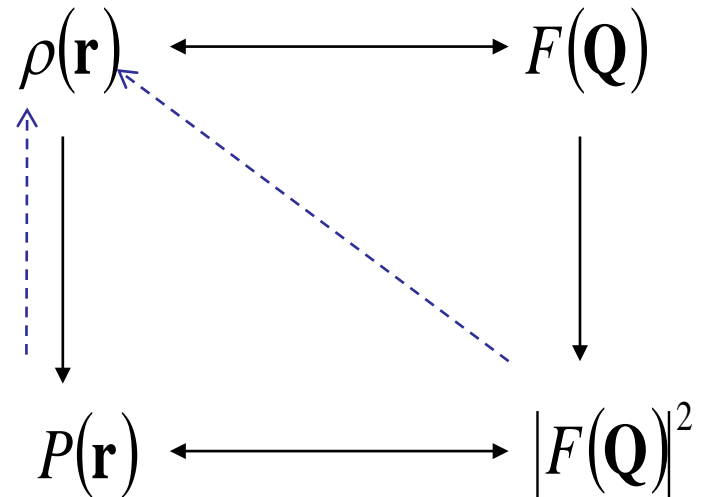


Проблема 1^я - фазовая



$$I(\mathbf{Q}) = \left| \sum_1^N \mu_j f_j \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \right|^2 = |F(\mathbf{Q})|^2$$

**Аналитического решения нет даже если
число рефлексов \gg числа атомов**



Существуют экспериментальные методы получения фазовой информации основанные на многократном\динамическом рассеянии, но они редко применимы на практике.

Проблема 2^я – разделение вкладов

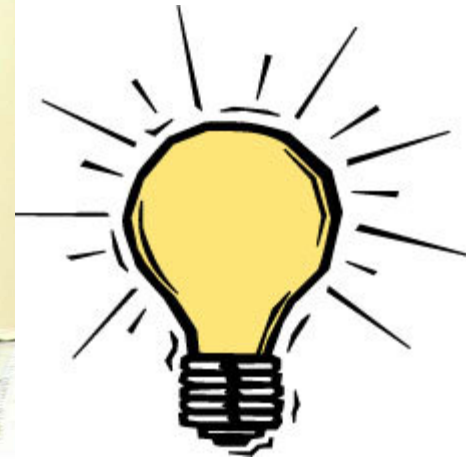
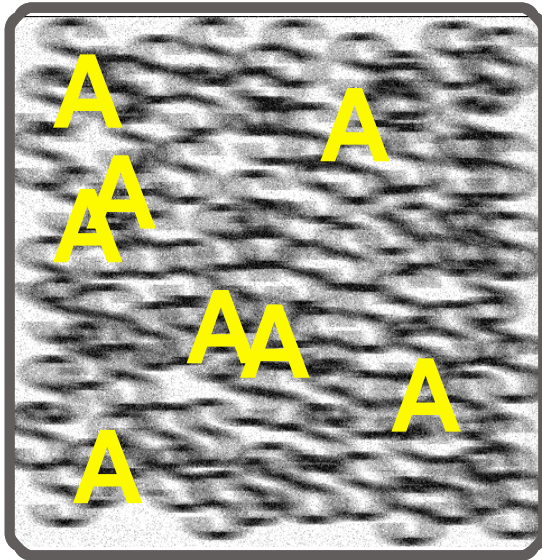
$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_S(\mathbf{r}) + \rho_A(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} I(t) &= \left| \sum_1^A \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) + \sum_1^S \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) \right|^2 = |F_A + F_S|^2 = (F_A + F_S)(F_A^* + F_S^*) = \\ &= |F_A|^2 + |F_S|^2 + F_A F_S^* + F_A^* F_S \end{aligned}$$

Невозможно разделить вклады от разных подрешеток и интерференционный вклад.

(в нейтронной дифракции можно занулить вклады от подрешеток для нескольких элементов используя смесь изотопов – «нуль матрица»)

Внешнее воздействие?



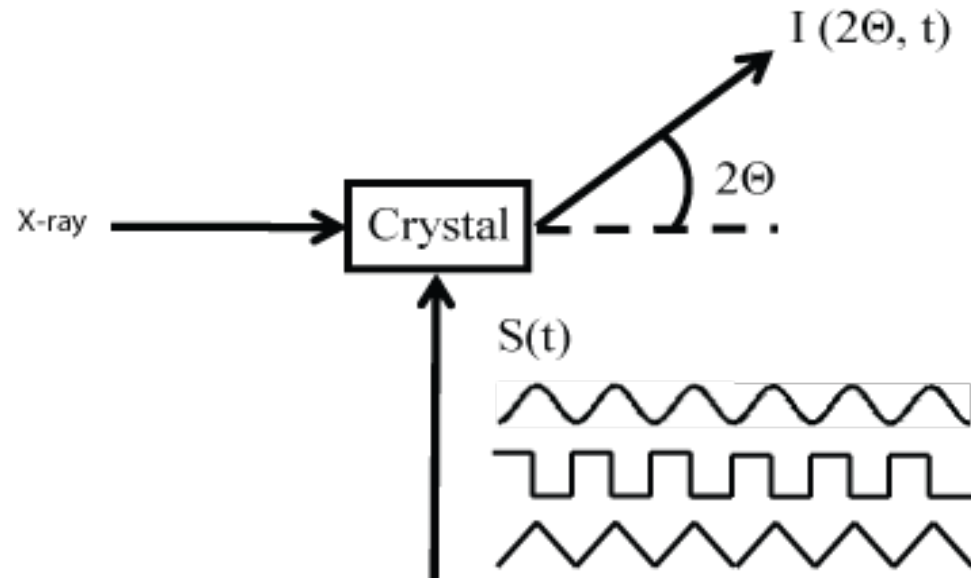
Periodic External Stimulation

A: Active or responding

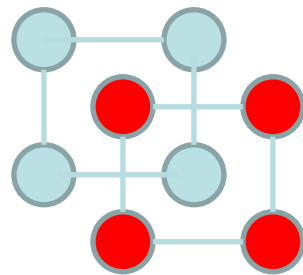
S: Spectators

- Pressure
- Temperature
- Electric field
- Etc...

А что будет, если...



A



$B \mu(t)$

In detector

$$\left| F_A + \mu F_B \right|^2$$

Что и чем модулировать?

Process

- Absorption/desorption in framework materials,
- reversible intercalation for batteries
- Polar displacements vs E/M field
- Variation of f_j near an X-absorption edge



structural parameter

- μ
- μ
- R
- f

$$\left| \sum_1^A \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) + \sum_1^S \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) \right|^2$$

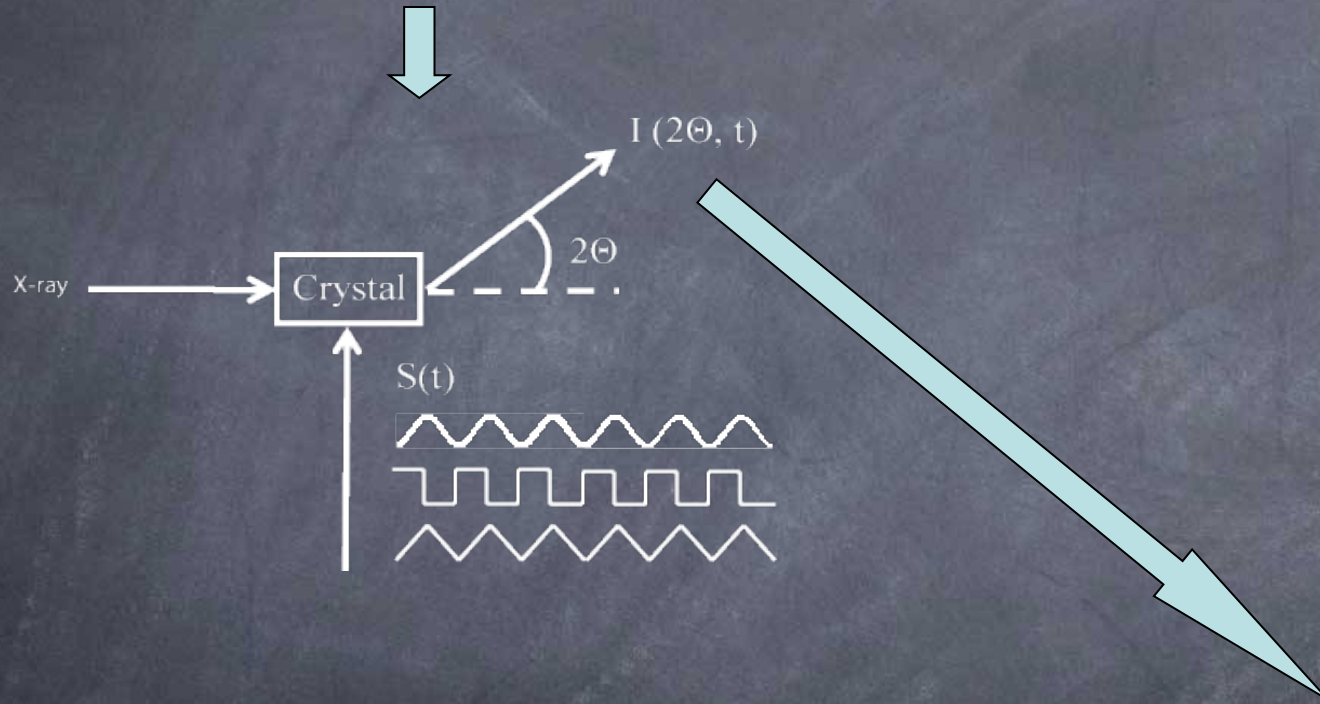
Kinematic diffraction on a structure with periodically varying scattering function.

- What does the modulation do with a structure?
- How does crystal structure manifest itself in the diffraction experiment?
- What does the modulation do with diffraction intensity?

Back to the roots...

Silent and Active

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_S(\mathbf{r}) + \rho_A(\mathbf{r}, t) = \rho_S(\mathbf{r}) + \overline{\rho_A(\mathbf{r})} + \delta\rho_A(\mathbf{r}, t)$$



$$I(t) = \left| \sum_1^A \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) + \sum_1^S \mu_j f_j \exp(i\mathbf{QR}_j) \right|^2 = |F_A(t) + F_S|^2 = \left| \left(\overline{F_A} + \delta F_A(t) \right) + F_S \right|^2$$

What does the modulation do with diffraction intensity?

$$I(t) = \underbrace{\left| \overline{F_A} + F_S \right|^2}_{\text{Fourier transform}} + \underbrace{\left| \delta F_A(t) \right|^2}_{\text{from time to frequency domain}} + \delta F_A^*(t) \left(\overline{F_A} + F_S \right) + \delta F_A(t) \left(\overline{F_A^*} + F_S^* \right)$$

Fourier transform

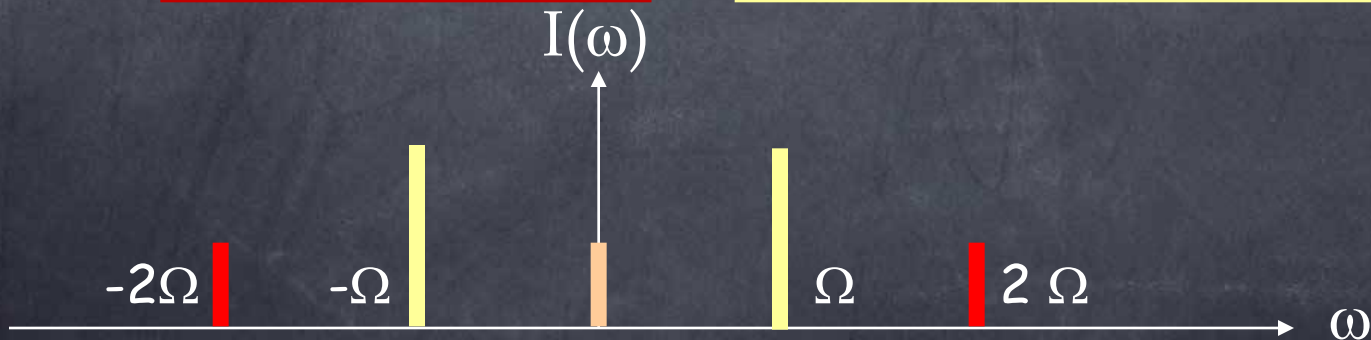
from time to frequency domain

$$\tilde{I}(\omega) = FT \left\{ \left| \delta F_A(t) \right|^2 \right\} + \left(\overline{F_A} + F_S \right) \cdot FT \left\{ \delta F_A^*(t) \right\} + \left(\overline{F_A^*} + F_S^* \right) \cdot FT \left\{ \delta F_A(t) \right\}$$

We assume simplest periodic response

$$\delta F_A(t) = \delta F_A^*(t) \propto S(t) = A \cos(\Omega t)$$

$$\tilde{I}(\omega) \propto \frac{\pi A^2}{2} (\delta(\omega) + \delta(\omega - 2\Omega) + \delta(\omega + 2\Omega)) + 2\pi A (\text{Re}(\overline{F_A}) + \text{Re}(F_S)) (\delta(\omega - \Omega) + \delta(\omega + \Omega))$$



direct and inverse problems



- We know time dependence of a response and we want to know underlying structural changes
 - We assume linear response and partitioning the atoms on Active and Silent do hold.
- We know structural changes and we want to know time evolution of the response
 - linear response is not necessary
 - partitioning the atoms on Active and Silent does hold.

Both stimulation and response may be much more complex than a simple cosine. As periodic functions they can always be expressed as a Fourier series.

Stimulation and response expressed as Fourier series

$$\delta S^\omega(t) = S(t) - \overline{S(t)} = S_0 \sum_{-\infty}^{\infty} p_r \exp(ir\omega t) \quad p_r = \frac{1}{S_0 T} \int_0^T S^\omega(t) \exp(ir\omega t) dt$$

$$\delta F_A^\omega(t) = F_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \hat{q}_r \exp(ir\omega t) \quad \hat{q}_r = \frac{1}{F_0 T} \int_0^T F_A^\omega(t) \exp(ir\omega t) dt$$

If the response is delayed by the time τ_A

$$|F_A^\omega(t)| = F_0 \sum_{-\infty}^{\infty} q_r \exp(ir\omega t) \exp(ir\omega \tau_A) \quad q_r \exp(ir\omega \tau_A) = \hat{q}_r$$

Useful formula for the squared term

$$|\delta F_A^\omega(t)|^2 = |F_0|^2 \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} q_r q_n \exp(i\omega \tau_A (r+n)) \exp(i\omega t (r+n))$$

For a linear response of the active sub-lattice r and n are also only odd, and m is necessarily even

Remember Ω and 2Ω

"linear response"

$$\delta S^\omega(t) = S(t) - \overline{S(t)} = S_0 \sum_{-\infty}^{\infty} p_r \exp(ir\omega t)$$

$$\delta F^\omega_A(t) = F_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \hat{q}_r \exp(ir\omega t)$$

$$\delta F_A = \frac{\partial F_A}{\partial S} \delta S + \frac{\partial^2 F_A}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \dots$$

$$q_r \propto p_r$$

if the stimulus function consists of only odd harmonics such as sinusoidal-, square-, and triangle-wave shape, the response does not contain any components at even harmonics.



“demodulation”

$$I(\omega, \tau) = \int_0^{T_{\text{exp}}} dt I(t) \exp(i\omega(t - \tau)) = \\ = q_1 F_0 \left[A \exp(i\omega(\tau_A + \tau)) + A^* \exp(-i\omega(\tau_A + \tau)) \right]$$

$$I(2\omega, \tau) = \int_0^{T_{\text{exp}}} dt I(t) \exp(i2\omega(t - \tau))$$

$$= |F_0|^2 \sum_{-\infty}^{\infty} q_n q_{n+2} \exp(-i2\omega(\tau_A + \tau))$$

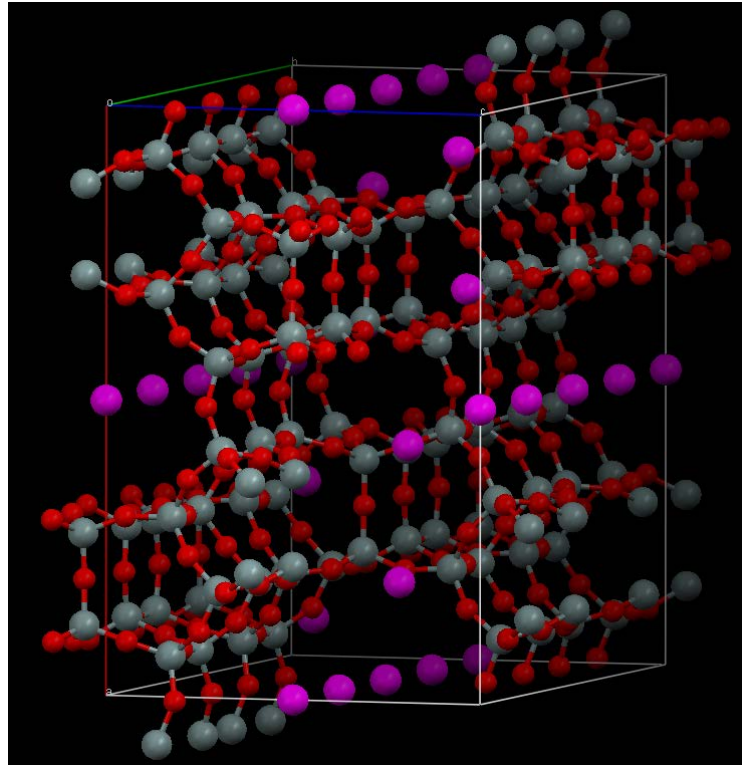
Общая схема анализа

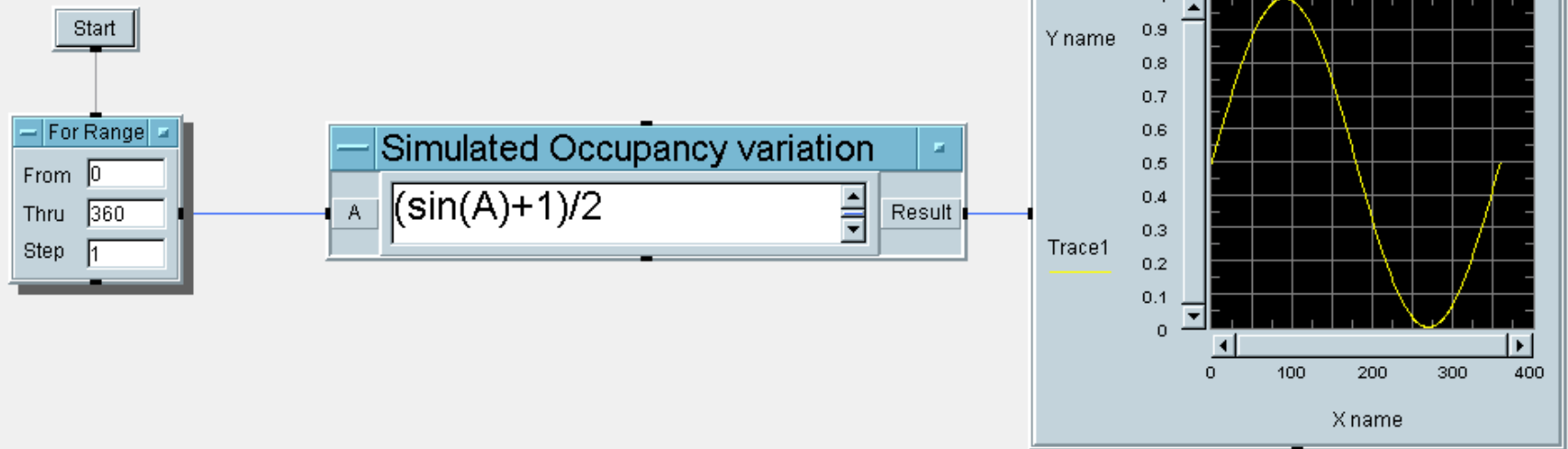
1. Измерение периодического изменения интенсивности
2. Сравнение изменения интенсивности с периодическим внешним воздействием (модуляцией) - определение фазы
3. Демодуляция дифракционного сигнала на частоте модуляции, на удвоенной частоте, на утроенной и т.д.
4. Решение прямой (структурной) задачи – вычисление F и $|F|^2$
или обратной (кинетической) – вычисление коэффициентов q_r .

Модельные расчеты и первые эксперименты

В пористый цеолит будем загружать ксенон.

Возможное внешнее воздействие – давление/ температура, варьируемый параметр – заселенность позиций ксенона





```

site Xe1      x = 1/2;      y = -1/4;      z = 0;
site Xe2      x 0.68489`_0.00079  y = -1/4;      z 0.16022`_0.00092
site Xe3      x = 0;      y = 0;      z = 1/2;
site Xe4      x 0.91733`_0.00091  y = -1/4;      z 0.18239`_0.00134
occ Xe = ((Sin((Variation*Pi)/180))+1)/2;; 0.5000 k
occ Xe = ((Sin((Variation*Pi)/180))+1)/2;; 0.5000 k
occ Xe = ((Sin((Variation*Pi)/180))+1)/2;; 0.5000 k
occ Xe = ((Sin((Variation*Pi)/180))+1)/2;; 0.5000 k

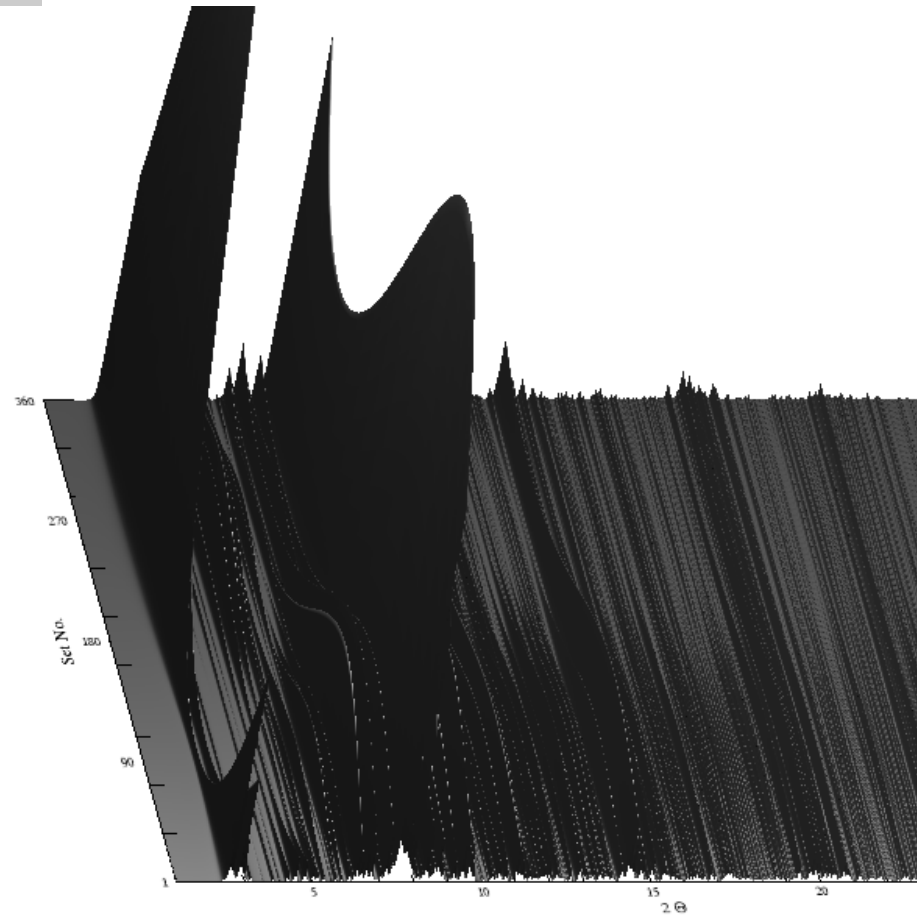
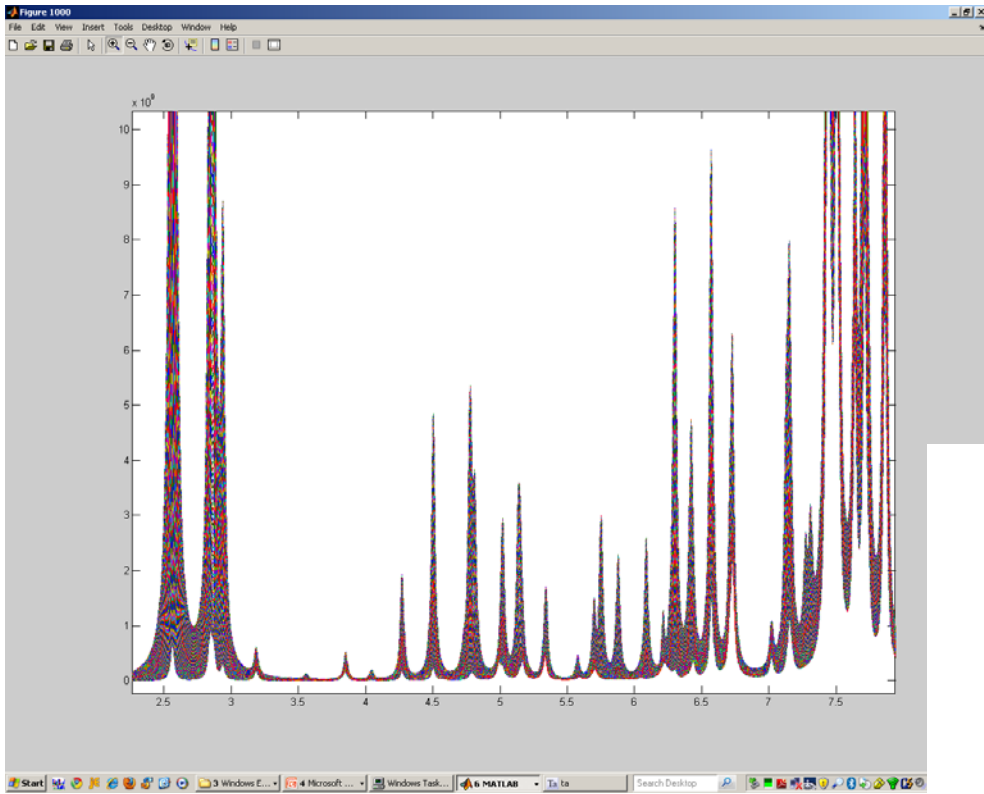
```

All 4 sites vary in the same manner

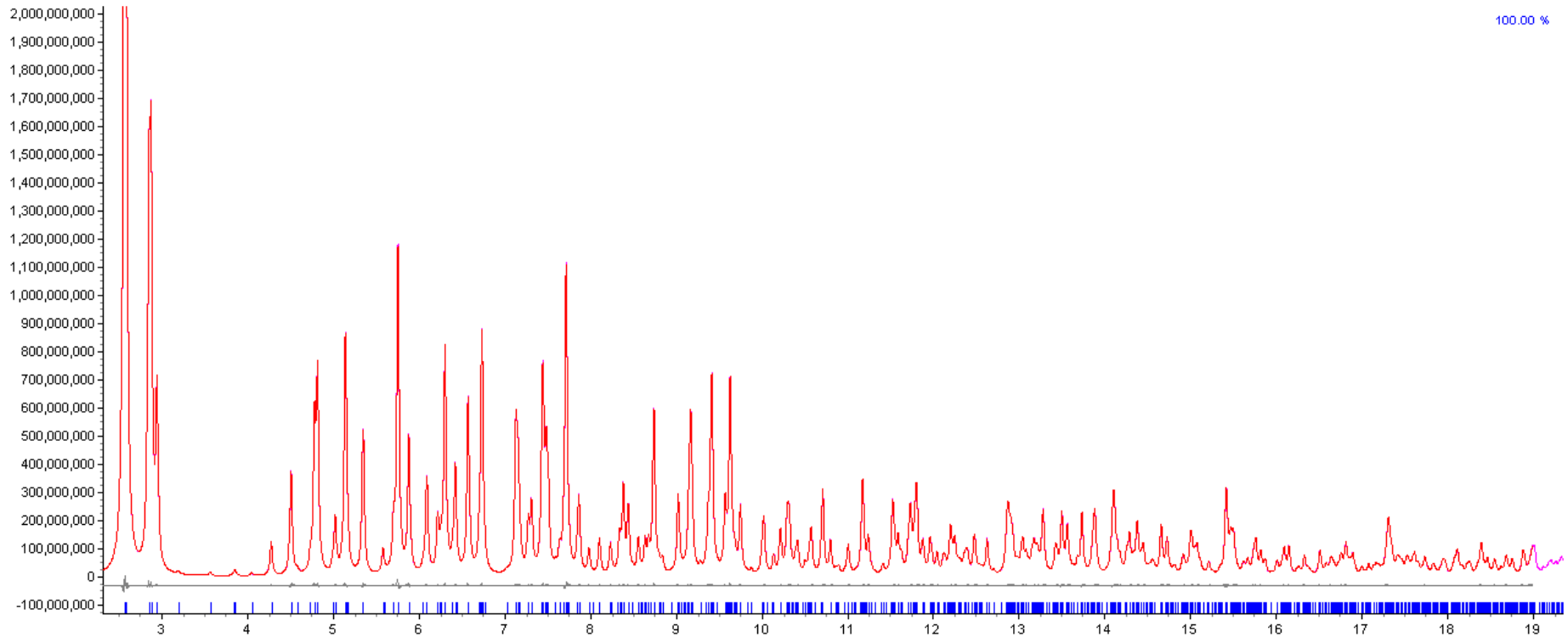
Simulated occupancy varies with a sinus between 0 and 1

All other parameters (lattice, etc) are kept constant

360 patterns have been simulated per 1 period

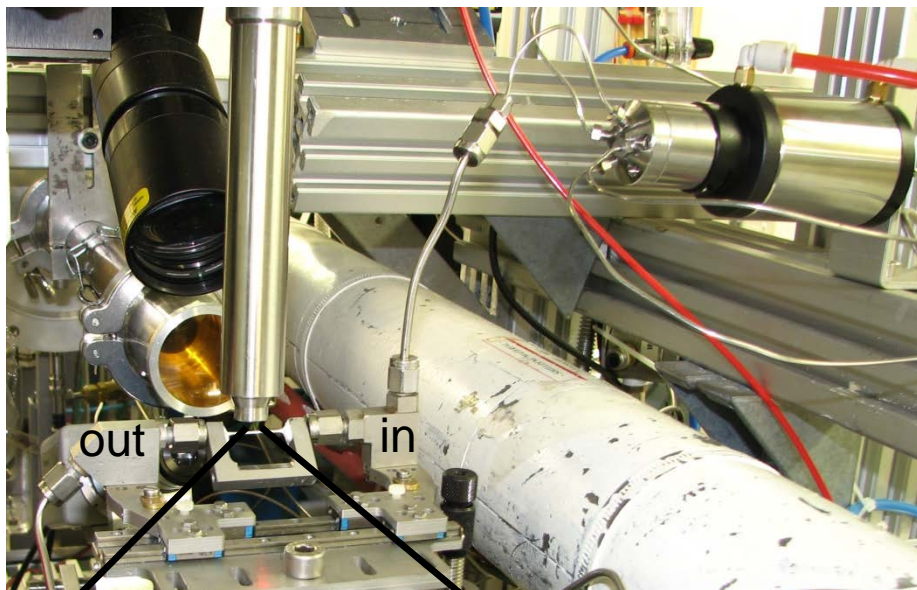


Demodulated and fitted with Xe only!



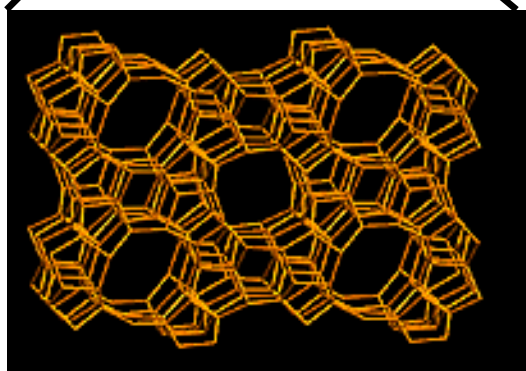
Метод работает в симулированном эксперименте. В реальности все немного сложнее...

Первый эксперимент....

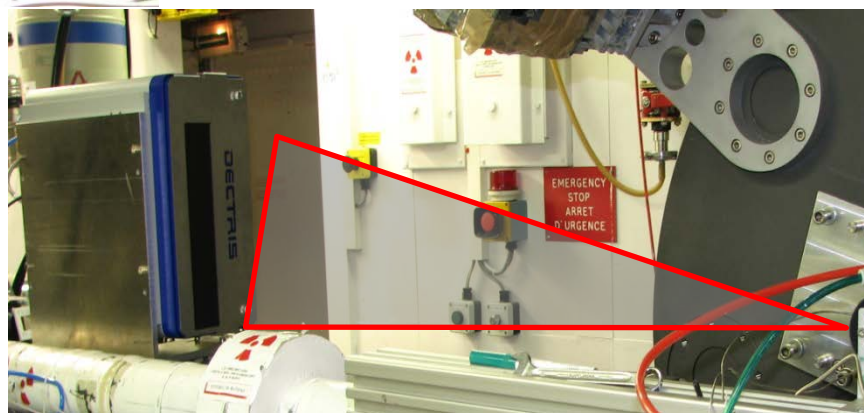


400 seconds

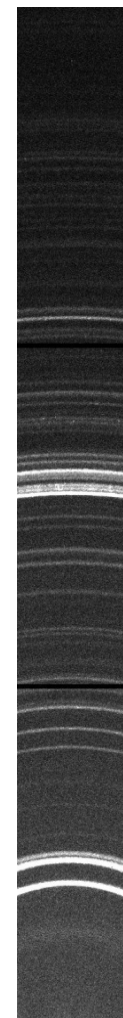
80 patterns/period
5 second/pattern



Sample: TS1-Zeolite

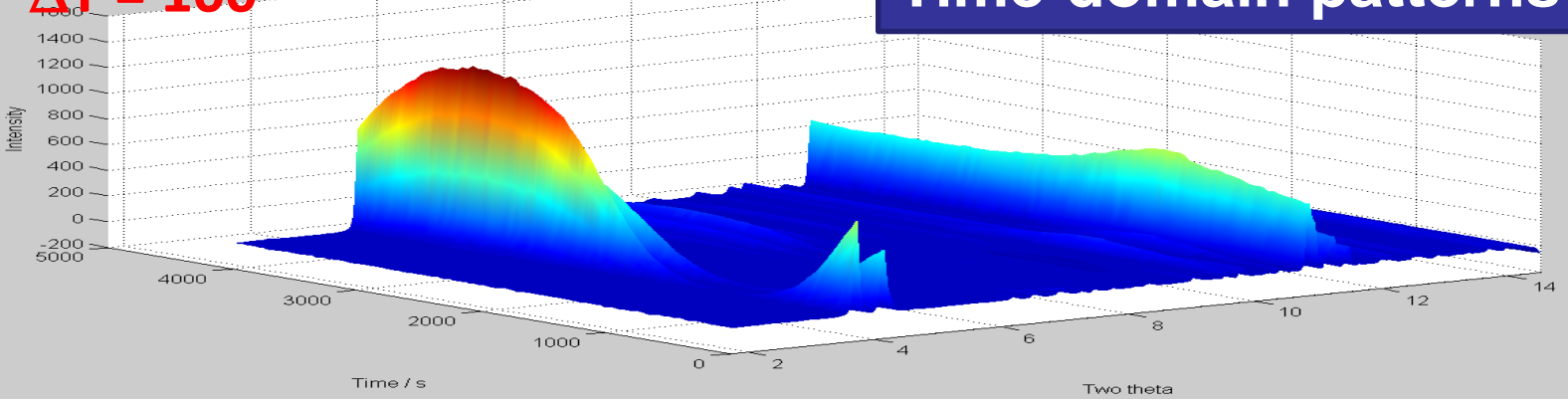


Detector: Pilatus 300K-W

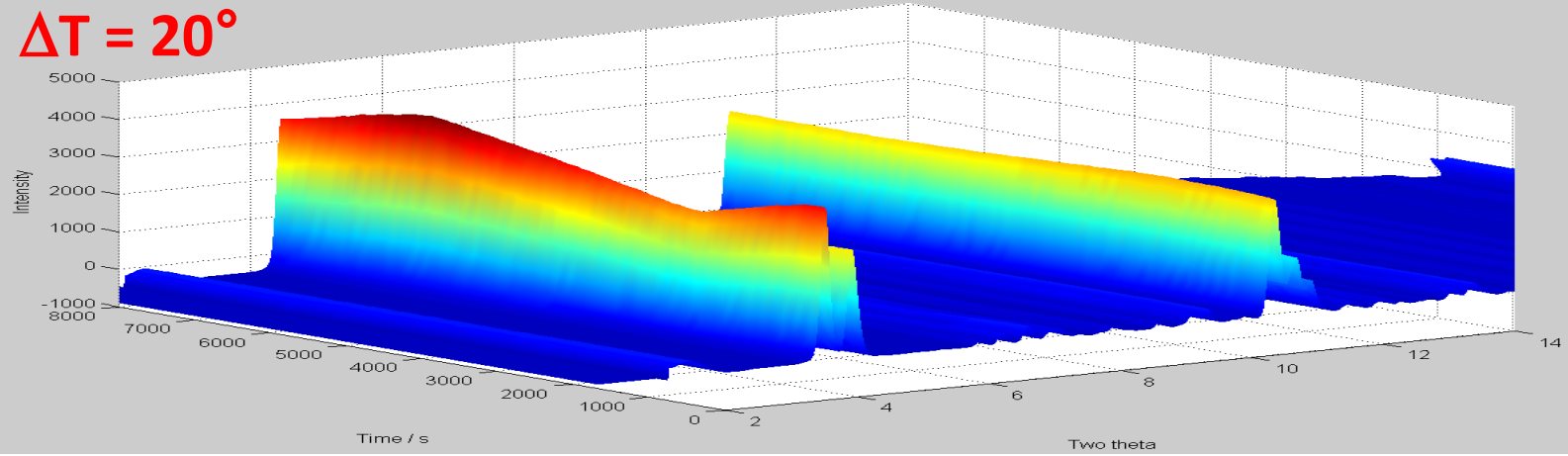


Time-domain patterns

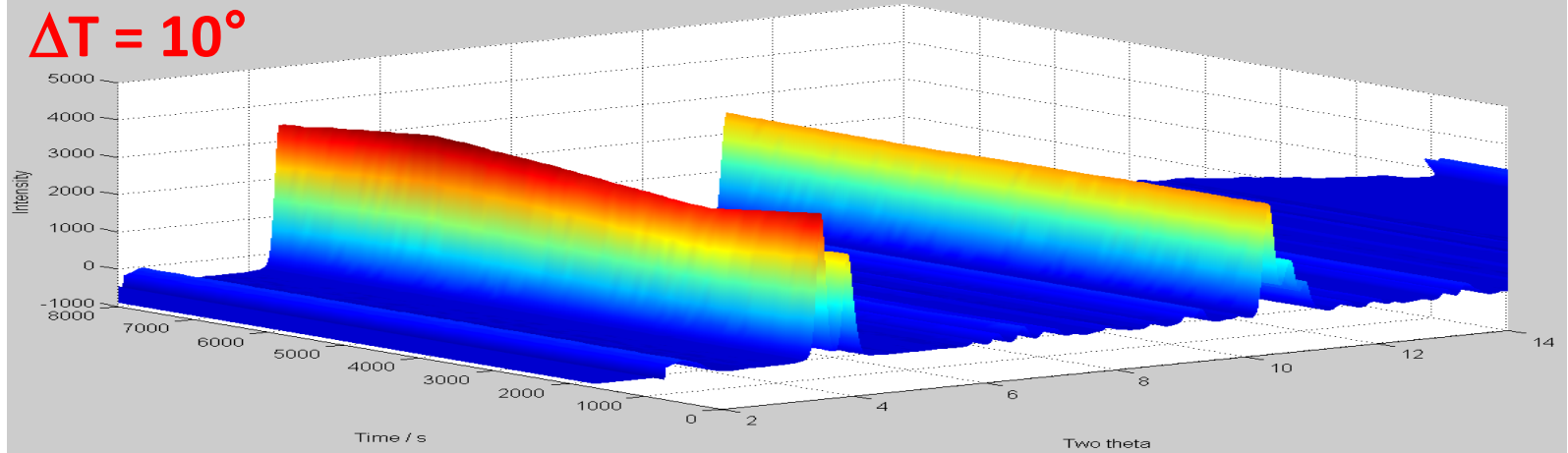
$\Delta T = 100^\circ$



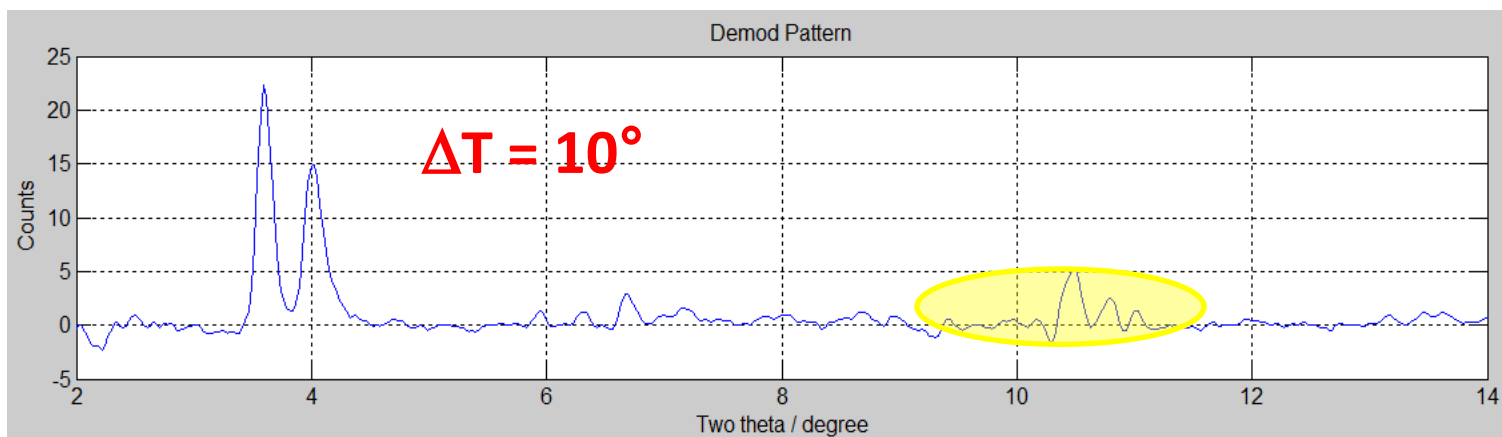
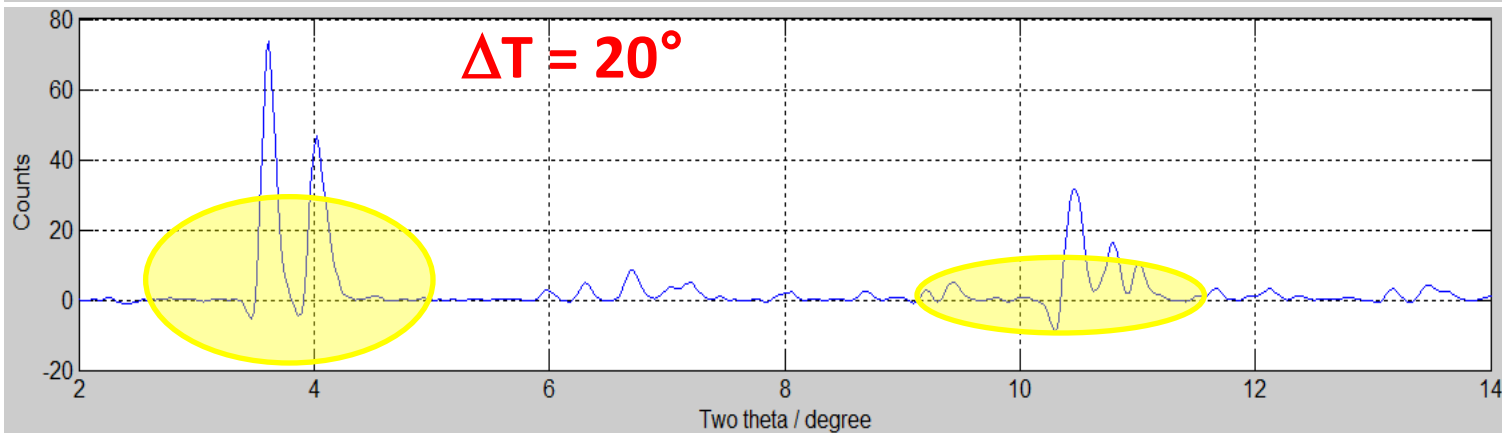
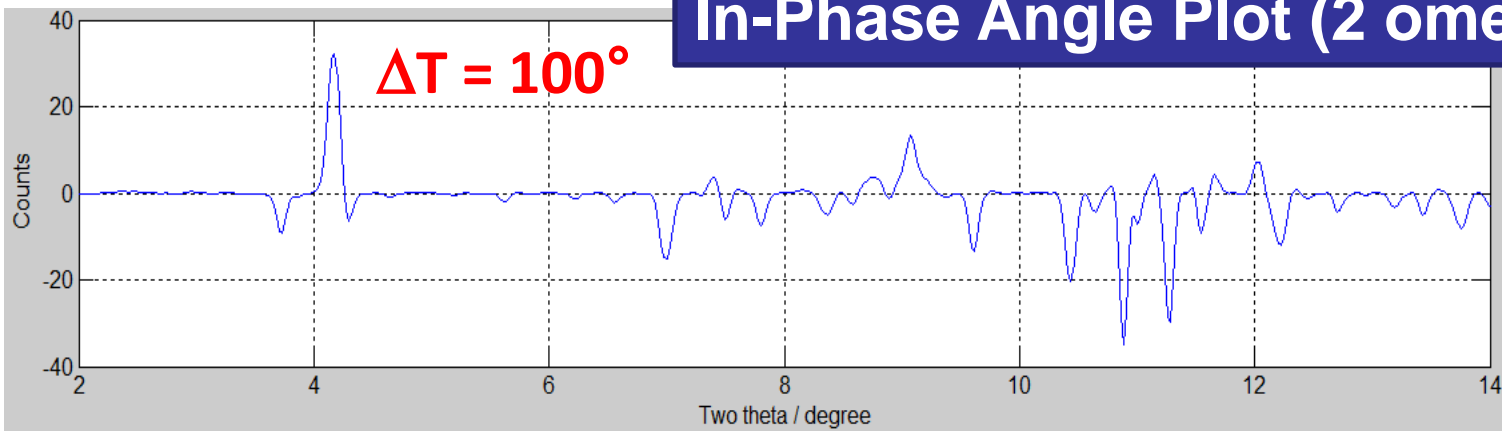
$\Delta T = 20^\circ$



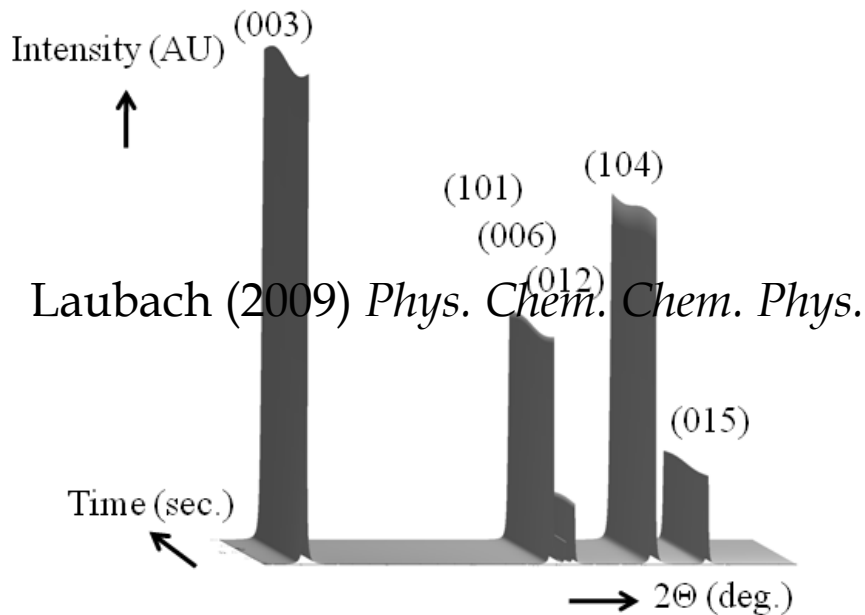
$\Delta T = 10^\circ$



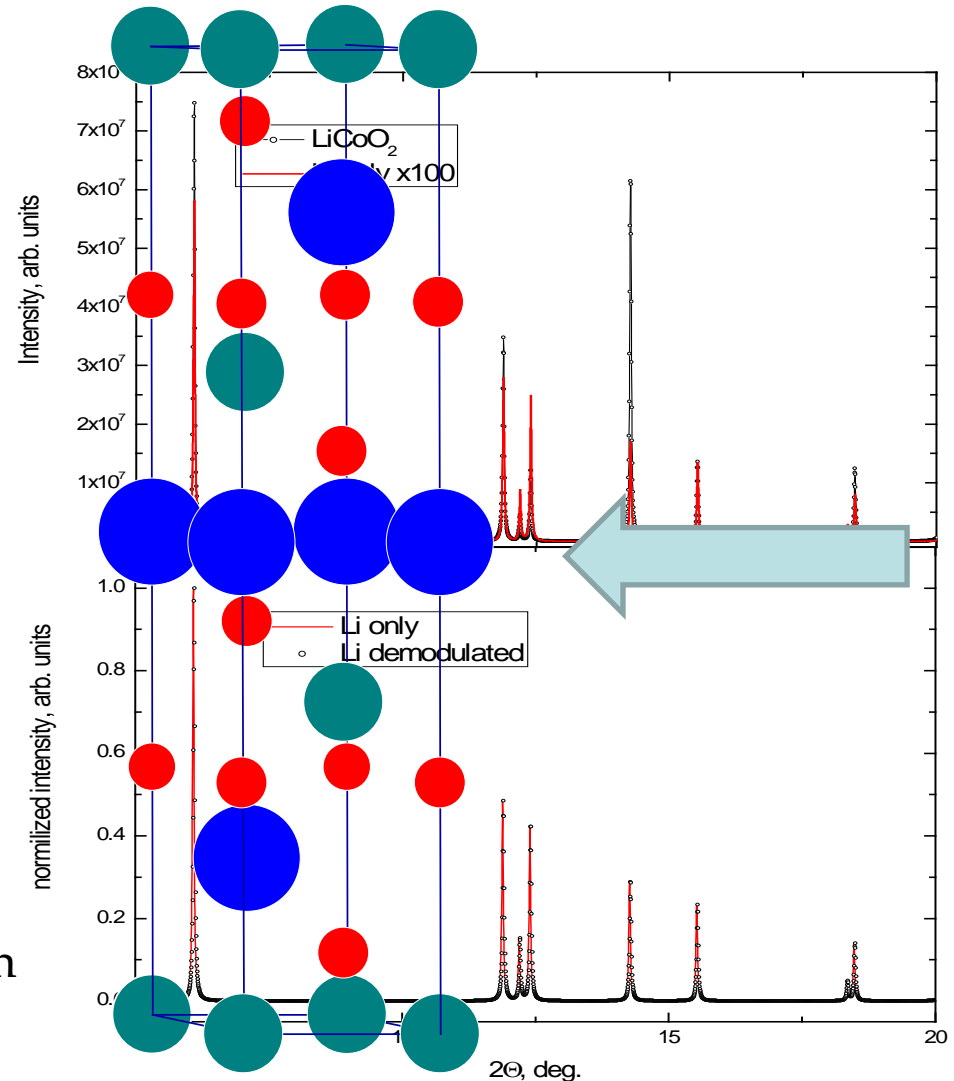
In-Phase Angle Plot (2 omega)



Li_xCoO_2 - содержание лития может быть изменено электрохимически

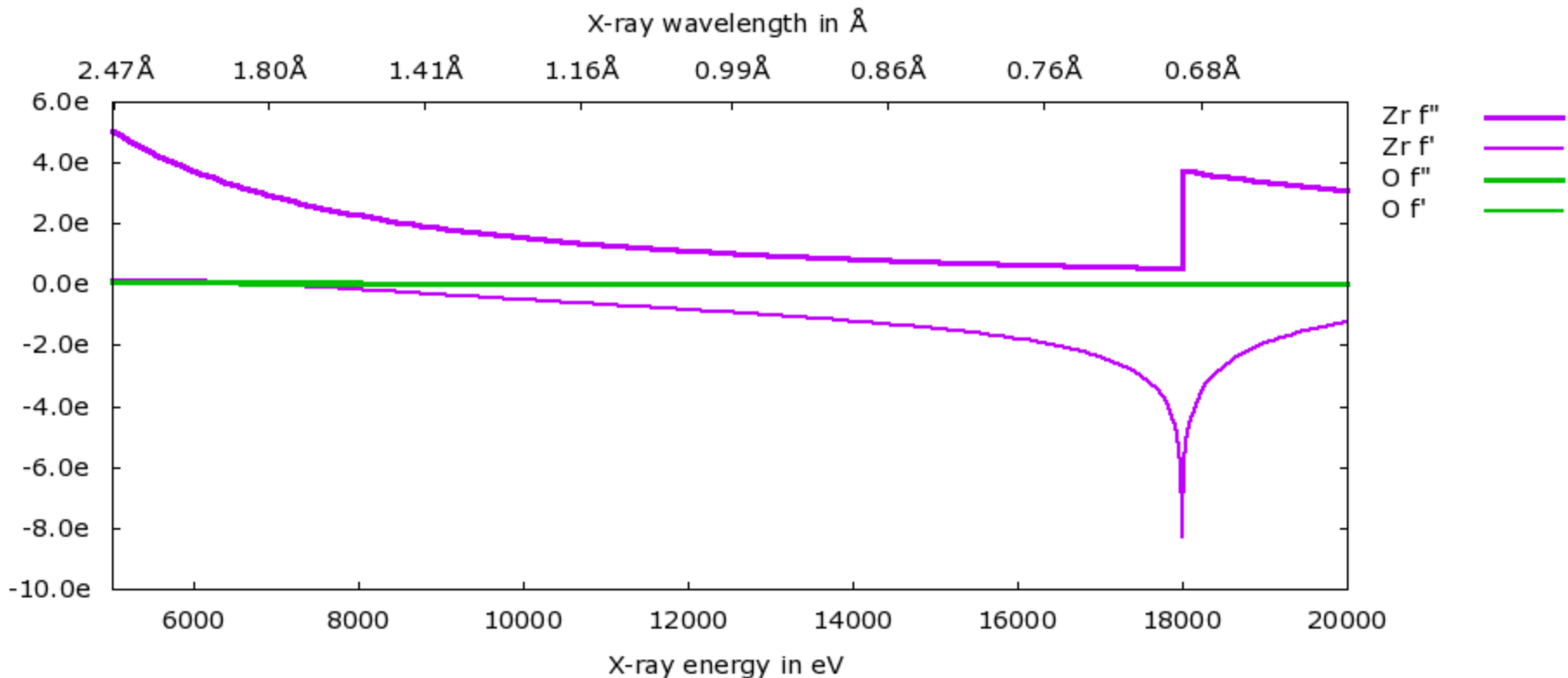


60 powder patterns of $\text{Li}_{x\text{B}}\text{CoOB}_{2\text{B}}$ with $x=0.3-0.5$, TOPAS software

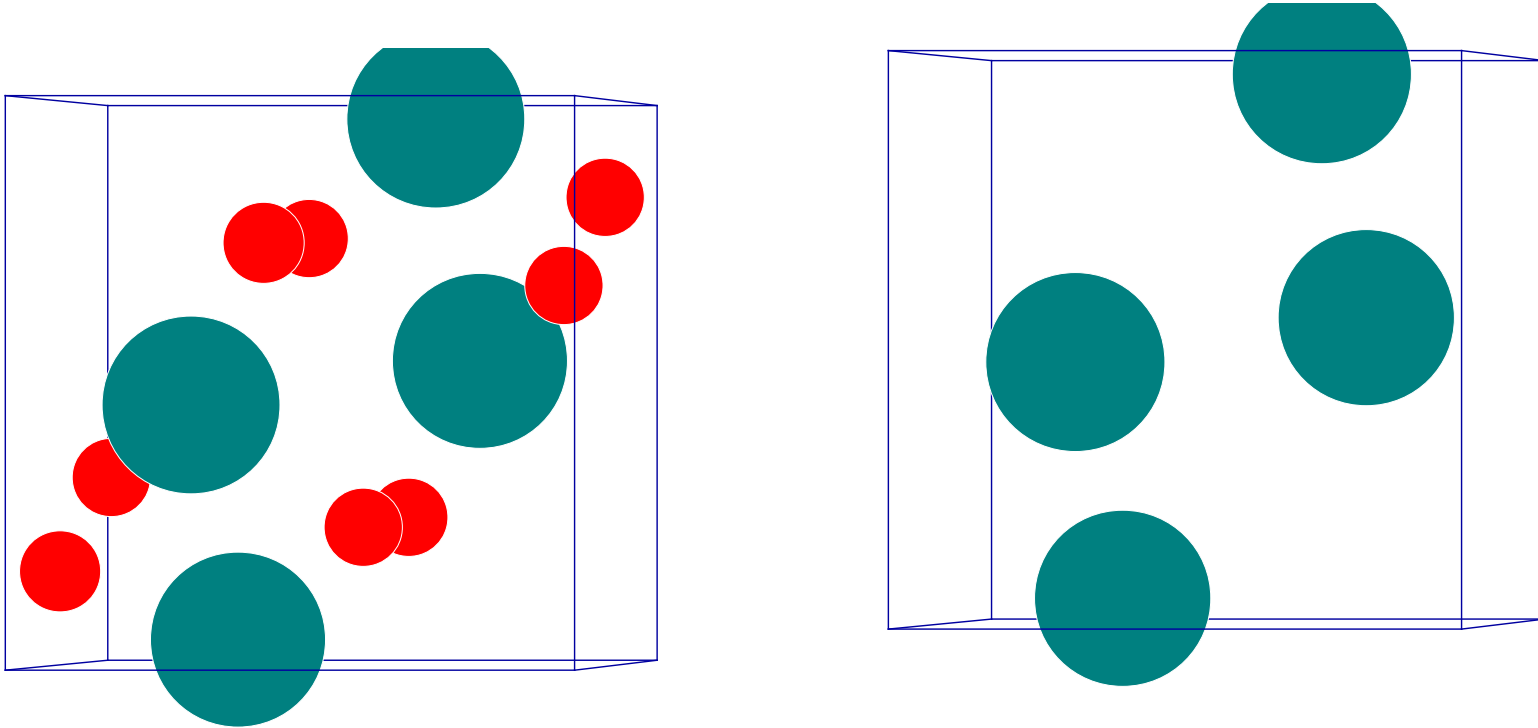


ZrO₂ – модулируем длину волны рентгеновского излучения

$$f(\mathbf{Q}) = f^0(\mathbf{Q}) + f'(\lambda) + if''(\lambda)$$

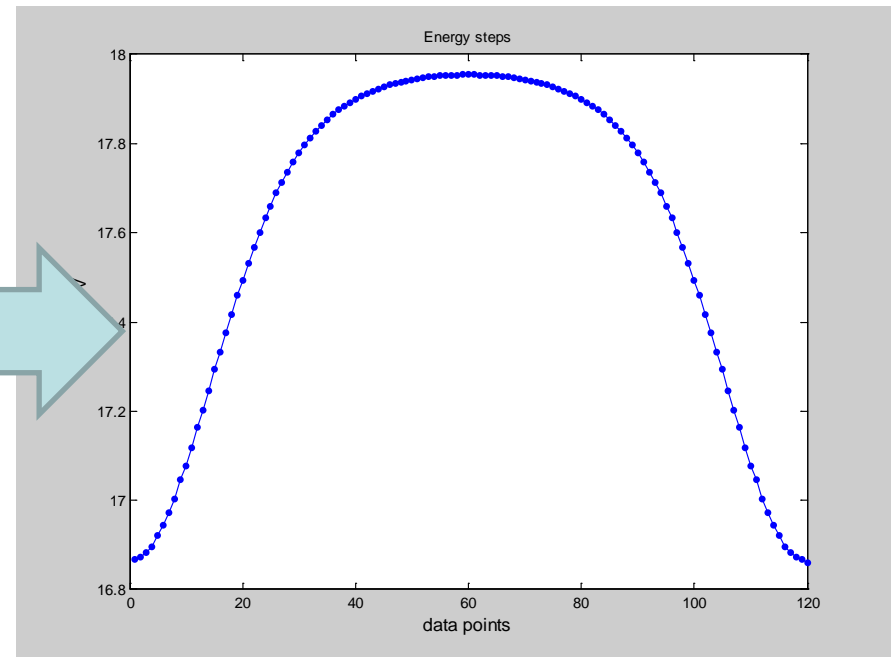
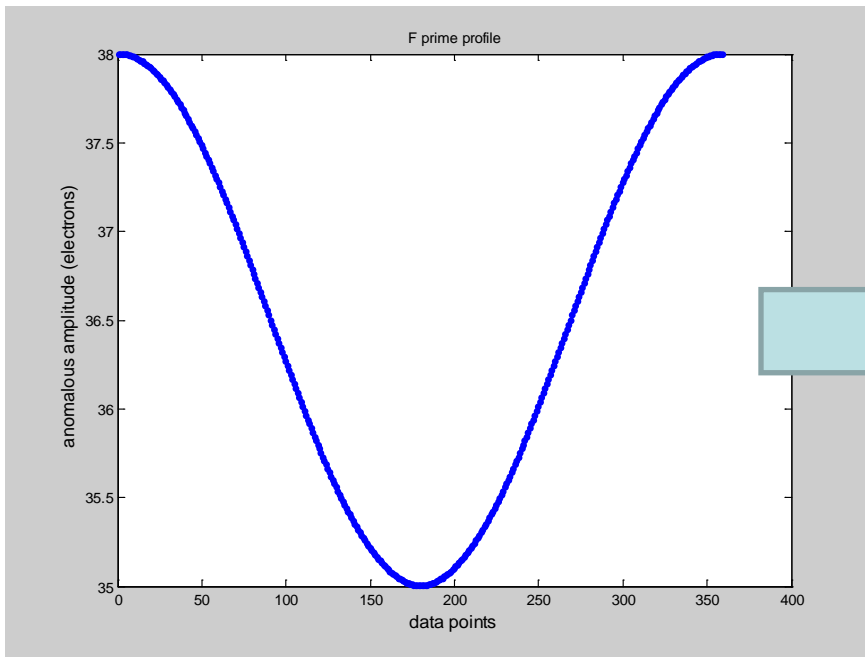


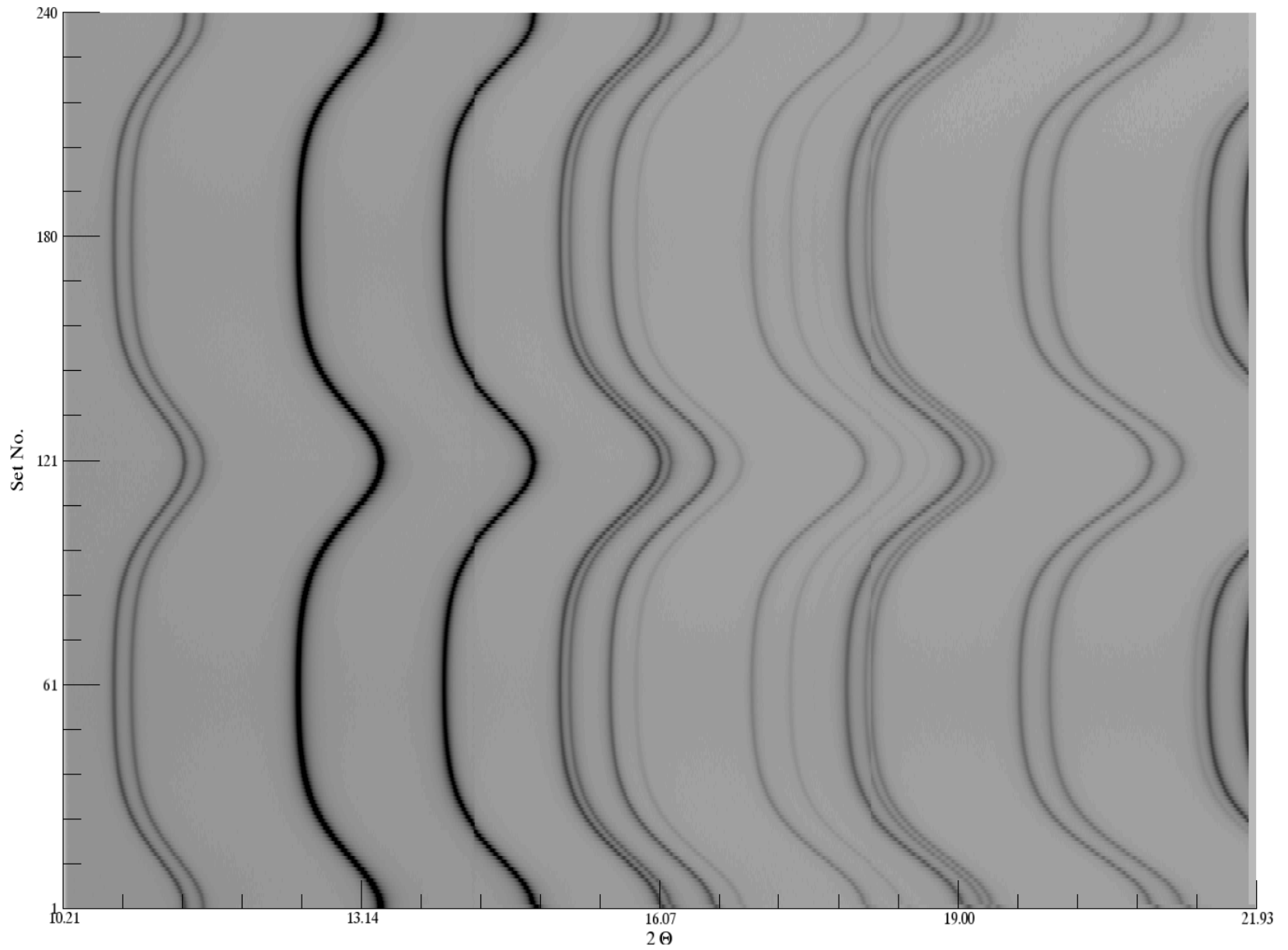
структура



Моноклинная модификация P21/c, $a = 5.1487$ $b = 5.2023$ $c = 5.3231$ $\beta = 99.1640$

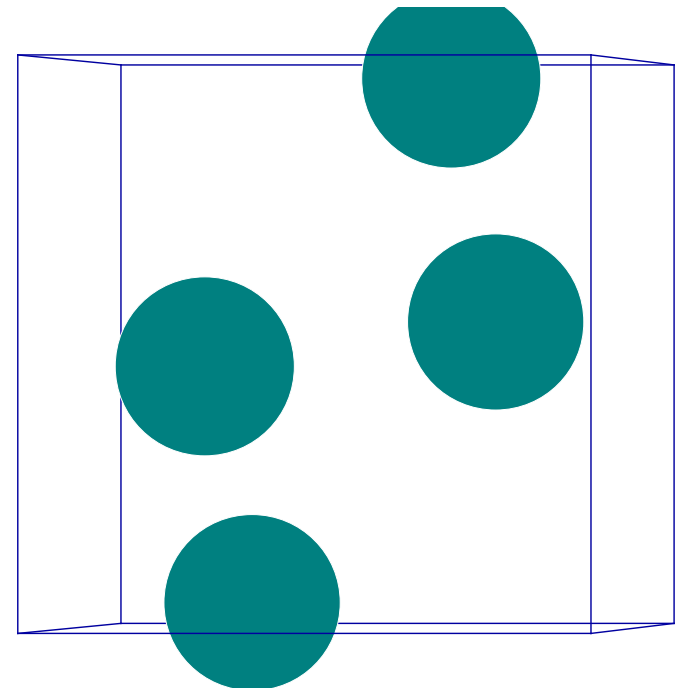
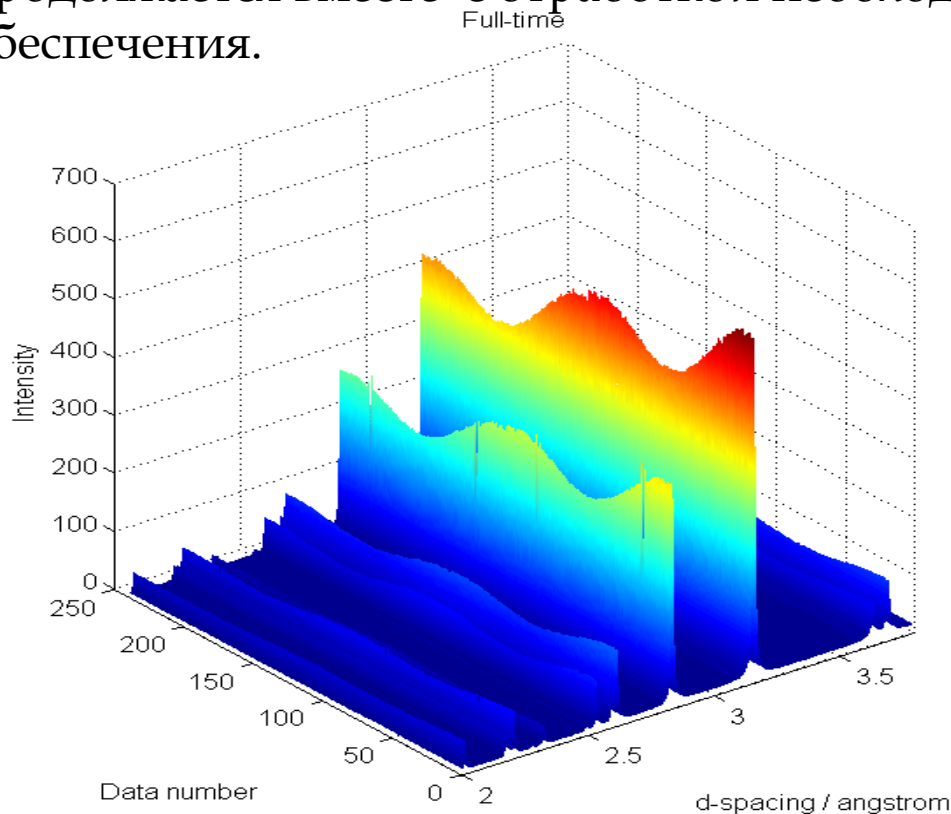
Профиль модуляции





ZrO₂ – первый удачный эксперимент.

Путем модуляции длины волны синхротронного излучения были разделены вклады от подрешеток Zr / O в моноклинной модификации, выделен интерференционный вклад. Анализ данных продолжается вместе с обработкой необходимого программного обеспечения.



Заключение

“modulation-enhanced diffraction”

MED

- Предлагается новый метод «обострения» фазовой информации в кинематической дифракции путем модуляции части структурных компонент периодическим внешним воздействием.
- Метод также применим для исследования кинетики структурного отклика при известной структуре.
- Метод опробован в нескольких модельных расчетах.
- Проведен ряд тестовых порошковых дифракционных экспериментов .
- Метод может дополнить ряд дифракционных методик, например помочь рассортировать разные вклады в диффузное рассеяние.



Atsushi Urakawa, Institute of Chemical Research of Catalonia

Wouter van Beek, Swiss-Norwegian Beamlines at ESRF

Hermann Emerich, Swiss-Norwegian Beamlines at ESRF

Marco Milanesio, Università del Piemonte Orientale

Davide Viterbo, Università del Piemonte Orientale

Luca Palin, Università del Piemonte Orientale

Rocco Caliandro, Institute of Crystallography, Bari

Спасибо за внимание!