

Ядерное неупругое рассеяние – новый метод исследования динамики атомных колебаний



Александр Чумаков

Европейский Центр Синхротронного Излучения (ESRF)

и

*Национальный Исследовательский Центр
«Курчатовский Институт»*

Рассказать:

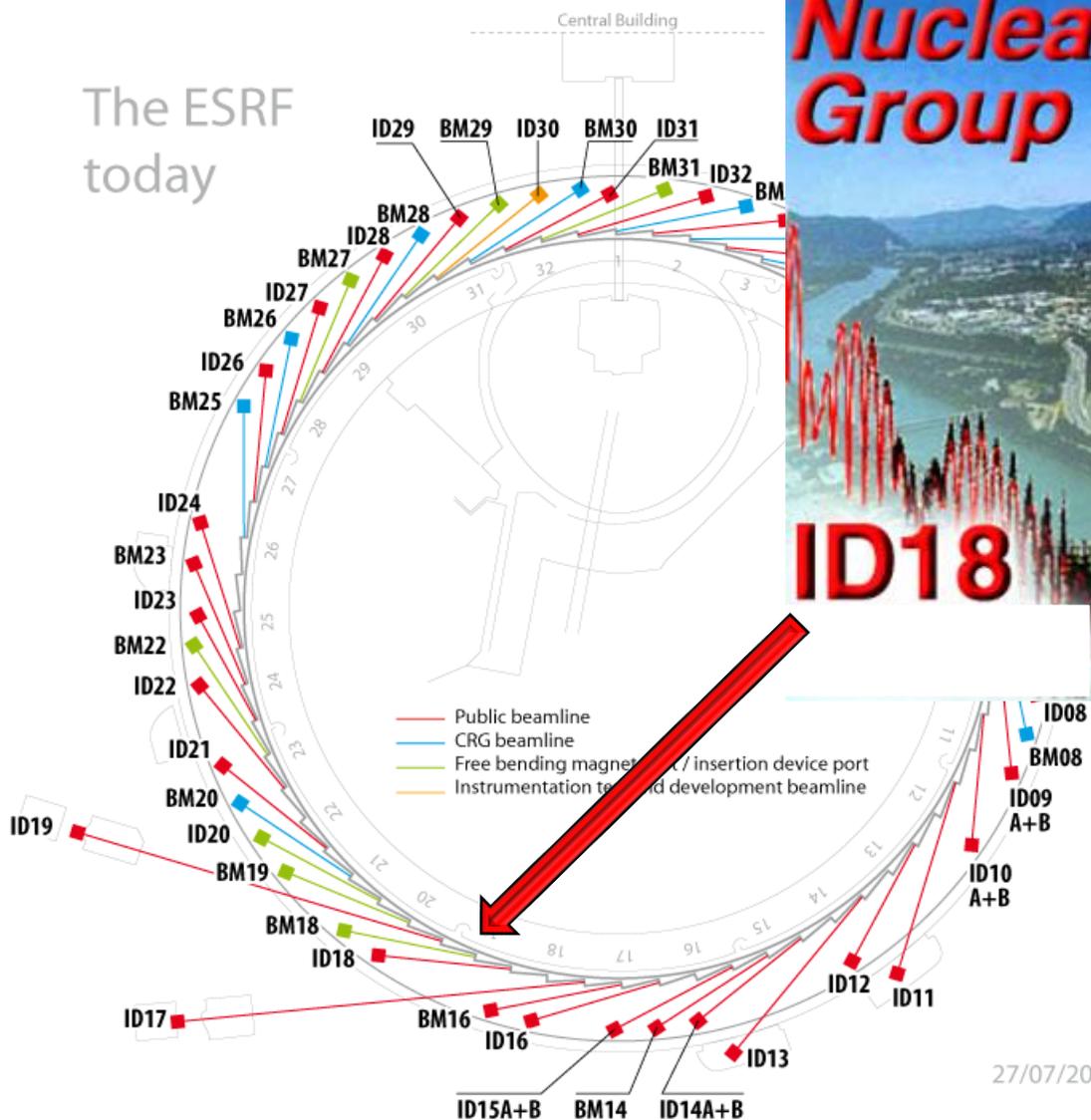
что такое - ядерное неупругое рассеяние

Пригласить в ESRF :

**исследовать динамику атомных колебаний
с помощью этого метода**



The ESRF today



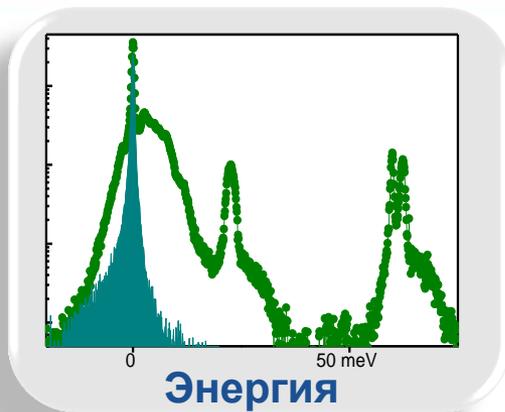
ESRF

27/07/2011

Поглощение:

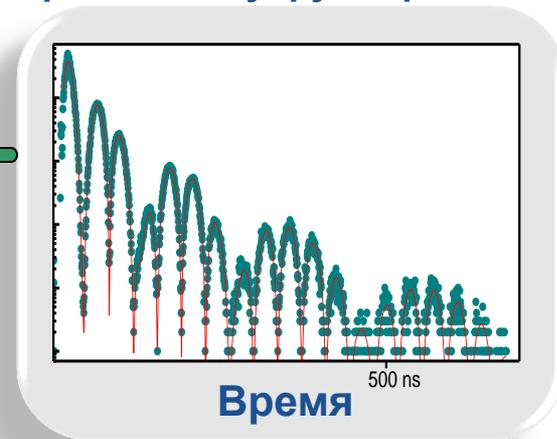
Ядерное неупругое рассеяние:

плотность фононных состояний



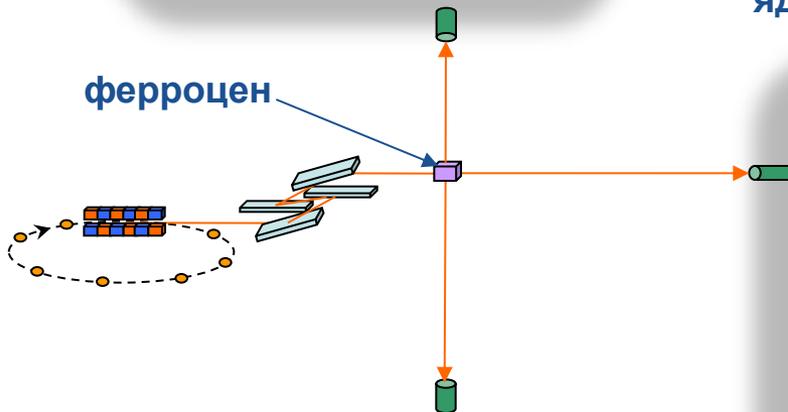
Когерентное рассеяние:

ядерное прямое рассеяние;
ядерная дифракция;
ядерное скользящее рассеяние;
ядерное малоугловое рассеяние;
ядерное квазиупругое рассеяние:



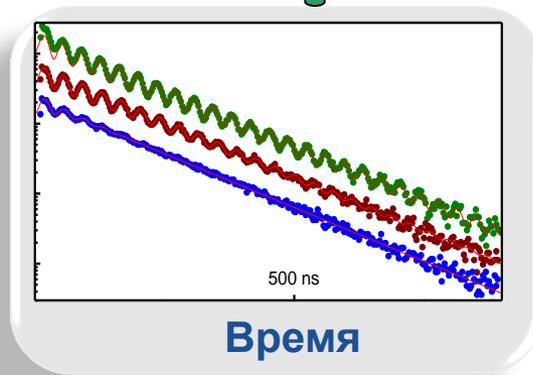
*сверхтонкая спектроскопия;
спиновые и магнитные состояния;
магнитные домены;
медленная вращательная и трансляционная динамика*

Методы



Некогерентное рассеяние:

*сверхтонкая спектроскопия;
спиновые и магнитные состояния;
вращательная динамика*



Что такое ядерное неупругое рассеяние:

- физика
- методика
- обработка данных

Свойства ядерного неупругого рассеяния:

- изотопная селективность
- чувствительность
- точность

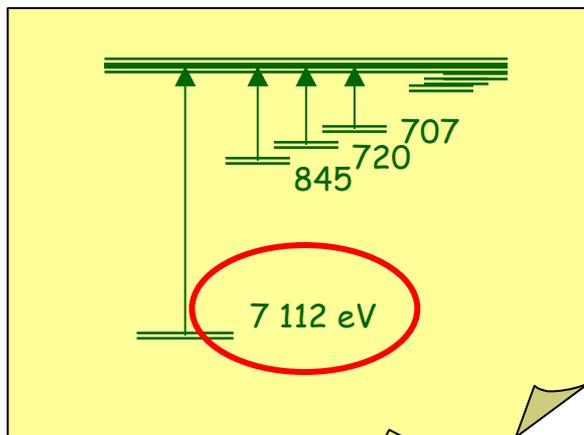
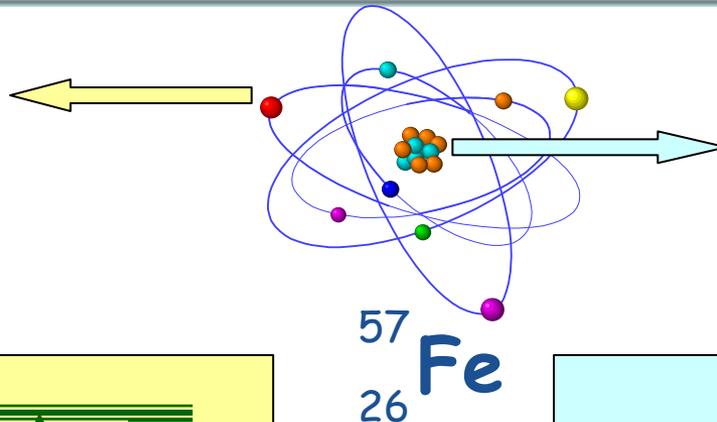
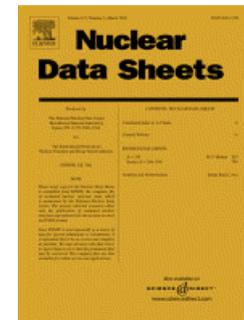
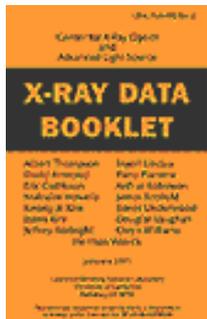
Примеры применения метода:

- в биохимии
- нанотехнологии
- физике поверхности
- геофизике

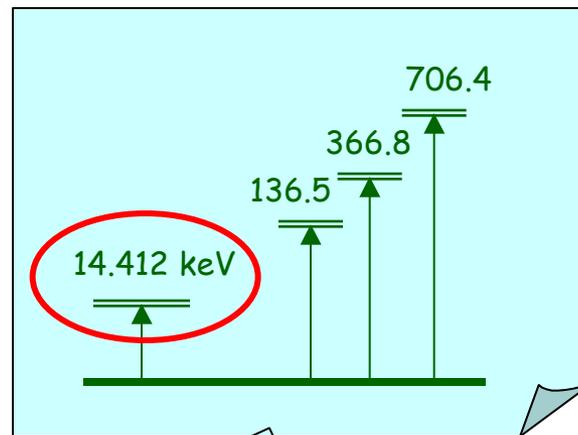
Ядерный анализ неупругого рентгеновского рассеяния:

- применение к физике стёкол

Электронные и ядерные уровни:



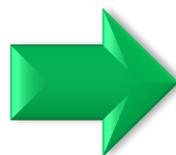
$E = 7.112 \text{ keV}$
 $\sigma_e = 26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
 $\Gamma \approx 2 \text{ eV}$
 $\tau_0 \approx 0.33 \text{ fs}$



$E = 14.412 \text{ keV}$
 $\sigma_n = 256 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
 $\Gamma = 4.7 \times 10^{-9} \text{ eV}$
 $\tau_0 = 141 \text{ ns}$

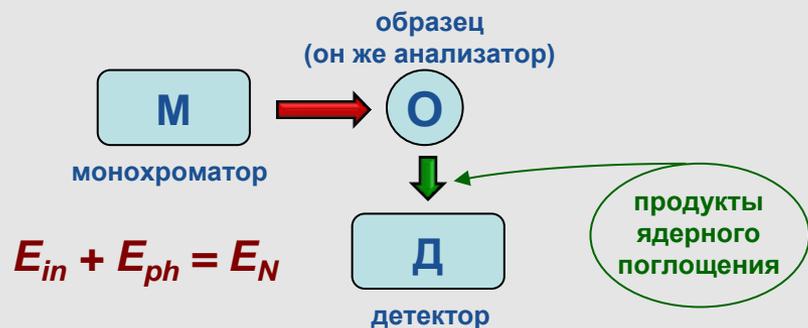
$$f = f'_e + if''_e + \frac{g_n}{\Delta E + i\Gamma/2}$$

**Узкий резонанс:
идеальный анализатор энергии**

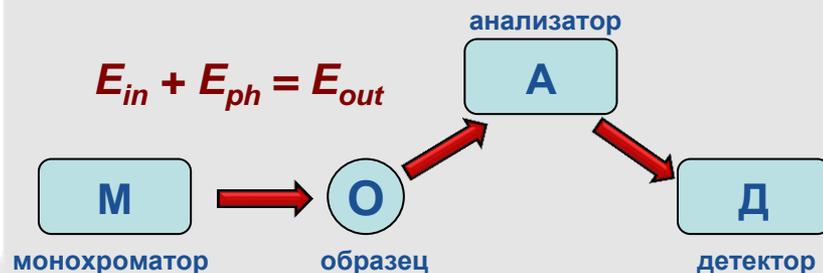


**Не надо анализировать
энергию рассеянного излучения**

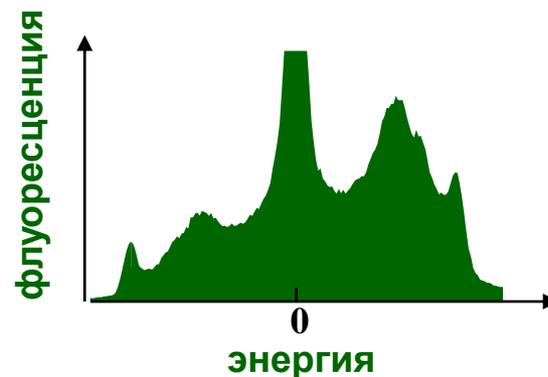
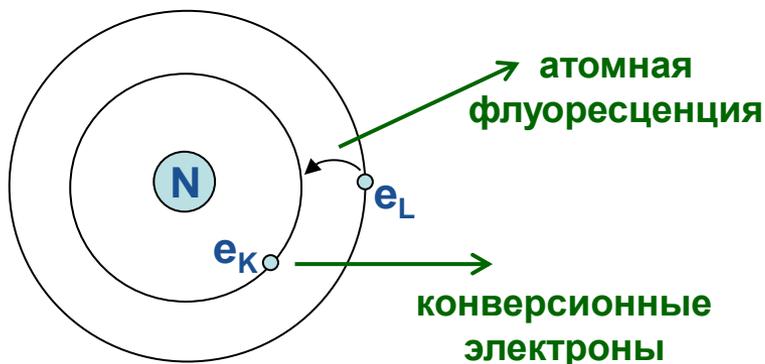
неупругое ядерное поглощение:

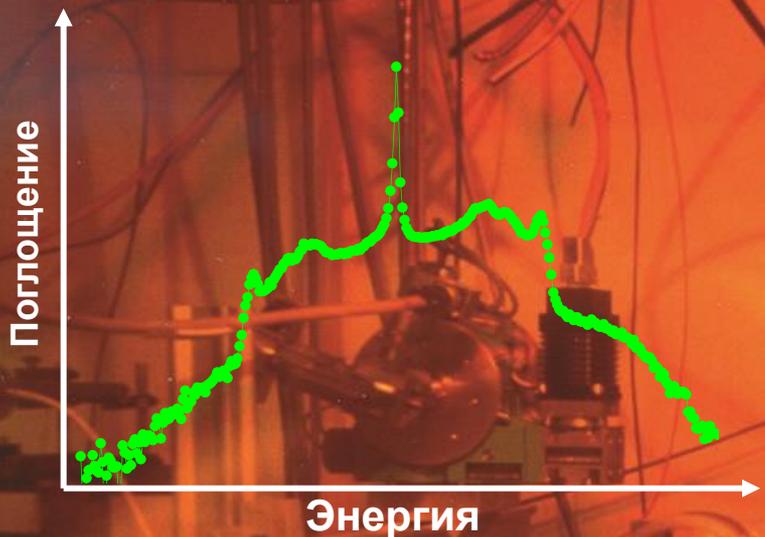


**неупругое рассеяние:
(нейтронное или рентгеновское)**



Детектирование продуктов ядерного поглощения:

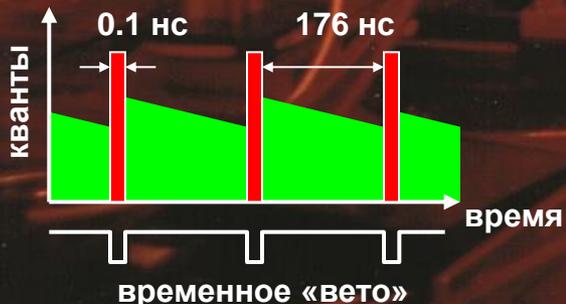




монохроматор
 $\Delta E \sim 1$ мэВ

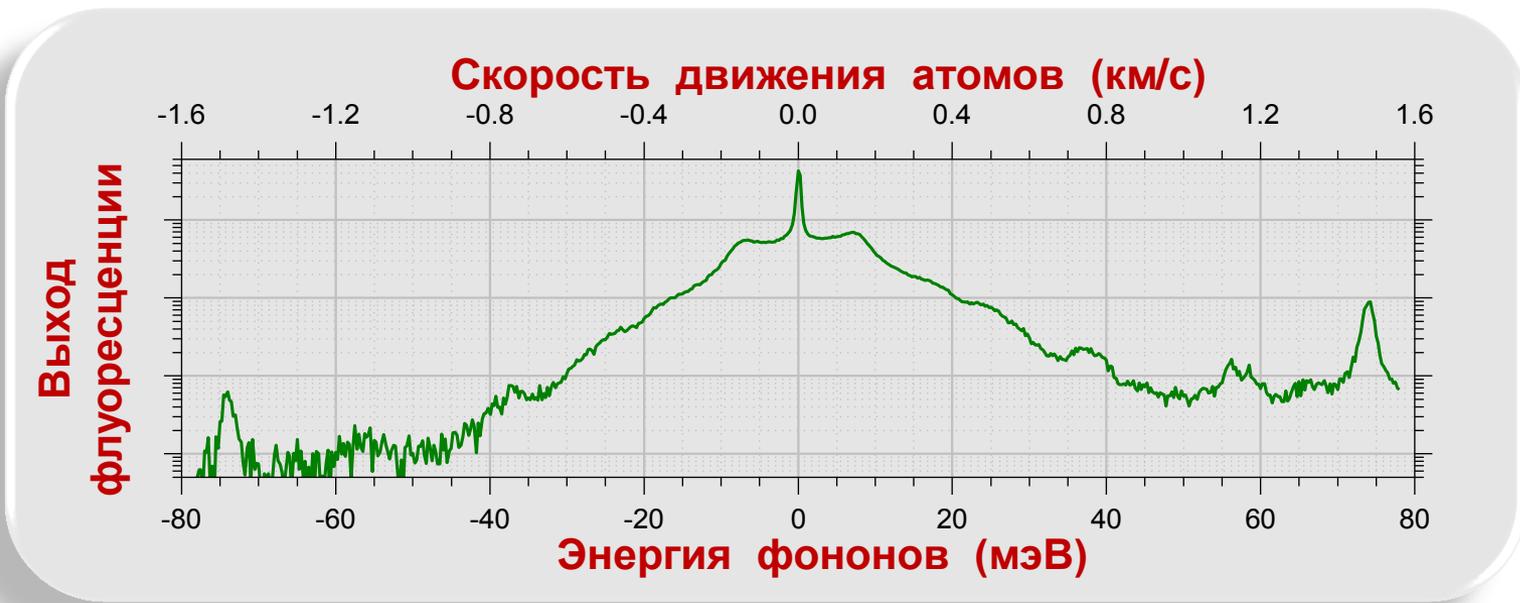
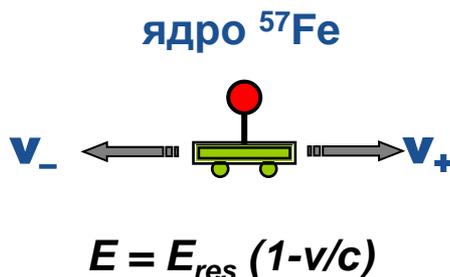
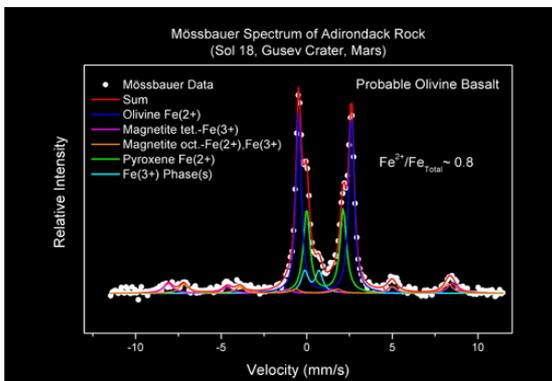


импульсная структура
синхротронного излучения



изменение
энергии

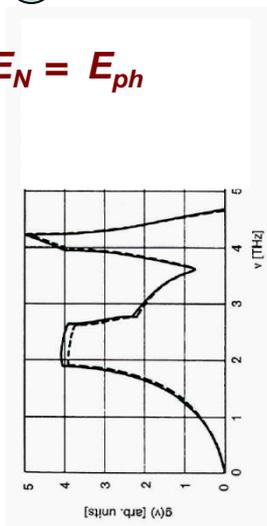
Ядерное резонансное рассеяние: сдвиг резонанса для движущихся ядер за счёт эффекта Доплера



Поглощение: происходит на фононах с фиксированной энергией и **всеми** волновыми векторами

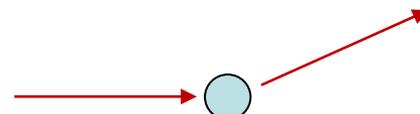


$$E_{in} - E_N = E_{ph}$$



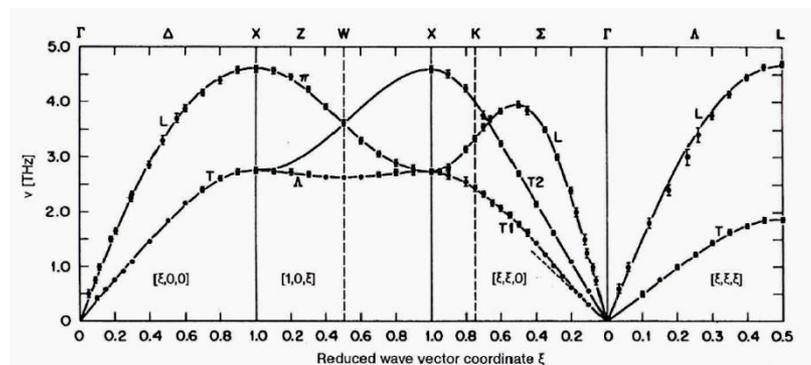
$$\int S(q, \omega) dq$$

Рассеяние: происходит на фононах с фиксированной энергией и **фиксированным** волновым вектором



$$E_{in} - E_{out} = E_{ph}$$

$$q_{in} - q_{out} = q_{ph}$$



$$S(q, \omega)$$

Энергетическая зависимость ядерного поглощения идеально проинтегрирована по волновым векторам фононов

Поглощение:

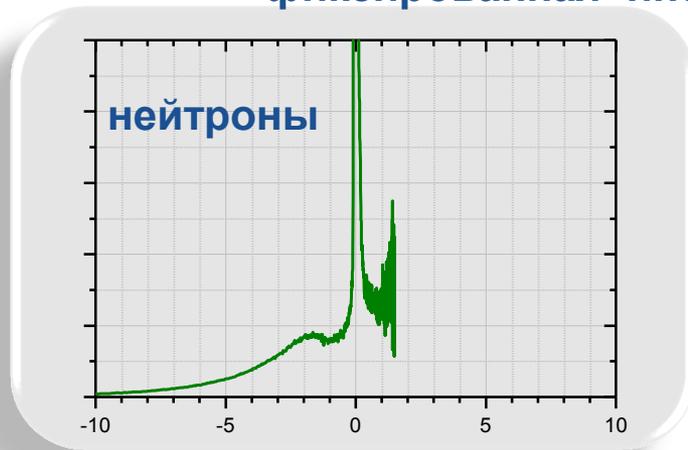
- идеальное интегрирование по волновым векторам
- не нужны поправки на многократное взаимодействие
- не нужны поправки на когерентное рассеяние

Изотопная селективность:

- не нужны поправки на сигнал от контейнера

Высокая энергия падающего излучения (~10-30 кэВ):

- отсутствие кинематических ограничений
- поглощение с потерей энергии
- фиксированная инструментальная функция по всему спектру



**Точная плотность фононных состояний
в полном диапазоне энергий при «любых» температурах**

Определение плотности состояний из энергетической зависимости неупругого поглощения:

вероятность поглощения:



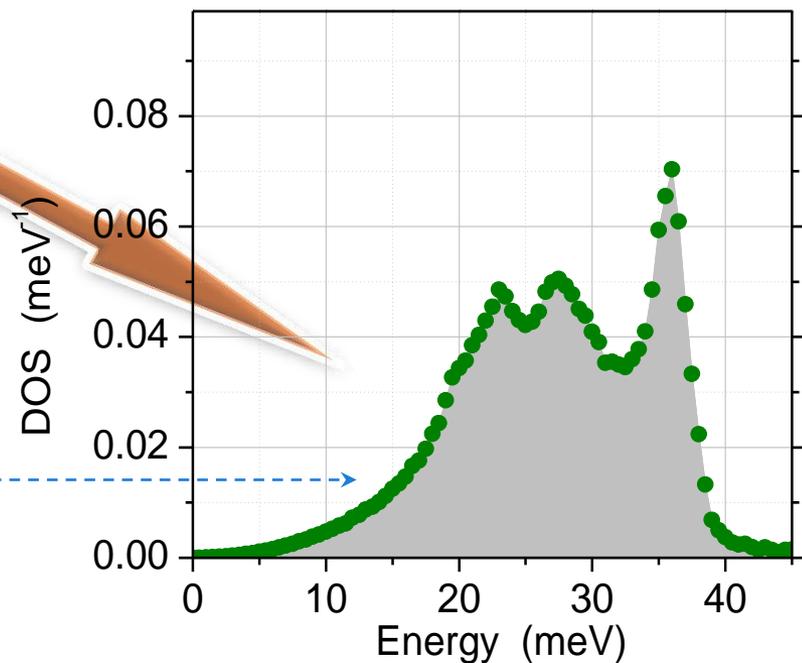
нормировка:

$$\int S(E) E dE = E_R$$

Фурье
логарифм
Фурье

$$\frac{E}{E_R (n_B + 1)} \Phi \left(\ln \left(\frac{\Phi^{-1} \left(\text{absorption curve} \right)}{f_{LM}} \right) \right)$$

плотность состояний:



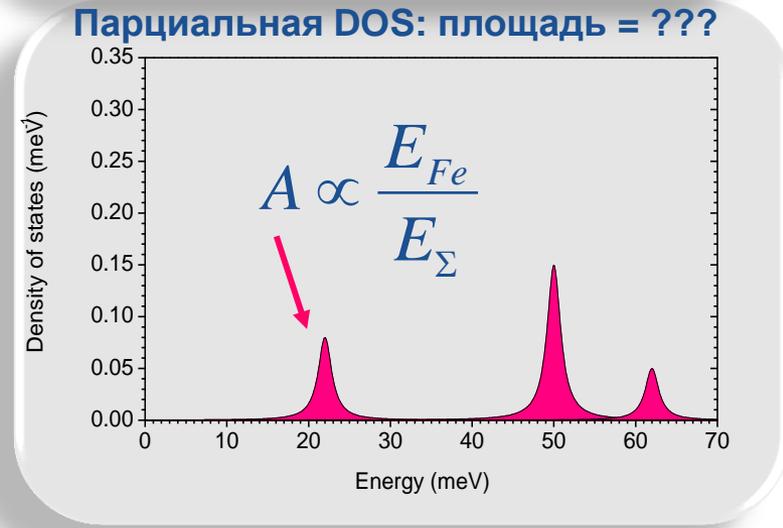
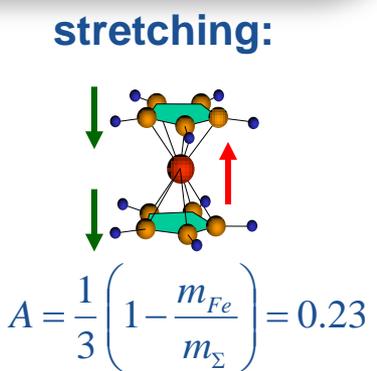
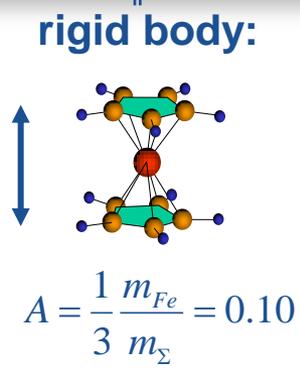
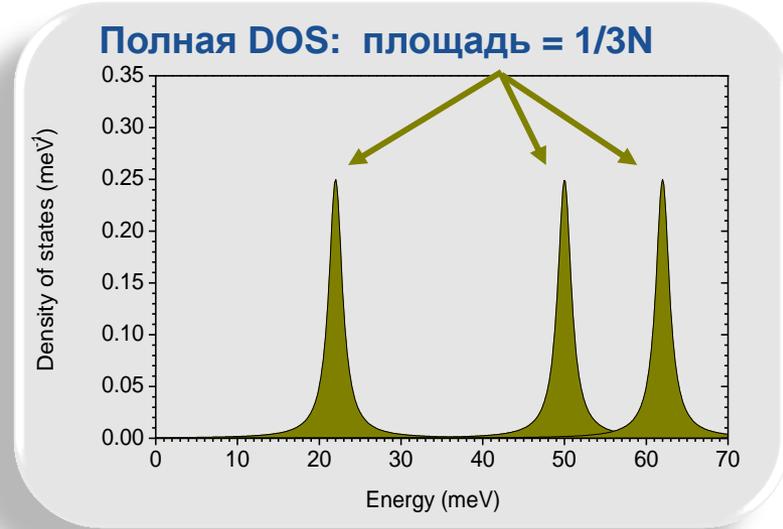
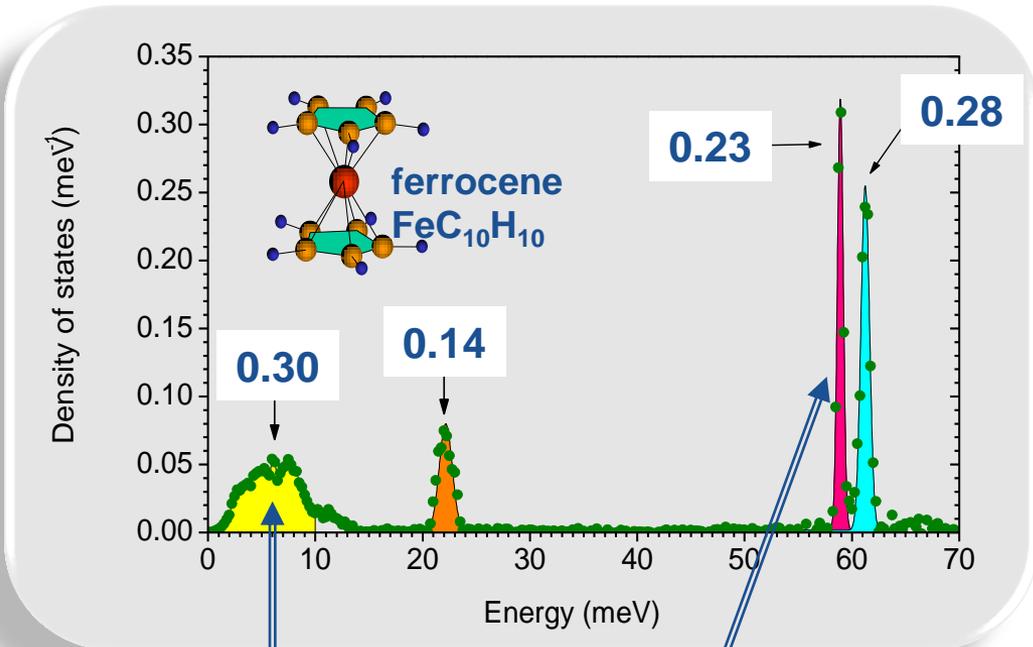
Ядерное неупругое рассеяние - это неупругое поглощение рентгеновских лучей ядрами с низколежащими ядерными уровнями, сопровождающееся рождением или аннигиляцией фононов.

Ядерное неупругое рассеяние **изотопно селективно**: оно происходит только для конкретного ядерного изотопа с соответствующей энергией ядерного перехода. Доступные на сегодняшний день элементы: **Fe, Sn, Sm, Eu, Dy, K, Kr, Sb, Te и Xe** (в ближайшей перспективе – **Ge, Ba и Os**).

Ядерное неупругое рассеяние позволяет измерять **парциальную** функцию плотности фононных состояний **избранного элемента** в исследуемом образце.

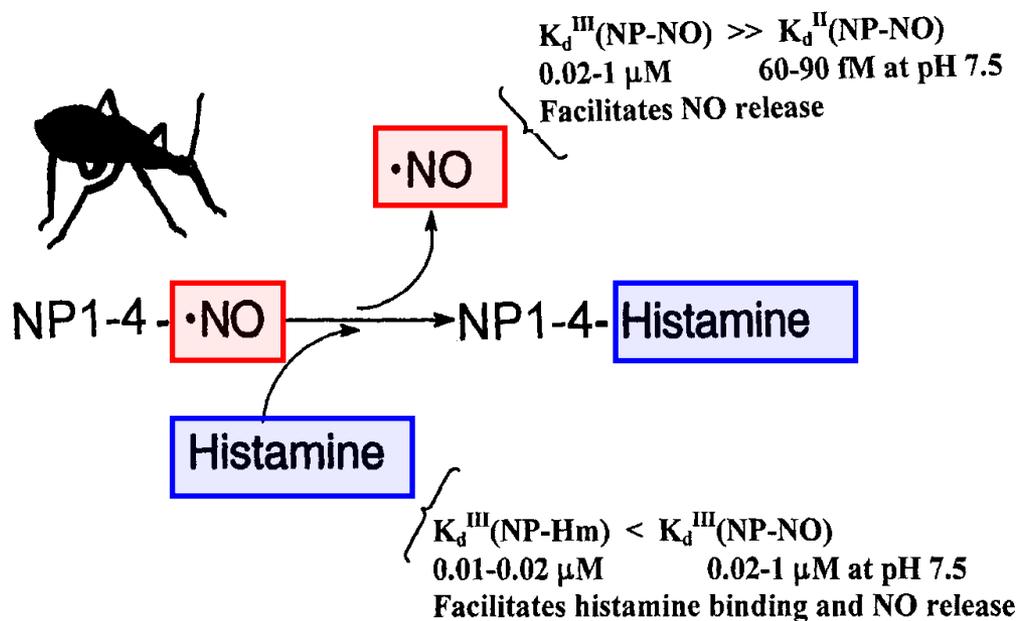
Ядерное неупругое рассеяние позволяет измерять плотность фононных состояний с высокой точностью, в **абсолютных** единицах чисел фононных состояний на различных частотах колебаний.

Парциальная плотность состояний:

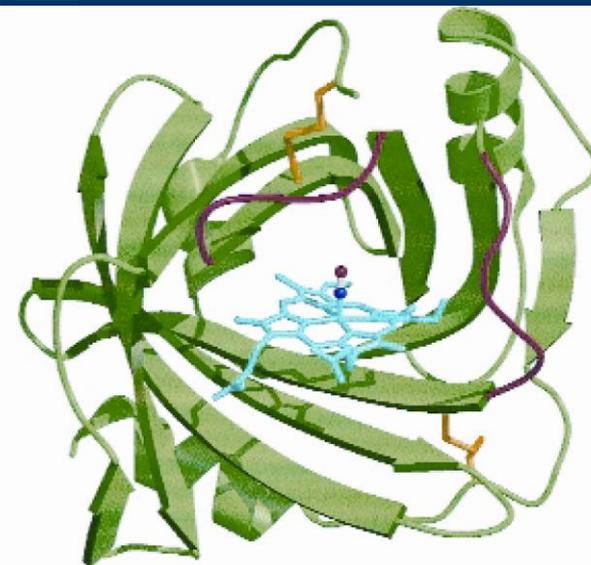


Courtesy of Prof. Schuenemann.
J. Am. Chem. Soc. 134, 4216 (2012).

Связывание и освобождение молекулы NO транспортным белком нитрофорин




THE UNIVERSITY OF ARIZONA®

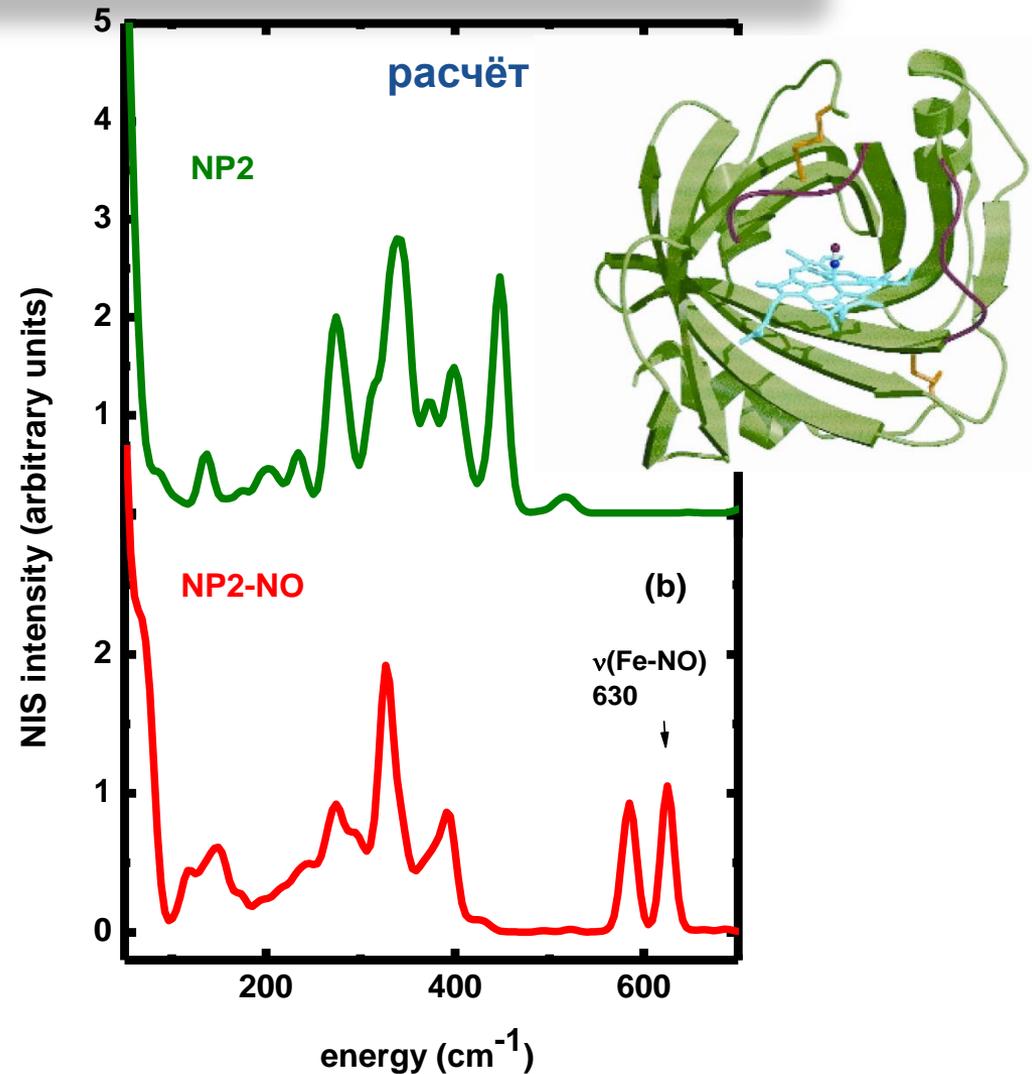
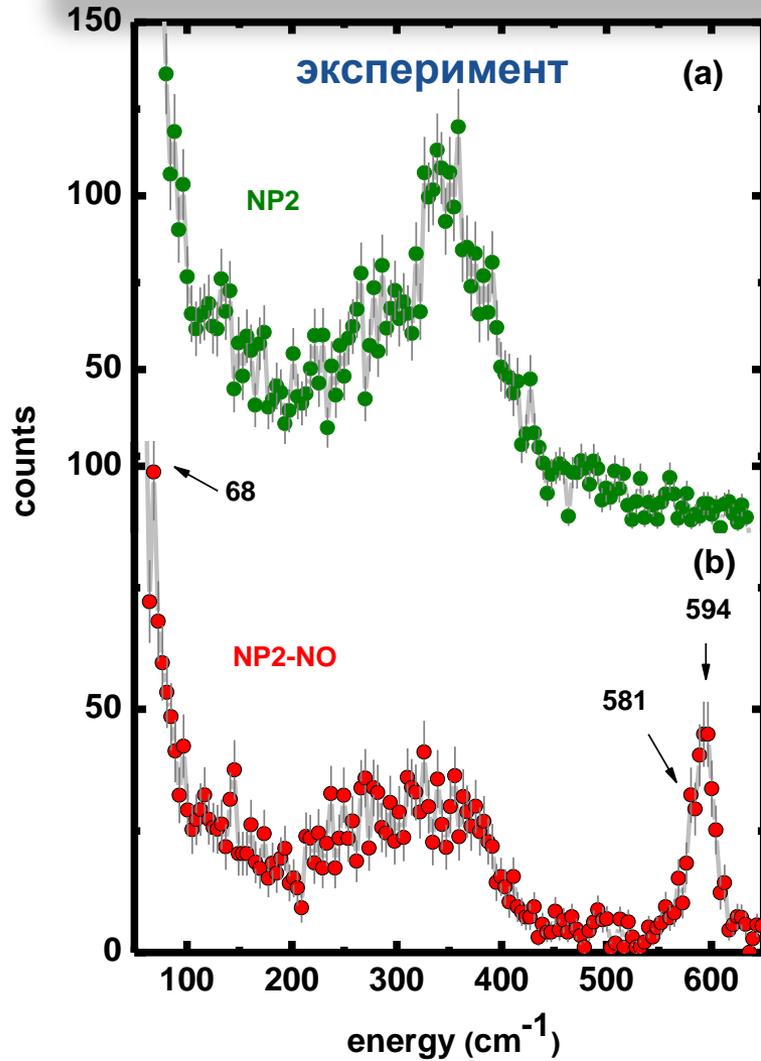


F. Ann Walker

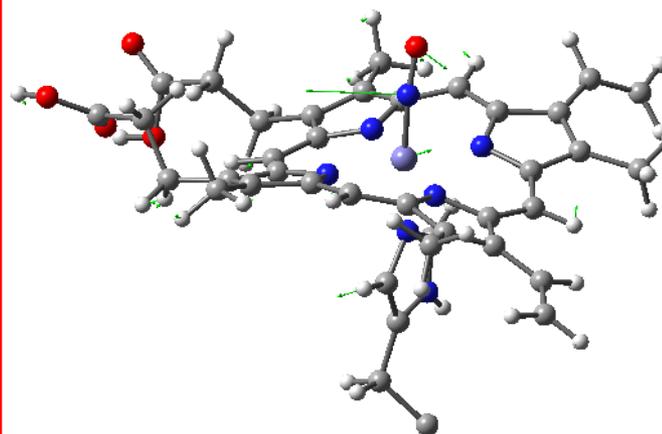
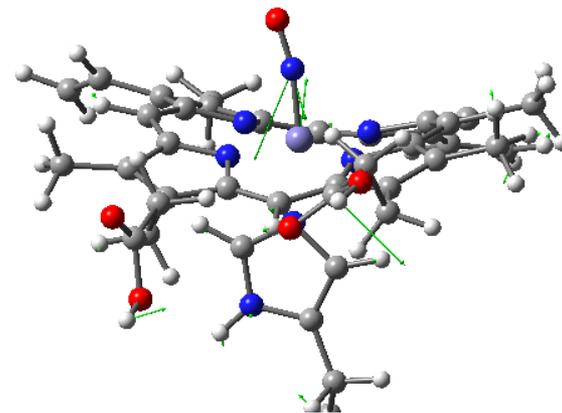
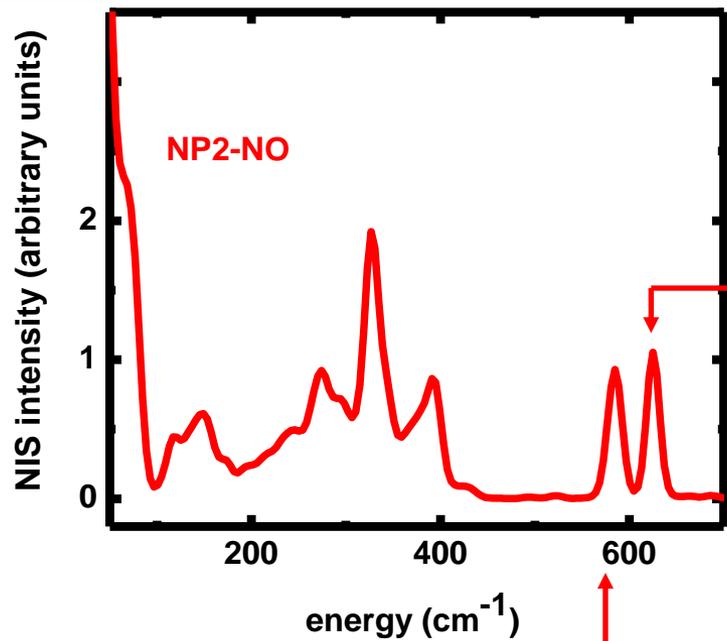
Нитрофорин - белок транспортирующий NO из слюны кровососущего насекомого

Нитрофорин отдаёт NO в кровь и связывает гистамин вырабатываемый жертвой в ответ на укус насекомого

Моделирование энергетической зависимости неупругого поглощения и идентификация фононных мод колебаний атомов железа

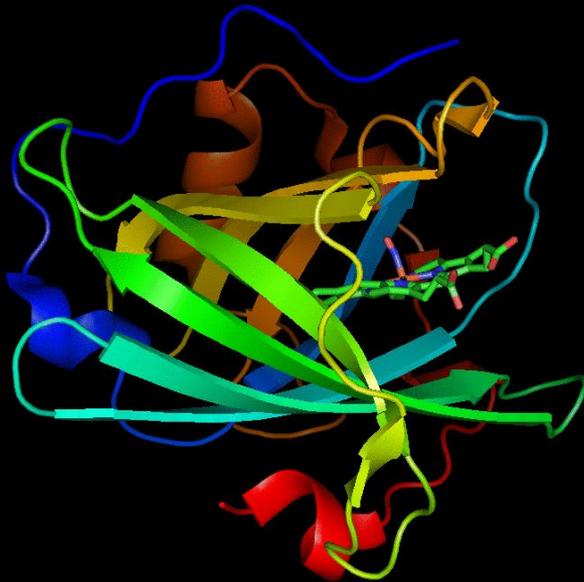


Визуализация жестких мод колебаний атомов железа

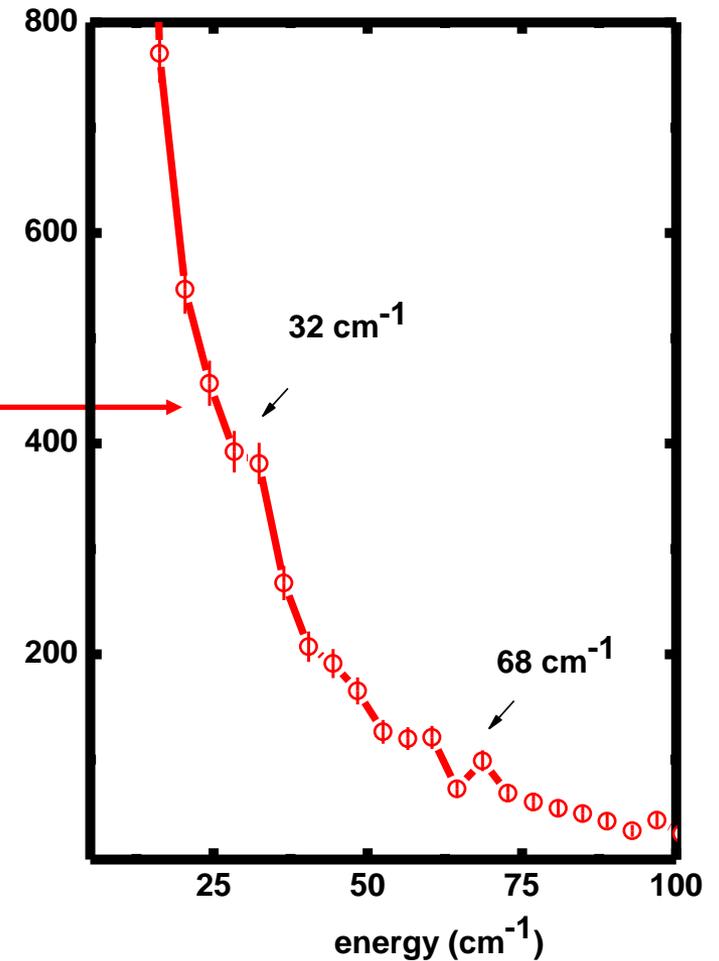


Визуализация мягких мод колебаний атомов железа

36 cm^{-1}

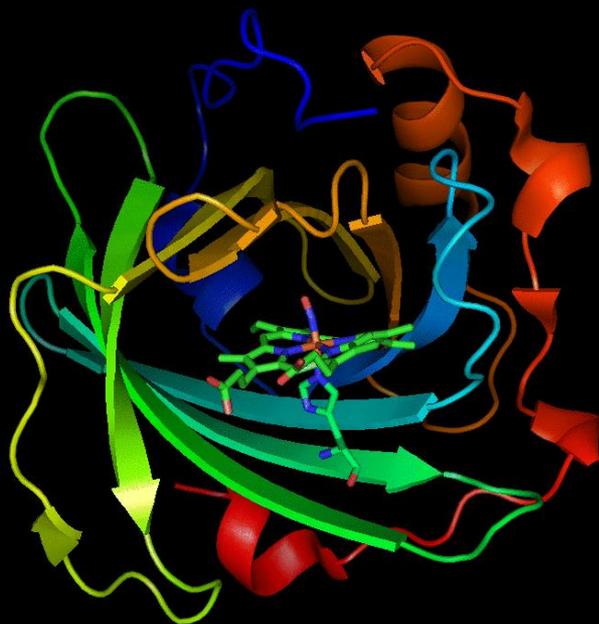


Колебания с энергией 36 cm^{-1}

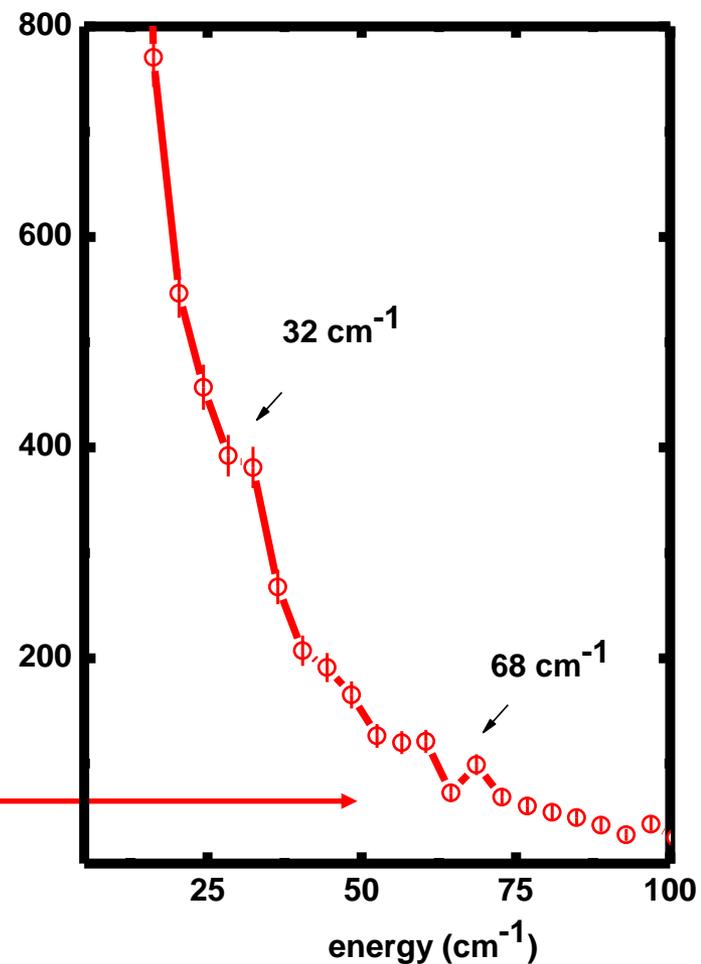


Визуализация мягких мод колебаний атомов железа

69 cm^{-1}



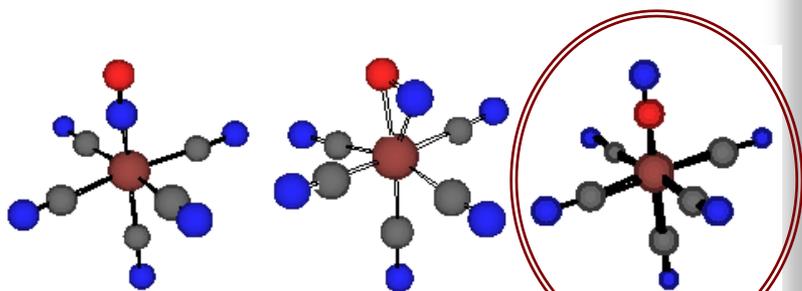
Колебания с энергией 69 cm^{-1}



Атомная структура нитропрусида гуанидиума

H. Paulsen *et al*, JACS 2002.

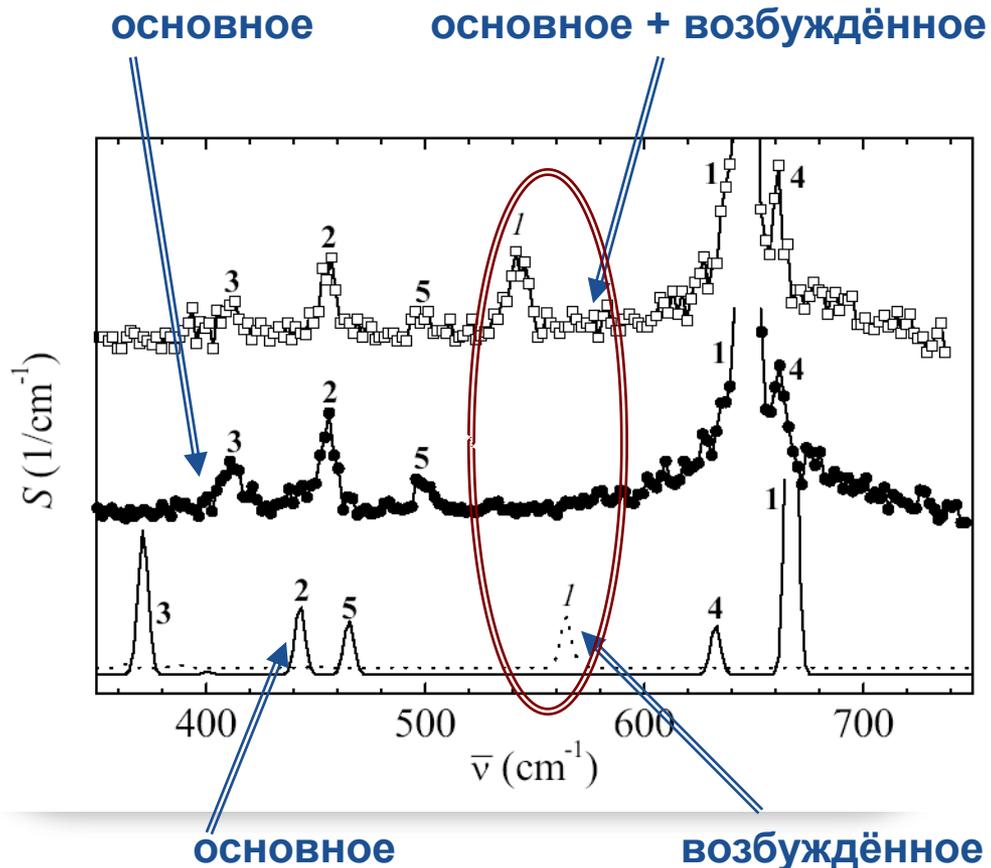
- Fe
- C
- N
- O



основное
состояние

возбуждённое
состояние 1

возбуждённое
состояние 2



основное

возбуждённое

Нано-композитные материалы: что определяет их свойства?

 PRL **100**, 235503 (2008)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

 week ending
13 JUNE 2008

Vibrational Properties of Nanograins and Interfaces in Nanocrystalline Materials

 S. Stankov,¹ Y.Z. Yue,^{2,3} M. Miglierini,⁴ B. Sepiol,⁵ I. Sergueev,¹ A.I. Chumakov,¹ L. Hu,^{2,3} P. Svec,⁶ and R. Rüffer¹
¹European Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble, France

²Section of Chemistry, Aalborg University, 9000 Aalborg, Denmark

³Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Shandong University, 250061 Jinan, China

⁴Department of Nuclear Physics and Technology, Slovak University of Technology, 81219 Bratislava, Slovakia

⁵Faculty of Physics, University of Vienna, 1090 Vienna, Austria

⁶Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, 84511 Bratislava, Slovakia

(Received 15 June 2007; revised manuscript received 19 November 2007; published 12 June 2008)

The vibrational dynamics of nanocrystalline $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ was studied at various phases of crystallization. The density of phonon states (DOS) of the nanograins was separated from that of the interfaces for a wide range of grain sizes and interface thicknesses. The DOS of the nanograins does not vary with their size and down to 2 nm grains still closely resembles that of the bulk. The anomalous enhancement of the phonon states at low and high energies originates from the DOS of the interfaces and scales linearly to their atomic fraction.



Протокол отжига:

образцы:

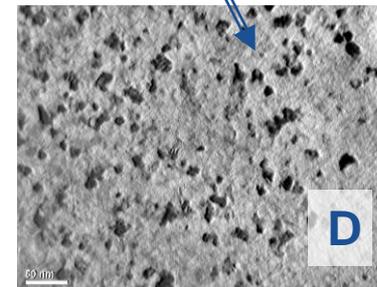
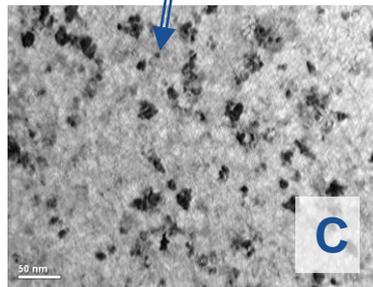
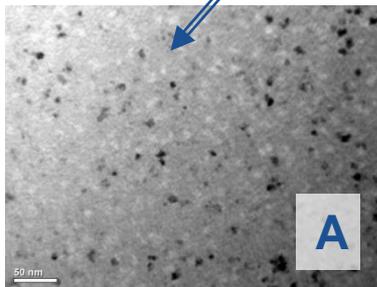
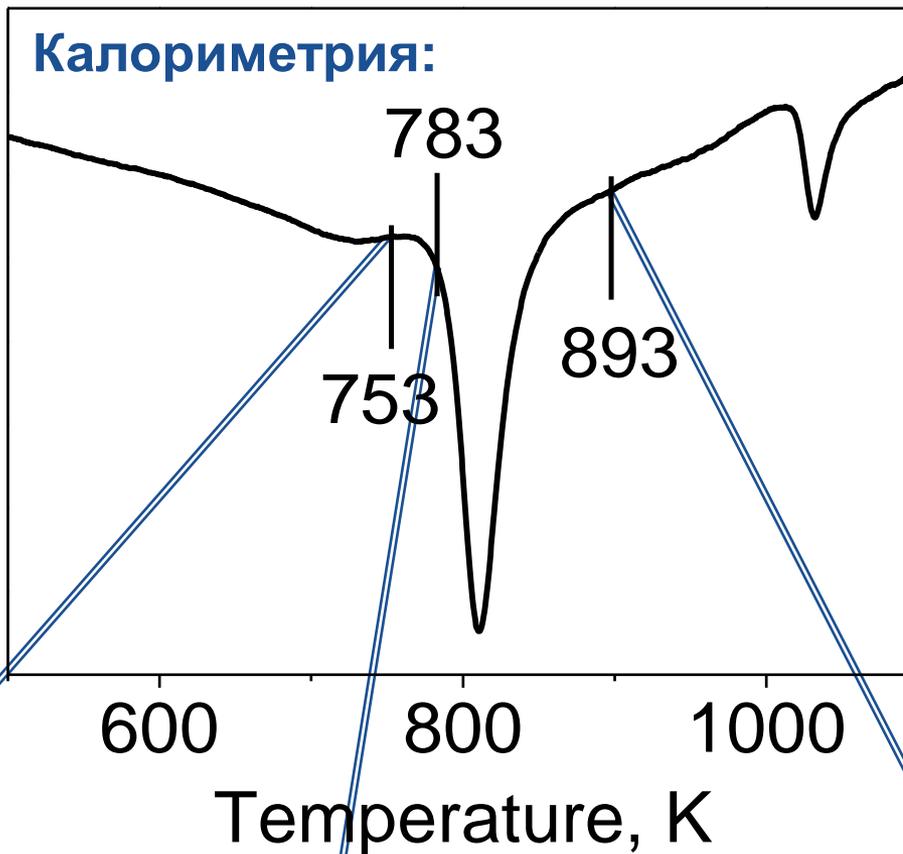
исходный

A - 753K / 10 min

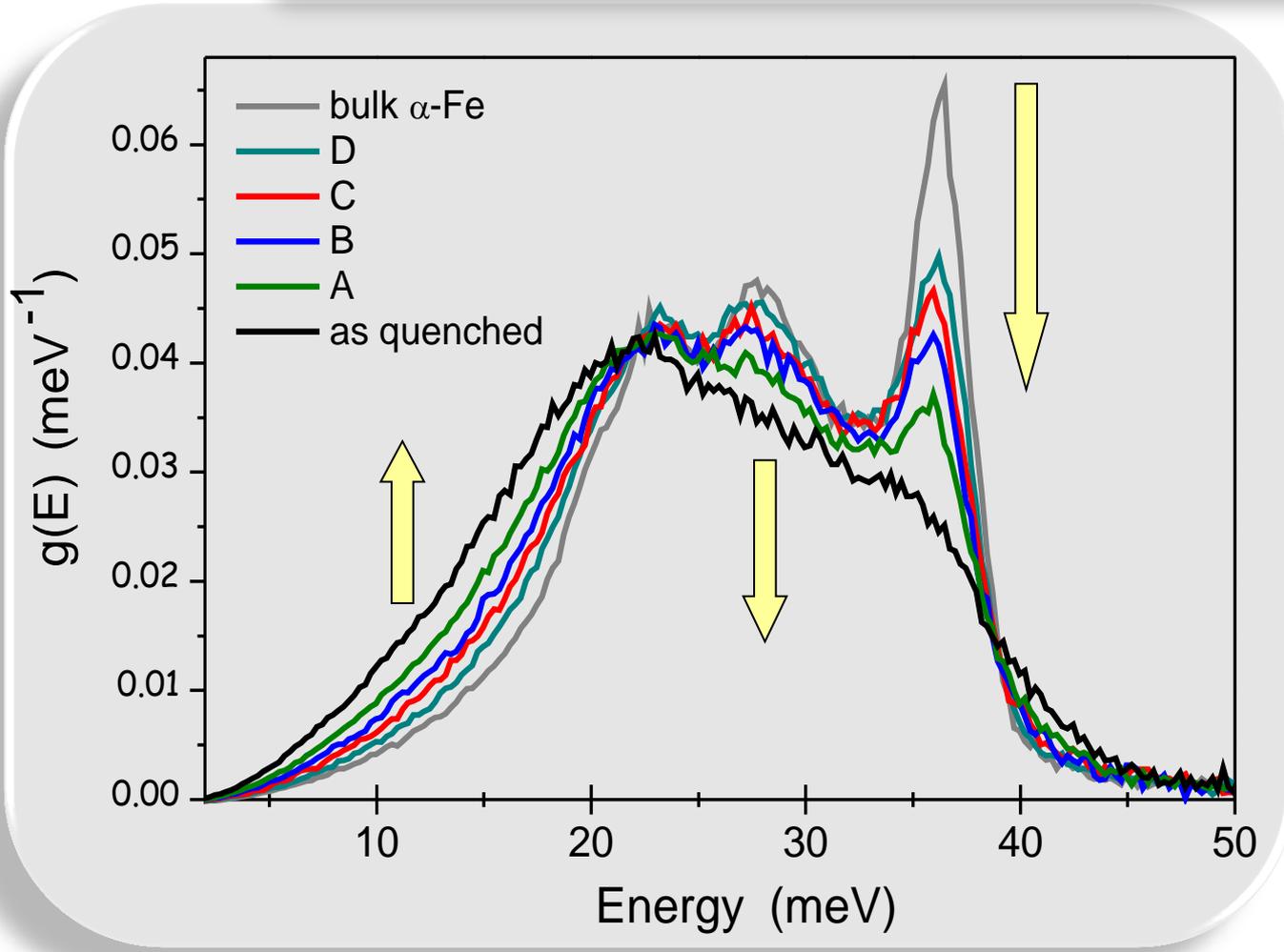
B - 783K / 10 min

C - 783K / 30 min

D - 893K / 80 min



Плотность фононных состояний:



α - Fe foil

D: 893K, d=14.9 nm

C: 783K, d=13.4 nm

B: 783K, d=12.5 nm

A: 753K, d=10.9 nm

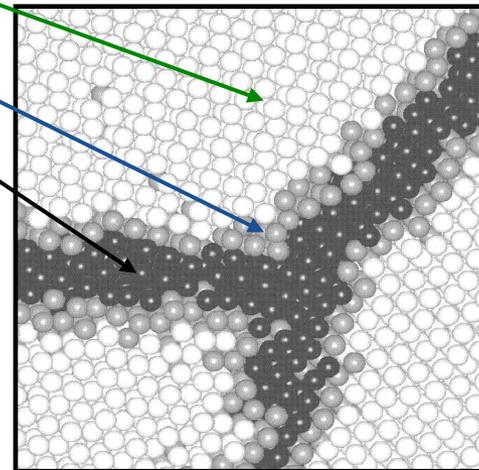
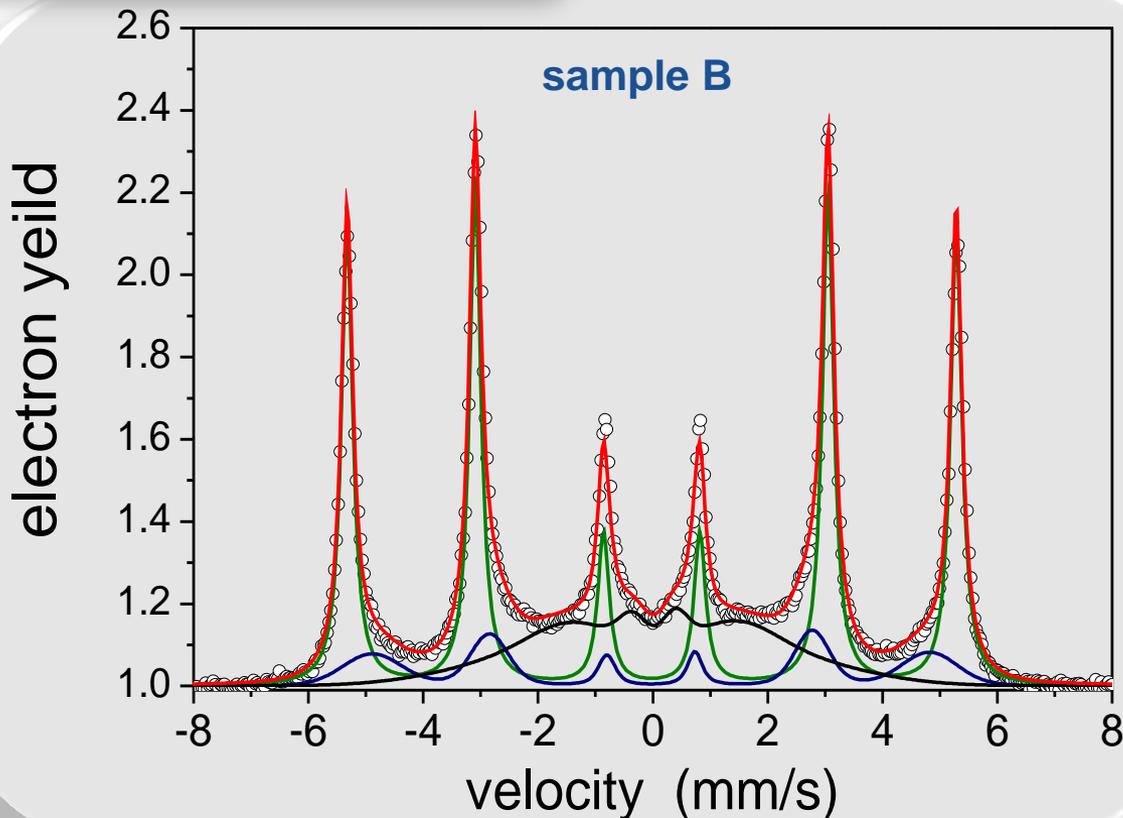
as-quenched: d=2.2 nm

Аномалии вызваны нанокристаллитами?

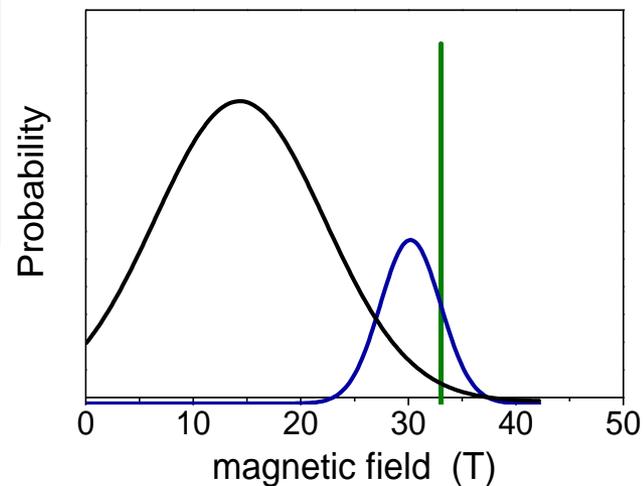
Мессбауэровская спектроскопия

нано-зёрно
поверхность зерна
прослойка

модель композита



магнитное поле



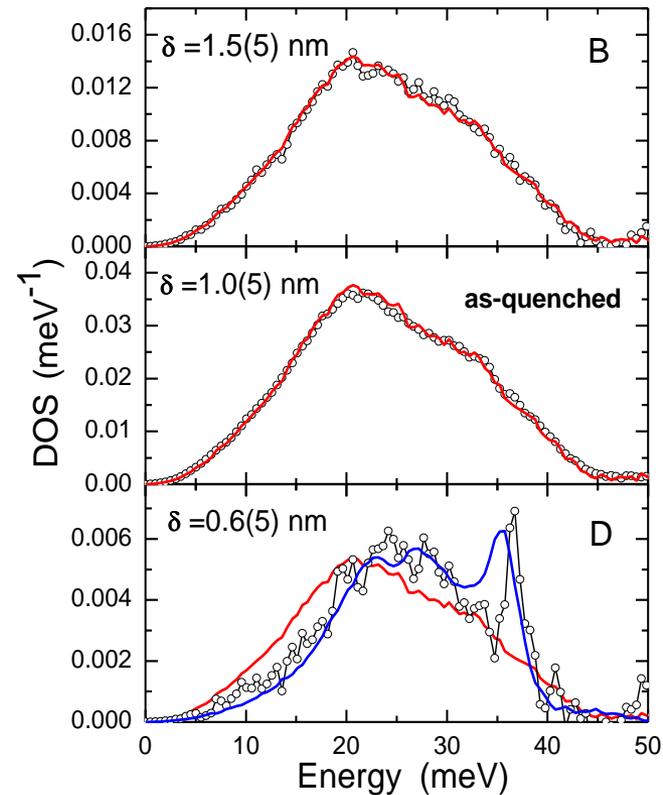
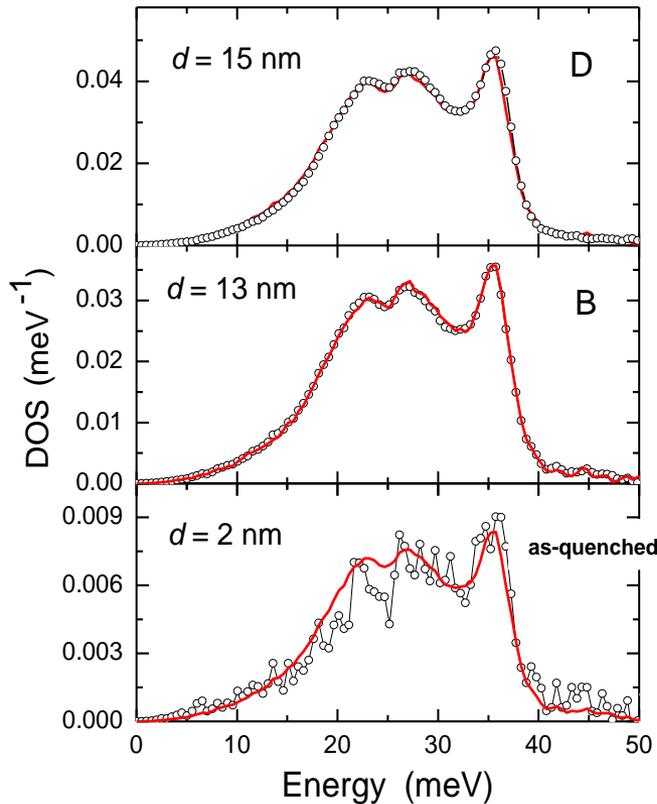
M. Miglierini, and J. M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 2303 (1997)

M. Miglierini, and J. M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 2321 (1997)

Плотность фононных состояний

нано-зёрна

прослойка



**Свойства нанозёрен (вплоть до 2 нм) остаются такими же как в объёме
Аномалии фононного спектра связаны с стеклообразной прослойкой**

Что такое «поверхность» для атомных колебаний?

PRL 99, 066103 (2007)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
10 AUGUST 2007

Phonons at the Fe(110) Surface

T. Ślęzak,^{1,2} J. Łażewski,³ S. Stankov,⁴ K. Parlinski,³ R. Reitering,⁵ M. Rennhofer,⁵ R. Rüffer,⁴ B. Sepiol,⁵ M. Ślęzak,²
N. Spiridis,¹ M. Zając,² A. I. Chumakov,⁴ and J. Korecki^{1,2}

¹*Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, 30-239 Kraków, Poland*

²*Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland*

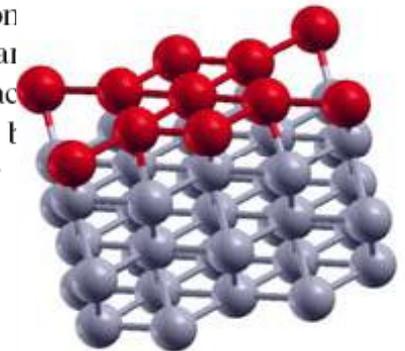
³*Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Kraków, Poland*

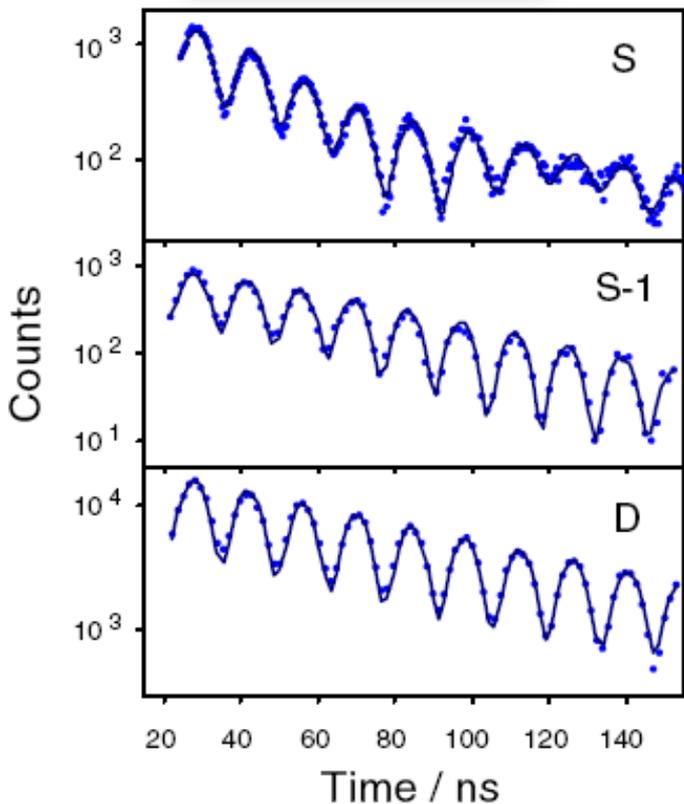
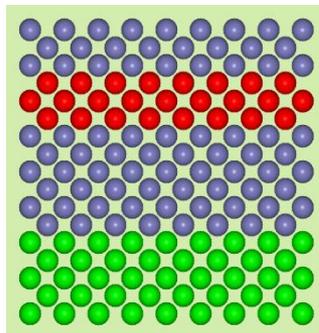
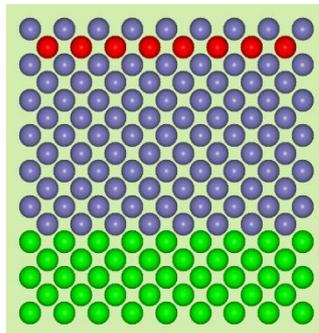
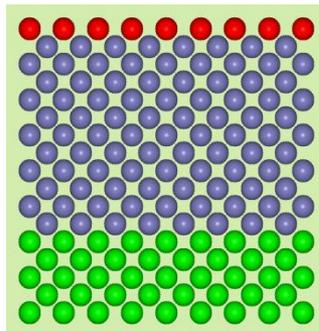
⁴*European Synchrotron Radiation Facility, BP220, F-38043 Grenoble, France*

⁵*Scattering and Spectroscopy Group, Faculty of Physics, University of Vienna, A-1090 Wien, Austria*

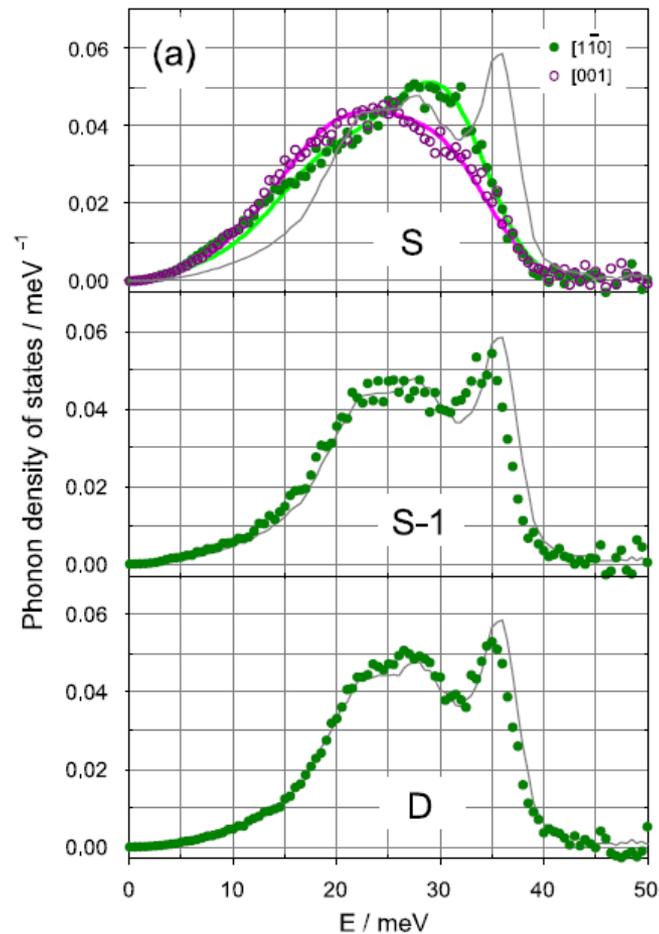
(Received 28 March 2007; published 7 August 2007)

The in-plane density of phonon states of clean Fe(110) surface was measured separately for the first and second atomic monolayers using nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation. The results show that atoms of the first layer vibrate with frequencies significantly lower and at larger amplitudes than those in the bulk, and that vibrational spectra along two perpendicular in-surface directions are different. The vibrations of the second layer are already very close to those of the bulk. The agreement of the experimental results and the first-principles calculations allows for a better understanding of the observed phenomena.

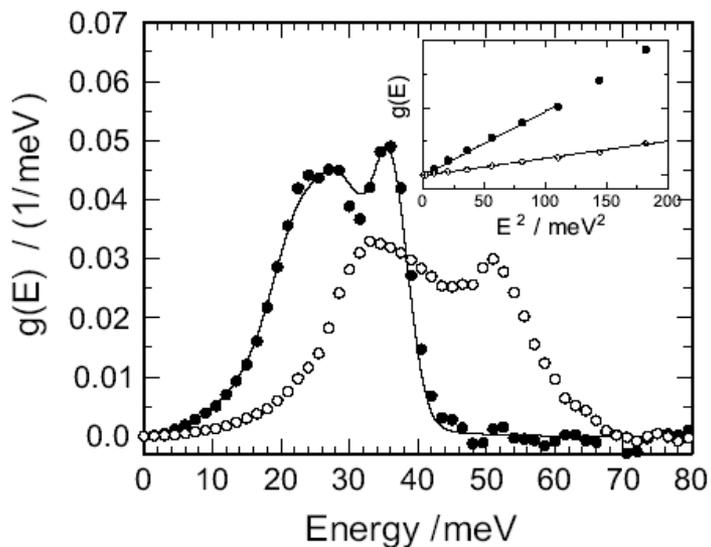
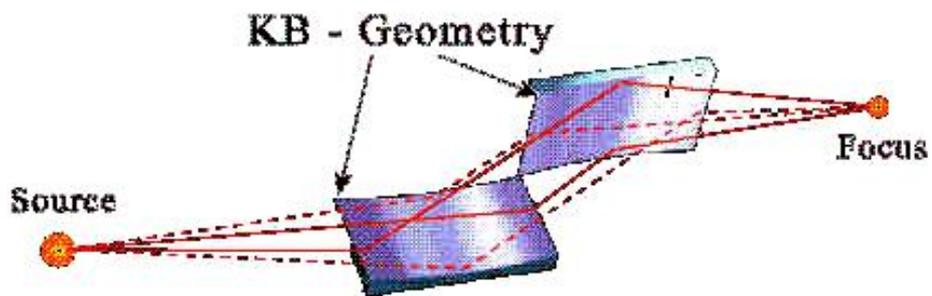




Плотность состояний:

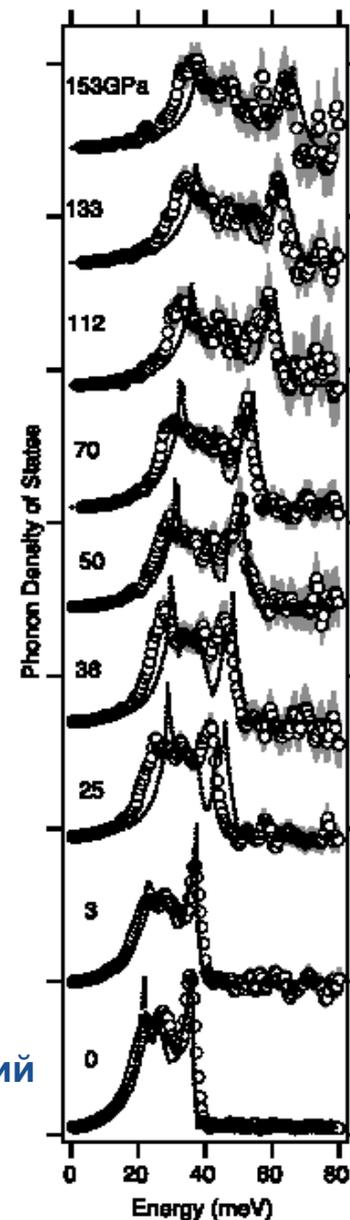


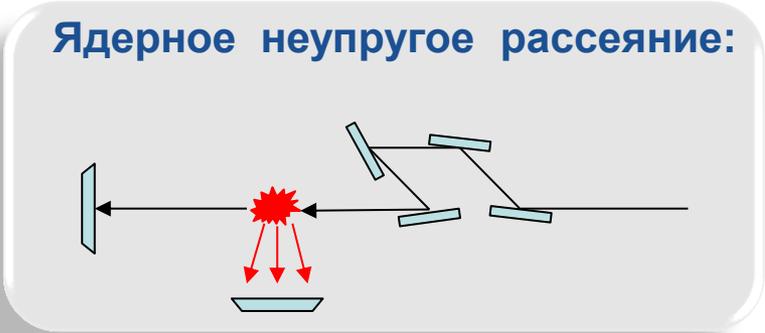
Исследования материалов при давлениях в нижней мантии Земли



Плотность фоновых состояний
железа при 42 ГПа
R. Lübbers et al.

Плотность фоновых состояний
железа при 153 ГПа
H. K. Mao et al.

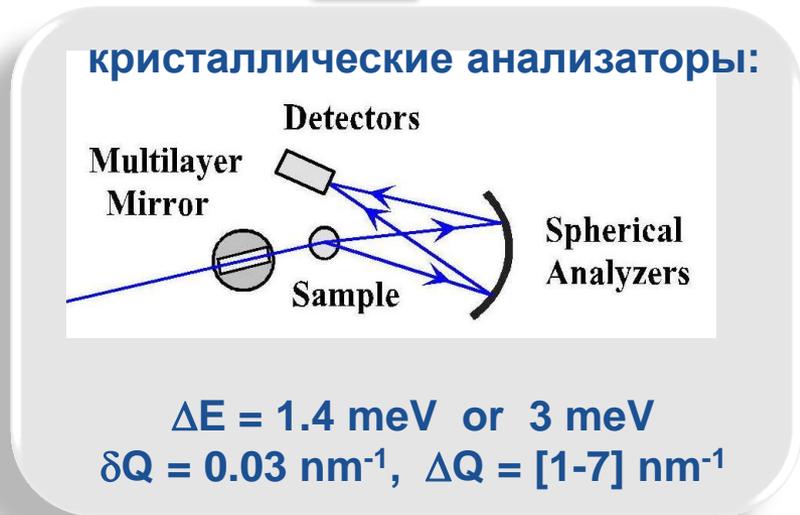
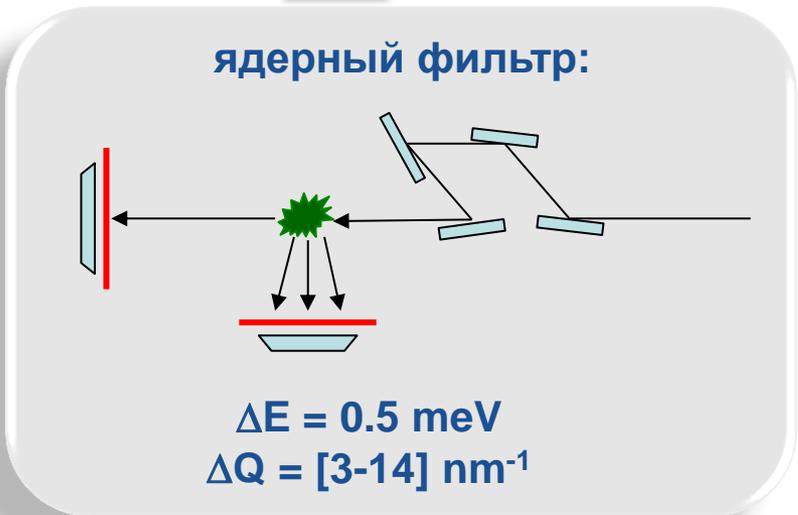




переместим резонанс из образца в детектор

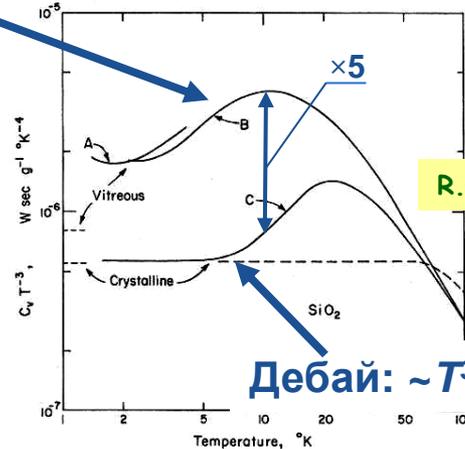


Неупругое рентгеновское рассеяние:



дополнительные
степени свободы?

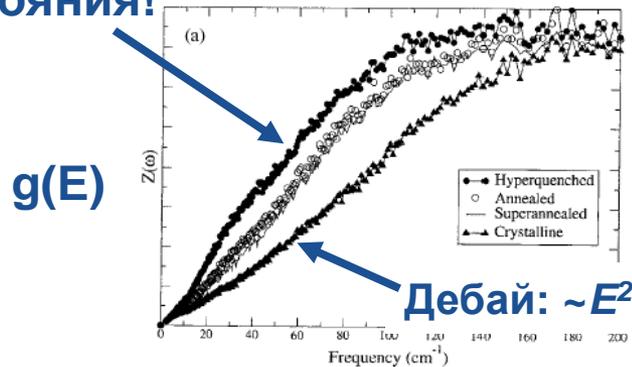
избыток теплоёмкости:
 C_p / T^3



R.C.Zeller et al., PRB 4,2029,1971

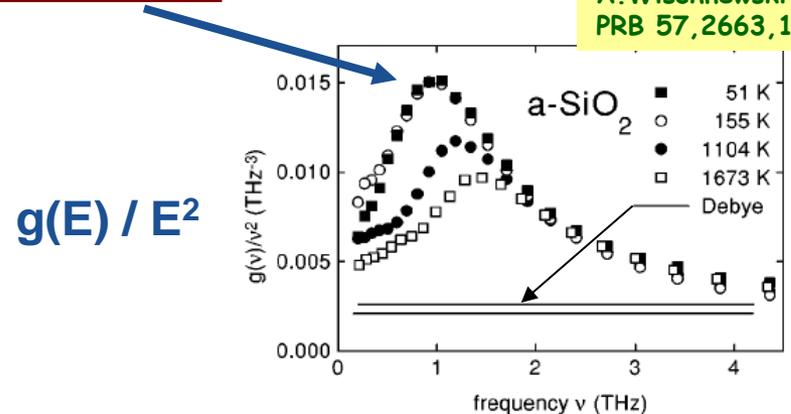
FIG. 4. Specific heat of vitreous SiO_2 and crystal quartz, plotted as $C_p T^{-3}$ vs T . A: I. R. Vitreosil (Ref. 29); B: vitreous silica (after Refs. 30–32); C: α -quartz

DOS $g(E)$:
дополнительные
колебательные
состояния!



C.A. Angel et al.,
J.Phys.:Cond.Matt. 15,S1051,2003

Приведённая DOS $g(E)/E^2$:
«бозон»-пик!



A.Wischnewski et al.,
PRB 57,2663,1998



- исследование архитипичной системы SiO_2
- измерение DOS для различных кристаллических и аморфных полиформов
- сравнение чисел вибрационных состояний в абсолютных единицах

стекло



amorphous

α -кристобалит



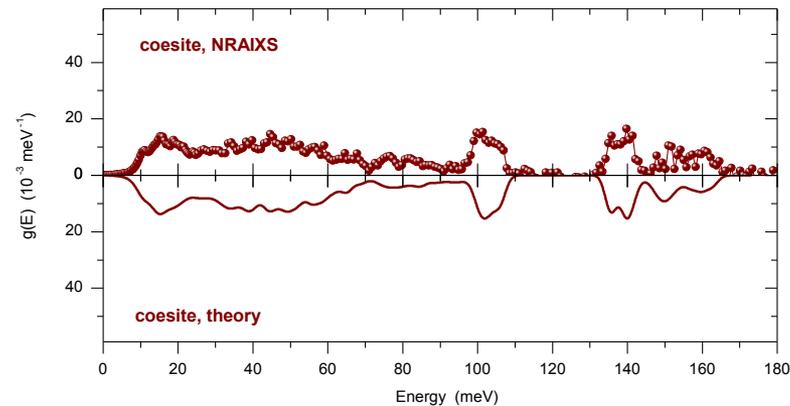
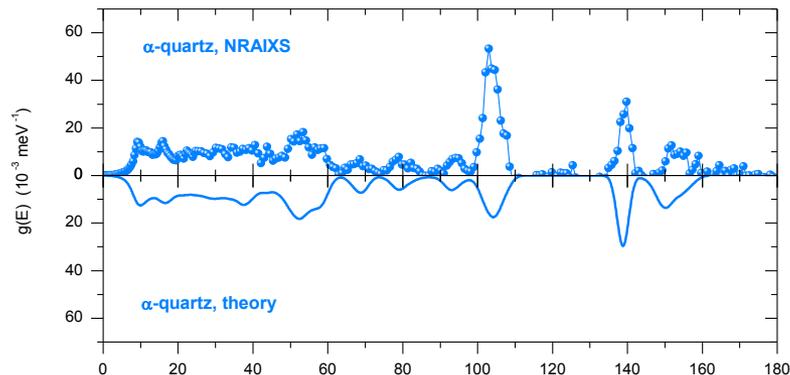
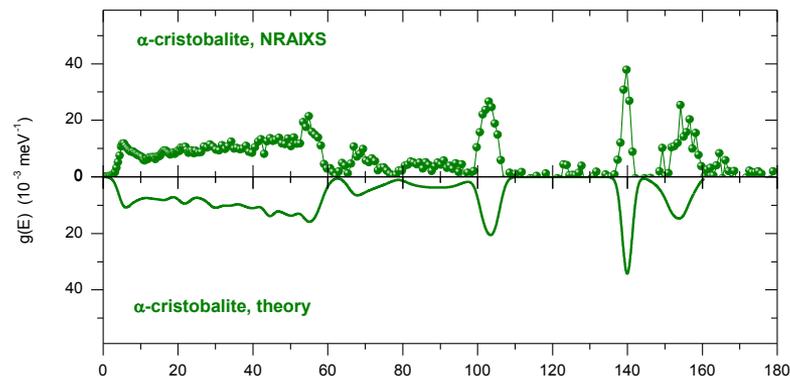
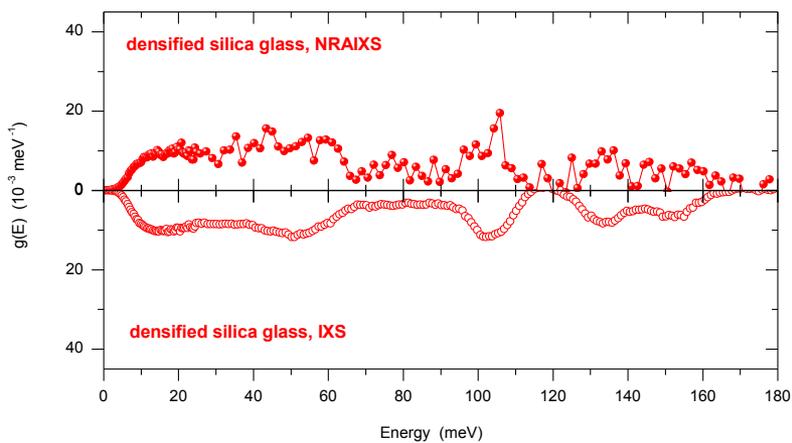
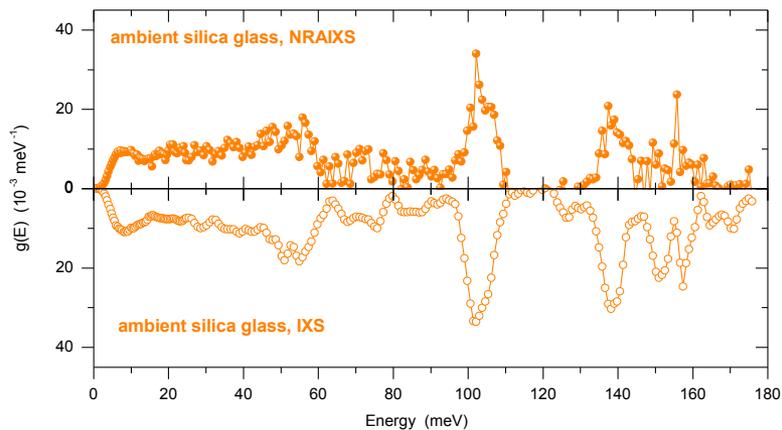
α -кварц



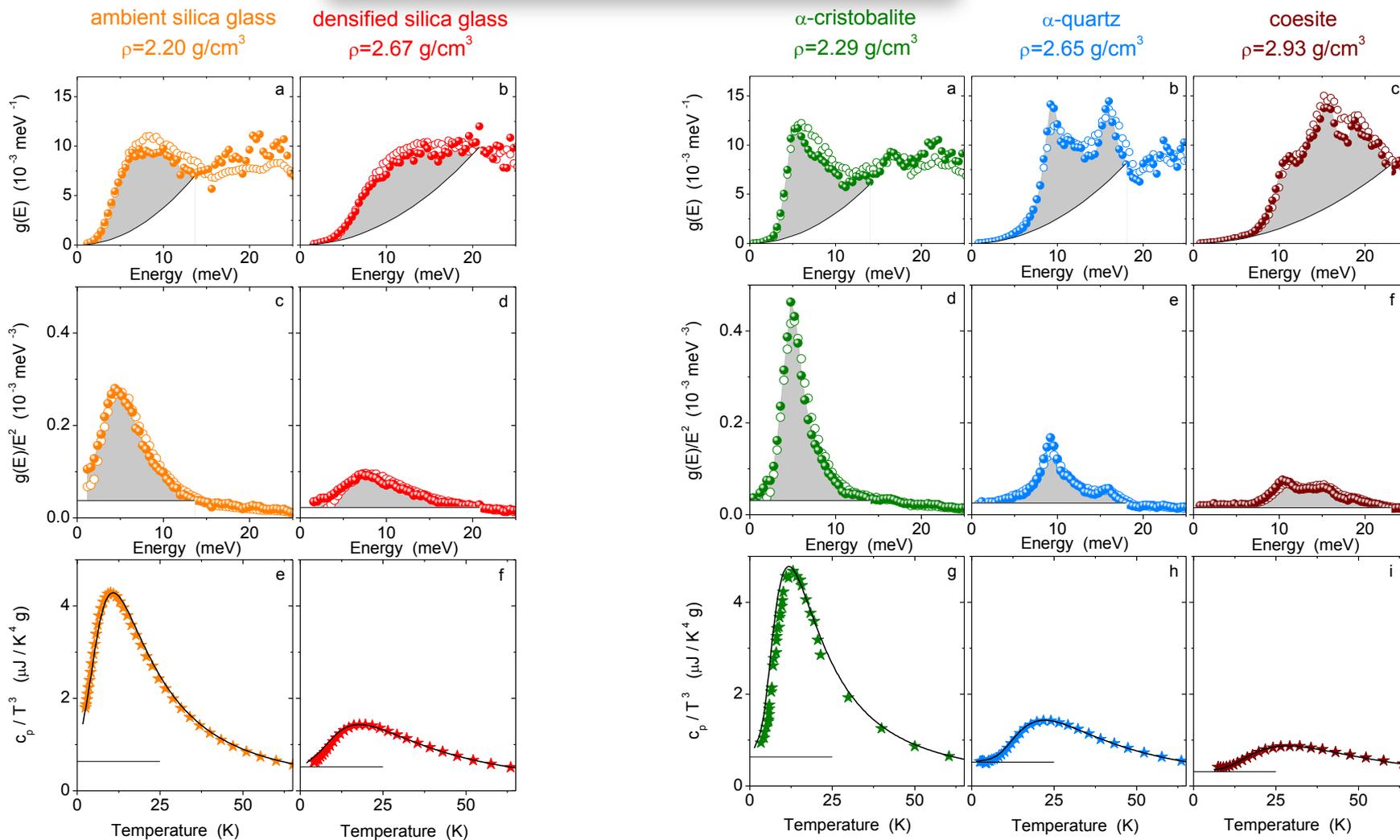
КОЭСИТ



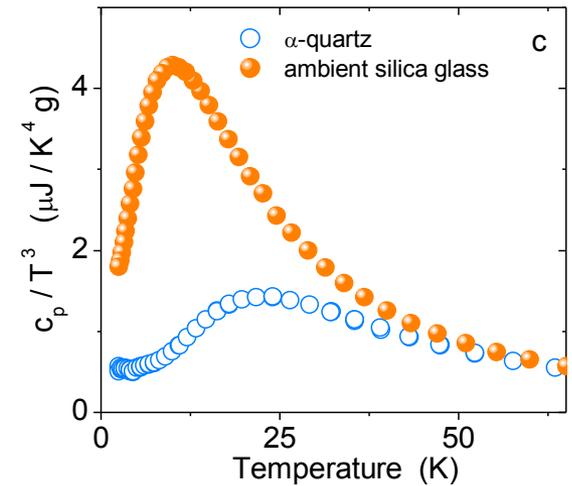
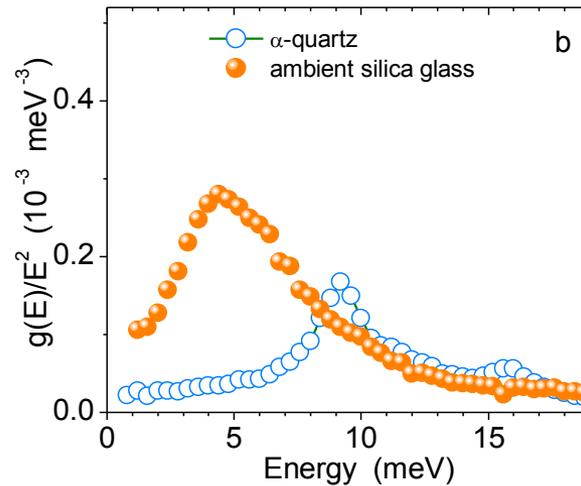
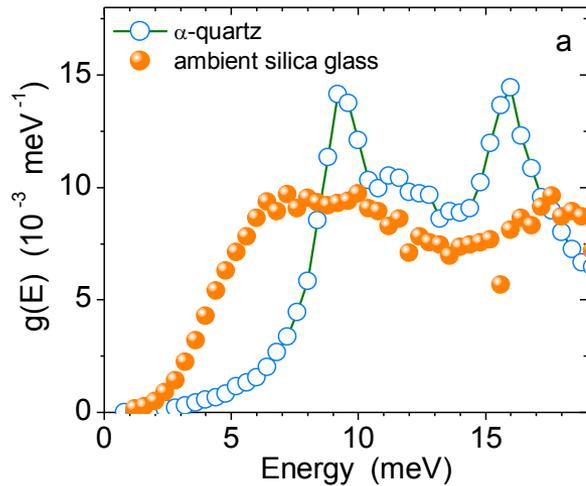
DOS в полном энергетическом диапазоне



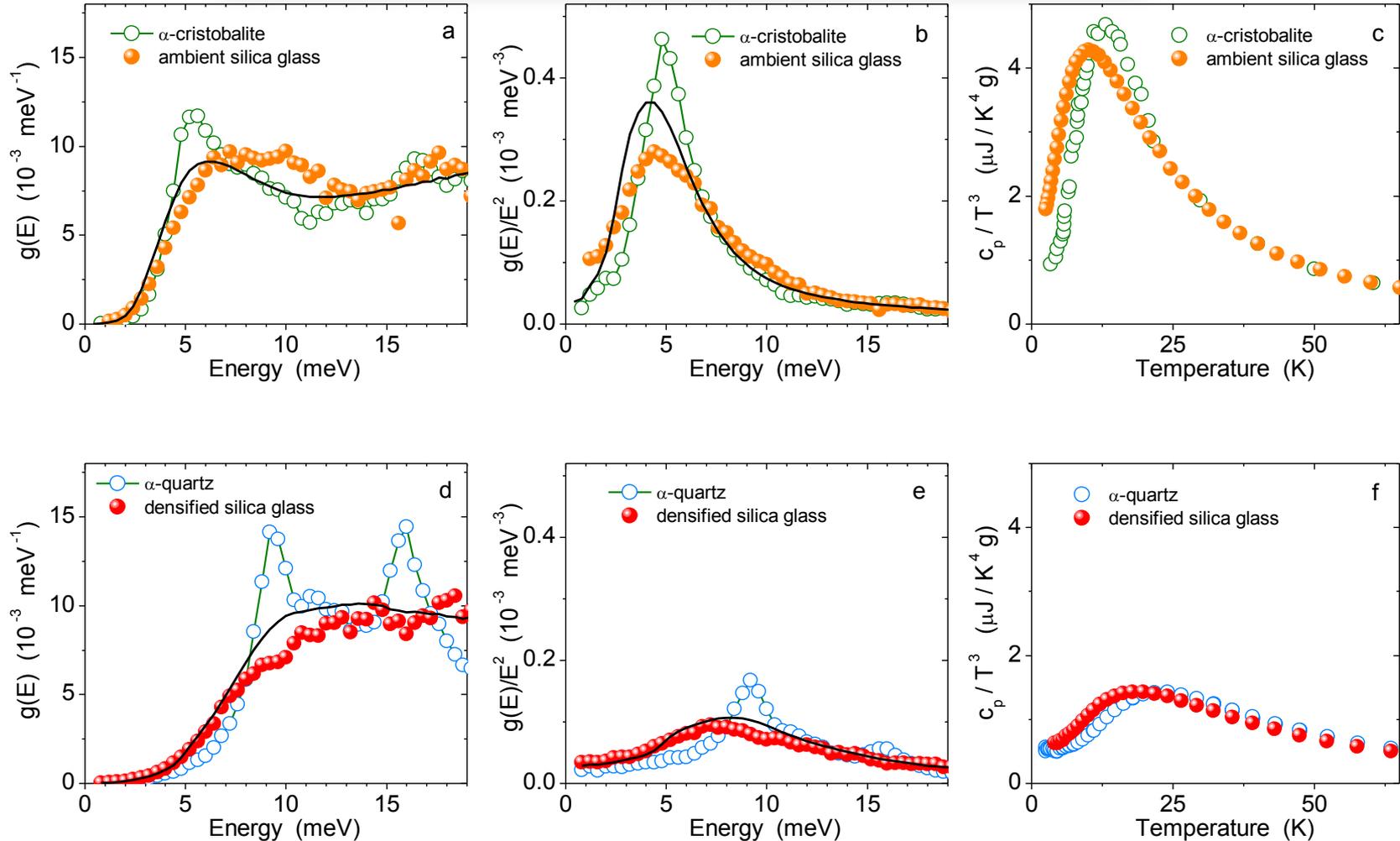
DOS в области малых энергий:



Сравнение типичных полиморфов стекла и кристалла:



Сравнение полиморфов стекол и кристаллов с равной плотностью:



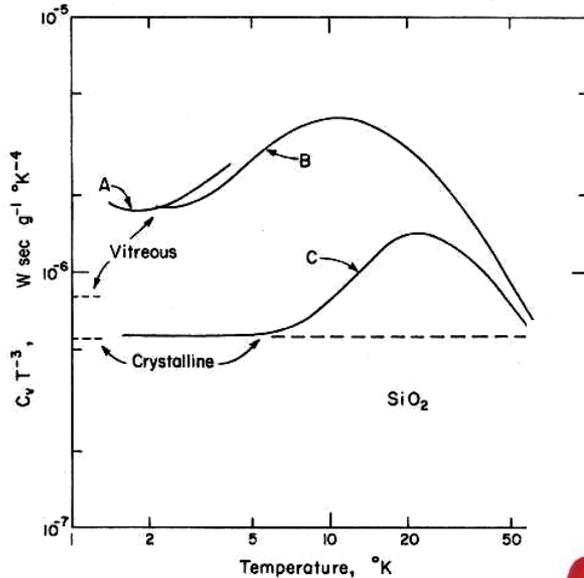


FIG. 4. Specific heat of vitreous SiO_2 and quartz, plotted as $C_v T^{-3}$ vs T . A: I. R. Vitreous 29); B: vitreous silica (after Refs. 30–32); C:

Избыток теплоёмкости стёкол не связан с разупорядоченностью атомных положений



Избыток теплоёмкости стёкол обусловлен меньшей плотностью, следовательно, не является аномалией



Стандартные методы исследования атомной динамики



Вы можете исследовать всё,
но не всегда удобно
и не совсем точно.

Ядерное неупругое рассеяние



Вы можете исследовать не всё,
но точно, быстро, просто,
и там, где Вам нужно.

Приезжайте
в Гренобль!

www.esrf.fr

www.esrf.fr

chumakov@esrf.fr

Applying for beamtime — ESRF - Mozilla Firefox

www.esrf.fr/UsersAndScience/UserGuide/Applying/

A Light for Science

Home Intranet About Us News Events Users & Science Innovation Solutions Operation Technologies Jobs

navigation
User Guide
Who to Contact
Introduction to the ESRF as a user facility
Useful Telephone and Fax numbers for Users
Safety information for users
Applying for beamtime
ESRF User Portal (SMIS)
Scientific areas and review committees
Scientific Infrastructure Group
Beamline status
Safety Requirements
Long Term Projects - General Information
Allocation of beamtime for Macromolecular Crystallography
Electronic Submission - Guidelines
Users from Non-Contracting Party Countries
Proposals & Publications in the ESRF Library Database
Difficulties preparing/submitting your proposal?

you are here: home → users and science → user guide → applying for beamtime

Applying for beamtime

by [Anees Carlet](#) — last modified 16-02-2012 11:52

Please use the [ESRF User Portal \(SMIS\)](#) to submit proposals and experiment reports, to check their status, and to list and consult previous proposals and experiments.

Please try to submit your proposal as early as possible in order to avoid overloading the applications system.

Proposals & Publications in the ESRF Library Database: [DETAILS on procedure](#)

proposal round april 2012	
Proposal deadlines	1 MARCH 2012 (inclusive) for beam time from August 2012 to February 2013 15 JANUARY 2012 (inclusive) for Long-Term Project (LTP) applications Submit proposal
Review Committee Meetings	26 - 27 April 2012

**** IMPORTANT INFORMATION ****

If you intend to submit a new Application for Beam Time, please note that you are required:

- * to use the **NEW TEMPLATE** of the "Experimental Method Form" for a Standard Research Proposal;
- * to make sure that the **EXPERIMENTAL REPORTS** registered as "relevant reports" in your new Application for Beam Time have been **EFFECTIVELY** submitted and registered in our data base. Please submit, as far as possible, experimental reports (if necessary *preliminary reports*) on your most recent experiments, even those carried out during the last 6 months preceding the proposal submission deadline, and register them in your new proposal(s) as "relevant reports".

Information for Users
Proposal deadline for beamtime Aug. 2012 to Feb. 2013:
 01 March 2012
Long Term Projects:
 15 January 2012
Review Committee Meetings:
 26 - 27 April 2012
 ■ Applying for beamtime
 ■ Proposal submission
 ■ Safety
 ■ Beamlines
 ■ CRG Office
 ■ Who to contact

User guide

ESRF news
 Subscribe to the free digital edition

Seminars
 BEAMLINES: SOPHISTICATED SYSTEMS CONSTRUCTED FROM SIMPLE BUILDING BLOCKS.
 24-02-2012

Спасибо за внимание ...
и надеюсь увидеть Вас
в Гренобле

