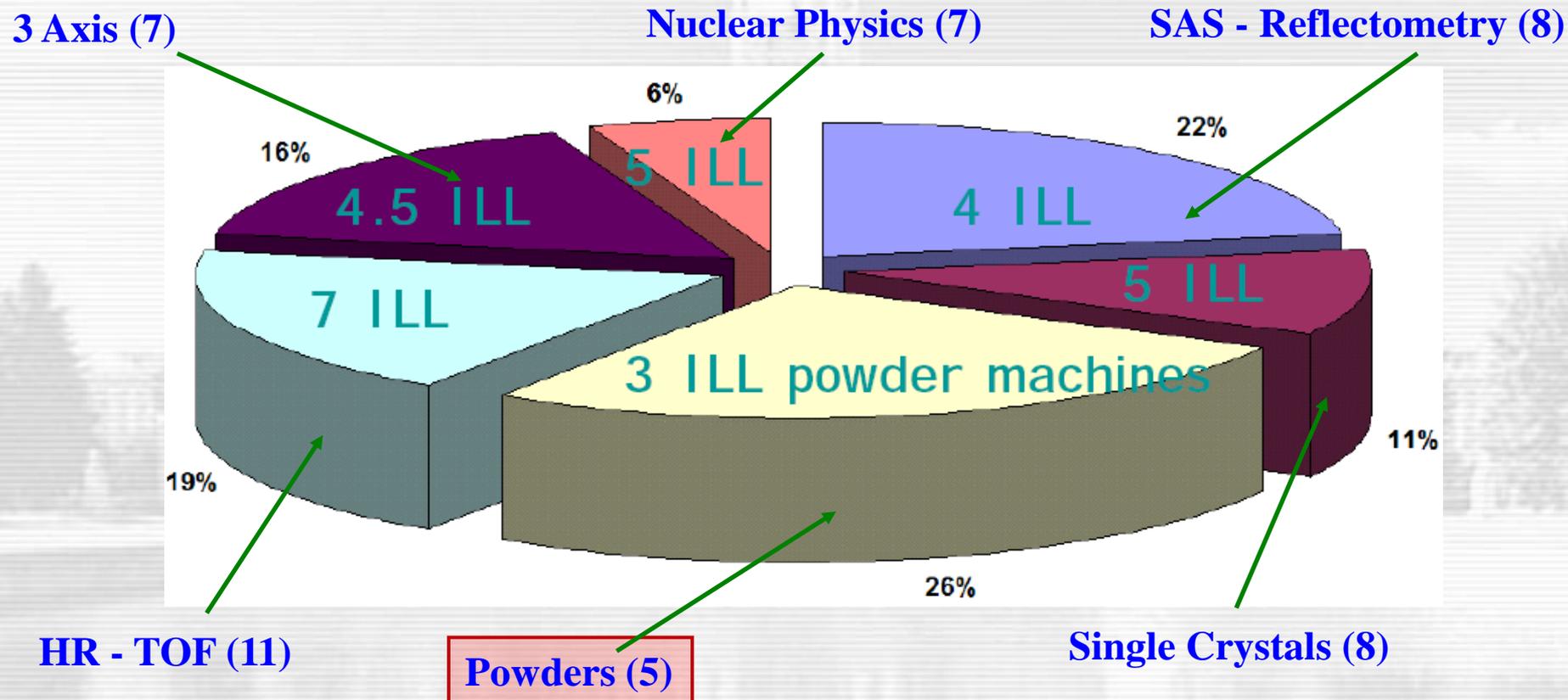


Дифракция на “порошках”: принципы, задачи, тенденции

Анатолий Михайлович БАЛАГУРОВ

Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка, ОИЯИ, Дубна, bala@nf.jinr.ru



В ILL (Гренобль) **5** дифрактометров для поликристаллов обеспечивают **26%** предложений

Организация Объединенных Наций

Международные годы

2014 год

Международный год малых островных развивающихся государств

Международный год кристаллографии

Международный год семейных фермерских хозяйств

2013 год

Международный год квиноа



Международный год водного сотрудничества



2012 год

Международный год устойчивой энергетики для всех

Международный год кооперативов

2011 год

Международный год лесов

Международный год лиц африканского происхождения

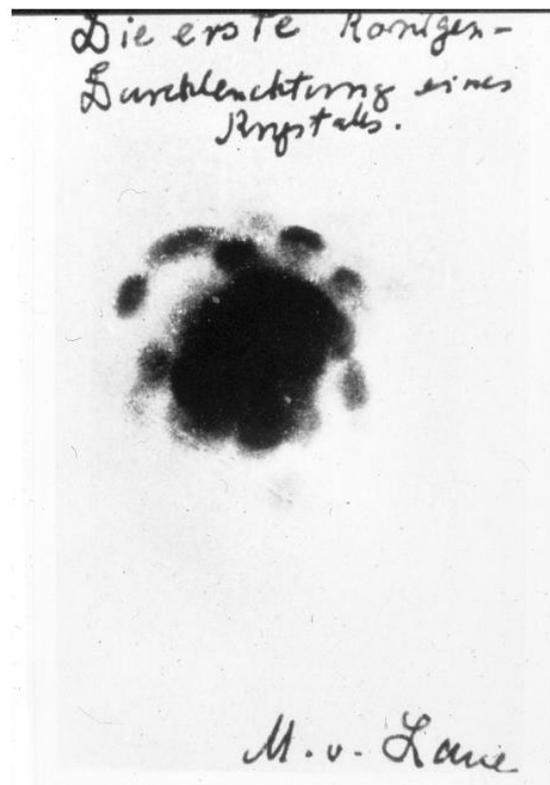
Международный год молодежи: диалог и взаимопонимание

Международный год химии

2012, Laue centennial: 100-летие открытия дифракции в кристаллах в 1912 году



Макс фон Лауэ 1879 – 1960,
Германия
Нобелевская премия (1915 г.)
«За открытие дифракции
рентгеновских лучей на
кристаллах»

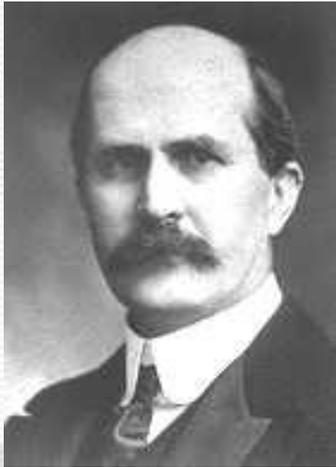


The observation of X-ray diffraction by Friedrich, Knipping & Laue (1912) is one of the most important discoveries in the history of science, with **monumental consequences**.

10 наиболее выдающихся открытий в истории человечества

- (1) Таблица Менделеева, 1869 г., **Д.И.Менделеев, Россия**
- (2) Технология получения железа, приблизительно 3500 год до н.э., Древний Египет
- (3) Изобретение транзистора, 1948 г., **Дж.Бардин и др., США**
- (4) Получение стекла, приблизительно 2200 год до н.э., северо-западный Иран
- (5) Изобретение оптического микроскопа, 1668 год, **Левенгук**, Нидерланды
- (6) Создание современного бетона, 1775 год, **Дж.Смитон**, Англия
- (7) Получение стали в тиглях, приблизительно 300 год до н.э., южная Индия
- (8) Получение жидкой меди и медных отливок, приблизительно в 5000 году до н.э. на территории современной Турции
- (9) Открытие дифракции рентгеновских лучей кристаллическими телами, важнейший метод изучения строения вещества, 1912 год, **Макс фон Лауэ**
- (10) Бессемеровский процесс получения низкоуглеродистого железа, 1856 год, **Г.Бессемер**, Англия

Начало структурного анализа кристаллов, отец и сын Брэгги



**Вильям Генри Брэгг
(William Henry Bragg)
(отец, 1862-1942)**

The work of Henry Bragg and his son Lawrence in the two years 1913, 1914 founded a new branch of science of the greatest importance and significance, the analysis of crystal structure by means of X-rays. It is true that the use of X-rays as an instrument for the systematic revelation of the way in which crystals are built is entirely due to Braggs. This was recognized by the award of the Nobel prize for Physics in 1915 to them jointly.



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

**Совместная Нобелевская премия по физике (1915 г.):
«За заслуги в исследовании кристаллов с помощью рентгеновских лучей»**

Первые объекты: NaCl, KCl, KBr, алмаз, ZnS (1913 год)

В монографии “X-rays and Crystal Structure” (1915) – структуры 30 соединений

Порошковая дифракция – метод Дебая-Шеррера



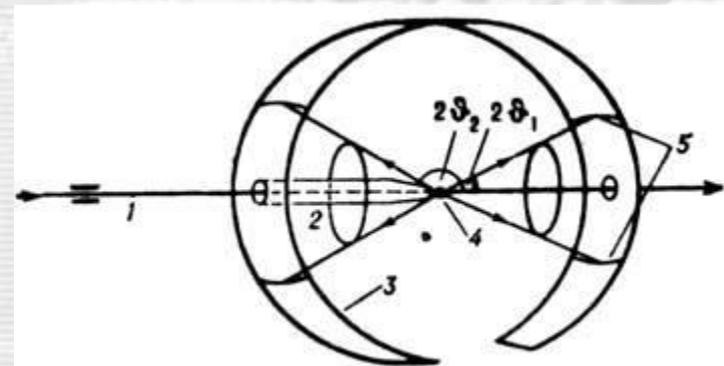
Петер Дебай
(Peter Debye)
1884-1966
Нидерланды

В 1916 году при проведении совместно с Шеррером эксперимента с растёртым порошком фторида лития Дебай получил неожиданный результат. Вместо широких максимумов и минимумов в спектре были обнаружены несколько чётких дифракционных линий. Верная интерпретация этого явления как результата наложения лучей, рассеянных случайно ориентированными кристаллами, привела к созданию **нового метода в рентгеновских исследованиях — порошковой дифракции.**



Пауль Шеррер
(Paul Scherrer)
1890 - 1969

Нобелевская премия по химии (1936):
«за вклад в наше понимание молекулярной структуры в ходе исследований дипольных явлений и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах»



Дифракция на “порошках”: принципы, задачи, тенденции

Акценты лекции:

1. Дифракция нейтронов
2. Исторический уклон
3. Что нового?

**J.R.D. Copley “The Fundamentals of Neutron Powder Diffraction”
NIST Special Publication, 960-2, 2001**

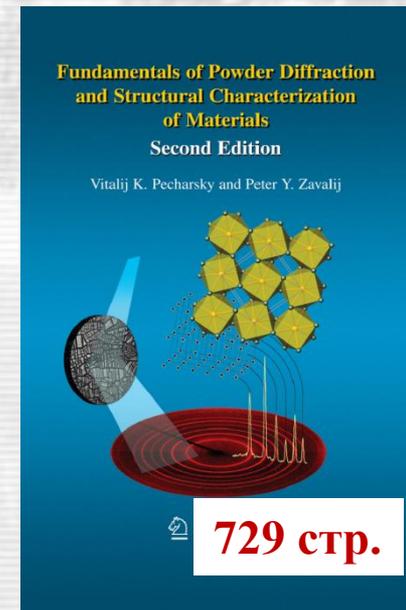
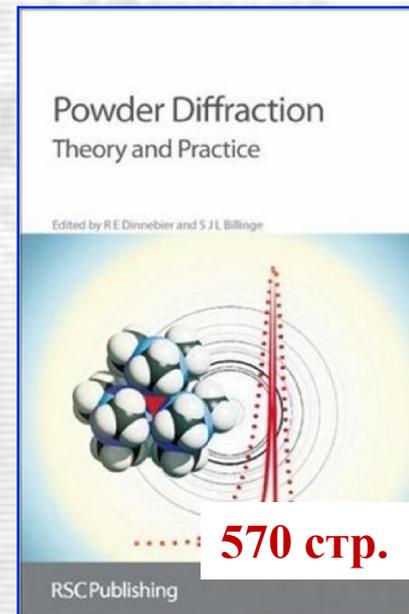
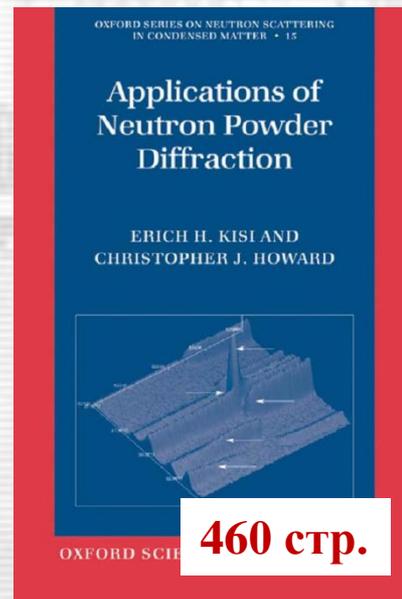
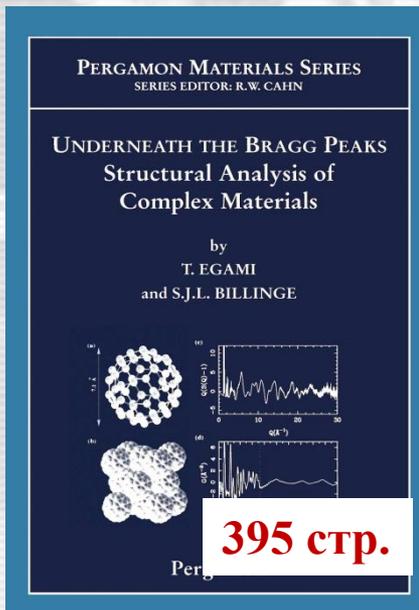
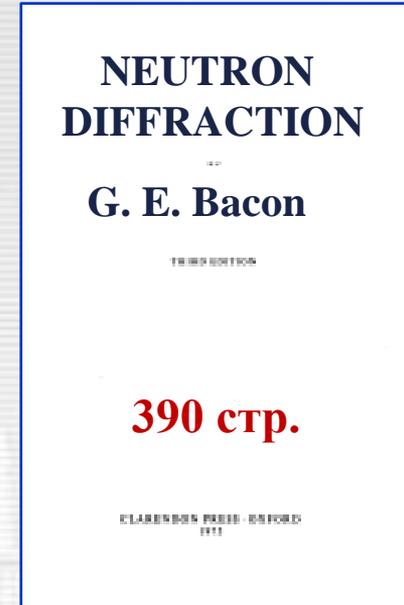
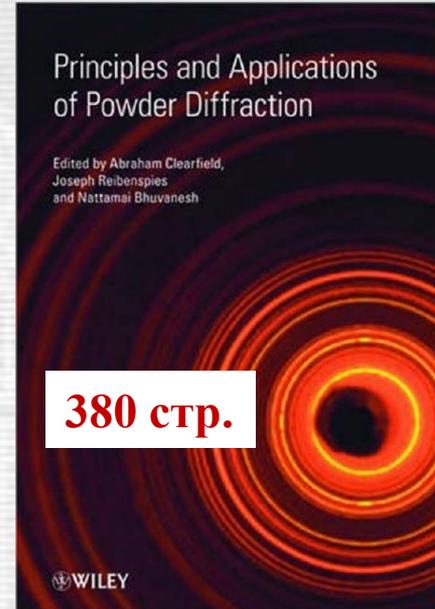
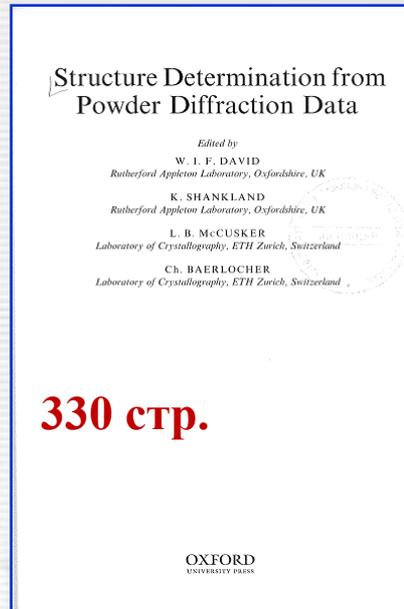
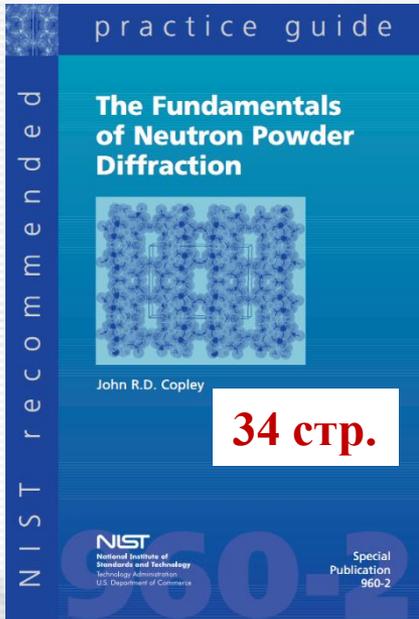
**T. Egami, S.J.L. Billinge “Underneath the Bragg Peaks. Structural Analysis of Complex
Materials” Pergamon Mat. Series, Vol. 7, Oxford, 2003**

**V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural
Characterization of Materials” Springer, 2005**

**“Powder Diffraction. Theory and Practice”
Ed.-s R.E. Dinnebier, S.L.J. Billinge, RSC Publishing, 2008**

**“Principles and Applications of Powder Diffraction”
Ed.-s A. Clearfield, J.H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, Willey, 2008**

Книги по дифракции на “порошках”



Дифракция на “порошках”: принципы, задачи, тенденции

Было недавно на Школах ПИЯФ:

2009 “Спектрометры упругого рассеяния” А.М.Балагуров

2011 “РТОФ-метод в нейтронных дифрактометрах” В.А.Кудряшев

2013 “Магнитная кристаллография и дифракция нейтронов”
А.М.Балагуров

1. Дифракция нейтронов:

- начало
- нейтронография в России

2. Кристаллография: что нового?

3. Брэгговская дифракция нейтронов

- моно- и поли- кристаллы
- сканирование обратного пространства

4. Эксперимент: что нового?

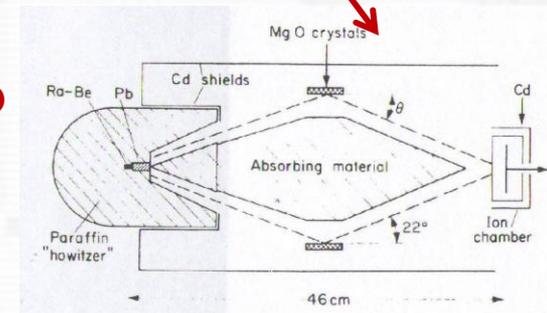
- метод Ритвельда
- импульсные источники 3-го поколения
- разрешение в обратном пространстве
- корреляционная дифрактометрия
- специализация нейтронных дифрактометров

5. Дифракция нейтронов и Li-ионные аккумуляторы

6. Направления и тенденции

Нейтроннография – первые шаги

- 1932 – Чэдвик, открытие частицы с массой 1, зарядом 0 (нейтрона)
- 1934 – Ферми, открытие замедления нейтронов (тепловые нейтроны)
- 1936 – Эльзассер (теория), Хальбан&Прейсверк, Митчел&Пауэрс, демонстрация дифракции нейтронов на поликристалле Fe и монокристалле MgO
- 1939 – First BF_3 neutron detector (Korff & Danforth)
- 1942 / 1946 – первые атомные реакторы в США (Ферми) и СССР (Курчатов)
- 1944 – первый промышленный атомный реактор, Ок-Ридж, США
- 1948 - реактор ВЕР0 в Харуэлле (Англия)
- 1949 – Шалл, Смарт, доказательство антиферромагнетизма в MnO
- 1950 – двухкристальный спектрометр, Бэкон, Англия
- 1952 – first use of ^3He proportional counter (Batchelor)
- 1963 – TOF-technique is started in Dubna
- 1967 – Rietveld method for structural refinement from powder data (Rietveld)
- 1972 – основан Institute Laue-Langevin в Гренобле (Франция)
- 1972 – Linear PSD (multiwire, Charpak) installed on D1B (ILL)
- 1975 – design for high-resolution diffractometer (Hewat)



Первое доказательство дифракции нейтронов

Первый ядерный реактор в ANL (Чикаго)



1942 г. “Чикагская поленница” – рисунок, изображающий запуск первого ядерного реактора. Графитовые блоки, между которыми расположены шары из природного урана.

Э.Ферми в Аргоннской национальной лаборатории (США, 1947)

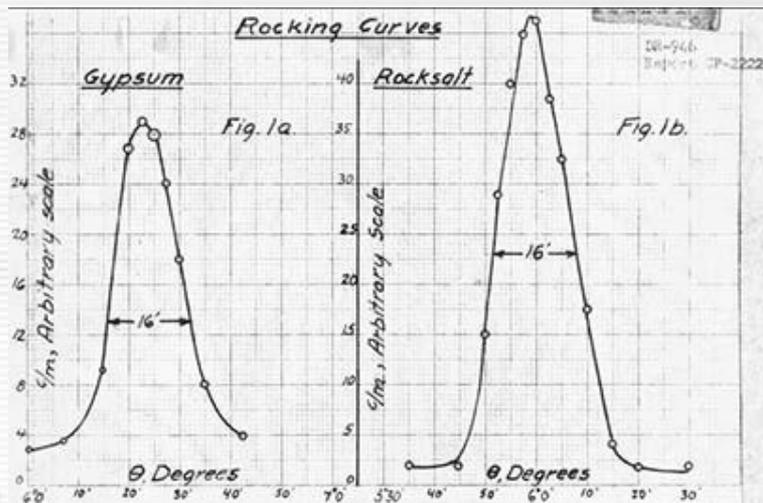


**Энрико Ферми
(Enrico Fermi)**

1901 – 1954, Италия - США
Нобелевская премия (1938 г.)

«за доказательства существования новых радиоактивных элементов, полученных при облучении нейтронами, и связанное с этим открытие ядерных реакций, вызываемых медленными нейтронами»

Первый промышленный реактор, Ок-Ридж, 1944



Первые рокинг-кривые (кривые качания) от монокристаллов гипса и каменной соли. E. O. Wollan and L. B. Borst, Report No. 2222, Clinton Laboratories, Oak Ridge, USA, 1945



Ernest Wollan (left) and Clifford Shull (standing) working with their neutron diffraction unit at the Oak Ridge Graphite Reactor in 1950.

1949 г., AFM структура в MnO, $T_N = 118$ К

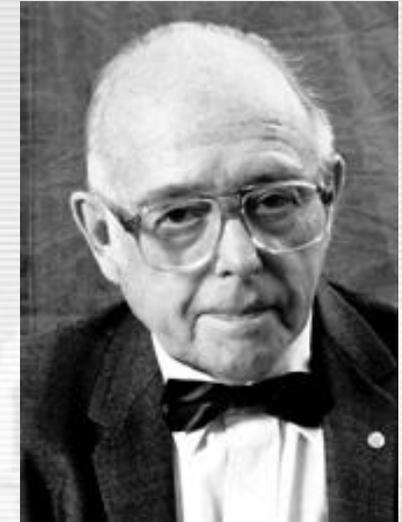
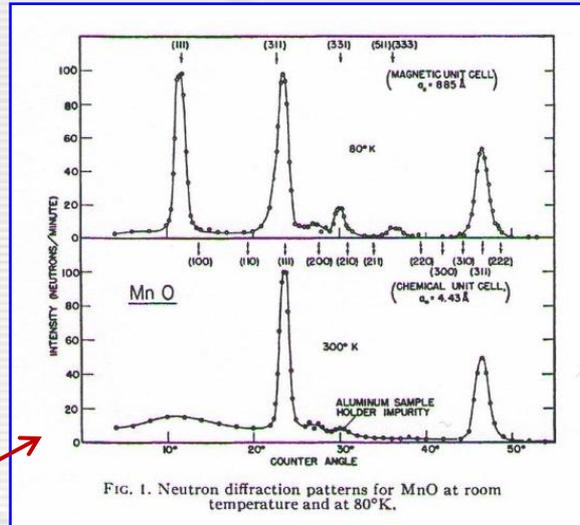
Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction*

C. G. SHULL
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee

AND

J. SAMUEL SMART
Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland
August 29, 1949

TWO necessary conditions for the existence of ferromagnetism are: (1) the atoms must have a net magnetic moment due to an unfilled electron shell, and (2) the exchange integral J relating to the exchange of electrons between neighboring atoms



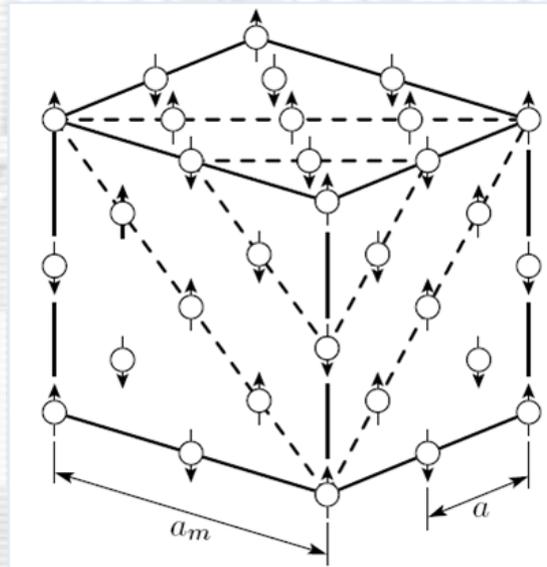
C.G.Shull, J.S.Smart
Physical Review (1949)
AFM of MnO

Clifford Shull
1915 - 2001, США
Нобелевская премия (1994 г.)
«за исследования в области дифракции нейтронов»

$$A_m = 2a$$

$$B_m = 2b$$

$$C_m = 2c$$



Развитие нейтронографии в СССР

1946 – первый реактор в СССР (Курчатовский институт, Москва)



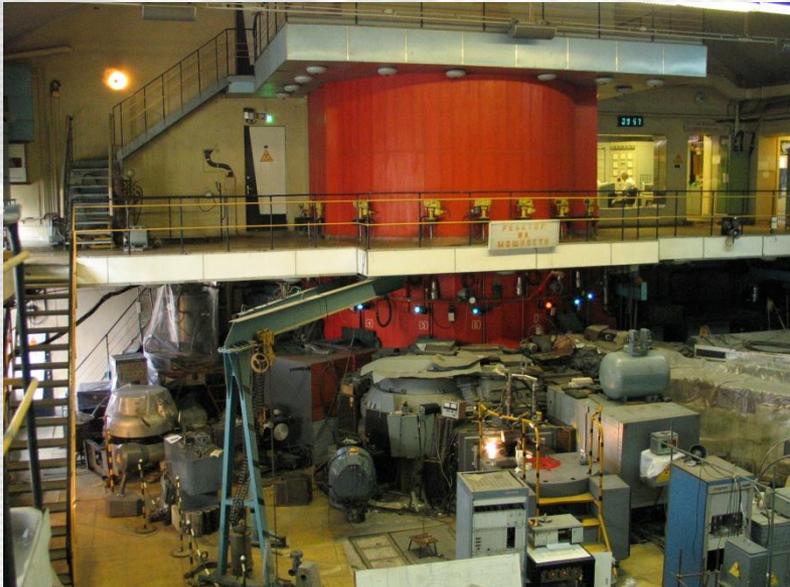
На этом пустыре в 1943 г. был построен будущий “Курчатовский институт”



В этом здании в 1946 г. была осуществлена первая цепная реакция в Европе / Азии



**И.В.Курчатов
1902 - 1960, СССР**



1957: ИРТ – первый исследовательский реактор в СССР в РНЦ КИ, $W = 2$ МВт. Реконструирован в 1981 г. в ИР-8 – тепловая мощность $W = 8$ МВт, 12 горизонтальных каналов.

1959: ВВР-М – Гатчина (ЛИЯФ), 16 МВт, 14 каналов

1966: ИВВ – Заречный (ИФМ), 15 МВт, 6 каналов

1961: ИБР-1 – Дубна (ОИЯИ), 1 кВт, импульсный

Нейтроннография – первые шаги



**Г.Е.Васон, Р.П.Озеров, I.Sosnowska, J.Sosnowski
(Дубна, 1965)**



**Участники Конгресса IUCr
(Москва, 1966) во время визита
в Обнинск на реактор в ФХИ.**



**Р.П.Озеров (справа) с проф.
Х.Фуссом (Германия) во
время школы по нейтронной
физике (Дубна, 1982)**

Литература по истории нейтронографии

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

НЕЙТРОН

К пятидесяти-
летию
открытия



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
1983

Fifty Years of Neutron Diffraction

The advent of neutron scattering

edited by

G E Bacon



Adam Hilger, Bristol

Published with the assistance of the
International Union of Crystallography

История нейтронографии и тенденции ее развития

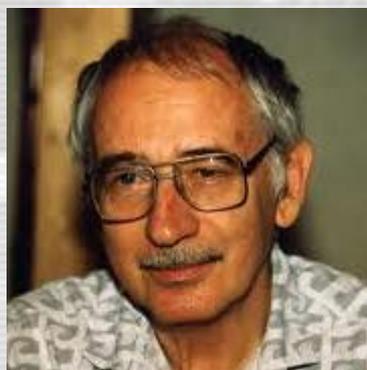
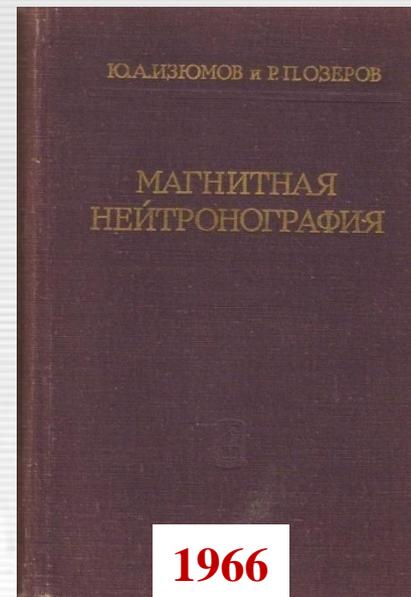
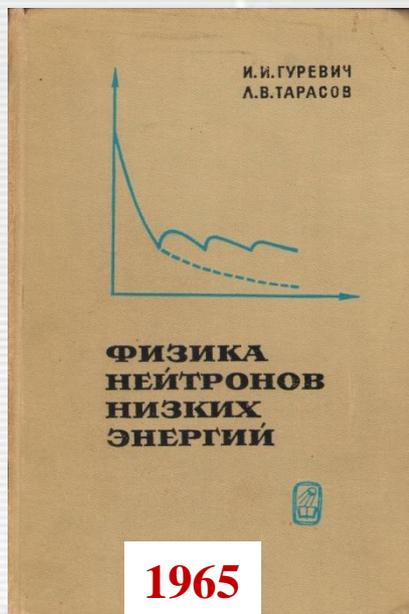
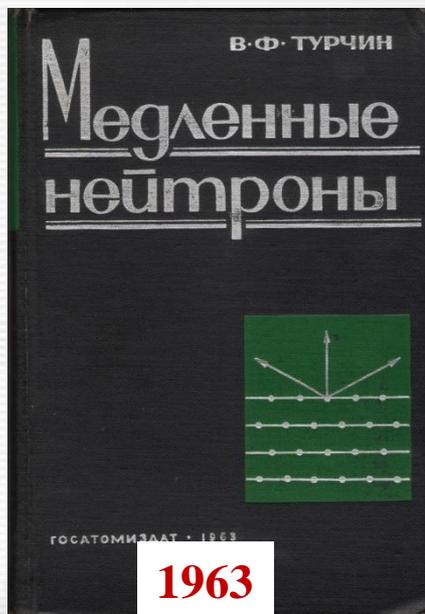
Р.П. Озеров

УФН 167 (1997) 541

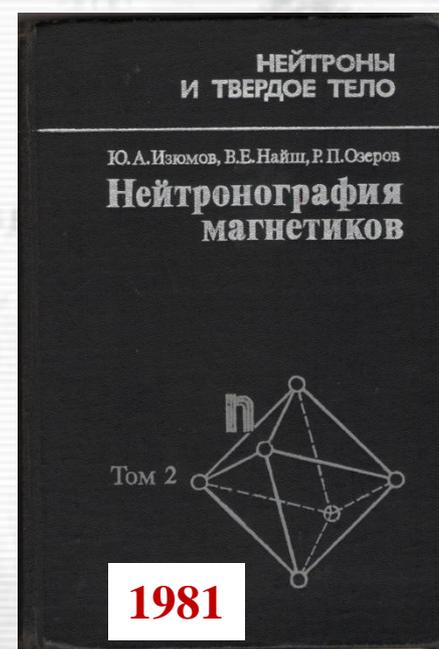
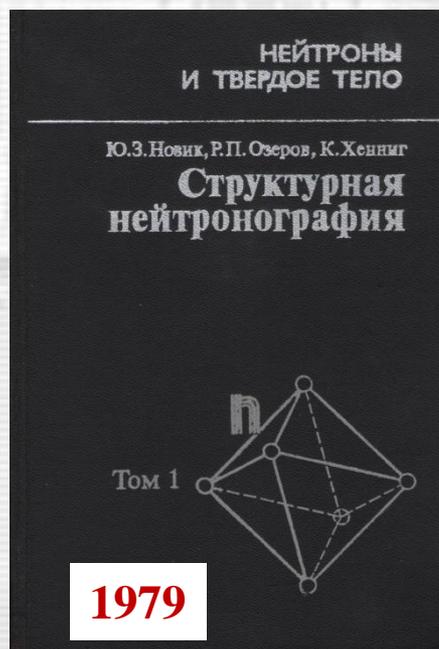
Нейтрон был открыт Дж. Чедвиком в 1932 г. Это открытие оказало огромное влияние на весь ход развития человеческого общества. В частности, использование рассеяния нейтронов как метода исследования, особенно в физике твердого тела, во многом определило известные успехи современной науки и техники.

Всего два года после того, как Луи де Бройль (1924 г.) предложил формулу, связывающую корпускулярные представления о движении частиц с волновыми, были осуществлены эксперименты по дифракции электронов (1927 г.), подтвердившие эту идею. Естественно, после открытия нейтрона стали проводиться эксперименты, которые должны демонстрировать справедливость корпускулярно-волнового дуализма, на этой "массивной" частице. Сразу три работы были опубликованы в 1936 г. (т.е. примерно три-четыре года спустя после открытия нейтрона). В первой из них [1] теоретически исследовался процесс прохождения нейтронов через поликристаллические образцы и отмечался эффект некоторого увеличения пропускания при длине волны нейтронов более двух наибольших межплос-

Монографии по рассеянию нейтронов в России



В.Ф. Турчин
1931 (СССР) – 2010 (США)





Определение атомной структуры с помощью дифракции нейтронов (экспериментальный метод)

Кристалл:

- ❖ внутренняя периодичность
(трансляционная инвариантность, дальний порядок)
- ❖ симметрия (геометрическая, внутренняя)
- ❖ анизотропия макроскопических свойств

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R} + \mathbf{T}), \quad \mathbf{T} = n_1 \cdot \mathbf{a} + n_2 \cdot \mathbf{b} + n_3 \cdot \mathbf{c} - \text{вектор трансляции}$$



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)



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

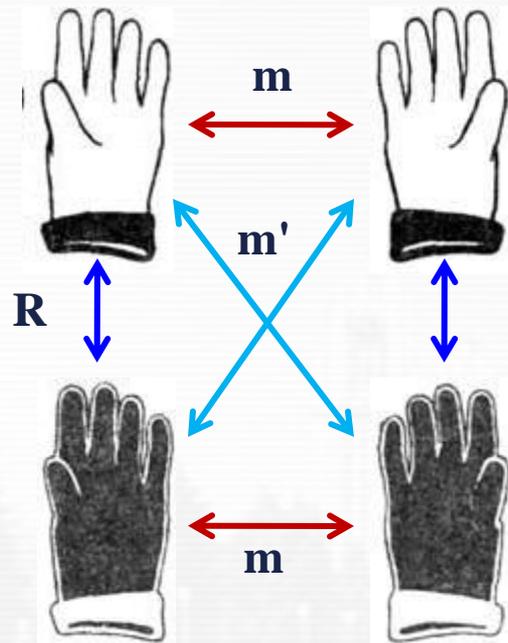
Элементы пространственной симметрии кристаллов

➤ трансляция (<i>параллельный перенос</i>)	t
➤ инверсия	$\bar{1}$
➤ поворотная ось порядка N	$N (1,2,3,4,6)$
➤ инверсионная ось порядка N	$\bar{N}(\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\bar{6})$
➤ 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

Всего: 28 элементов, 230 комбинаций

❖ сингонии (системы)	(7)	тип системы координат
❖ решетки Браве	(14)	3D решетки
❖ точечные группы	(32)	кристаллические многогранники
❖ простр. группы	(230)	кристаллические структуры
❖ черно-белые группы	(1651)	магнитные структуры

Шубниковские (или черно-белые) группы симметрии (Н. Heesh, 1929, Шубников, 1945)



$R =$ инверсия цвета

$R \equiv 1'$
 $g \otimes 1': t', 2', 3', 4', 6', m'$ и т.д.

Трансляционные группы:

Точечные группы:

Пространственные группы:

14 → 36

32 → 122 (32 + 90)

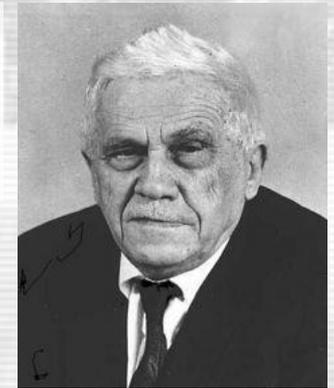
230 → 1651 (230 + 1421)

А.В. Шубников
 “Симметрия и антисимметрия
 конечных фигур” Москва,
 1951



А.В. Шубников
 1887 – 1970, Россия

Н.В. Белов, Н.Н.Неронова,
 Т.С.Смирнова
 “1651 шубниковская
 группа” Москва, 1955



Н.В. Белов
 1891 – 1982, Россия

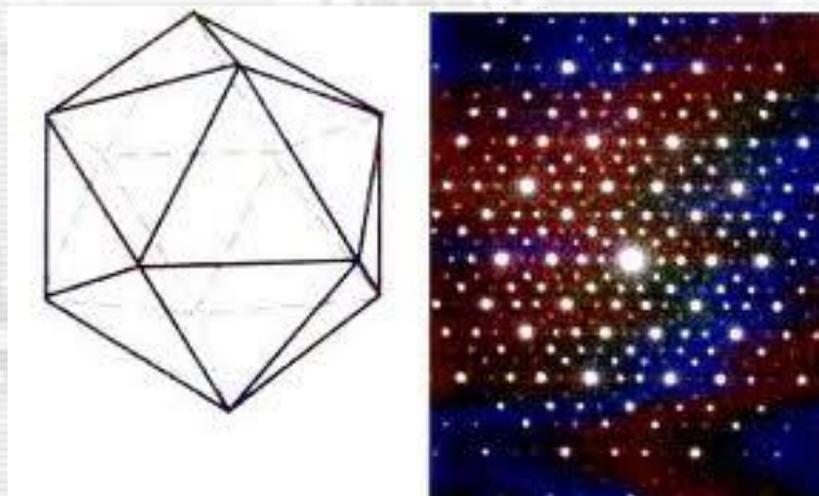
Кристалл: внутренняя периодичность, симметрия, анизотропия

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 $\mathbf{T} \cdot \mathbf{H} = m$, где $\mathbf{T} = n_i a_i$, $\mathbf{H} = h_j b_j$, n_i , h_j , m – целые числа.
7. Вектор $\mathbf{H} = h_j b_j$ перпендикулярен плоскости $\{h_j\}$ и $d_h = 1/|\mathbf{H}_h|$.
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.

Кристаллы: что нового?

Квазикристаллы:

- некристаллографическая локальная симметрия (оси 5-го порядка),
- есть дальний ориентационный порядок,
- нет дальнего трансляционного порядка.



Linus Pauling (1901 – 1994): “There is no such thing as quasicrystals, only quasicientists”

Daniel Shechtman (Israel)
Нобелевская премия по химии 2011 г.
“for the discovery of quasicrystals” (Al_6Mn in 1984)

Дифракция (“брэгговская”) излучения на кристалле:

упругое рассеяние при выполнении (по крайней мере) двух условий:

- ❖ **рассеянные волны когерентны**
- ❖ **рассеивающие центры расположены периодически**

Возникает пикообразное распределение интенсивности – дифракционная картина. Ее контраст зависит от степени выполнения этих условий !

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

Дифракция нейтронов – процесс квантовый!

Нейтрон – квантово-механическая частица.

В соответствии с корпускулярно-волновым дуализмом (де Бройль, 1923 г.) у нейтрона есть **масса, импульс, длина волны.**

Для свободного нейтрона:

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

Решение задачи о рассеянии требует решения уравнения Шредингера:

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

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

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

$$\sigma(\mathbf{k}) = (2\pi)^3/V_c^2 \cdot |F(\mathbf{H})|^2 \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H}) - \text{дифференциальное}$$

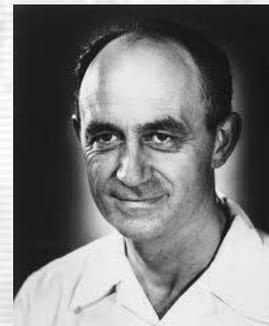
сечение рассеяния, **b – когерентная длина рассеяния**



Louis de Broglie
15.08.1892, France
19.03.1987, France



Эрвин Шредингер
12.08.1887, Австрия
04.01.1961, Австрия



Enrico Fermi
29.09.1901, Италия
28.11.1954, США

Рассеяние излучения на периодической структуре

Для кристалла, состоящего из одинаковых элементарных ячеек:

$$f \sim \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_m) \cdot \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$$

Сумма по ячейкам

Сумма по атомам в ячейке

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

δ -функция Дирака

$$F(\mathbf{k}) = \sum_j b(\mathbf{r}_j) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$$

не зависит от \mathbf{R}_m

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

Интенсивность в детекторе

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

\mathbf{H}_h – вектор обратной решетки кристалла, $\mathbf{R}_m \cdot \mathbf{H}_h = n$ – целое число!

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H} \rightarrow 2d \cdot \sin\theta = \lambda$ – уравнение Вульфа - Брэгга

Сечение рассеяния для поликристалла



И.И. Гуревич
1912 – 1992

$\sigma(\mathbf{k}) = (2\pi)^3/V_c \cdot |F(\mathbf{H})|^2 \cdot \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{H})$ – дифференциальное сечение рассеяния одной элементарной ячейкой монокристалла

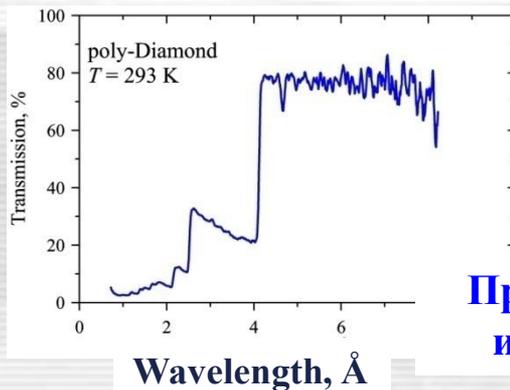
Для перехода к сечению рассеяния поликристаллом надо:

1. Усреднить по всем направлениям вектора \mathbf{k} .
2. Выполнить интегрирование по телесному углу.

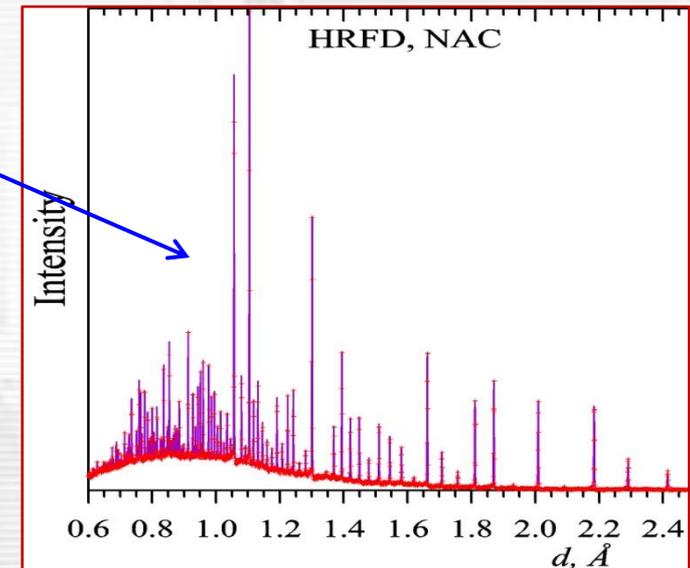
$$\sigma(\mathbf{k}) = (\lambda_0^2/V_c) \cdot \sum_{H \min}^{H \max} j_{hkl} \cdot |F(\mathbf{H})|^2 \cdot \delta(\pi H - \kappa \sin \theta)$$

3. Просуммировать результат по всем возможным \mathbf{H} .

$$\sigma_{\text{coh}} \sim (\lambda_0^2/V_c) \cdot \sum_{H \min}^{H \max} j_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot (1/H_{hkl})$$



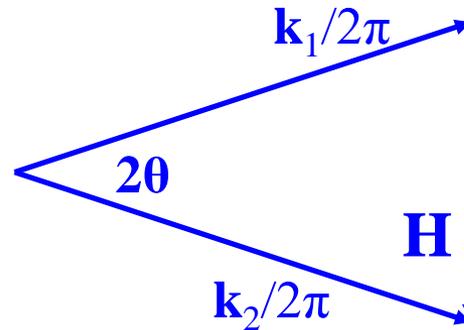
Пропускание фильтра из искусственных алмазов



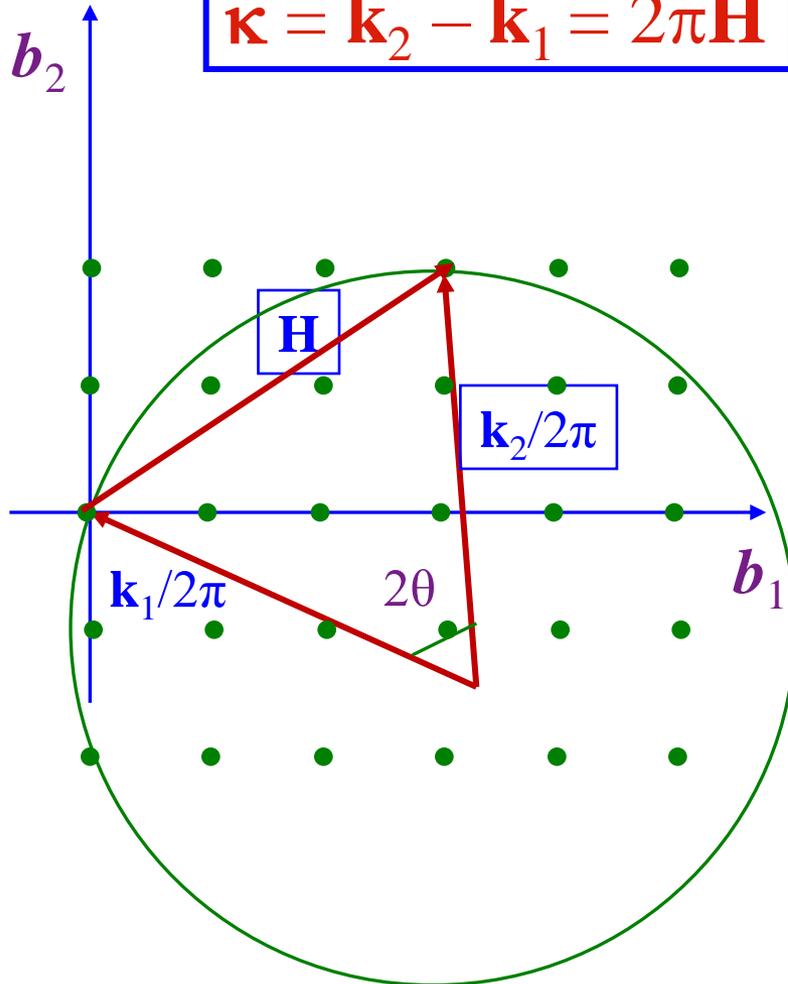
Построение Эвальда

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

$$\mathbf{\kappa} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H}$$



$\mathbf{H} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$ —
вектор в обратной решетке

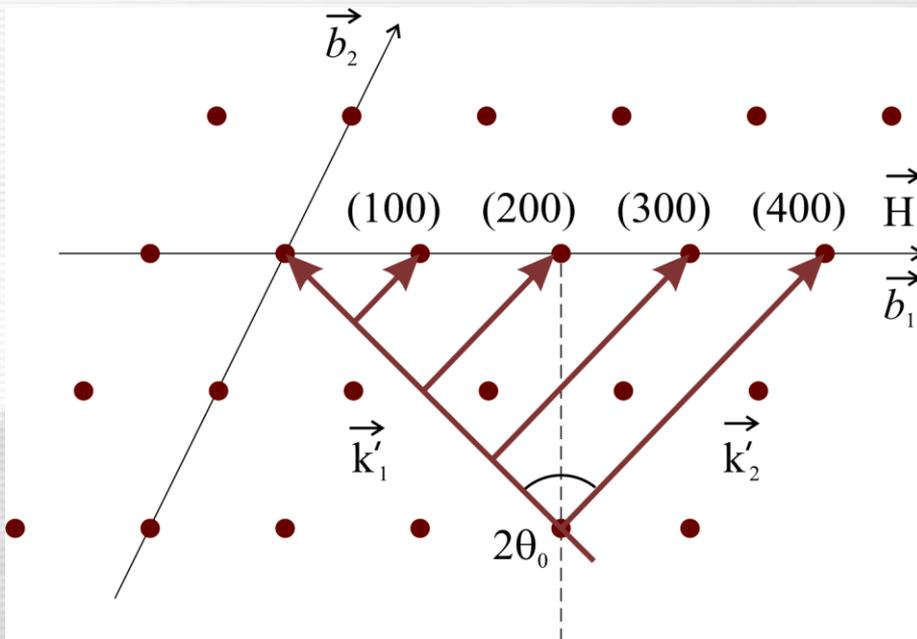


Сфера отражения

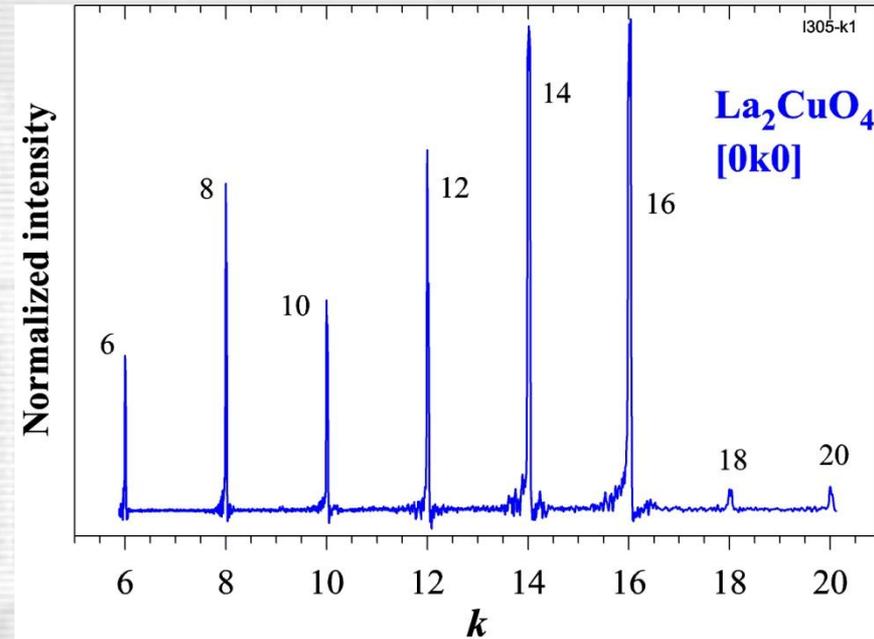


Paul Peter Ewald
23.01.1888, Germany
22.08.1985, USA

Построение Эвальда для $2\theta = \text{const} = 2\theta_0$ (сканирование вдоль вектора H)

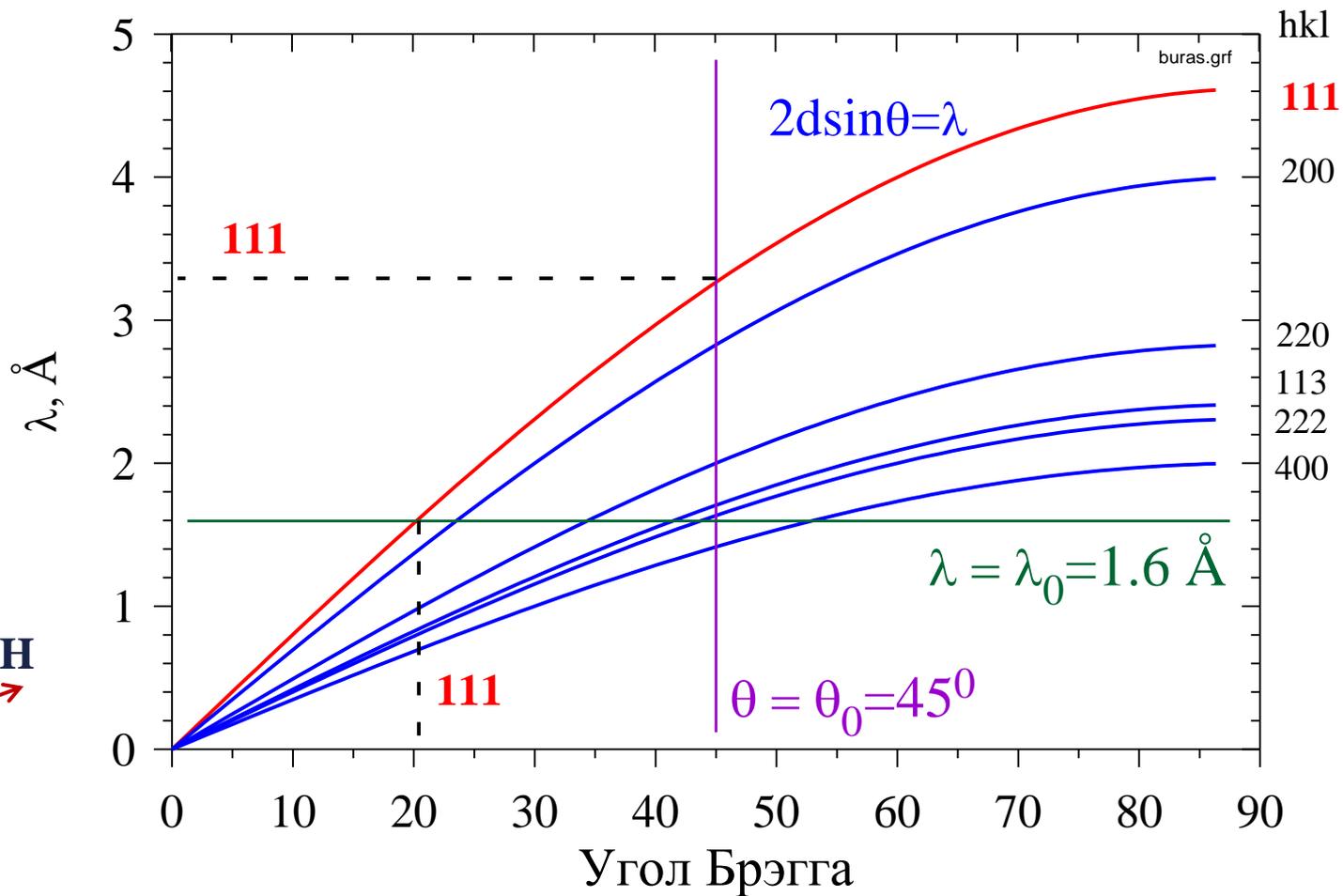
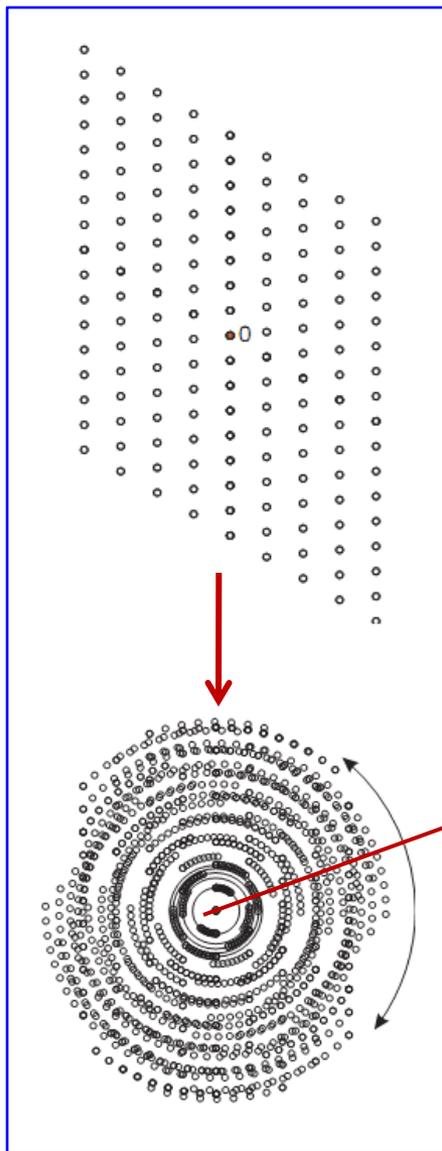


Сканирование вдоль направления (100) на ТОФ-дифрактометре. При фиксированном угле рассеяния $2\theta_0$ будут регистрироваться порядки отражения (100), (200) и т.д.



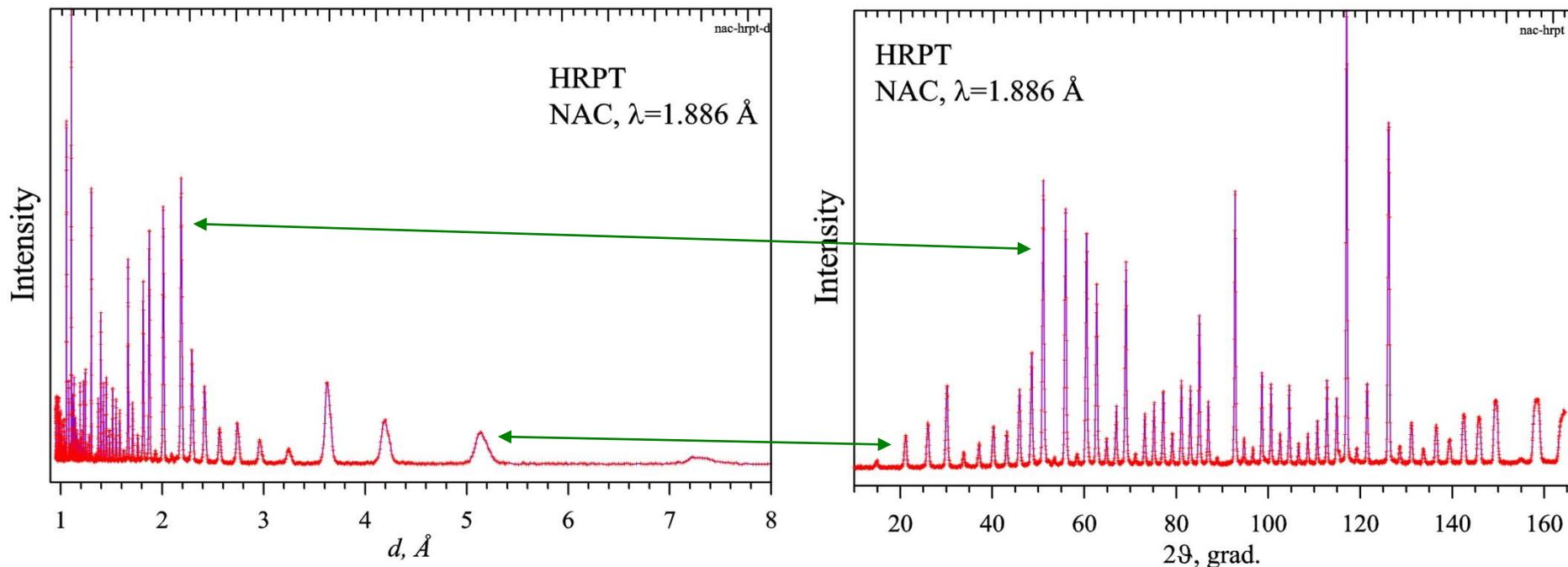
Монокристалл La_2CuO_4 , направление $[0k0]$, ТОФ-дифрактометр. Видны порядки отражения от 6-го до 20-го. Нечетные порядки запрещены.

Наблюдение дифракционных пиков от поликристалла



При $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$ и $\theta = \theta_0$, от θ_0 зависит диапазон по d_{hkl}

Дифракционные спектры от поликристалла, x-шкала: 2θ (), d (Å), Q (Å⁻¹)



Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$, измеренный на дифрактометре HRPT (SINQ, PSI) при $\lambda_0 = 1.886$ Å. Интервал углов рассеяния: $(10 - 165)^\circ$, интервал по d_{hkl} : $(0.95 - 10.8)$ Å.

Интегральная интенсивность пика

$$I(\kappa) = \int R(\kappa' - \kappa) \sigma(\kappa') d\kappa' - \text{профиль дифракционного пика}$$

Интегральная интенсивность пика:

$$I_{\text{int}} = \int I(\kappa) d\kappa \sim \int \sigma(\kappa') d\kappa' \quad \text{нет зависимости от } R(\kappa)!$$

$$I_{\text{int}} \sim \Phi'(\lambda_0) \cdot L_\theta \cdot |F(\mathbf{H})|^2, \quad \lambda_0\text{-дифрактометр, } L_\theta = \lambda_0^3 / 2 \sin 2\theta_0$$

$$I_{\text{int}} \sim \Phi(\lambda) \cdot L_\lambda \cdot |F(\mathbf{H})|^2, \quad \text{TOF-дифрактометр, } L_\lambda = \lambda_0^4 / 2 \sin^2 \theta_0$$

$$L_\lambda = (\lambda / \text{tg} \theta) L_\theta, \quad d\lambda / \lambda = d\theta / \text{tg} \theta$$

$\Phi(\lambda)$ – плотность нейтронного потока,

$\Phi'(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \Delta\lambda$ – поток в интервале длин волн $\Delta\lambda$,

$\Phi(\lambda) = 2\Phi_0(\lambda_0^4/\lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0/\lambda)^2$ – распределение Максвелла

$$[\Phi_0] = [\Phi'(\lambda)] = \text{n/cm}^2/\text{s}, \quad [\Phi(\lambda)] = \text{n/cm}^2/\text{s}/\text{\AA} = \text{n/cm}^3/\text{s}, \quad [I] = \text{n/s}$$

Нейтронные источники для исследований конденсированных сред

I. Непрерывного действия

W = 10 – 100 MW
Const in time

VVR-M, Russia
ILL, France
LLB, France
BENSC, Germany
FRM II, Germany
NIST, USA
ORNL, USA
...
SINQ, Switzerland
PIK, Russia

Всего **234** реактора
(база данных МАГАТЭ)

II. Импульсные периодические

II-a. SPS

W = 0.01 – 1 MW
Pulsed in time
 $\Delta t_0 \approx (15 - 100) \mu s$

ISIS, UK
LANSCE, USA
SNS, USA
J-SNS, Japan

II-b. LPS

W = 2 – 5 MW
Pulsed in time
 $\Delta t_0 \approx (300 - 2000) \mu s$

IBR-2, Russia
ESS, Sweden

Стационарный исследовательский реактор

Комплекс FRM-II, (Мюнхен, Германия) включает 2 реактора и экспериментальные залы.



Cold neutrons

Cold neutrons

Thermal

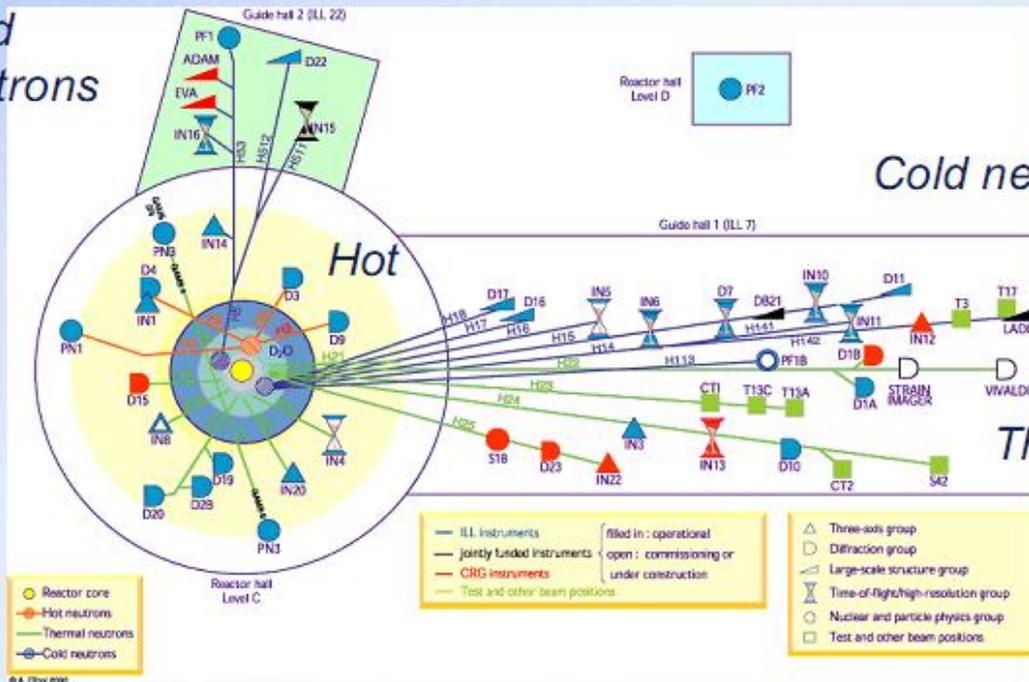
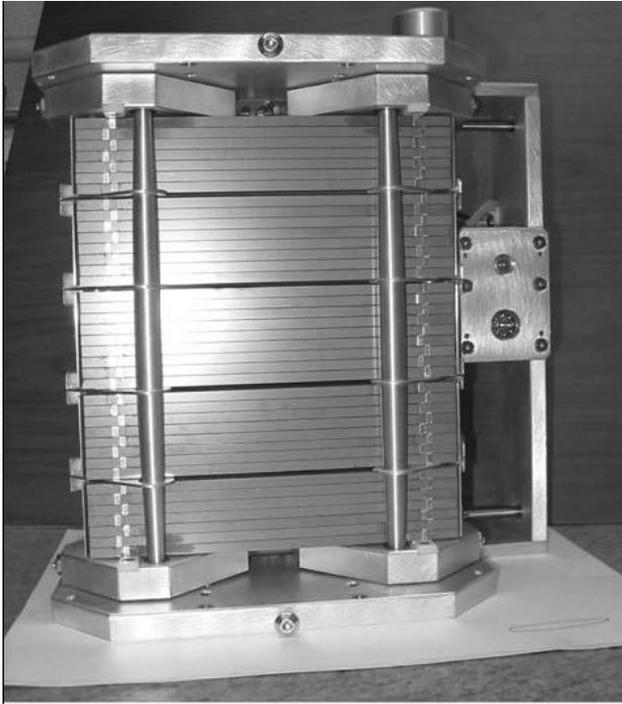


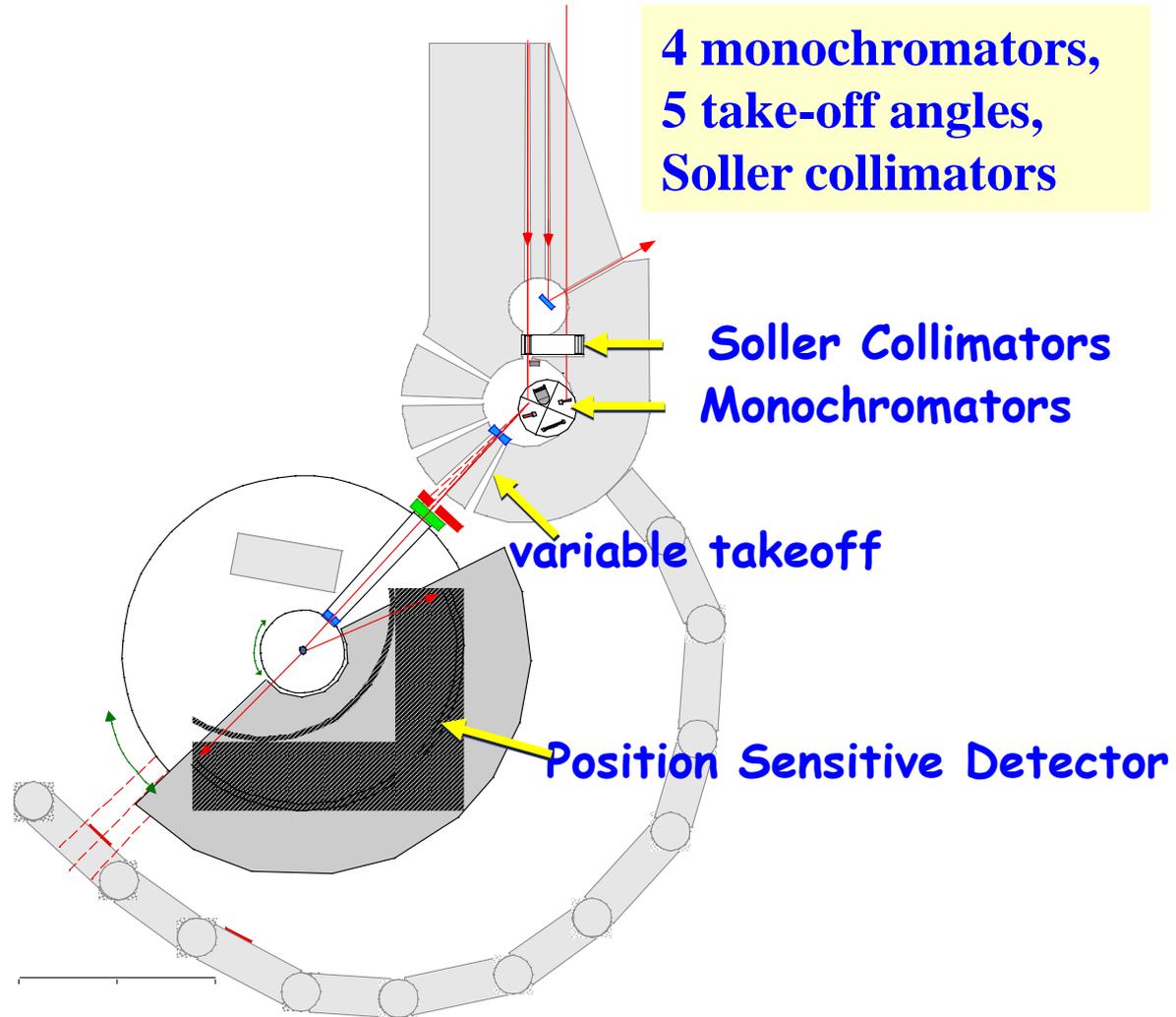
Схема комплекса нейтронных спектрометров вокруг реактора ILL (Гренобль, Франция).

Комплекс включает спектрометры на горячем, тепловом и холодных источниках нейтронов.

$\lambda = \text{const}$, дифрактометр D20, ILL (Гренобль)

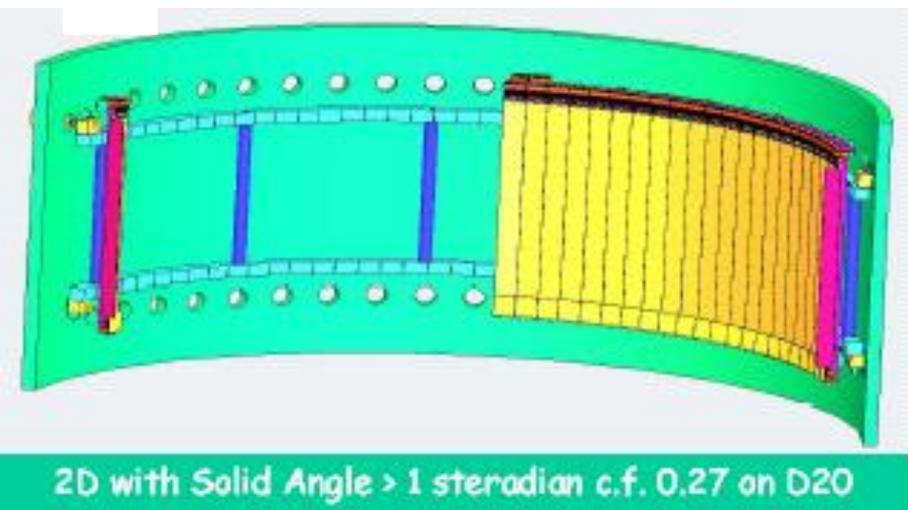


Variable bending double-focusing Si-monochromator

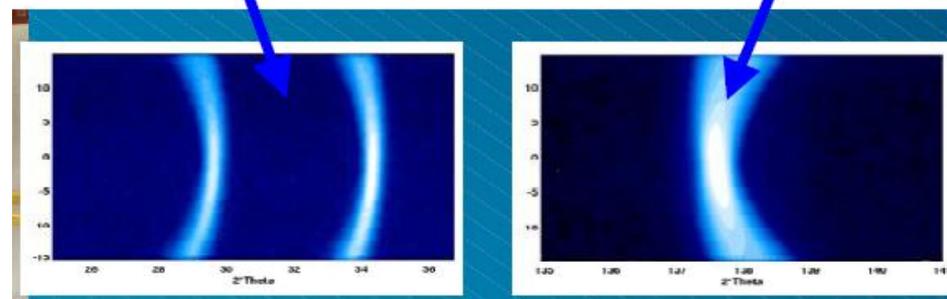
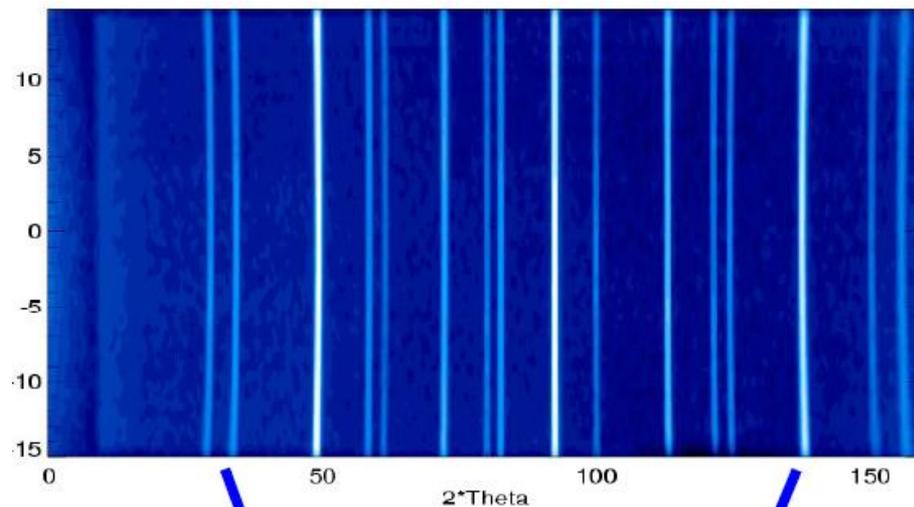


Широкоапертурный ПЧД для $\lambda = \text{const}$ дифрактометра

DRACULA at ILL, France

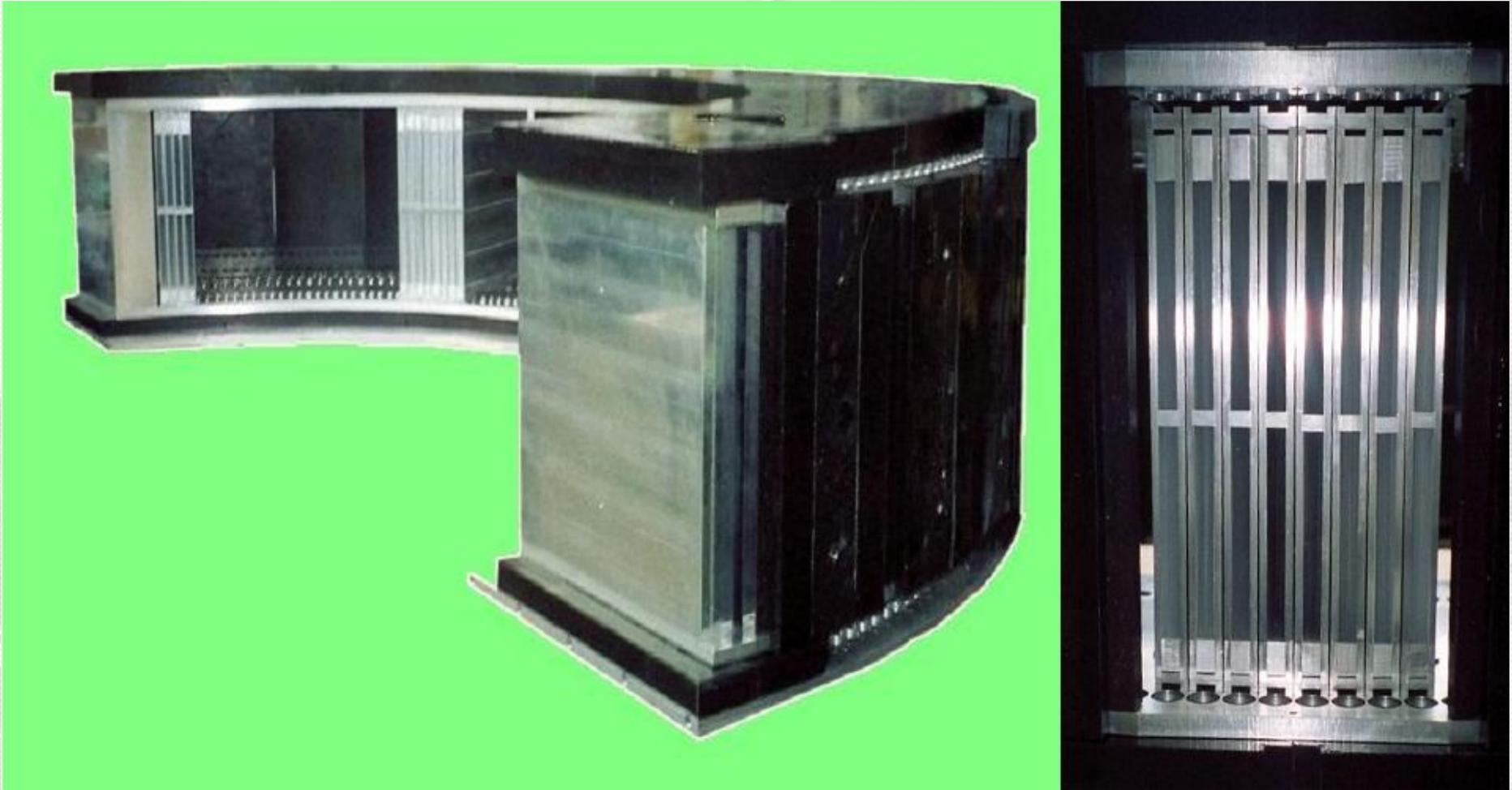


$\lambda = \text{const}$ diffractometer
Linear-wire, ^3He PSD, $\Omega_{\text{det}} \approx 1 \text{ sr}$



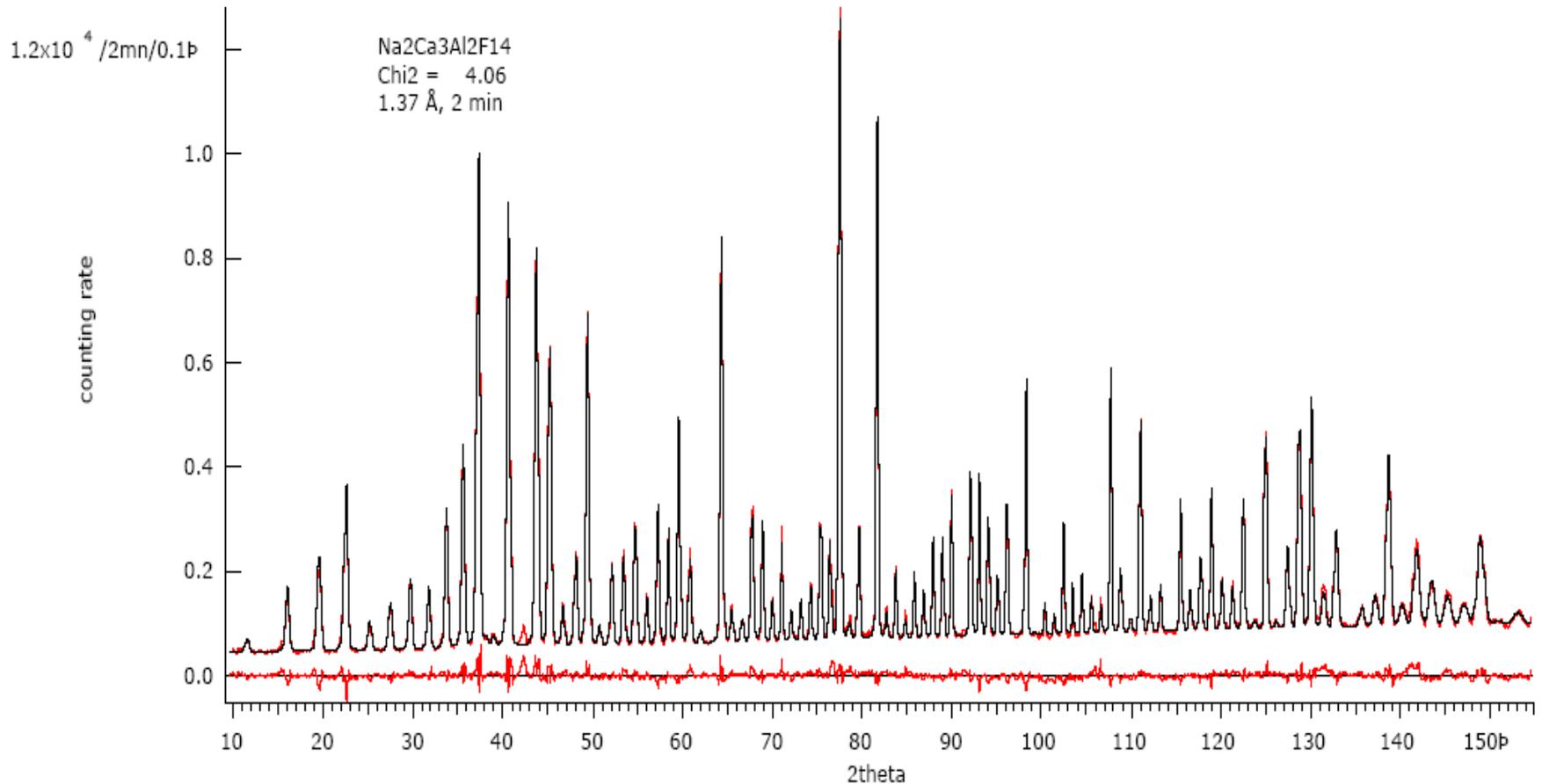
Участки колец Дебая - Шерера

Detector for super-D2B (Alan Hewat, 2003)



128 x 300 mm high resistive wire detectors, high resolution collimators

High-intensity and high-resolution diffraction with $\lambda = \text{const}$ diffractometer. Rietveld refinement.



**Diffraction pattern obtained in 2 minutes on D20 (ILL) in high-resolution mode.
NAC-standard refined by the Rietveld method, Hansen et al. 2003.**

Уточнение структуры поликристаллов. Метод Ритвельда (H. Rietveld)

$$I(d) \sim \Phi(d) \cdot A(d) \cdot \sum_{d \min}^{d \max} j_n |F_n|^2 d_n^4 \varphi(d_n - d)$$

– профиль дифракционного спектра

$$\chi^2 \sim \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$$

– функционал для минимизации

Параметры для минимизации:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

n_j – фактор заселенности j -го атома

x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома

B_j – тепловой фактор j -го атома

экспериментальные (константы, фон,...)



Hugo Rietveld
7 March 1932
The Netherlands
Petten



King Carl Gustaf of Sweden, in Stockholm,
31 March 1995 awarded Dr. Rietveld with
the Aminoff prize

11th IUCr Congress, August 1978, Warsaw, Poland (Satellite meeting in Krakow)



Hugo Rietveld with introductory lecture



G.E. Bacon

J. Leciejewicz



Participants of the Satellite meeting

1966 IUCr Congress in Moscow – a first report on the method

1967 A short note “Line profiles of neutron-diffraction peaks”

1969 A full paper “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”

1972 A satellite meeting in Krakow devoted especially to powder diffraction, where it was suggested by Ray Young that the method, generally known as “full pattern decomposition” should in future be called “**Rietveld refinement**”.

Нейтронные источники: что нового?

Появление импульсных источников 3-го поколения ($W > 1 \text{ MW}$)

I.	JINR, Dubna, Russia, IBR-1 (1961 - 1980, 1 – 15 kW) long pulse	closed
II.	Tsukuba, Japan, KENS, (1980, 4 kW) short pulse	closed
III.	ANL Argonne, USA, IPNS (1981, 7 kW) short pulse	closed
IV.	JINR, Dubna, Russia, IBR-2 (1984, 2000 kW) long pulse	operational
V.	RAL, UK, ISIS (1985, 200 kW) short pulse	operational
VI.	Los Alamos, USA, MLNSC (1985, 50 kW) short pulse	operational
VII.	Oak Ridge, USA, SNS (2008, 1200 kW) short pulse	operational
VIII.	Tokai, Japan, J-SNS (2008, 1000 kW) short pulse	operational
IX.	Beijing, China, Ch-SNS (2017, 200 kW) short pulse	under construction
X.	Lund, ESS (2020, 5000 kW) long pulse	under construction

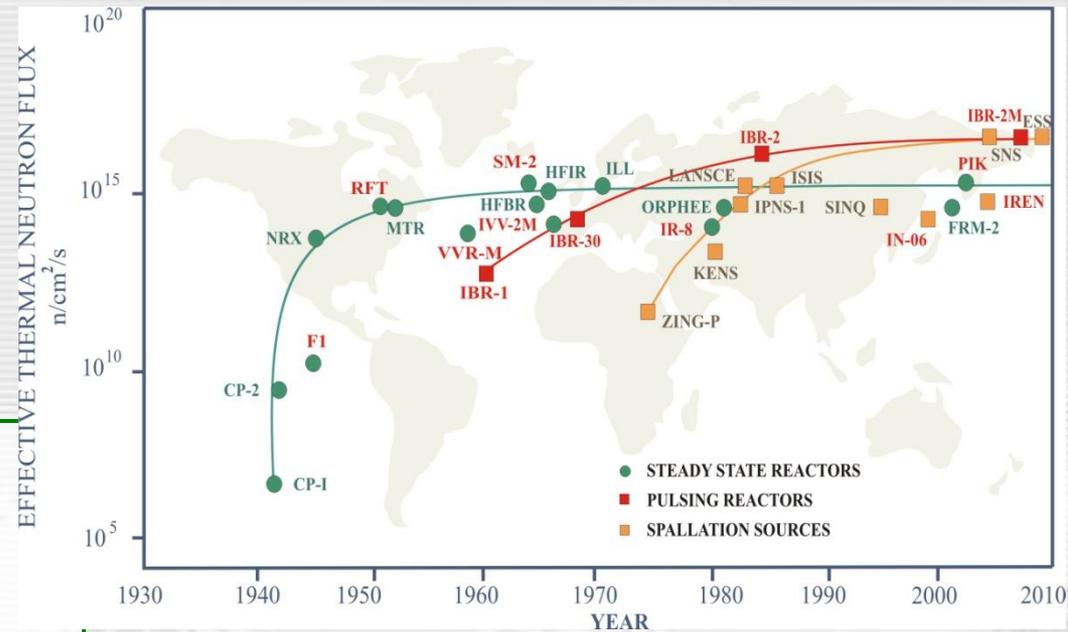


R.M. BRUGGER

Physics Today (1968)

- 1. Нам необходимо большее число интенсивных нейтронных пучков!**
- 2. Высокопоточные импульсные источники постепенно заменят исследовательские ядерные реакторы.**

Второе утверждение в стадии реализации!



- 1. IBR-2, JINR, Russia, 1984**
- 2. SNS, Oak Ridge, USA, 2008**
- 3. TS-II, ISIS, UK, 2010**
- 4. J-SNS, Japan, 2013**
- 5. ESS, Europe, 2020 ?**

ТОФ-метод, что, где, когда?

- 1954 P. Egelstaff Идея ТОФ-дифракции нейтронов, IUCr Congress
- 1956 R.D. Lowde Теоретическое обоснование, Acta. Cryst. 9 (1956) 151
- 1963 V. Buras Первые эксперименты в Сверке (Польша)
- 1963 Дубна Первые эксперименты на ИБР-1 (Buras, Нитц, Sosnowska)
- 1967 J. Carpenter & A. Holas “Focusing of the TOF-diffractometer”
- 1968 R.M. Brugger “We need more intense thermal-neutron beams”
- 1977 ZING-P’ Первый spallation source, Argonne (USA)
1980 – KENS, 1981 – IPNS, 1985 – ISIS, 1985 – MLNSC
- 1984 ИБР-2 Первый импульсный источник 3-го поколения
- 1984 mini-SFINKS Первый RTOF-дифрактометр, ПИЯФ, Гатчина
- 1994 HRFD Первый RTOF-дифрактометр на импульсном источнике ИБР-2



P. Egelstaff



Ф.Л.Шапиро



J. Carpenter

TOF-метод, что, где, когда?

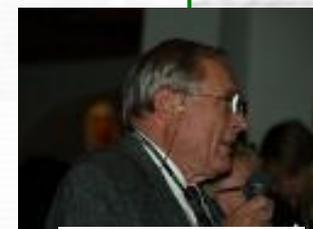
- 1954 P. Egelstaff Идея TOF-дифракции нейтронов, IUCr Congress
- 1956 R.D. Lowde Теоретическое обоснование, Acta. Cryst. 9 (1956) 151
- 1963 V. Buras Первые эксперименты в Сверке (Польша)
- 1963 Дубна Первые эксперименты на ИБР-1 (Buras, Нитц, Sosnowska)
- 1967 J. Carpenter & A. Holas “Focusing of the TOF-diffractometer”
- 1968 R.M. Brugger “We need more intense thermal-neutron beams”
- 1977 ZING-P' Первый spallation source, Argonne (USA)
1980 – KENS, 1981 – IPNS, 1985 – ISIS, 1985 – MLNSC
- 1984 ИБР-2 Первый импульсный источник 3-го поколения
- 1984 mini-SFINKS Первый RTOF-дифрактометр, ПИЯФ, Гатчина
- 1994 HRFD Первый RTOF-дифрактометр на импульсном источнике ИБР-2



P. Egelstaff



Ф.Л.Шапиро



J. Carpenter

From G.E. Bacon “50 years of neutron diffraction”



A meeting on neutron diffraction at Harwell 1968.

Among: Andresen, Bacon, Caglioti, Cooper, Coppens, Day, Pawley, Schoenborn, Sikka, Turberfield (64 persons)



B. Buras

8.1 The Time-of-flight Diffraction Method—Reminiscences

B Buras

Risø National Laboratory, Denmark

As said above, in our experiments at the Swierk reactor, the statistics were poor. We needed higher intensity, although the losses in working only with short bursts of the main beam were partly compensated by recording a number of reflections simultaneously. In order to improve the statistics we took advantage of the fixed scattering angle and built a detector intercepting a large fraction of the diffraction cone. Nevertheless it was clear from the very beginning that steady state reactors—particularly those with a low or medium flux—are not the optimum sources for time-of-flight diffractometry. An inherent pulsed source would be ideal. Such a source existed within our reach—it was the nuclear pulsed reactor at the Joint Institute of Nuclear Research at Dubna, USSR. So, we went there. The reactor worked beautifully at an average power of 1 kW (it was increased later to 30 kW) with 5 pulses s^{-1} each about 100 μs long. The flux in the peak was not much higher than from our reactor at home, however we could use an order of magnitude longer flight path and larger samples. This resulted in a better resolution and shorter exposure times. However, Dubna at that time was not really prepared to host visiting scientists. Nowadays, a visiting scientist usually finds in a host laboratory technical help and a professionally built spectrometer. He also stays in a decent hotel or hostel. In the early 1960s at Dubna almost everything was supposed to be built from scratch; the technical help, especially for high precision items, was meagre and slow. The present comfortable Hotel Dubna did not exist and we had to stay in a kind of hostel in the Joliot-Curie street, two in a small room with iron beds and straw mattresses. In the tiny corridor was a sink with cold water. But, we had a stove which always heated the room more than adequately, a very important factor in Russian winters.

Despite these uninspiring conditions, and with the help of our Russian colleagues, we were able to build a primitive TOF spectrometer and take measurements. Their quality was much better than those obtained at Swierk. We presented them at the third ‘Atoms for Peace’ Conference in Geneva (1964), as a supporting argument for the need of intense neutron sources. (Buras, et al. 1965a)

4.5 A Dialogue from the Soviet Union

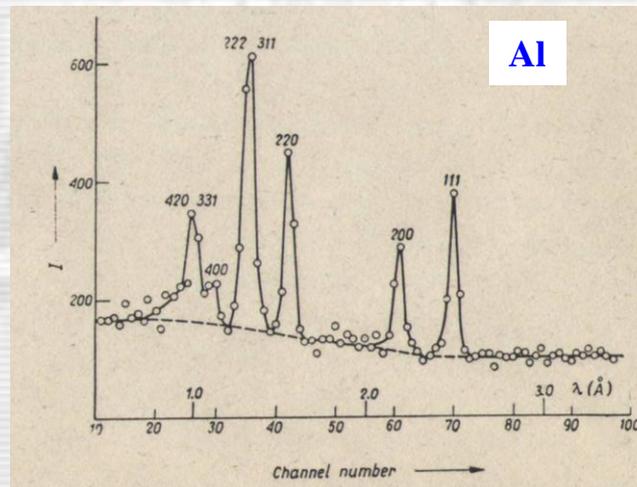
R P Ozerov† and A Yu Rumyantsev‡

†Mendeleev Institute of Chemical Technology,
Moscow, USSR

‡Kurchatov Institute of Atomic Energy,
Moscow, USSR

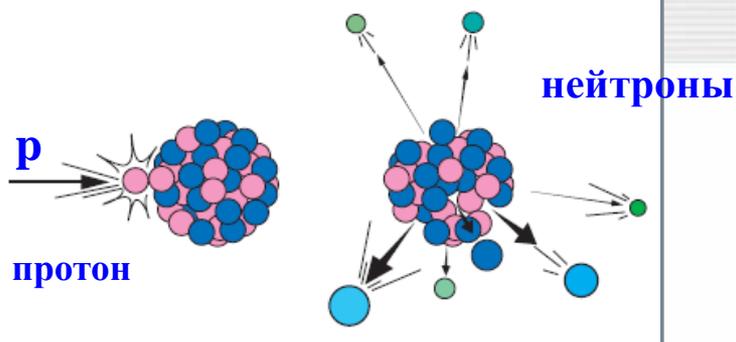
When the editor invited me (RPO) to participate in preparing this collection of papers, I thought it would be worthwhile to outline the history of our research in the USSR in the form of a discussion between two persons. One of them is a specialist who has been at the foundations of the work and has worked with neutrons for many years. The other person is a relatively young man who, nevertheless, is deeply involved in these studies. I have chosen A Yu Rumyantsev from the Kurchatov Institute of Atomic Energy (IAE) to be the second person. Below follows the text of our conversation, which meets well-enough the objectives set by the editor.

AR It is well known that neutron diffraction in the USSR (where we also call it neutronography) began from your reviews, where you gave the main principles of the use of neutron diffraction in crystal-structure



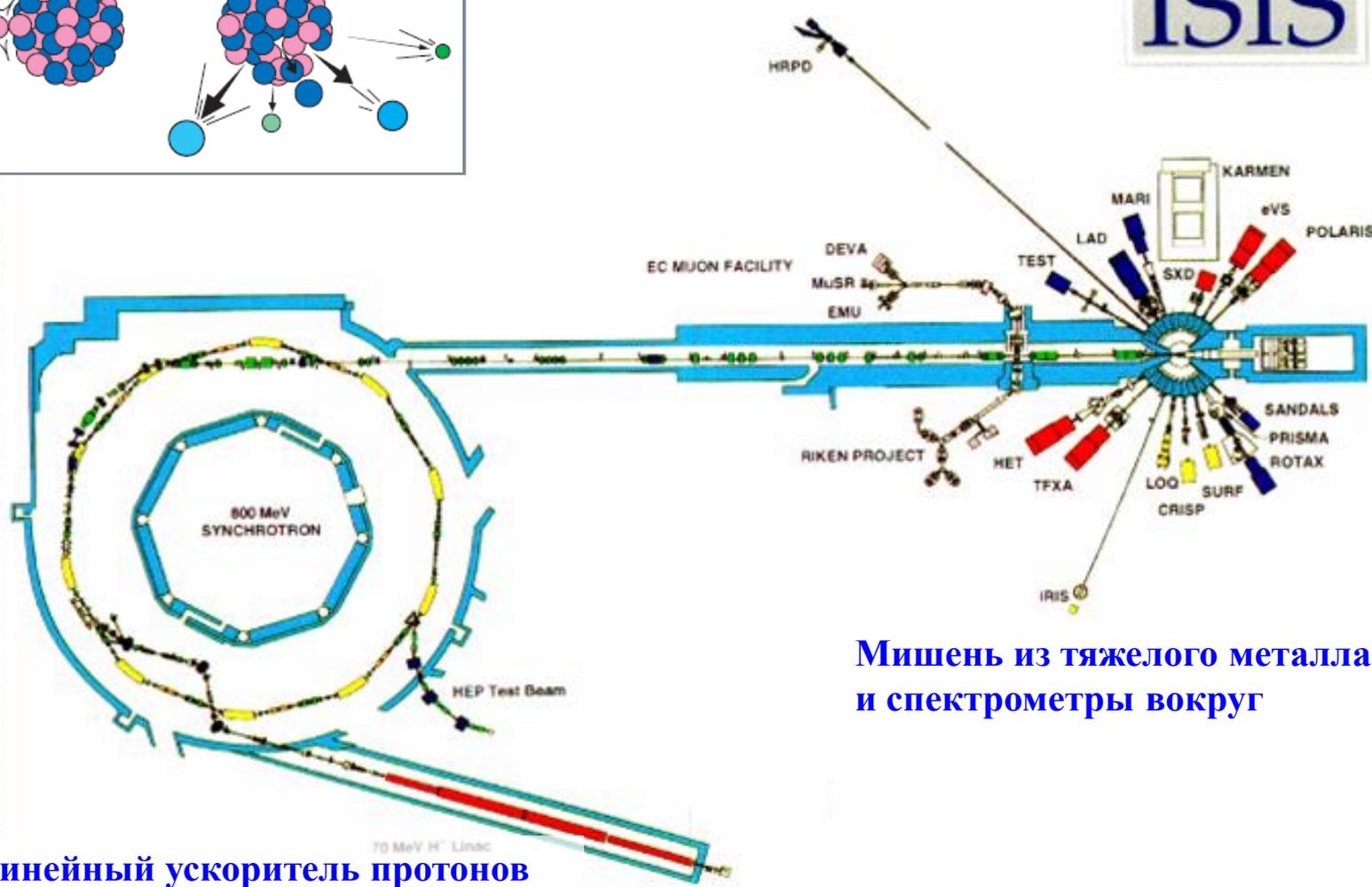
1963: The very first TOF diffraction pattern measured at Swierk (Poland) with a Fermi chopper over 40 hours.

Импульсный нейтронный источник (spallation source)



Spallation – реакция ↔ реакция испарения

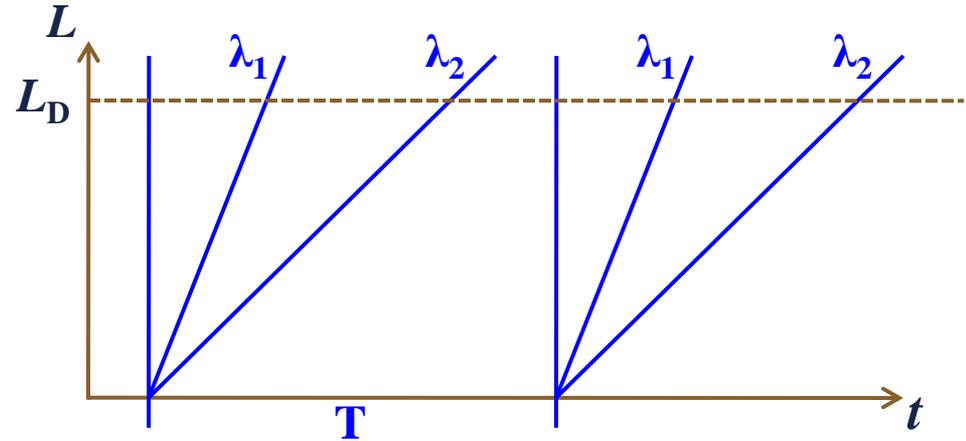
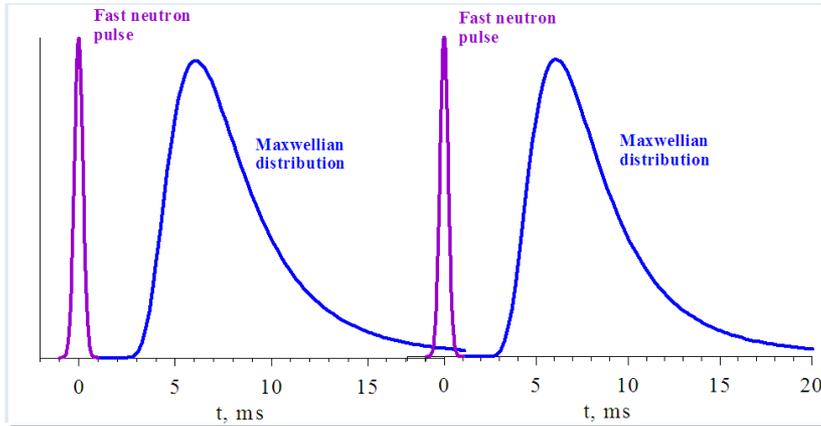
ISIS



Мишень из тяжелого металла и спектрометры вокруг

Линейный ускоритель протонов

Нейтронный ТОФ-дифрактометр



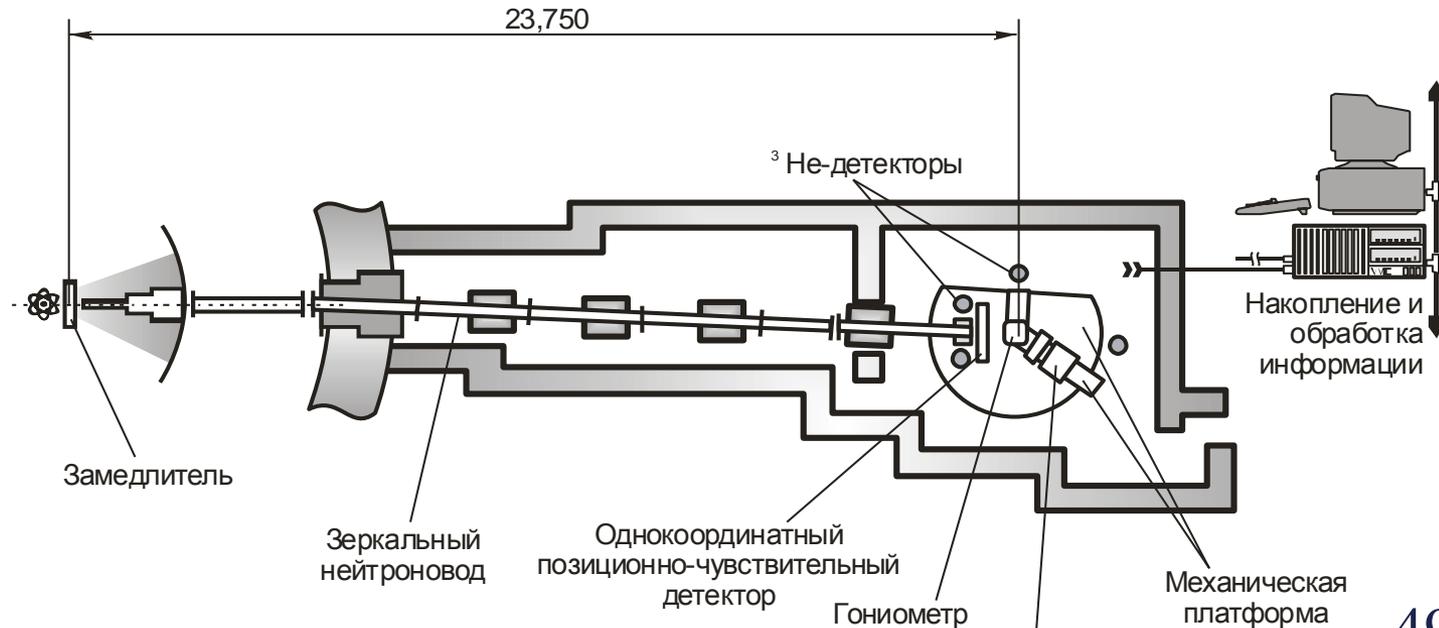
Импульсы:

$$\Delta T = (20 - 400) \mu s$$

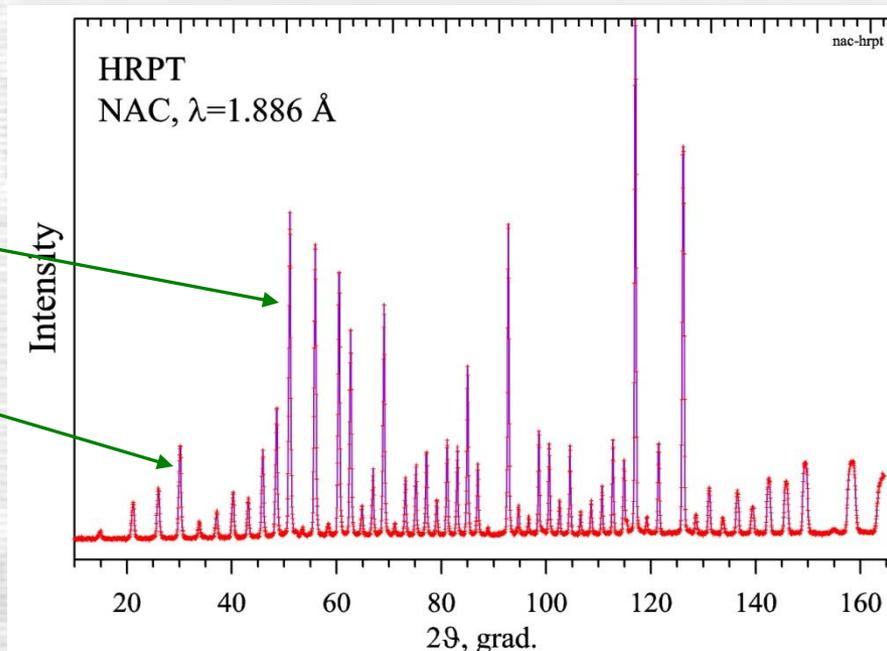
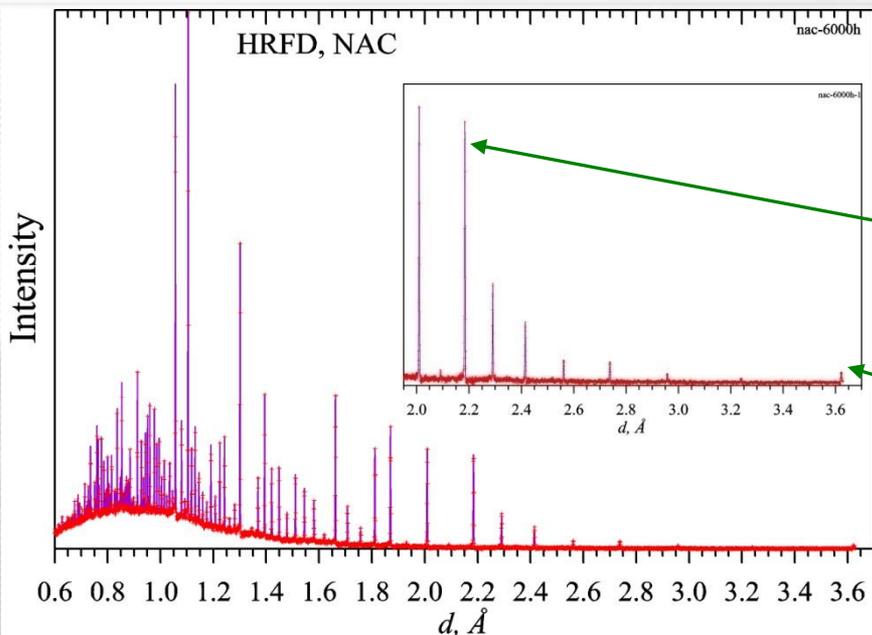
$$T = (10 - 200) ms$$

$$\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$$

$$2d \sin \theta_0 = \lambda$$



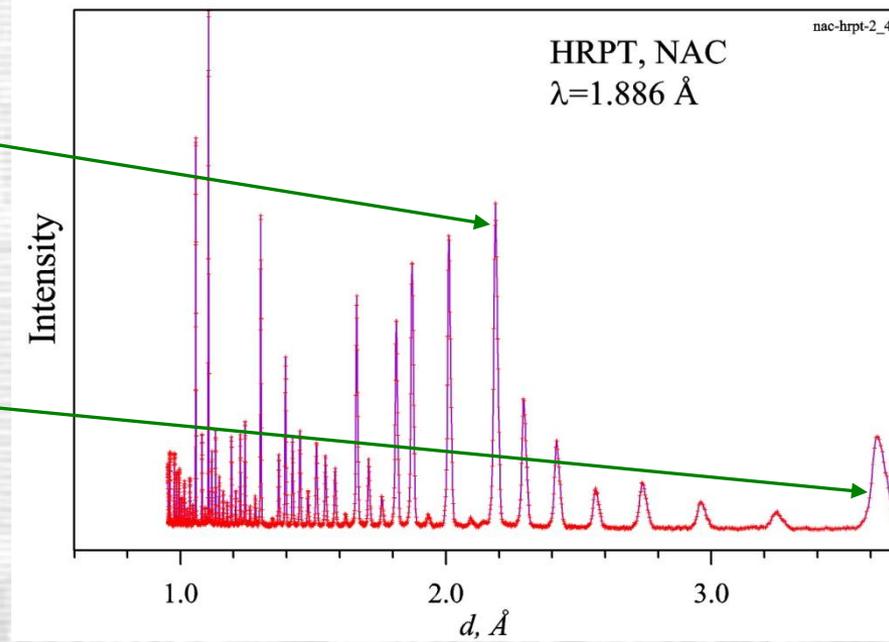
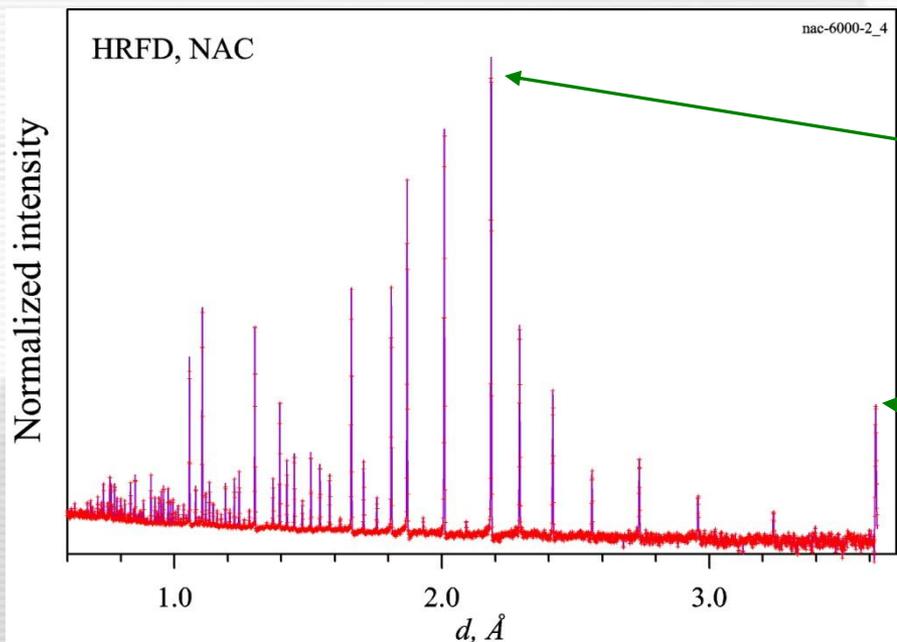
Diffraction pattern (NAC = $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) measured at TOF and $\lambda = \text{const}$ diffractometers: raw data



Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRFD при $2\theta_0 = 152^\circ$.
Интервал длин волн: 1.2 – 7.2 Å,
интервал d_{hkl} : 0.7 – 3.7 Å.

Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRPT при $\lambda_0 = 1.886 \text{ Å}$.
Интервал углов рассеяния: 10 – 165°,
интервал d_{hkl} : 1.0 – 10.8 Å.

Diffraction pattern (NAC = $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) measured at TOF and $\lambda = \text{const}$ diffractometers: normalized data in d -scale



TOF diffractometer HRFD: $2\theta_0 = 152^\circ$,
wavelength range = $1.2 - 7.2 \text{\AA}$.

λ_0 diffractometer HRPT: $\lambda_0 = 1.886 \text{\AA}$,
range of scattering angles = $10 - 165^\circ$.

High-resolution neutron powder diffraction: $(\Delta d/d)_{\min} \leq 0.002$

Continuous Sources

$W = 10 - 100 \text{ MW}$

$\Delta t_0 = \infty$

$\lambda = \text{const}$
diffractometer
 $2\theta_m \geq 120$
 $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx 10^\circ$

D2B (ILL), 0.0005
HRPT (PSI), 0.0009
...

Short Pulse Sources

$W = 0.1 - 1.5 \text{ MW}$

$\Delta t_0 \approx (15 - 30) \cdot \lambda \text{ } \mu\text{s}$

TOF
diffractometer
 $L \geq 60 \text{ m}$
 $2\theta \approx 160$

HRPD (RAL), 0.0005
PG3 (SNS), 0.001
...

Long Pulse Sources

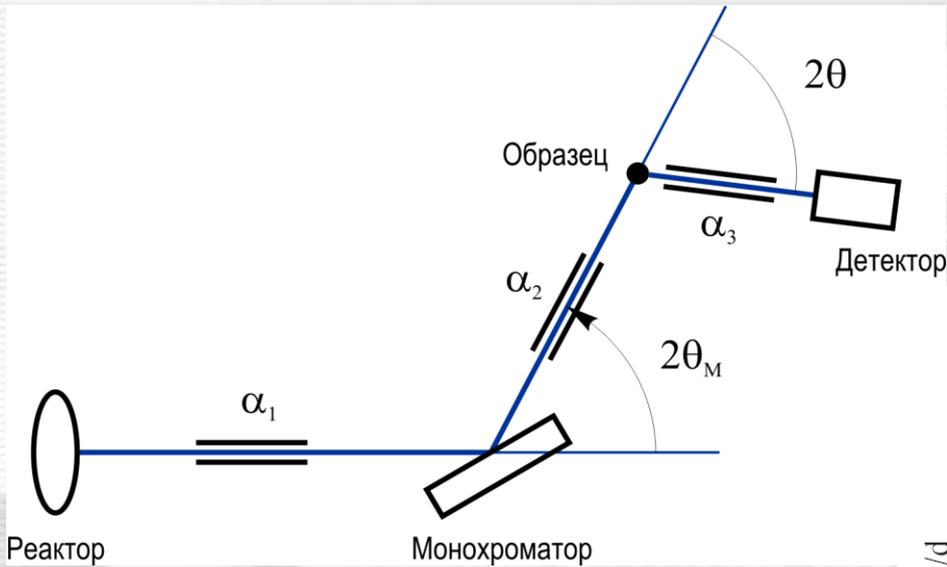
$W = 2 - 5 \text{ MW}$

$\Delta t_0 \approx (300 - 1500) \text{ } \mu\text{s}$

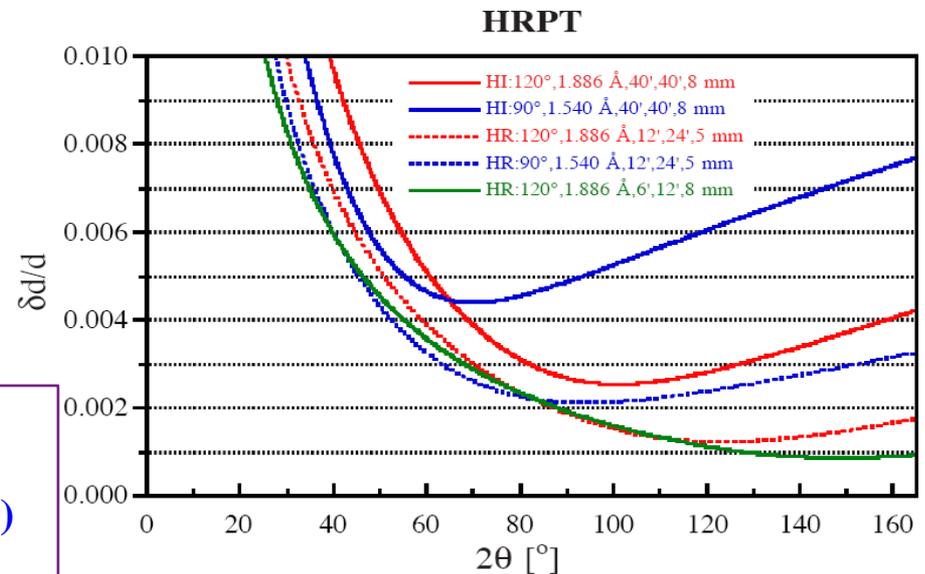
TOF-chopper
(Fourier / Fermi)
diffractometer
 $L = 20 - 200 \text{ m}$
 $2\theta \approx 160$

HRFD (FLNP), 0.0005
HRPD (ESS), 0.0003
...

Разрешение нейтронного дифрактометра $\lambda = \text{Const}$



$$R(2\theta) = f(\alpha_1, \eta_M, 2\theta_M, \alpha_2, 2\theta, \alpha_3)$$



$$\Delta 2\theta = (U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W)^{1/2}$$

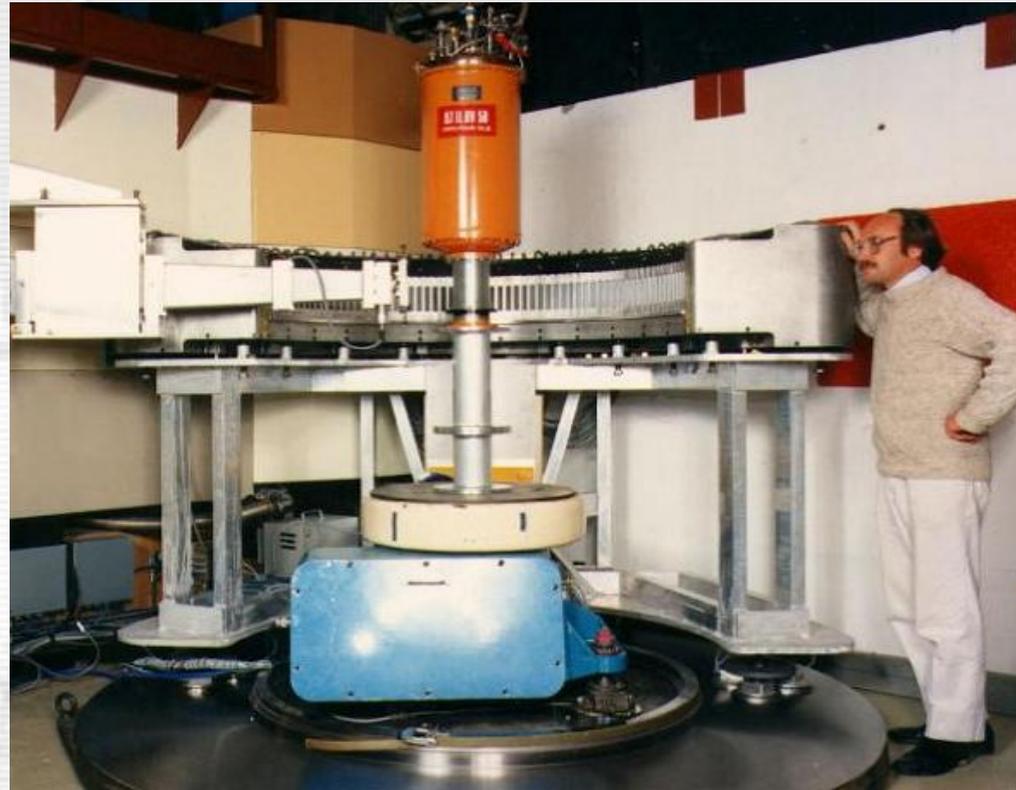
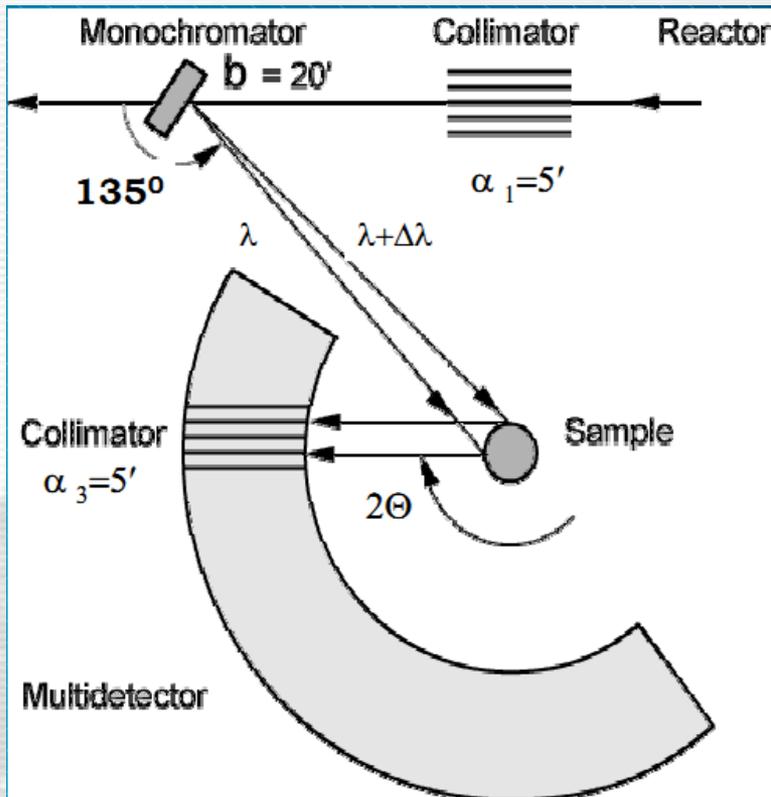
$$U = 4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2) / \text{tg}^2\theta_M \cdot (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)$$

$$V = -4\alpha_2^2 \cdot (\alpha_1^2 + 2\beta^2) / \text{tg}\theta_M \cdot (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)$$

$$W = [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2(\alpha_2^2 + \alpha_3^2)] / (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)$$

G.Cagliotti, A.Paoletti, F.P.Ricci, 1958

D2B - High-resolution two-axis diffractometer



D2B – ILL & Allan Hewat, 1984

Monochromator	28 Ge[115] crystals of 1 x 5 x 1 cm ³
take-off-angle	135
wavelengths $\lambda / \text{Å}$	1.594 (optimum λ)
flux at sample	10 ⁶ (HR), 10 ⁷ (HI) modes
beam size at sample	2 x 5 cm ²
Detector	128 ³ He counting tubes

NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS 127 (1975) 361-370; © NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO.

DESIGN FOR A CONVENTIONAL HIGH-RESOLUTION NEUTRON POWDER DIFFRACTOMETER

A. W. HEWAT

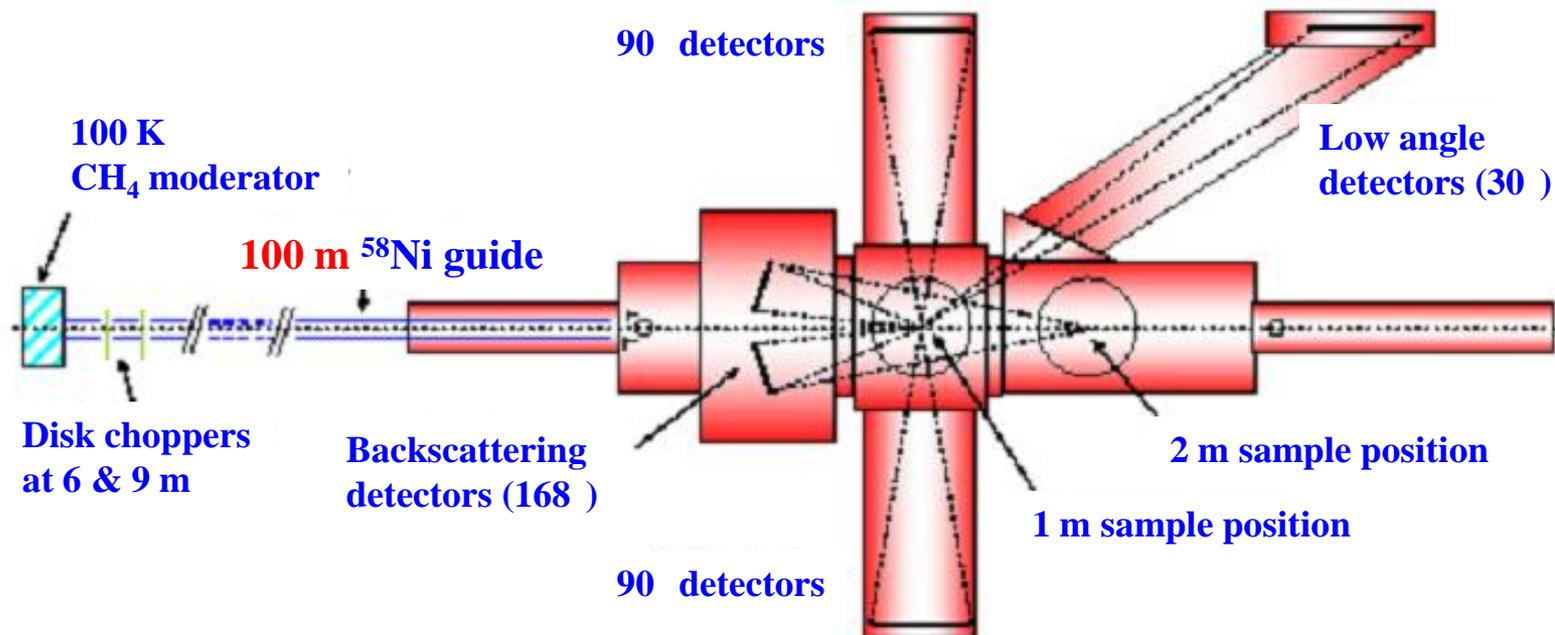
Institut Laue-Langevin, B.P. N° 156, 38042-Grenoble Cédex, France

Received 14 April 1975

The design considerations for a conventional neutron powder diffractometer are reconsidered. We find that the resolution can be improved to the limits imposed by the powder particle size, while the effective intensity can at the same time be increased by using multiple counters with the correct combination of soller

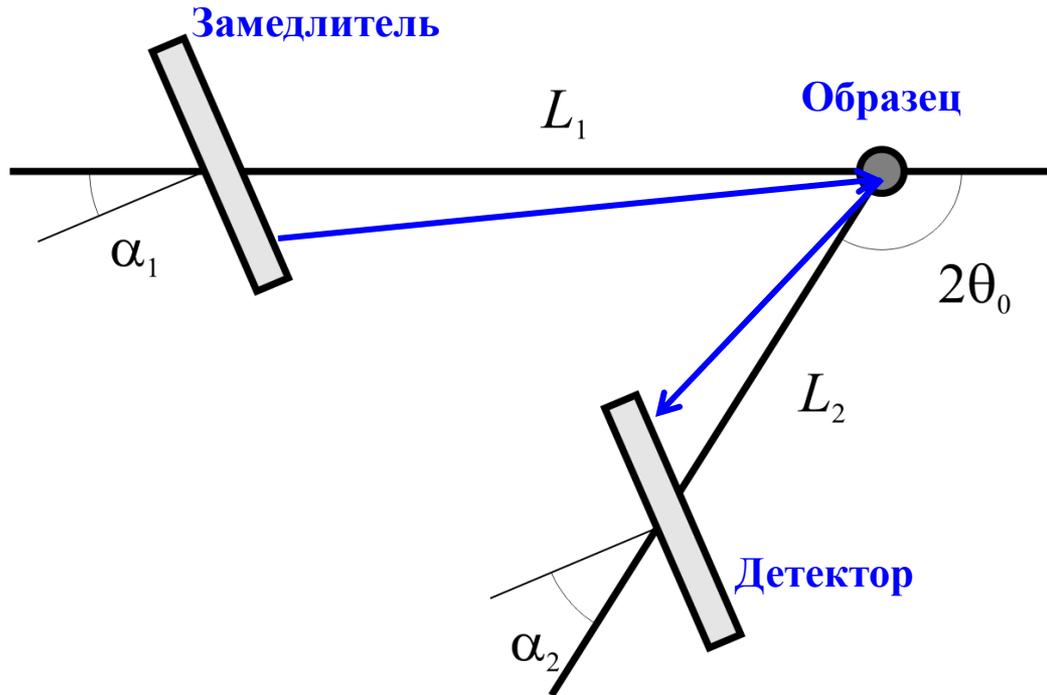
divergences, monochromator mosaic spread, and take-off angle. With the profile technique for data analysis, this high-resolution diffractometer should permit the refinement of nuclear and magnetic structures having unit cells of up to 3500 Å³ volume.

HRPD: High Resolution Powder Diffractometer at ISIS



<u>Detector details</u>	<u>Backscattering</u>	<u>90</u>	<u>Low angle</u>
Specification	ZnS scintillator	ZnS scintillator	³ He tubes
Geometry	60 rings, 4147 cm ²	Slabs, 2400 cm ²	72 tubes, 1800 cm ²
Scattering angles	160 - 176	87 - 93	28 - 32
Solid angle, sr	0.41	0.08	0.01
Resolution, $\Delta d/d$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
<i>d</i> -spacing range	0.6 – 4.6 Å	0.8 – 6.6 Å	2.2 – 16.5 Å

Фокусировка по времени для ТОФ-дифрактометра



Фокусировка замедлителя и детектора в виде пластин. Поверхности замедлителя и детектора наклонены на углы α_1 и α_2 по отношению к средним направлениям первичного и рассеянного пучков нейтронов.

$$t \sim L \cdot \lambda \sim L \cdot \sin \theta = \text{Const}$$

$$\text{Если } dL/L + d\theta/\text{tg}\theta = 0,$$

$$\text{то } t = \text{Const}$$

При малых линейных размерах замедлителя и детектора:

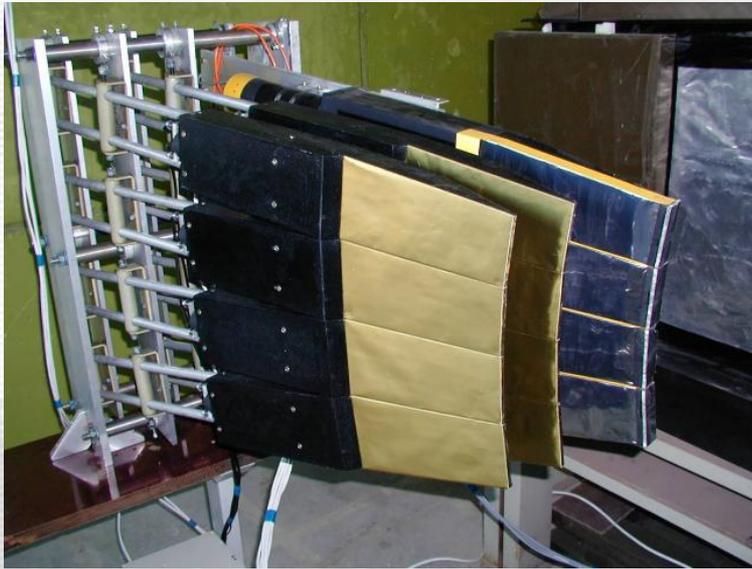
$$2(L_1/L) \cdot \text{tg}\alpha_1 \text{tg}\theta_0 = 1$$

$$2(L_2/L) \cdot \text{tg}\alpha_2 \text{tg}\theta_0 = 1$$

J. M. Carpenter "Extended detectors in neutron TOF diffraction experiments" NIM 47 (1967) 179

A. Holas et al. "Focusing of the TOF diffractometer for structure analysis" E14-3759, JINR, Dubna, 1968

FSD detector system: combined geometrical and electronic focusing



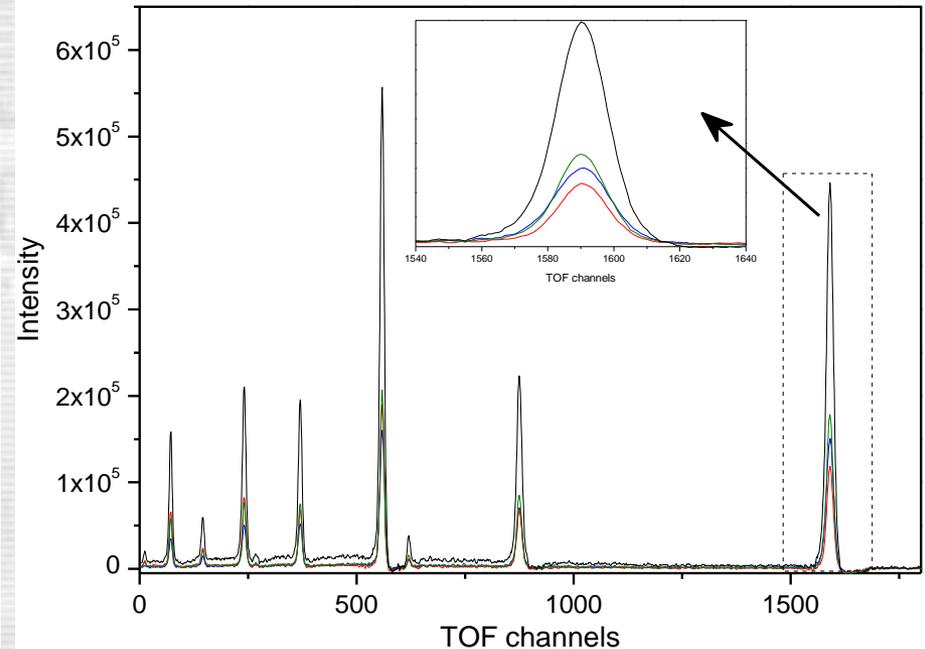
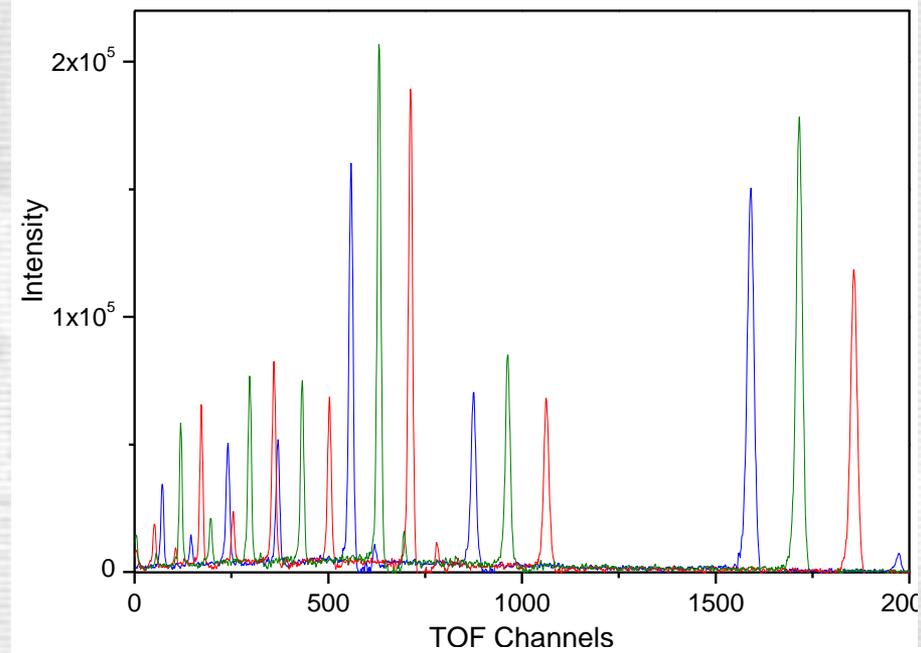
RTOF spectra focusing

$$k_i = L_i \cdot \sin(\theta_i) / L_0 \cdot \sin(\theta_0),$$

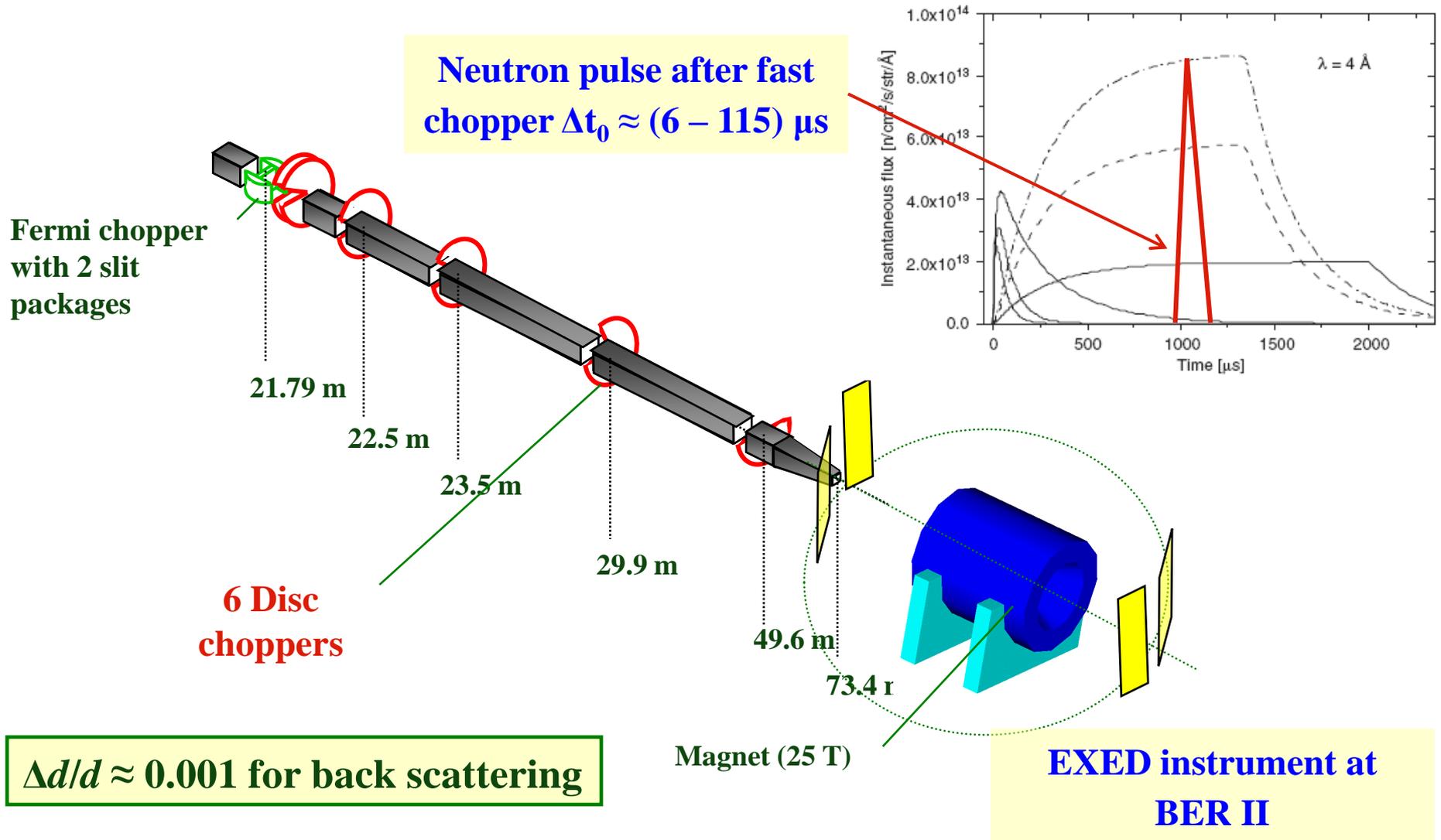
where L is flight path,

θ is scattering angle for i -th and

base detectors, correspondingly.



TOF high-resolution diffractometer at LPS or CNS type source



LPS или CNS источники: нужен быстрый прерыватель

$\sigma(t)$ – сечение рассеяния нейтронов кристаллом ($t \sim d = 1/H \sim 1/Q$)

$R(t, \omega)$ – функция пропускания прерывателя при частоте вращения ω

$I(\omega, t) \sim \int \sigma(\tau) \cdot R[(\tau - t), \omega] d\tau$ – интенсивность в детекторе

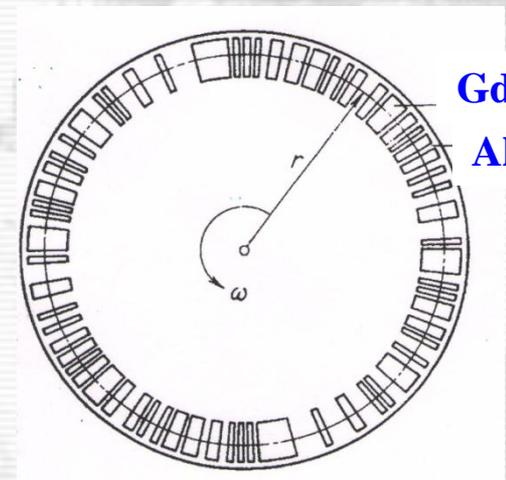
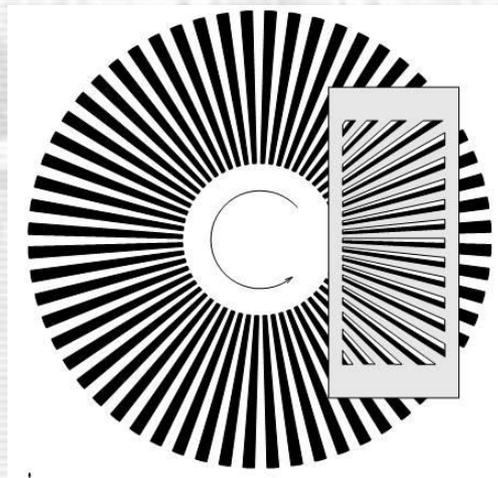
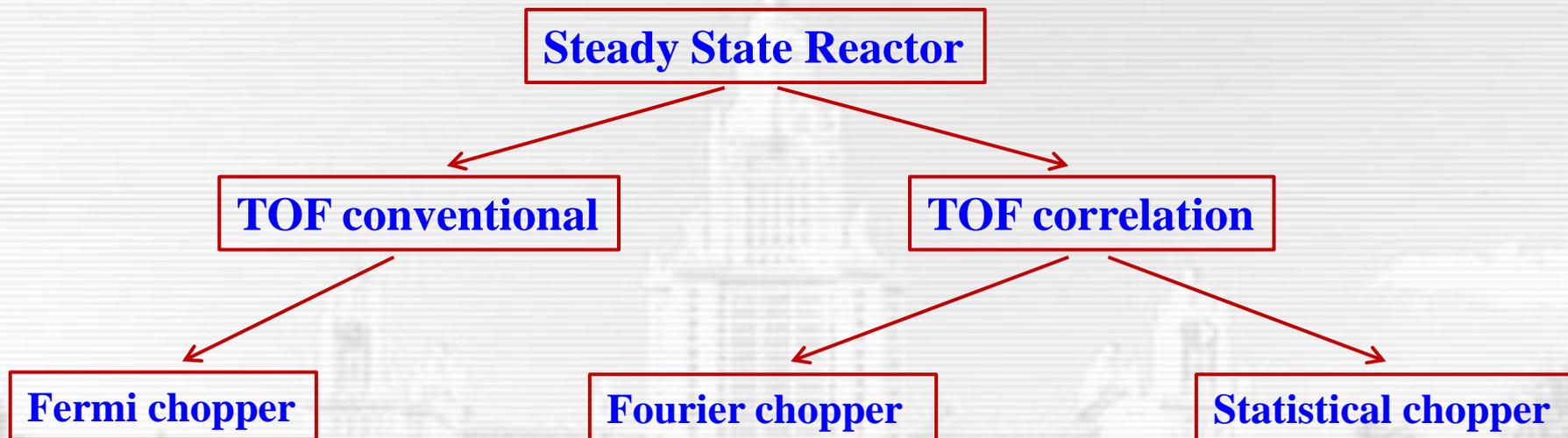
$R(t, \omega) \sim \delta(t), I(t) \sim \sigma(t)$ TOF метод

$R(t, \omega) \sim$ периодическая функция, $I(\omega) \sim \int \sigma(\tau) \cdot \sin(\omega\tau) d\tau$ Фурье-метод

$R(t, \omega) \sim$ случайная функция, статистический метод

если $\int R(t - \tau) \cdot R(t - \tau) dt \sim \delta(t - \tau)$ – автокорреляционная функция

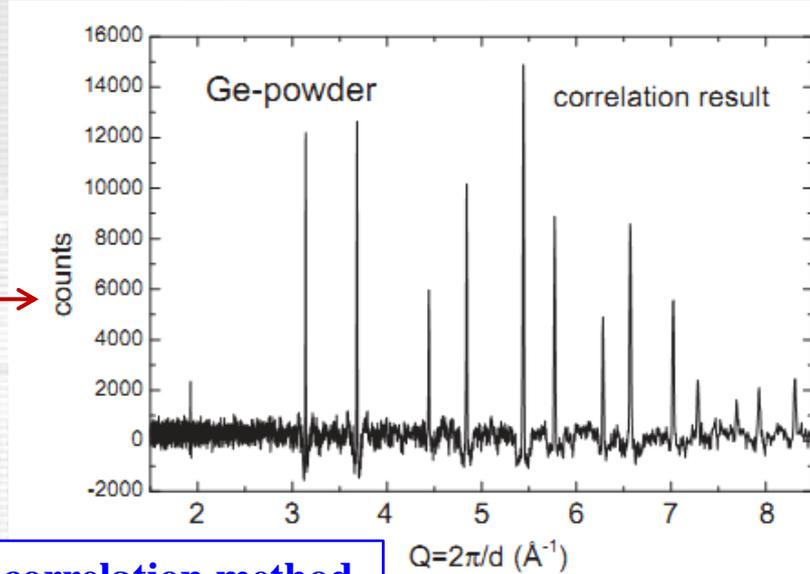
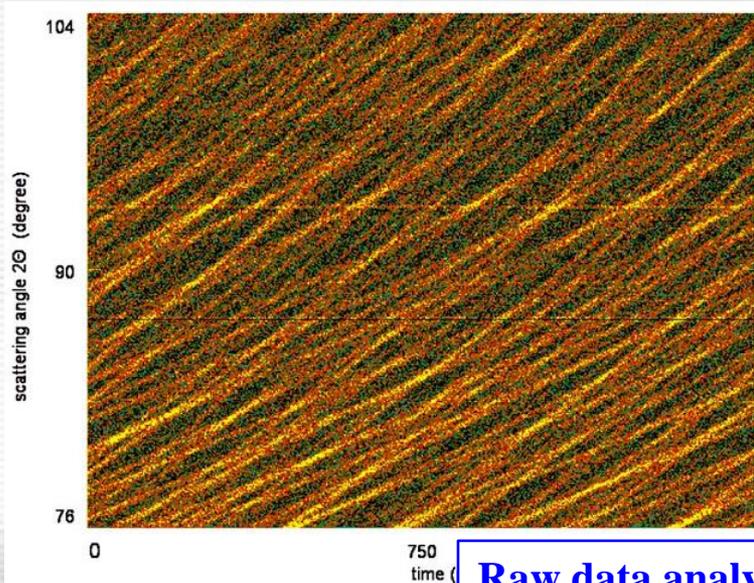
Нейтронная корреляционная дифрактометрия



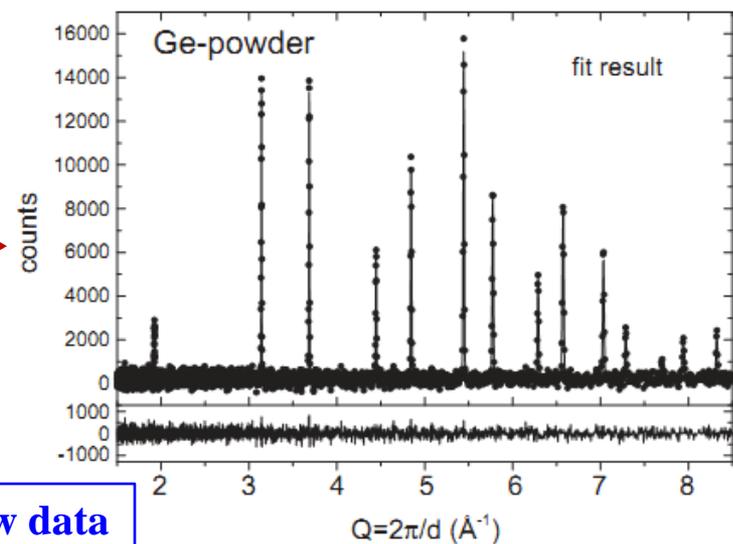
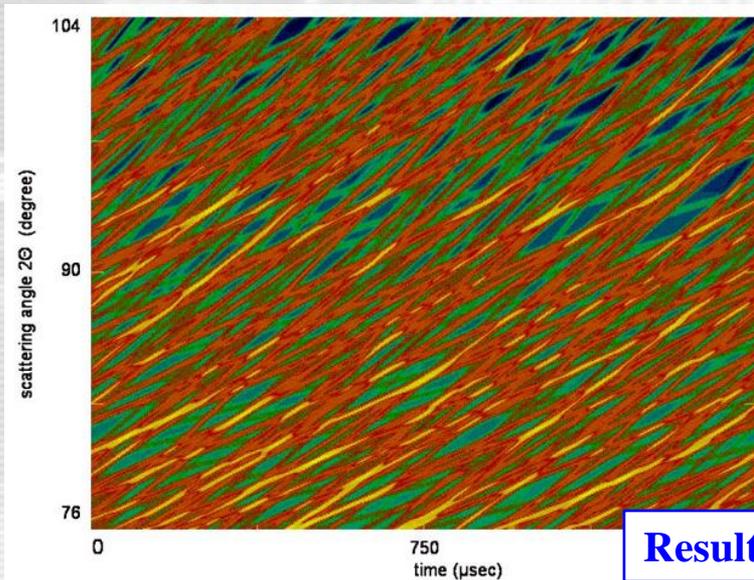
Корреляционные дифрактометры

1.	1968	pseudo- random	FR-2, Karlsruhe	closed
2.	1975	Fourier	BNL, USA	closed
3.	1975	RTOF Fourier	Espoo, Finland	closed
4.	1984	RTOF Fourier	m-SFINKS, PNPI	closed
5.	1984	pseudo-random	KORA, IBR-2	closed
6.	1988	RTOF Fourier	FSS, GKSS	closed
7.	1992	RTOF Fourier	HRFD, IBR-2	operational
8.	2002	RTOF Fourier	FSD, IBR-2	operational
9.	2003	pseudo-random	POLDI, PSI	operational
10.	2014	pseudo-random	Corelli, SNS	under construction

Pseudo-random chopper at a continuous neutron source (POLDI, PSI, SINQ)



Raw data analyzed with the correlation method



Result of a fit to the raw data

Fast Fourier chopper technique for high-resolution neutron diffraction

Step 1 (1968)

J.F.Colwel, P.H.Miller, and W.L.Whittemore “A New High-Efficiency Time-of-Flight System” IAEA, Vienna, 1968.

Step 2 (1971)

A.C.Nunes, R.Nathans, B.P.Schoenborn (BNL, USA) “Neutron Fourier Chopper for Single Crystal Reflectivity Measurements” Acta Cryst. A27 (1971) 284.

Step 3 (1972)

P.Hiismaki (VTT, Finland) “Inverse Time-of-Flight Method” Neutron Inelastic Scattering, IAEA, Grenoble, 1972, p. 803.

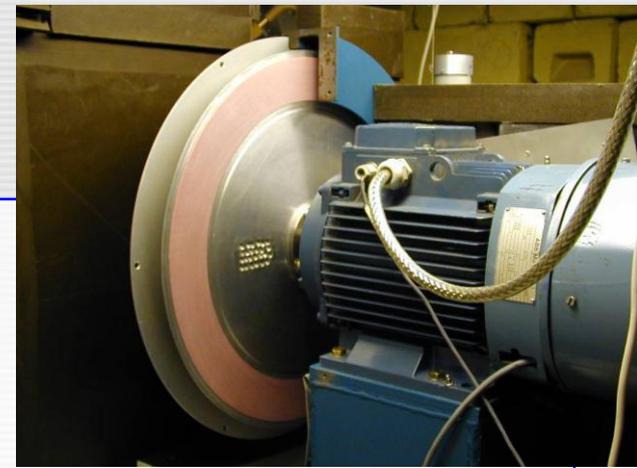
Steps 4 – 7: First high-resolution Fourier diffractometers:

mini-SFINKS (PNPI, Russia, 1985), steady-state reactor, $\Delta d/d \approx 0.002$

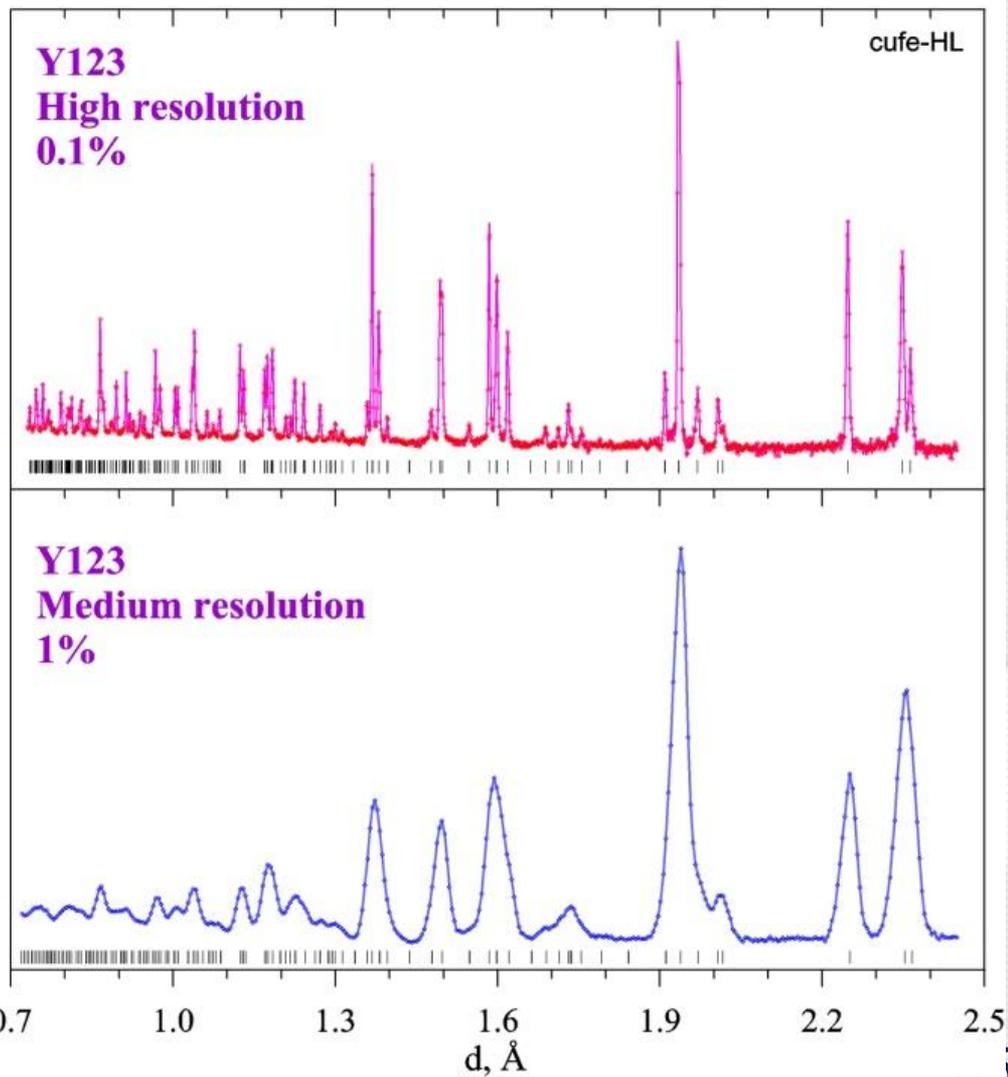
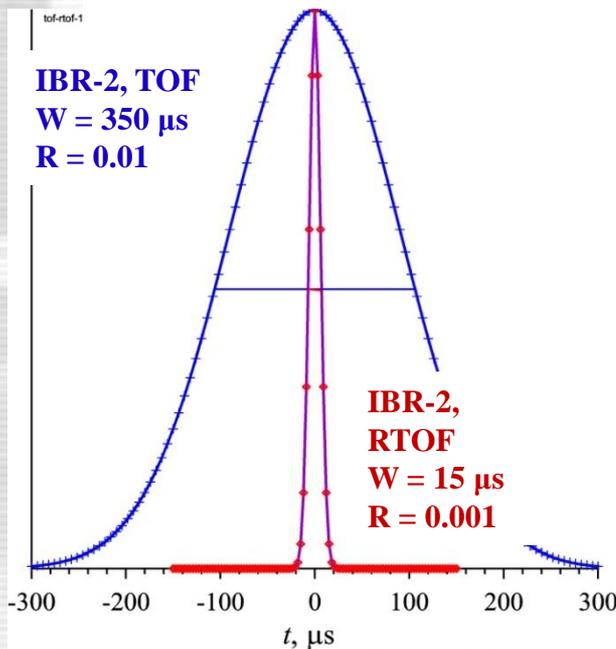
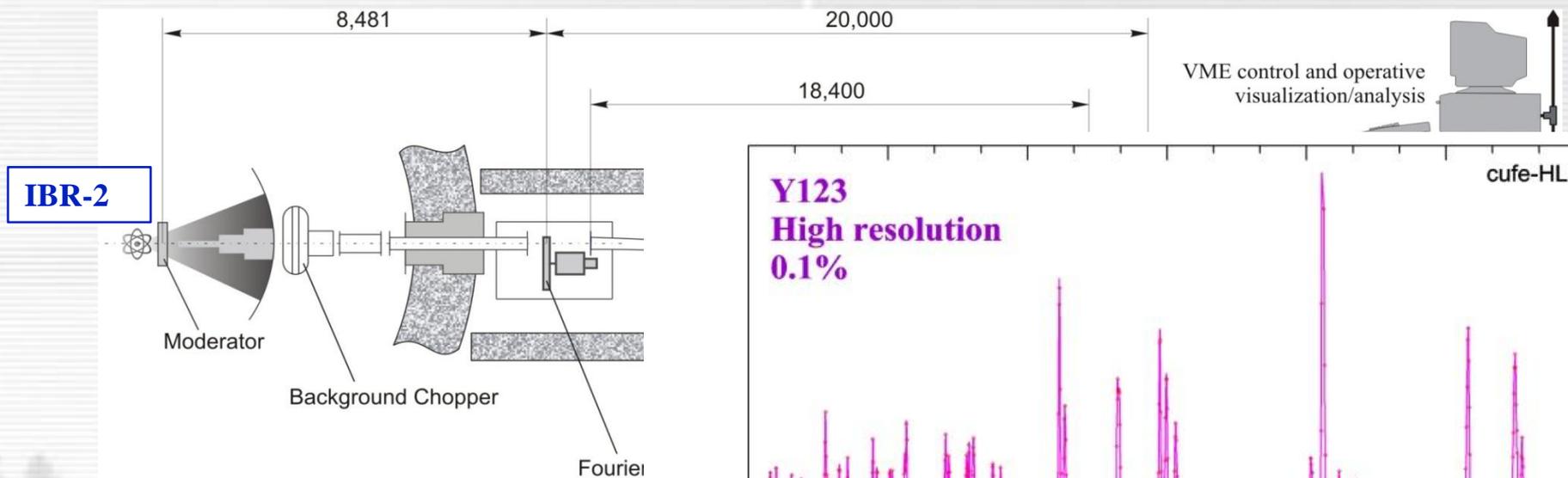
FSS (GKSS, Germany, 1994), steady-state reactor, $\Delta d/d \approx 0.004$

HRFD (JINR, Russia, 1994), pulsed reactor, $\Delta d/d \leq 0.0009$

FSD (JINR, Russia, 2002), pulsed reactor, $\Delta d/d \leq 0.002$

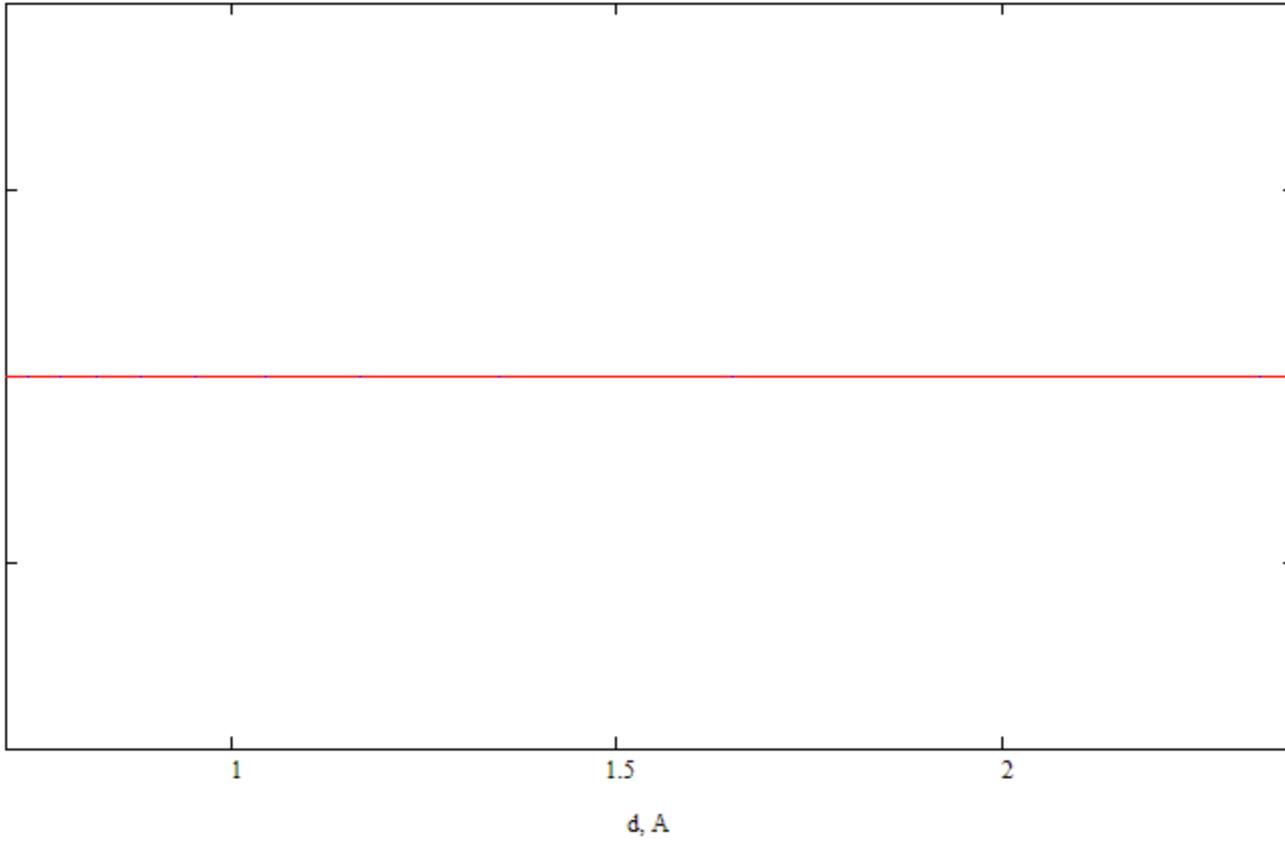


Experimental set-up: HRFD instrument at the IBR-2

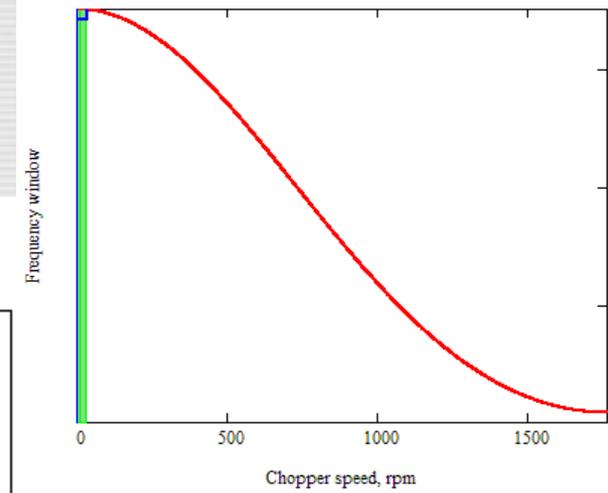


Simulation: RTOF data acquisition

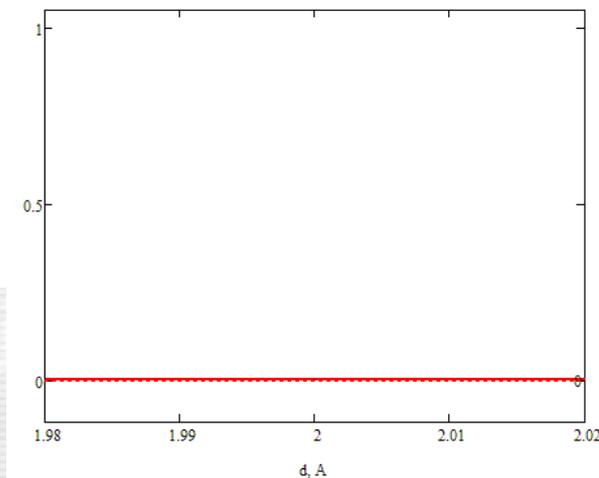
Current chopper speed is 0 rpm or 0 % of max. speed 1760 rpm



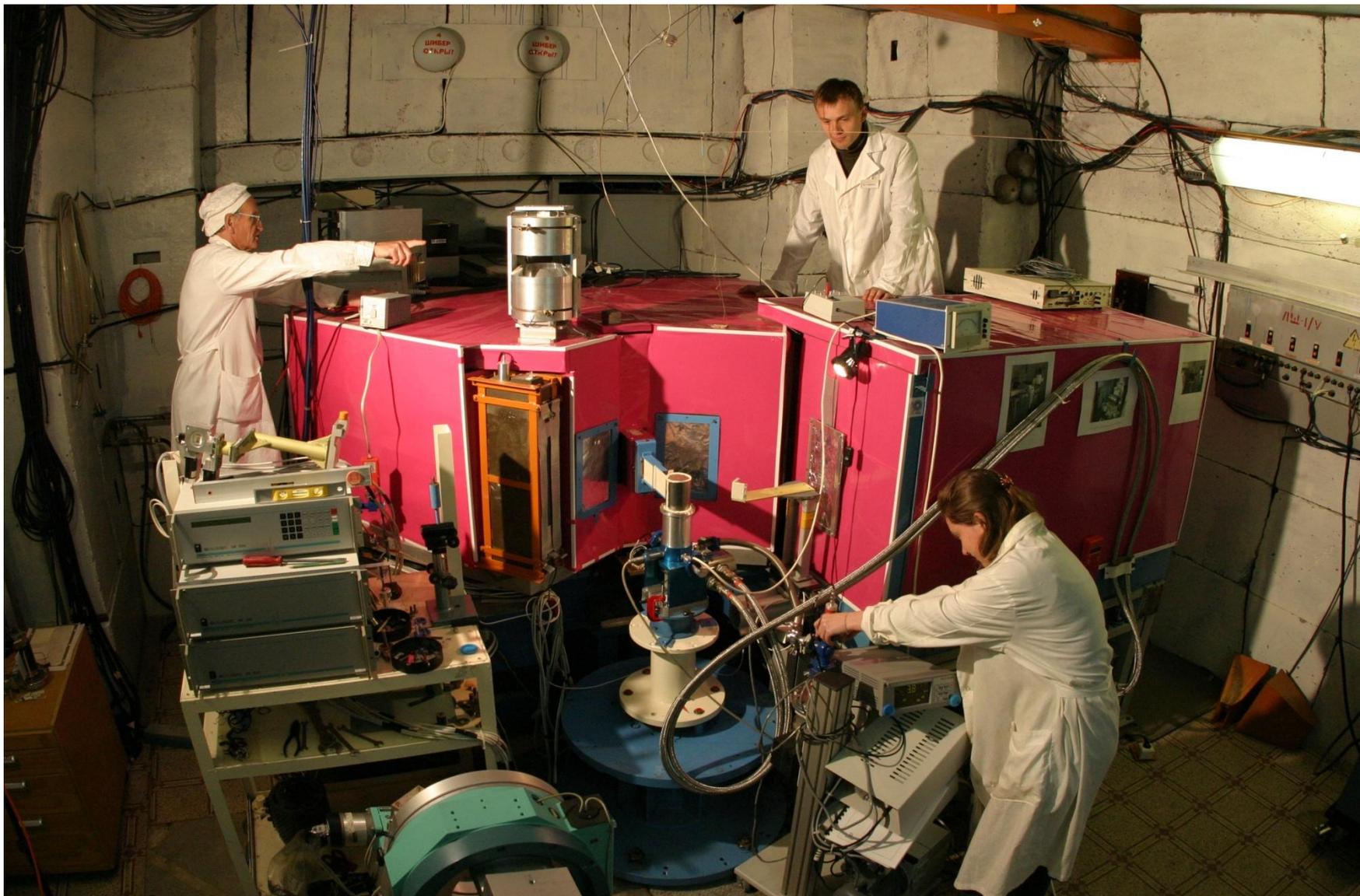
Elapsed time / Total time: 0 %



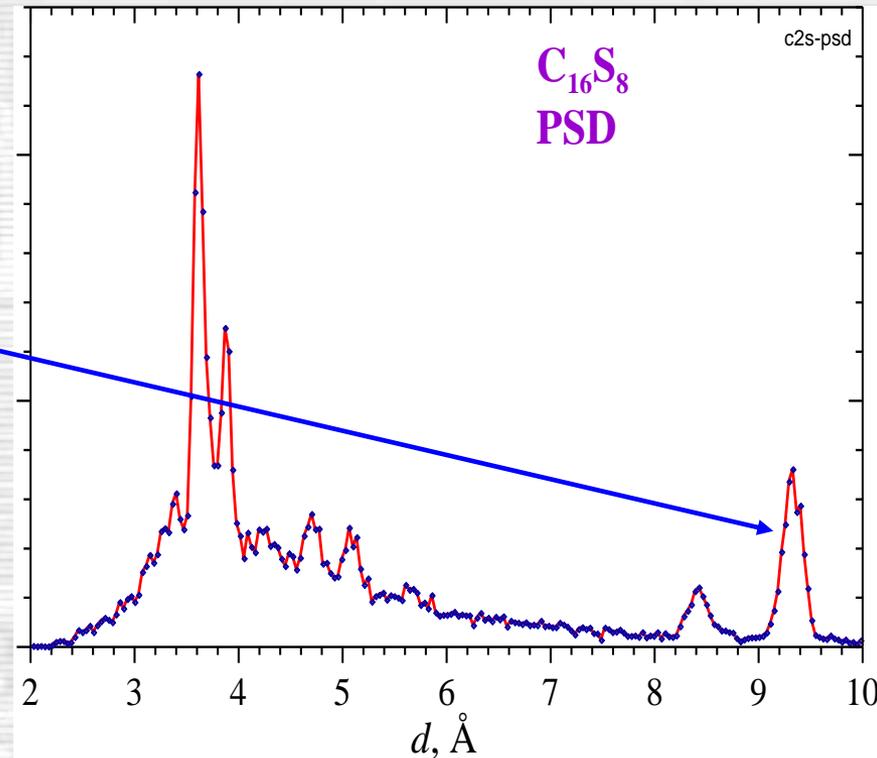
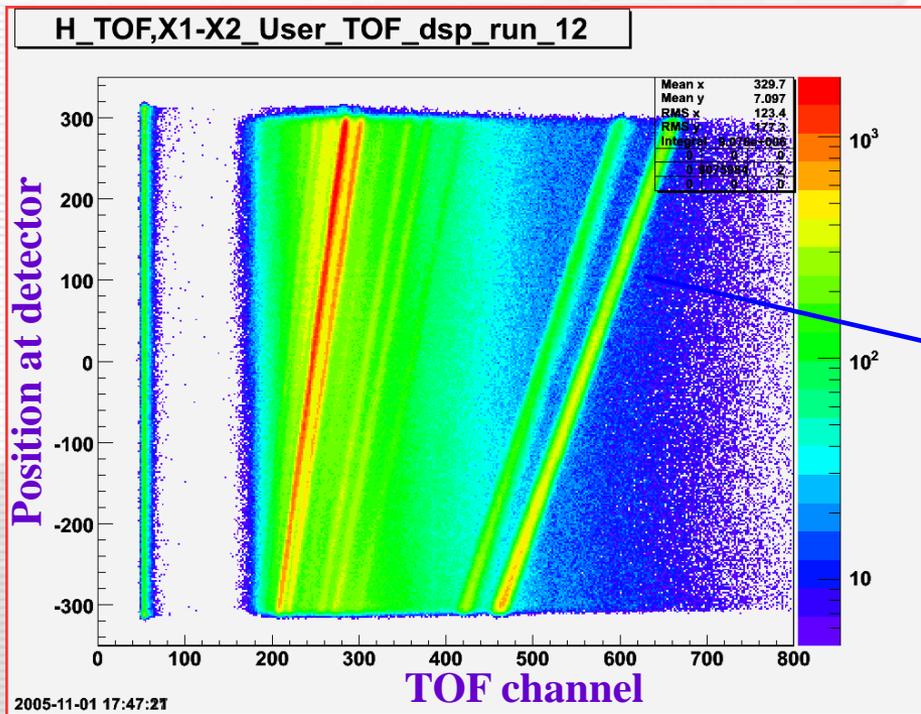
Current chopper speed is 0 rpm or 0 % of max. speed 1760 rpm



High Resolution Fourier Diffractometer (HRFD)



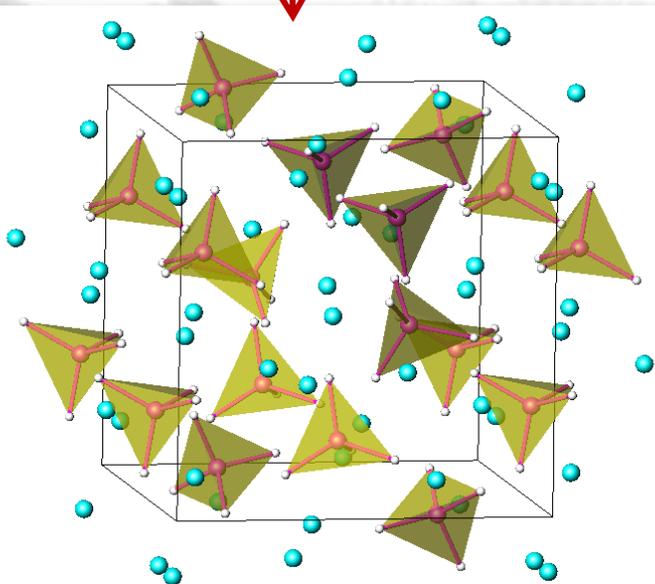
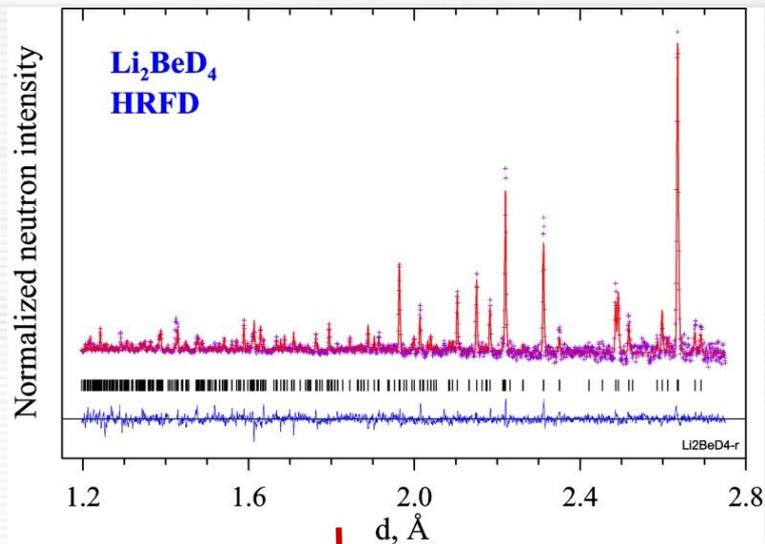
1D позиционный детектор на HRFD



2D дифракционный спектр, измеренный на TOF-дифрактометре с 1D ПЧД.
 $d_{\min} \approx 3.5 \text{ \AA}$, $d_{\max} \approx 11 \text{ \AA}$ при $2\theta=30^\circ$.

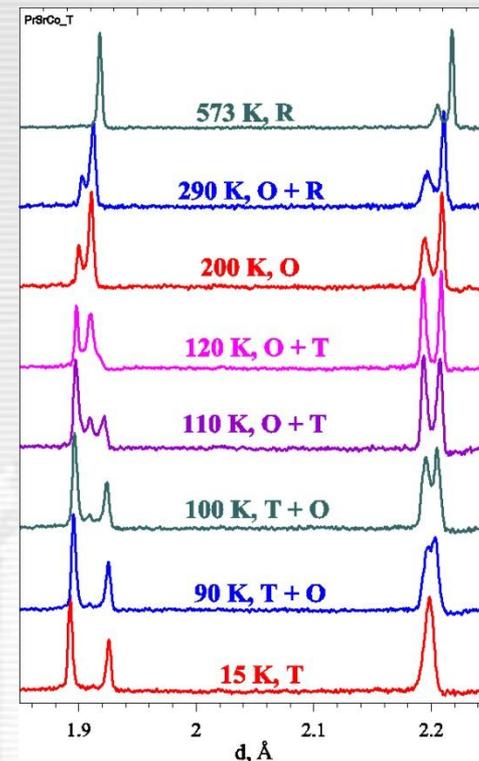
$C_{16}S_8$: sp.gr. $P2_1$,
 $a=11.15 \text{ \AA}$, $b=16.56 \text{ \AA}$, $c=3.91 \text{ \AA}$,
 $\alpha=94.18^\circ$

Crystal Structure of Lithium Beryllium Deuteride

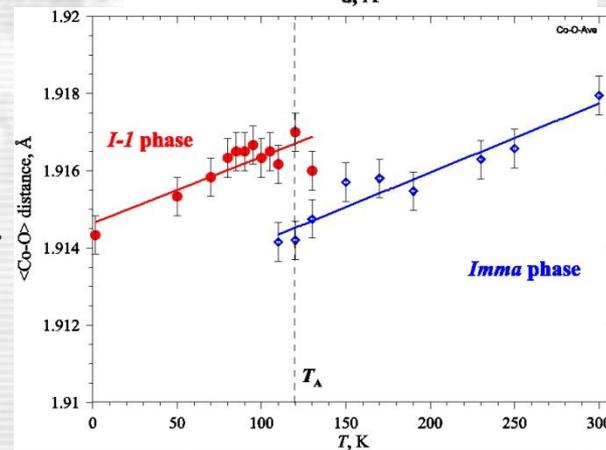


A section of diffraction patterns measured in 15 to 573 K range

Low-temperature structural anomalies in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$

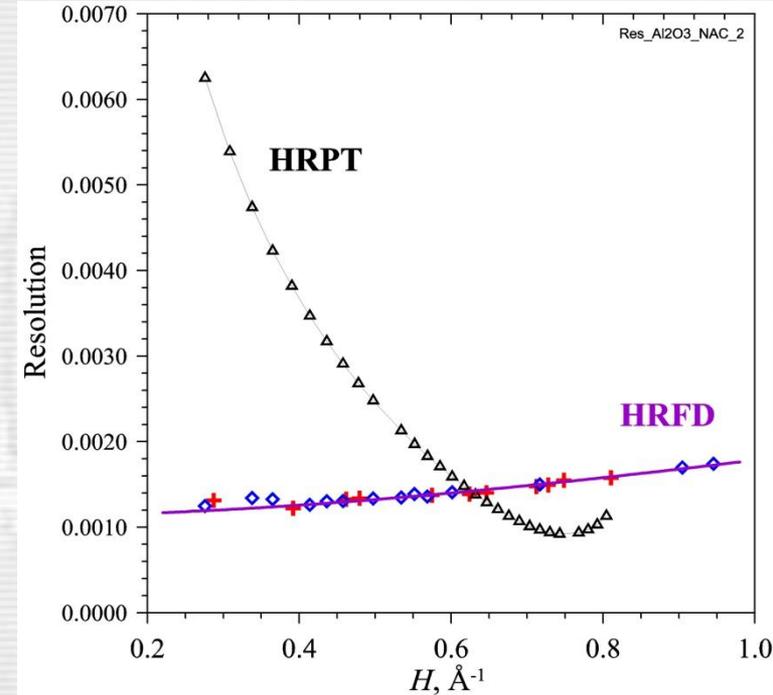
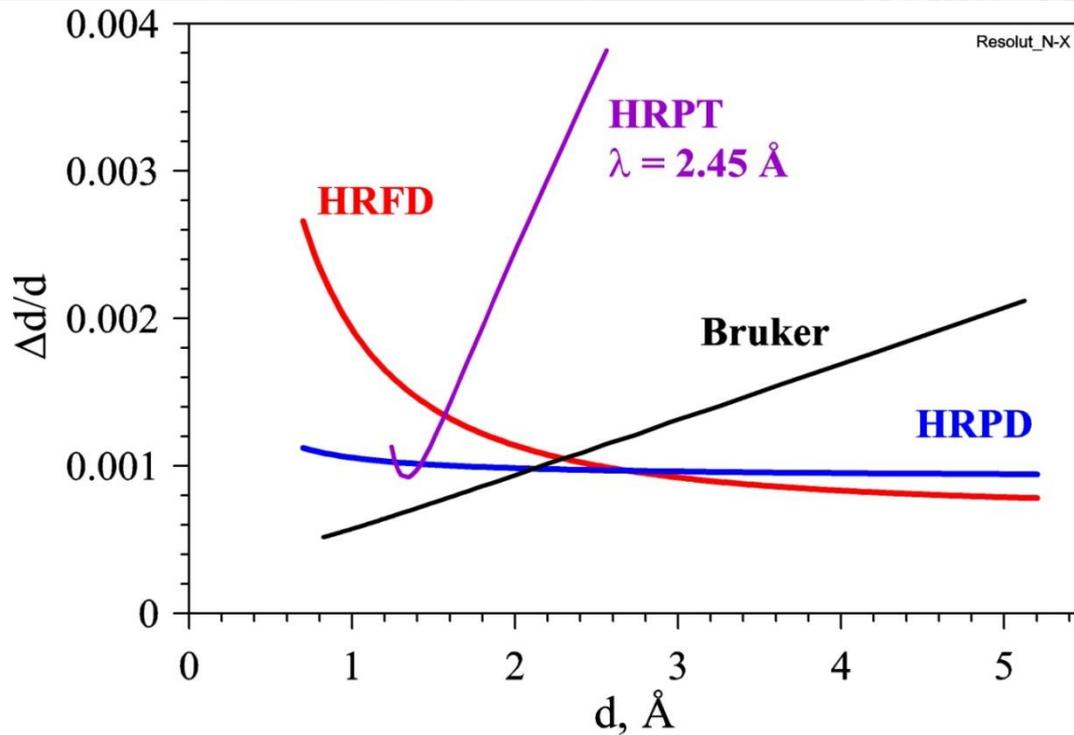


$\langle \text{Co-O} \rangle$ distance in CoO_6 octahedra for the orthorhombic and triclinic phases



Resolution of a neutron diffractometer

- | | | |
|-----------------------------|--|--|
| 1) $\lambda = \text{Const}$ | $R(d)$ is a complicated function with a deep minimum | |
| 2) TOF | $\Delta t_0 \sim \lambda \rightarrow$ | $R(d) \approx \text{Const}$ |
| 3) Fourier | $\Delta t_0 \approx \text{Const} \rightarrow$ | $R(d) \approx [A^2 + (B/d)^2]^{1/2} \rightarrow A$ for large d |



Нейтронный дифрактометр: основные параметры

<u>Параметр</u>	<u>Размерность</u>	<u>Интервал</u>
• Разрешение	$R(d) = \Delta d/d$ [%]	0.1 - 10
• Поток на образце	Φ_0 [н/см ² /с]	$10^5 - 10^8$
• Телесный угол дет.	Ω_{det} [ср]	0.01 - 3
• Площадь образца	S_0 [см ²]	0.1 - 10
• Интервал по d_{hkl}	Δd [Å]	0.2 - 60
• Уровень фона	I_{bac} [н/с]	
• Специализация		

Специализация нейтронных дифрактометров

I. Эксперимент с монокристаллом

2D ПЧД, $\Delta x < 3$ мм

II. Структурный эксперимент на поликристалле

высокое разрешение, $\Delta d/d \approx 0.002$, широкоапертурный ПЧД

III. Магнитная структура (поликристалл)

среднее разрешение, большие (~ 15 Å) d_{hkl}

IV. *In Situ, Real Time* эксперимент

высокая светосила ($\sim 10^6$ н/с), широкий интервал d_{hkl}

V. Высокое давление, микрообразцы

высокая светосила, низкий фон

VI. Длиннопериодные и макромолекулярные структуры

среднее разрешение, очень большие (~ 60 Å) d_{hkl}

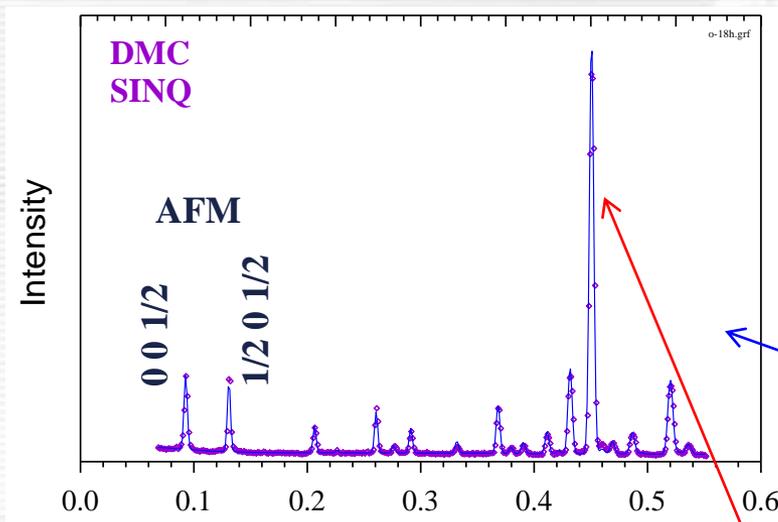
VII. Локальные искажения структуры

большие переданные импульсы, $Q_{\max} \sim 40$ Å⁻¹

VIII. Микроструктура материалов и изделий

высокое разрешение, $\Delta d/d \approx 0.004$, высокая светосила

Оптимизация нейтронного дифрактометра для анализа атомной и магнитной структур



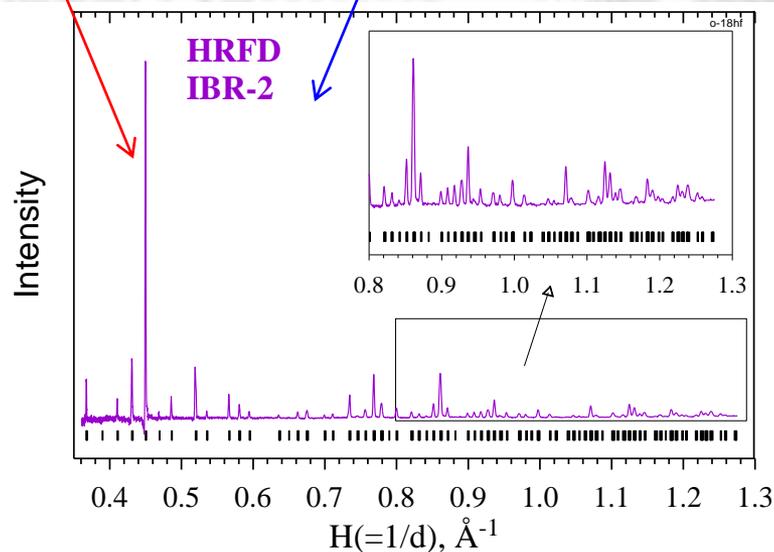
Magnetic structures:

- medium resolution: $\Delta d/d \approx 0.01$
- optimized for large d_{hkl} (up to 20 Å)



Atomic structures:

- high resolution: $\Delta d/d \approx 0.001$
- optimized for d_{hkl} from 0.6 to 3 Å



$\lambda = \text{const}$

комплементарность
←→

TOF

1. Монохроматический пучок, $\Phi = \Phi_0$
(используется только **~1%** всего спектра)

2. Диапазон длин волн **ограничен**
($d_{\min} > 0.7 \text{ \AA}$, $d_{\max} < 20 \text{ \AA}$)

3. Возможно **2D** сканирование
обратного пространства

4. Функция разрешения имеет **минимум**
в зависимости от H_{hkl}

5. Обязательно сканирование по углу
рассеяния, **2θ**

6. **Нет** временной структуры исходного
нейтронного пучка

7. Поправки **слабо** зависят от 2θ
(прецизионность данных велика)

1. “Белый” спектр, $\Phi = \Phi(\lambda)$
(используется практически **весь** спектр)

2. Диапазон длин волн \approx **не ограничен**
($d_{\min} \sim 0.3 \text{ \AA}$, $d_{\max} \sim 60 \text{ \AA}$)

3. Возможно **3D** сканирование
обратного пространства

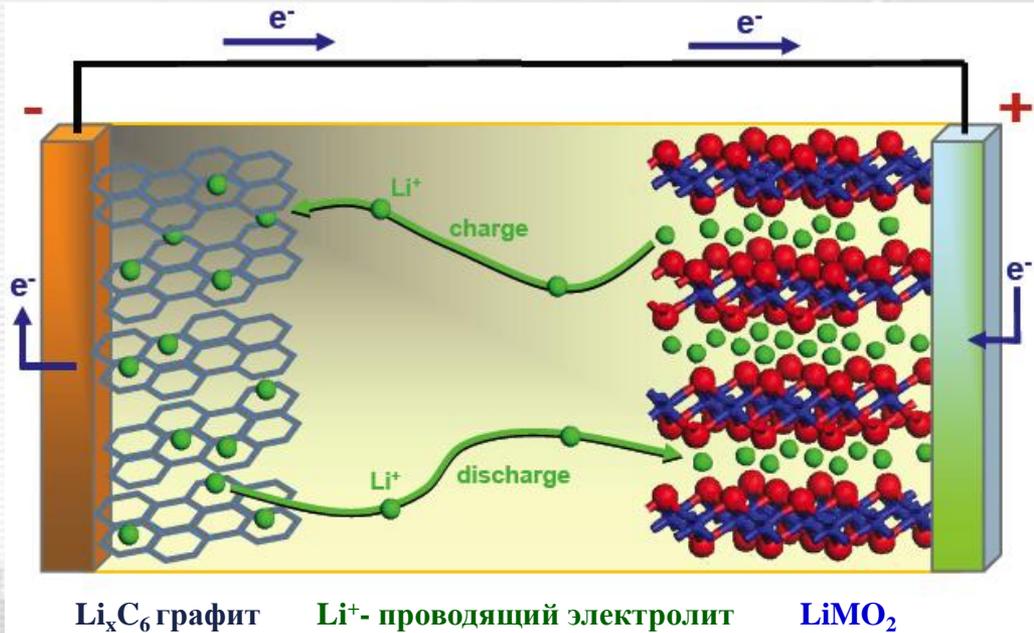
4. Функция разрешения **слабо зависит**
от H_{hkl}

5. Информация может быть набрана
при фиксированном **$2\theta_0$**

6. **Возможны** синхронизованные с
источником импульсные воздействия

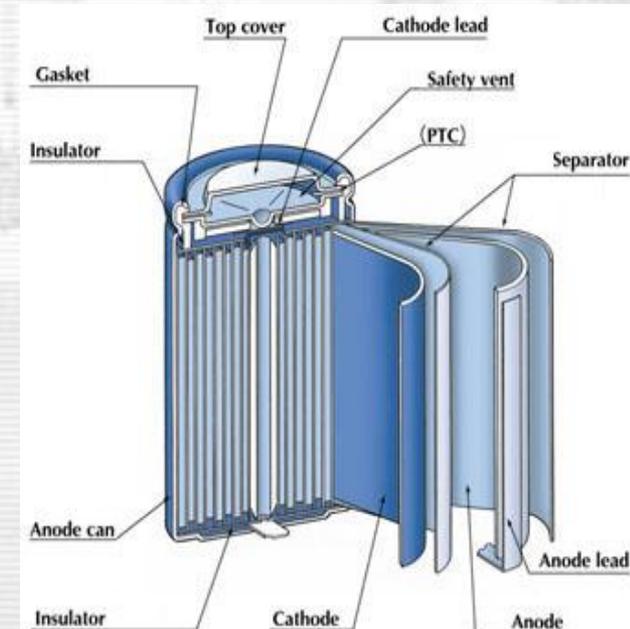
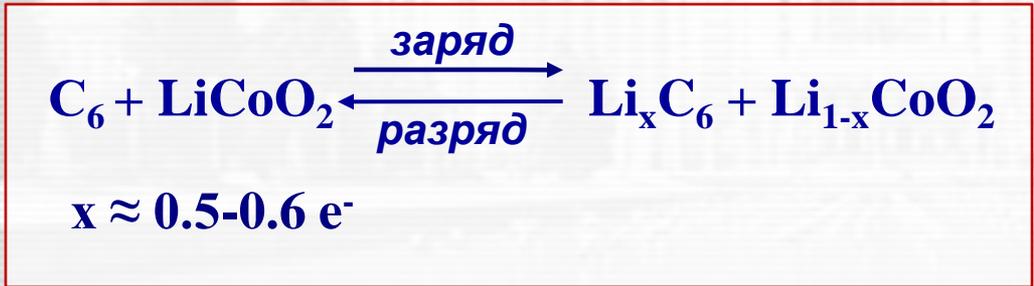
7. Поправки **сильно** зависят от λ
(прецизионность данных понижена)

Литий-ионный аккумулятор



John B. Goodenough
USA, 1922

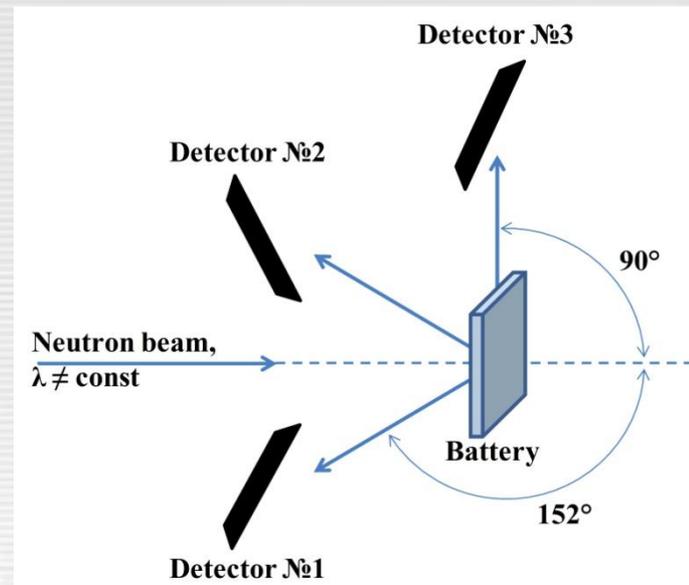
K.Mizushima, P.Jones, P.Wiseman,
J.B.Goodenough “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A
new cathode material for batteries of
high energy density”, 1980) 783–789



Через 15 – 20 лет автомобили будут электрическими. В качестве источника тока будут использоваться **Li-аккумуляторы**.

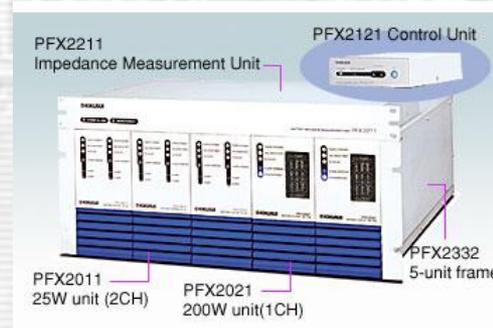
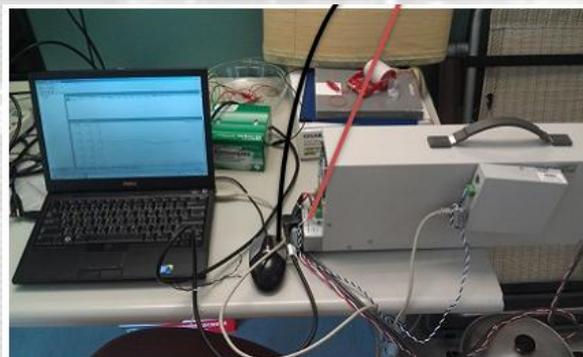
Experimental set-up: HRFD instrument at the IBR-2

**$\text{LiFePO}_4\text{:V}_\delta - \text{Li}_x\text{C}_6$
based batteries
Size = 8.2 x 128 x 155 mm**



**V-added ($\delta \approx 1\%$)
C \approx 10 Ah**

**Pristine ($\delta = 0$)
C \approx 2 Ah**

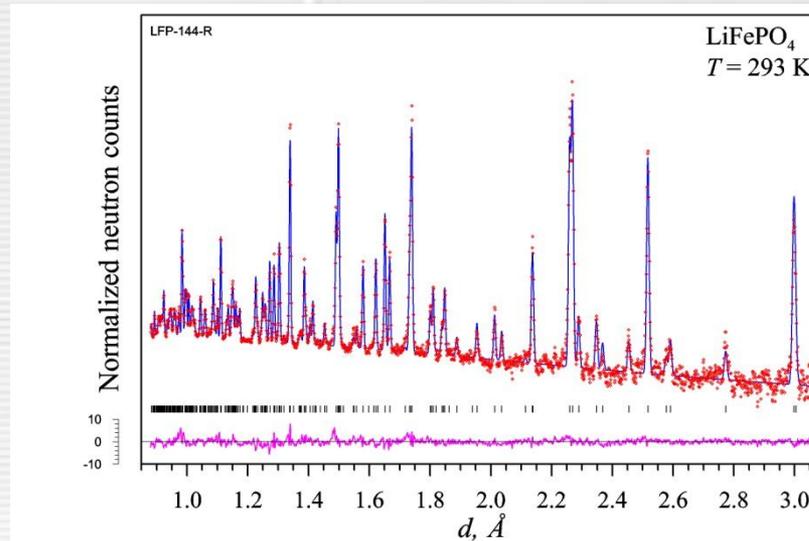
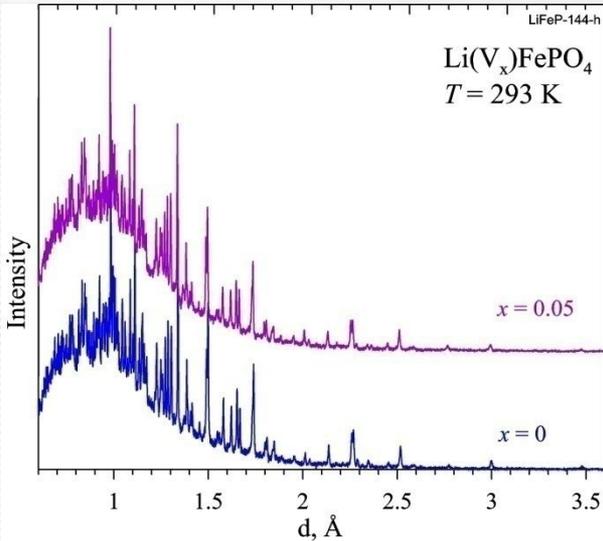


**Charge/discharge system
and control PC**

**KIKUSUI PFX2011
potentiostat**

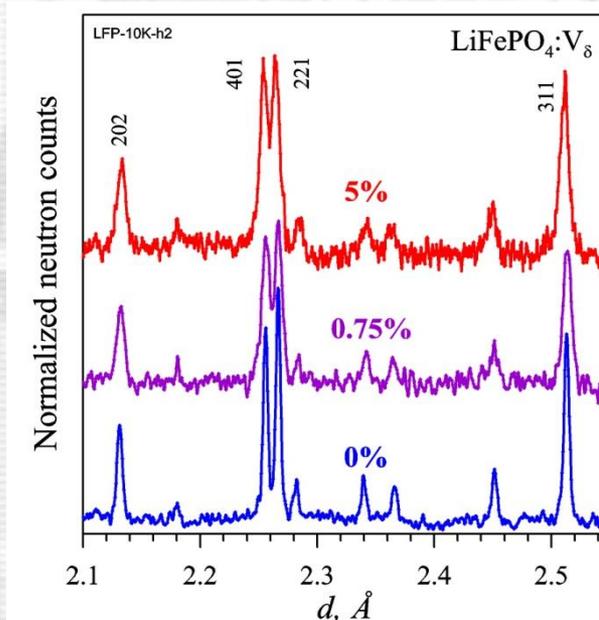


Ex Situ data

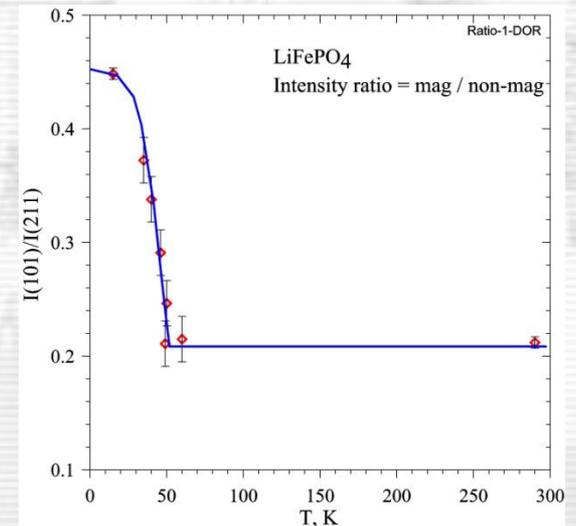


The Rietveld refinement of LiFePO_4 diffraction pattern. Coincidence between experiment and calculation is fine.

Raw diffraction patterns of LiFePO_4 & $\text{LiFePO}_4:5\% \text{ V}$



Comparison of diffraction patterns of $\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$. The width of diffraction lines grows up with δ .

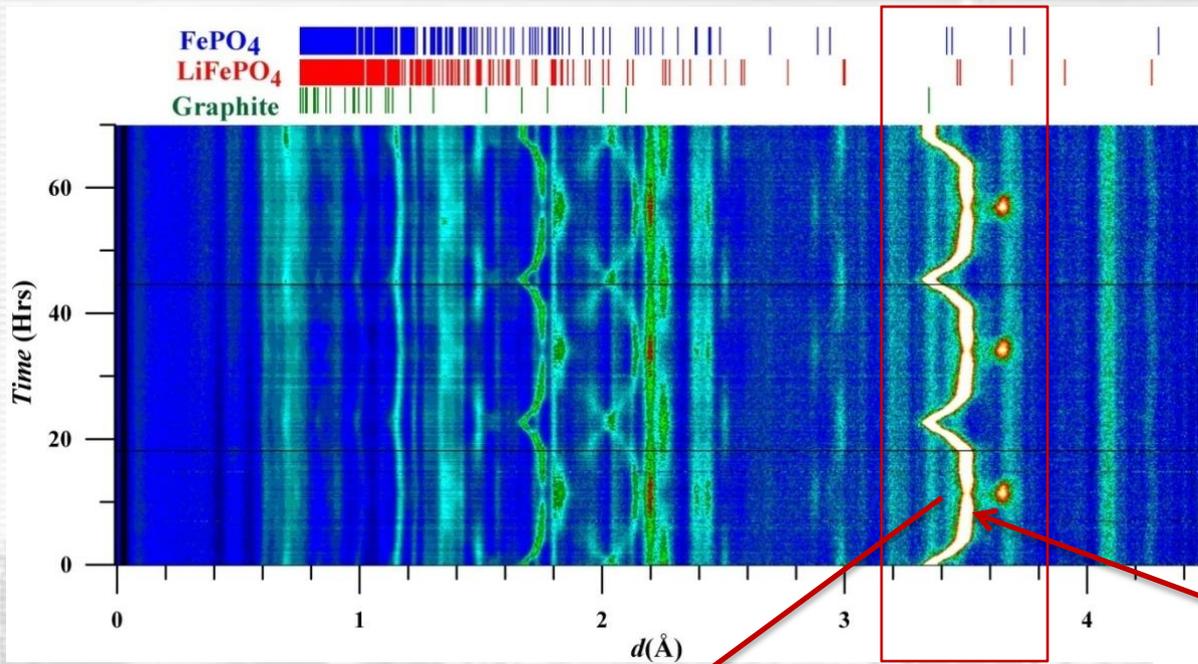


Temperature dependence of magnetic contribution in LiFePO_4

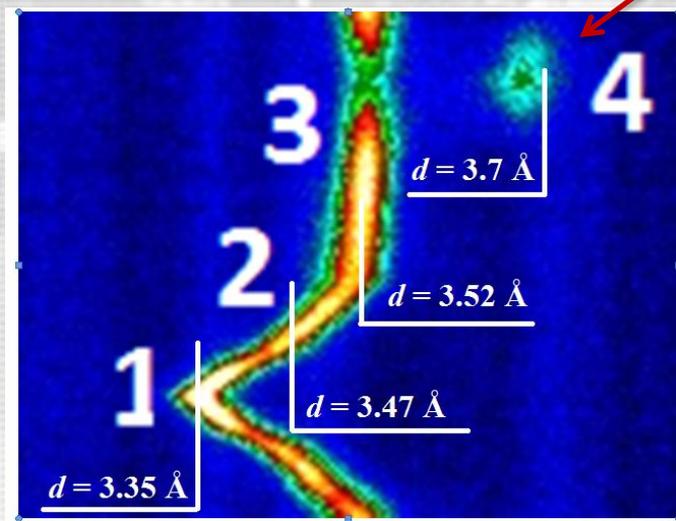
Перезарядка Li-аккумулятора (ИБР-2)



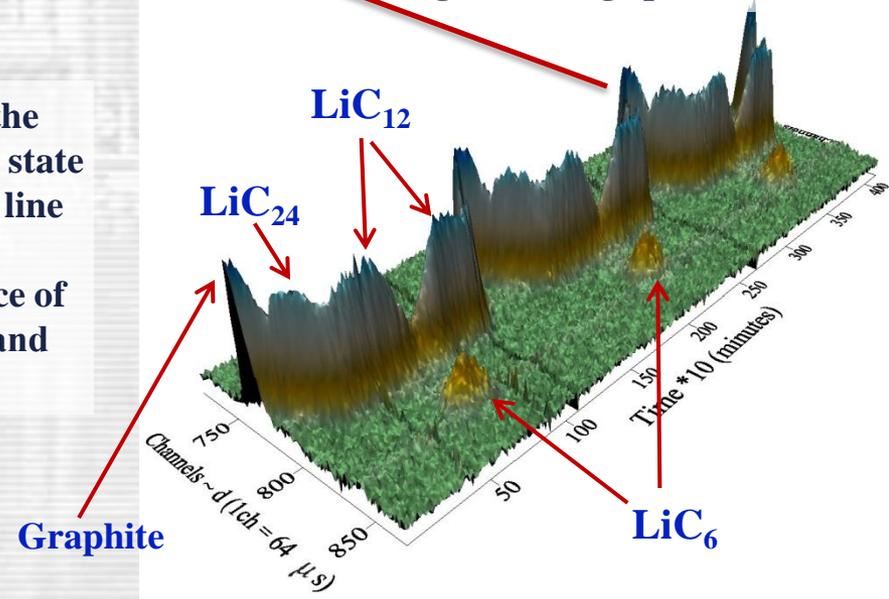
Evolution of the neutron diffraction patterns measured during three charge/discharge (~70 hours) cycles. "Anode window" is marked.



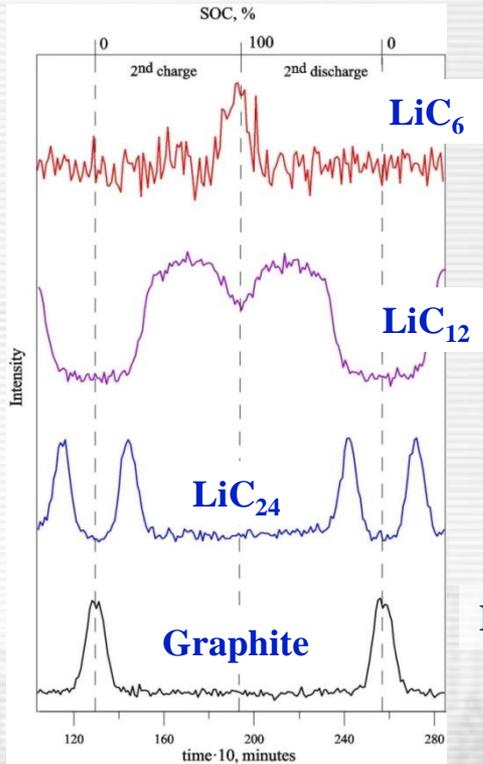
3D view of the "anode-window" region for all three cycles of charge/discharge processes



Enlarged chart of the initial (discharged) state with pure graphite line ($d = 3.35 \text{ \AA}$) and stepwise appearance of LiC_{24} ($d = 3.47 \text{ \AA}$) and LiC_{12} ($d = 3.47 \text{ \AA}$).



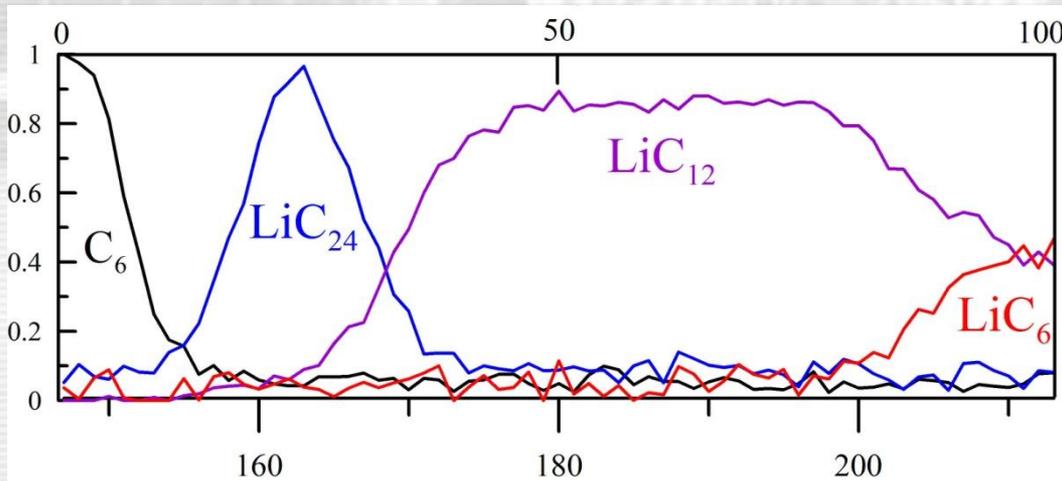
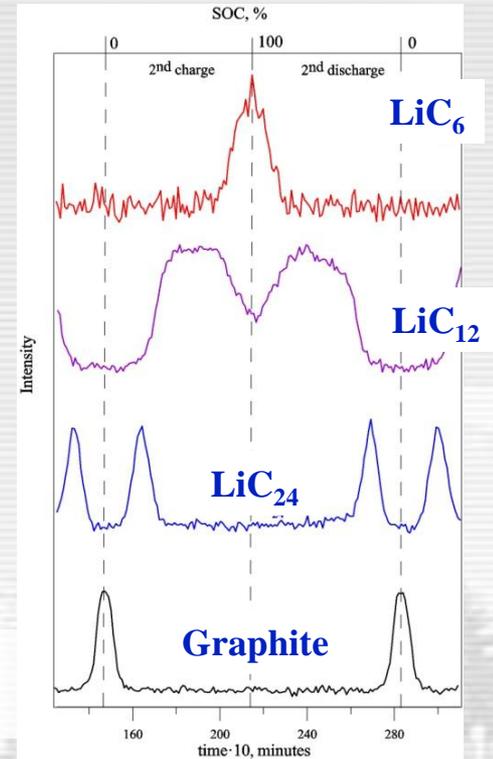
In Situ data: “anode window”



Intensity variations of diffraction lines associating with pure graphite and LiC_n phases depending on time.

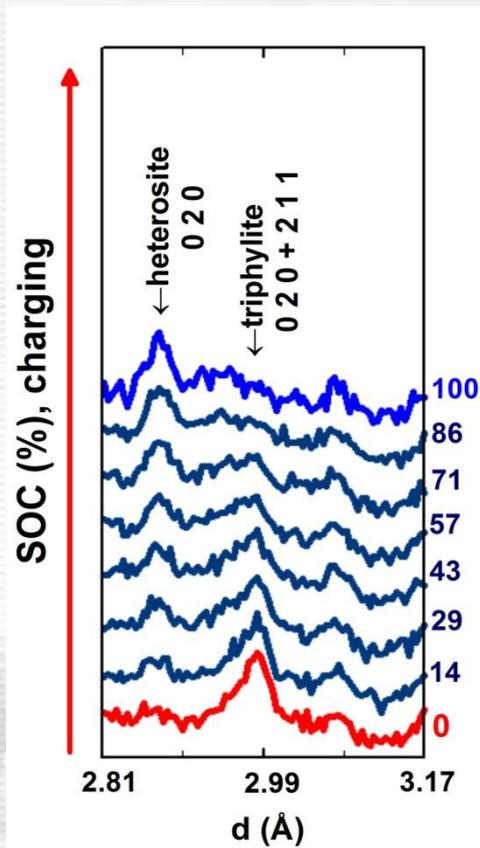
LiFePO_4

$\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$
 $\delta = 0.75\%$

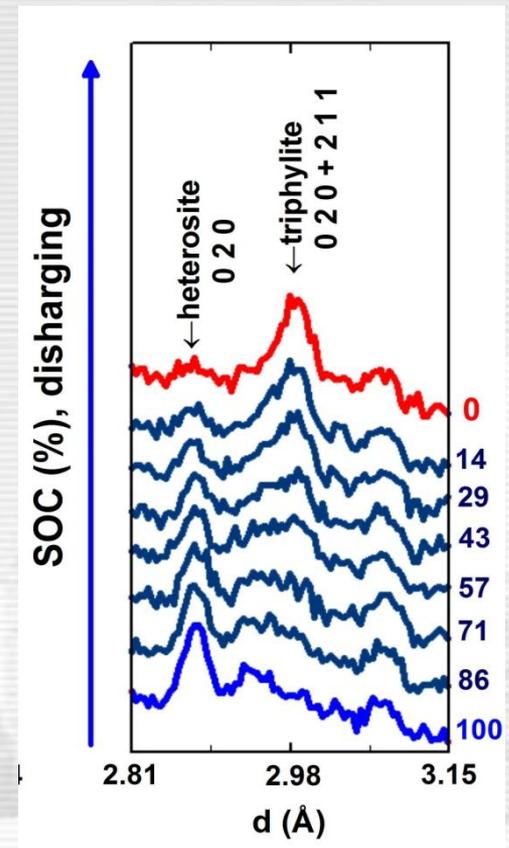


Content of LiC_n phases at various stages of the charge process of $\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$ ($\delta = 0.75\%$) battery

In Situ data: “cathode window”



Diffraction patterns with LiFePO_4 (triphylite) and FePO_4 (heterosite) lines as a function of state of charge (SOC) for $\text{LiFePO}_4:\text{LiC}_n$ battery during charge (left) and discharge (right) processes



SOC, %	LFP only, C=2Ah		LFP + V, C=10Ah	
	FePO_4	LiFePO_4	FePO_4	LiFePO_4
0	43(9)	57(5)	37(9)	63(9)
45(5)	66(9)	34(4)	68(8)	31(3)
100	93(13)	7(3)	100(11)	0

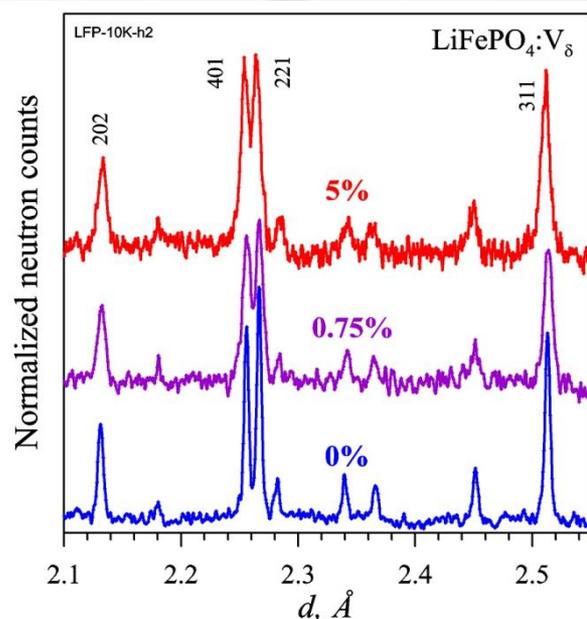
Defect structure of electrodes

$$W^2 = C_1 + C_2d^2 + C_3d^2 + C_4d^4$$

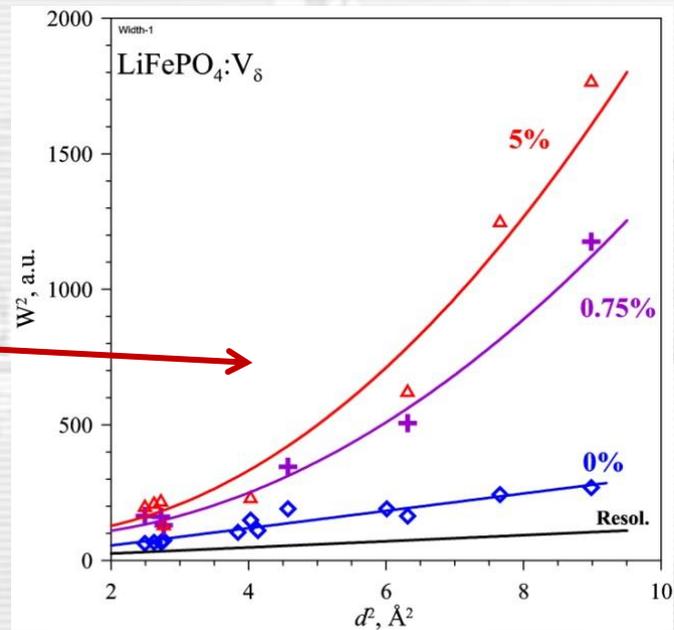
Resolution function of
TOF-diffractometer

Stress effect,
 $C_3 = (\Delta a/a)^2$

Size effect,
 $C_4 \sim (1/L)^2$



Diffraction peaks widths are growing up with vanadium content



Size effect is clearly seen for LiFePO₄ with 0.75% V ($L \sim 600 \text{\AA}$) and 5% V ($L \sim 400 \text{\AA}$)

Тенденции:

Структурный анализ – структуры все большей сложности, ≥ 50 параметров

Включение в анализ когерентного (брэгговского) и диффузного рассеяния

Увеличение скорости накопления дифракционных данных, $t_s \leq 10$ сек (до 0.3 сек)

Увеличение диапазона наблюдаемых d_{hkl} , $0.3 \leq d_{hkl} \leq 30 \text{ \AA}$

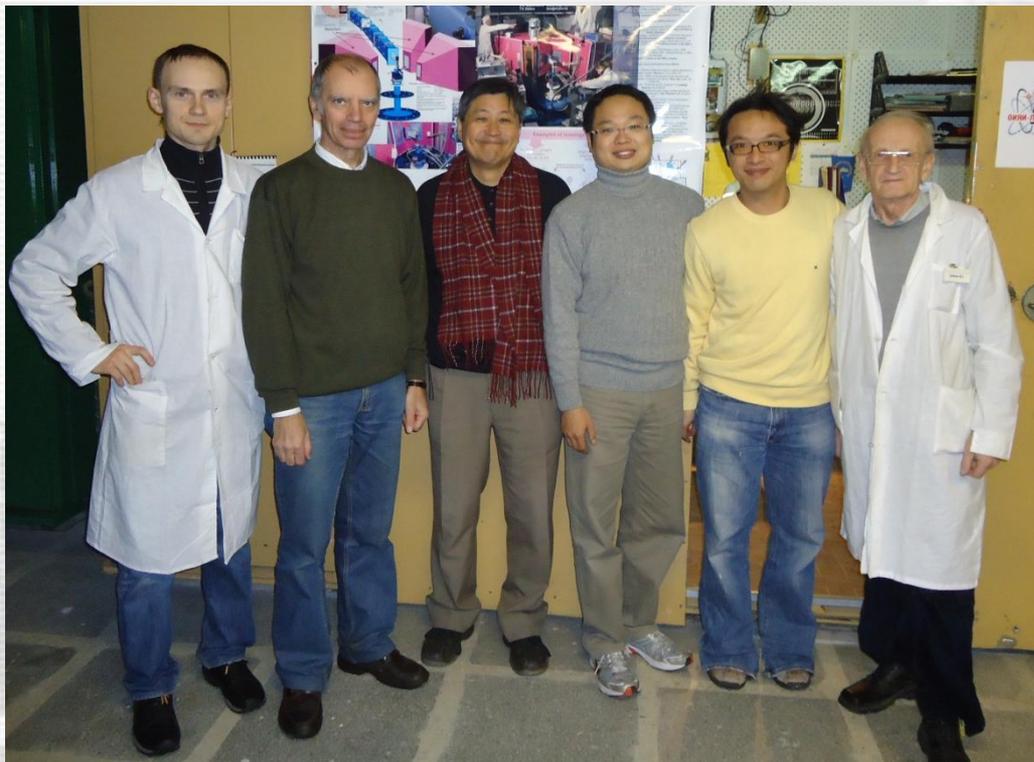
Уменьшение объема образца, $V_s \leq 1 \text{ mm}^3$

Главная тенденция:

Правило 2 (White-Egelstaff): Нейтронный эксперимент **не следует** проводить, если есть альтернативный метод!

Новая версия: Нейтроны **могут быть** использованы для решения любой задачи!

**Спасибо за внимание.
Желаю успехов в нелегкой, но очень интересной жизни
молодого научного работника!**



Иван Бобриков

**Chih-Hao Lee
Chi-Wei Hu
Tsan-Yao Chen
National Tsing-Hua Univ.,
Hsinchu, Taiwan**

Валерий Симкин



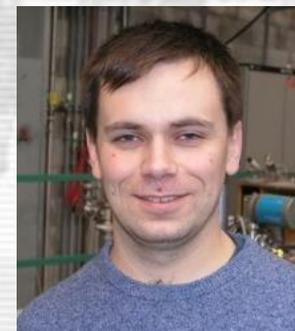
**Евгений Антипов
МГУ имени
М.В.Ломоносова**



**Владимир Помякушин
ЛНФ ОИЯИ и
Paul Scherrer Institute**



**Peter Fischer
Paul Scherrer
Institute**



**Денис Шептяков
ЛНФ ОИЯИ и
Paul Scherrer Institute**