

# Спектрометры упругого рассеяния на современных источниках нейтронов

**Анатолий М. Балагуров**

*Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка, ОИЯИ, Дубна*

- ❖ **Упругое рассеяние нейтронов**
- ❖ **Что можно узнать о структуре с помощью упругого рассеяния нейтронов**  
Рассеяние как фурье-преобразование. Масштабы расстояний. Дифракционный предел и его преодоление. Разрешение в прямом и обратном пространствах. Фазовая проблема.
- ❖ **Основные задачи структурного анализа**  
Максимальная задача. Параметрическая задача. Определение локальных искажений. Задачи низкого разрешения. Одномерные длиннопериодные структуры. Модулированные структуры. Микроструктура кристаллов.
- ❖ **Спектрометры упругого рассеяния**  
Стационарные и импульсные источники нейтронов.  $\lambda = \text{const}$  vs. TOF.  
Типы дифрактометров (для монокристаллов, для поликристаллов, “Real-Time”, Стресс-дифрактометры). Спектрометры малоуглового рассеяния (USANS спектрометры)  
Рефлектометры (“Complete” рефлектометрия).
- ❖ **Куда мы стремимся в упругом рассеянии нейтронов?**
- ❖ **Что в России?**

# Рассеяние нейтронов

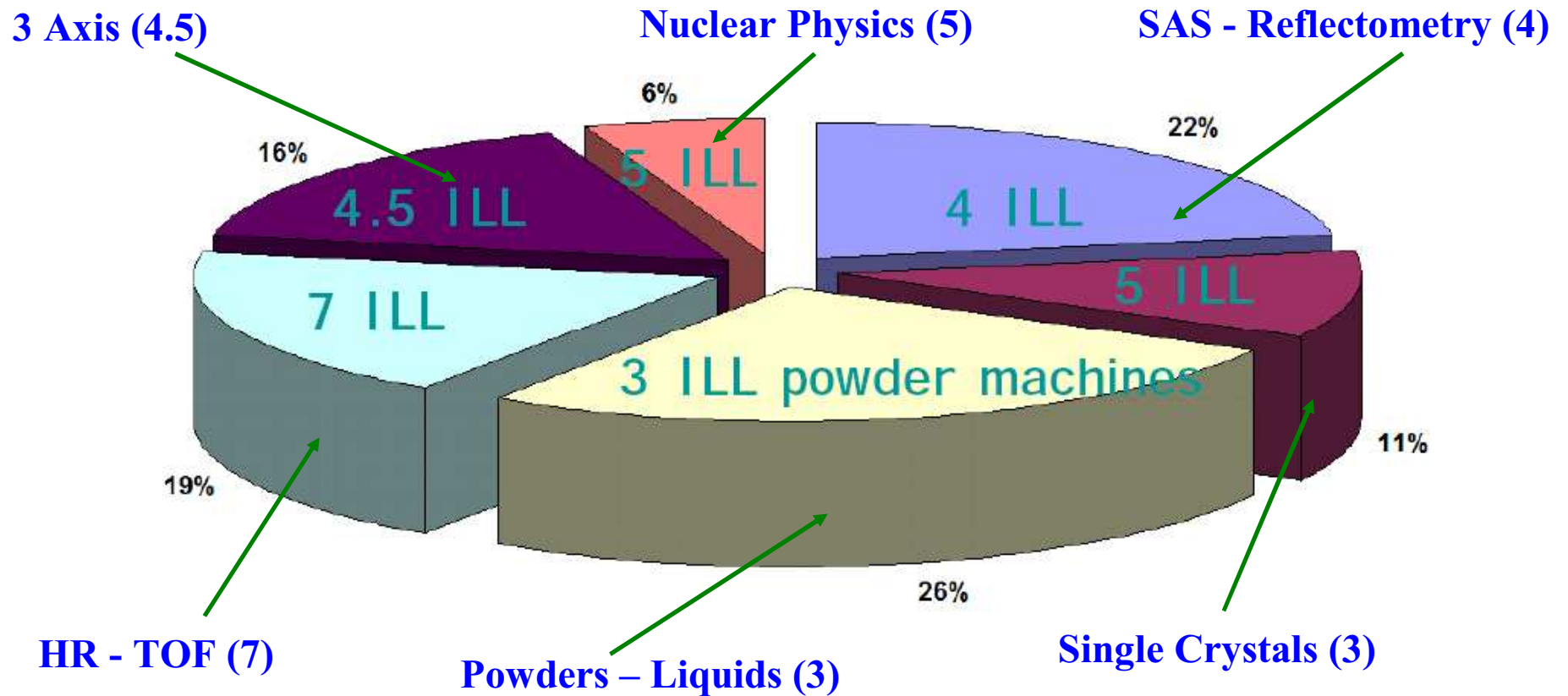
“Что мы должны знать о твердом теле? Где атомы находятся и как они взаимодействуют. О положениях можно узнать с помощью дифракции, а о взаимодействиях – изучая динамику их движений. Значит надо строить дифрактометры и спектрометры неупругого рассеяния нейтронов”

М.Г. Землянов

**Упругое рассеяние → структура**

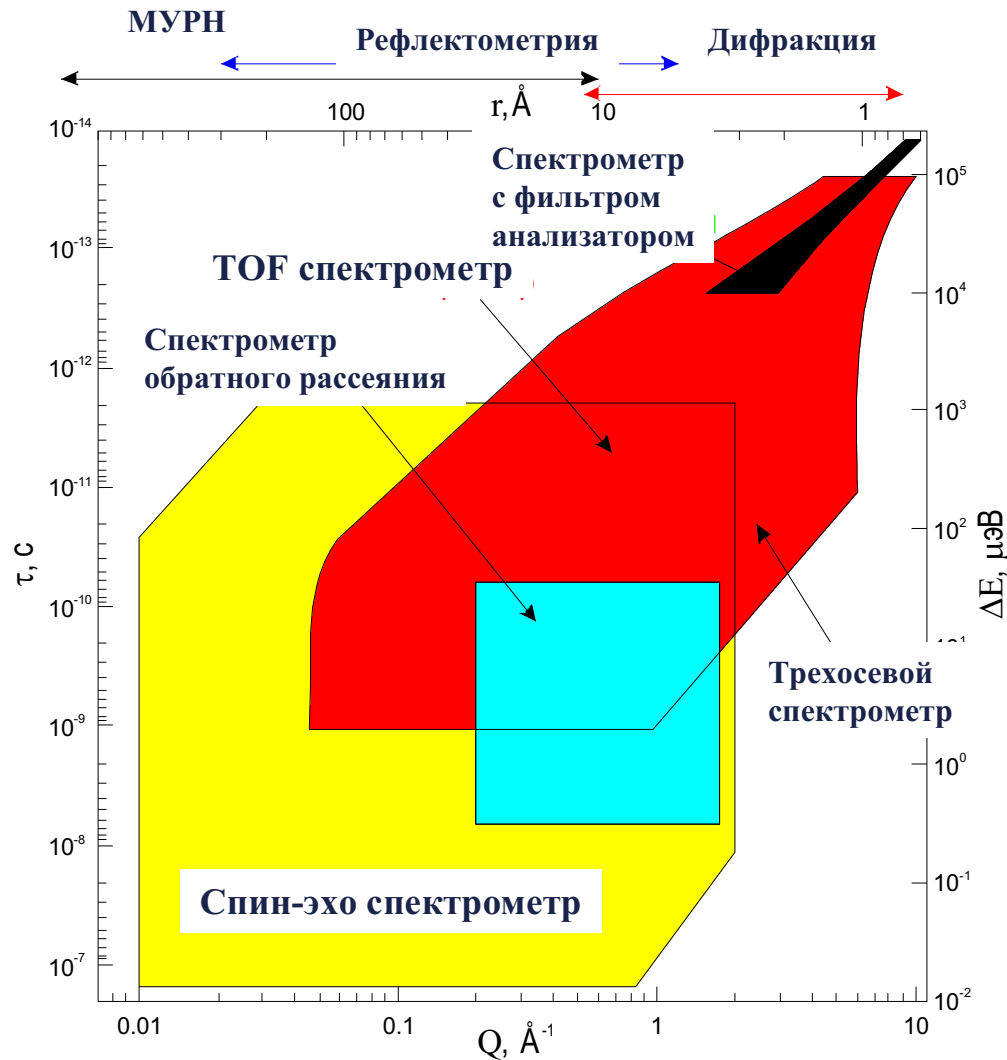
**Неупругое рассеяние → динамика**

## Упругое рассеяние нейтронов на спектрометрах ILL (2004)



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

# Neutron space and time domain



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

(L. van Hove, 1954 г.)

Закон рассеяния



Корреляционная функция

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

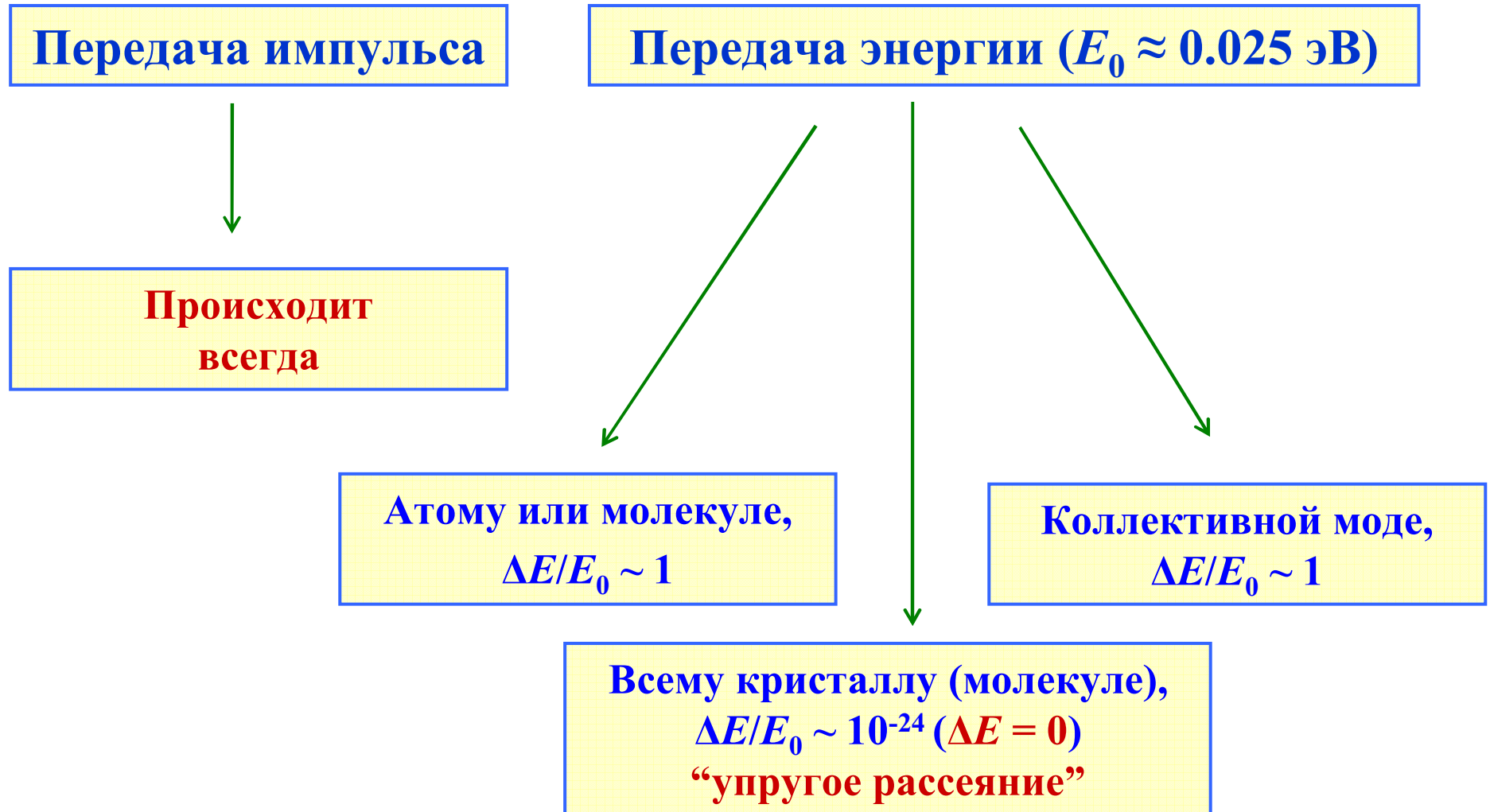
Для упругого рассеяния:

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

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



# Упругое когерентное рассеяние нейтронов



## Упругое когерентное рассеяние, $\omega = 0$

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

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

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

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

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

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

Для систем без диффузионных движений отдельных частиц:

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

## Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

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



(прямое и обратное преобразования Фурье)

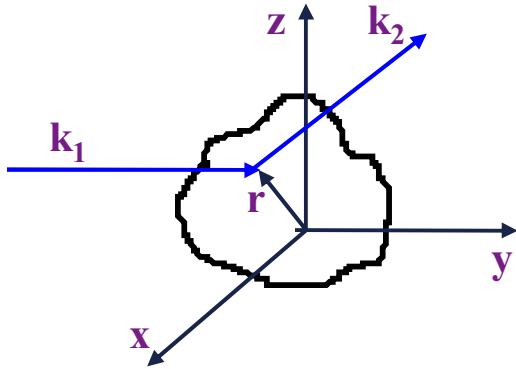
$$G(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} S(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

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

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

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

## Принцип Гюйгенса – Френеля



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

амплитуда волны, рассеянной в точке  $r = 0$ .

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

амплитуда волны, рассеянной в точке  $r$ .

$$f \sim \sum_j b(r_j) \cdot \exp(i\mathbf{q} r_j) \text{ или } \sim \int b(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

амплитуда волны, рассеянной на всем объекте,

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$$

$$I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2 \sim \iint b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \sim \iint b(\mathbf{u}) b(\mathbf{u} + \mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}} d\mathbf{u} d\mathbf{r} = \int G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

# Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

Амплитуда волны

$$f(\mathbf{q}) \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$



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



Интенсивность рассеяния

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



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

Распределение рассеивающей плотности

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



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

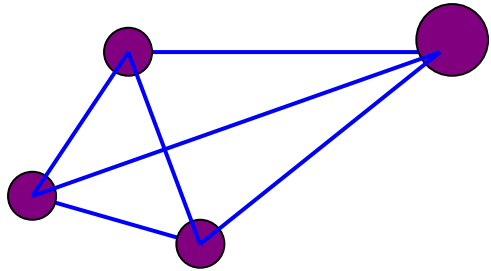
Прямое пространство



Обратное пространство

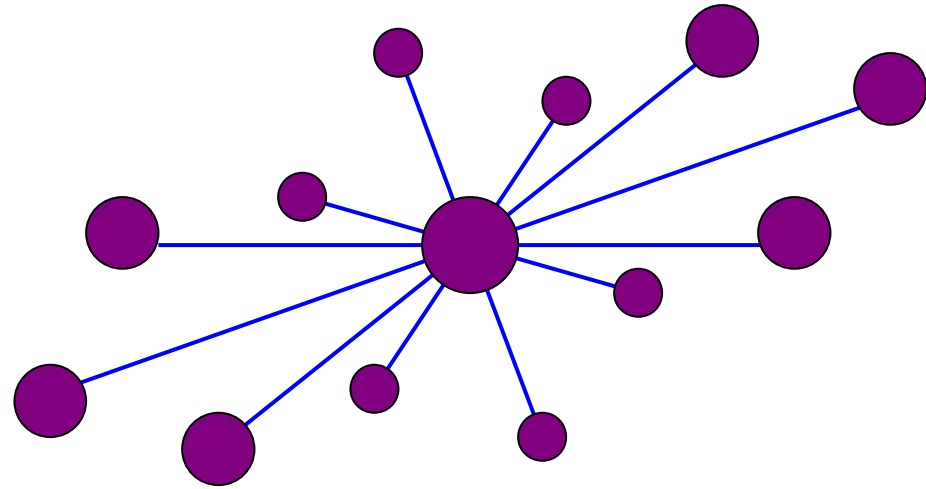


## Соотношение $b(r) / G(r)$ для кристалла



Рассеивающая плотность

$N$  атомов



Корреляционная функция  
(функция межатомных расстояний)  
(функция Паттерсона)

$N(N - 1)$  максимумов

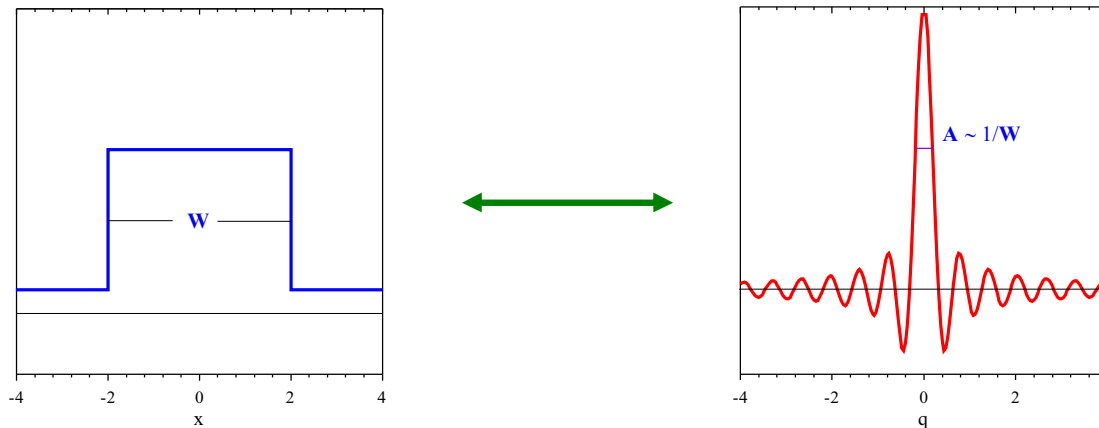
# Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

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

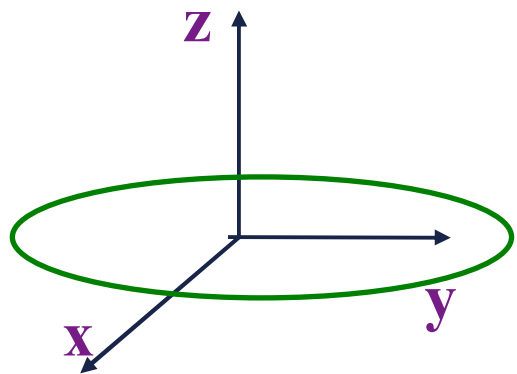
2) Если объект периодичен вдоль  $a_i$ , то изображение периодично вдоль  $b_i$ .

3) При свертке двух объектов  $\rho_1$  и  $\rho_2$  возникает произведение изображений  $f_1$  и  $f_2$  и *vice versa*.

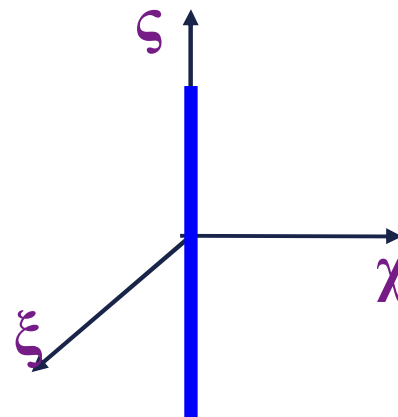
4) Наличие резких границ в одном пространстве приводят к появлению модуляции в другом пространстве.



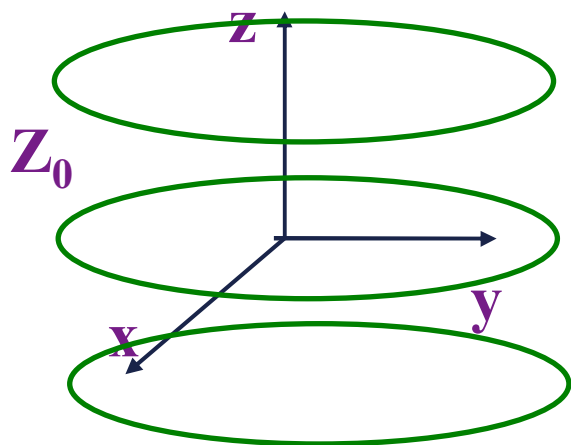
## Соответствие прямого и обратного пространств



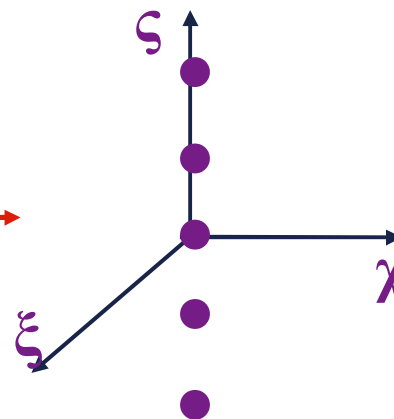
“Лепешка”



“Стержень”

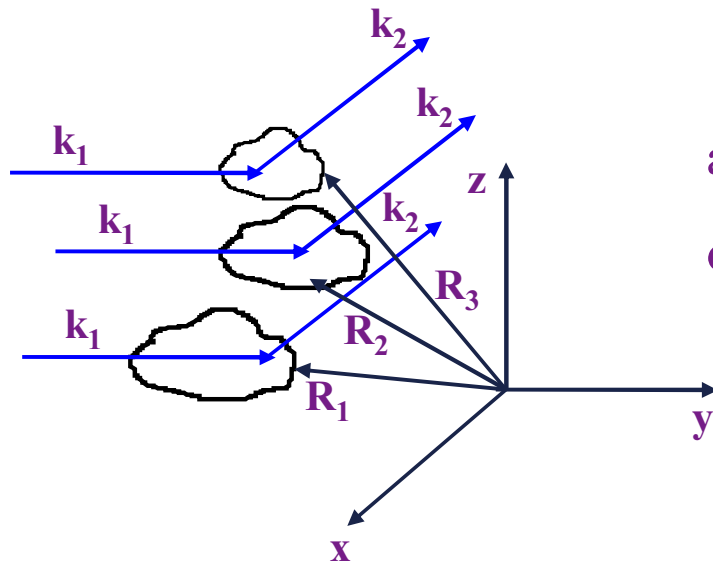


“Лепешки” с периодом  $Z_0$



“Точки” с периодом  $1/Z_0$

## Рассеяние излучения на периодической структуре



$f \sim \exp(ik_1 \mathbf{R}) \cdot \sum_m \exp(iq \mathbf{R}_m) \cdot \sum_j b(r_j) \cdot \exp(iqr_j)$  –  
 амплитуда волны, рассеянной на нескольких  
 объектах.

Для кристалла, состоящего из одинаковых объектов

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

Итак:  $f \sim F \cdot \delta(\mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})$ , т.к.  $\sum_m \exp(iq \mathbf{R}_m) \rightarrow \delta(\mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})$

$\mathbf{H}$  – вектор обратной решетки кристалла,

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

## Дифракционный предел и его преодоление

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

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

Как правило, для дифракции  
для МУРН

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

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

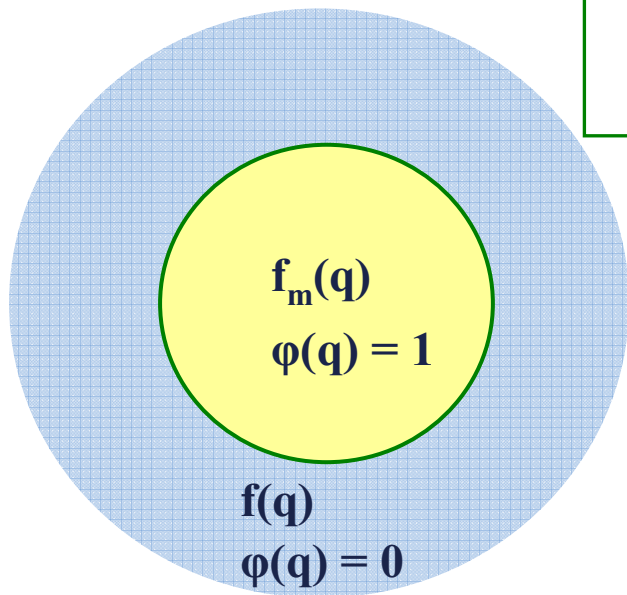
Дифракционный предел преодолевается за счет:

- периодичности структуры,
- параметрического описания измеренных распределений.



# Разрешение в прямом пространстве

$$b_m(r) \sim \int_0^Q e^{-iqr} f(q) dq$$



$$f_m(q) = f(q) \cdot \varphi(q),$$

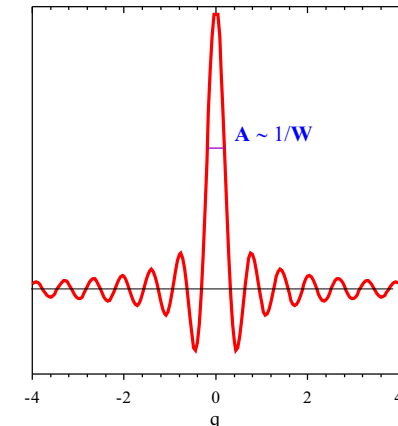
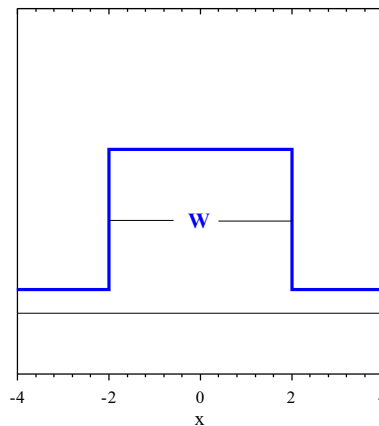
$$\varphi(q) = 1 \text{ при } q \leq Q,$$

$$\varphi(q) = 0 \text{ при } q > Q.$$

$$b_m(r) = b(r) \otimes T(r),$$

$$b(r) = F[f(q)],$$

$$T(r) = F[\varphi(q)].$$



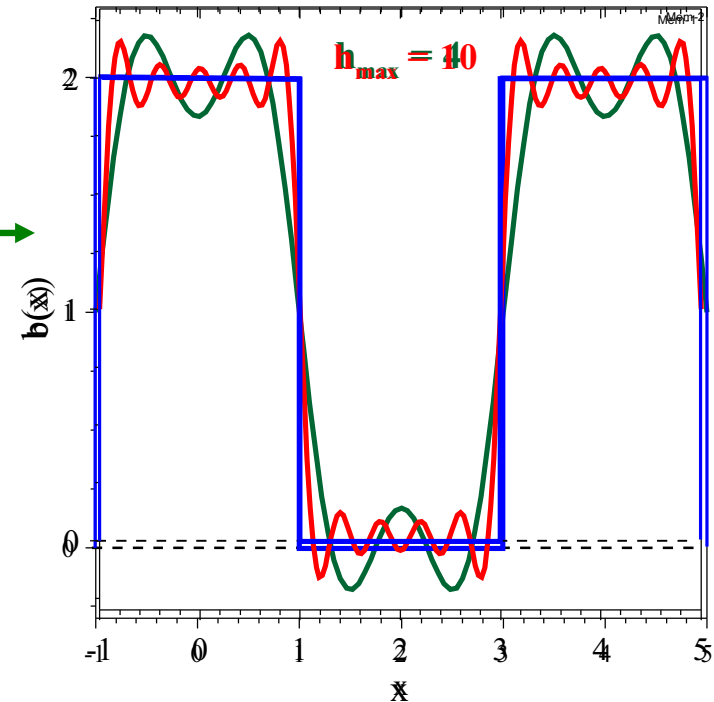
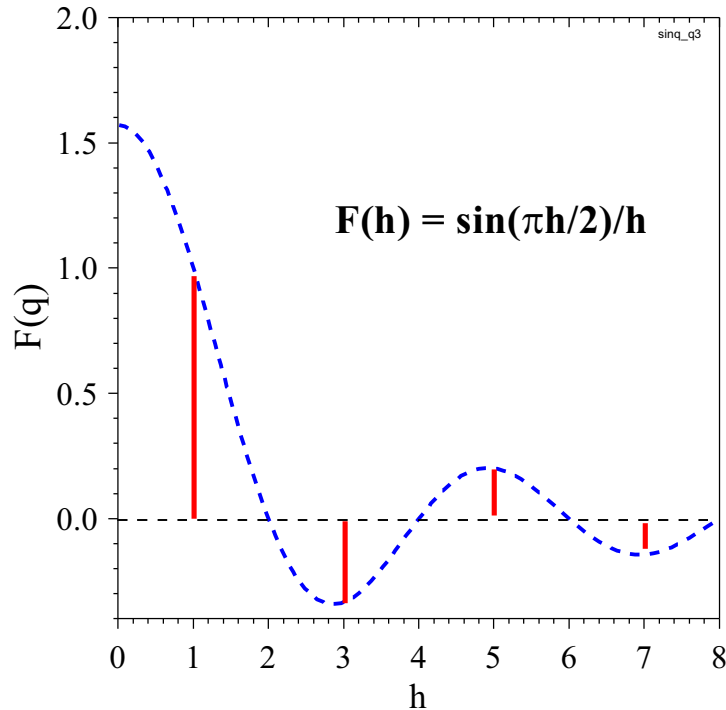
Измерение  $f(q)$  при  $q \leq Q$  приводит к:

- размытию  $\delta$ -образных распределений,
- появлению модуляции.

## Восстановление слоевой структуры

$$b_m(r) \sim \int_0^Q e^{-iqr} f(q) dq$$

$$b(x) = \sum F(h) \cdot \cos(\pi h x / 2)$$



Структурные факторы слоевой структуры

Распределение плотности, полученное по нескольким структурным факторам

Разрешение (размытие) синтеза Фурье:  $W = 3.8 / 2\pi h_{\max} \approx 0.6 d_{\min}$

## Фазовая проблема и ее решение

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



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

вещественная функция

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

комплексная функция

$$\text{Для кристалла: } F = \sum_j b(r_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} r_j)$$

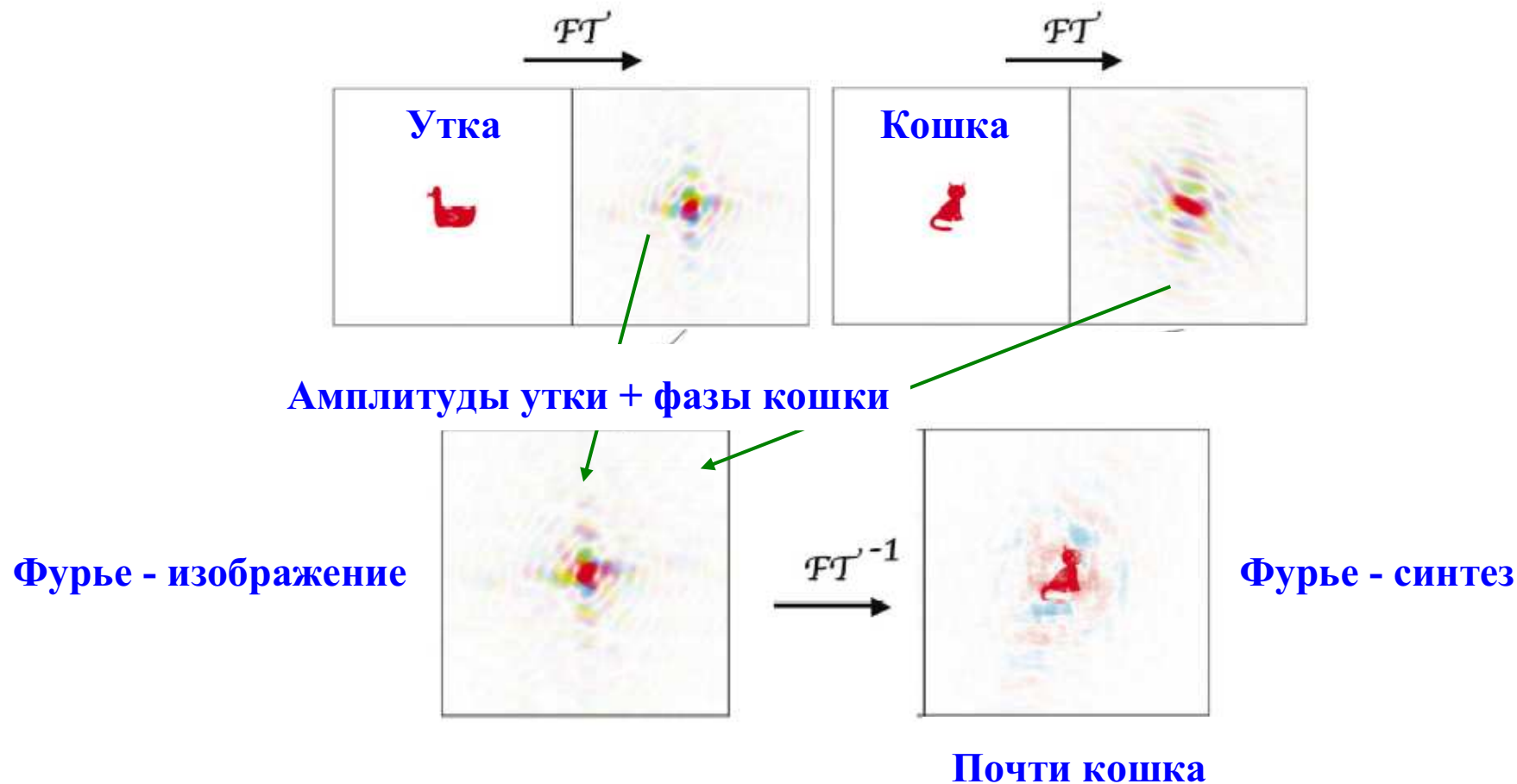
### Прямые методы:

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

### Непрямые методы:

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

## Важность фазы в переносе информации



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

## Задачи структурного анализа

$$I(\mathbf{q}) \sim |\mathbf{f}(\mathbf{q})|^2 \sim \left| \int \mathbf{b}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$

Наиболее общей задачей является восстановление рассеивающей плотности  $\mathbf{b}(\mathbf{r})$  по измеренной интенсивности  $I(\mathbf{q})$ .

### Проблемы:

- ❖ отсутствие информации о фазах,
- ❖ разупорядоченность структуры,
- ❖ экспериментальные возможности,
- ❖ ...



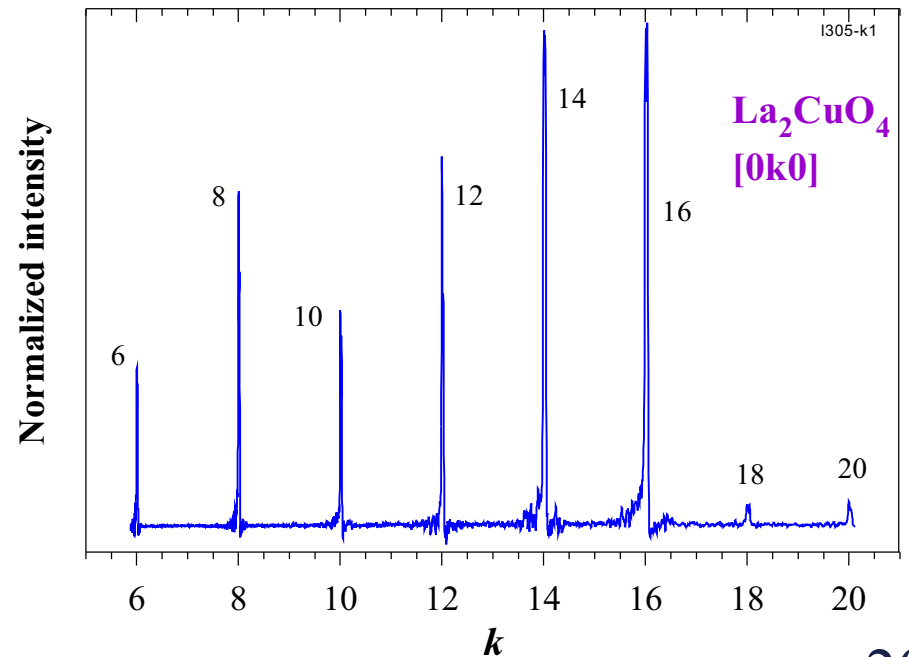
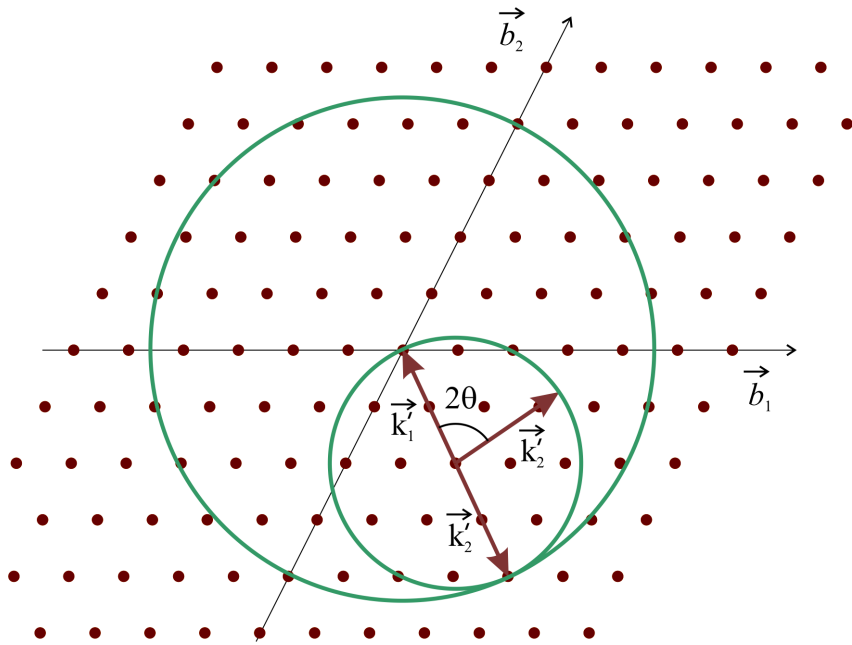
# Максимальная задача – 3D структура монокристалла

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} - \text{структурный фактор.}$$

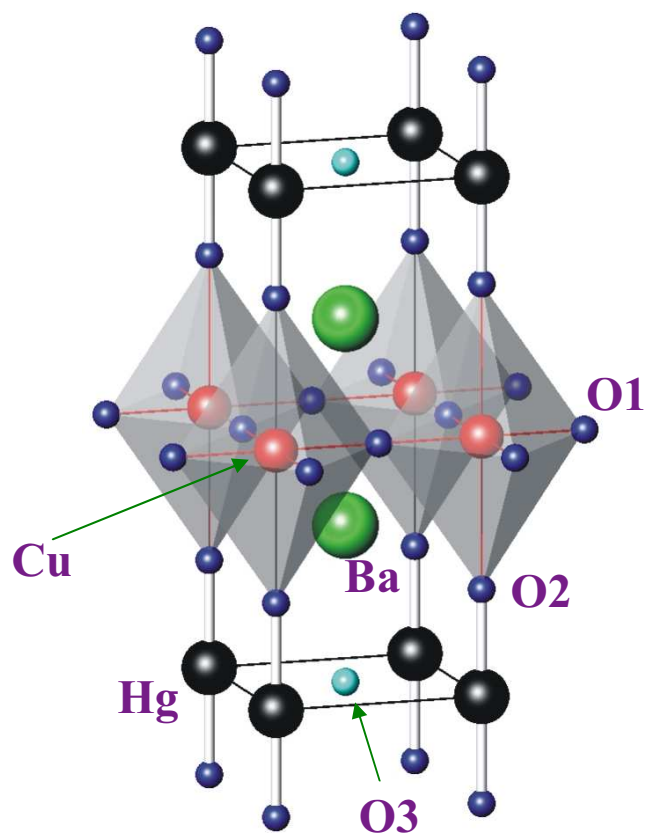
Разложение в ряд Фурье периодической функции  $b(x, y, z)$ .

$$b(x, y, z) \sim \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} - \text{рассеивающая плотность.}$$

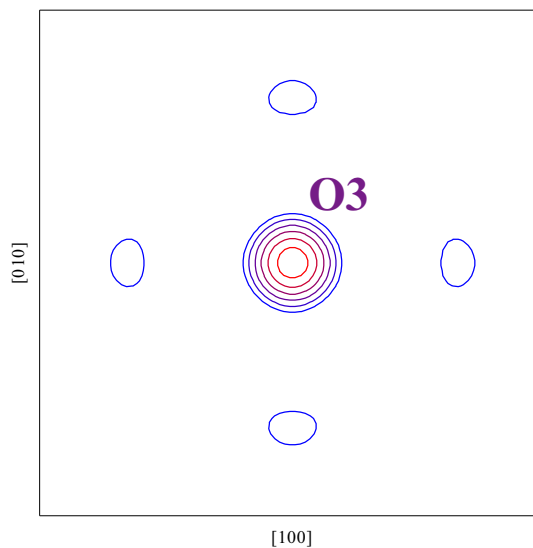
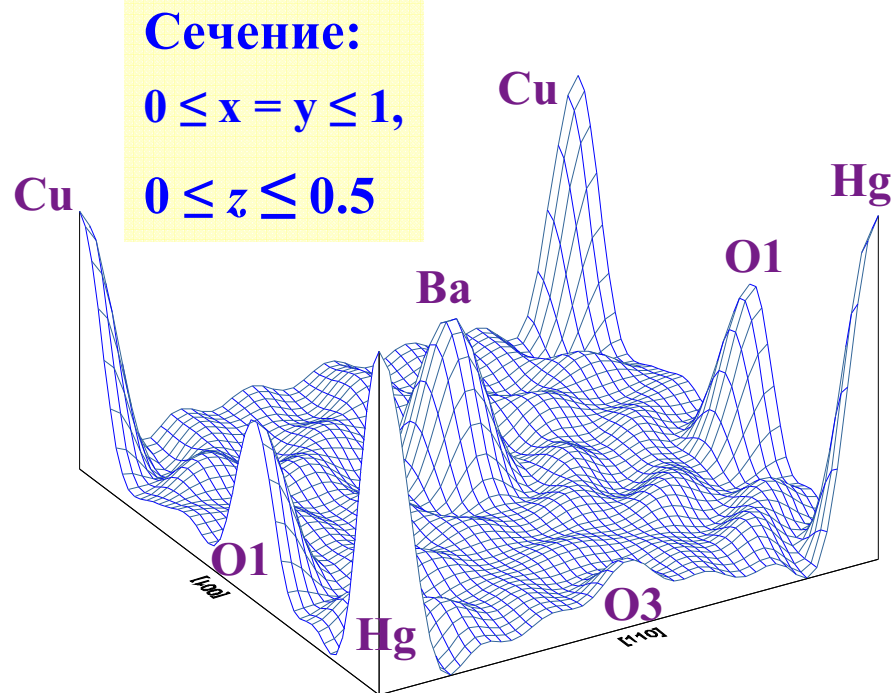
Обратное фурье-преобразование (синтез Фурье).



# Синтез Фурье структуры кристалла $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$



Структура  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .  
Позиция O3 заполнена  
частично:  $n(\text{O3}) = \delta = 0.12$ .



Разностный синтез.  
Сечение:  
 $0 \leq x \leq 1,$   
 $0 \leq y \leq 1,$   
 $z = 0$

## Параметрическая задача – структура поликристалла

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

$I(hkl) \sim j_{hkl} |F_{hkl}|^2 L_{hkl}$  – интенсивность дифракционного пика

$\chi^2 = \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$  – функционал для минимизации,

$J_i$  – измеренные интенсивности пиков,

$I_i$  – рассчитанные интенсивности пиков.

### Параметры для минимизации:

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

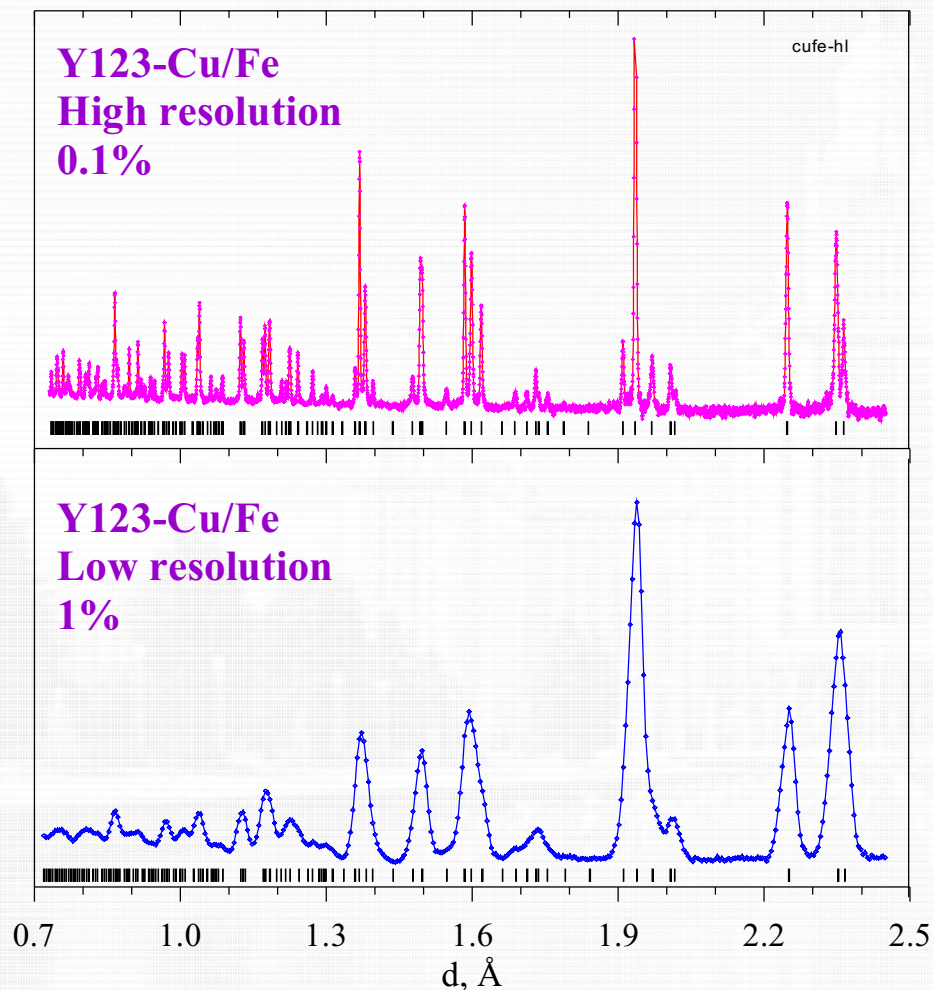
$n_j$  фактор заселенности  $j$ -го атома,

$x_j, y_j, z_j$  координаты  $j$ -го атома,

$B_j$  изотропный тепловой фактор  $j$ -го атома,

$\beta_{ij}$  анизотропные тепловые факторы  $j$ -го атома.

## Параметрическая задача – структура поликристалла



В структуре  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$

18 независимых параметров:

$(a, b, c)$  – ячейка,

$B_{\text{Y}}, (z, B)_{\text{Ba}}, (n, B)_{\text{Cu1}}, (n, z, B)_{\text{Cu2}},$

$(z, B)_{\text{O1}}, (z, B)_{\text{O2}}, (z, B)_{\text{O3}}, \delta.$

Для надежного уточнения

необходимо иметь  $\sim 5$  точек на

параметр, т.е.  $\sim 90$  интенсивностей

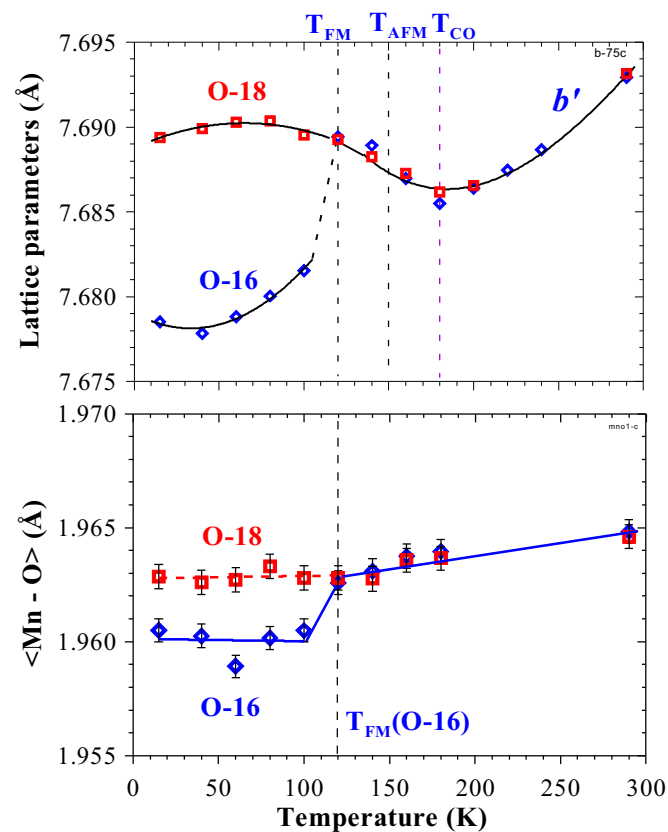
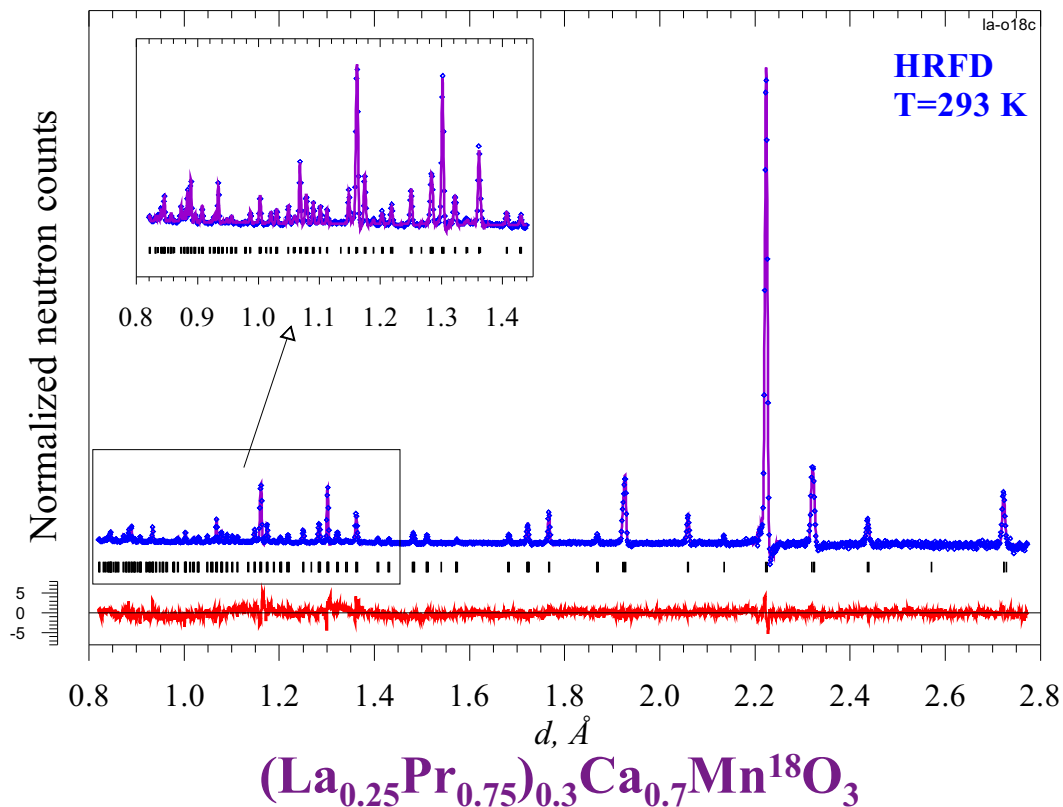
пигов.

**Необходимо очень высокое разрешение!**

# Уточнение структуры поликристаллов Метод Ритвельда (H. Rietveld, 1968)

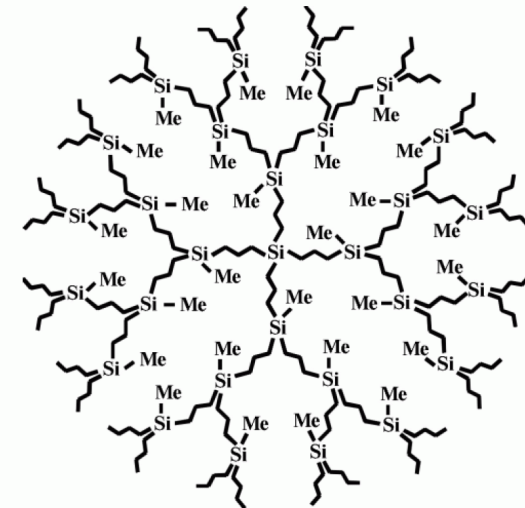
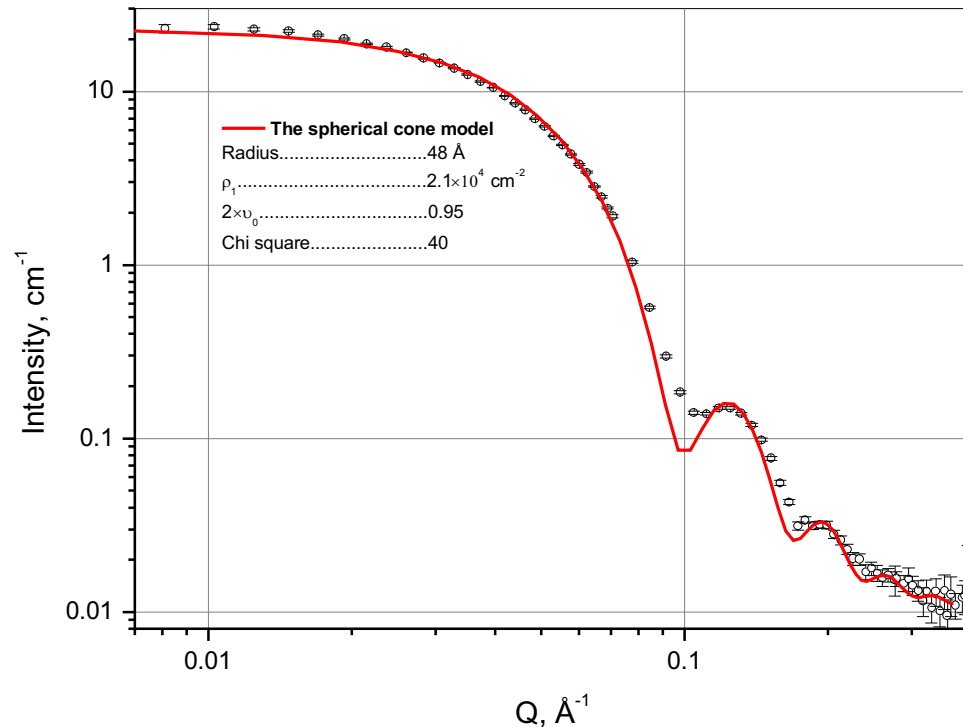
$I(d) \sim \Phi(d)A(d) \sum j_n |F_n|^2 d_n^4 \varphi(d_n - d)$  – профиль дифракционного спектра по всем точкам

$\chi^2 = \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$  – минимизация по всем точкам

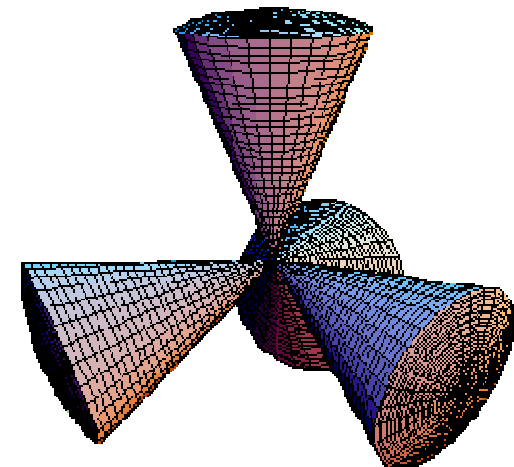




# Small angle neutron scattering studies of the internal structure of dendrimers



**Chemical structure of dendrimer molecule and its 3D model.**

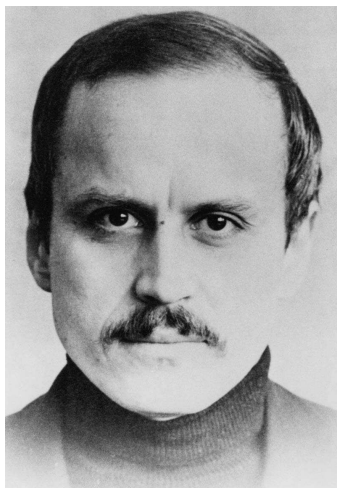


**SANS data approximated by analytical curve for the model of spherical sectors.**

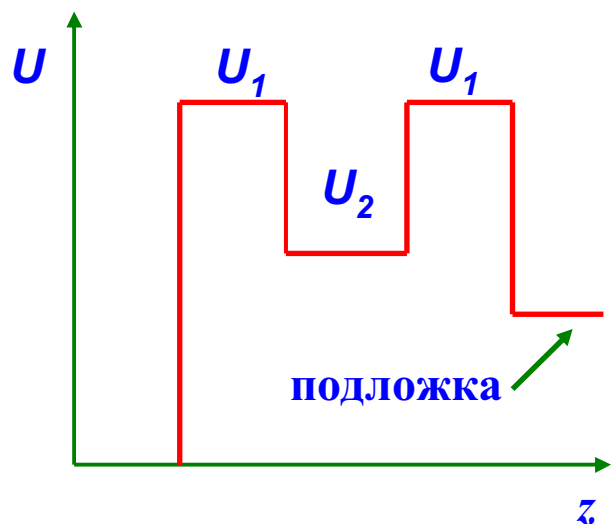
**The inner volume of dendrimer is permeable for water!**

**A.V.Rogachev, A.N.Ozerin, A.I.Kuklin et al., 2007.**

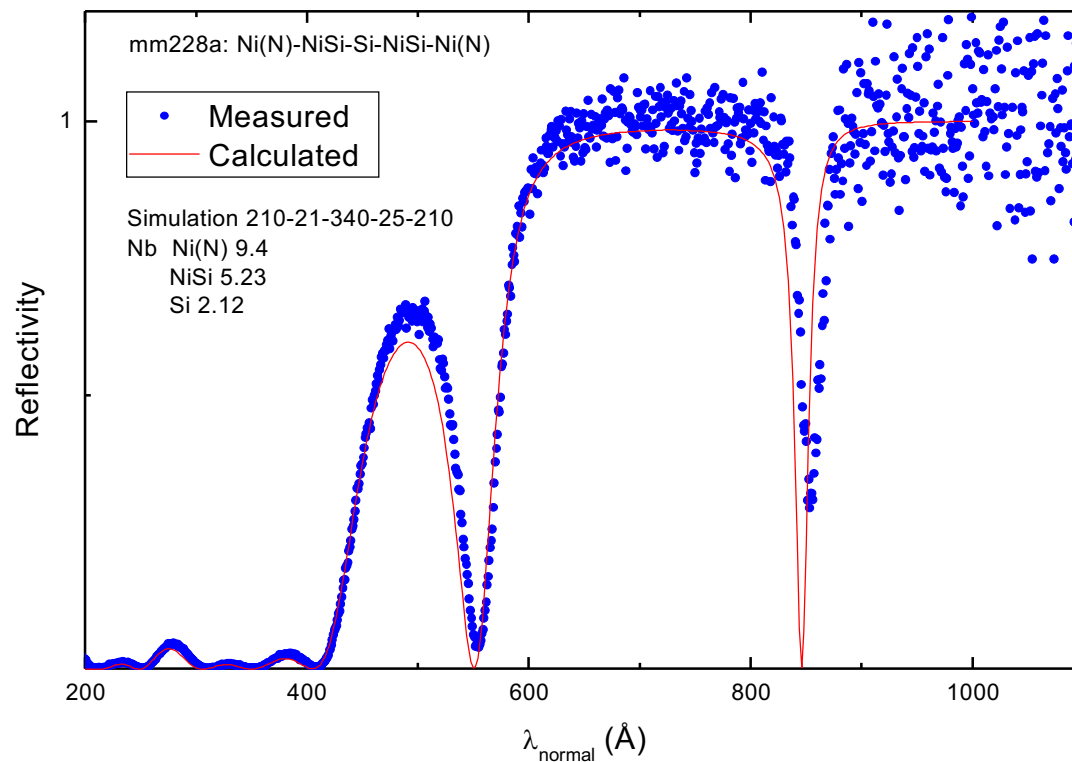
# Параметрическое описание кривой отражения



Д.А.Корнеев



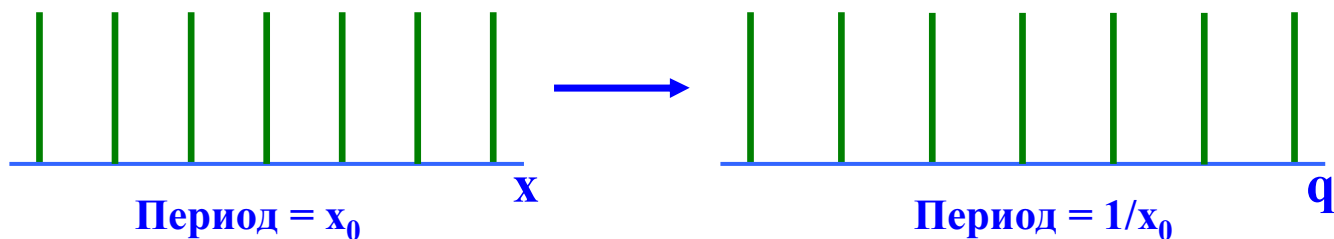
Модель трехслойной системы



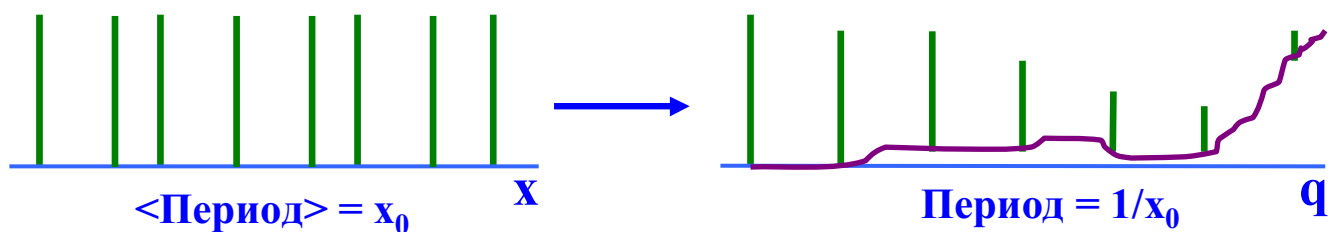
Экспериментальные точки и расчетная кривая для системы из 3-х слоев.

Д.А.Корнеев, А. Франк и др. 1998

## Локальные искажения структуры 1-го рода



Идеальный дальний порядок. Узкие,  $\delta$ -образные пики.



Беспорядок 1-го рода. Узкие пики. Диффузный фон.

Идеальный порядок



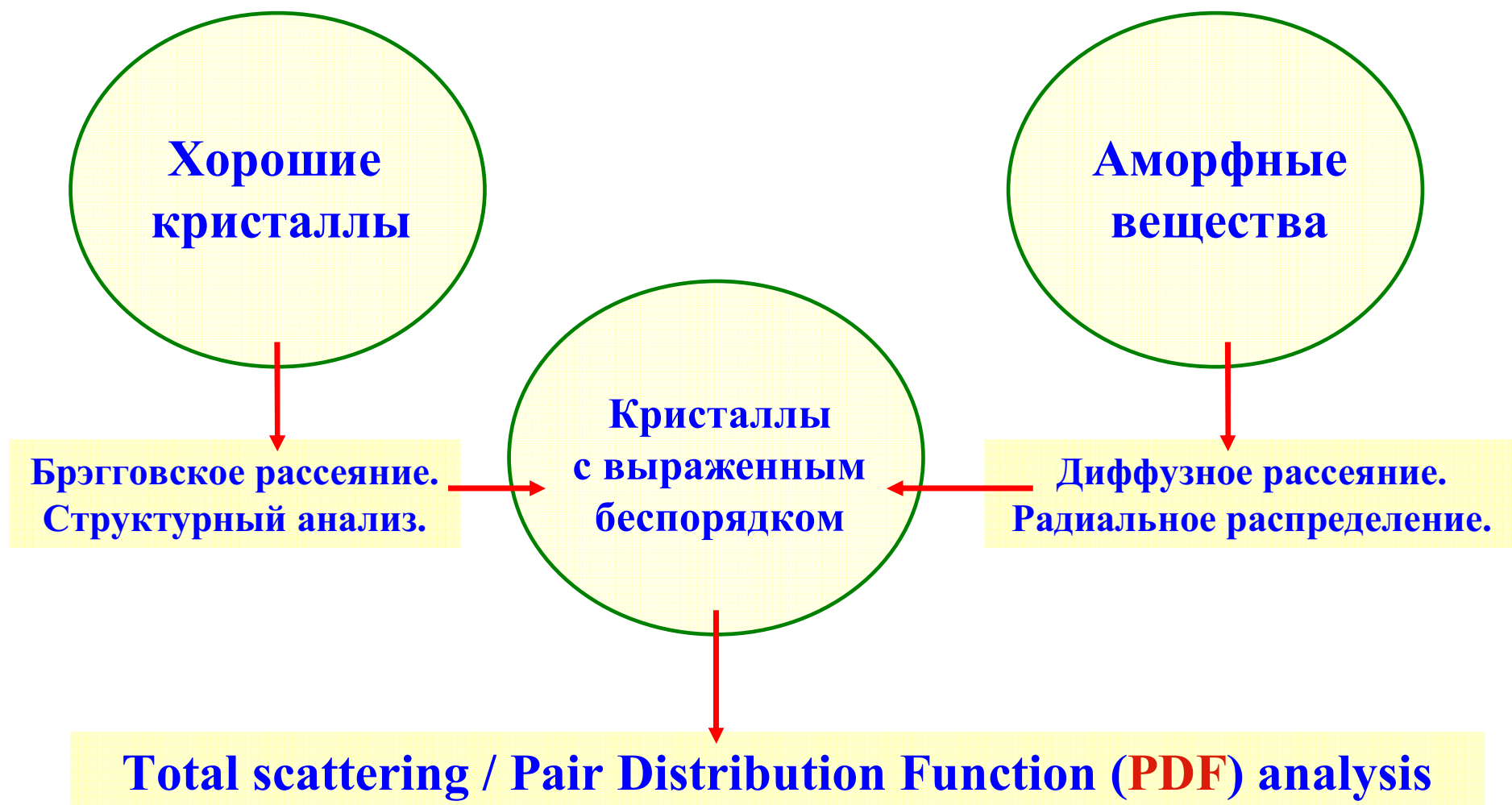
$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi H)$$

Беспорядок 1-го рода

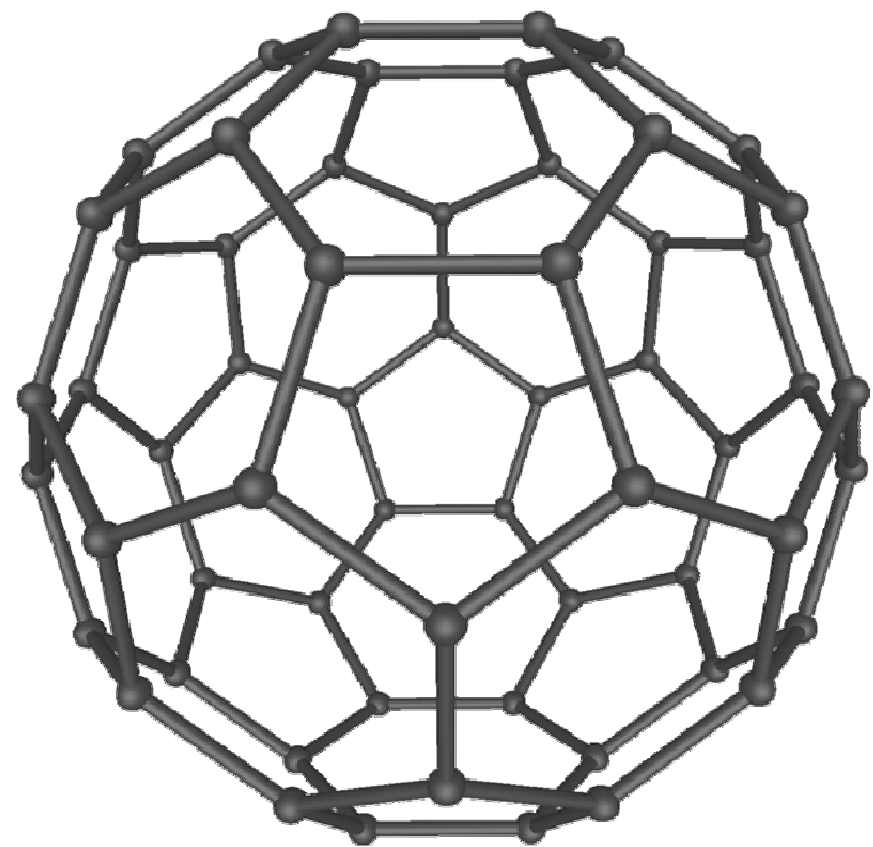
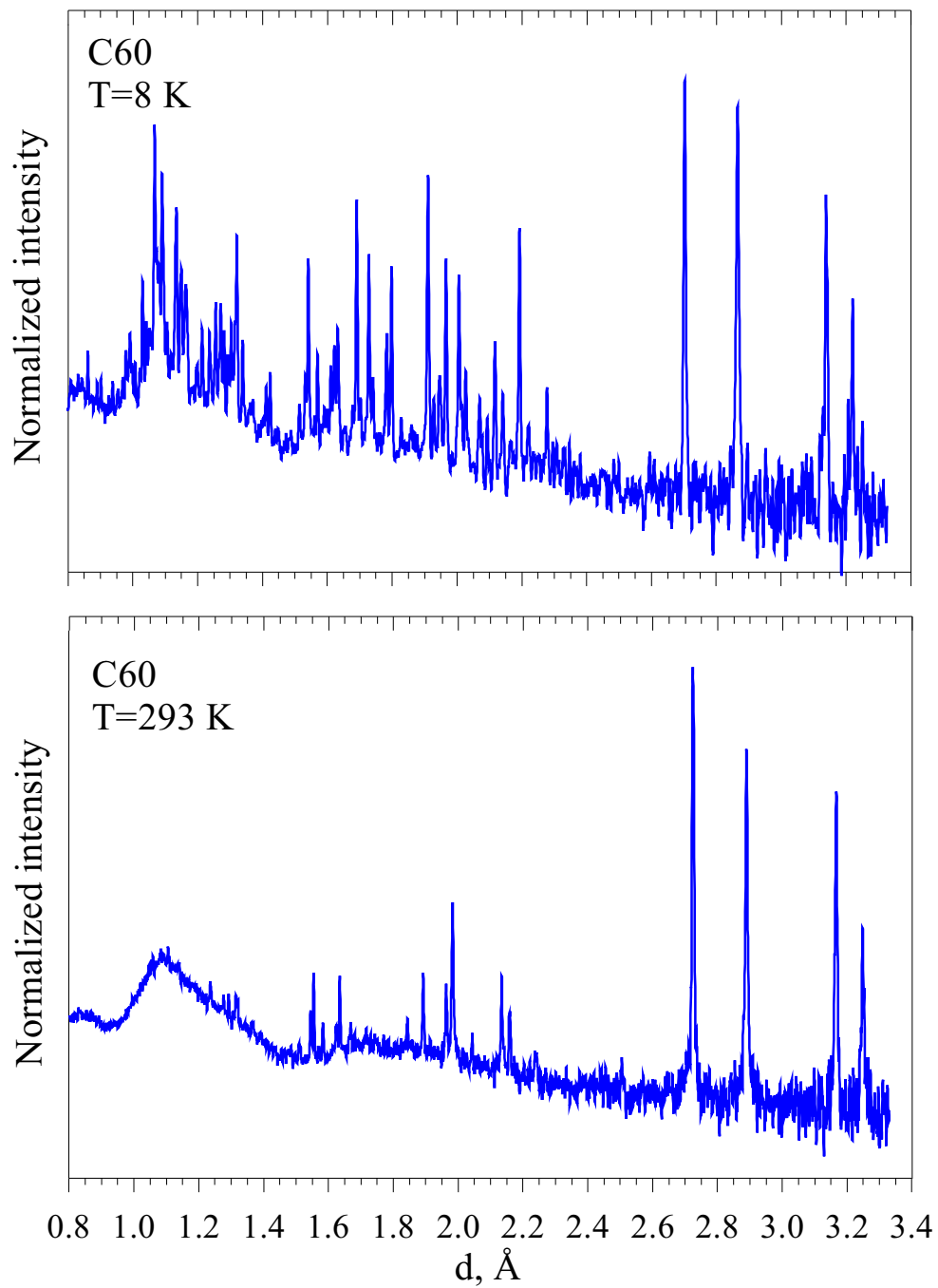


$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi H) + I_{\text{dif}}$$

## Определение локальных искажений структуры



**T. Egami & S.J.L. Billinge “UNDERNEATH THE BRAGG PEAKS. Structural Analysis of Complex Materials” Pergamon Materials Series, 2003.**



**Buckminsterfullerene C60**

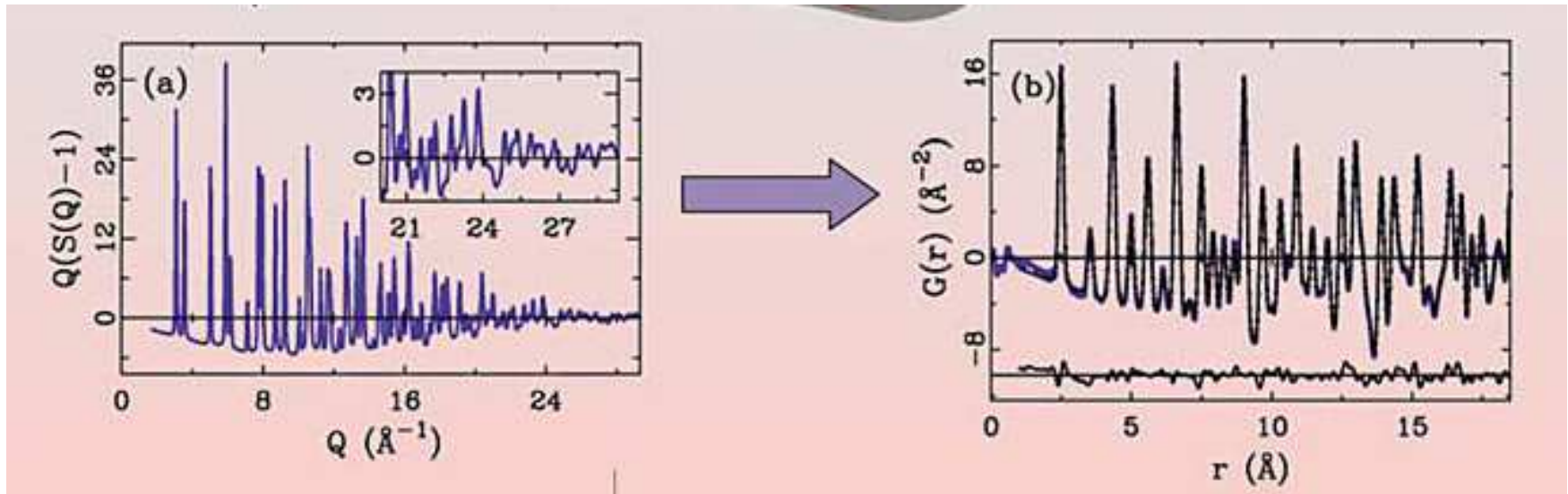
Локальный беспорядок в кристалле C60 подавляется при понижении температуры.

## Определение локальных искажений структуры

$$G(r) \sim \int e^{-iqr} S(q) dq$$

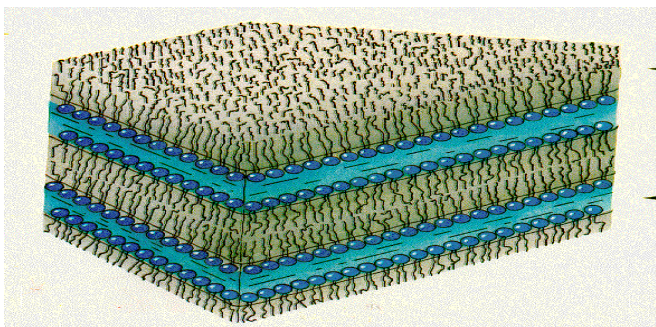


$$G(r) = \int 2/\pi \cdot q [S(q) - 1] \sin(qr) dq$$

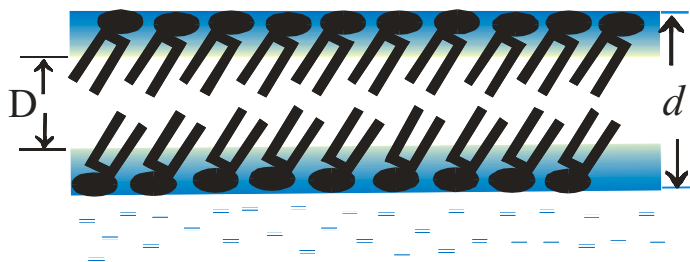


Приведенный структурный фактор  $F(Q)$  кристаллического Ni, измеренный до  $Q_{\text{max}} \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$  (слева). На вставке показана область больших  $Q$ , где видны дифракционные пики, которые необходимо учитывать при вычислении преобразования Фурье. Справа показана функция  $G(r)$  (точки), полученная фурье-преобразованием  $F(Q)$ , и вычисленная (гладкая кривая) по структурной модели функция PDF. Внизу показана разностная кривая.

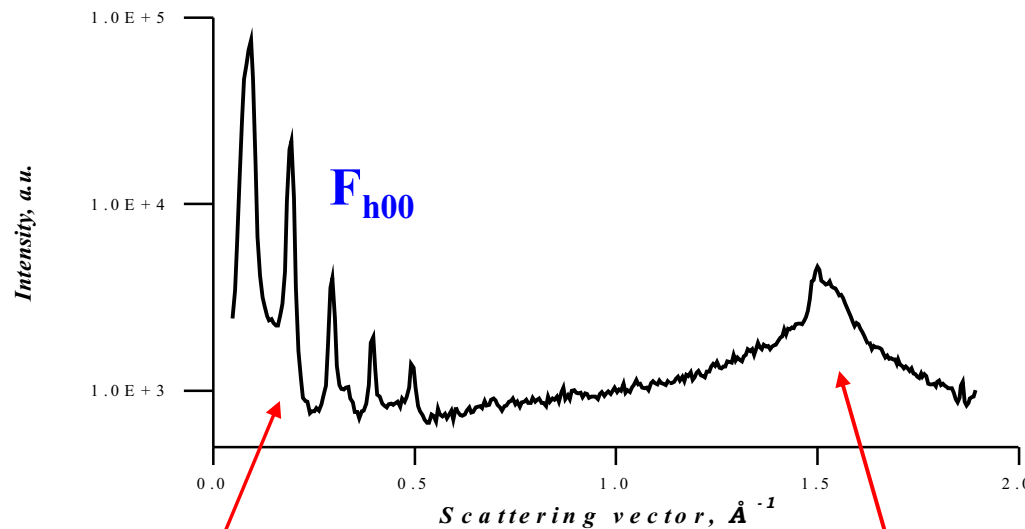
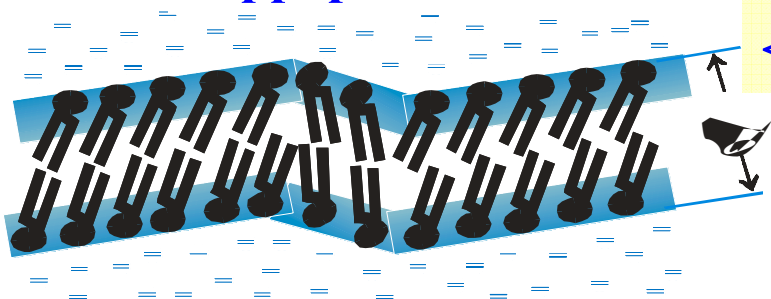
# Одномерные длинопериодные структуры



Gel phase  $L_B'$



Rippl phase  $P_B'$



Ламеллярная дифракция

Латеральная дифракция

$$F_{h00} \sim \iiint b(x,y,z) e^{2\pi i h x} dx dy dz = \int e^{2\pi i h x} dx \iint b(x,y,z) dy dz$$

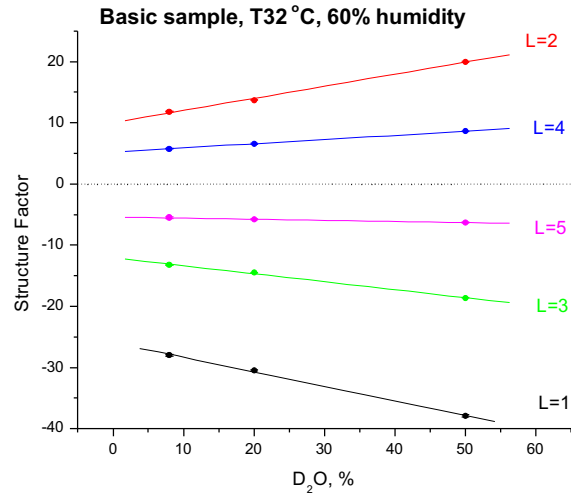
$$= \int \langle b(x) \rangle e^{2\pi i h x} dx$$

$$\langle b(x) \rangle = \iint b(x,y,z) dy dz = c_1 + c_2 F_{h00} \cos(2\pi i h x / d_0)$$

$$F_{h00} \sim \pm (I_{h00})^{1/2}$$

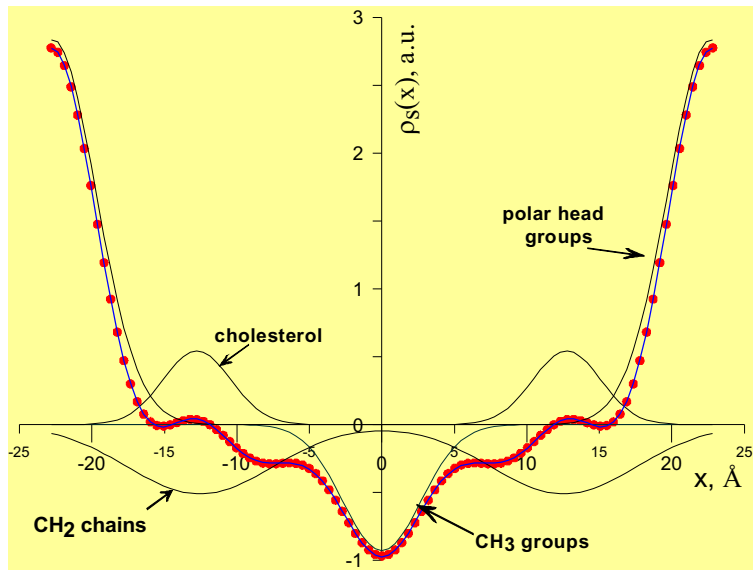


# Определение рассеивающей плотности

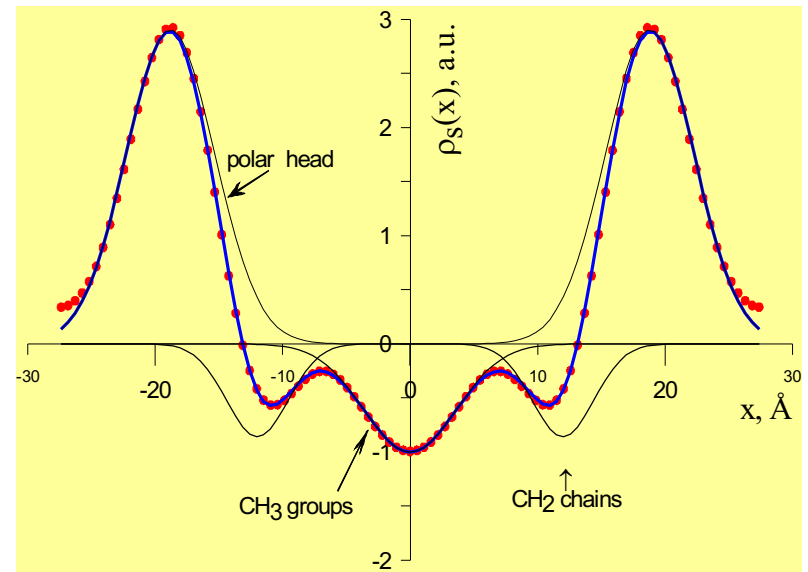


Фазы структурных факторов определяются:

- методом вариации контраста H<sub>2</sub>O → D<sub>2</sub>O,
- методом “набухания”,  $d_0(\%H_2O)$ .



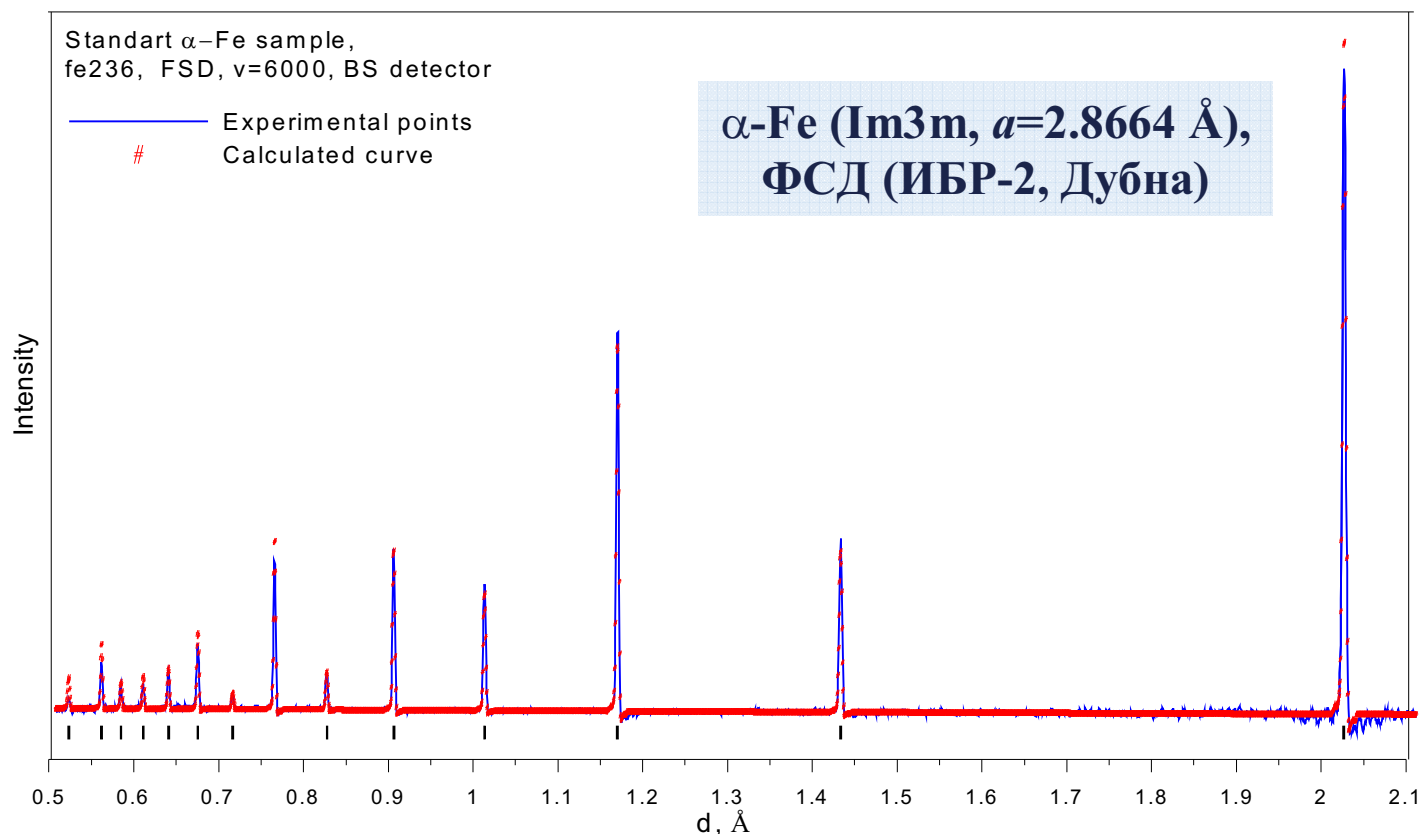
Stratum Corneum,  $d_0 = 45.63 \pm 0.04$  Å



DMPC,  $d_0 = 54.75 \pm 0.03$  Å



## Микроструктура: размер блоков, напряжения, текстура



**Интенсивности пиков** дают информацию о текстуре в образце,  
**положения пиков** – о среднем параметре элементарной ячейки,  
**ширины пиков** – о размере блоков и дисперсии параметра.

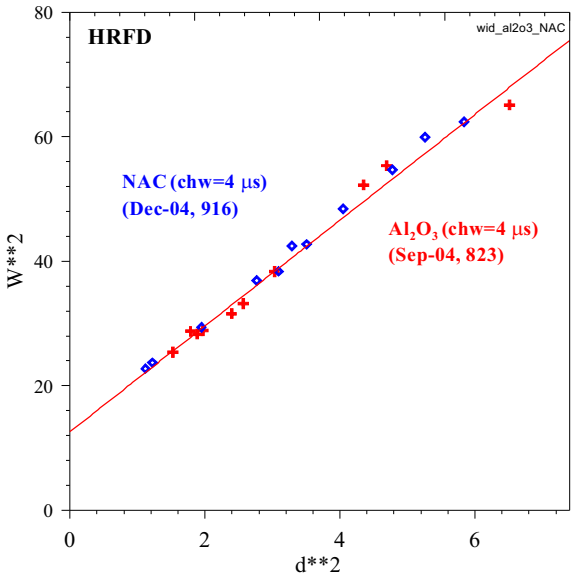
# Размер блоков и микронапряжения

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

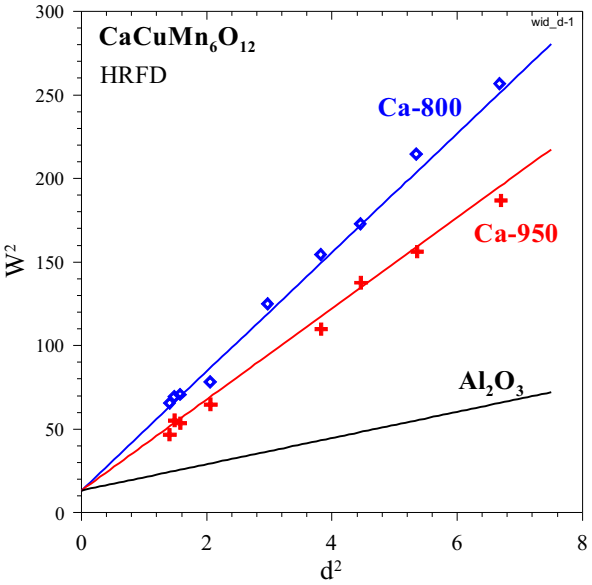
Функция разрешения  
ТОФ-дифрактометра

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

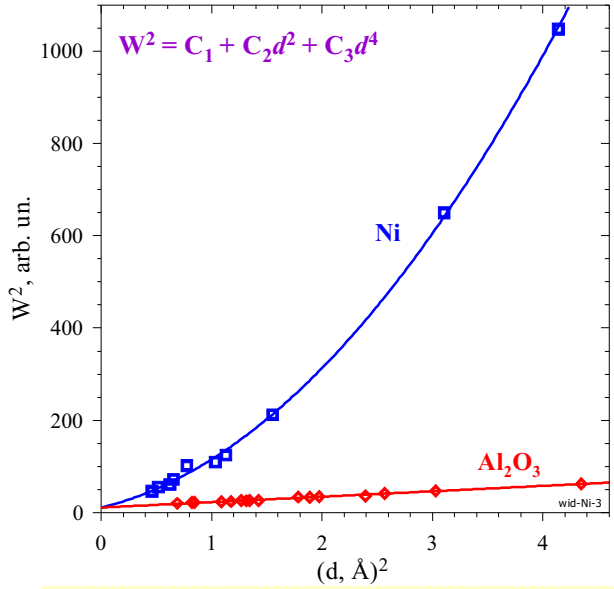
Размер блоков,  
 $C_4 \sim (1/L)^2$



Стандартные образцы (NAC,  $Al_2O_3$ ) без напряжений.

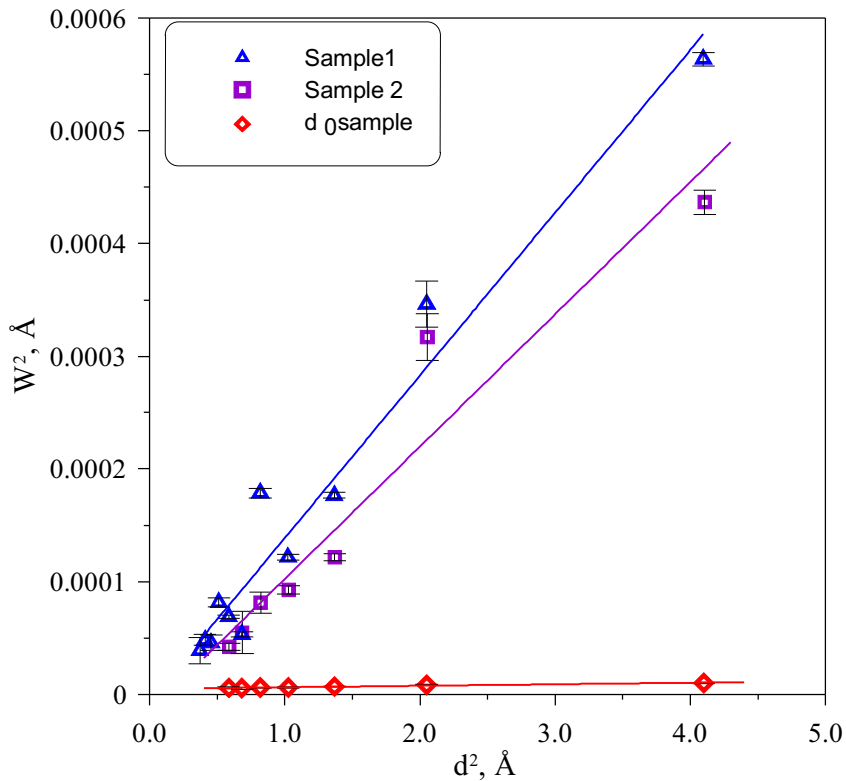


Микронапряжения как функция температуры.

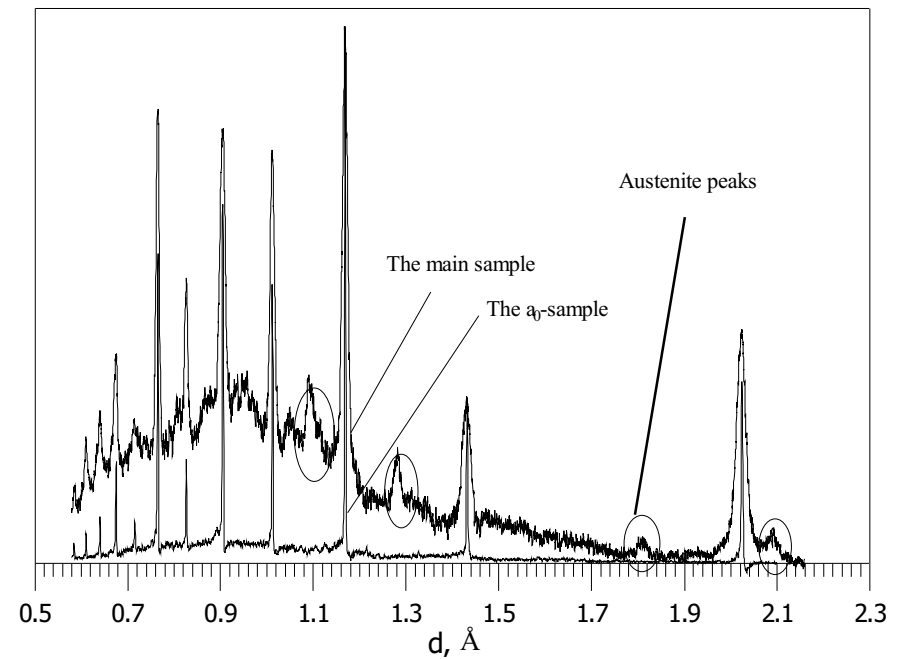


Ширины пиков в мелкокристаллическом Ni

## Влияние микронапряжений на дифракционный спектр

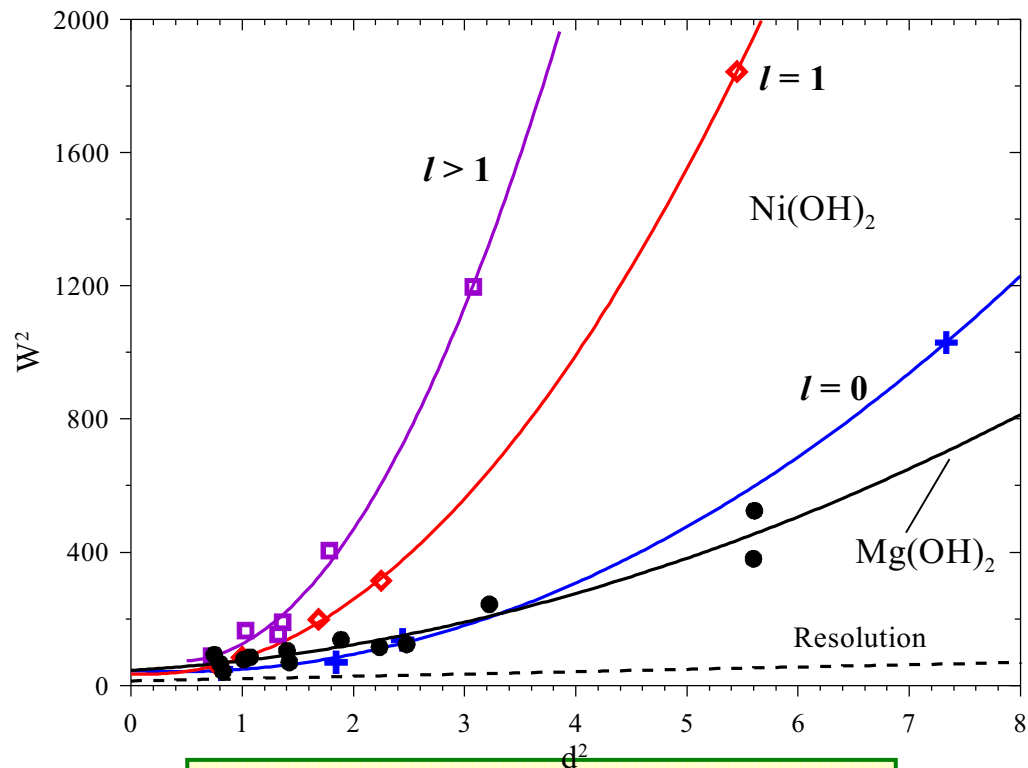


Comparison of diffraction peak widths for real and reference samples (red points).

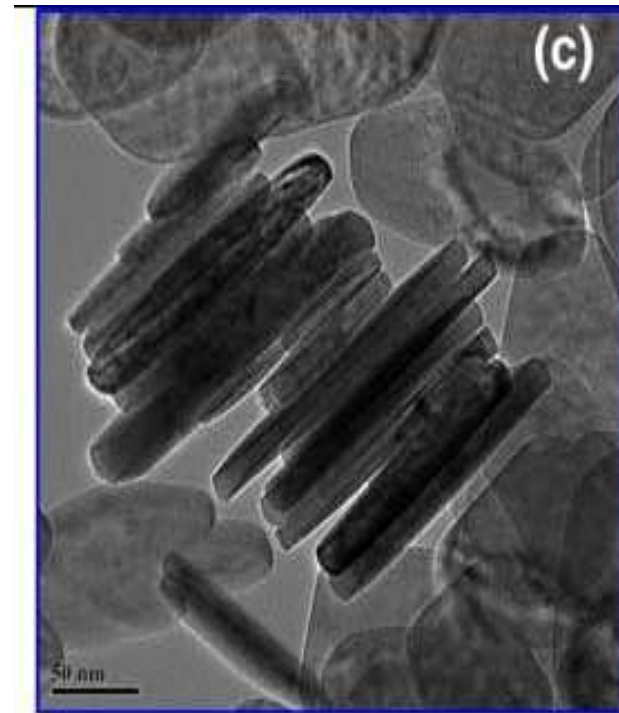


Comparison of diffraction patterns for samples in initial state (bottom) and after some operational time. Peaks are wider, new austenitic phase appeared.

# Анизотропное уширение дифракционных пиков



Ширины пиков от  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ .  
 Когерентные блоки – диски с:  
 $L_{ab} = 350 \text{ \AA}$ ,  $L_c = 150 \text{ \AA}$ .



Данные e-микроскопии:  
 $L_{ab} = 1500 \text{ \AA}$ ,  $L_c = 200 \text{ \AA}$ .

## Новые научные темы на нейтронных спектрометрах упругого рассеяния

- ❖ **“Мягкая” материя: структура, конформация, ...**
- ❖ **Необратимые переходные процессы (химия, биология)**
- ❖ **Локальные нарушения дальнего порядка в кристаллах**
- ❖ **Сложные многослойные структуры**
- ❖ **Внутренние напряжения в объемных материалах**
- ❖ **Текстура низкосимметричных минералов**
- ❖ **Эксперименты при “очень” высоких давлениях**
- ❖ **...**

# Основные предпосылки прогресса

## Новые идеи

Суперзеркальные нейтронотоды  
Баллистические нейтронотоды  
Нейтронные линзы  
Фокусирующие монохроматоры  
Управление спином нейтрона  
Корреляционные (Фурье) методы  
Multiple frame overlap  
Multi-spectral extraction

## Новые возможности

Новая генерация детекторов –  
позиционные и широкоапертурные  
Новая генерация импульсных  
источников нейтронов

# Нейтронные источники для исследований конденсированных сред

## I. Continuous neutron sources

**W = 10 – 100 MW**  
**Const in time**

VVR-M, Russia  
IR-8, Russia,  
ILL, France  
LLB, France  
BENSC, Germany  
FRM II, Germany  
BNC, Hungary  
NIST, USA  
ORNL, USA  
...  
SINQ, Switzerland

## II. Pulsed neutron sources

### 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  
KENS, Japan  
J-SNS, Japan

### II-b. LPS

**W = 2 – 5 MW**  
**Pulsed in time**  
 **$\Delta t_0 \approx (300 - 1000) \mu s$**

IBR-2M, Russia  
ESS, Europe  
LANSCE (new)  
???

**Continues (CNS) → Short pulse (SPS) → Long pulse (LPS)**

**Thermal power of CNSs amounted up to the upper limit.**

**CNSs are mainly nuclear power-plant with very specific safety regulations.**

**SPSs are extremely costly.**

**In LPSs the storage-compressor ring (the most costly unit) is absent.**

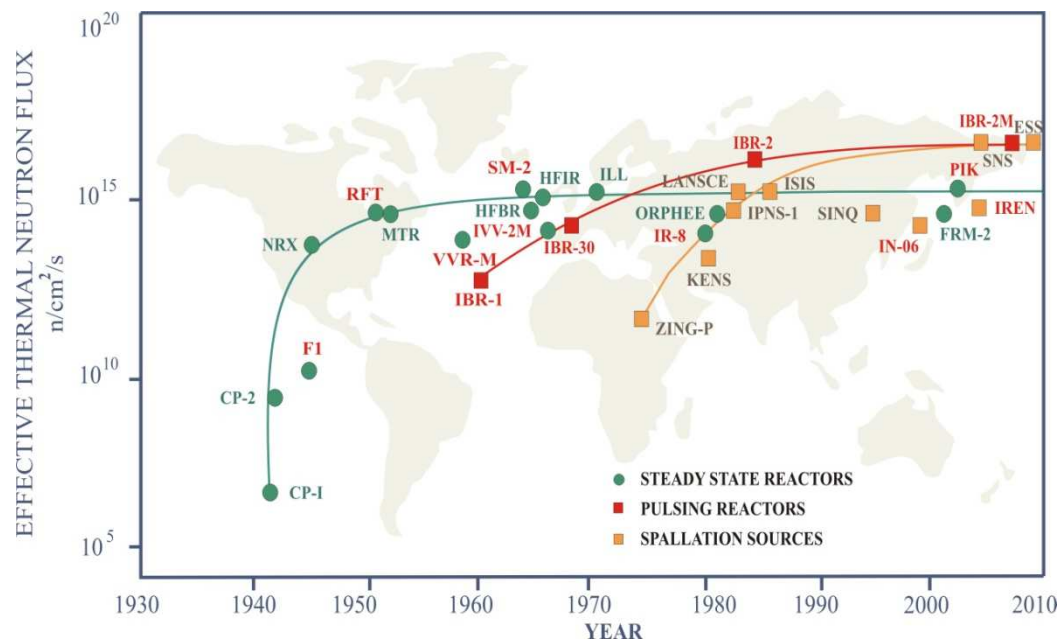
**In LPSs the thermal load at the target is decreased considerably.**

**We stand at the bridge between the existing *second generation* of neutron sources (high flux reactors and relatively low-powered SPS) and the proposed *third generation*, consisting of intense *(long)-pulsed* sources.**





**R.M. BRUGGER**  
Physics Today (1968)



- I. We need more intense thermal-neutron beams.
- II. High-flux pulsed sources would replace the generation of steady state research reactors.

The 2<sup>nd</sup> statement is under realization?

1. SNS, Oak Ridge, USA, 2008
2. TS-II, ISIS, UK, 2008
3. J-SNS, Japan, 2010
4. IBR-2M, JINR, Russia, 2010
5. ESS, Europe, 20??

# Классификация спектрометров упругого рассеяния

## I. Способ организации основного эксперимента

Дифрактометр  
(брэгговские пики)

Спектрометр МУРН  
( $R \gg \lambda$ )

Рефлектометр  
(границы раздела)

## II. Метод развертки спектра

$\lambda = \text{const}$   
только на CNS

TOF  
SPS & LPS, (CNS)

## III. Тип структурной задачи

Оптимизация спектрометра по светосиле, разрешению, уровню фона, диапазону переданных импульсов, ...

# Нейтронные дифрактометры

Для монокристаллов



Двухкоординатный ПЧД,  $\Delta d/d \approx 1\%$

Для поликристаллов



Широкоапертурный ПЧД,  $\Delta d/d \approx 0.02\%$

Real - Time

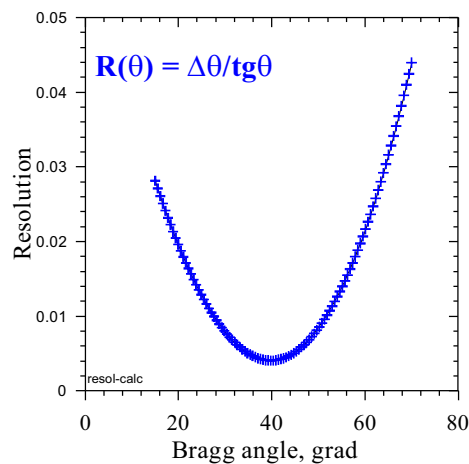


Светосила  $\approx 10^6$  н/с,  $\Delta d/d \approx 1\%$ ,  $d_{\max} > 10 \text{ \AA}$

Напряжения

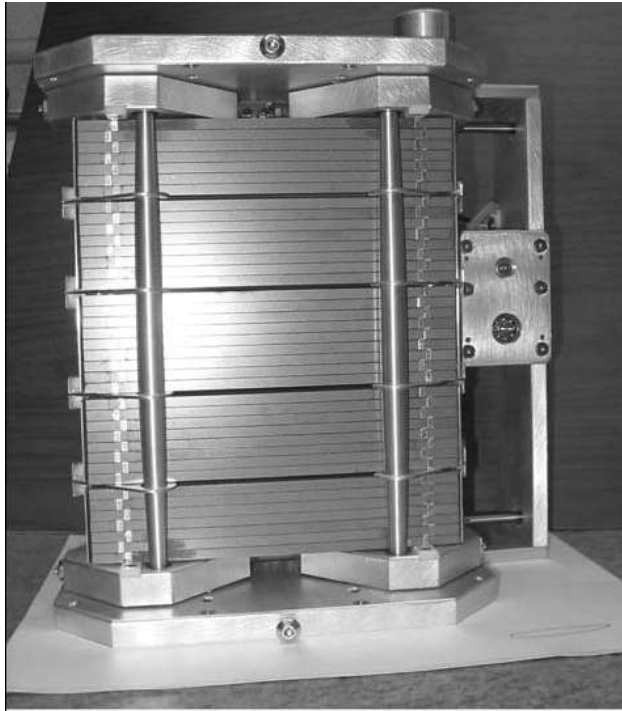


Gauge volume  $\approx 10 \text{ мм}^3$ ,  $\Delta d/d \approx 0.04\%$

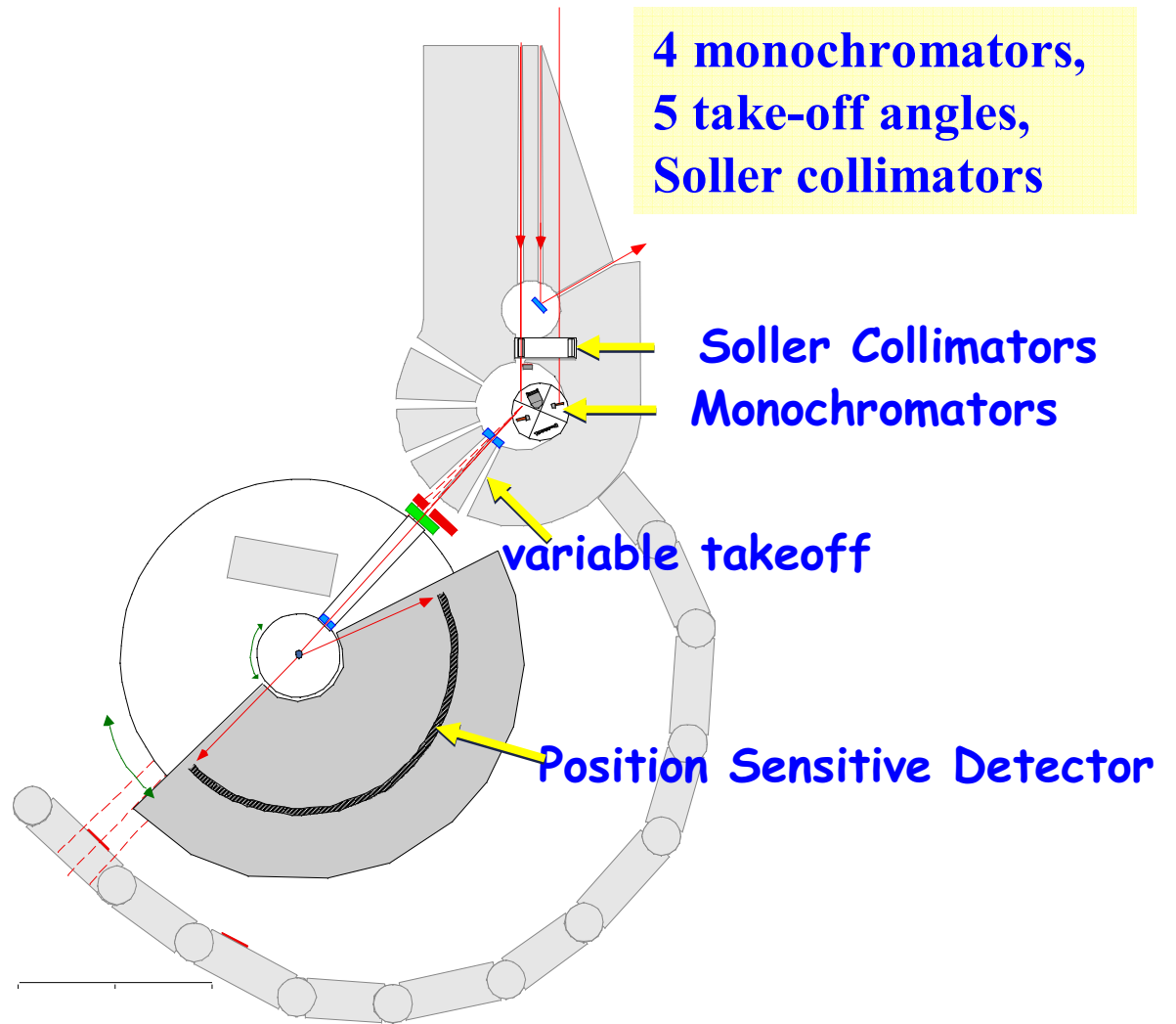


Функция разрешения имеет глубокий минимум в районе  $45^\circ$ .

$\lambda = \text{const}$ , High - Intensity Diffractometer D20, ILL

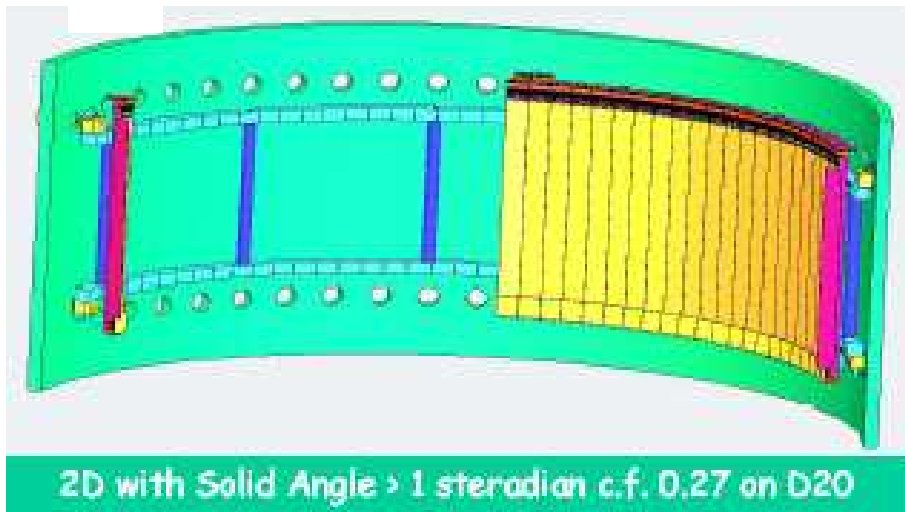


Variable bending double-focusing Si-monochromator

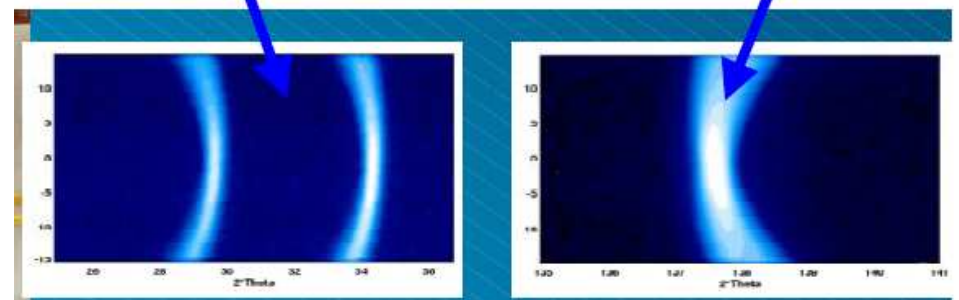
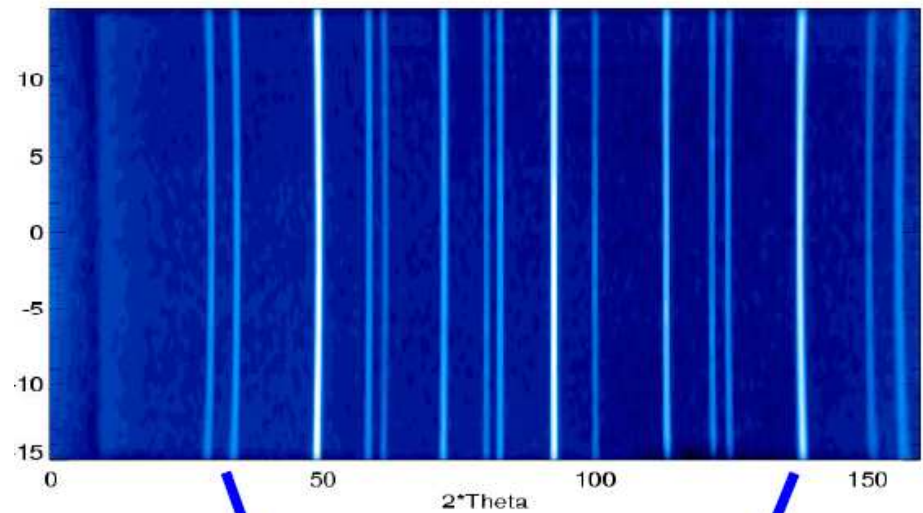


# Широкоапертурный ПЧД для $\lambda = \text{const}$ дифрактометра

DRACULA at ILL, France

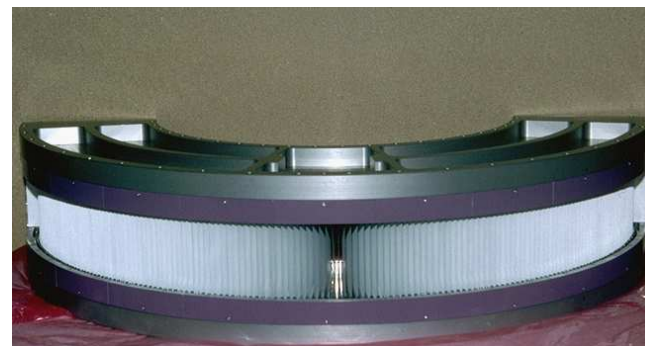
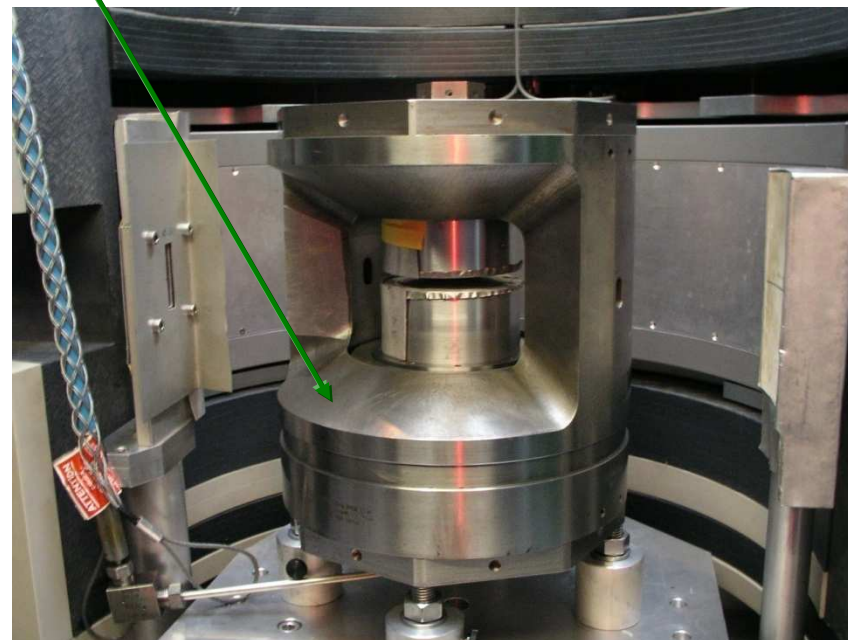
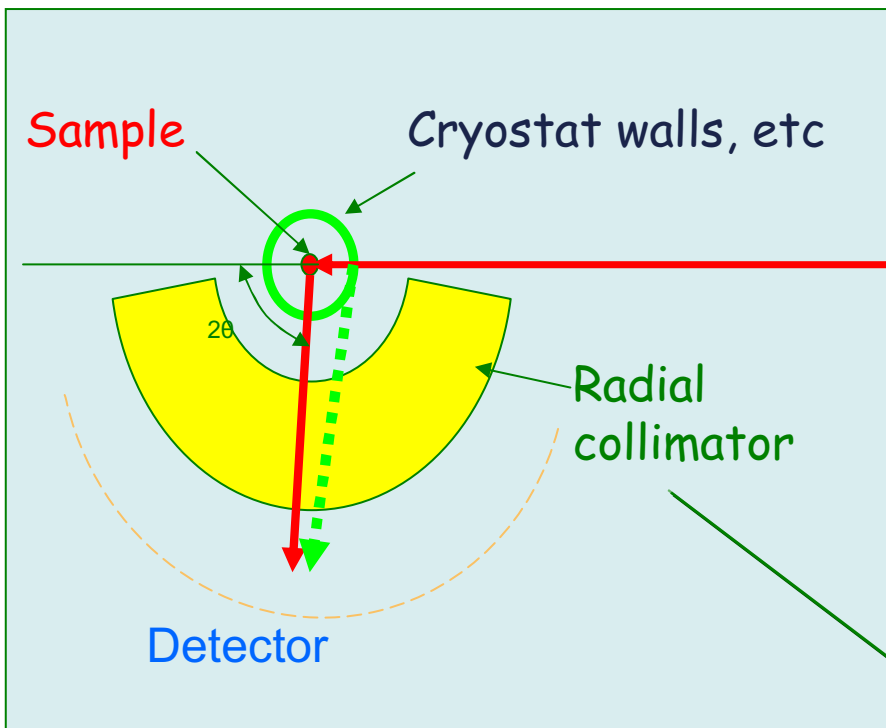


$\lambda = \text{const}$  diffractometer  
Linear-wire,  $^3\text{He}$  PSD,  $\Omega_{\text{det}} \approx 1 \text{ sr}$



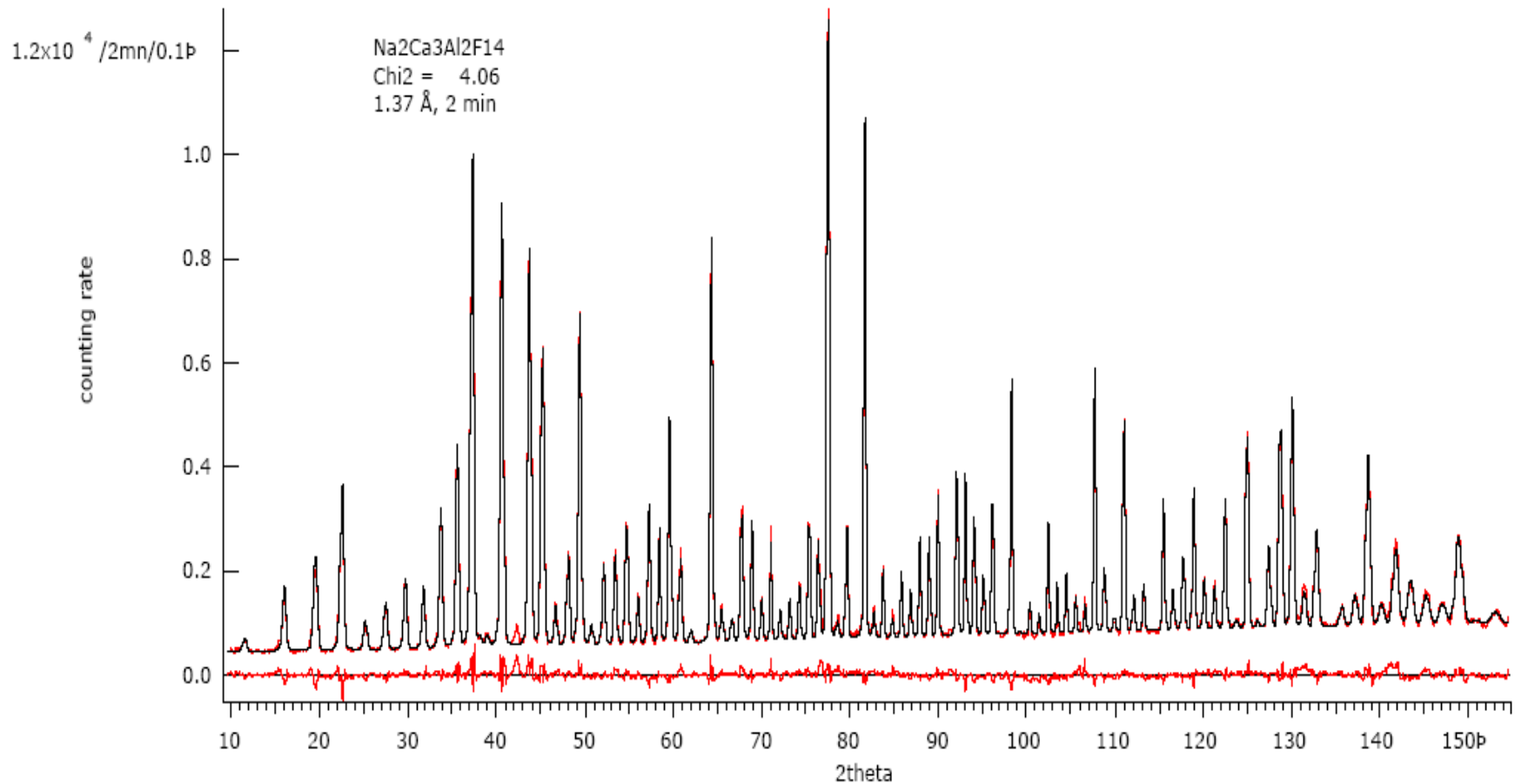
Участки колец Дебая - Шерера

# Использование камеры Paris – Edinburgh с радиальным коллиматором, HRPT (SINQ, PSI)





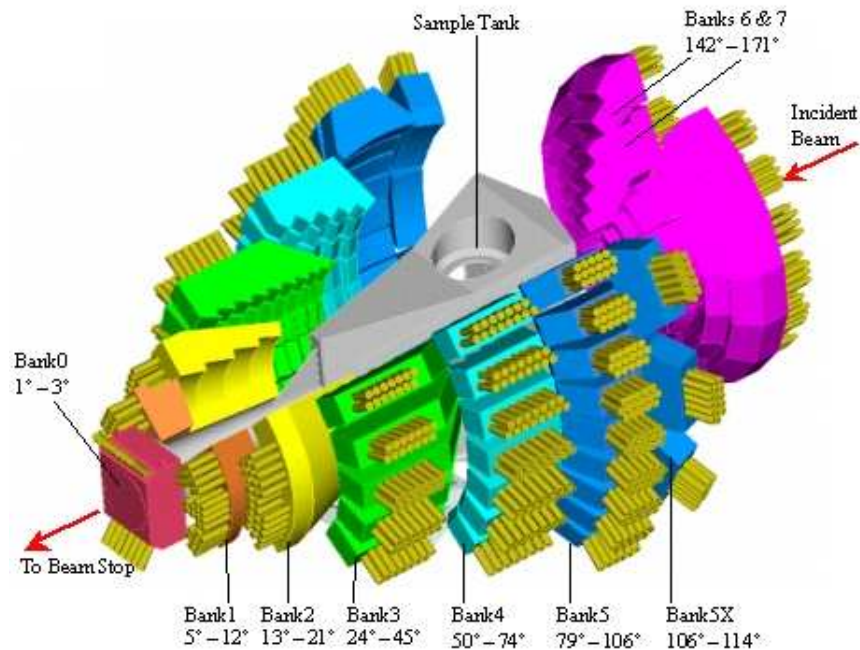
# High-intensity and high-resolution diffraction with $\lambda = \text{const}$ diffractometer



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

# Широкоапертурные детекторы для ТОФ-дифрактометров

GEM, ISIS, UK



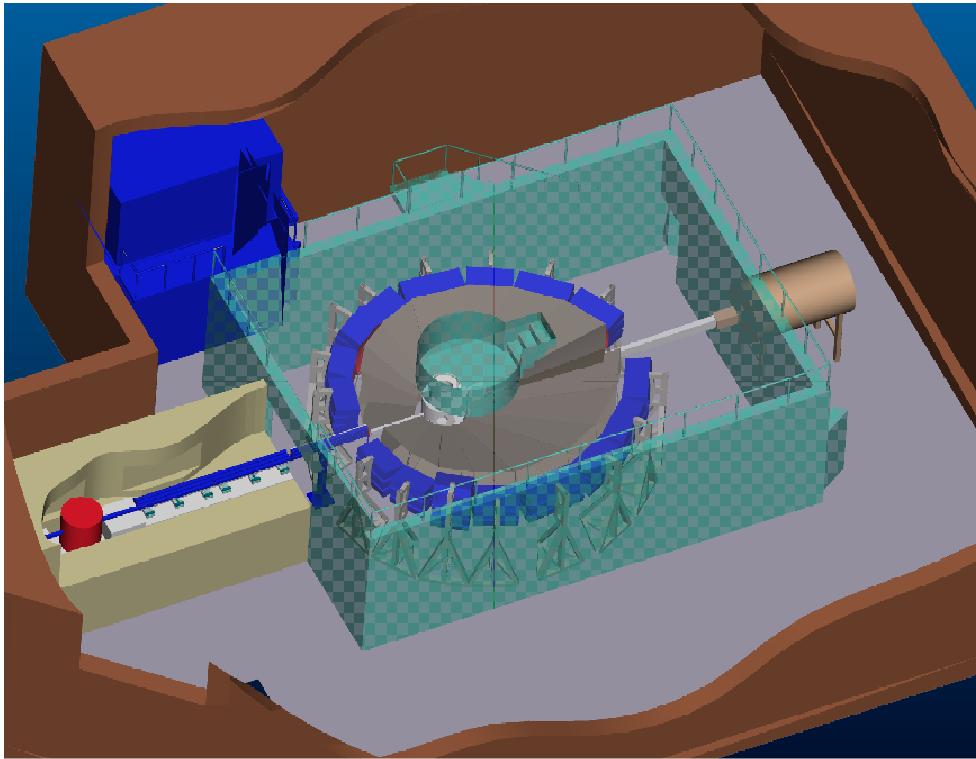
$L = 17 \text{ m}$ ,  $\Delta d/d \approx (0.35 - 5)\%$ ,  
det. area =  $7.3 \text{ m}^2$ ,  $\Omega_{\text{det}} \approx 3.86 \text{ sr}$



One of the fibre-optic-encoded  
ZnS-scintillator detector modules

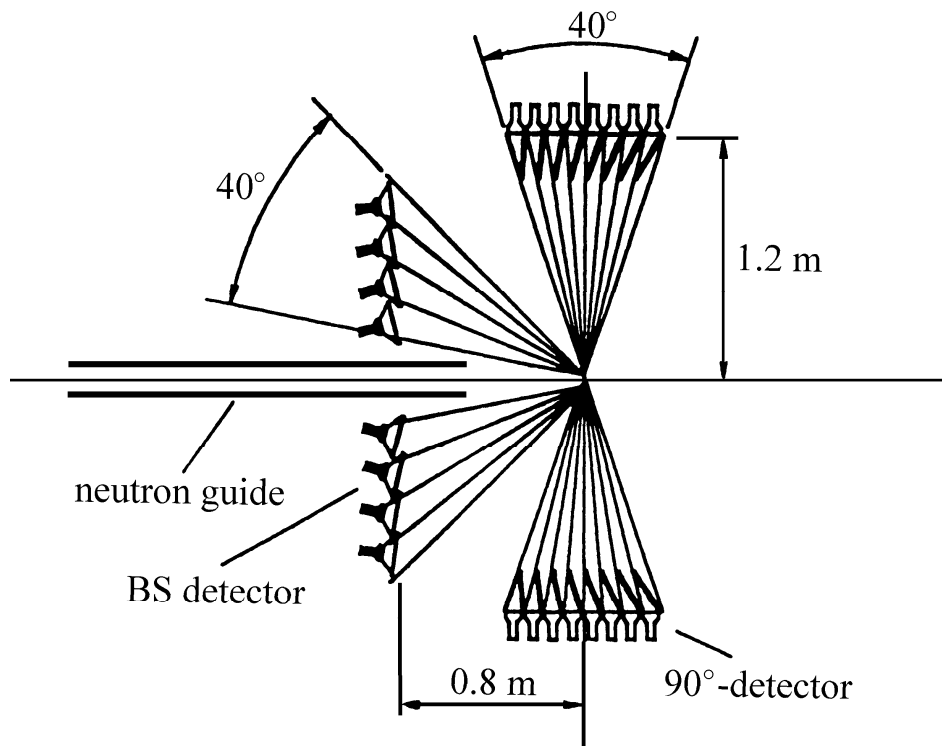


## PowGen3, SNS, Oak Ridge



$L = 60 \text{ m}$ ,  $\Delta d/d \approx 0.1\%$ , detector area  $\approx 11 \text{ m}^2$ ,  $\Omega_{\text{det}} = 1.5 \text{ sr}$

**Детекторная система FSD (ИБР-2):  
комбинированная геометрическая и  
электронная фокусировка.**



**90°-детектор: ZnS(Ag)  
сцинтилляторы и спектро-  
смещающие волокна.**



**$^6\text{Li}$  glass (old type) backscattering detector  
assembling on FSD.**



## Нейтронный дифрактометр: основные параметры

- Поток на образце
- Разрешение
- Телесный угол детектора
- Интервал по  $d_{hkl}$
- Уровень фона
- ...

## Светосила / Скорость счета

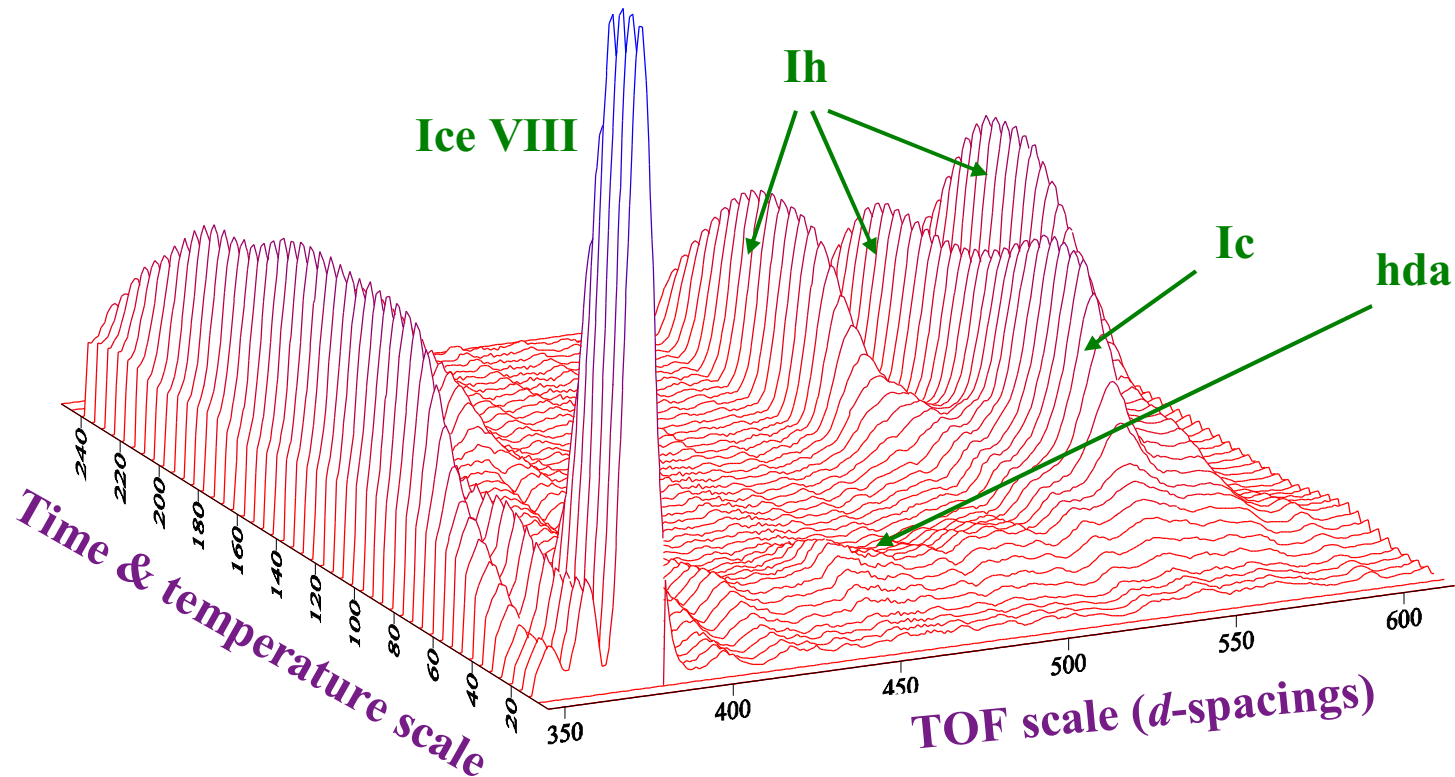
$$I \approx \Phi_0 \cdot S \cdot (\Omega/4\pi) \cdot \delta \text{ [н/с]}$$

$\Phi_0$ – полный поток на образце	$\sim 10^7 \text{ н/см}^2/\text{с}$
$S$ – поперечное сечение образца	$5 \text{ см}^2$
$\Omega$ – телесный угол детектора	$\sim 1 \text{ sr}$
$\delta$ – вероятность рассеяния	$\sim 0.1$

“Point” counter:	$\Omega \approx 10^{-3} \text{ sr}$	
DN-2, IBR-2:	$\Omega \approx 1 \text{ sr}$	$\longrightarrow I \approx 5 \cdot 10^6 \text{ н/с}$
GEM, ISIS:	$\Omega \approx 4 \text{ sr}$	

$d$ -интервал (измеряемый одновременно) МОЖЕТ БЫТЬ (0.5 – 60) Å

**Phase transformations of high pressure heavy ice VIII.  
Time-resolved experiment with  $\Delta t = (1 - 5)$  min.**

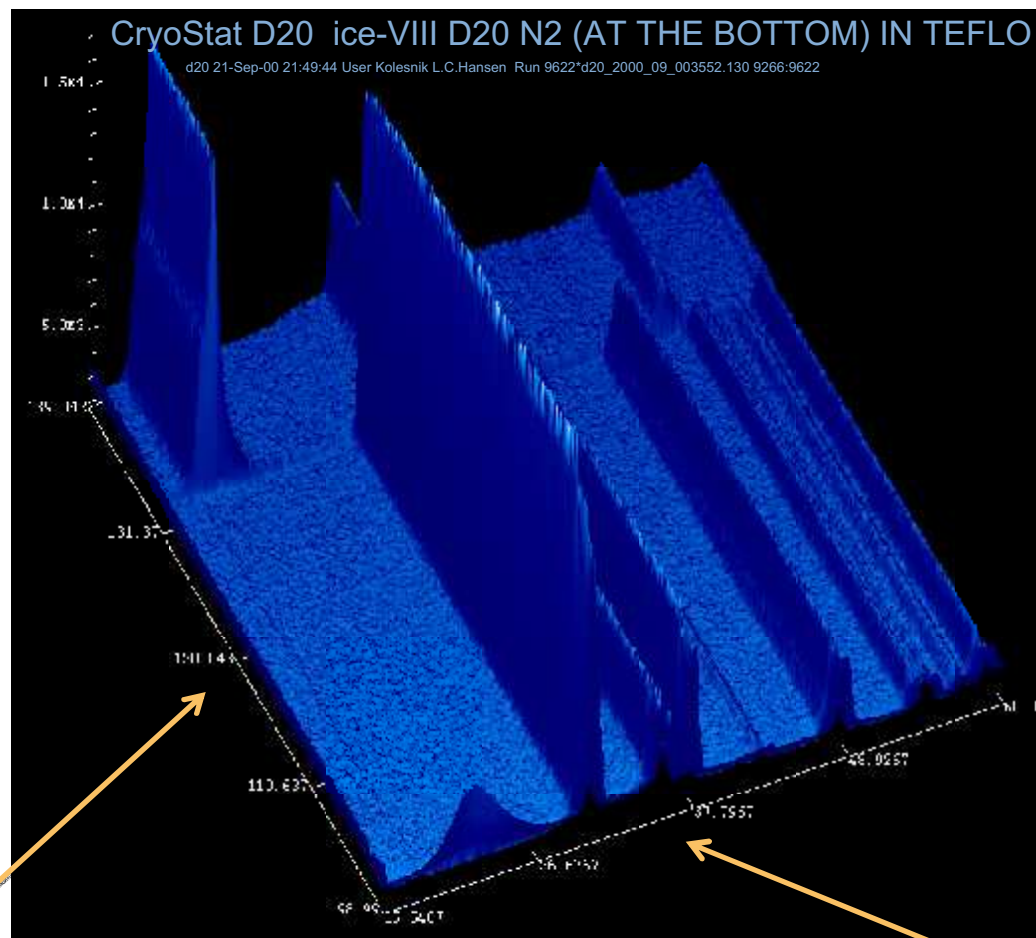


Time / temperature scale:  $T_{\text{start}}=94$  K,  $T_{\text{end}}=275$  K. The heating rate is  $\approx 1$  deg/min.

Diffraction patterns have been measured each 5 min. Phase **VIII** is transformed into high density amorphous phase **hda**, then into cubic phase **Ic**, and then into hexagonal ice **Ih**.

A.M.Balagurov et al., JETP Letters, 1991 (IBR-2)

# Ice-VIII - amorphous ice transition as it is seen with D20 (2003)

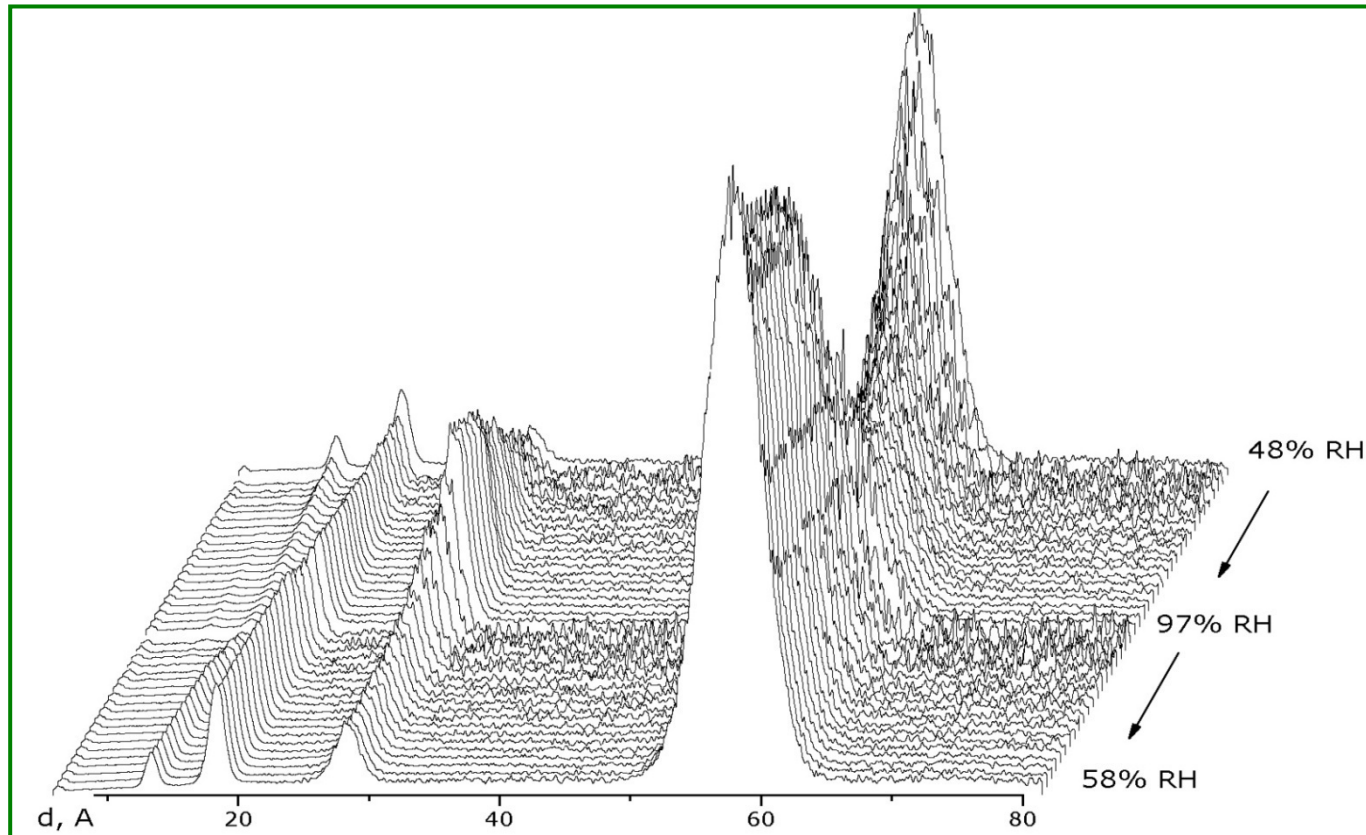


Temperature/K

2theta



## High-intensity real-time diffraction on DN-2 TOF diffractometer (IBR-2, Dubna)



**DPPC/Cholesterol membrane diffraction patterns measured at various relative humidity: 48% RH  $\rightarrow$  97% RH  $\rightarrow$  58% RH with  $\Delta t = 3$  min.**

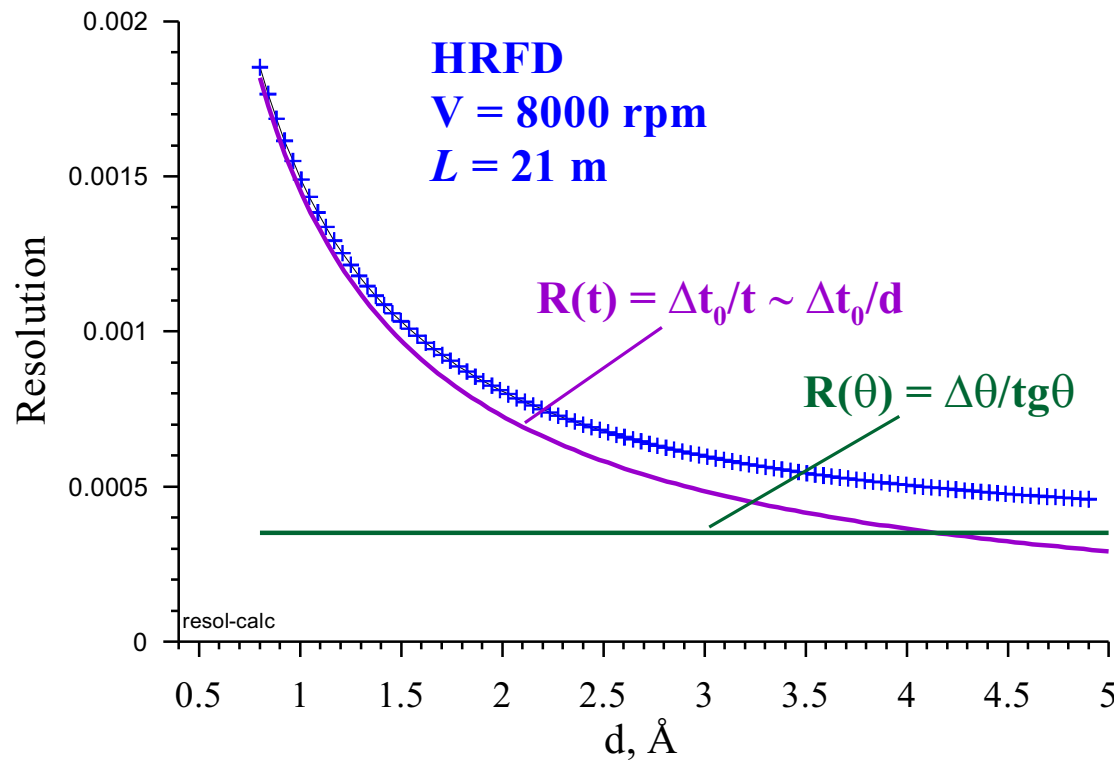
**The membrane thickness is  $\sim 5000$  Å, period of the structure is  $\sim 50$  Å.**

**M.A.Kiselev et al., 2006 (IBR-2)**

# Разрешение ТОФ-дифрактометра

$$R(t, \theta) = \Delta d/d = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta \theta/\text{tg}\theta)^2]^{1/2}$$

$t \sim L \cdot \sin\theta$ ,  $R \Rightarrow 0$  if  $\Delta t_0 \Rightarrow 0$  and  $L \Rightarrow \infty$   
and  $\Delta \theta \Rightarrow 0$  or  $\theta \Rightarrow \pi/2$



**HRFD:**

$\theta \Rightarrow \pi/2$ ,

$\Delta \theta/\text{tg}\theta \approx 0.0035$ ,

$\Delta t_0 = \text{const} \approx 7 \mu\text{s}$ ,

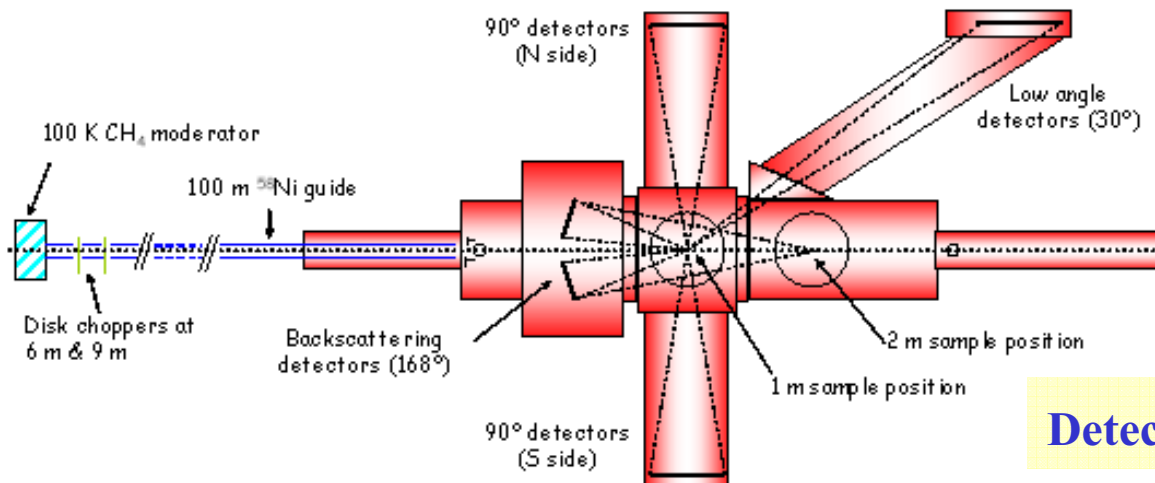
$L \approx 21 \text{ m}$



# TOF diffractometer HRPD, ISIS, UK

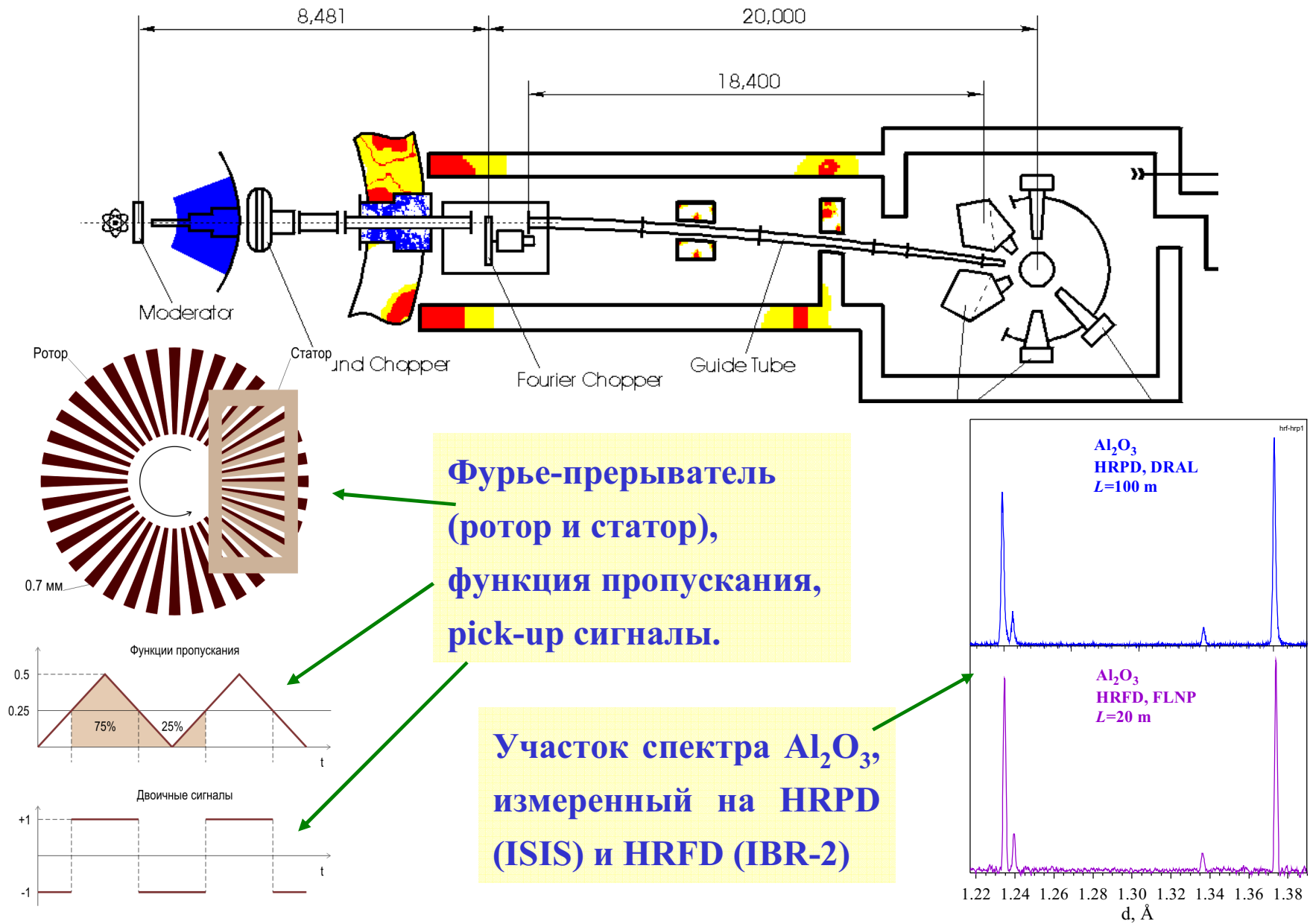


**HRPD – High Resolution  
Powder Diffractometer,  
 $L = 100$  m,  $\Delta t_0 = 15 \cdot \lambda$   $\mu$ s,  
 $\Delta d/d \approx 0.0005 - 0.01$**

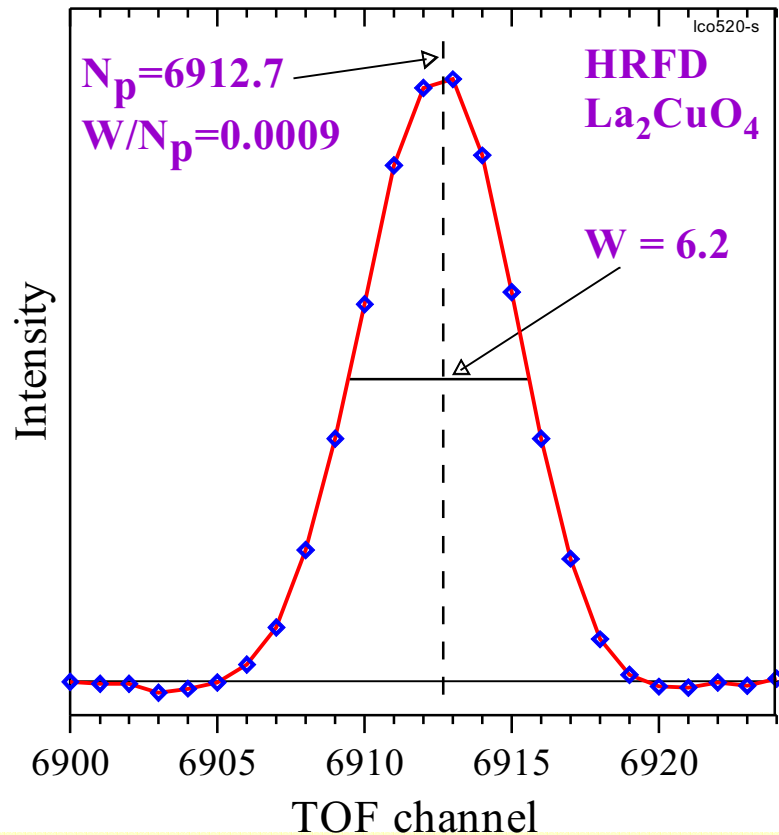


**Detectors at HRPD (ISIS, RAL)**

# HRFD – High Resolution Fourier Diffractometer at IBR-2

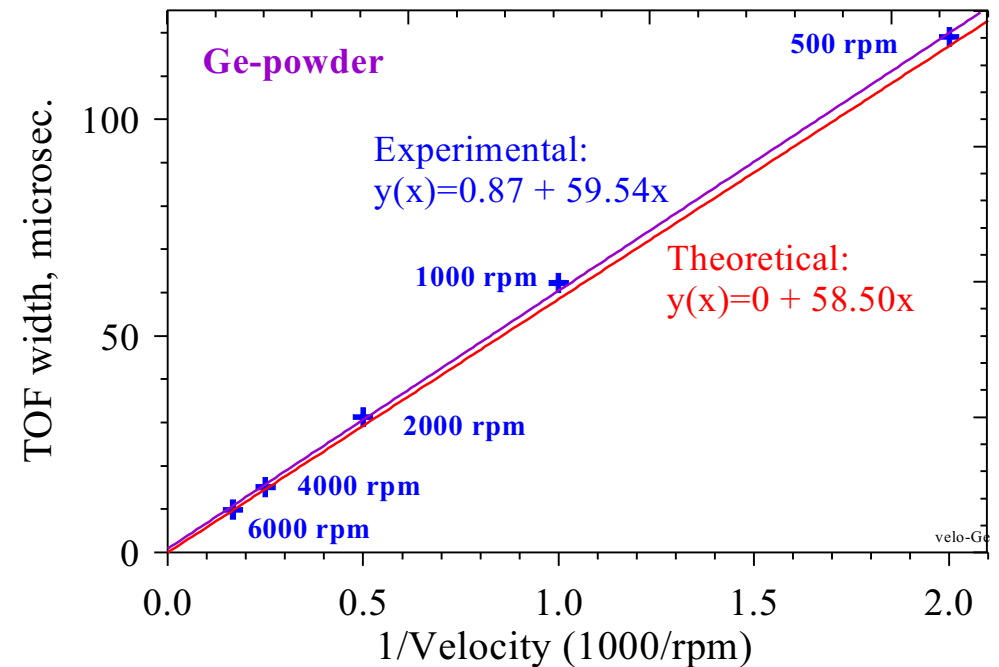


# Разрешение HRFD



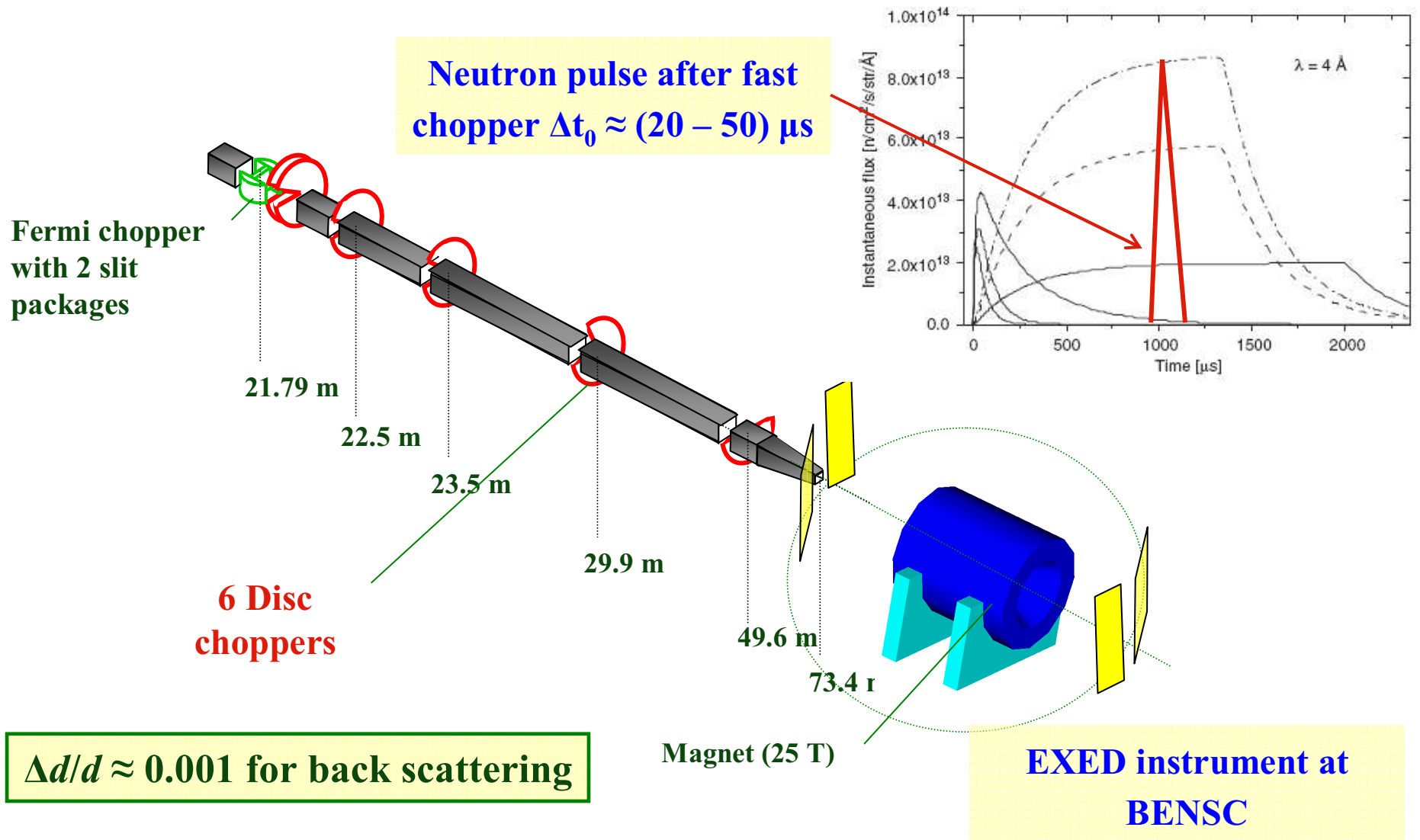
Дифракционный пик от монокристалла  $La_2CuO_4$ , измеренный на HRFD (IBR-2).  
 $\Delta d/d \approx 0.0009$  при  $d \approx 2 \text{ \AA}$ .

## Предельное разрешение TOF дифрактометра

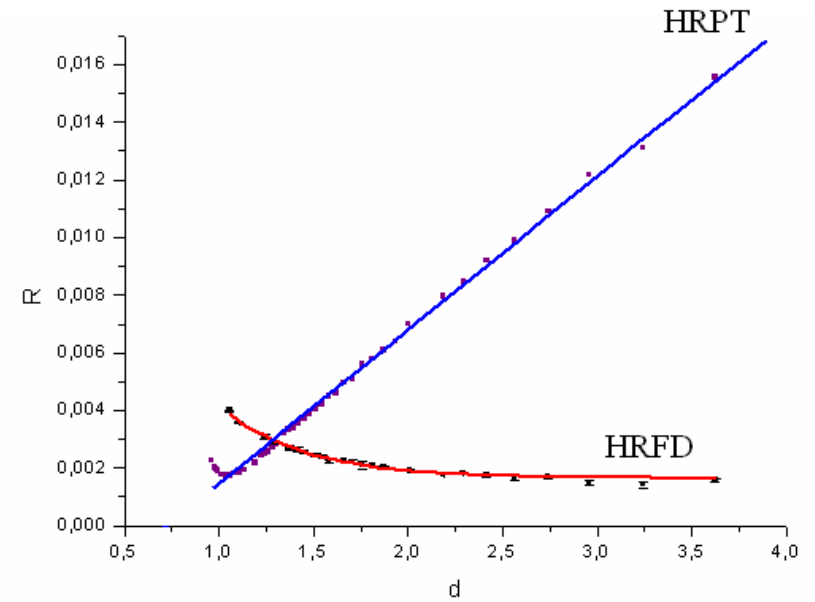
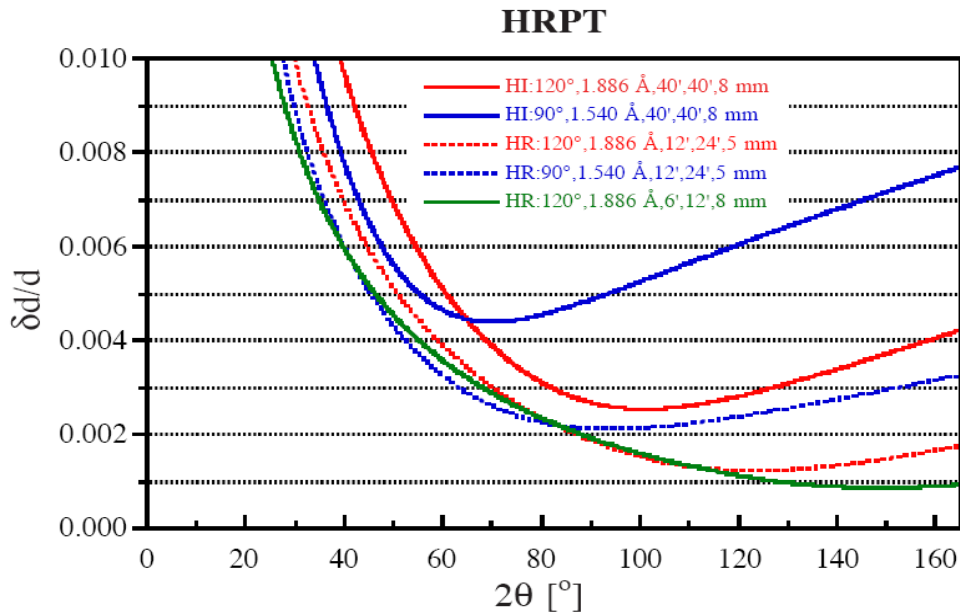


Для  $V = 11,000 \text{ rpm}$  &  $L = 30 \text{ m}$   
 Временная компонента функции разрешения составит  $R_t = 0.0002$ .

# TOF high-resolution diffractometer at LPS or CNS type source



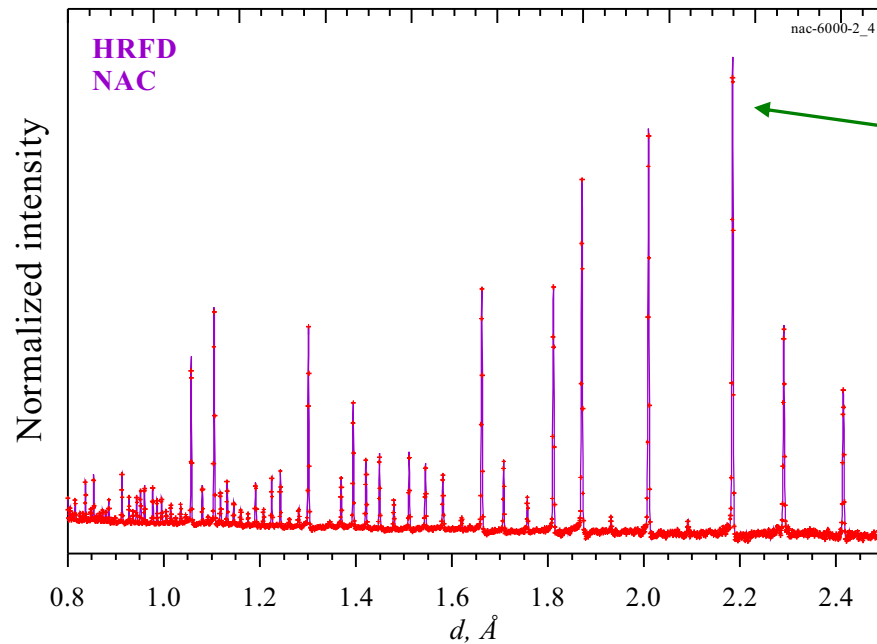
# Resolution of $\lambda = \text{const}$ and TOF powder diffractometers



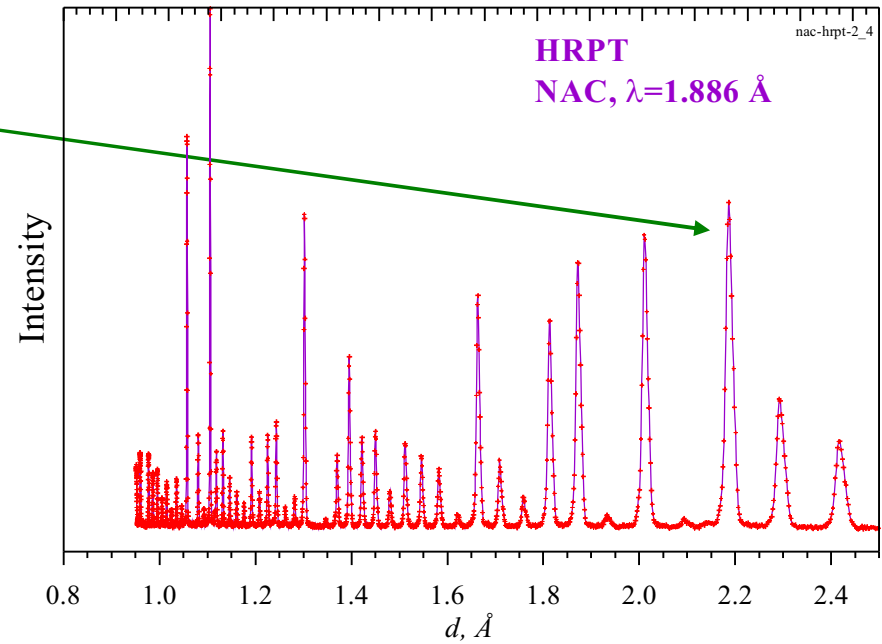
**HRPT:  $\lambda = \text{const}$  diffractometer at SINQ neutron source (PSI).**

**Resolution for HRFD (IBR-2, JINR) and HRPT (SINQ, PSI).**

# NAC standard ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ ) on TOF and $\lambda_0$ diffractometers

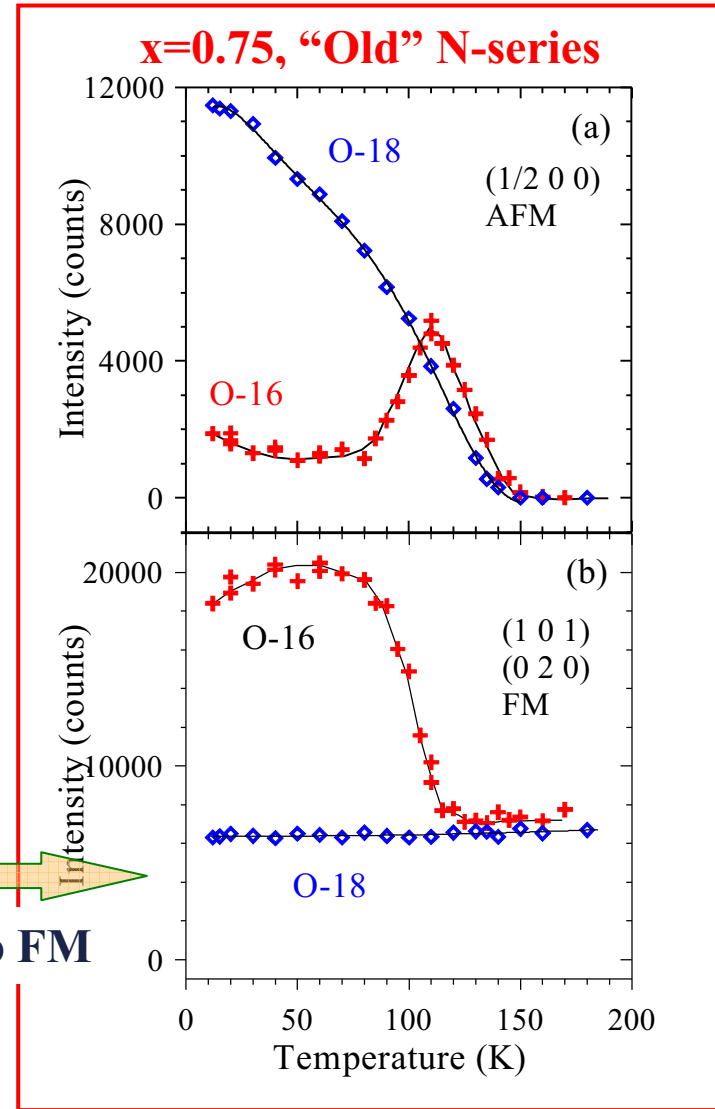
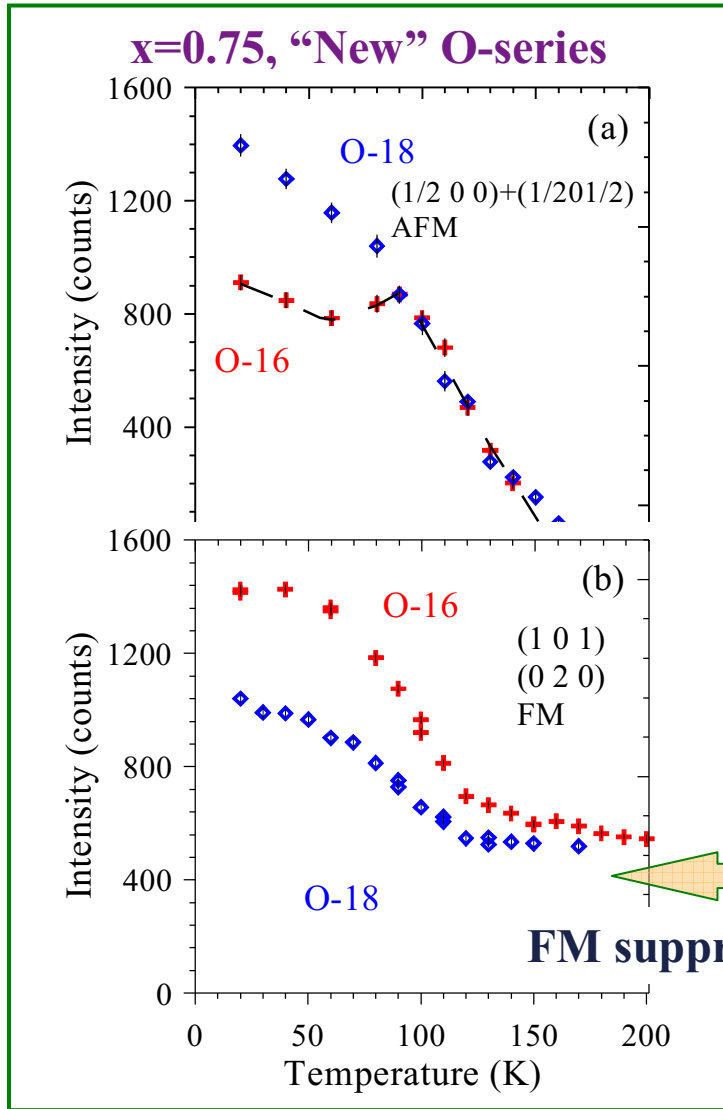


TOF diffractometer HRFD:  $2\theta_0 = 152^\circ$ ,  
wavelength range = 1.2 – 7.2 Å.



$\lambda_0$  diffractometer HRPT:  $\lambda_0 = 1.886 \text{ Å}$ ,  
range of scattering angles = 10 - 165°.

# Две серии $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ образцов

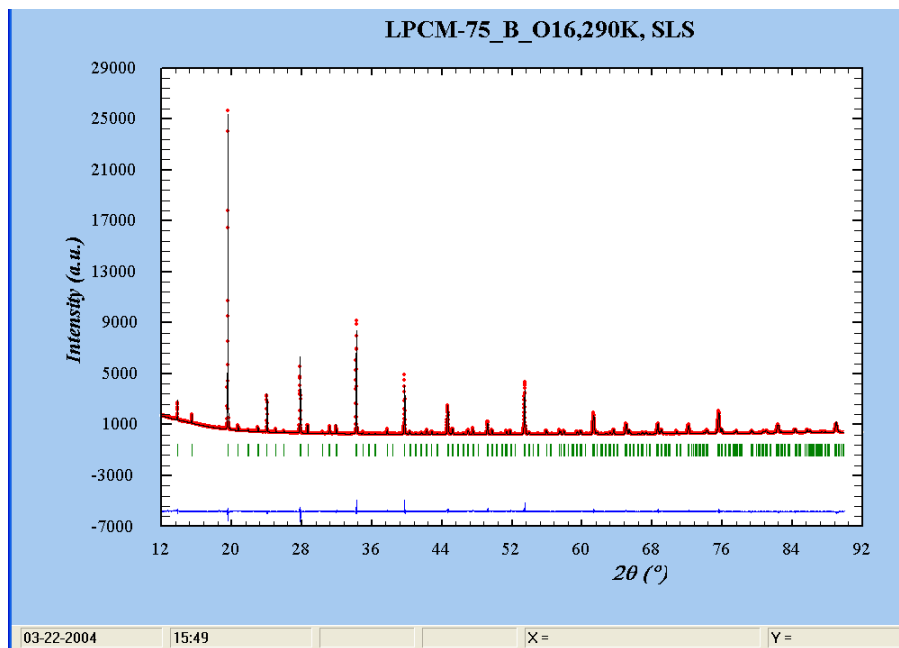




# Структурный анализ двух серий образцов LPCM-75

Synchrotron diffraction

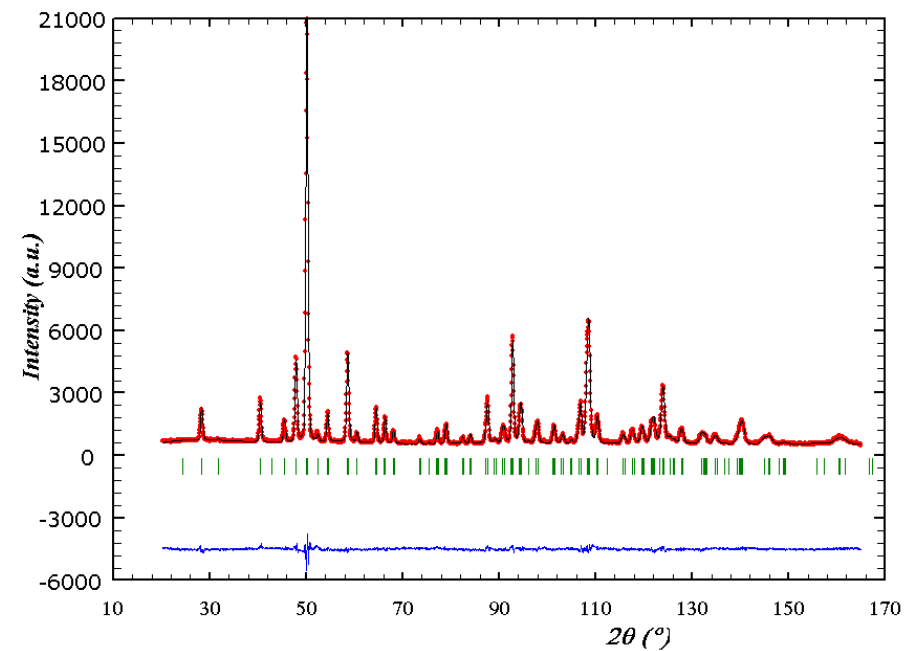
SLS material beamline,  $\lambda=0.9 \text{ \AA}$



$R_p=4\%$

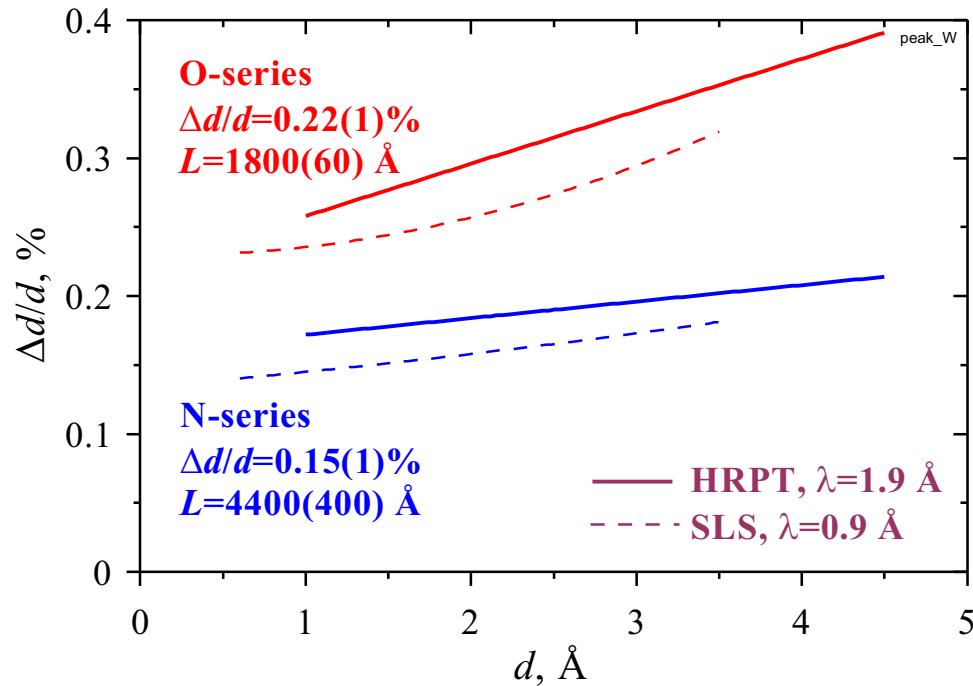
Neutron diffraction

HRPT/SINQ diffractometer,  $\lambda=1.9 \text{ \AA}$

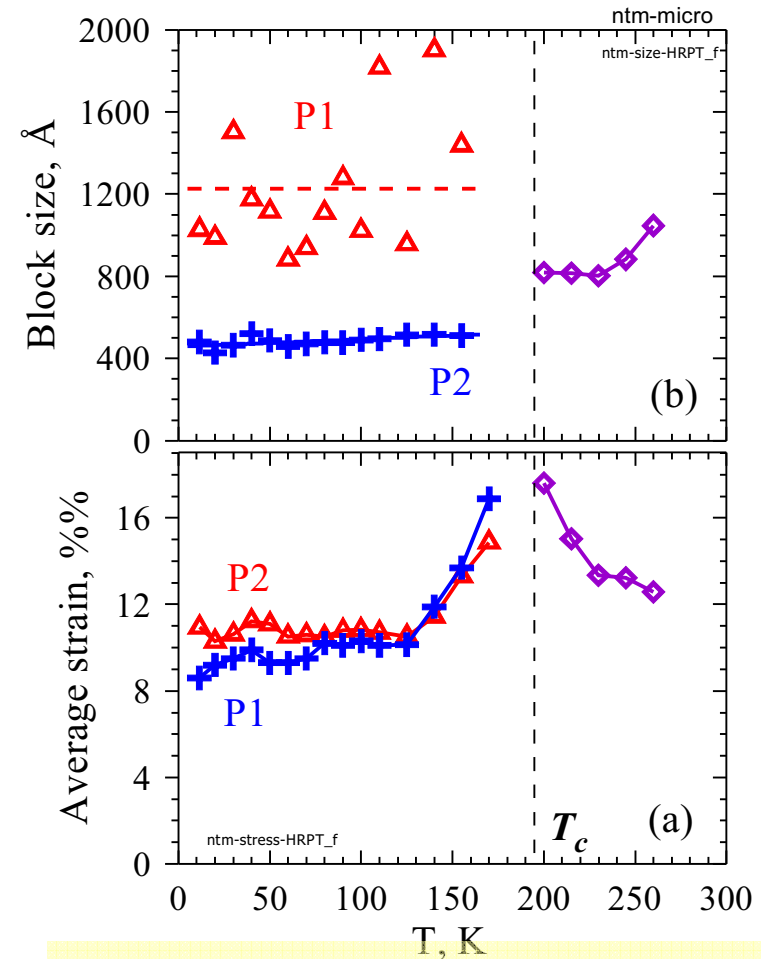


$R_p=3.4\%$

# Определение параметров микроструктуры

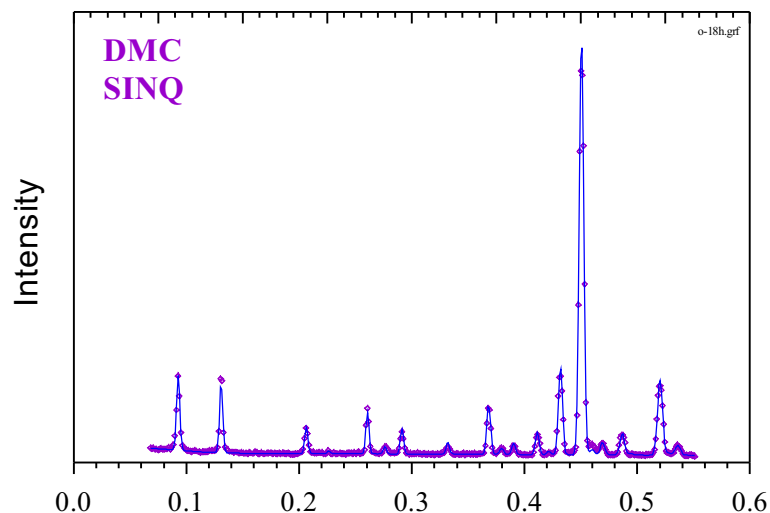


Ширины пиков в двух сериях образцов LPCM-75



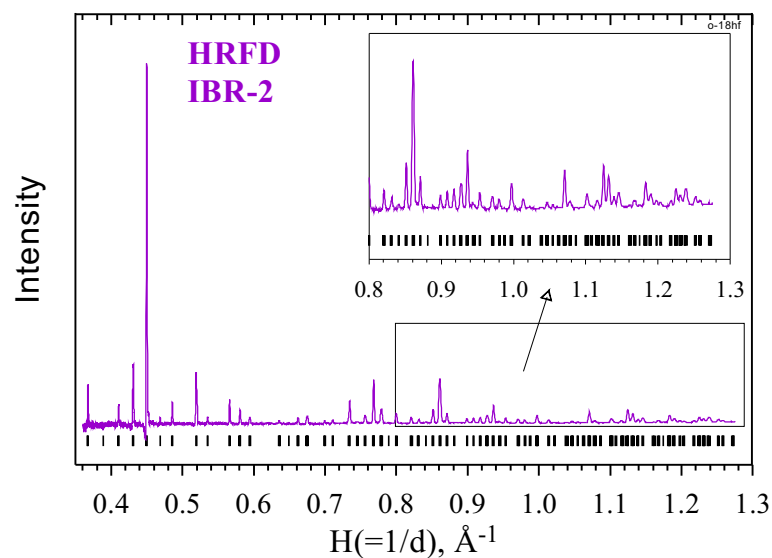
Средний размер кластеров и величина микронапряжений в P1 и P2 фазах  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , при  $y = 0.228$ .

# Оптимизация дифрактометров для поликристаллов

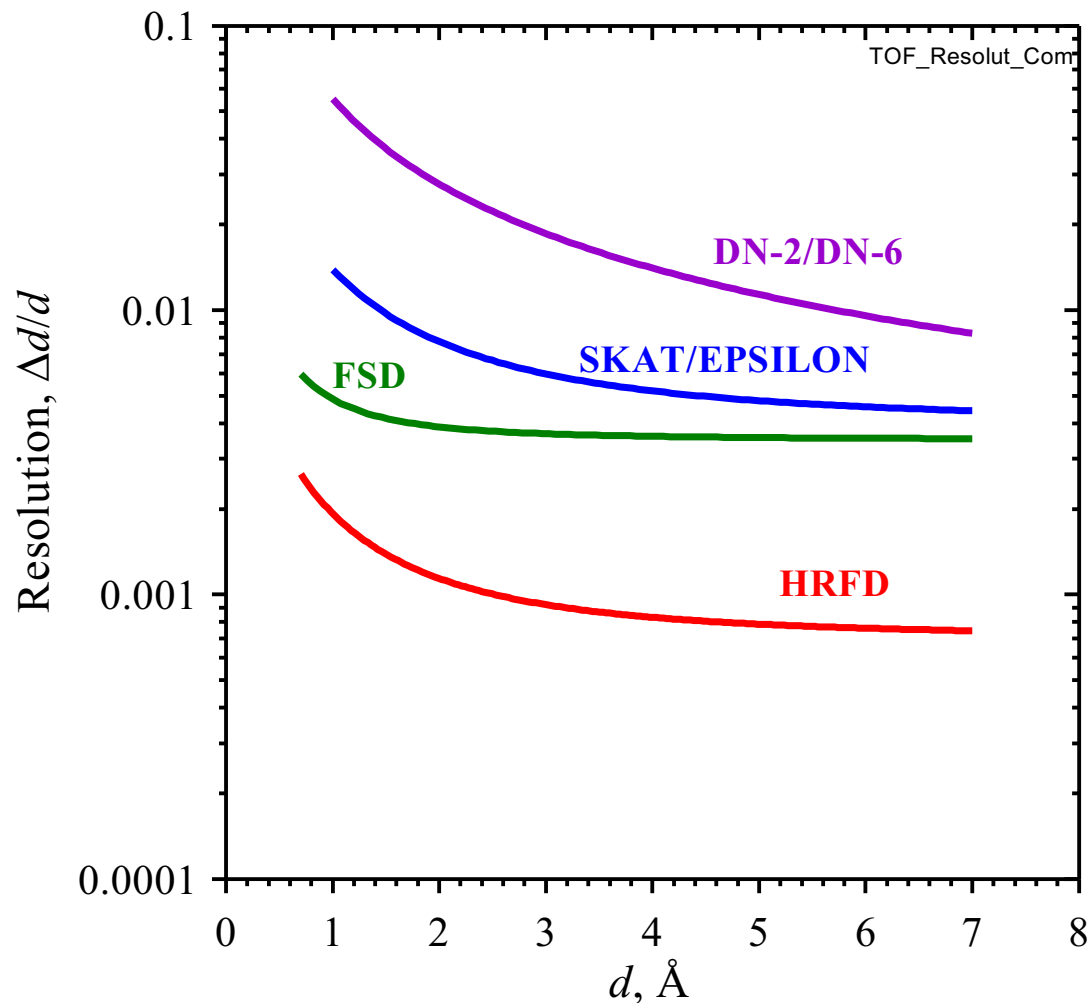


Дифрактометр среднего разрешения ( $\Delta d/d \approx 0.01$ ).  
Оптимизирован на измерение больших  $d_{hkl}$  (до 20  $\text{\AA}$ ).

Дифрактометр высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0.001$ ).  
Диапазон по  $d_{hkl}$  от 0.6 до 3  $\text{\AA}$ .

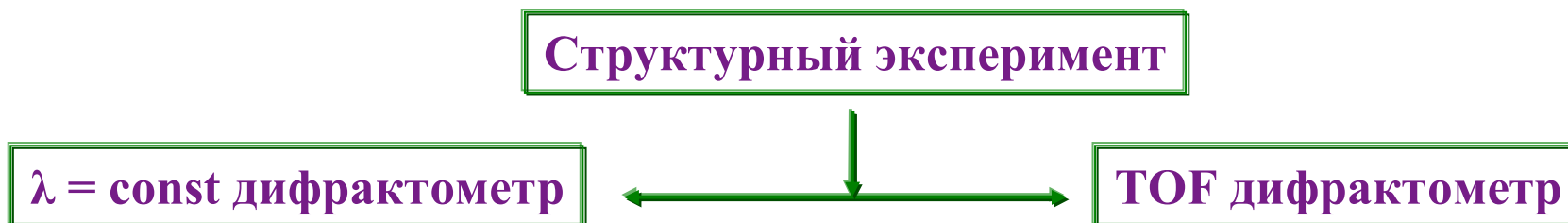


# Оптимизация дифрактометров по разрешению на ИБР-2



- HRFD** поликристаллы
- FSD** напряжения
- DN-2** real-time, мембраны
- DN-6** микрообразцы
- Epsilon** напряжения
- SCAT** текстуры

## Комплементарность TOF и $\lambda = \text{const}$ дифрактометров



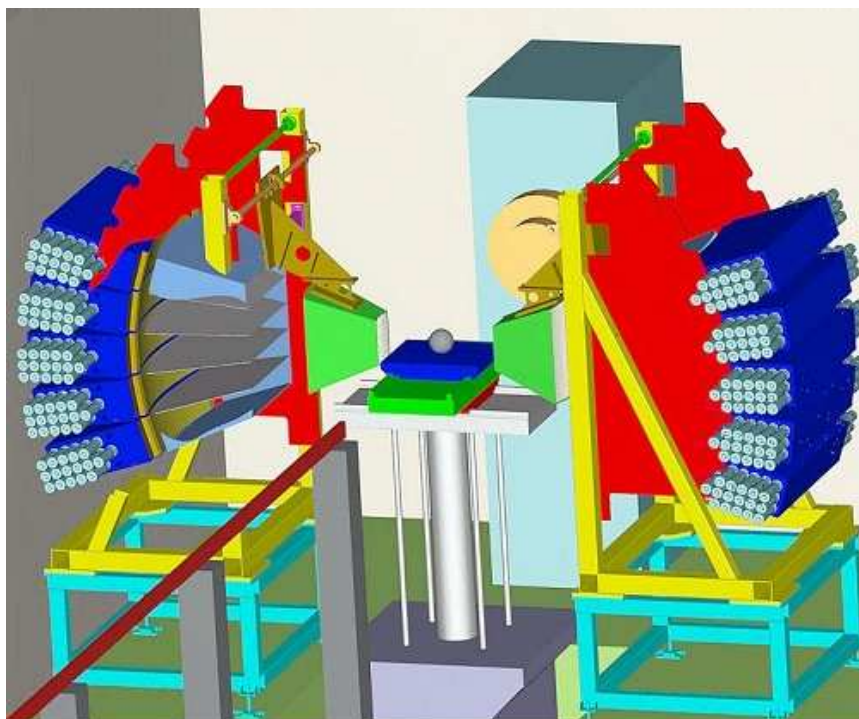
Экспериментальные данные получают **с разным весом** при разных переданных импульсах.

**Рутинный эксперимент** может быть с одинаковым успехом проведен на обоих типах дифрактометров.

**Нестандартный (прецизионный) эксперимент** требует адекватного выбора типа дифрактометра.

**Сложный эксперимент** зачастую требуется провести на обоих типах дифрактометров.

# Rutherford Laboratory, ISIS, ENGIN-X



## Main parameters:

Primary flight path	50 m
Secondary flight path	1.5 m
Disc choppers	6.4 m and 9.6 m
Resolution	~0.002
Gauge-volume	~1 mm <sup>3</sup>

**Detectors +/- 90° diffraction banks, ZnS scintillators, 3mm horizontal resolution.**

**Detector coverage:  $2\theta = 76^\circ$  to  $104^\circ$**

**Vertical coverage +/-21°**

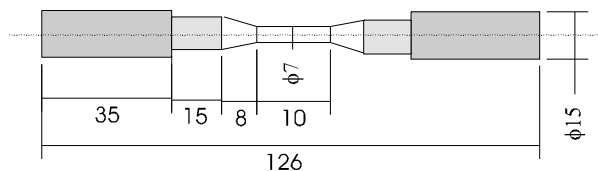
**Wavelength range 0.5-6Å**

**Incoming collimation - vertical 0.2 – 20 mm**

**Incoming collimation - horizontal 0.2 - 10 mm**

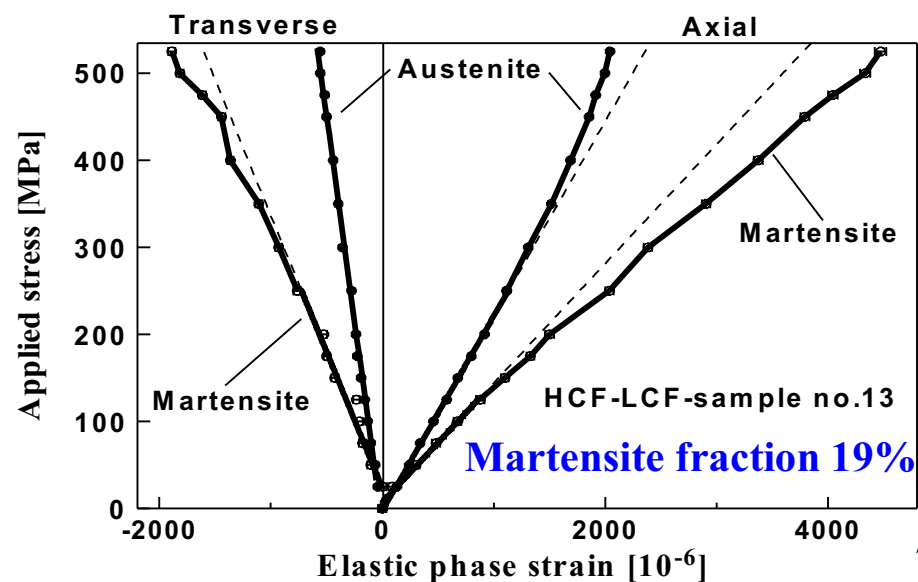
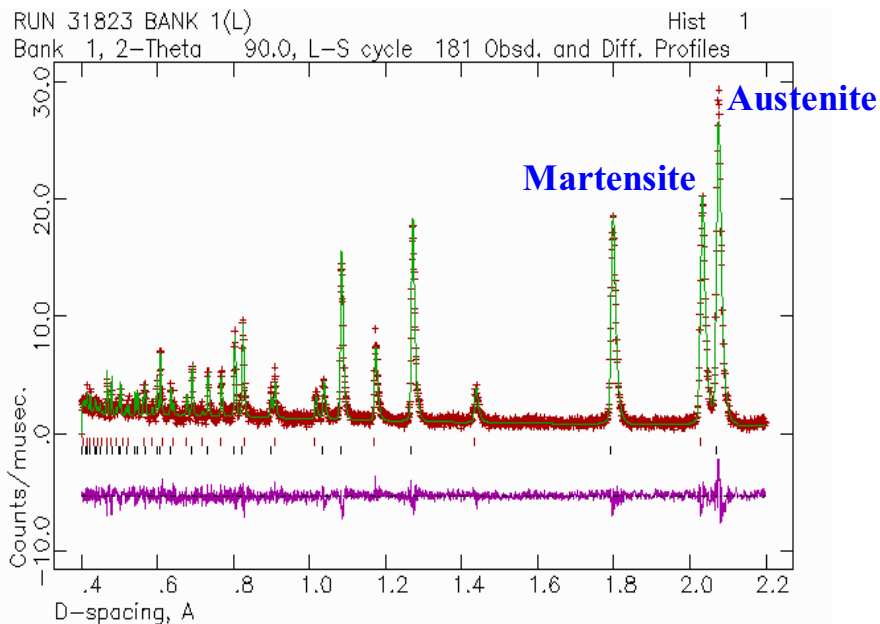
**Outgoing collimation - horizontal 0.5, 1, 2, 3 or 4 mm**

# Усталостная деградация и превращение аустенит - мартенсит в нержавеющей стали Cr18Ni10Ti (AISI 321) (Ю.В.Таран)



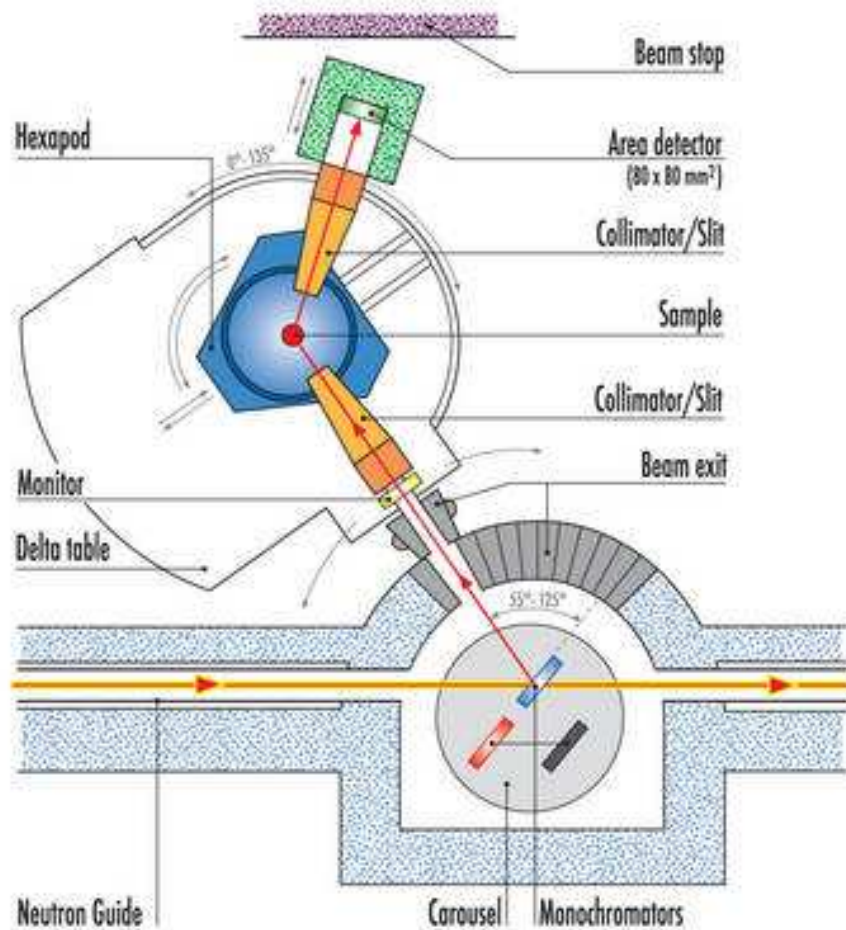
## Циклирование на высокой частоте:

- ❖ одноосное циклирование
- ❖ частоты от 5 до 10 Гц
- ❖ амплитуда до 330 МПа
- ❖ средняя нагрузка ~60 МПа
- ❖ число циклов 61597 (60% усталость)





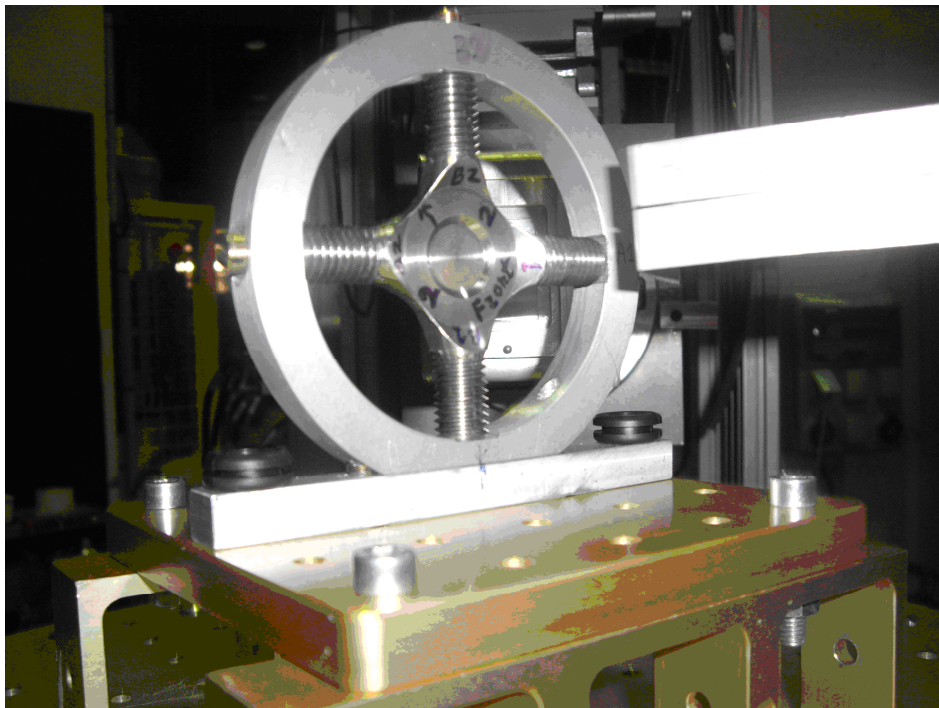
# ILL, Grenoble, SALSA diffractometer



## Diffractometer SALSA

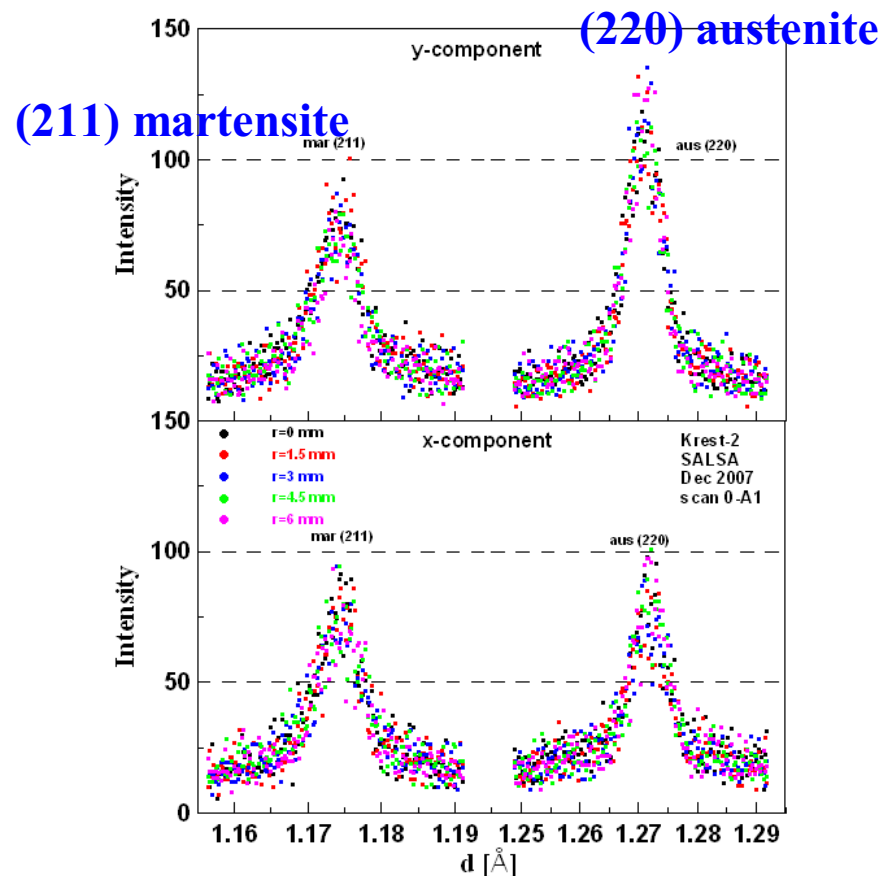
ToA of monochromator [°]	65
Wavelength [nm]	0.13734
Collimation [']	10, 30, open
Flux [n/cm <sup>2</sup> /s]	2.3 x 10 <sup>6</sup>
Detector	PSD 30 x 30 cm <sup>2</sup>
Monochromator	Si, 2D focusing

# Внутренние напряжения в образце крестообразной геометрии после усталостной деградации (Ю.В.Таран)



Образец Krest-2 установлен на дифрактометре SALSA.

$$V_{\sigma} = 0.5 \text{ mm}^3, t_{\text{exp}} = 20 \text{ to } 35 \text{ min.}$$



Пики от мартенситной (слева) и аустенитной (справа) фаз от образца Krest-2.

## Neutron powder diffraction. Where are we going on?

### Proposals for the third generation neutron sources

- Structure complexity  $\geq 100$  parameters
- Scattering Law total pattern decomposition
- Speed:
  - reversible  $\Delta t \leq 5 \mu\text{s}$
  - irreversible  $t_s \leq 10 \text{ s}$
  - ultimate  $t_s \approx 0.005 \text{ s}$
- $d$ -range:  $0.3 \leq d_{\text{hkl}} \leq 30 \text{ \AA}$
- Small sample size:  $V_s \leq 1 \text{ mm}^3$
- Large sample size:  $S_s \geq 200 \text{ cm}^2$  (imaging)

### IBR-2

$\approx 50$

$(2 - 5) \mu\text{s}$

$(2 - 10) \text{ s}$

$\approx 0.003 \text{ s}$

$d_{\text{max}} \approx 60 \text{ \AA}$

$\approx 1 \text{ mm}^3$

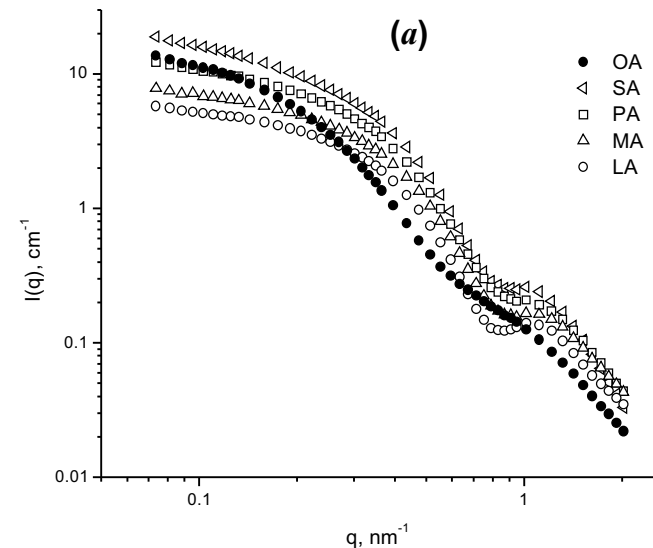
# Нейтронный спектрометр малоуглового рассеяния

Основная задача:

Анализ геометрических параметров неоднородностей с характерными размерами  $\gg \lambda$

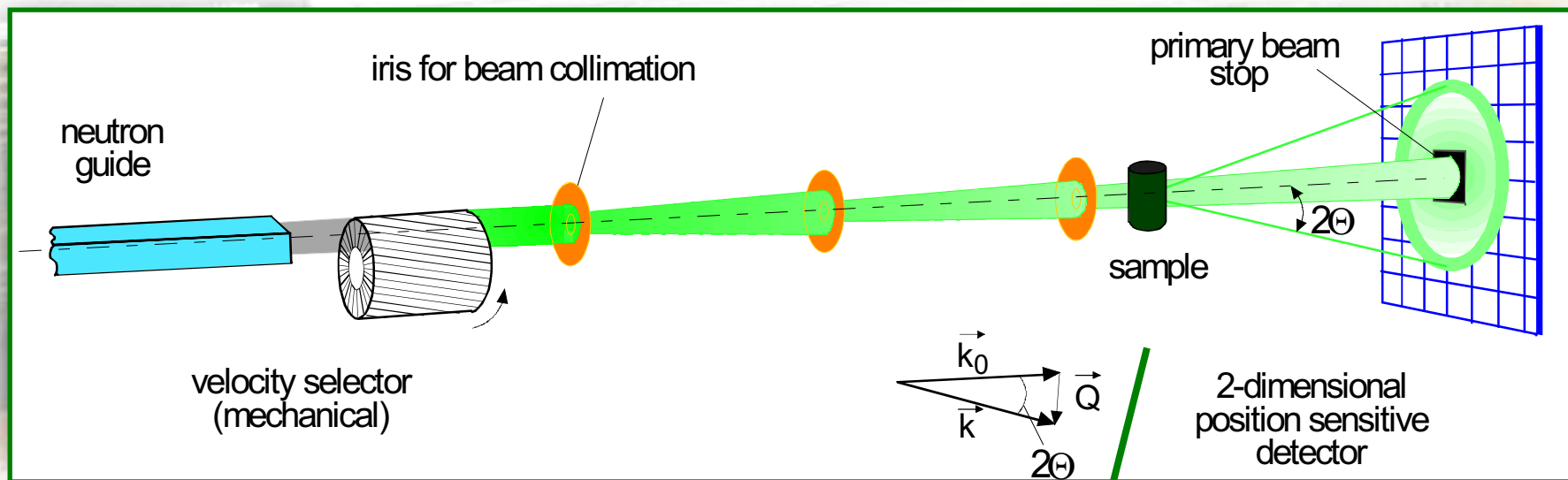
Основные параметры:

- Поток на образце
- Интервал по  $Q$
- Позиционный детектор
- Уровень фона при  $Q_{\max}$
- Разрешение по  $Q$



SANS curves from magnetite coated with various acids

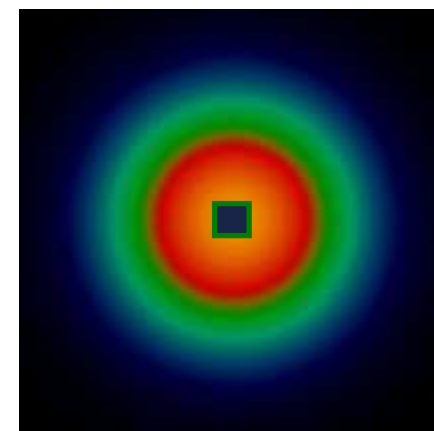
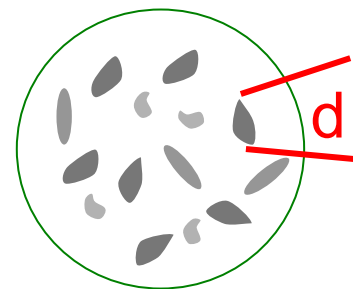
# SANS – Small Angle Neutron Scattering



$$Q_{\min} - Q_{\max} = 0.001 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}.$$

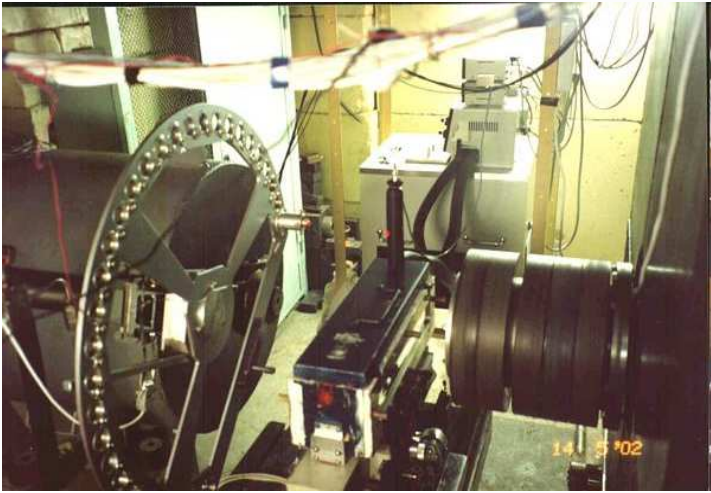
$$L_c \sim 2\pi/Q_c$$

$$L_{\min} - L_{\max} = 12 - 6000 \text{ \AA}$$

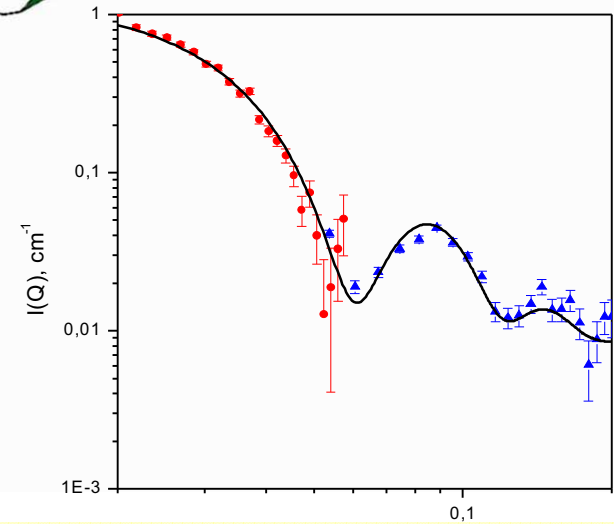
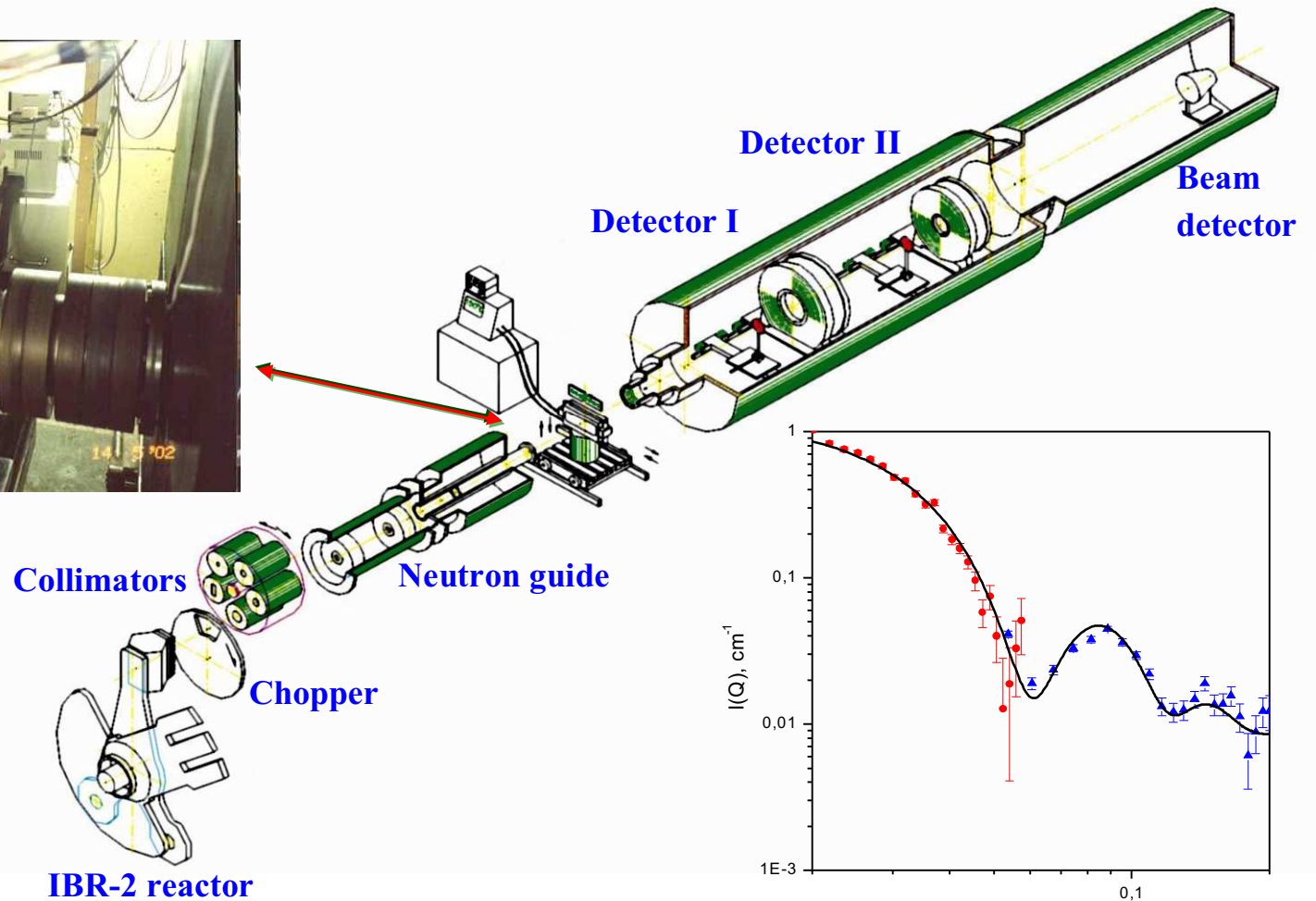




# YuMO – small-angle scattering spectrometer (ИБР-2)

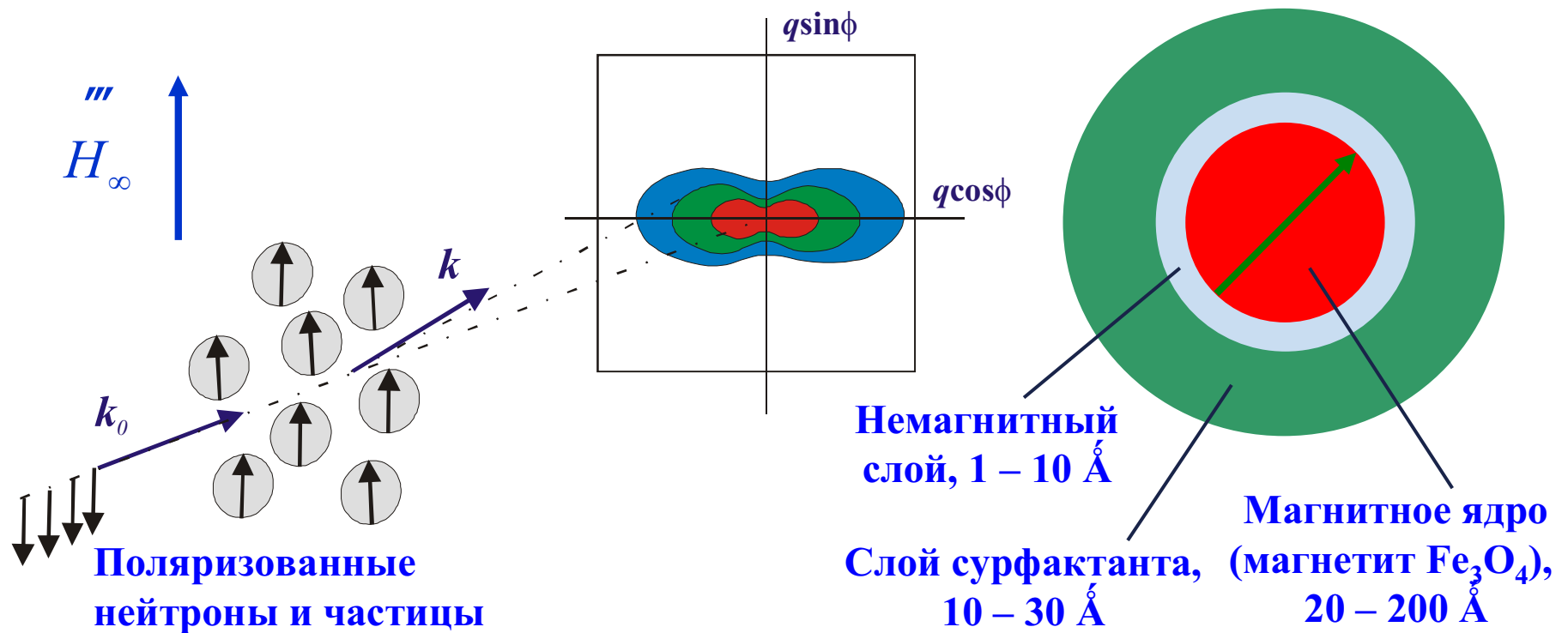


Sample position



SANS from diluted solution of apoferritin (spherical shell with  $R_{\text{out}} = 62 \text{ \AA}$  and  $R_{\text{in}} = 41 \text{ \AA}$ ). Two detectors at  $11.95$  m (red) and  $5.27$  m (blue) were used.

# Малоугловое рассеяние нейтронов на магнитных частицах



Разбавленные образцы.  
Сечение рассеяния для  
поляризованных нейтронов.

$$\frac{d\sigma^+}{d\Omega}(q) \approx F_N^2(q) + \{F_M^2(q) - 2F_N(q)F_M(q)\} \sin^2 \varphi$$

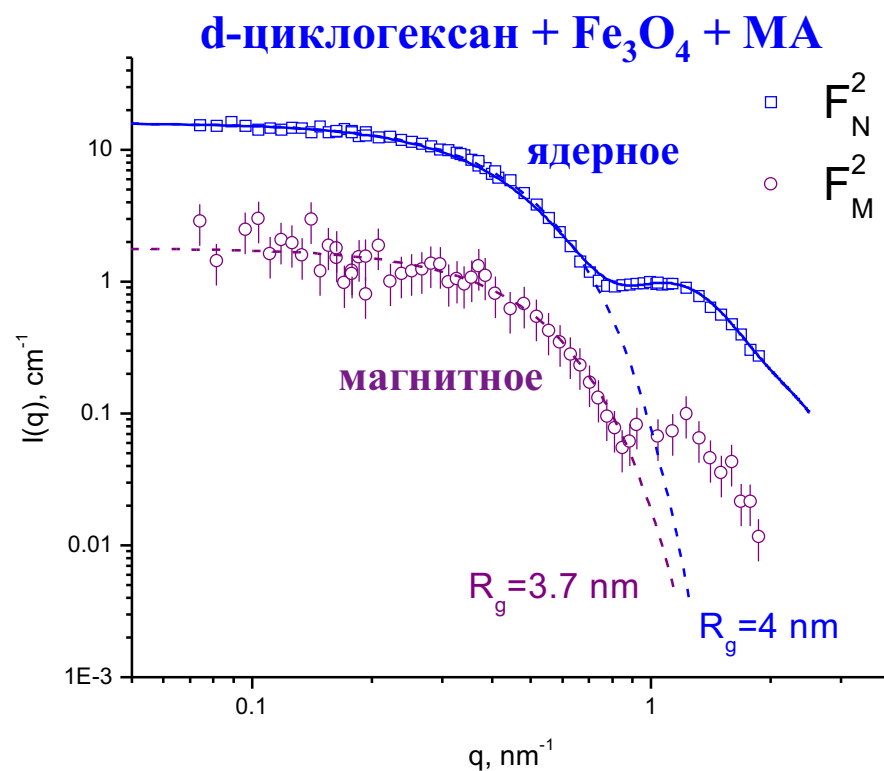
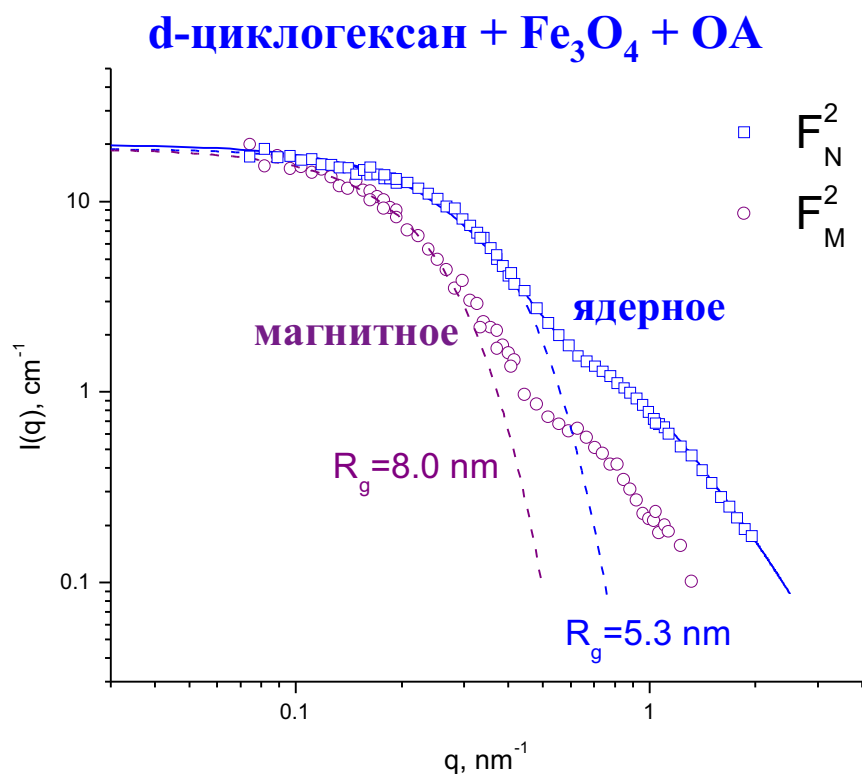
$$\frac{d\sigma^-}{d\Omega}(q) \approx F_N^2(q) + \{F_M^2(q) + 2F_N(q)F_M(q)\} \sin^2 \varphi$$

Ядерный форм-фактор

Магнитный форм-фактор



# Параметрическое разделение ядерного и магнитного рассеяния

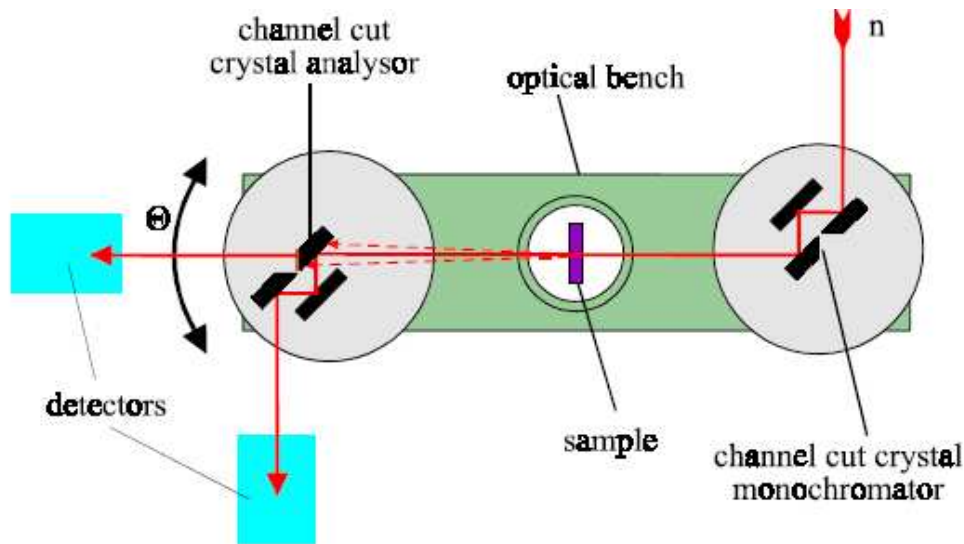
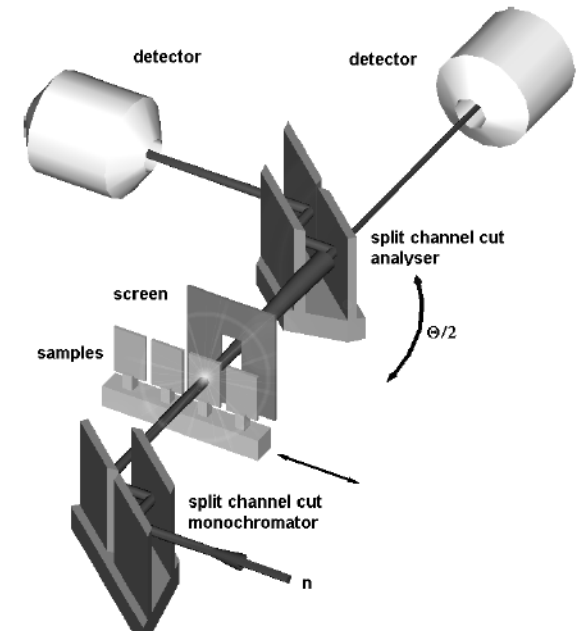


**Разделенные кривые малоуглового ядерного и магнитного рассеяния.  
Сплошные линии – описание ядерного рассеяния моделью “ядро-оболочка”,  
пунктирные линии – приближение Гинье.**

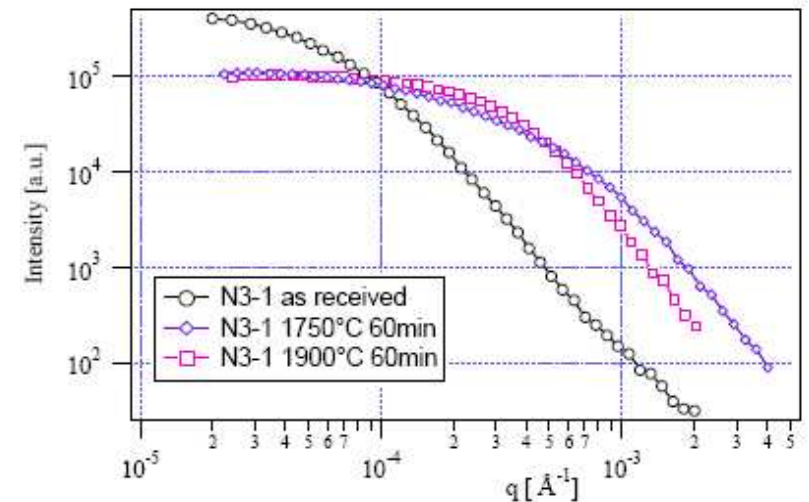
# Ultra Small Angle Neutron Scattering instruments (USANS)

## Двухкристальный спектрометр

Диапазон по углу:  $3' \geq \theta \geq 2''$  ( $10^{-3} \geq \theta \geq 10^{-5}$ )  
 Диапазон по импульсу:  $3 \cdot 10^{-3} \geq q \geq 3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$   
 Характерные размеры:  $2 \cdot 10^3 \leq L \leq 2 \cdot 10^5 \text{ \AA}$



Bonse – Hart camera at ILL



Scattering from SiC ceramic composite

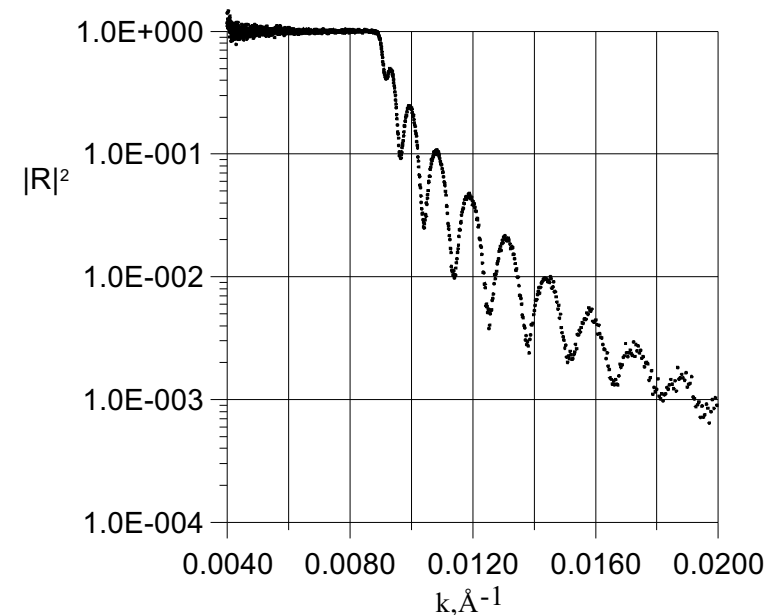
# Нейтронный рефлектометр

**Основная задача:**

**Анализ открытых и скрытых поверхностей раздела и структуры тонких слоев**

**Основные параметры:**

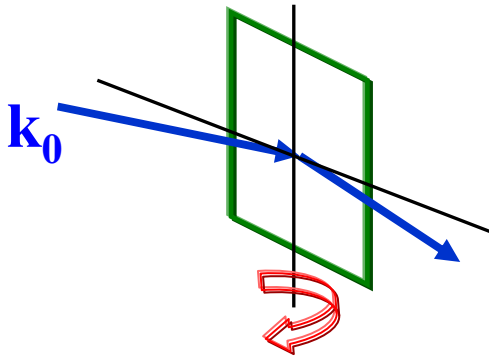
- Поток на образце
- Геометрия рассеяния
- Уровень фона при  $Q_{\max}$
- Разрешение по  $Q$



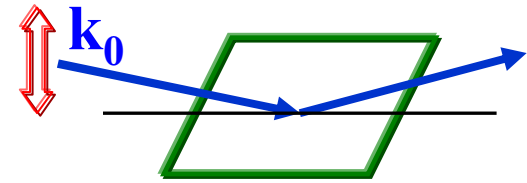
**Отражение от медной пленки  
толщиной 1800 Å на стекле**

# Нейтронный рефлектометр

Основная альтернатива – геометрия зеркального отражения

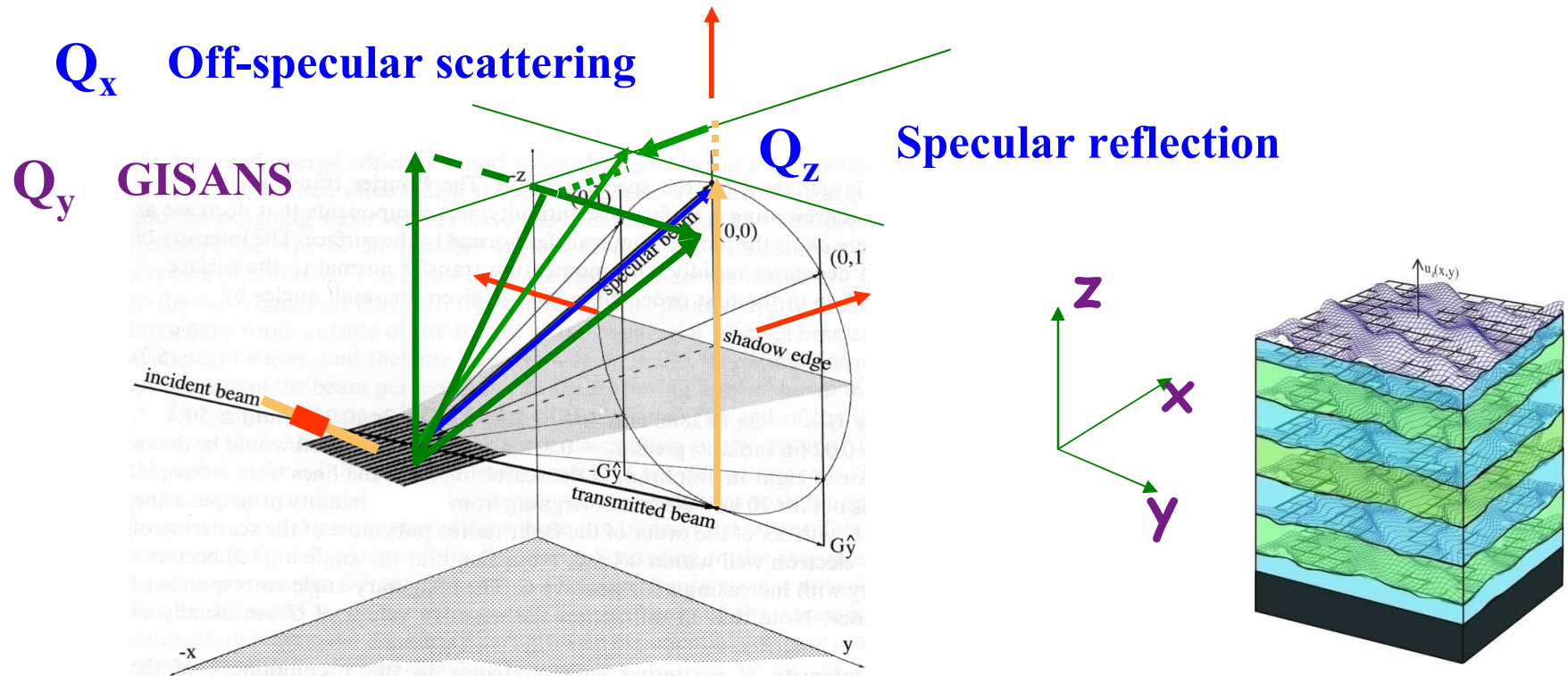


Горизонтальная геометрия  
Сканирование: вращение образца,  
по длине волны.



Вертикальная геометрия  
Сканирование: наклон  $k_0$ ,  
по длине волны.

# With GISANS towards Complete Reflectometry



Depth sensitivity

Different length scale

Different lateral direction

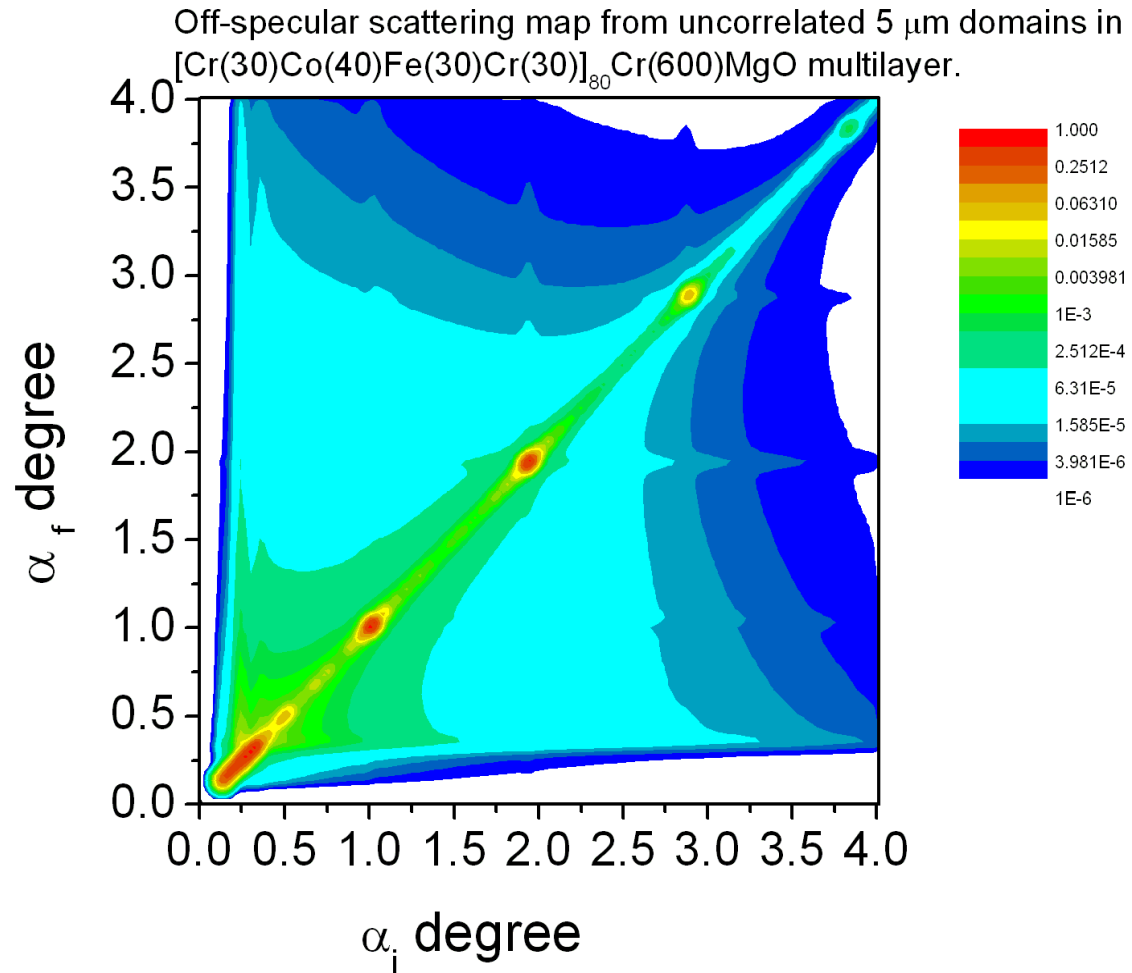
Specular reflection  $Q_z$

Off-specular scattering  $Q_x$

GISANS  $Q_y$

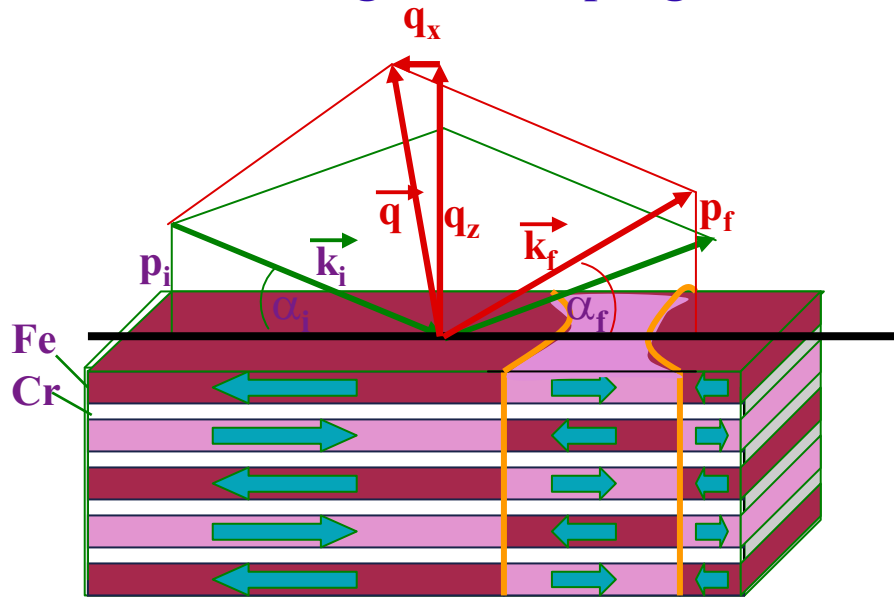
$(Q_x, Q_y, Q_z)$ : complete reflectometry

# Off-specular scattering map for uncorrelated domains in multilayer

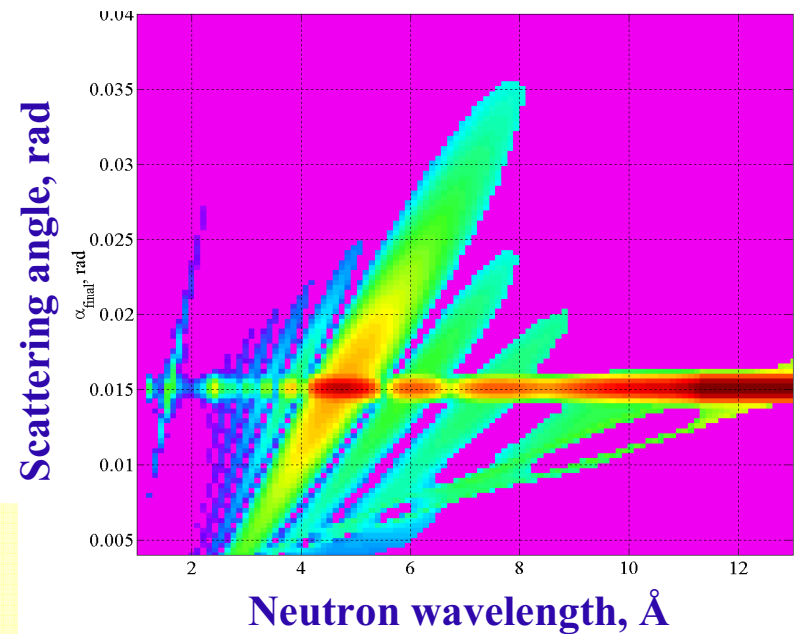
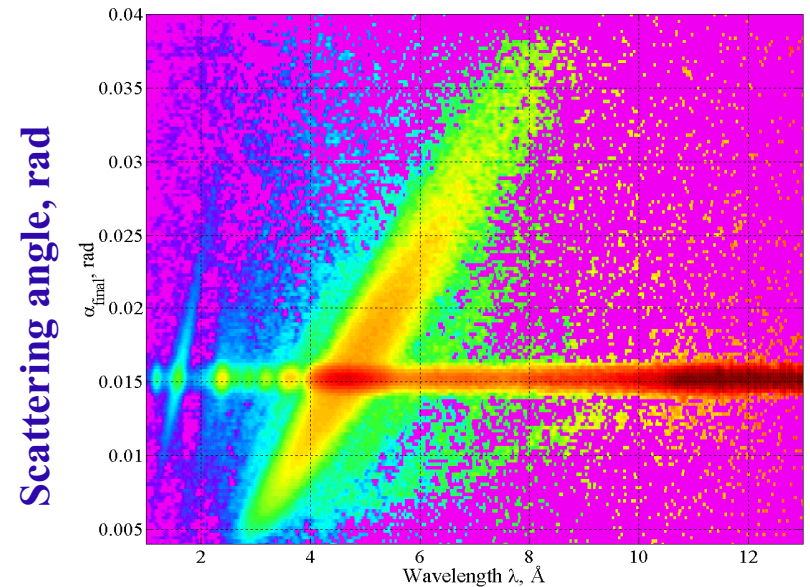


Magnetic off-specular neutron scattering from  $[\text{Cr}(12\text{\AA})/^{57}\text{Fe}(68\text{\AA})]_{\times 12} / \text{Al}_2\text{O}_3$  multilayer

Antiferromagnetic coupling



Intensity map of specular and off-specular scattering from the Fe/Cr multilayer and result of the supermatrix calculations with the model of non-collinear domains.





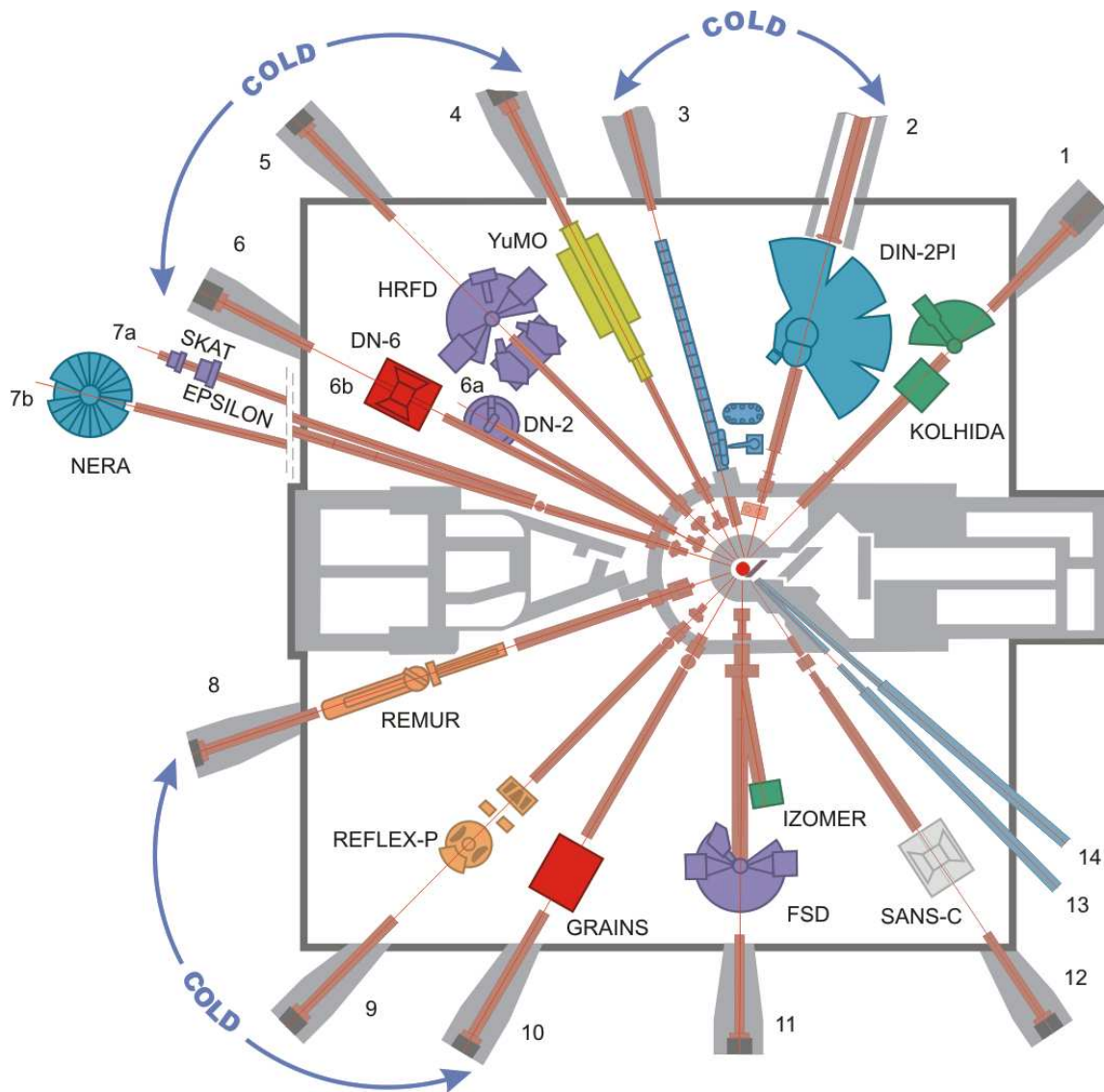
## Что в России?

<b>I. РНЦ КИ, Москва</b> <b>ИР-8, 1981, 8 МВт</b>	<b>2 дифр., 1 МУРН</b> <b><math>\lambda = \text{const}</math></b>
<b>II. ПИЯФ, Гатчина</b> <b>ВВР-М, 1959, 16 МВт</b>	<b>3 дифр., 2 МУРН</b> <b><math>\lambda = \text{const}</math></b>
<b>III. ИФМ, Екатеринбург</b> <b>ИВВ-2М, 1983, 15 МВт</b>	<b>4 дифр., 1 МУРН</b> <b><math>\lambda = \text{const}</math></b>
<b>IV. ФХИ, Обнинск</b> <b>ВВР-Ц, 1964, 13 МВт</b>	<b>2 дифр.</b> <b><math>\lambda = \text{const}</math></b>
<b>V. ОИЯИ, Дубна</b> <b>ИБР-2М, 2010, 2 МВт</b>	<b>6 дифр., 1 МУРН, 2 рефлект.</b> <b>TOF-метод</b>

**VI. ПИК, ПИЯФ, Гатчина, 100 МВт**

**VII. ИН-0.6, ИЯФ, Троицк, SNS, ~0.03 МВт**

# Neutron spectrometers on the IBR-2M reactor



## Diffraction (6):

HRFD, DN-2, SKAT, EPSILON, FSD, DN-6

## SANS (2):

YuMO, SANS-C

## Reflectometry (3):

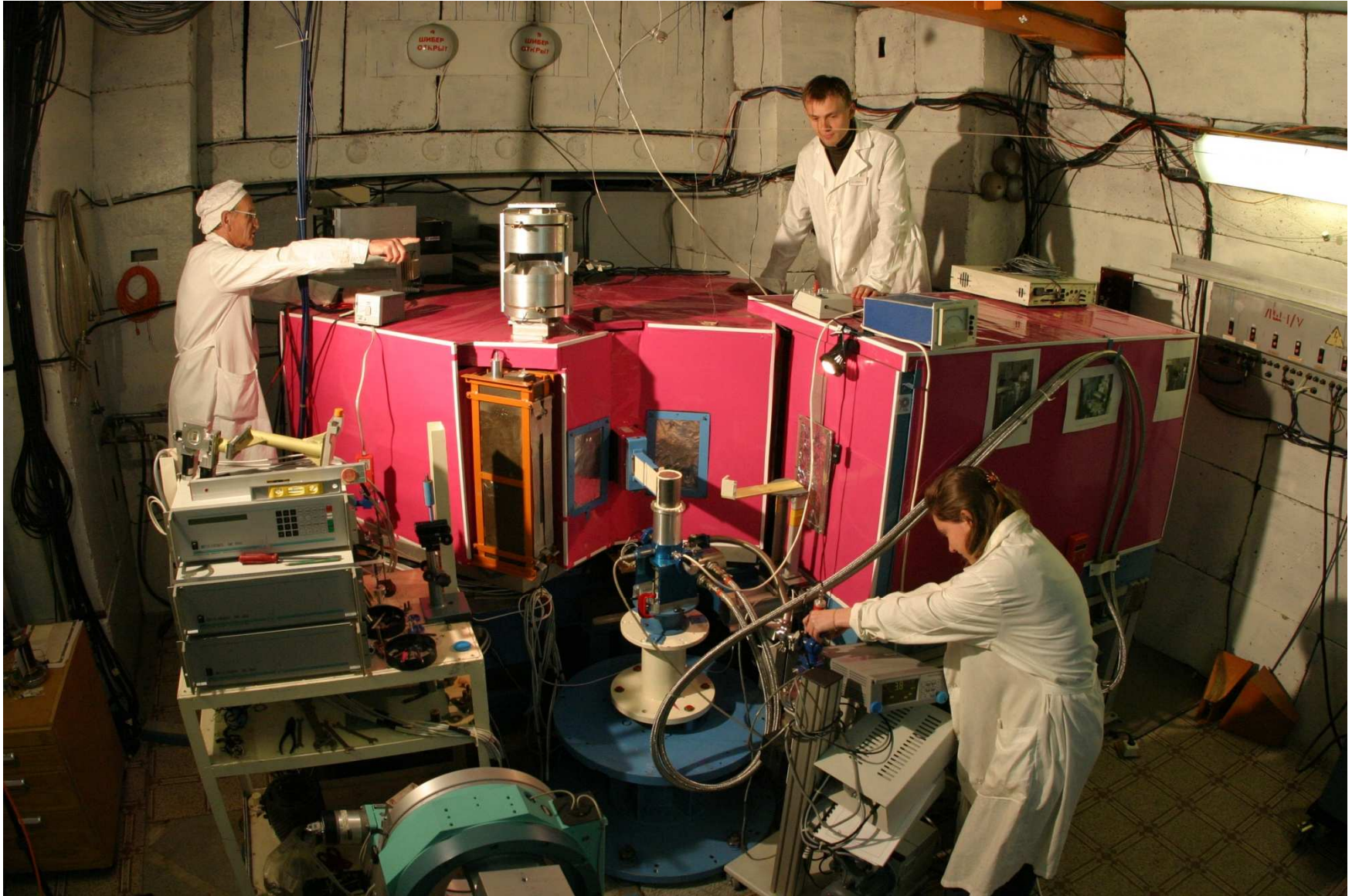
REMUR, REFLEX, GRAINS

## Inelastic scattering (2):

NERA, DIN

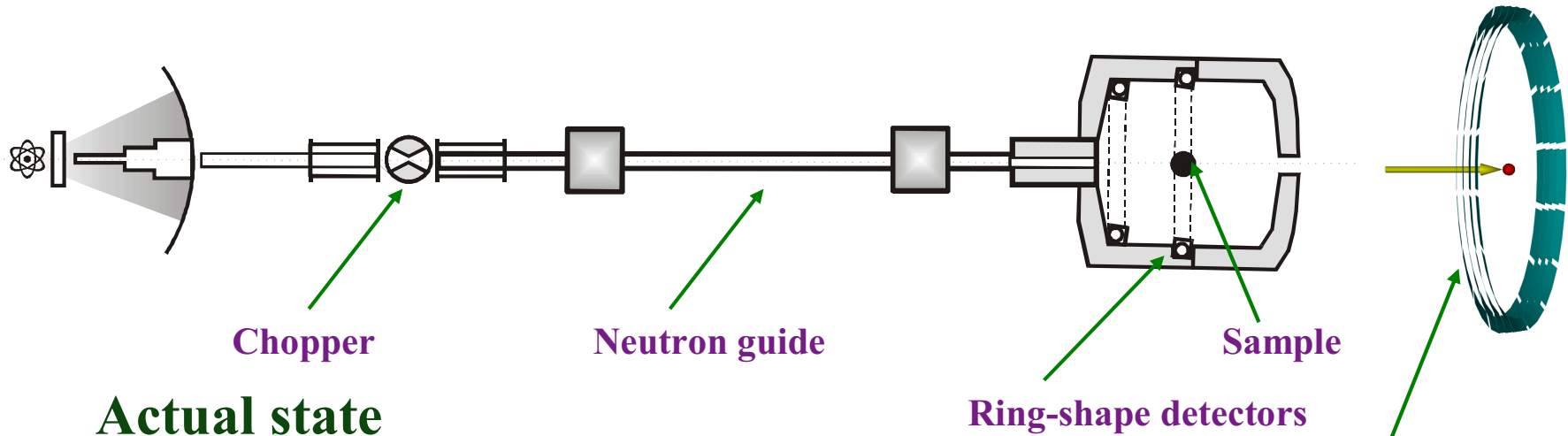
13 spectrometers (5 new)

# High Resolution Fourier Diffractometer (HRFD)





# DN-6 diffractometer for micro-samples and high-pressure studies



## Actual state

**Resolution: optimal for high-pressure studies**

**Intensity: one of the best in the world**

**Pressure: up to 7 GPa in sapphire anvils**

Ring-shape multi-element  
ZnS(Ag)/<sup>6</sup>LiF detector

## Could be

**Intensity: 25 times better than now**

**Pressure: 20-30 GPa in natural diamond or mussonite**

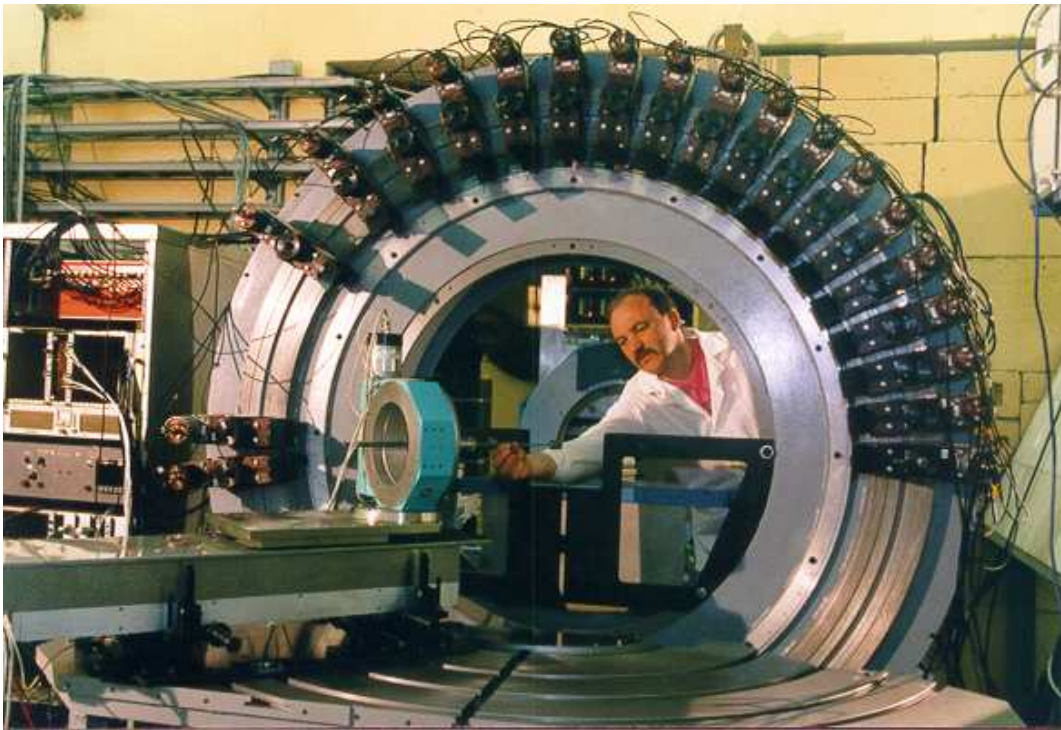
1. Detector array
2. Neutron guide

**Project EPSILON/SKAT: Investigation of strain/stress and texture on geological samples (cost is around  $10^6$  Eu)**

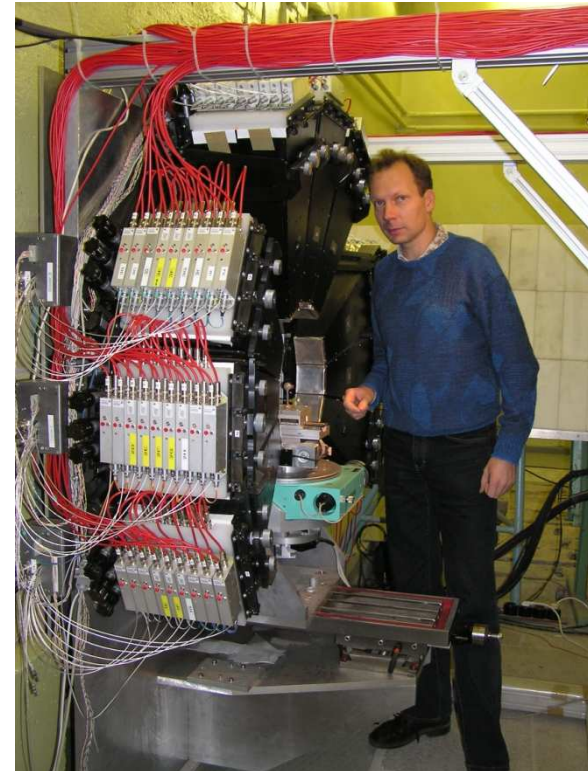
**Spokesman from JINR: Dr. Ch. Scheffzük**  
**Spokesman from Germany: Dr. habil. A. Frischbutter**

**Collaboration:**

- GeoForschungsZentrum Potsdam
- University of Freiburg
- PNPI, Gatchina



**SKAT**



**EPSILON-MDS**

## GRAINS: complete reflectometry at the IBR-2M reactor

FLNP (JINR), BMBF (Germany), PNPI (Gatchina)

### Parameters:

**Resolution: optimal,  $\delta\lambda/\lambda = (0.3 - 7)\%$ , angular =  $(1 - 10)\%$**

**Q-range: optimal,  $(0.002 - 0.3) \text{ \AA}^{-1}$**

**Intensity: one of the best in the world**

### Modes:

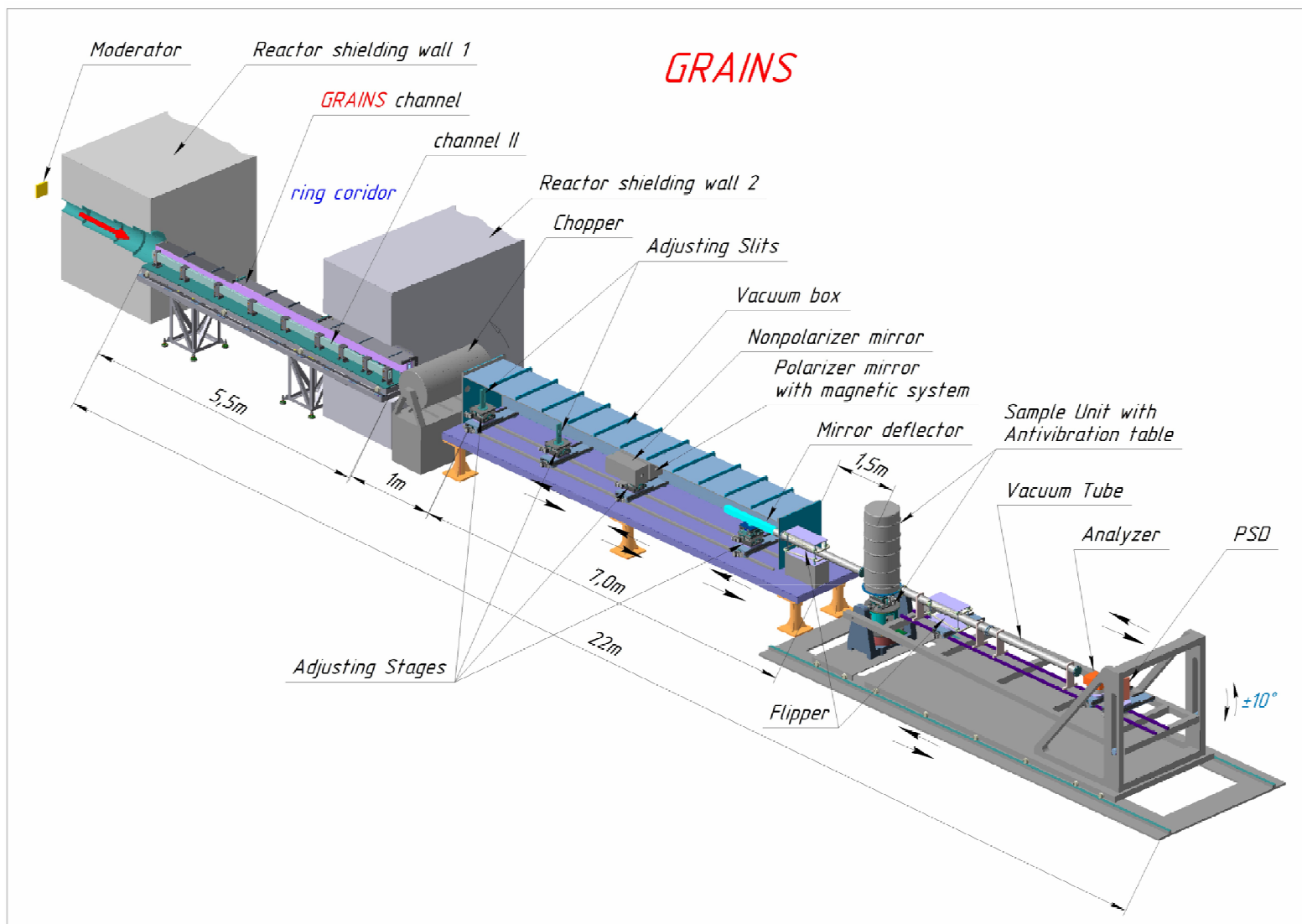
- **Reflectometry in vertical plane,**
- **Off-specular scattering,**
- **GISANS with polarized neutrons.**

**Cost estimate = 1050 kEUR**

**Contributions:**

- **Germany, Hungary,**
- **Romania, external.**

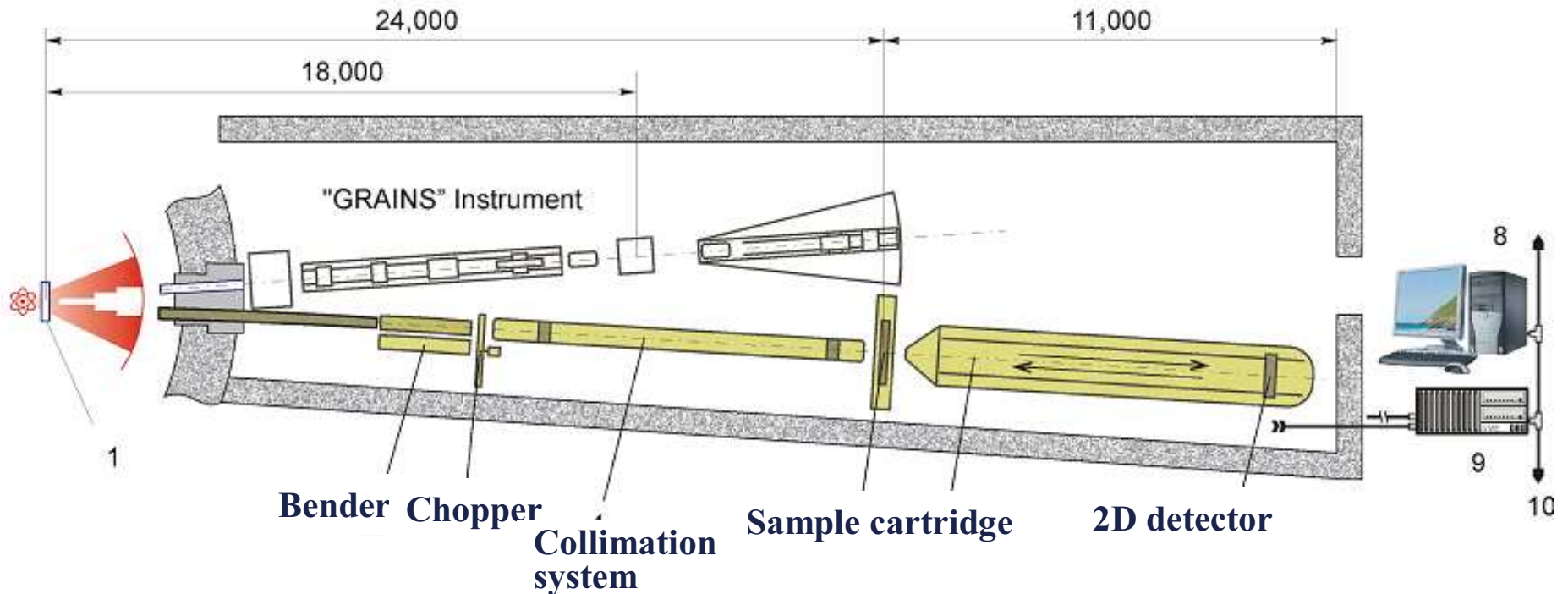
# A new reflectometer GRAINS at the IBR-2M reactor



**Main feature: vertical scattering plane → studies of liquid media**



# Small-angle neutron TOF spectrometer with polarized neutrons (SANS-P) at beam-line 10



## Main features:

- TOF mode
- Polarized and non-polarized neutron beam
- Larmor precession of neutron spin

~1385 k\$

**Лекция окончена. Спасибо за внимание.  
Какие будут вопросы?**

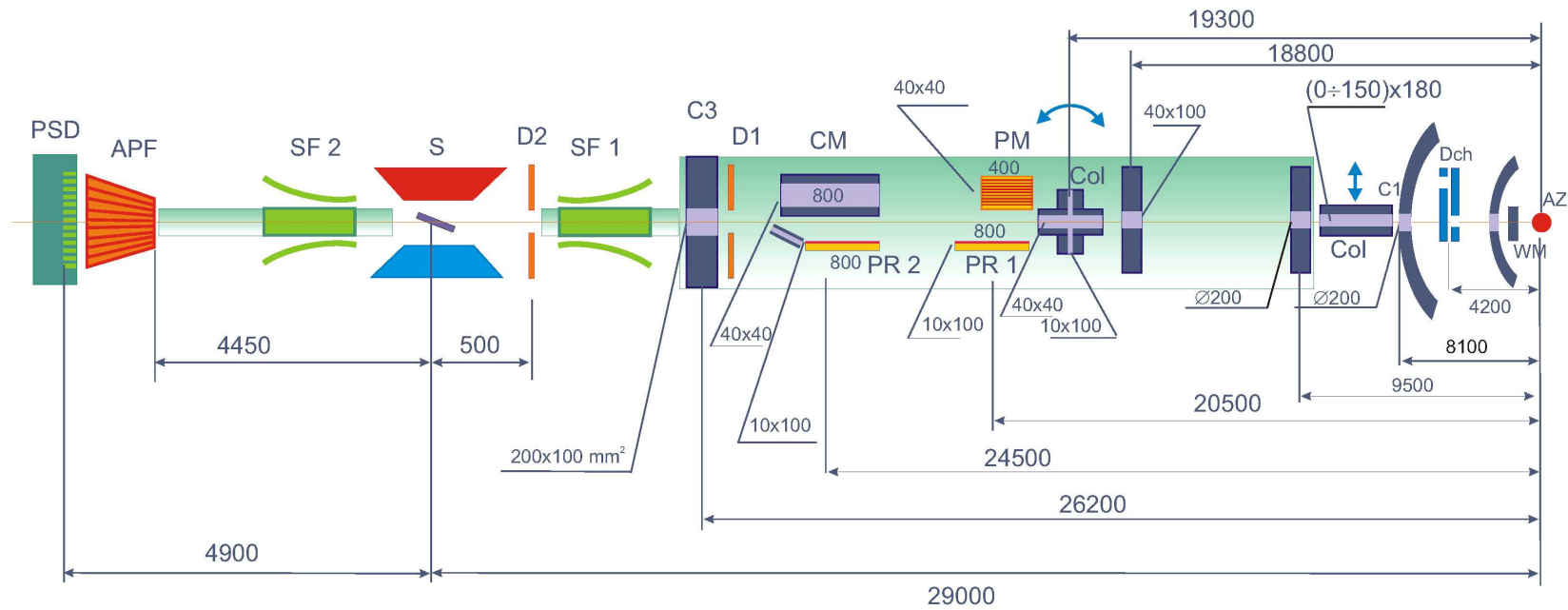
**Можно вопрос?**

**Да, конечно.**

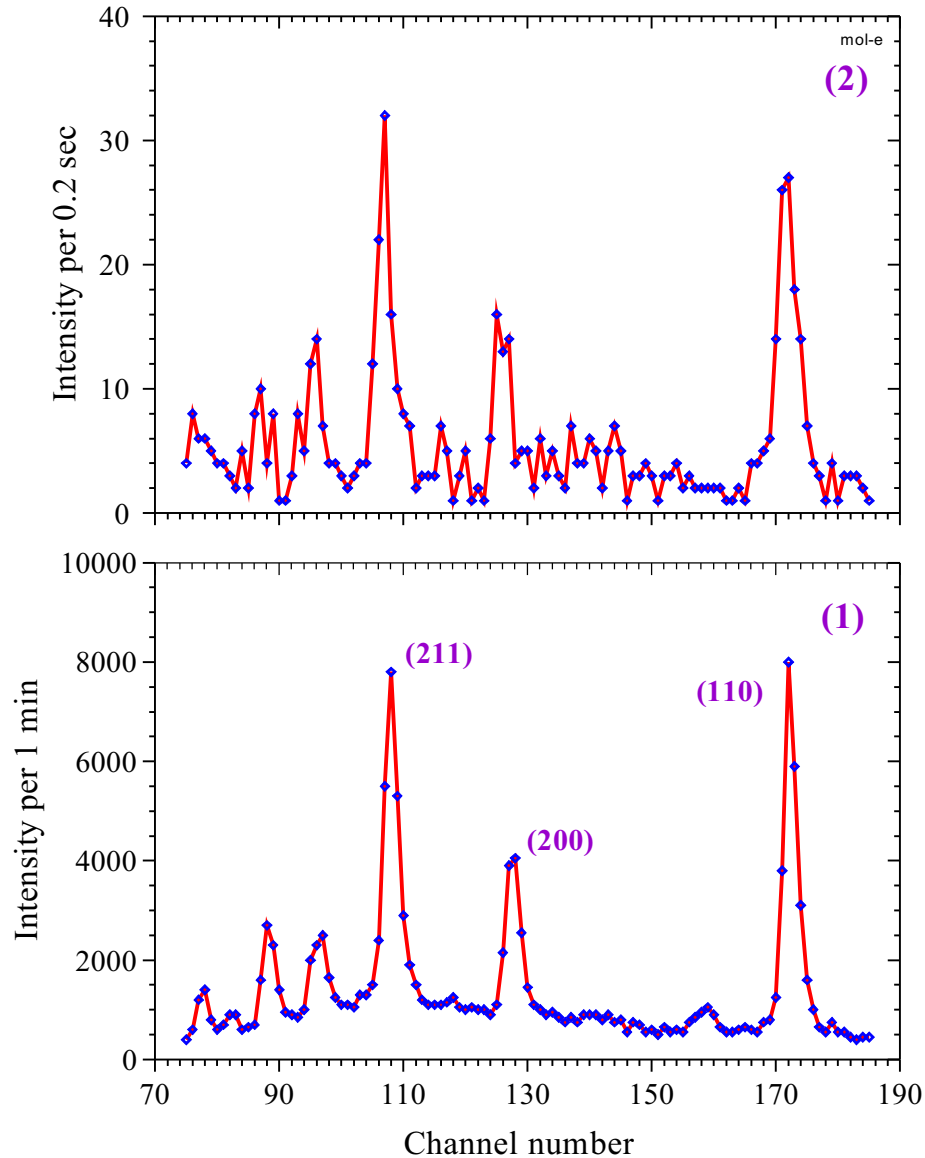
**Я не понял, когда в России появятся  
современные нейтронные источники и  
современные спектрометры упругого  
рассеяния.**

**Простите, но это не вопрос, это утверждение.**

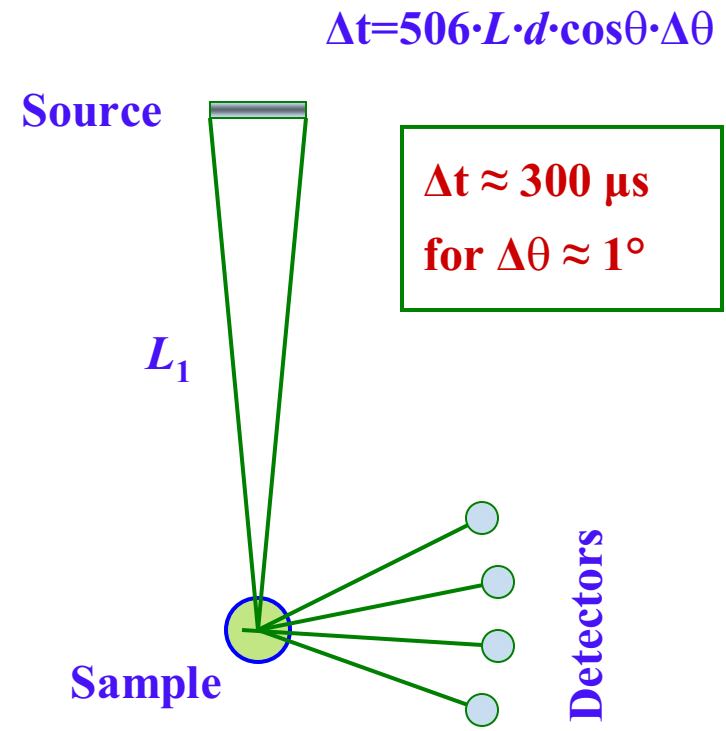
# REMUR – spectrometer with polarized neutrons (IBR-2)



# Real-time дифракция на ИБР-2. Режим одного импульса.



Mo powder measured in  
1 min (1) and 0.2 sec (2).



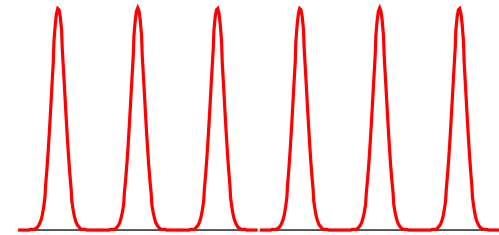
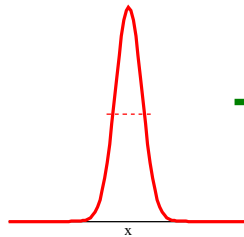
# Тепловое движение атомов

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

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



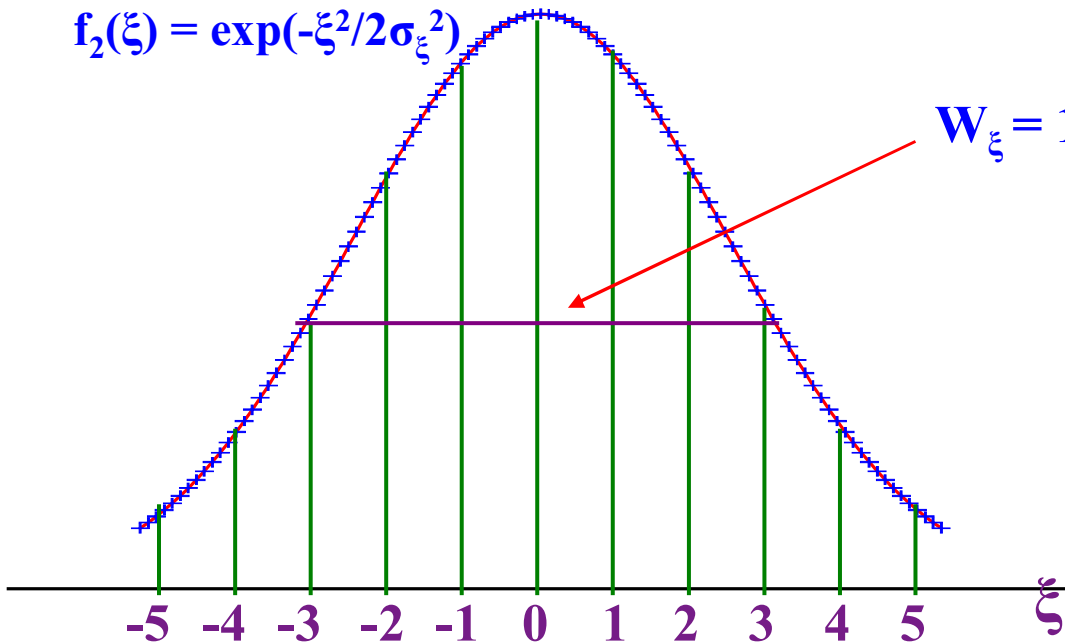
$\otimes$



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

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

$$f_2(\xi) = \exp(-\xi^2/2\sigma_\xi^2)$$



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