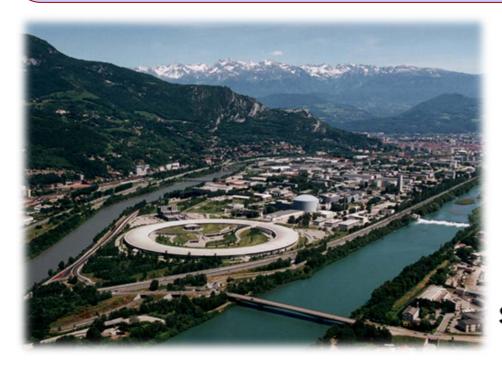
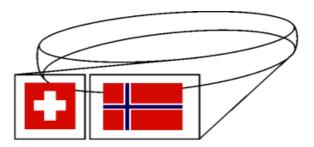




Модуляционная дифракция



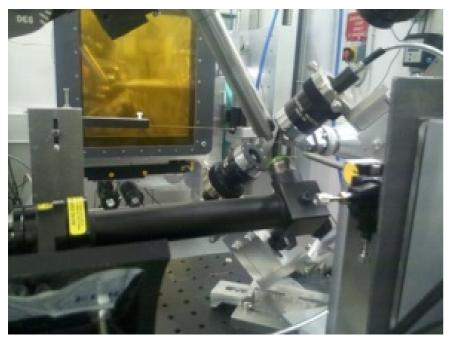
Д.Ю. Чернышов



Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF



Мотивация



PILATUS@SNBL

Порошковая дифракция — секунды
Монокристальные данные — десятки секунд
Диффузное рассеяние — минуты, десятки минут

1 файл – 2.5 Мб.

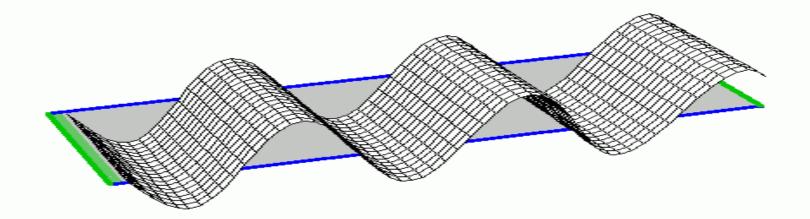
Монокристальный набор – 180 – 3600 файлов

Типичный объем пользовательского эксперимента 0.5 – 2 Тб

Открывает ли такая скорость новые возможности?



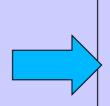
- → Что такое модуляционная дифракция
 - → Модуляция структурных параметров
 - → Разделение дифракционных вкладов
- → Частотный анализ дифракционной интенсивности
 - → Модуляции заселенности LiCo₂, Xe / Ceolite
 - → Модуляция резонансного вклада ZrO₂, MnSi
 - → Модуляция атомных позиций Li2_SO4 . H₂O
- → Прямая и обратная задачи МД, новые методы анализа и новые приборы.





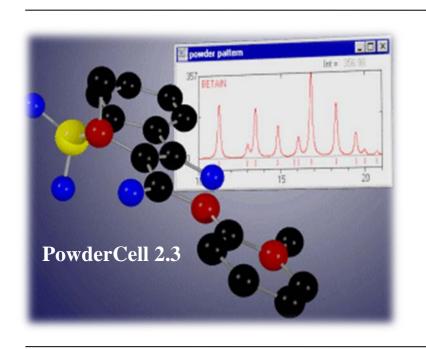
Структура и Свойства.

При внешнем воздействии



Как изменяется структура? <u>или</u>

Что изменяется в структуре,



Решить и/или уточнить структуру по дифракционным данным при разных внешних условиях

ИЛИ

Найти связь между изменениями структуры и изменениями дифракционной картины.

- 1. Разделение рассеивающей плотности на среднюю и изменяемую
- 2. Соответствующее разделение дифракционной интенсивности



Рассеивающая плотность

Поглощение газов / жидкостей пористыми кристаллами

Фазовые переходы связанные с перестройкой части структуры

Резонансное рассеяние рентгеновского излучения

Рассеяние на магнитоупорядоченной подструктуре

• • •

Всегда возможно представить изменение рассеивающей плотности при изменении внешних условий как сумму среднего и отклонения от среднего



Дифракционная интенсивность





$$I(Q) \propto |F(Q)|^2 = |F_A(Q)|^2 + |F_S(Q)|^2 + 2|F_A(Q)|F_S(Q)|\cos(\phi_A - \phi_S)$$

Фазовая информация сохраняется в интерференционном вкладе – потому возможны прямые методы решения структур



Резонансные вклады во Фриделевские пары нецентросимметричных структур - решение белковых структур



РНСИКО Разделение дифракционных вкладов для решения структур

- 1. Сделать K измерений в условия когда меняется рассеяние от одного сорта атомов только
- 2. Разделить дифракционные вклады решив систему K уравнений.

$$|F^{k}(Q)|^{2} = |F_{A}^{k}(Q)|^{2} + |F_{S}(Q)|^{2} + 2|F_{A}^{k}(Q)|F_{S}(Q)|\cos(\phi_{A}^{k} - \phi_{S})|$$

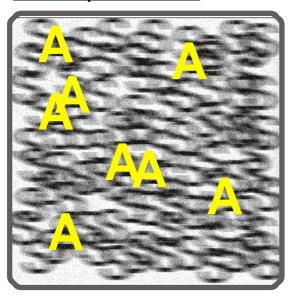
- 3. Решить А-подструктуру и использовать полученную фазовую информацию для нахождения оставшихся атомов
- W. Prandl, Acta Cryst. A (1990); K. Burger et al. Zeitschrift für Kristallographie (1997); Y. X. Gu et al. Acta Cryst. A (2000); A. Altomare et al. Acta Cryst. A (2009)

Вклады разделяются через разницу интенсивностей, метод работает только для резонансного рассеяния.



Модуляционная Спектроскопия и Дифракция: **MES and MED**

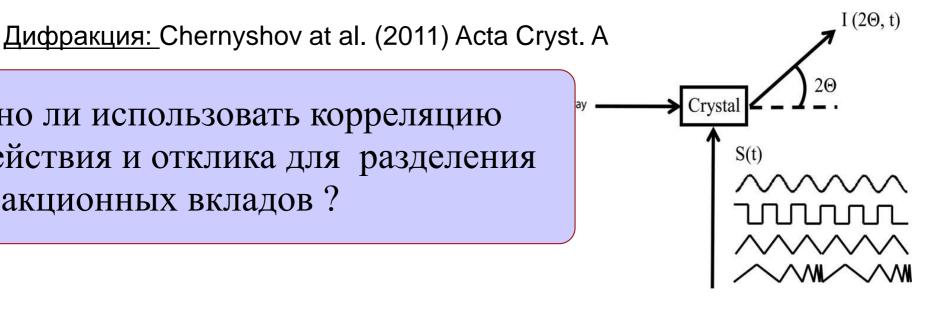
Спектроскопия: Urakawa et al (2008) Chem. Eng. Sci.





External Perturbation (Stimulation)

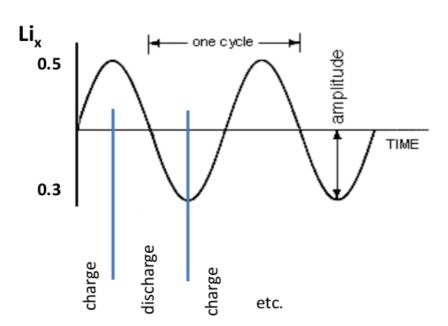
Можно ли использовать корреляцию воздействия и отклика для разделения дифракционных вкладов?



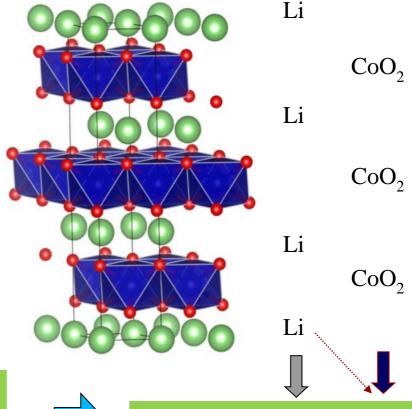


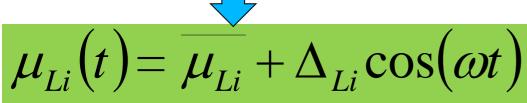
Как это работает. Электрохимическая модуляция лития в $\text{Li}_{\mathbf{x}}\mathbf{CoO}_{2}$

Li может быть обратимо интеркалирован между слоями CoO_2 . В большом диапазоне концентраций симметрия и постоянные решетки не изменяются



Laubach et al. (2009). Phys. Chem. Chem. Phys.



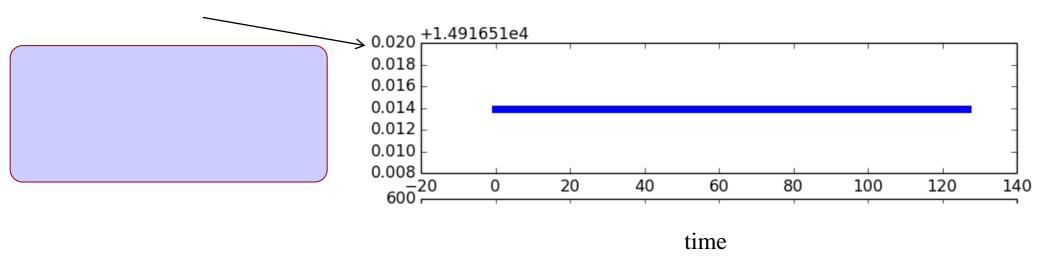






Разделение вкладов в интенсивность для модуляция лития в Li_xCoO₂

$$I(Q,t) = |F_A(Q,t)|^2 + |F_S(Q)|^2 + 2|F_A(Q,t)|F_S(Q)|\cos(\phi_A - \phi_S) \qquad Q = 2\pi[113]$$

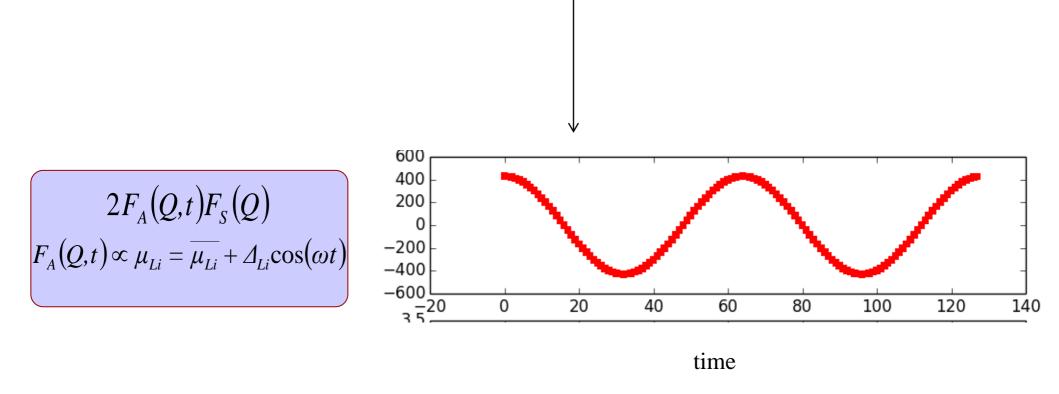


Средняя интенсивность - вклад от усредненной структуры



Разделение вкладов в интенсивность для модуляция лития в Li_xCoO₂

$$I(Q,t) = |F_A(Q,t)|^2 + |F_S(Q)|^2 + 2|F_A(Q,t)|F_S(Q)|\cos(\phi_A - \phi_S) \qquad Q = 2\pi[113]$$



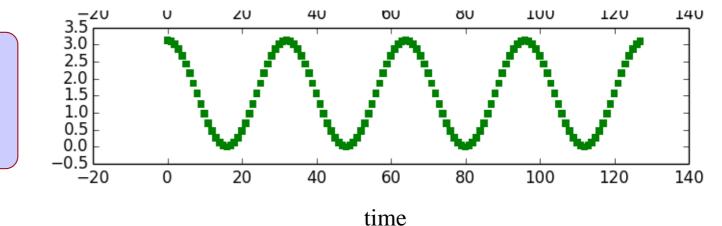
Отклик на частоте воздействия- вклад интерференционного члена



Разделение вкладов в интенсивность для модуляция лития в Li_xCoO₂

$$I(Q,t) = |F_A(Q,t)|^2 + |F_S(Q)|^2 + 2|F_A(Q,t)|F_S(Q)|\cos(\phi_A - \phi_S) \qquad Q = 2\pi[113]$$

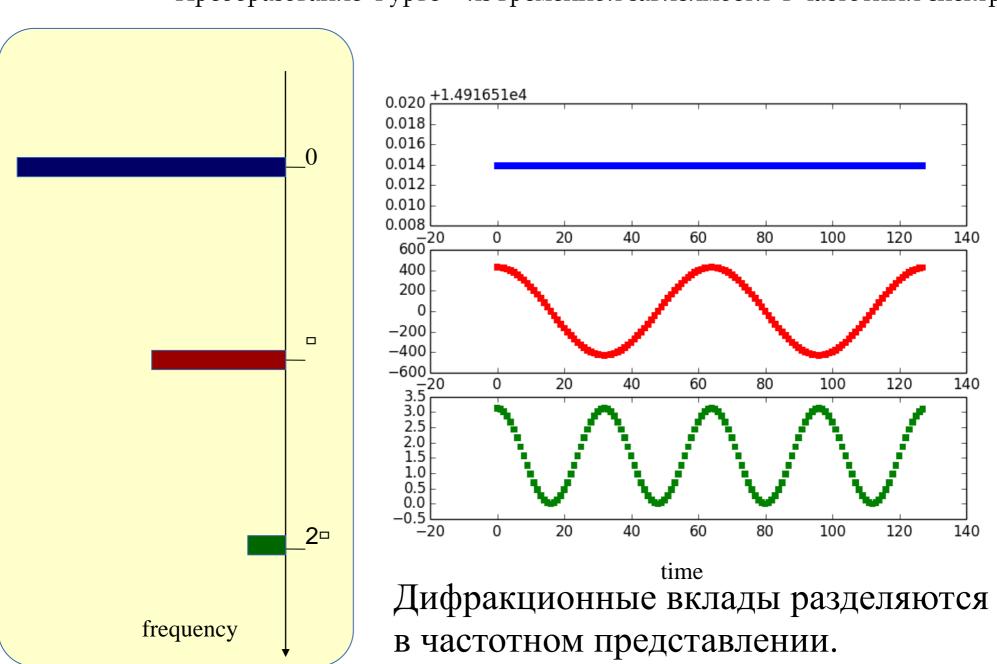
Отклик на удвоенной частоте воздействия- вклад только от активной подрешетки





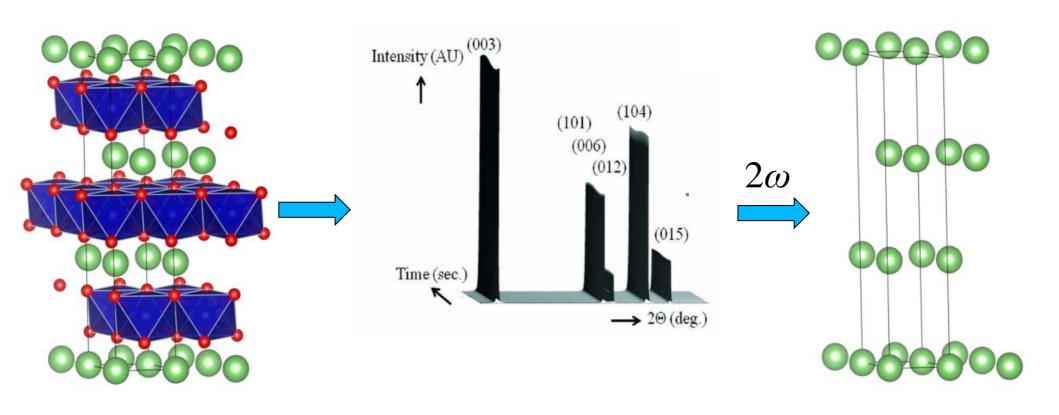
Частотный анализ дифракционной интенсивности

Преобразование Фурье - из временной зависимости в частотный спектр





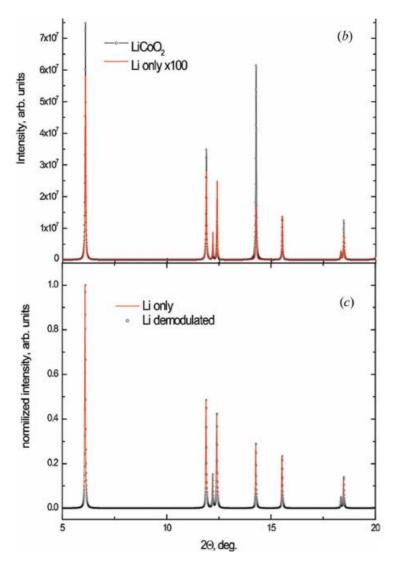
Активная подструктура – только Li.



Интенсивность на удвоенной частоте 2ω дает вклад от модулированной части рассеивающей плотности.



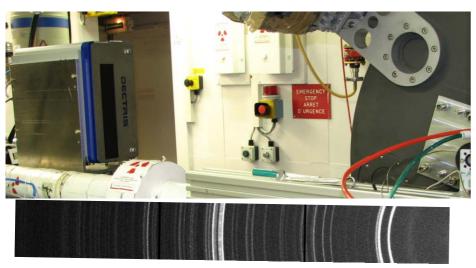
Как разделять дифракционные вклады

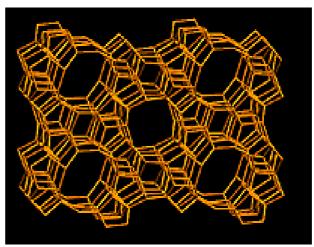


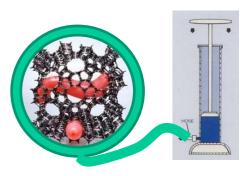
- 1. Собрать дифракционные данные (**К** раз) за период или несколько периодов модуляции в условиях линейного отклика
- 2. Найти частотный спектр дифракционной интенсивности 3. **0**, **1**^я **and 2**^я **гармоники** дадут вклады от средней структуры, перекрестного члена и активной подструктуры.
- Вклад от активной части (Li) мал, около 2 % от общей интенсивности.
- Необходимы интенсивные источники излучения .

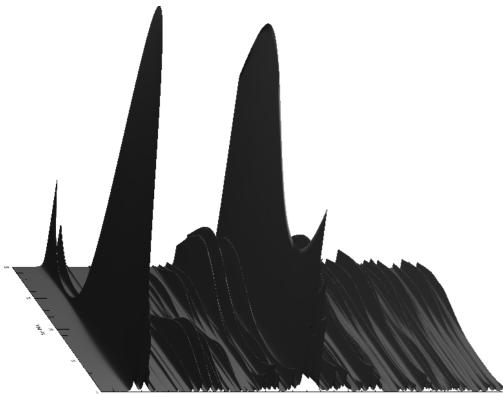


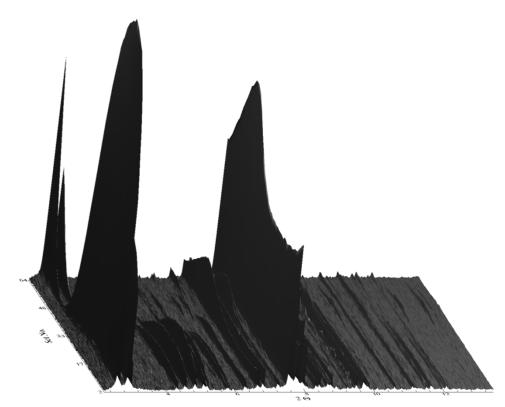
Как это работает. модуляция ксенона поглощенного пористым цеолитом





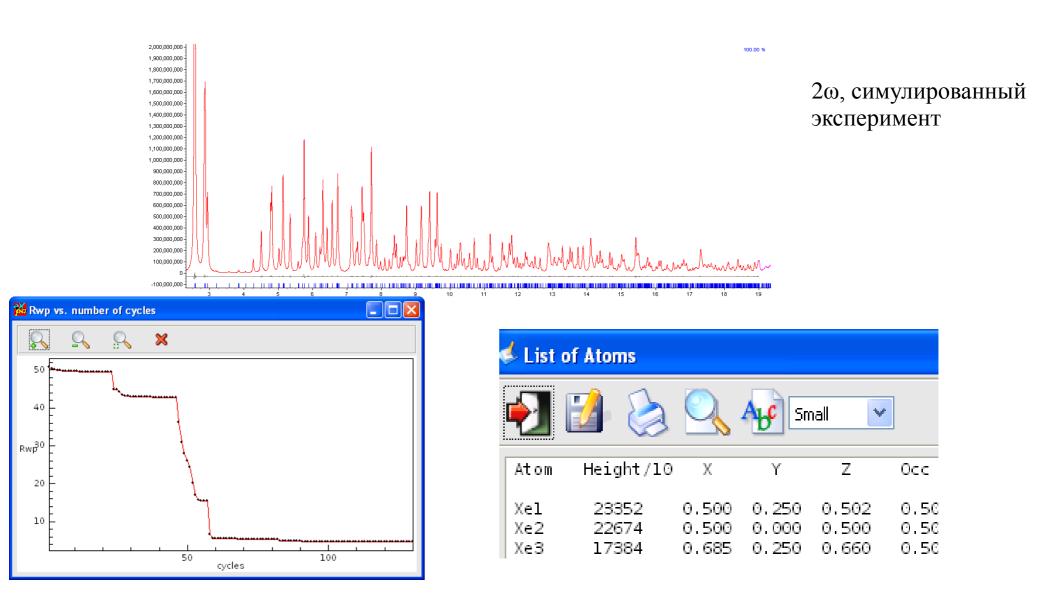






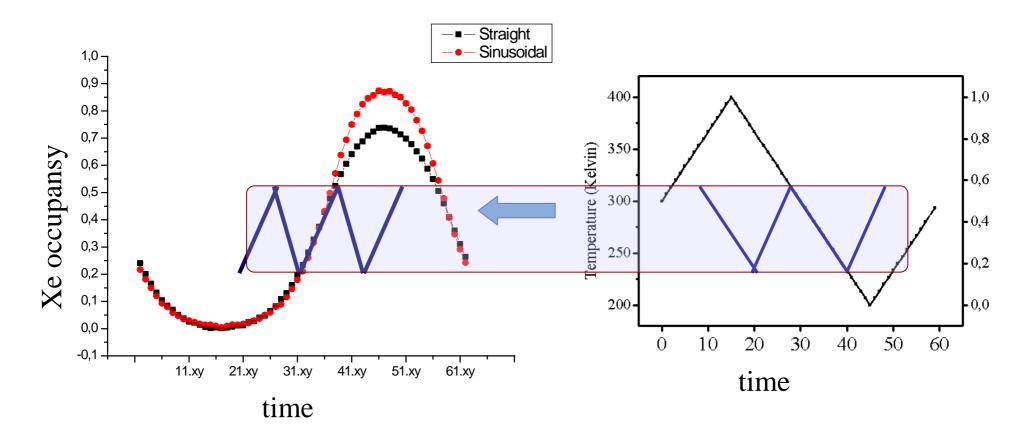


Решение подструктуры ксенона





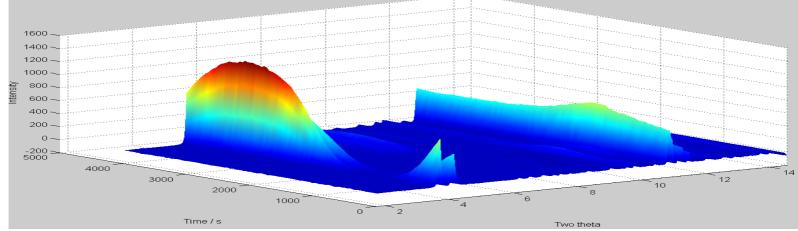
Проблемы нелинейного отклика

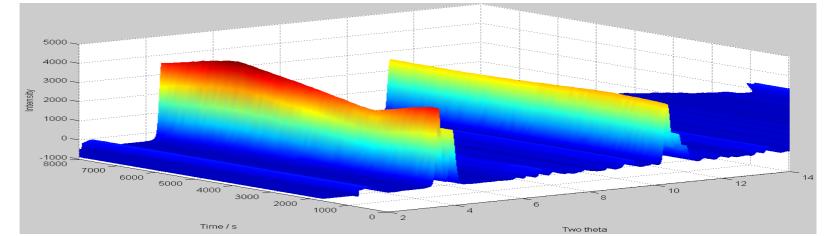


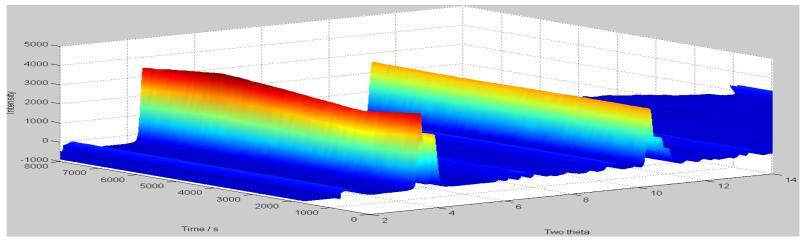
Пустые, полупустые и почти заполненные поры цеолита заполняются с разной скоростью – отклик перестает быть линейным.



 $\Delta T = 100^{\circ}$







 $\Delta T = 20^{\circ}$

 $\Delta T = 10^{\circ}$

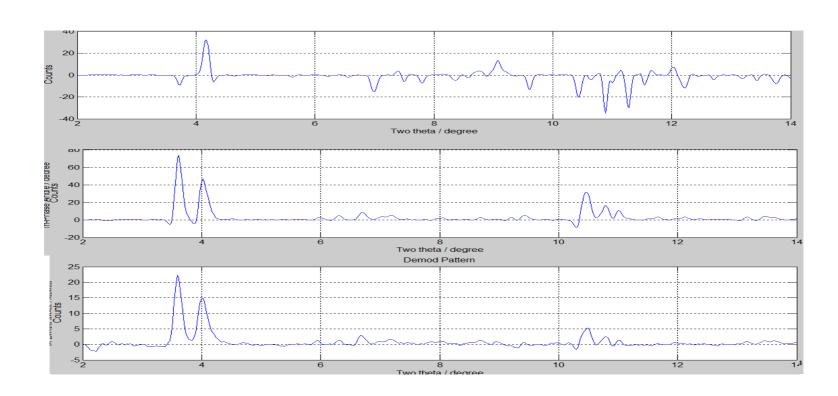
2ω вклад

Į

$$\Delta T = 100^{\circ}$$

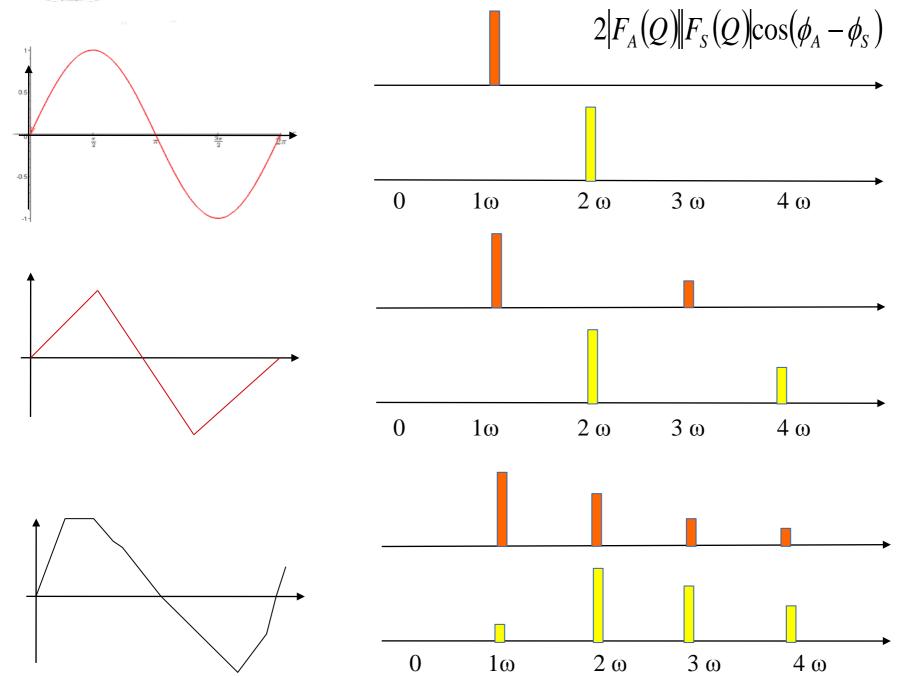
$$\Delta T = 20^{\circ}$$

$$\Delta T = 10^{\circ}$$





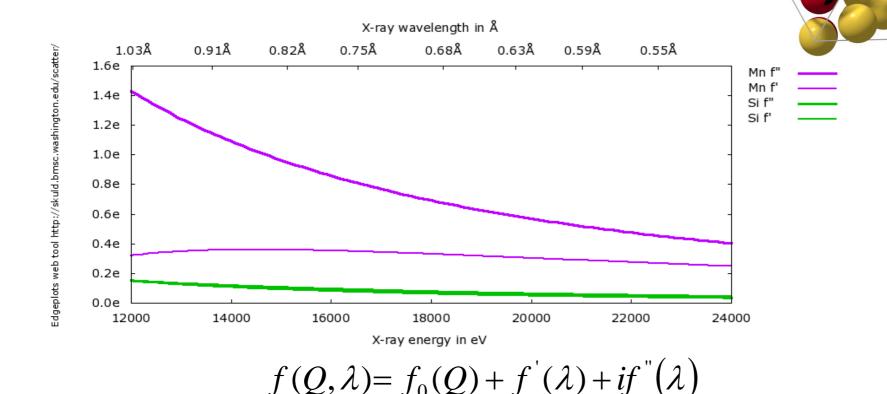
Нелинейный отклик и частотный спектр





Нелинейный вклад от резонансного рассеяния

P2₁3, 2 атома в 4а (x,x,x) Mn [x,x,x], Si [u,u,u], u≈1-х

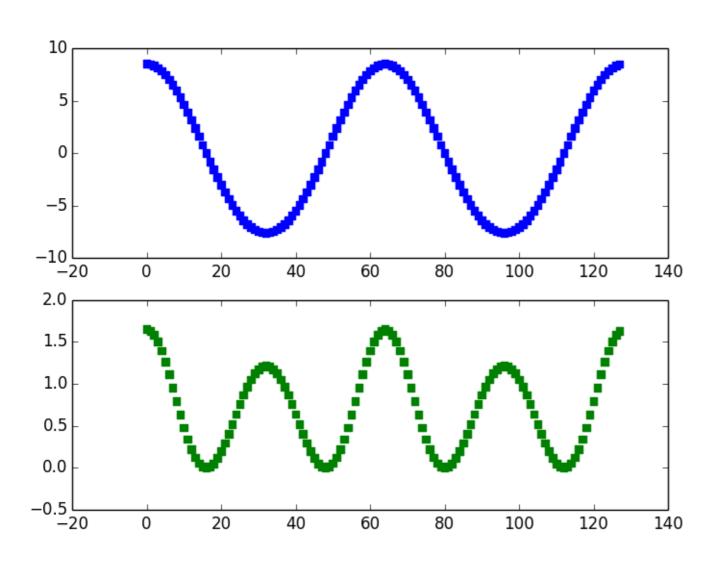


Резонансные вклады – нелинейные функции длины волны рентгеновского излучения



Периодическая модуляция длины волны, MnSi

$$Q = 2\pi[312]$$

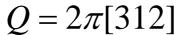


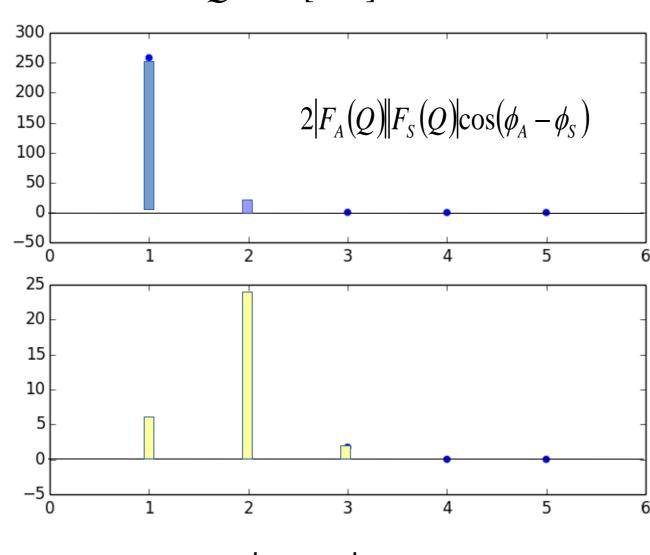
$$2|F_A(Q)|F_S(Q)\cos(\phi_A-\phi_S)$$



Intensity, a.u.

Периодическая модуляция длины волны, MnSi





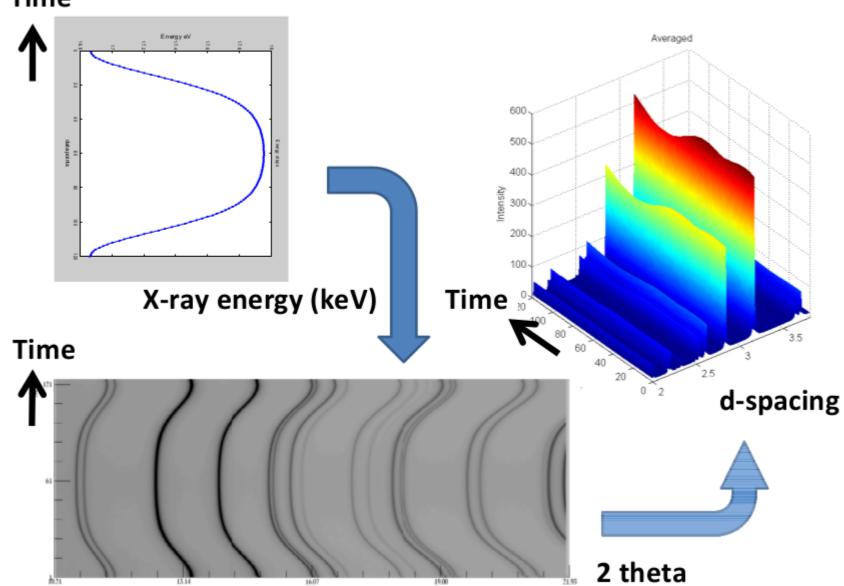
harmonics

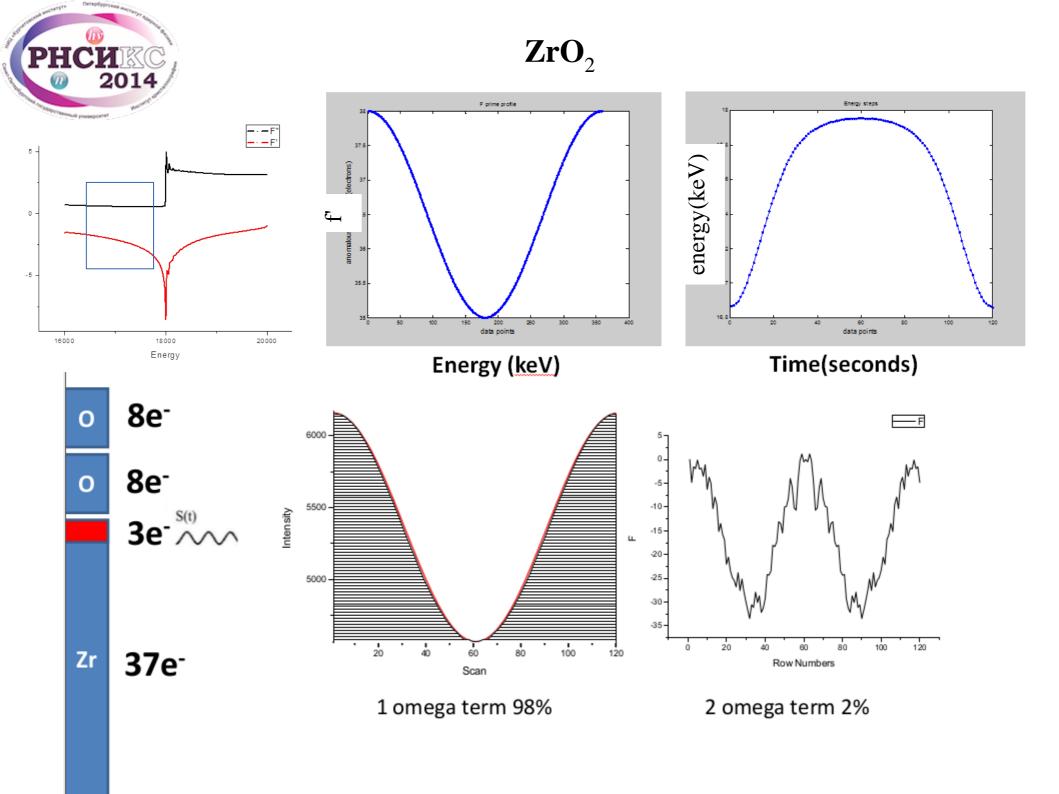


f' – как сделать отклик линейным

$$f(Q,\lambda) = f_0(Q) + \boxed{f'(\lambda)} + if''(\lambda)$$



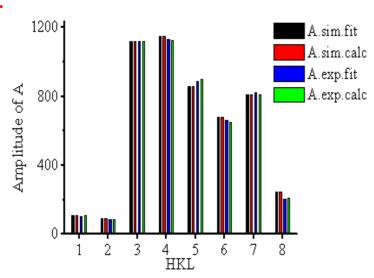




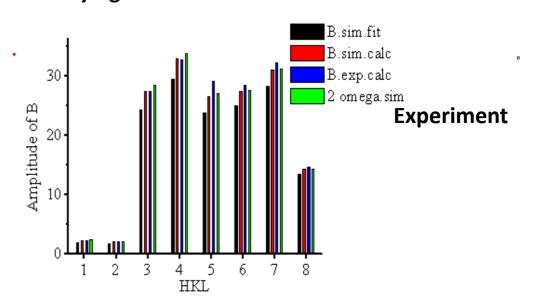


ZrO₂

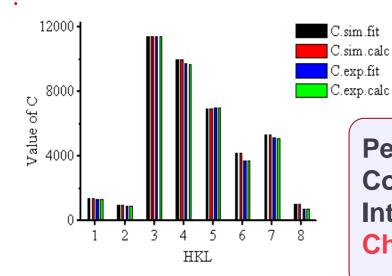
A=Interference term



B=Varying sub-lattice



C= Average structure



W. van Beek et al. J. Appl. Cryst. (2012)

Percentage of total intensity:

Constant C ~ 90.7%

Interference term A ~ 9.1%

Changing sub-lattice B ~ 0.2% Recovered!

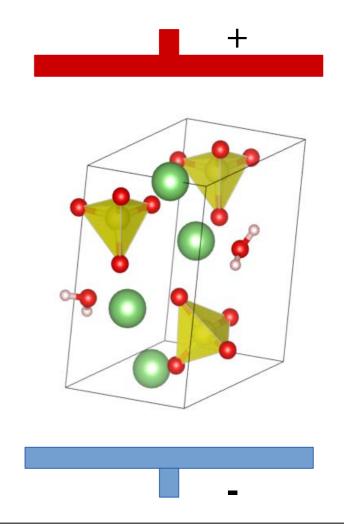


Модуляция атомных позиций

Атомные позиции могут быть модулируемы давлением, температурой, электрическим полем.....

Пример:

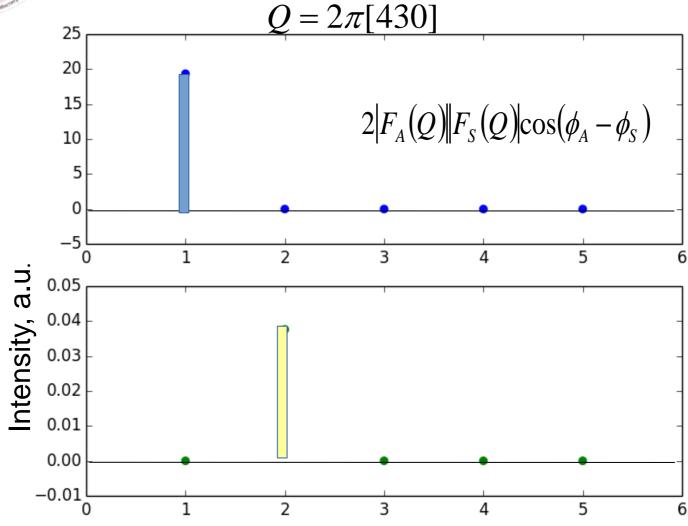
 Li_2SO_4 . H_2O в электрическом поле



Schmidt, O., Gorfman, S., Bohaty, L., Neumann, E., Engelen, B. and Pietsch, U. *Investigations of the bond-selective response in a piezoelectric Li2SO4H2O crystal to an applied external electric field.* Acta Cryst A65 267-275, (2009)



Линеаризация – хорошее приближение



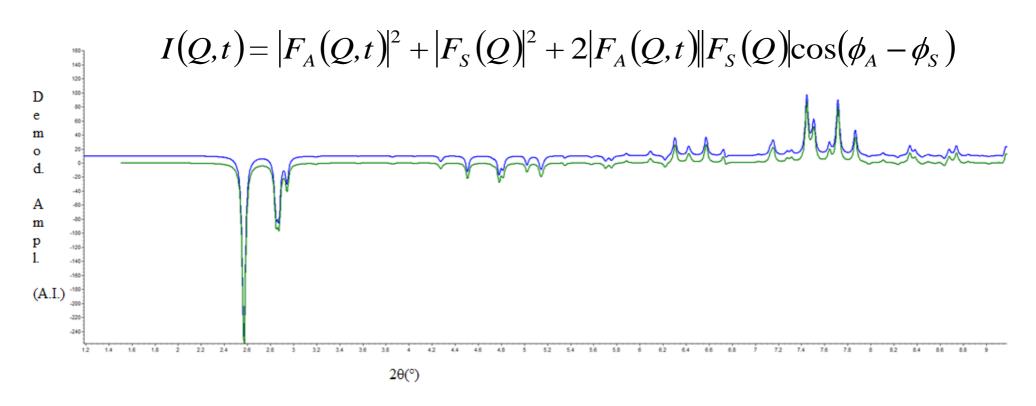


Подробнее о МД (MED) и приложениях.

- 1. D. Chernyshov, W. van Beek, H. Emerich, M. Milanesio, A. Urakawa, D. Viterbo, L. Palin, R. Caliandro, <u>Kinematic diffraction of a structure with</u> periodically varying scattering function, Acta Cryst. 2011, A67 327-335.
- 2. Caliandro, R., H., Chernyshov, D., Emerich, H., Milanesio, M., Palin, L., Urakawa, A., van Beek, W., Viterbo, D., <u>Patterson selectivity by modulation-enhanced diffraction</u> J. Appl. Cryst., 2012, 45, 458-470.
- 3. van Beek, W., Emerich, H., Urakawa, A., Palin, L., Milanesio, M., Caliandro, R., Viterbo, D., Chernyshov, D., <u>Untangling diffraction</u> intensssity: modulation enchansed diffraction on ZrO2 powder J. Appl. Cryst., 2012, 45, 738-747
- 4. Ferri, D., Newton, M.A., Di Michiel, M., Chiarello, G.L., Yoon, S., Lu, Y., Andrieux, J., Revealing the dynamic structure of complex solid catalysts using modulated excitation X-ray diffraction, Angew. Chemie Int. Ed., 53 (2014) 8890.
- 5. Ferri, D., Newton, M.A., Di Michiel, M., Yoon, S., Chiarello, G.L., Marchionni, V., Santhosh Kumar, M., Weideklaff, A., Wen, F., Gieshoff, J., Synchrotron hard X-ray methods coupled to phase sensitive analysis to characterize aging of solid catalysts with enhanced sensitivity, PCCP, 15 (2013) 8629



За пределом линейного отклика: Метод главных компонент (principal component analysis, PCA)



Chemical selectivity in structure determination by time dependent analysis of in situ XRPD data

Luca Palin, Rocco Caliandro, Atsushi Urakawa, Wouter van Beek, Dmitry Chernyshov, Davide Viterbo, Marco Milanesioa



Экспериментальные возможности

1.SNBL at ESRF, Франция – XRD/EXAFS

2. SLS PSI, Швейцария - EXAFS/XRD

3. В скором будущем:

NSLS-II, США – XRD/PDF

"Modulation Enhanced Diffraction: a new tool for powder diffraction and total scattering studies"

Eric Dooryhee

U.S. Department of Energy LDRD Project List - FY 2013

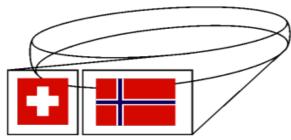
Modulation Enhanced Diffraction: a new tool for powder diffraction and total scattering studies

BNL13-031



- ❖Периодическое внешнее воздействие помогает разделить вклады в дифракционную интенсивность и выделить слабый сигнал связанный с реакцией структуры на воздействие.
- ❖Первые эксперименты проведены для модуляции заселенности атомных позиций и резонансных вкладов; для таких случаев МЕD можно считать версией MIR и MAD методов.
- ❖Есть много других, еще не использованных способов периодической модуляции для порошковой и монокристальной дифракции. Фурье-анализ (PSD) и метод главных компонент (PCA) могут быть использованы для случаев линейного и нелинейного отклика.
- **❖** Модуляционный подход позволяет легко автоматизировать и эксперимент и первичную обработку данных.





Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF

Wouter van Beek Hermann Emerich, Atsushi Urakawa, Luca Palin, Marco Milanesio, Rocco Caliandro, Davide Viterbo Вадим Дядькин



