

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 ZrO_2 , MnSi
 - → Модуляция атомных позиций $Li2_{S}O4$. $H_{2}O$
- → Прямая и обратная задачи МД, новые методы анализа и новые приборы.





Структура и Свойства.

При внешнем воздействии



Как изменяется структура?

ИЛИ

Что изменяется в структуре,



Решить и/или уточнить структуру по дифракционным данным при разных внешних условиях <u>ИЛИ</u> Найти связь между изменениями структуры и изменениями

дифракционной картины.

Разделение рассеивающей плотности на среднюю и изменяемую
 Соответствующее разделение дифракционной интенсивности



Рассеивающая плотность



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



Разделение дифракционных вкладов для решения структур

1. Сделать **К** измерений в условия когда меняется рассеяние от одного сорта атомов только

2. Разделить дифракционные вклады решив систему *К* уравнений.

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

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.



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

РНСИ





Как это работает. Электрохимическая модуляция лития в Li_xCoO₂

Li может быть обратимо интеркалирован между слоями CoO₂. В большом диапазоне концентраций симметрия и постоянные решетки не изменяются







time

Средняя интенсивность - вклад от усредненной структуры



time

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



СИ

2014



Активная подструктура – только Li.



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



Как разделять дифракционные вклады



 Собрать дифракционные данные (К раз) за период или несколько периодов модуляции в условиях линейного отклика
 Найти частотный спектр дифракционной интенсивности
 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 .

Chernyshov et al. (2011) Acta Cryst. A



Как это работает. модуляция ксенона поглощенного пористым цеолитом













Проблемы нелинейного отклика



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



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

1600 ~ 1400 ~ 1200~ 1000 ~ Intensity 800~ 600 ~ 400~ 200~ 0~ -200 5000 4000 14 12 3000 10 2000 8 6 1000 4 2 0 Time / s





∆T = 20°

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



2ю вклад -







Нелинейный отклик и частотный спектр





Edgeplots web tool http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/

Нелинейный вклад от резонансного рассеяния

Р2₁3, 2 атома в 4а (x,x,x) Mn [x,x,x], Si [u,u,u], u≈1-x





Резонансные вклады – нелинейные функции длины волны рентгеновского излучения



Периодическая модуляция длины волны, MnSi

 $Q = 2\pi[312]$



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



Периодическая модуляция длины волны, MnSi

 $Q = 2\pi[312]$





f' – как сделать отклик линейным

 $f(Q,\lambda) = f_0(Q) + \left[f'(\lambda)\right] + if''(\lambda)$







ZrO₂



B=Varying sub-lattice



C= Average structure

A=Interference term



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



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
<u>"Modulation Enhanced Diffraction: a new tool for powder diffraction and total scattering studies"</u>
Eric Dooryhee

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

Modulation Enhanced Diffraction: a new tool for powderBNL13-031diffraction and total scattering studies



❖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 MED 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

