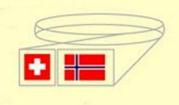
## The Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF



# Беспорядок и диффузное рассеяние в монокристаллах

Д. Ю. Чернышов SNBL at ESRF, Grenoble, France Кафедра кристаллографии, СПбГУ, Санкт-Петербуг



#### План лекции

- 1. Введение. Порядок и беспорядок в кристаллических структурах.
- 2. Структурный порядок и беспорядок в дифракции.
- 3. Переход от дву-мерных данных к трех-мерному представлению диффузного рассеяния.
- 4. Компоненты диффузного рассеяния.
- 4.1 Диффузное рассеяние связанное с беспорядком распределения атомов/молекул по структурным узлам
- 4.2 Диффузное рассеяние связанное с релаксацией структуры около статического дефекта
- 4.3 Диффузное рассеяние связанное с тепловым буспорядком.
- 5. Моделирование диффузного рассеяния
- 5.1 Моделирование разупорядоченных структур.
- 5.2 Моделирование теплового диффузного рассеяния.
- 5.3 Вычисление парных корреляционных функций.
- 6. Заключение. Примеры трех-мерных представлений.

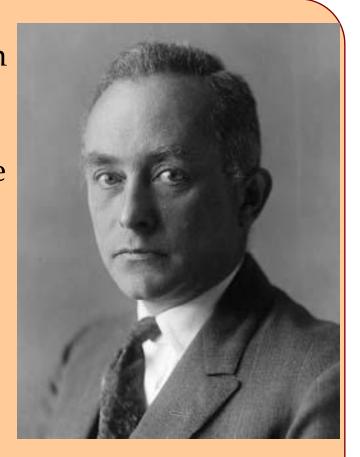
# Зачем изучают диффузное рассеяние



International Union of CRYSTALLOGRAPHY

A material is a crystal if it has **essentially** a sharp diffraction pattern. The word **essentially** means that most of the intensity of the diffraction is concentrated in relatively sharp **Bragg peaks**, besides the always present diffuse scattering

«The effect of the thermal motion on an x-ray beam traversing the crystal has been compared with the effect of the agitated surface of the sea on the image of the setting sun. There is no sharp reflection, but a diffuse ribbon of light stretching towards the observer. This diffusion is obviously produced by the innumerable waves of various length and direction.»

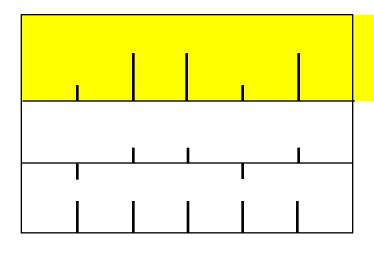


Rep. Prog. Phys. 9, (1942)

Max Born

- Многие своства определяются не только упорядоченной структурой, но и ее искажениями, беспорядком.
- Задача: изучая картину рассеяния узнать среднее расположение атомов и характеристики локальных отклонений от среднего.
- Диффузное рассеяние гораздо слабее брегговского. Нужно использовать яркие источники излучения.
- Современный анализ диффузного рассеяния требует больших компьютерный ресурсов.
- В отличие от анализа брегговского рассеяния, для диффузного рассеяния нет единого протокола анализа данных

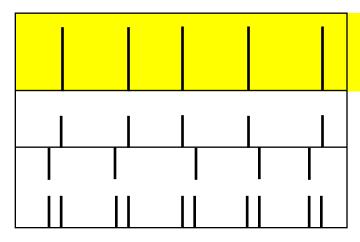
### Простые примеры



ρ with occupation disorder

$$= \Delta \rho \longrightarrow Diffuse scattering$$

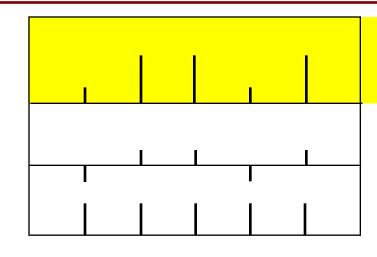
$$+ < \rho > \longrightarrow$$
 Bragg scattering



ρ with positional disorder

$$= \Delta \rho \longrightarrow \text{Diffuse scattering}$$

$$+ < \rho > \longrightarrow$$
 Bragg scattering



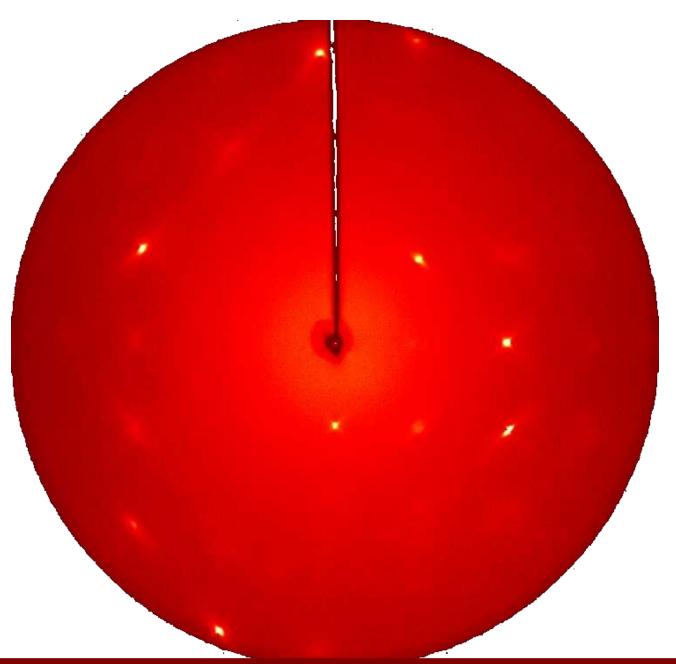
$$f_i$$

$$=f_i-f_{ave} \longrightarrow Diffuse scattering$$
  
+  $f_{ave} \longrightarrow Bragg scattering$ 

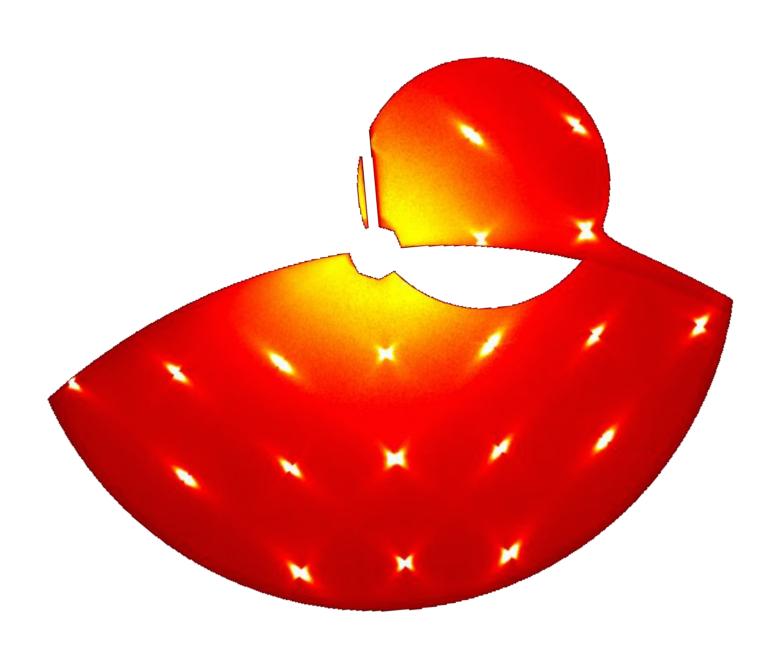
$$\begin{split} I_{diff}(\mathbf{Q}) &= I_{tot}(\mathbf{Q}) - I_{Bragg}(\mathbf{Q}) \\ I_{tot}(\mathbf{Q}) &= \sum_{i} \sum_{j} f_{i}(\mathbf{Q}) f_{j}^{*}(\mathbf{Q}) \exp\left(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j})\right) \\ I_{Bragg}(\mathbf{Q}) &= \sum_{i} \sum_{j} f_{ave}(\mathbf{Q}) f_{ave}^{*}(\mathbf{Q}) \exp\left(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j})\right) \\ I_{diff}(\mathbf{Q}) &\approx \sum_{i} \sum_{j} (f_{ave}(\mathbf{Q}) - f_{i}(\mathbf{Q})) (f_{ave}^{*}(\mathbf{Q}) - f_{j}^{*}(\mathbf{Q})) \exp\left(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j})\right) \end{split}$$

### 2D maps, layers, 3D maps

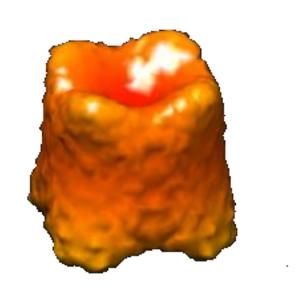
- Двумерная карта рассеяния дифракционная картина на 2D детекторе при известной ориентации кристалла. Сечение обратного пространства участком сферы Эвальда.
- Слой обратного пространства восстановленное плоское сечение интенсивности в обратном пространстве.
- 3D карта трехмерное представление интенсивности рассеяния в Q-пространстве.

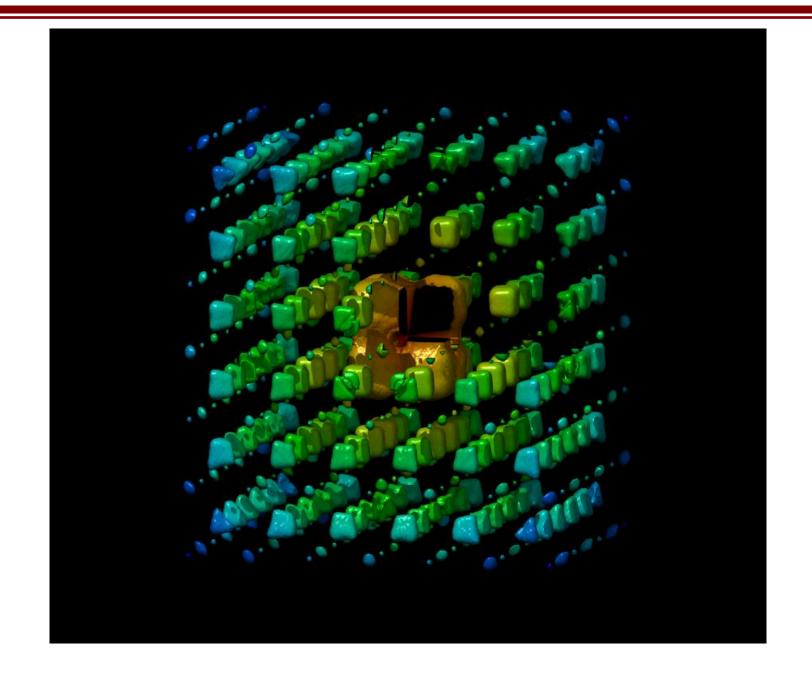


Лаборатория нейтронных исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 2010



Лаборатория нейтронных исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 2010





# Компоненты диффузного рассеяния.

Пример: бинарный сплав  $A_x B_{1-x}$ 

1. Распределение атомов по позициям

$$C_i = \begin{cases} 1 & \iff c_q \\ 0 & \end{cases}$$

$$I_{DIF}(\mathbf{q}) = N \left\langle \left| c_{\mathbf{q}} \right|^{2} \right\rangle \left[ \left( f_{\mathbf{q}}^{A} - f_{\mathbf{q}}^{B} \right) \right]^{2}$$

(М. А. Кривоглаз)

#### Temperature and concentration dependence of the effective pair interaction parameters in Ni-Pd from high-energy x-ray diffuse scattering

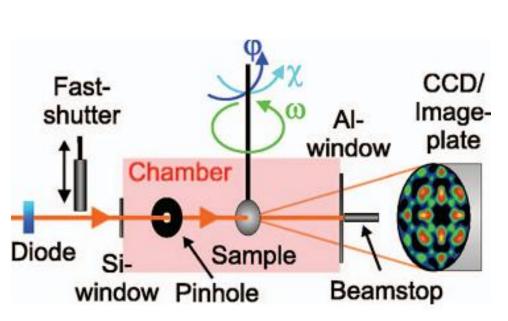
M. Mezger,<sup>1,\*</sup> H. Reichert,<sup>1,†</sup> I. B. Ramsteiner,<sup>1</sup> A. Udyansky,<sup>1</sup> O. Shchyglo,<sup>1</sup> V. N. Bugaev,<sup>1</sup> H. Dosch,<sup>1,2</sup> and V. Honkimäki<sup>3</sup>

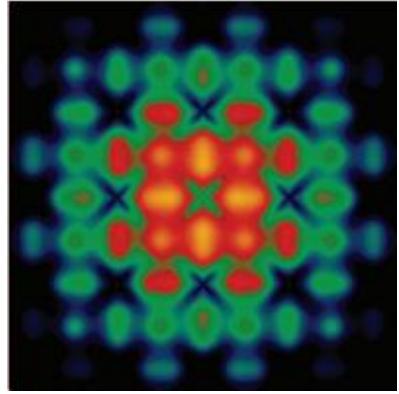
<sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstrasse 3, D-70569 Stuttgart, Germany

<sup>2</sup>Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-70550 Stuttgart, Germany

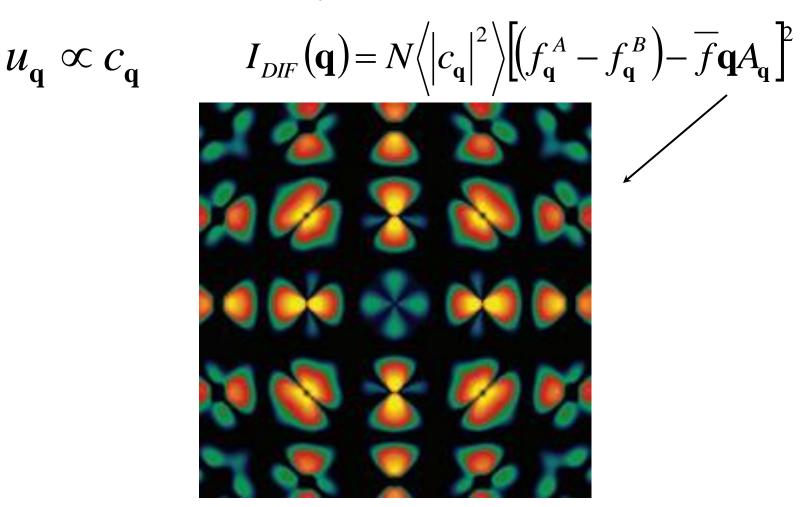
<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble, France

(Received 16 February 2006; published 31 May 2006)





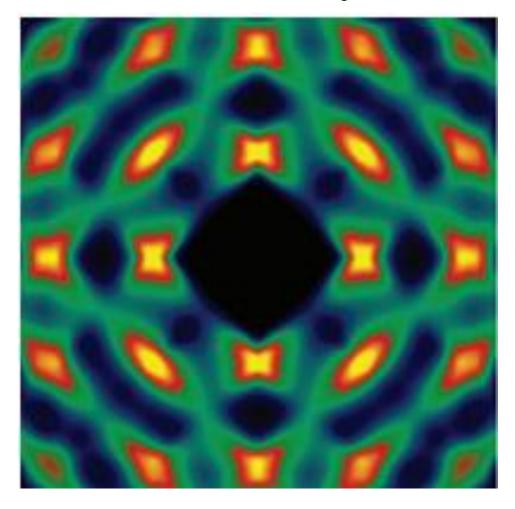
2. Решетка искажается (релаксирует) в окрестности дефекта



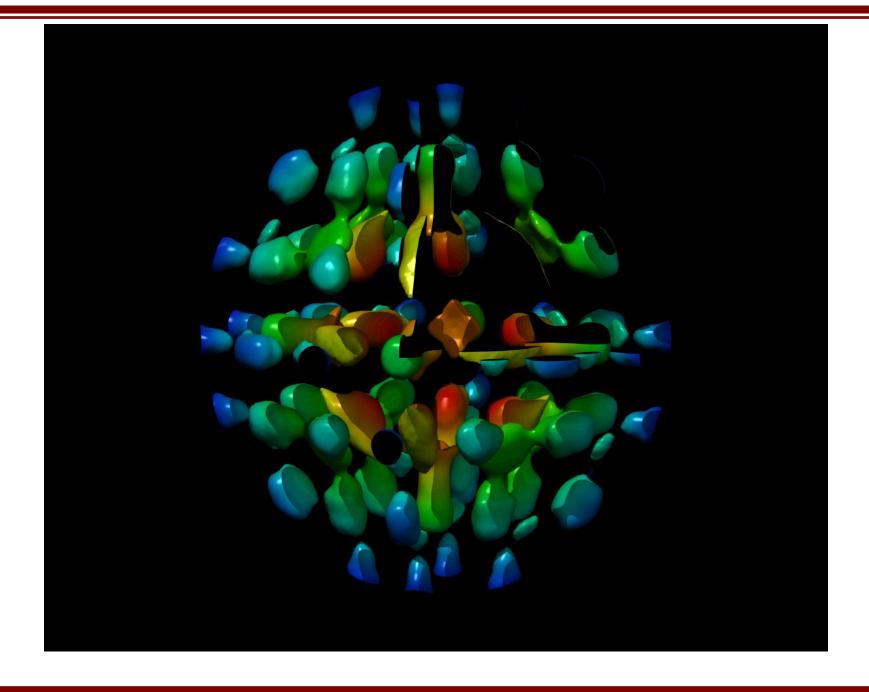
PHYSICAL REVIEW B 73, 184206 (2006)

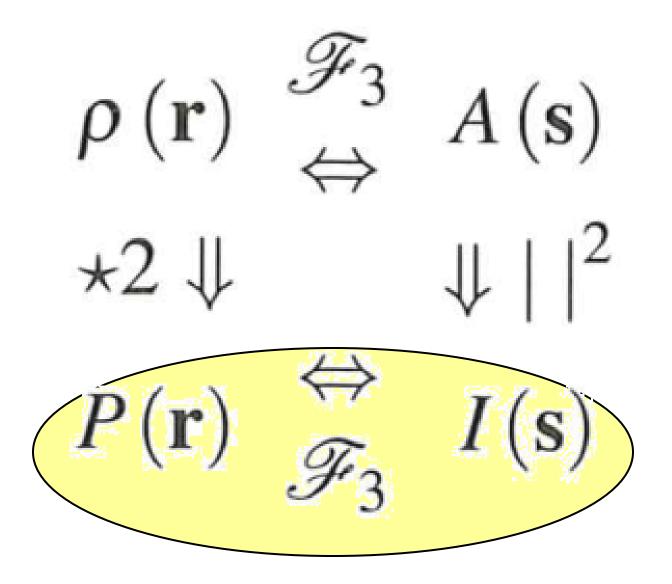
#### 3. Тепловое диффузное рассеяние.

$$I_{\text{TDS}}(\boldsymbol{q}) \propto \overline{f}^2 k_{\text{B}} T \boldsymbol{q}^{+} \mathbf{G}_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{q}$$
.



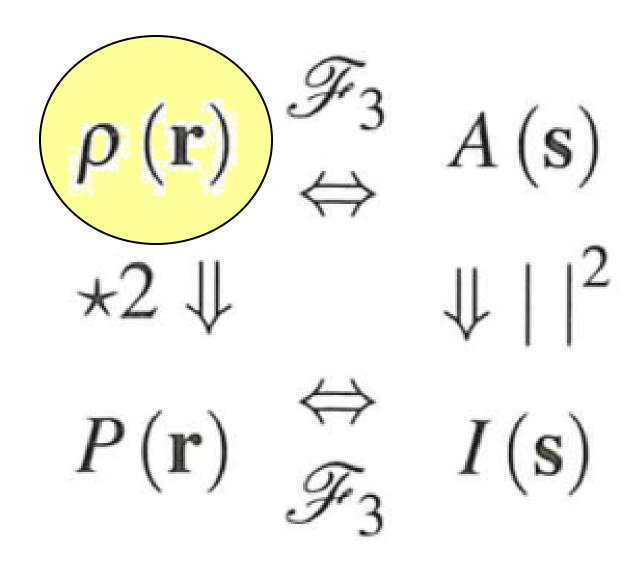
PHYSICAL REVIEW B 73, 184206 (2006)



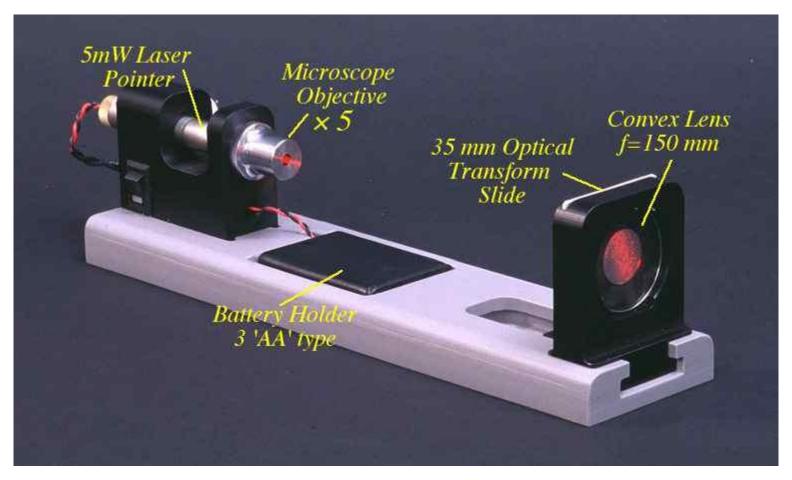


## Моделирование теплового диффузного рассеяния – проблемы

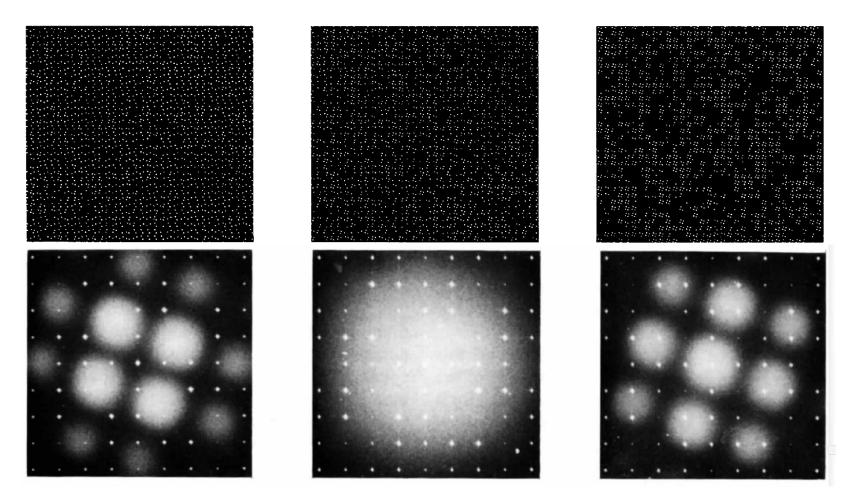
- Пример «разбавленного» сплава не универсален.
- Не существует общего теоретического рецепта описания диффузного рассеяния для систем с большим количеством взаимодействующих дефектов.
- Во многих случаях нельзя ограничется учетом только акустических фононов при расчете теплового диффузного рассеяния



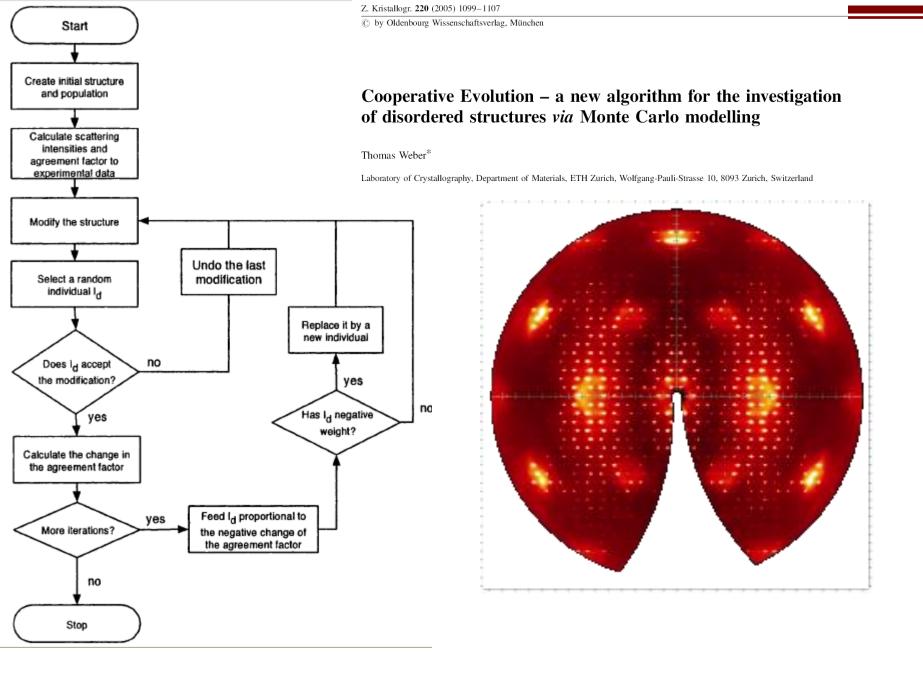
#### Оптические модели



http://rsc.anu.edu.au/~welberry/Optical\_transform/



Acta Cryst. (1982). A38, 761-772 **Gaussian Growth-Disorder Models and Optical Transform Methods**BY T. R. WELBERRY AND C. E. CARROLL



#### Как может выглядеть протокол для анализа диффузного рассеяния

- Probabilistic or Monte Carlo crystal builder for modeling disordered crystal
- Optimization of probabilities and geometrical parameters, with a genetic algorithm.
- Fast testing of different models by optimized and parallelized code
- Statistical analysis of results and visualization

Недостатки «прямого» моделирования.

- 1. Решение не является единственным это лишь одна из многих возможных реализаций разупорядоченной структуры.
- 2. Модель не учитывает совсем теплового диффузного рассеяния
- 3. Модель не работает для систем с флуктуациями, неэргодических систем.

#### **TDS**

Acta Crystallographica Section A

#### Foundations of Crystallography

ISSN 0108-7673

Received 21 May 2008 Accepted 1 July 2008

## On model-free reconstruction of lattice dynamics from thermal diffuse scattering

Alexei Bosaka\* and Dmitry Chernyshovb

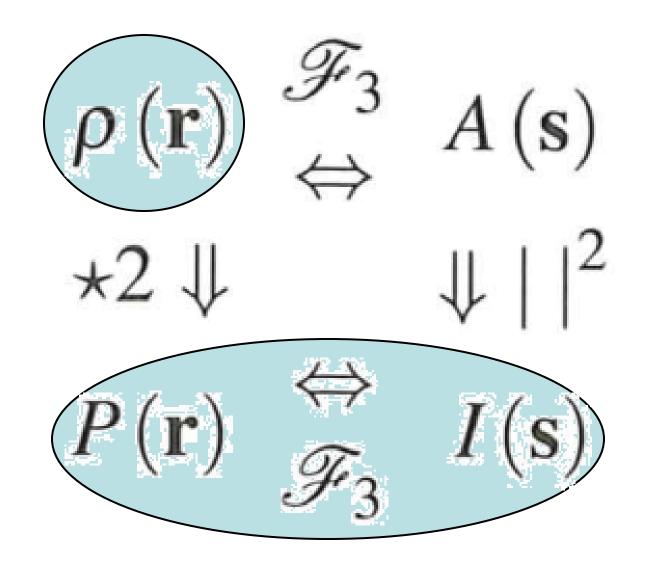
<sup>a</sup>European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France, and <sup>b</sup>Swiss–Norwegian Beamlines at ESRF, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France. Correspondence e-mail: bossak@esrf.fr

$$I(\mathbf{Q}) \propto \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{q})} \coth \left[ \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2kT} \right] \left| \sum_{d=1}^{N} f_d(\mathbf{Q}) \exp[-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d] [\mathbf{Q} \cdot \sigma_d^j(\mathbf{q})] M_d^{-1/2} \right|^2,$$

$$I(\mathbf{Q}) \propto \mathbf{Q}^T \cdot Z(\mathbf{Q}) S(\mathbf{q}) Z^*(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{Q},$$

where

$$S(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2[D(\mathbf{q})]^{1/2}} \coth\left(\frac{\hbar[D(\mathbf{q})]^{1/2}}{2kT}\right)$$
$$= kT \left[D^{-1}(\mathbf{q}) + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 I - \frac{1}{720} \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^4 D(\mathbf{q}) + \dots\right]$$



#### Diffuse scattering in Prussian Blue analog

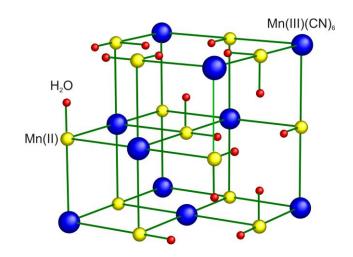
Crystalline, Mixed-Valence Manganese Analogue of Prussian Blue: Magnetic, Spectroscopic, X-ray and Neutron Diffraction Studies

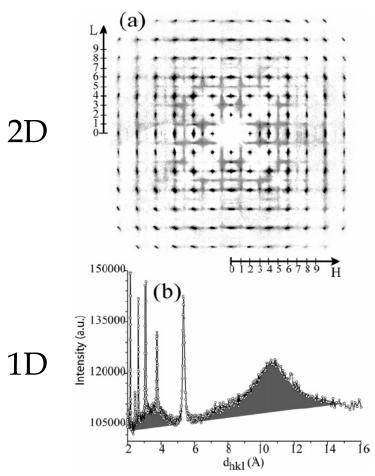
Patrick Franz,<sup>†</sup> Christina Ambrus,<sup>†</sup> Andreas Hauser,<sup>‡</sup> Dmitry Chernyshov,<sup>†,§</sup> Marc Hostettler,<sup>†</sup> Jürg Hauser,<sup>†</sup> Lukas Keller,<sup>||</sup> Karl Krämer,<sup>†</sup> Helen Stoeckli-Evans,<sup>#</sup> Philip Pattison,<sup>⊥</sup> Hans-Beat Bürgi,<sup>†</sup> and Silvio Decurtins<sup>†,\*</sup>

Contribution from the Departement für Chemie und Biochemie und Laboratorium für Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland

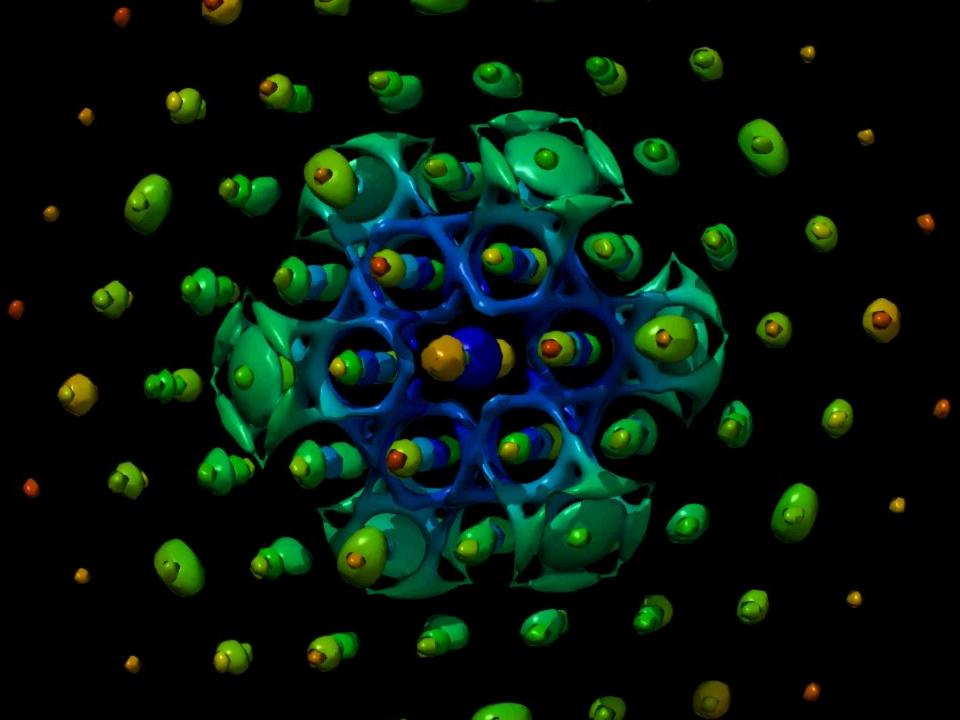
J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 16472-16477

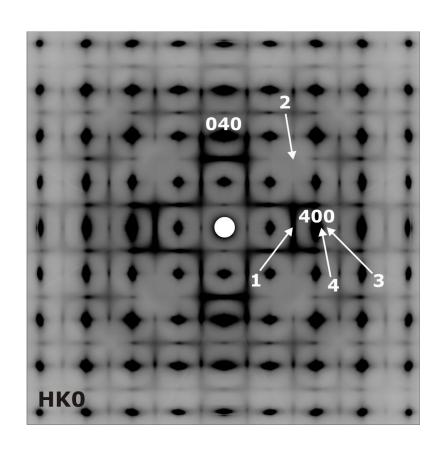
 $Mn(II)[Mn(III)(CN)_6]_{2/3} \cdot (6H_2O)_{1/3} \cdot yH_2O$ 

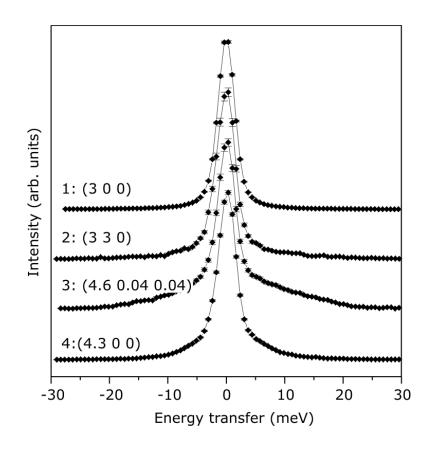




**Figure 8.** (a) Diffuse scattering of 1 obtained from a) single-crystal X-ray diffraction (H0L-layer, T = 293 K), (b) neutron powder diffraction (153 K). The gray areas in the powder diagram indicate diffuse contributions and correspond to the blurred features seen in a).

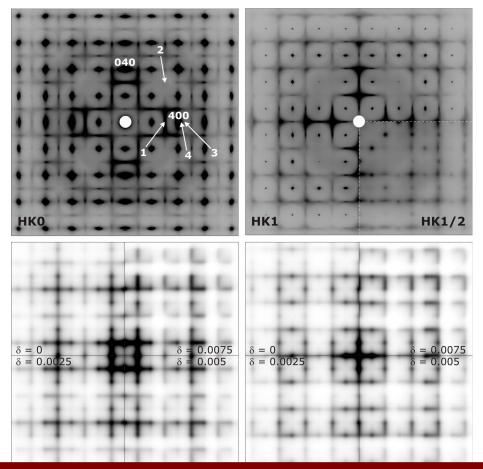






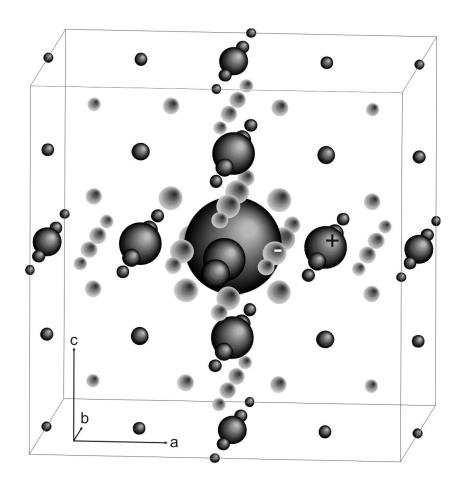
$$I_{DIF} = N \left\langle \left| c_{\mathbf{q}} \right|^2 \right\rangle \left( f_{\mathbf{q}}^A - f_{\mathbf{q}}^B \right)^2$$

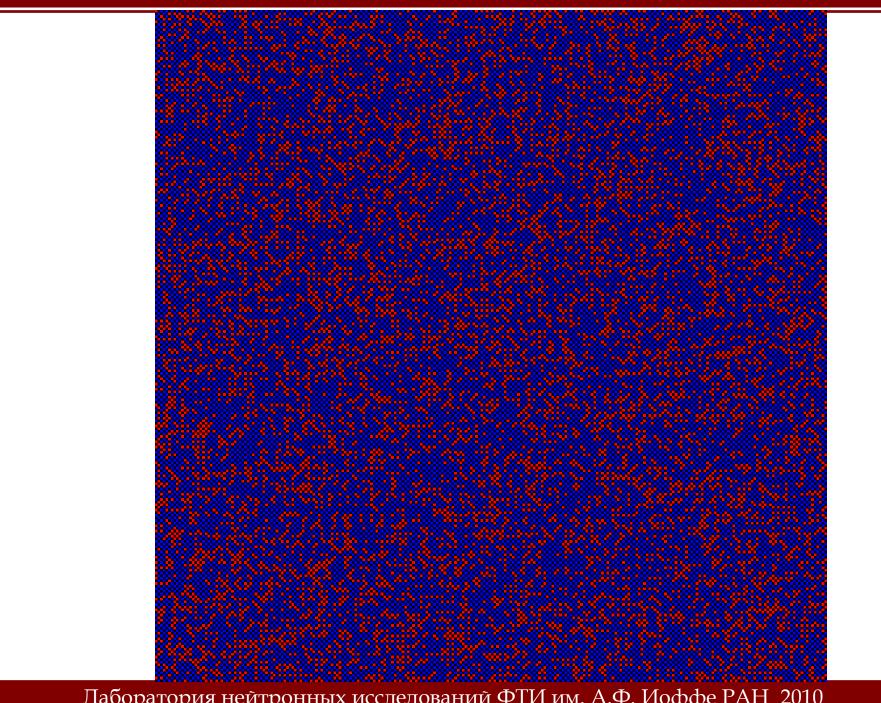
$$\left\langle \left| c_{\mathbf{q}} \right|^{2} \right\rangle \approx p(\mathbf{q}) \otimes \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{n_{\alpha},n_{\beta},n_{\gamma}=-\infty}^{\infty} \left( \delta(q_{\alpha} + 2n_{\alpha}) \cdot \left( \delta(q_{\beta} + 2n_{\beta} + 1) + \delta(q_{\gamma} + 2n_{\gamma} + 1) \right) \right)$$



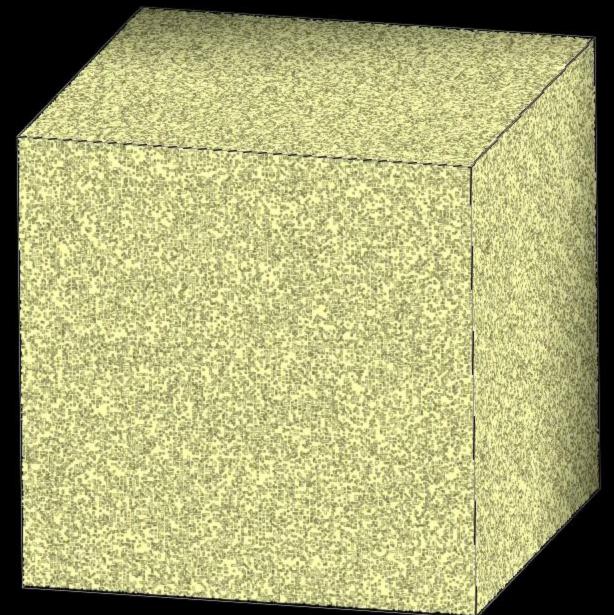
Лаборатория нейтронных исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 2010

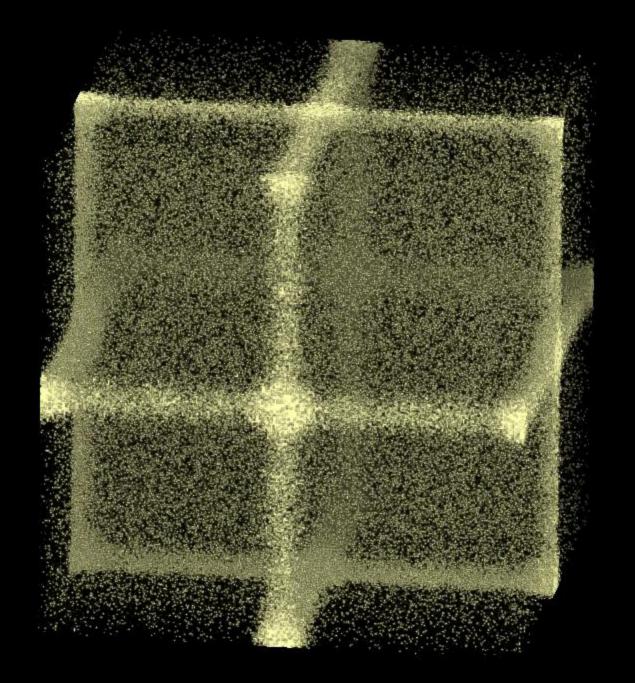
$$P(\mathbf{r}) \propto \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{n_{\alpha},n_{\beta},n_{\gamma}=-\infty}^{\infty} \left( \delta(r_{\alpha}) \cdot \left( \delta(r_{\beta} + n_{\beta}) \delta(r_{\gamma} + n_{\gamma}) - \delta(r_{\beta} + n_{\beta} + 1/2) \delta(r_{\gamma} + n_{\gamma} + 1/2) \right) \right)$$





Лаборатория нейтронных исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 2010





#### 3D PDF

2002

..... This is not impossible with the aid of a twodimensional area detector, but it requires a long measurement time and a very large memory space, and has never been done over the size of the Qspace needed for accurate Fourier-transformation.

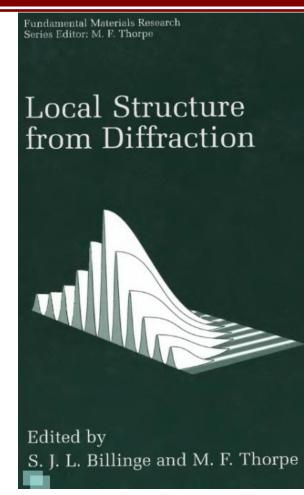


.... Takeshi Egami

2005 DONE

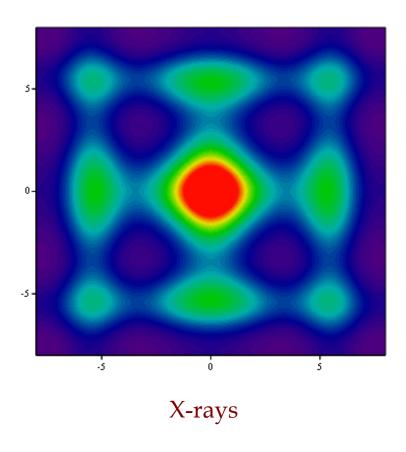


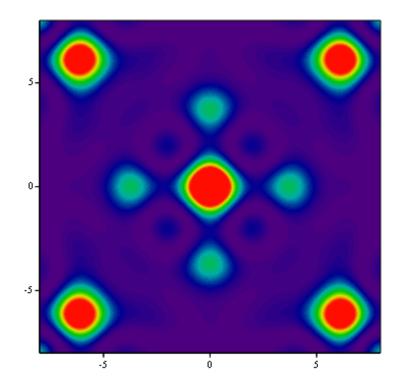
- [1] Schaub, P., Weber, T. & Steurer, W. Phil. Mag. (2007) 87, 2799-2805.
- [2] Kobas, M., Weber, T. & Steurer, W. Phys. Rev. B (2005) 71, 224205.
- [3] Kobas, M., Weber, T. & Steurer, W. Phys. Rev. B (2005) 71, 224206.



#### What one would see with neutrons?

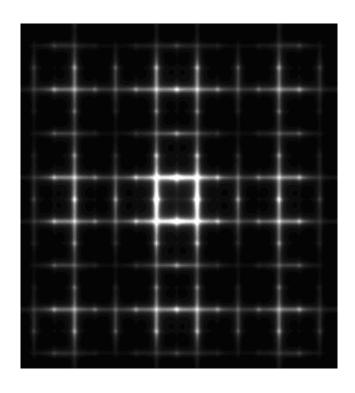
$$F(\mathbf{q}) = (f_{6H_2O} - f_{Mn(CN)_6})^2$$

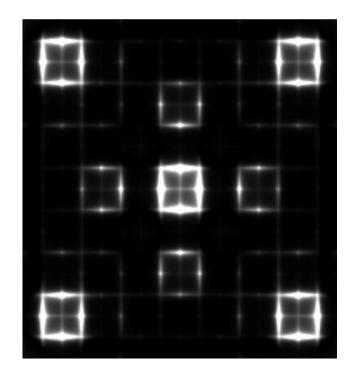




Neutrons, nuclear scattering

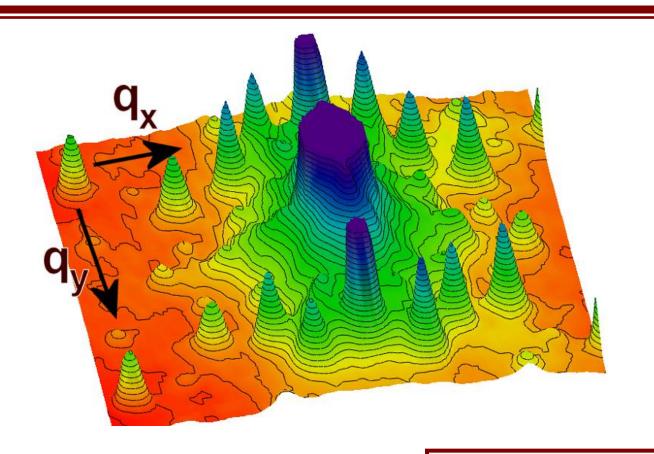
### HK0 layer





X-rays

Neutrons, nuclear scattering



## **СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**



Алексей Босак (ESRF)

Hans-Beat Bürgi (University of Bern)

