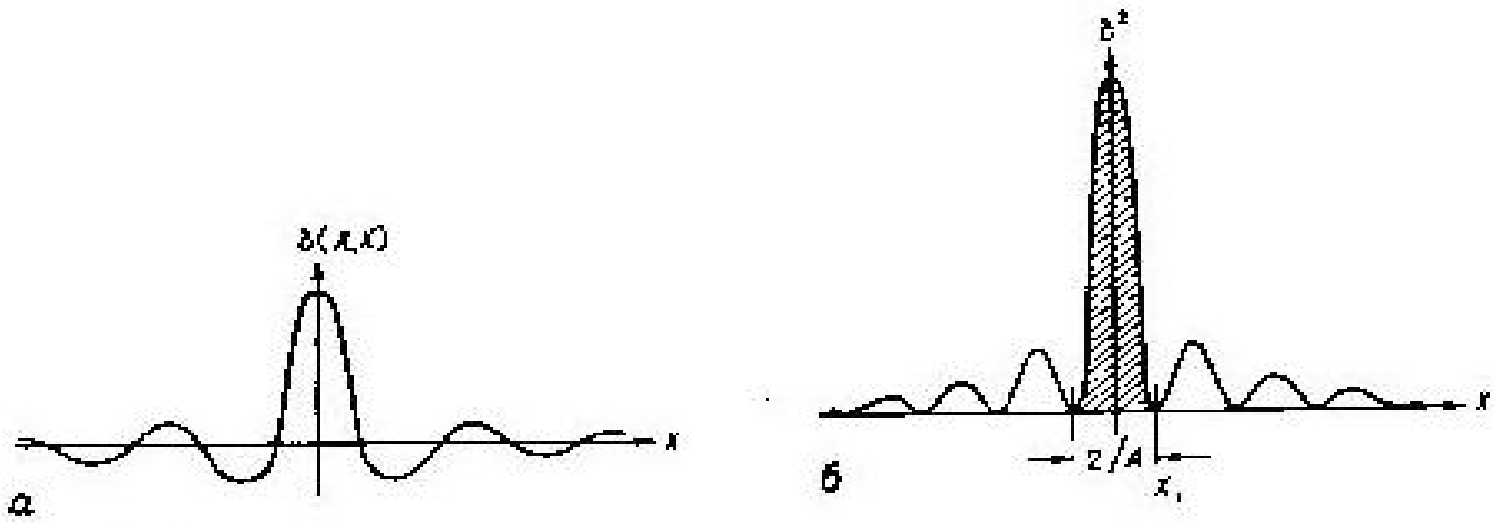
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ПО ДИФФУЗНОМУ РАССЕЯНИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ИЛИ НЕЙТРОНОВ

В.И. Симонов
ИК РАН
СИН-нано
7-26 июля 2008 г.
Дубна, Москва

Кристалл с трансляциями **a**, **b**, **c** имеет форму параллелепипеда со сторонами N1a, N2b, N3c

$$I_{hkl} = E_l^2 F_{hkl}^2 \cdot \frac{\sin^2 2\pi N_1 a(\sin\theta/\lambda)}{\sin^2 2\pi a(\sin\theta/\lambda)} \cdot \frac{\sin^2 2\pi N_2 b(\sin\theta/\lambda)}{\sin^2 2\pi b(\sin\theta/\lambda)} \cdot \frac{\sin^2 2\pi N_3 c(\sin\theta/\lambda)}{\sin^2 2\pi c(\sin\theta/\lambda)}$$



Кристаллы с линейными размерами 0,1-0,2 мм имеют объем 10^{18} – 10^{19} Å^3. В нем содержится 10^{15} – 10^{16} элементарных ячеек объемом ~1000 Å ^{3}.

Фурье преобразование финитных функций

Whittaker J.M 1929
Котельников В.А. 1933

$\rho(x)$ задана на интервале $-L/2 \le x \le L/2$
и $\rho(x) \equiv 0$ при $|x| > L/2$.

$$F(q) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \rho(x) \exp(-i 2\pi q x) dx$$

СВОЙСТВА

1. F(q) функция непрерывная и $-\infty \le q \le +\infty$.
2. F(q) переопределена.

$$\rho(x,L) = \frac{1}{L} \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} F(k \cdot \frac{1}{L}) \exp(\cdot 2\pi \cdot \frac{k}{L} \cdot x)$$

Шаг насыщенной выборки: 1/L, k = 1,2,3…

Если для нанокристалла шаг выборки n/L и L/n - целое число, то эффект n -кратного наложения приводит к пропорциональному увеличению $\rho(x)$.

ФАЗОВАЯ ПРОБЛЕМА

1952 г.

Sayr D. **“The squaring method: a new method for phose determination”.**
Acta Crystallogr., 1952, v. 5, N. 1, p. 60.

Cochran W. **“A relation be tween the sings of structure factors”.**
Acta Crystallogr., 1952, V. 5, N.1, p. 65.

Zachariasen W.H. **“A relation between the signs of structure factors”.**
Acta Crystallogr., 1952, v. 5, N.1, p. 68.

1985 г.

Karle J. **Нобелевская премия за прямые методы определения**
Hauptman H. **фаз структурных амплитуд**

1999 г.

Jianwei Miao **“Extending the methodology of X-ray crystallography to**
Pambos Charalambous **allow imaging of micrometer-sized non-crystalline specimens”.**
David Sayre **NATURE, v. 400, p. 342, 22 july 1999.**

Обычный монокристалл характеризуется 10^2 – 10^4 дискретных дифракционных пиков hkl. Наноразмерная частица с линейными размерами ~ 200 Å в трехмерном случае требует измерения диффузного рассеяния в ~ 10^6 – 10^7 точках.

20??

Acta Crystallographica Section A
Foundations of Crystallography

ISSN 0108-7673

Received 10 July 20

Accepted 2 Oktober 2000

Diffuse X-ray scattering from benzil, C14H10O2: analysis via automatic refinement of a Monte Car model

T.R. Welberry, D.J. Goossen, A.J. Edwards and W.I.F. David

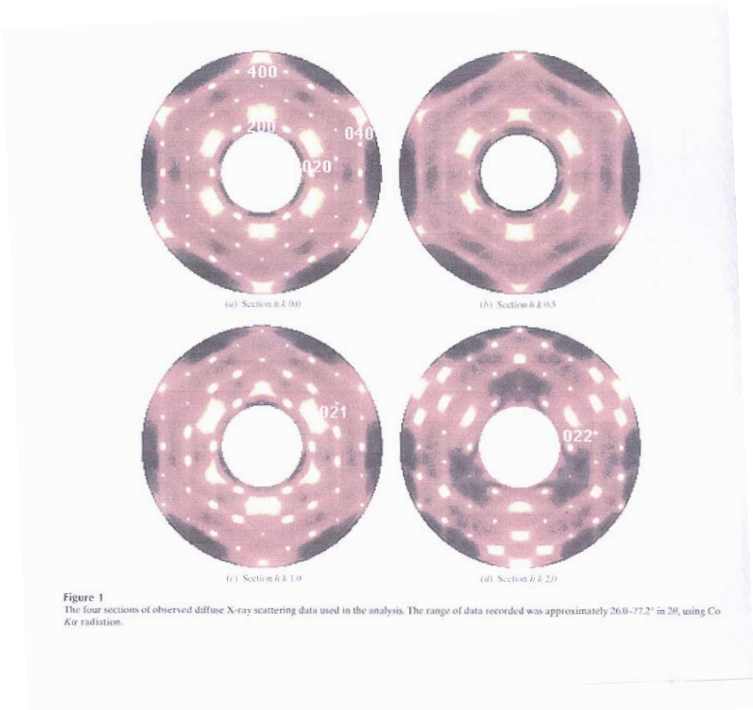


Figure 1
The four sections of observed diffuse X-ray scattering data used in the analysis. The range of data recorded was approximately 26.0–77.2° in 2θ, using Co Kα radiation.

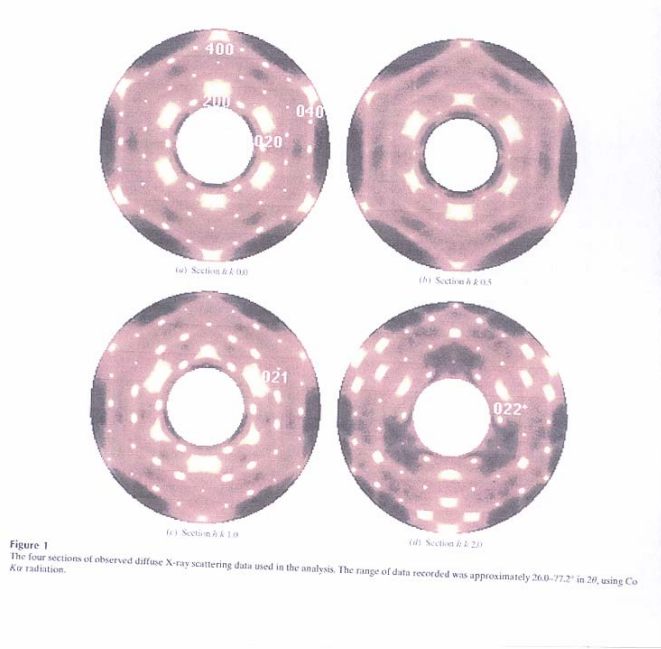


Figure 1
The four sections of observed diffuse X-ray scattering data used in the analysis. The range of data recorded was approximately 26.0–77.2° in 2θ, using Co Kα radiation.

Acta Crystallographica Section A
Foundations of Crystallography

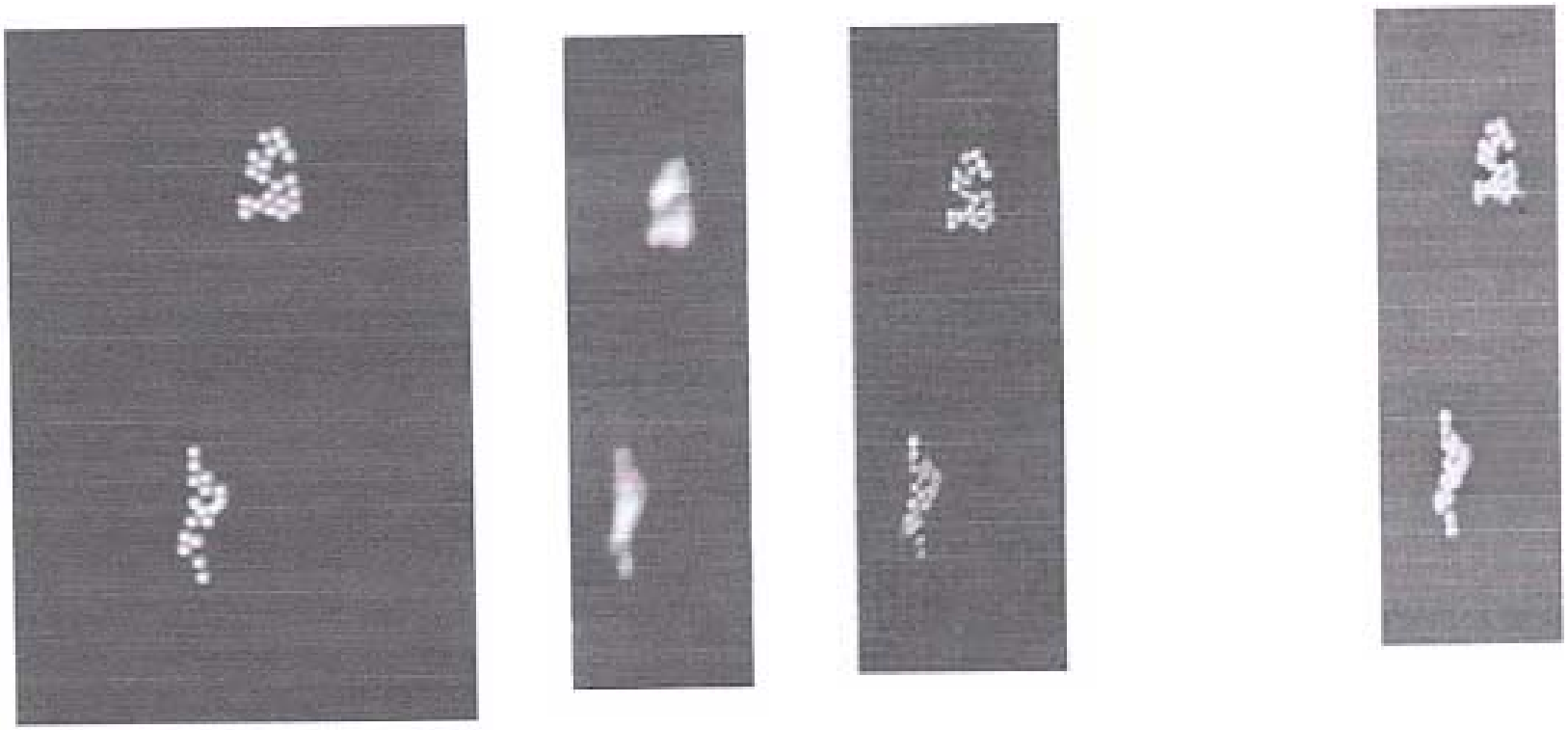
ISSN 0108-7673

Received 18 November 2003

Accepted 27 April 2004

SPEDEN: reconstructing single particles from their diffraction patterns

Stefan P. Hau-Riege, Hanna Szoke, Henry N. Chapman, Abraham Szoke, Stefano Marchesini, Alexander Noy, Haifeng He, Malcolm Howellsb, Uwe Weierstall and John C.H. Spence



МЕТОД ПРОБ И ОШИБОК (Монте Карло)
МЕТОД МЕЖАТОМНЫХ ВЕКТОРОВ (Патерсон)
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ (Прямые методы)

ПАТЕРСОНОВСКАЯ ФУНКЦИЯ ПО НЕПРЕРЫВНОМУ ДИФФУЗНОМУ РАССЕЯНИЮ

Соавторами работ, о которых речь пойдет дальше, являются математики
Щедрин Борис Михайлович
Бурова Елена Михайловна
Андрушевский Николай Матвеевич

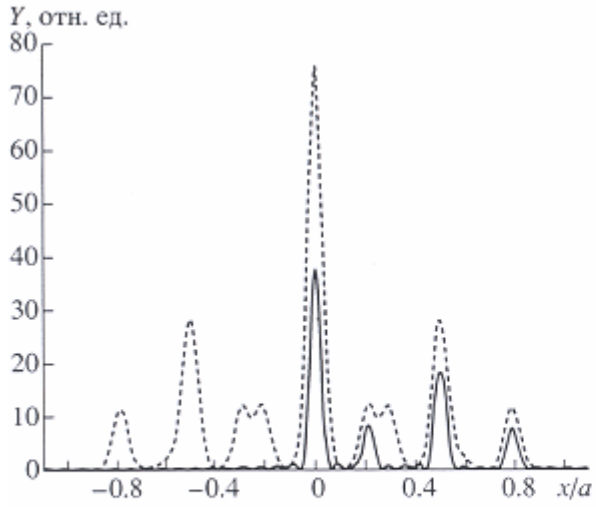


Рис. 1. Распределение электронной плотности группы атомов Y, O, K, O на отрезке в 10 Å (сплошная линия) и автокорреляционная функция этого распределения (пунктирная линия).

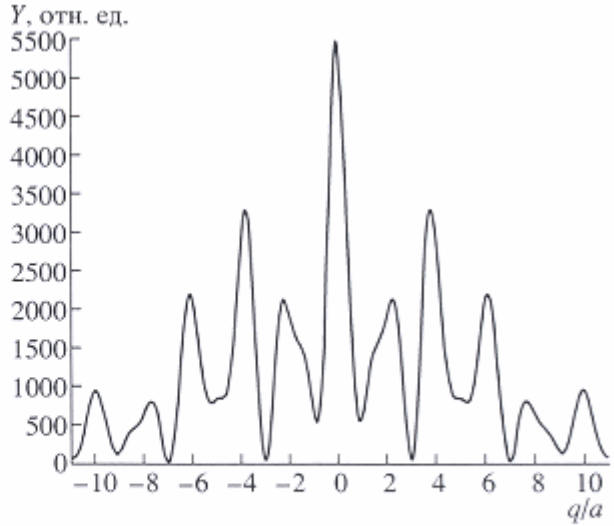
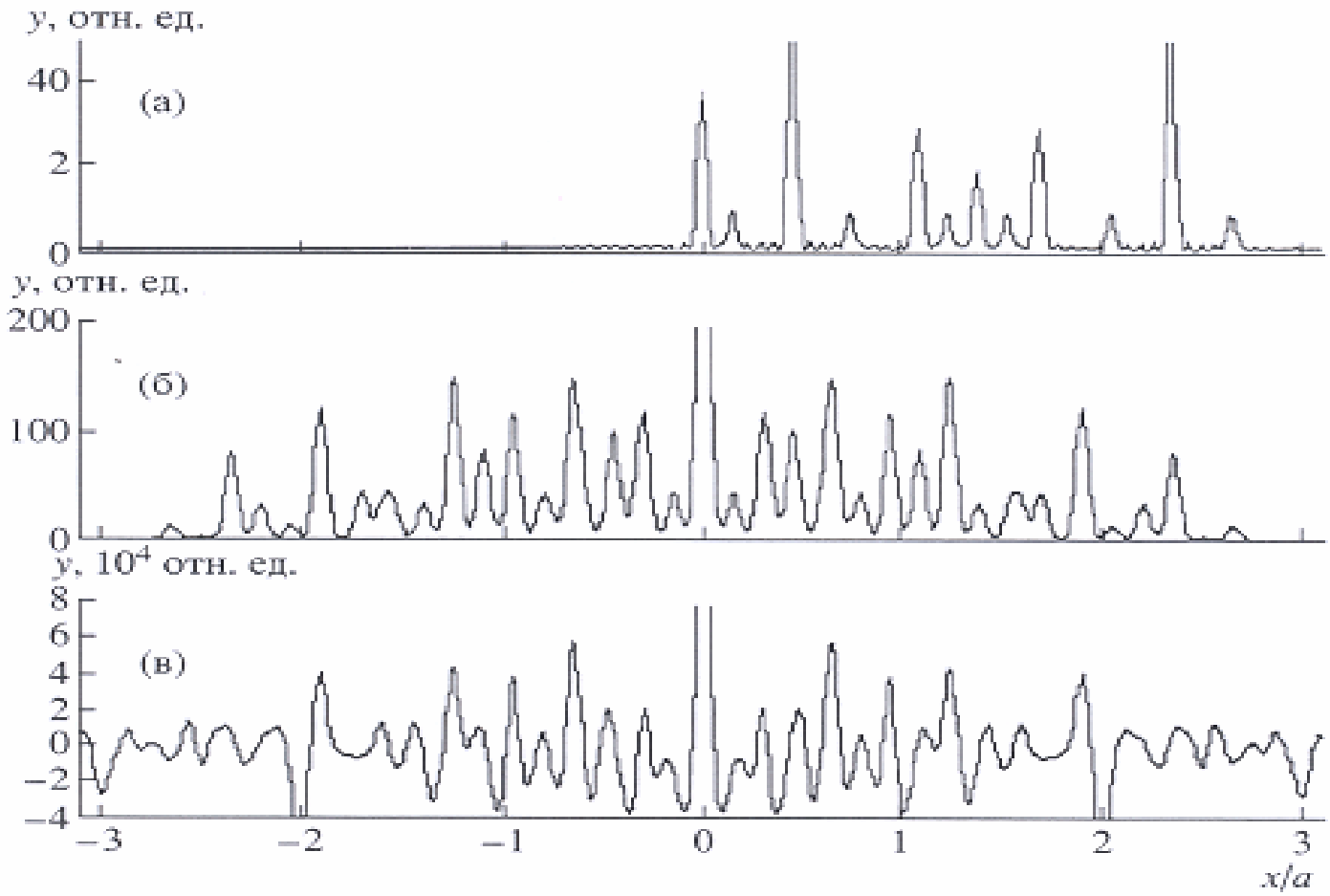


Рис. 2. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей группой атомов рис. 1.

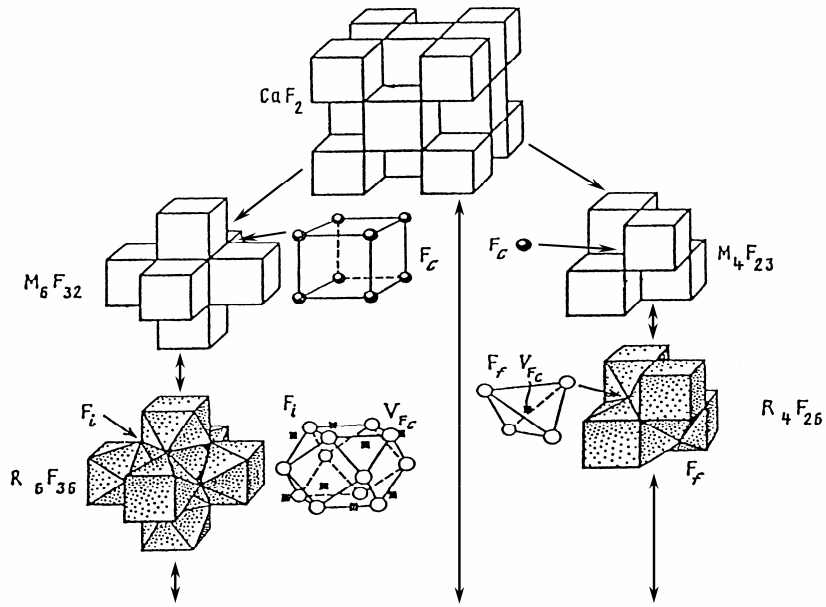


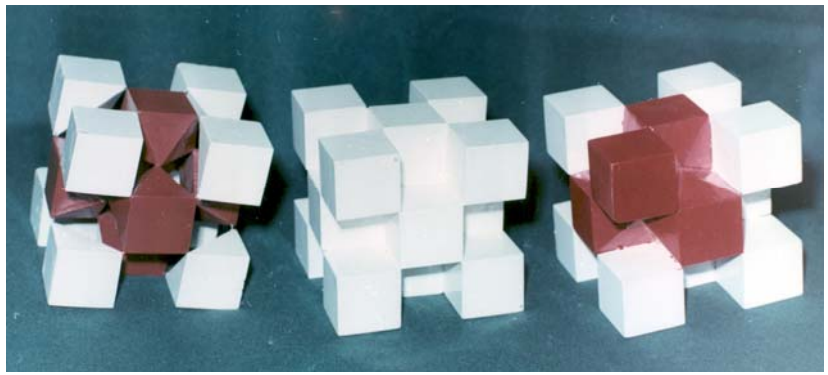
(а) Электронная плотность линейной группы из 12 атомов:
Y, O, Ba, O, Zn, O, K, O, Zn, O, Ba, O
(б) Автокорреляционная функция (идеальная функция Патерсона) распределения электронной плотности.
(в) Функция межатомных векторов, полученная разрабатываемым методом по интенсивности диффузного рассеяния, от данной группы атомов.

Флюориты с редкими землями M1-x+2Rx+3F2+x.

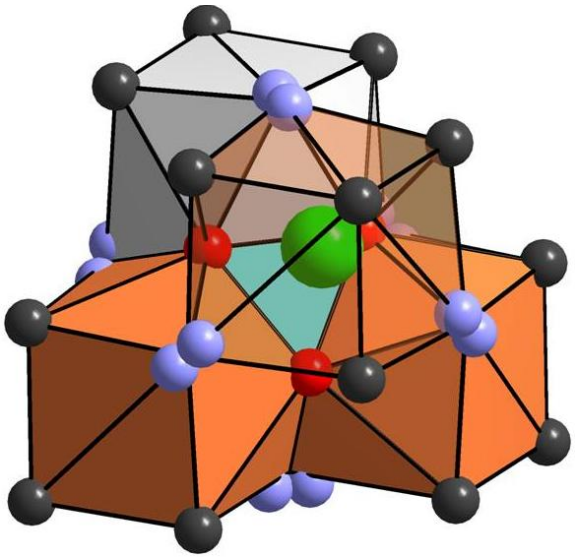
Симметрия Fm3m; a=5.462Å.

Допированные флюориты CaF2:R характеризуются ионной проводимостью по анионам фтора, прозрачностью в широком спектральном диапазоне, являются матрицами для лазерных сред и создания детекторов излучений.





ПРОВЕРКА МЕТОДА НА РЕАЛЬНОЙ МОДЕЛИ



Атомы	q	x, A	y, A,	z, A
Cd	1	0	0	0
Tb(1)	1	0.182	0.522	3.807
Tb(2)	1	3.400	0.589	1.700
Tb(3)	1	0.862	3.467	1.427
F(1)	1	1.855	1.910	2.893
F(2)	1	1.733	1.561	0.346
F(3)	1	-0.420	1.526	1.756
F(4)	1	1.278	-0.409	1.939
F(5)	1	-1.111	-1.144	-1.733
F(6)	1	0.929	0.622	-2.073
F(7)	1	-2.289	0.556	0.033
F(8)	1	0.234	-2.335	0.309
F(9)	1	3.644	-1.729	1.999
F(10)	1	5.676	0.031	1.660
F(11)	1	4.499	1.731	3.427
F(12)	1	4.321	1.205	-0.372
F(13)	1	0.426	-1.796	4.106
F(14)	1	-2.102	1.072	3.834

Атомы	q	x, A	y, A	z, A
F(15)	1	-0.747	-0.102	5.866
F(16)	1	1.293	1.665	5.526
F(17)	1	1.784	4.082	-0.645
F(18)	1	0.610	5.776	1.115
F(19)	1	-1.422	4.016	1.454
F(20)	1	1.970	4.598	3.155
F(21)	0.5	2.693	-0.654	-0.039
F(22)	0.5	2.080	-0.760	-0.345
F(23)	0.5	-1.126	-0.826	1.753
F(24)	0.5	-1.093	-0.732	2.439
F(25)	0.5	-0.448	2.118	-0.618
F(26)	0.5	-0.293	2.732	-0.361
F(27)	0.5	-0.116	3.259	3.438
F(28)	0.5	-0.238	2.728	3.867
F(29)	0.5	3.559	2.807	1.381
F(30)	0.5	3.102	3.325	1.332
F(31)	0.5	2.879	-0.138	3.761
F(32)	0.5	2.300	-0.150	4.140

Примечание. q – заселенность позиций.

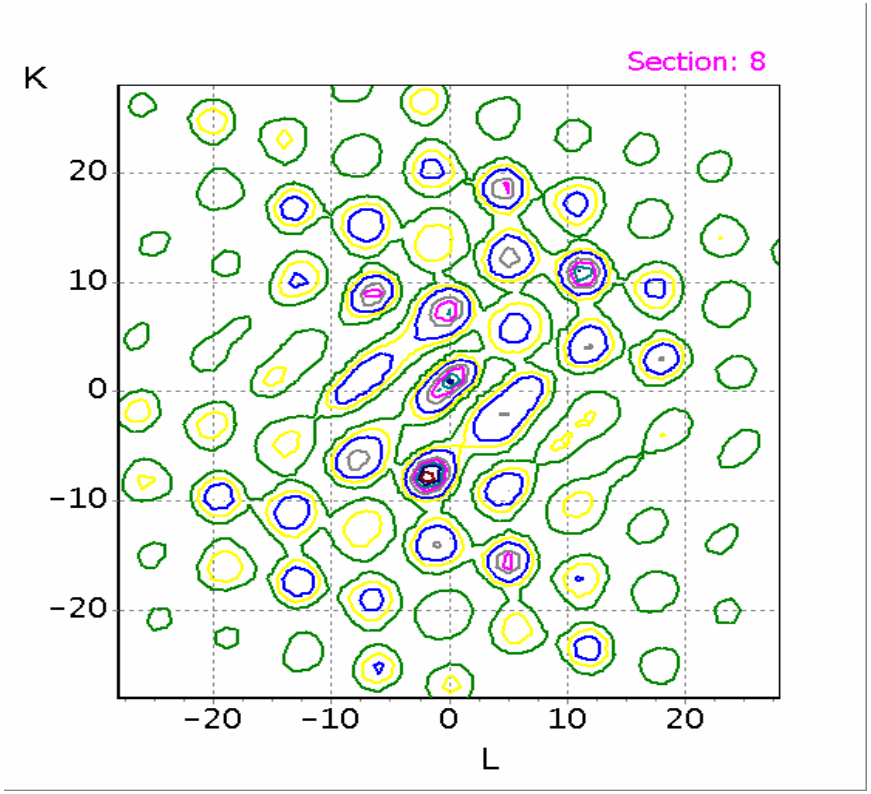
По координатам атомов вычислено трехмерное распределение диффузного рассеяния для $\sin\theta/\lambda \le 1.4 Å^{-1}$. При вычислении по всем осям

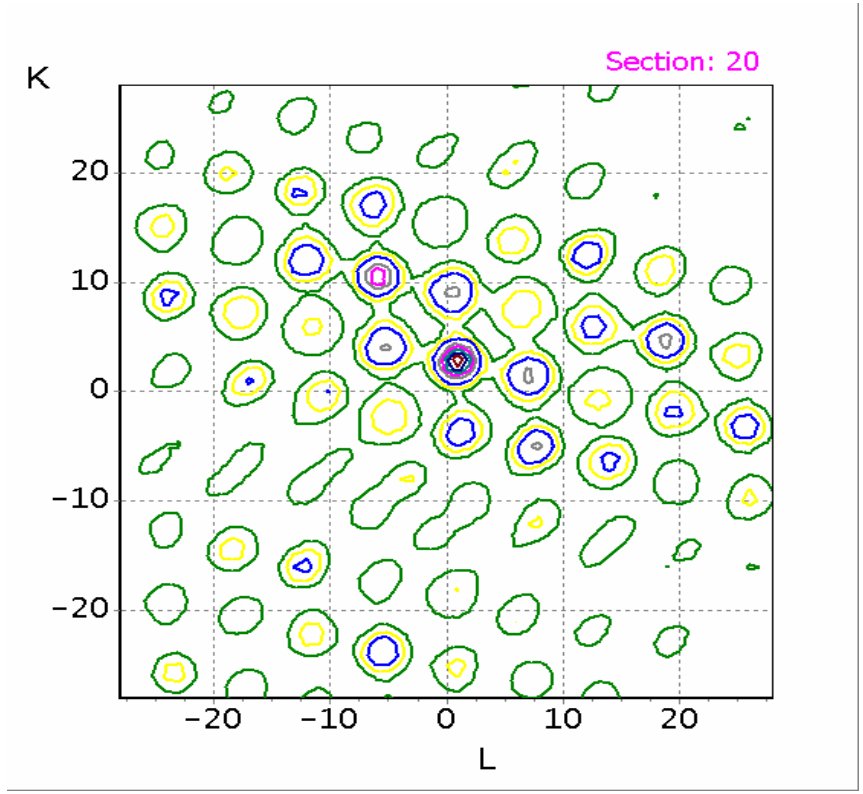
Шаг 0.05 $Å^{-1}$.

Кластер содержит: 1 атом Cd, 3 атома Tb, 20 атомов F , 12 атомов (F0.5).

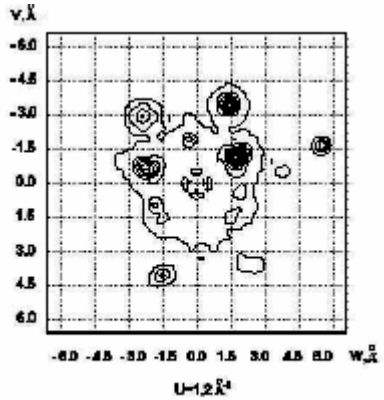
Двумерные сечения диффузного рассеяния параллельные OKL на уровнях

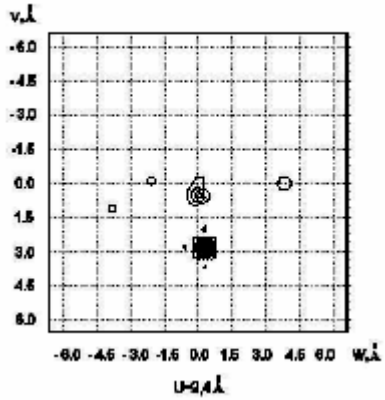
H=0.4 Å^{-1} (а) и H=1.0Å^{-1} (б)





ФУНКЦИЯ ПАТЕРСОНА ПО ДИФФУЗНОМУ РАССЕЯНИЮ



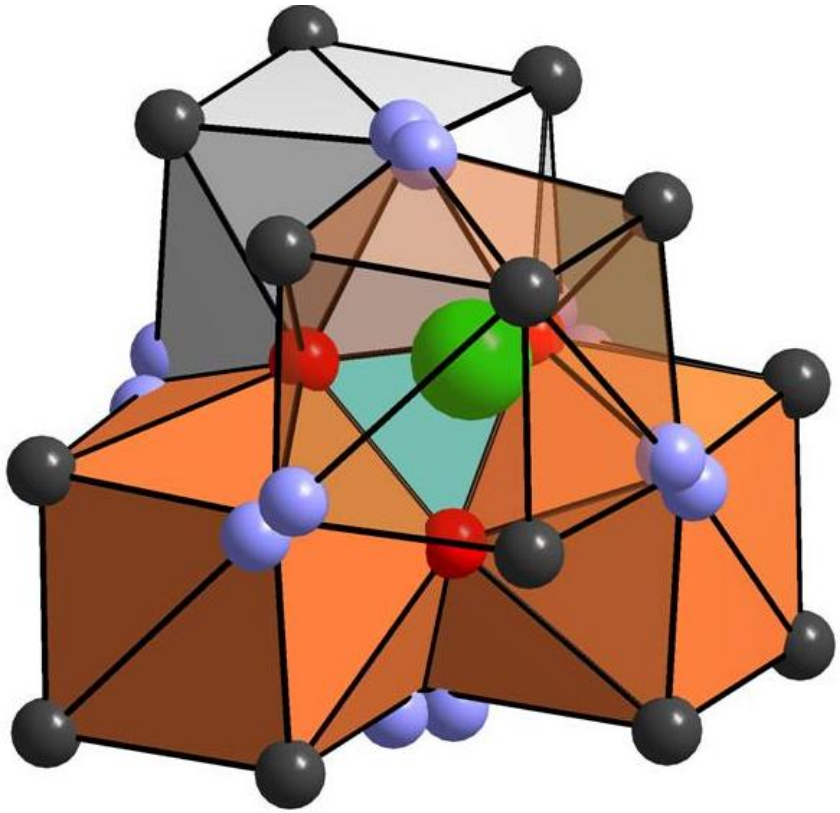


Двумерные сечения функции межатомных векторов параллельные плоскости OVW.
(а) U = 1.20 **Å**
(б) U = 2.40 **Å**

Таблица 2. Координаты сильнейших патерсоновских пиков, их относительные высоты и отвечающие им межатомные векторы

№	Координаты пиков, Å			Высота пиков	Межатомные векторы
	u	v	w		
0	0	0	0	120857	Начальный пик
1	2.25	-2.85	0.30	3417	Tb(2)–Tb(3)
2	0.75	3.00	-2.40	3210	Tb(3)–Tb(1)
3	3.15	0	2.10	3189	Tb(2)–Tb(1)
4	3.45	0.60	1.65	2309	Tb(2)–Cd
5	0.90	3.45	1.50	2279	Tb(3)–Cd
6	0.15	0.45	3.75	2219	Tb(1)–Cd
7	0.90	-0.60	2.10	1107	Tb(2)–F(12)
					Tb(3)–F(17)
					F(15)–Tb(1)
					Cd–F(6)
8	0.30	2.48	-0.30	1065	Tb(2)–F(9)
					Tb(1)–F(13)
					F(18)–Tb(3)
					Cd–F(8)
9	-1.05	-1.20	-1.80	1050	Tb(2)–F(11)
					Tb(3)–F(20)
					Tb(1)–F(16)
					F(5)–Cd
10	2.40	0.60	0	1044	Tb(3)–F(19)
					Tb(1)–F(14)
					F(10)–Tb(2)
					Cd–F(7)
11	-3.45	2.15	1.80	576	Tb(3)–F(12)
					Tb(1)–F(9)
12	3.00	2.40	-2.40	569	Tb(2)–F(13)
					Tb(3)–F(14)
13	1.65	-3.45	2.40	546	Tb(2)–F(17)
					Tb(1)–F(19)
14	3.15	3.00	1.35	528	Tb(2)–F(8)
					Tb(3)–F(7)
15	0	2.85	3.45	527	Tb(3)–F(6)
					Tb(1)–F(8)

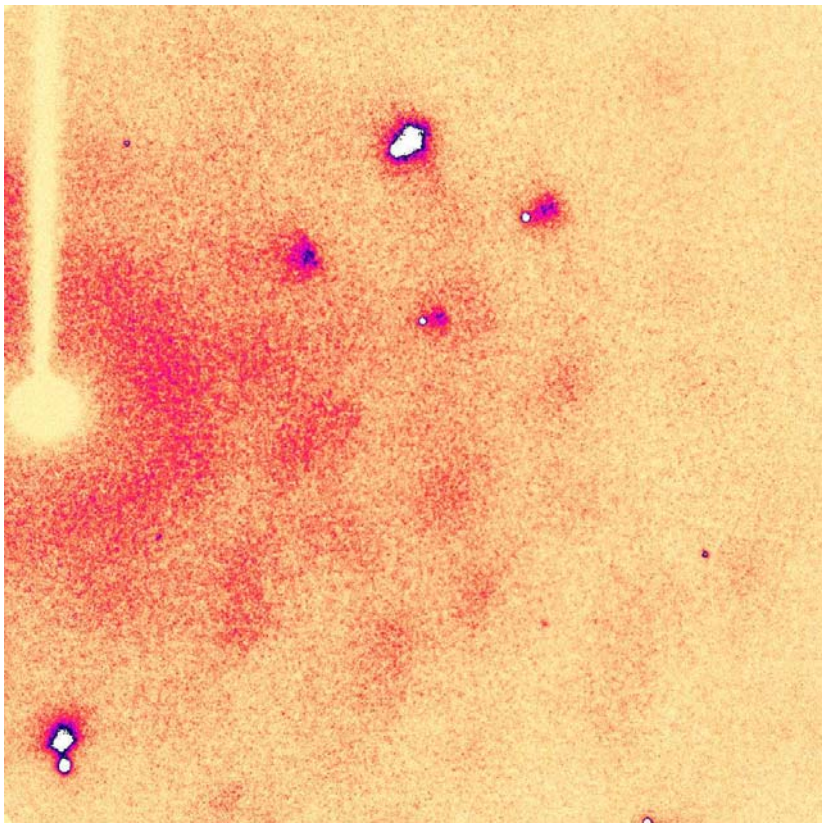
Исходные и вычисленные по суперпозиционному синтезу координаты атомов наночастицы

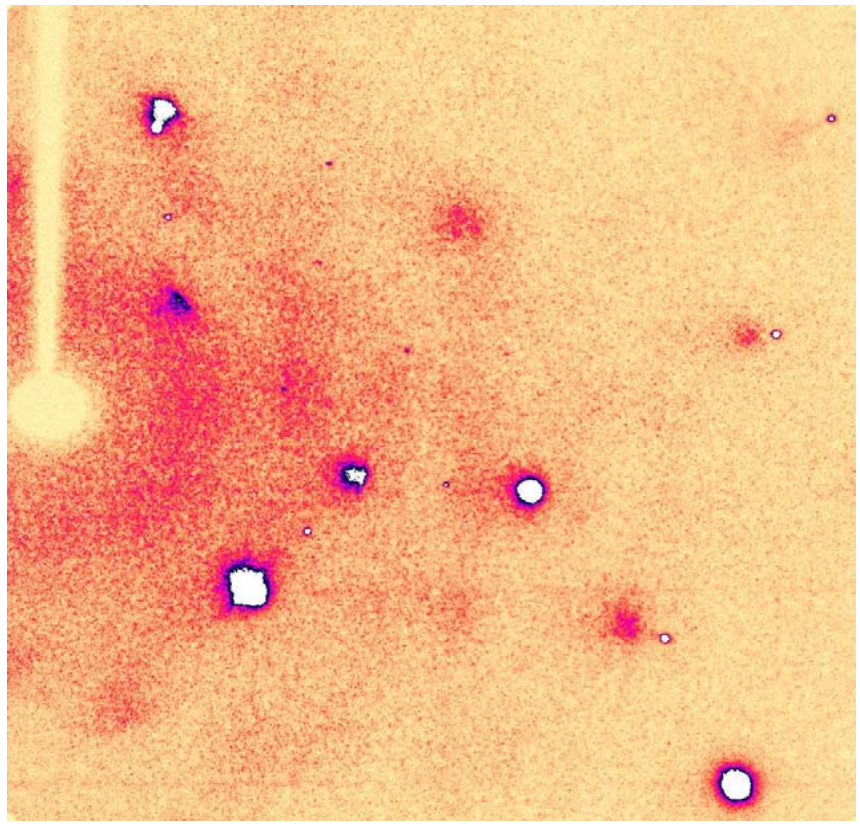


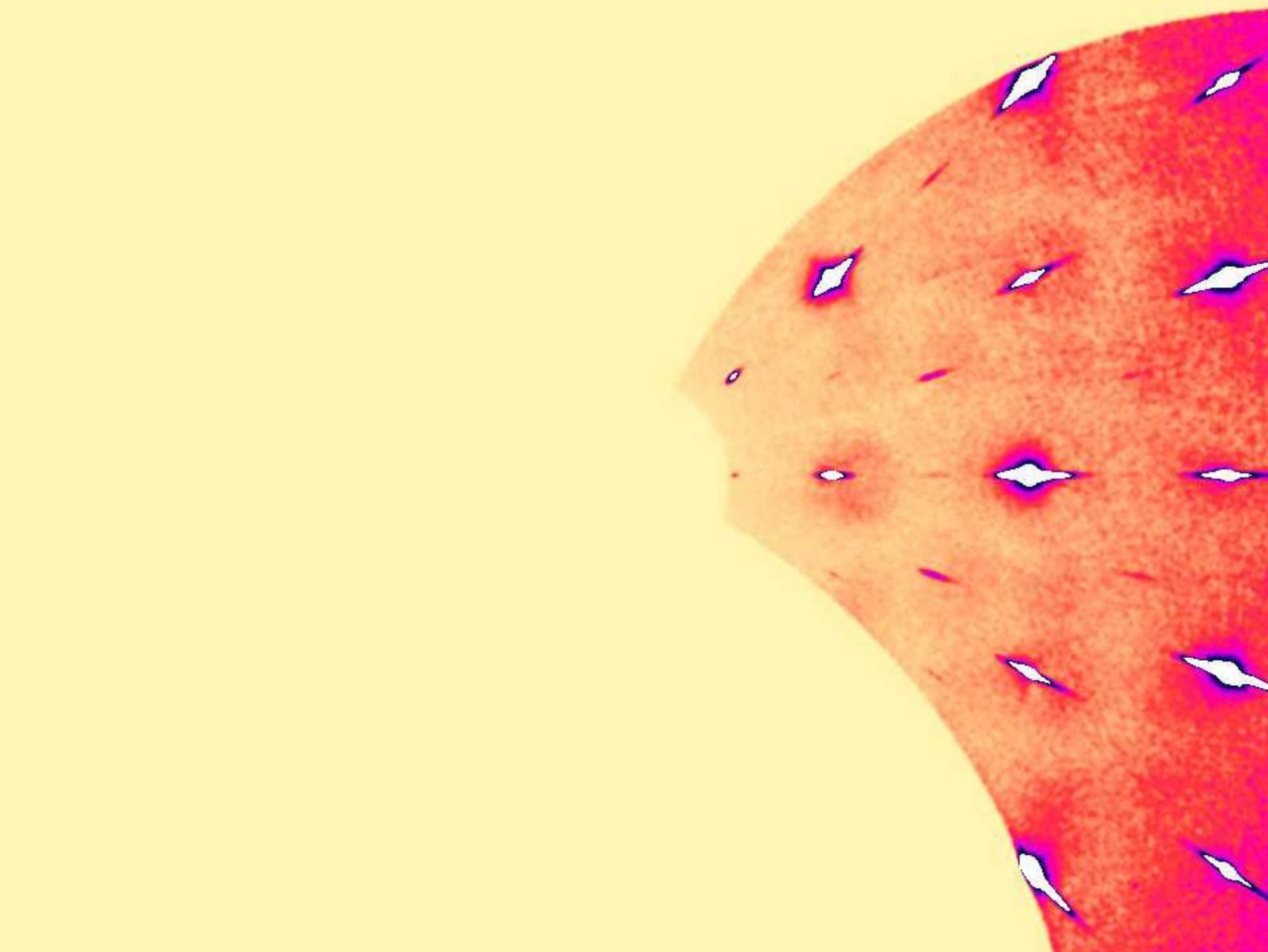
Атомы	Координаты атомов, Å					
	исходные			вычисленные		
	x	y	z	x	y	z
Cd	0	0	0	0	0	0
Tb1	0.182	0.522	3.807	0.15	0.45	3.78
Tb2	3.400	0.589	1.700	3.47	0.60	1.66
Tb3	0.862	3.467	1.427	0.91	3.47	1.51
F1	1.855	1.910	2.893	1.81	1.96	2.87
F2	1.733	1.561	0.346	1.81	1.51	0.30
F3	-0.420	1.526	1.756	-0.45	1.51	1.81
F4	1.278	-0.409	1.939	1.21	-0.45	1.96
F5	-1.111	-1.144	-1.733	-1.06	-1.21	-1.81
F6	0.929	0.622	-2.073	0.91	0.60	-2.11
F7	-2.289	0.556	0.033	-2.27	0.60	0
F8	0.234	-2.335	0.309	0.30	-2.42	0.30
F9	3.644	-1.729	1.999	3.62	-1.81	2.11
F10	5.676	0.031	1.660	5.74	0	1.66
F11	4.499	1.731	3.427	4.53	1.66	3.47
F12	4.321	1.205	-0.372	4.38	1.21	-0.45
F13	0.426	-1.796	4.106	0.45	-1.81	4.23
F14	-2.102	1.072	3.834	-2.11	1.06	3.93
F15	-0.747	-0.102	5.866	-0.76	-0.15	5.89
F16	1.293	1.665	5.526	1.36	1.66	5.59
F17	1.784	4.082	-0.645	1.81	4.08	-0.60
F18	0.610	5.776	1.115	0.60	5.89	1.06
F19	-1.422	4.016	1.454	-1.51	4.08	1.36
F20	1.970	4.598	3.155	1.96	4.68	3.17
F21	2.693	-0.654	-0.039	2.27	-0.60	0
F22	2.080	-0.760	-0.345			
F23	-1.126	-0.826	1.753	0.91	-0.60	2.11
F24	-1.093	-0.732	2.439			
F25	-0.448	2.118	-0.618	-0.15	2.27	-0.30
F26	-0.293	2.732	-0.361			
F27	-0.116	3.259	3.438	0	2.87	3.47
F28	-0.238	2.728	3.867			
F29	3.559	2.807	1.381	3.17	2.87	1.36
F30	3.102	3.325	1.332			
F31	2.879	-0.138	3.761	2.57	0	3.78
F32	2.300	-0.150	4.140			

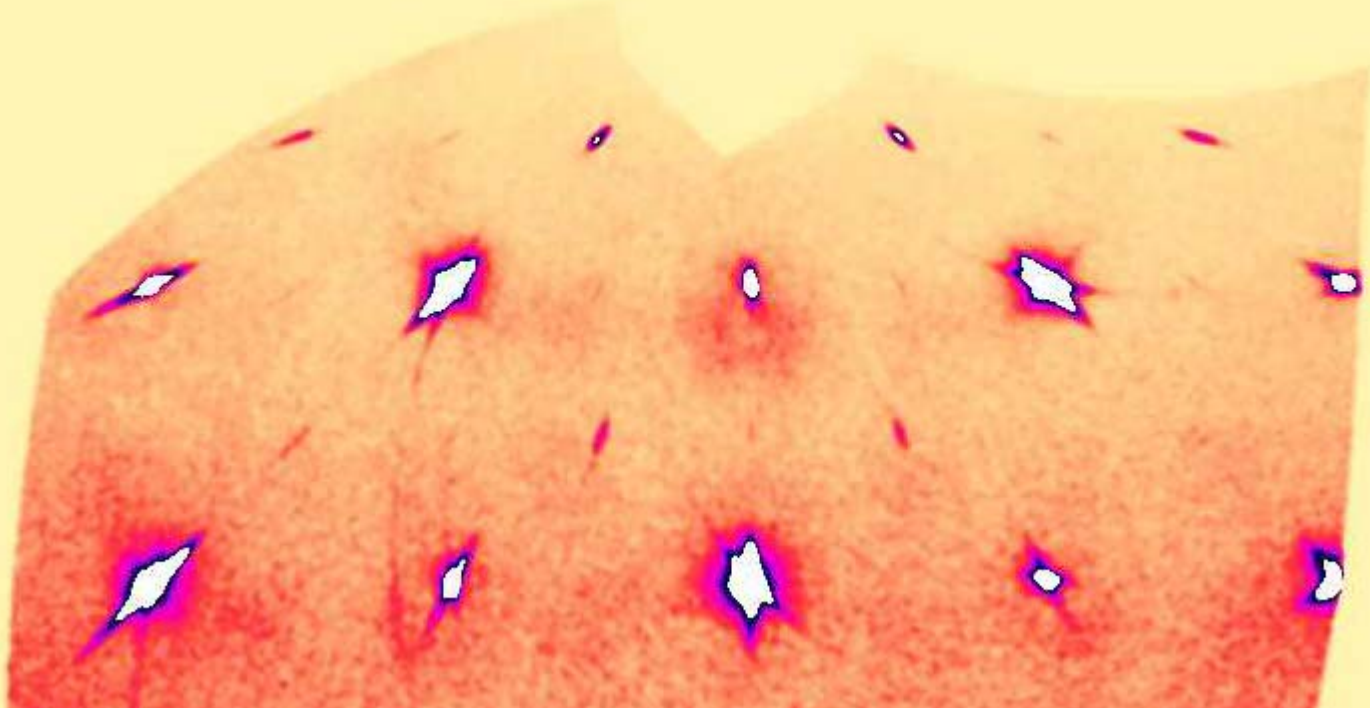
ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

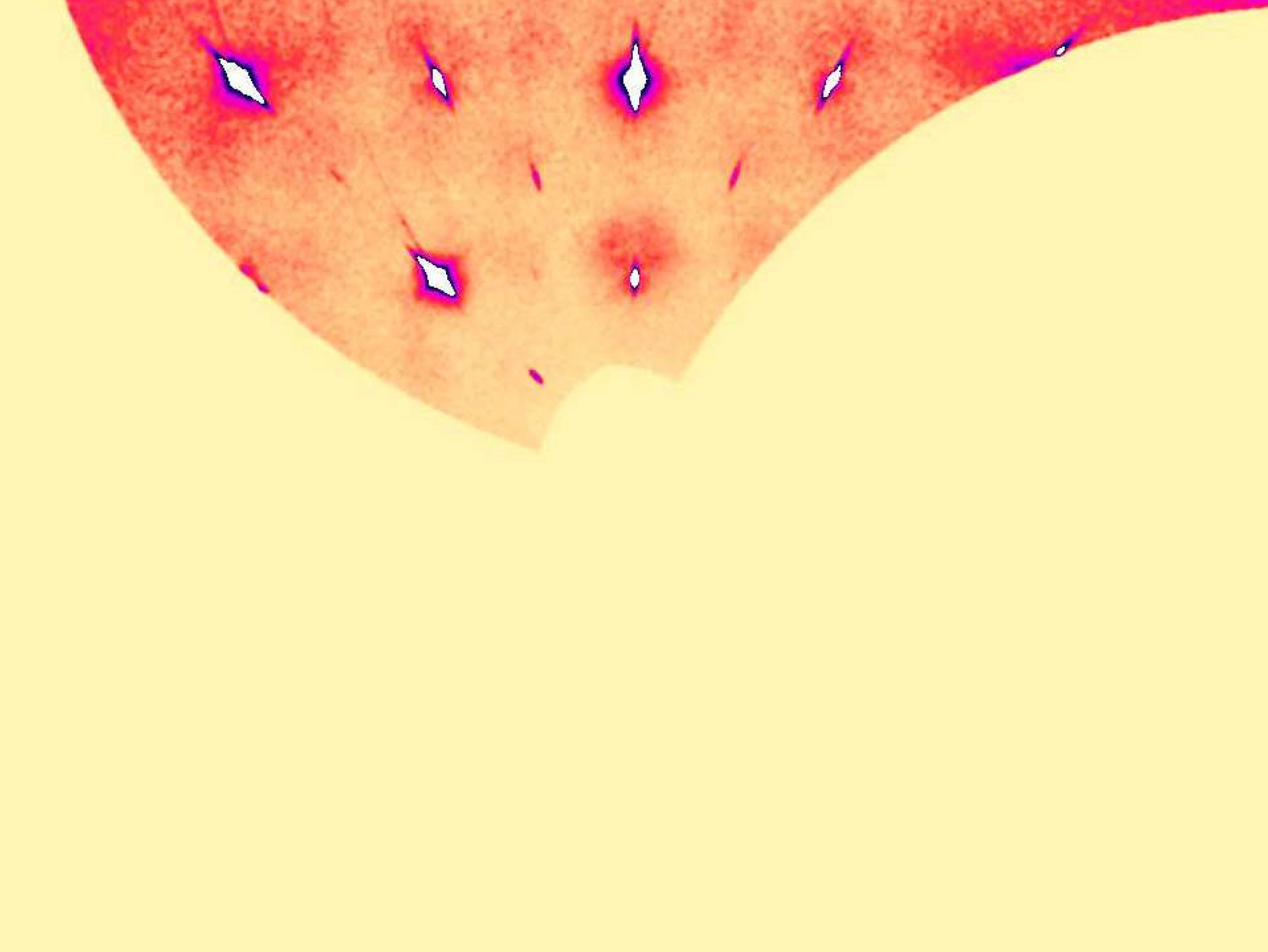
1. Одиночная наночастица.
2. Порошок из наночастиц.
3. Монокристалл с кластерами
(Ca0.90La0.10)F2.10
При каждом из 6 угловых положений образца снято 980 фреймов (980 x 6 = 5880), шаг 0.1o, экспозиция на каждом шаге 30 сек.

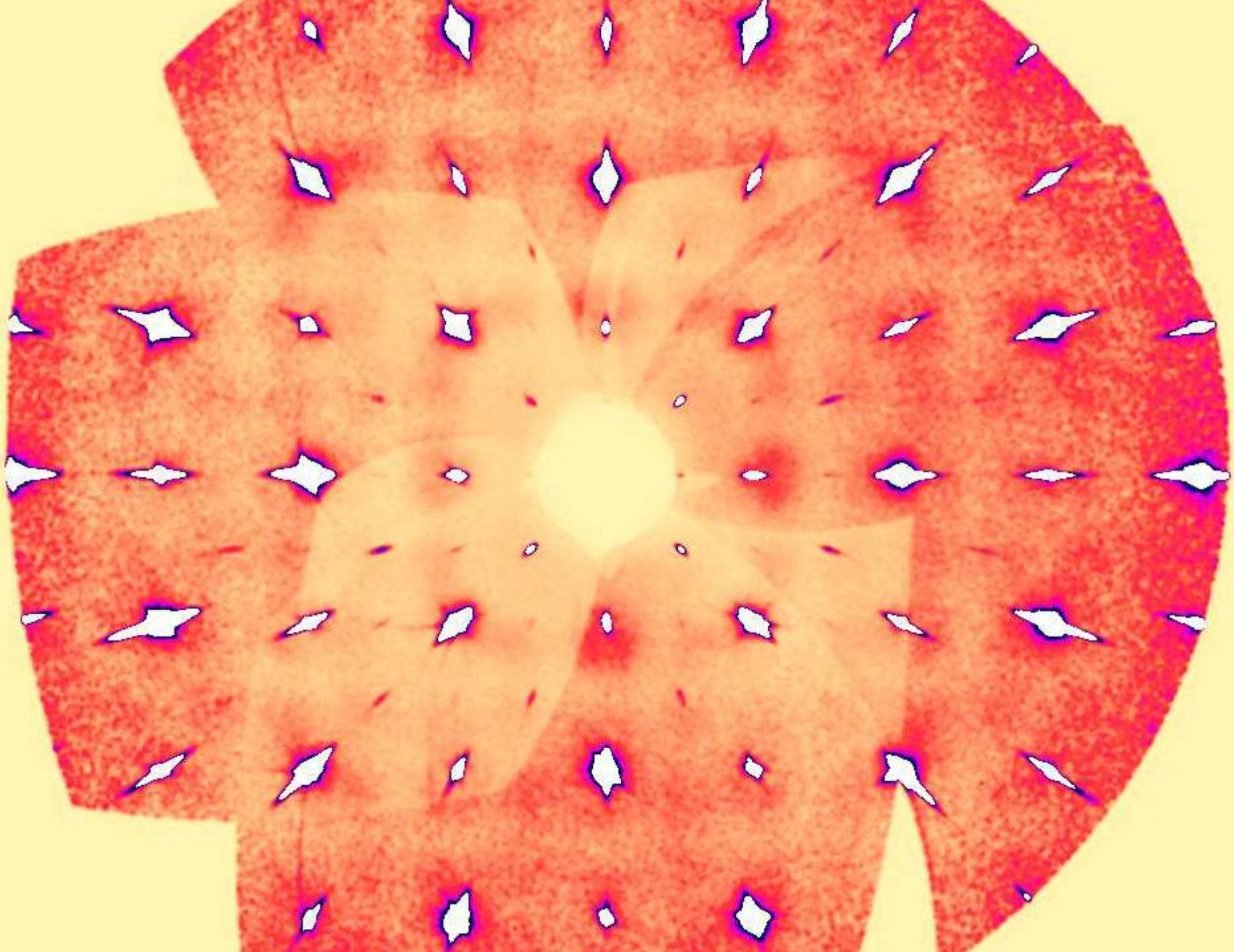






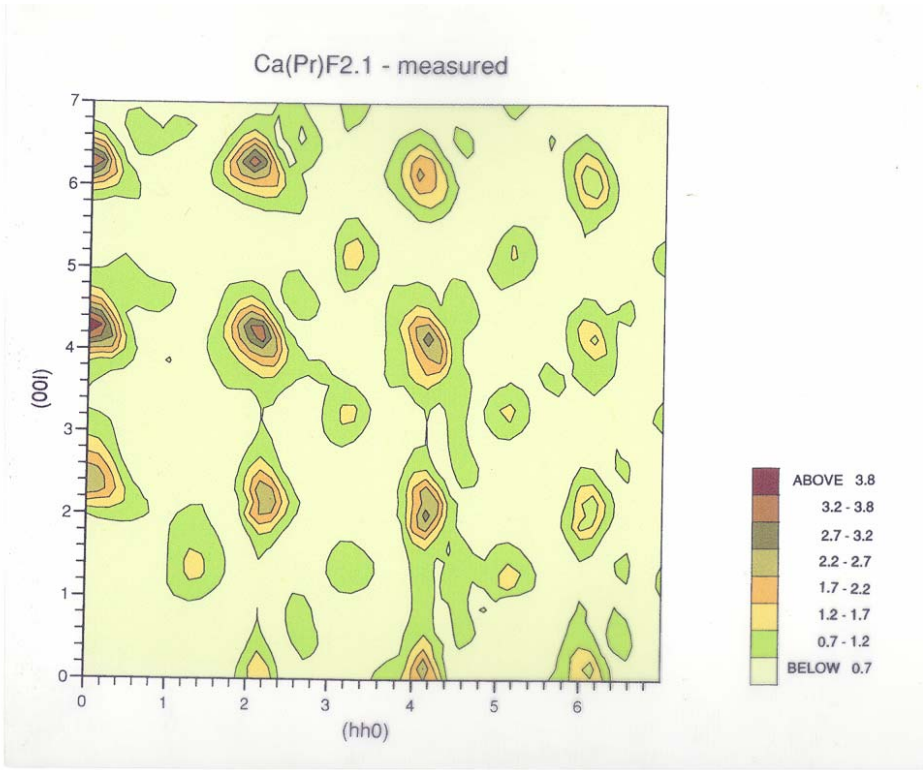


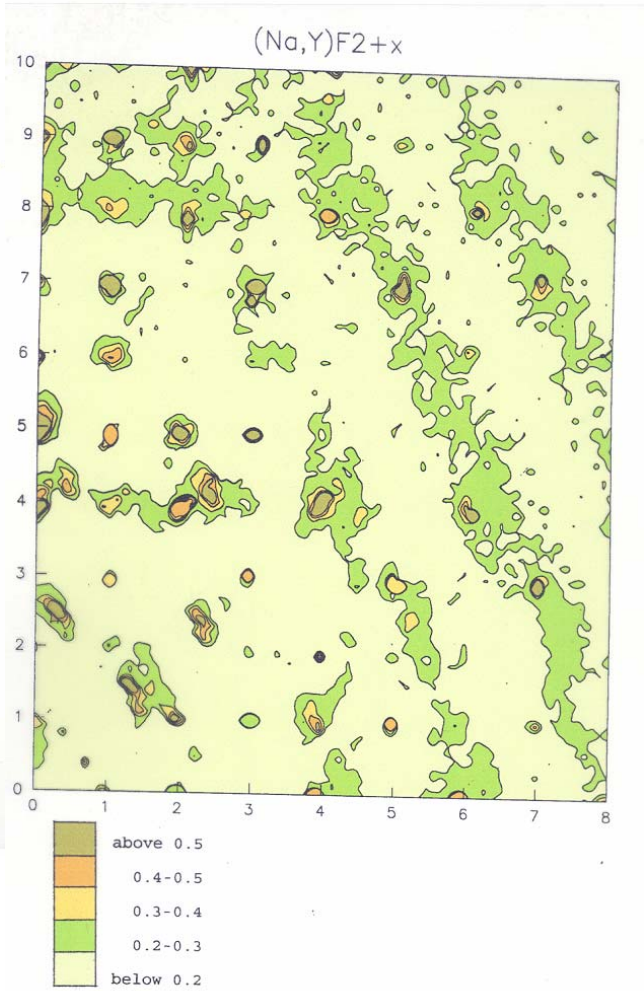


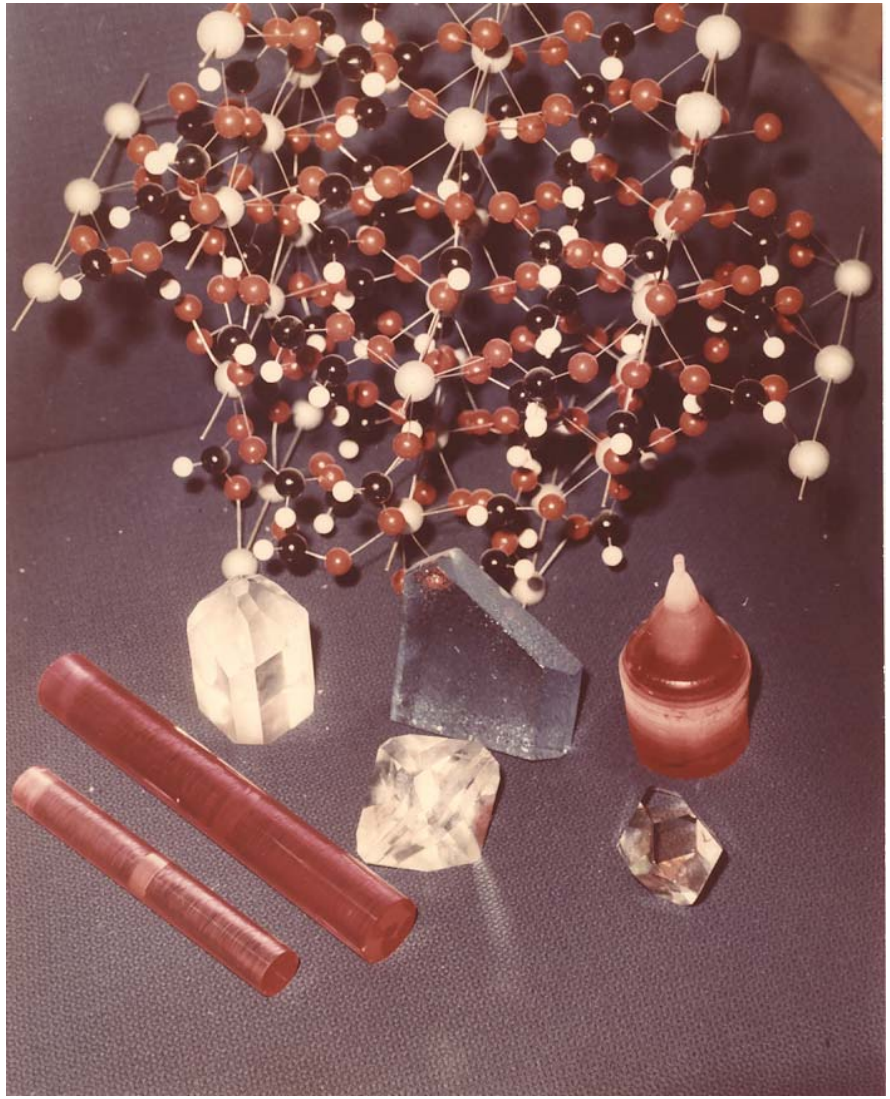


ЕЩЕ ПРОБЛЕМЫ

1. **Множественность физических причин диффузного рассеяния.**
2. **Проблема фона.**
3. **Уточнение атомной структуры наночастиц по диффузному рассеянию.**
4. **Нейтронография 1996 г.**







Благодарю за внимание