

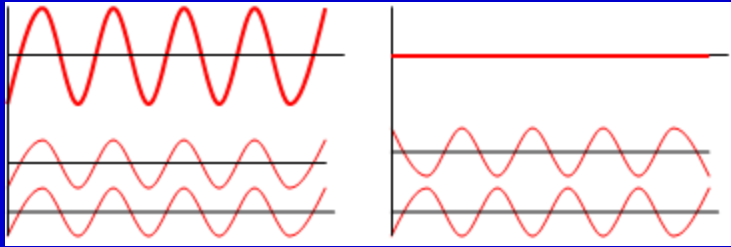


Difracția de neutroni (și de electroni)

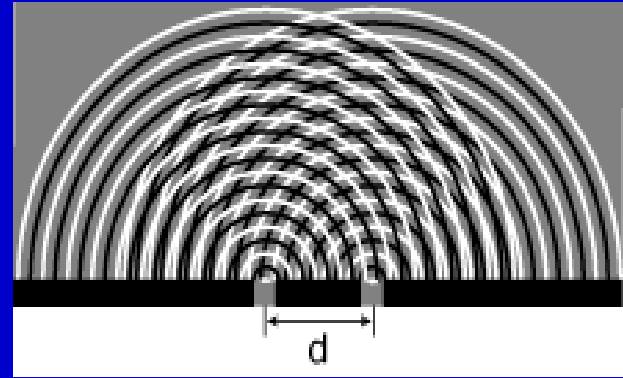
Introducere

- Bazele difracției de neutroni pentru analiza structurii cristaline.
- Exemple
- cuprins:
 - Cum putem investiga structura cristalina?
 - Ce este difracția?
 - Difracția pe monocristale și pulberi
 - Avantajele difracției de neutroni față de difracția de raze X.
 - □ Cum arată un experiment de difracție de neutroni?

Difracția

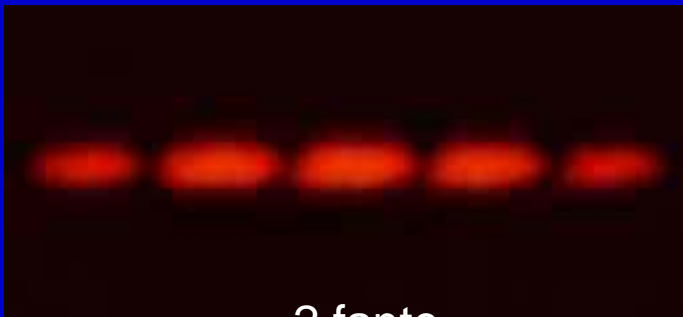


Interferența a două unde



Difracția pe două fante

Se poate face cu radiație electromagnetică (dar și cu neutroni și electroni)!



2 fante



2 fante și 5 fante

Relevanța difracției de neutroni

- Ce face ca difracția de neutroni să fie interesantă pentru studiul structurii cristaline?
 - De multe ori este singura modalitate de a observa structura cristalină cu înaltă precizie, analiza mișcării termice și a dizordinii locale
 - Studiul structurilor cristaline complexe
 - Determinarea poziției atomilor ușori
 - Determinarea structurilor magnetice

Premii Nobel

The Nobel Prize in Physics 1935



James Chadwick



"for the discovery of the neutron"

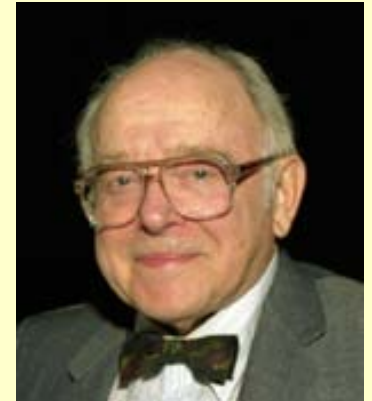
The Nobel Prize in Physics 1994

"In simple terms,
Clifford G. Shull
has helped answer the question
of **where atoms are**,

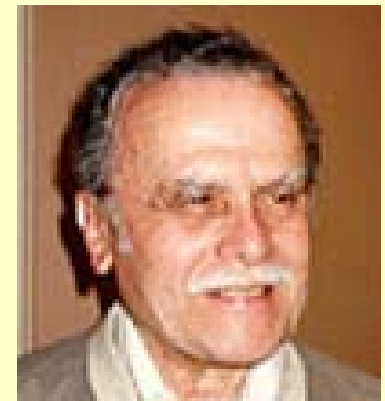
and

Bertram N. Brockhouse the
question of **what atoms do**",
(Nobel citation)

"for pioneering contributions to the
development of neutron scattering
techniques for studies of
condensed matter"

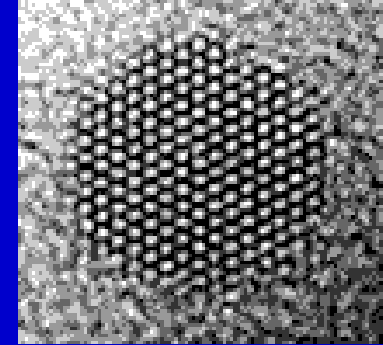


"for the
development of
the neutron
diffraction
technique"



"for the
development of
neutron
spectroscopy"

Cum să observăm atomii ...



- E imposibil prin microscopie
 - Lungimea de undă trebuie să fie mai mică decât obiectul
 - Nu putem folosi razele X în microscopie
 - Microscopia electronică merge destul de departe,
 - dar nu chiar așa departe
 - Nu putem primi informații despre structura internă a materiei cristaline
 - Atomii sunt aranjați în seturi de plane echidistante, în rețeaua cristalină

câteva proprietăți importante ale neutronului

Lungimea de undă De Broglie :

Masa = 1.68×10^{-27} kg (masa fotonului = zero)

Sarcina = zero (sarcina fotonului = zero)

Spin = 1/2 (spinul fotonului = 1)

Momentul magnetic de dipol = -9.66×10^{-27} JT⁻¹ (momentul fotonului = 0)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = k_B T$$
$$\lambda = \frac{h}{m_n v}$$

tipuri de neutroni	Energia (meV)	Temperatura (K)	Lungimea de undă (Å)
"reci":	0,1 - 10	1 - 120	4 - 30
"termici":	5 - 100	60 - 1000	1 - 4
"fierbinți":	100 - 500	1000 - 6000	0,4 - 1

pentru experimente de difracție sunt utilizați neutroni termici cu viteza ~ 2000 m/s la temperatura camerei



Neutrons are **NEUTRAL** particles. They

- are highly penetrating,
- can be used as nondestructive probes, and
- can be used to study samples in severe environments.



Neutrons have a **MAGNETIC** moment. They can be used to

- study microscopic magnetic structure,
- study magnetic fluctuations, and
- develop magnetic materials.



Neutrons have **SPIN**. They can be

- formed into polarized neutron beams,
- used to study nuclear (atomic) orientation, and
- used for coherent and incoherent scattering.



The **ENERGIES** of thermal neutrons are similar to the energies of elementary excitations in solids. Both have similar

- molecular vibrations,
- lattice modes, and
- dynamics of atomic motion.



The **WAVELENGTHS** of neutrons are similar to atomic spacings. They can determine

- structural sensitivity,
- structural information from 10^{-13} to 10^{-4} cm, and
- crystal structures and atomic spacings.



Neutrons "see" **NUCLEI**. They

- are sensitive to light atoms,
- can exploit isotopic substitution, and
- can use contrast variation to differentiate complex molecular structures.

	$\lambda[\text{\AA}]$	$k[1/\text{\AA}]$	$v(\text{m/s})$	E	$\max\Delta E/E$
Fotoni	5000	10^{-3}	$3 \cdot 10^8$	eV	10^{-8}
Raze X	1	1	$3 \cdot 10^8$	keV	10^{-6}
electron	1	1	$6 \cdot 10^7$	150eV	10^{-5}
neutron	1	1	400	meV	10^{-6}

De ce difracție de neutroni?

De ce neutroni?

Neutronii și razele X interacționează cu materia în mod diferit:

Neutronii interacționează cu nucleul

Razele X interacționează cu electronii

Secțiunea
eficace de
ciocnire

H

C

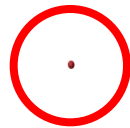
N

O

S

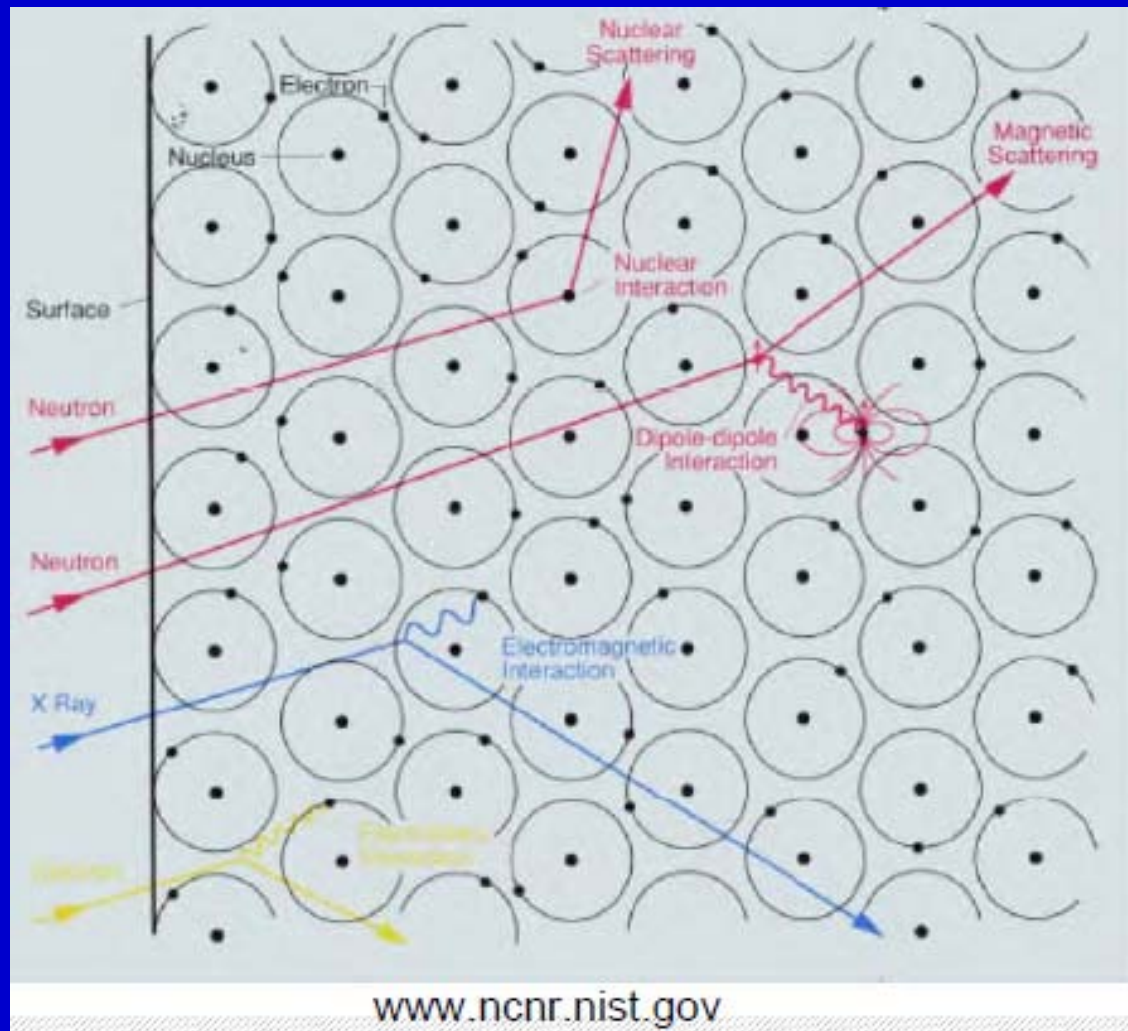
Br

X



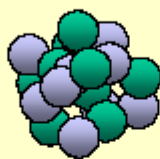
N





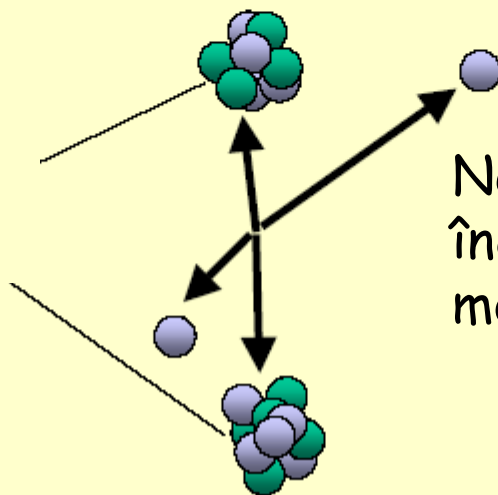
Producerea neutronilor prin fisiune

Neutron lent

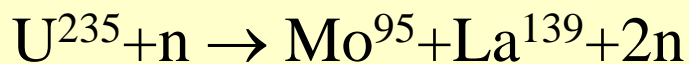


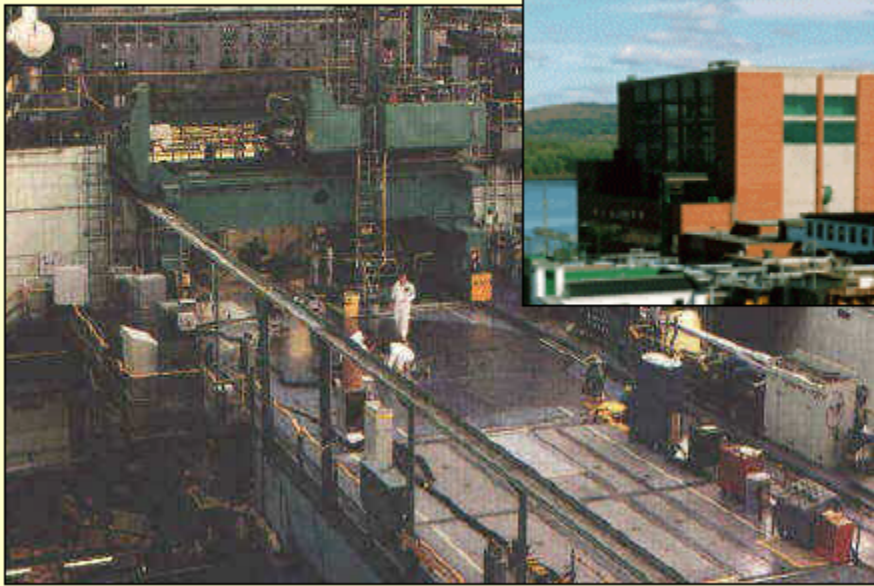
^{235}U Nucleu

Fragmente
de fisiune



Neutronii rapizi sunt
încetiniți de ciocnirile din
moderator (C , H_2O , D_2O)





NRU Reactor, Chalk River, Canada (1957)



FRM-II Reactor, Munich, Germany (2002)

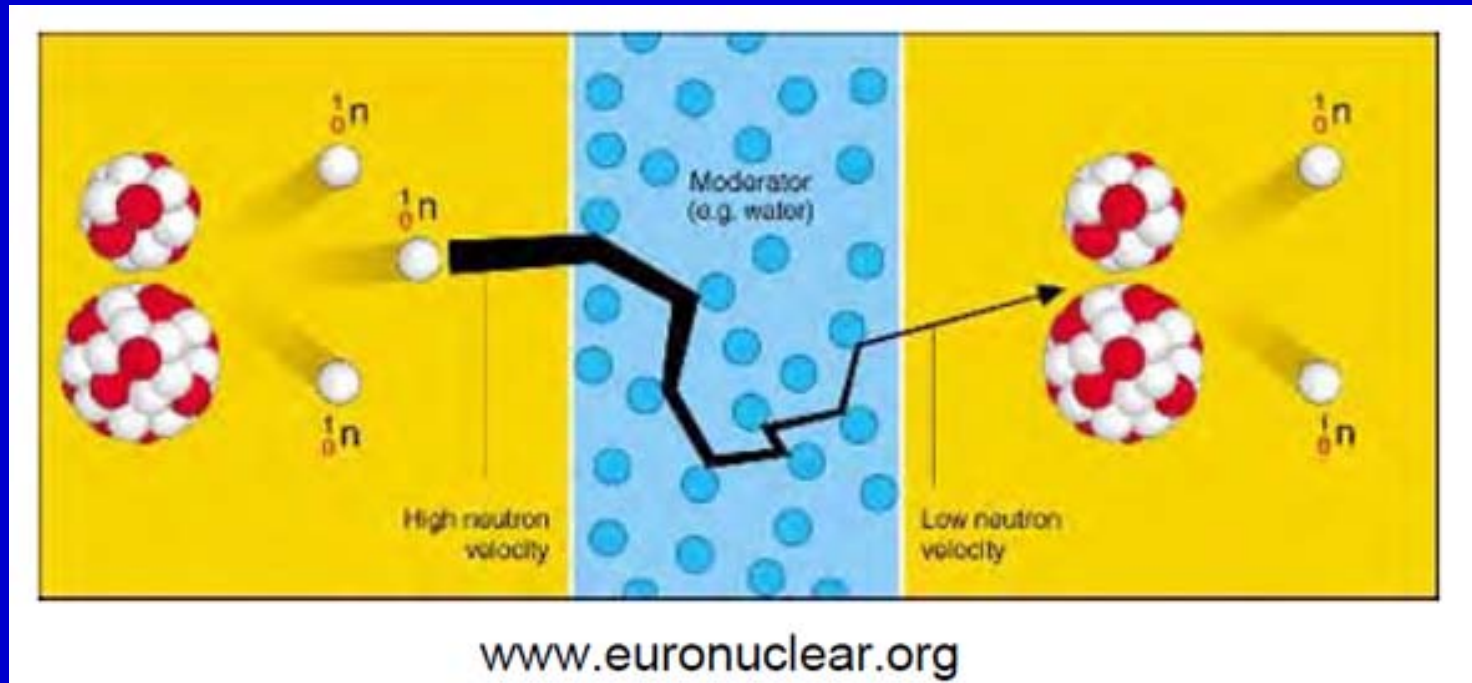
"neutroni termici" -temperatura moderatorului ~ 50°C

"neutroni reci- temperatura moderatorului ~ -250°C

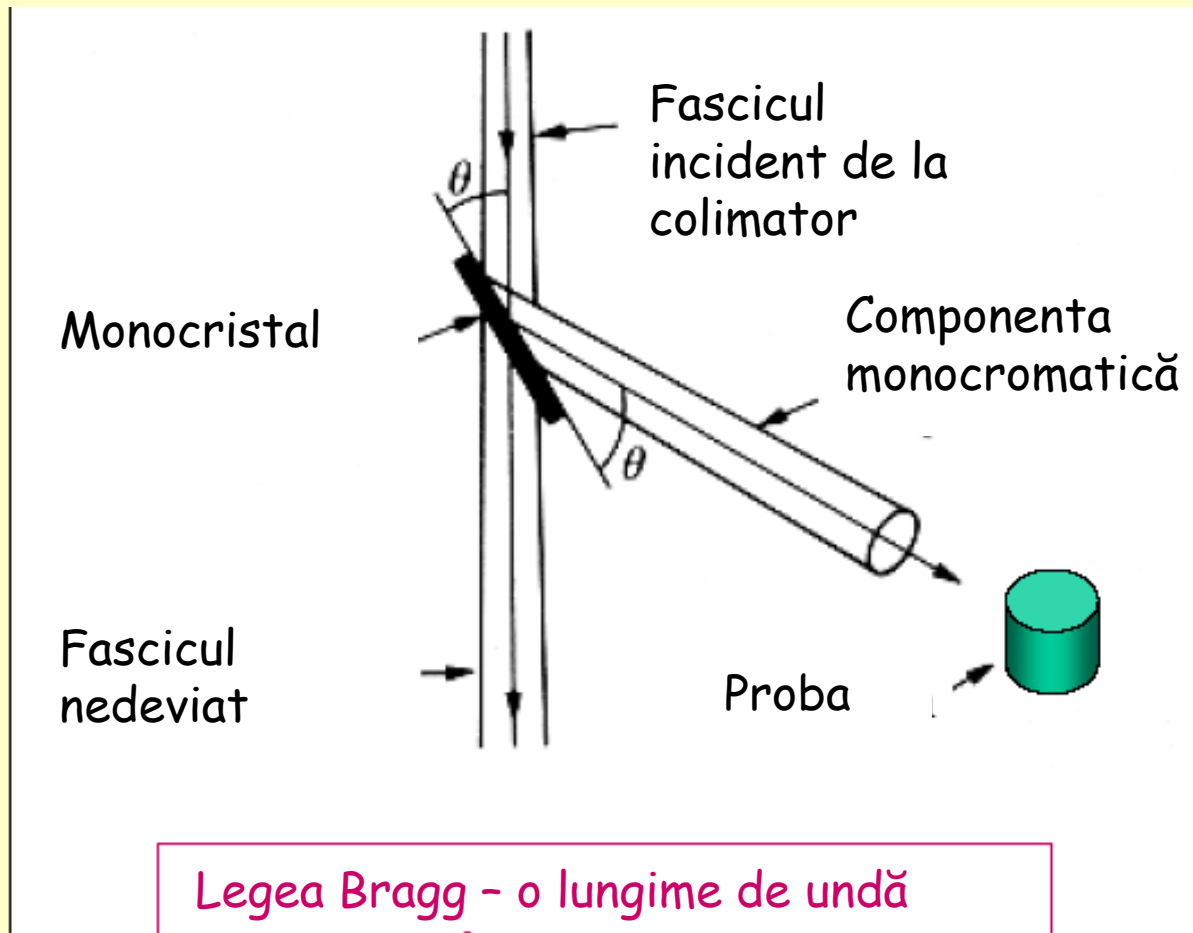


Institutul Laue-Langevin Grenoble, Franța

Încetinirea neutronilor de mare viteză cu un moderator



Selectăm o lungime de undă prin difracția Bragg pe un cristal

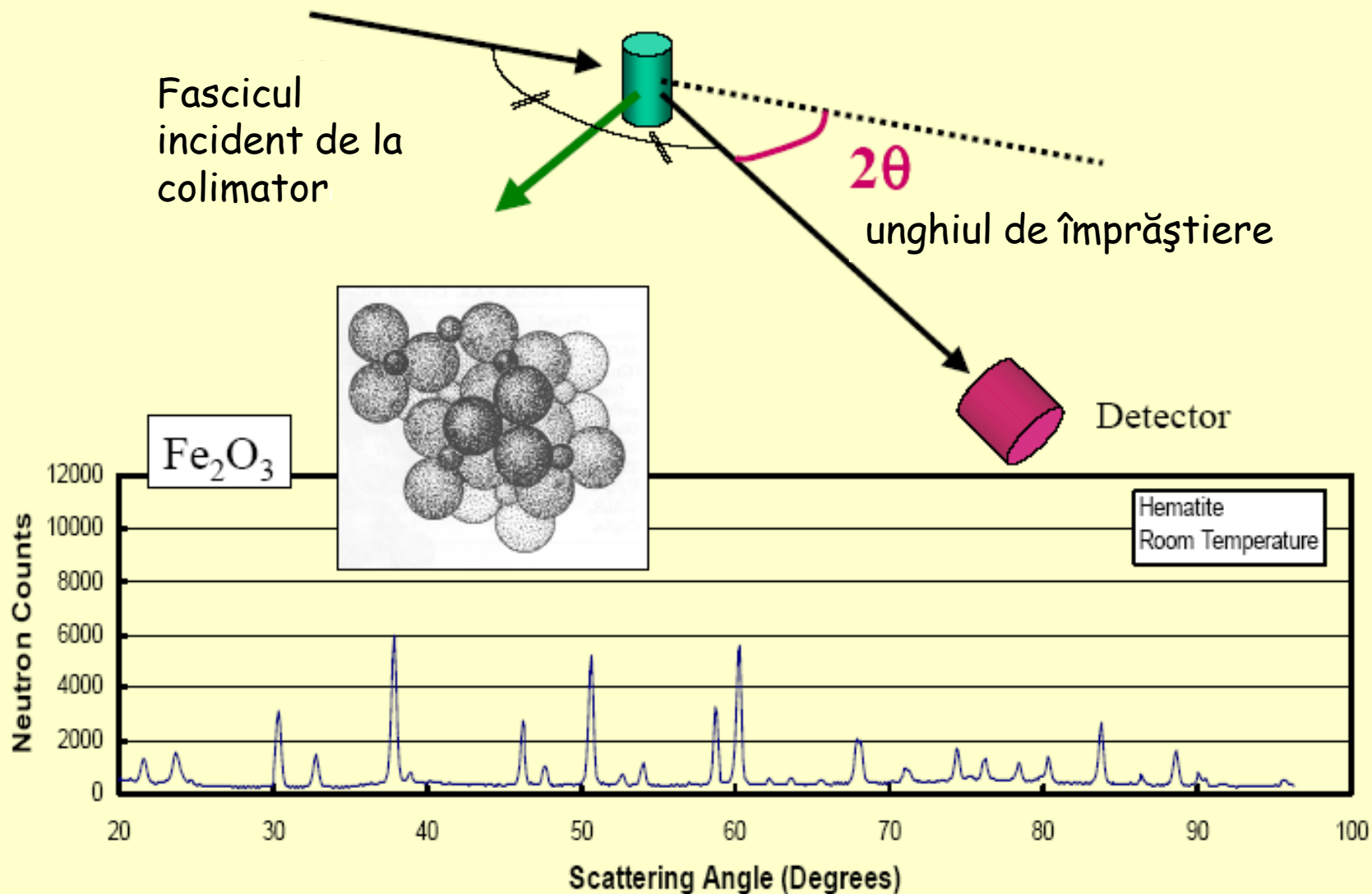


Legea Bragg - o lungime de undă

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

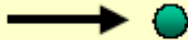
Bacon

Figura de difracție relevă structura cristalină

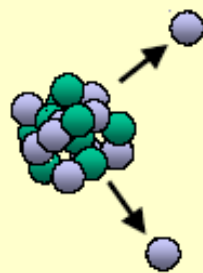


Producerea neutronilor prin spalație

proton rapid

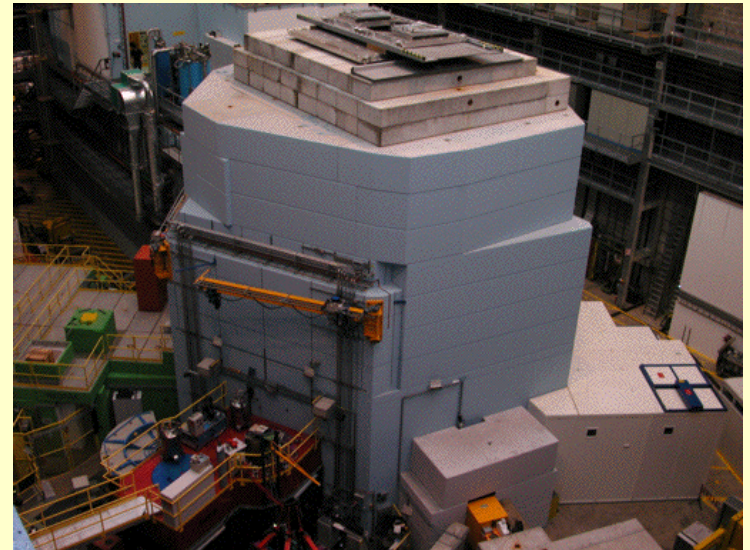
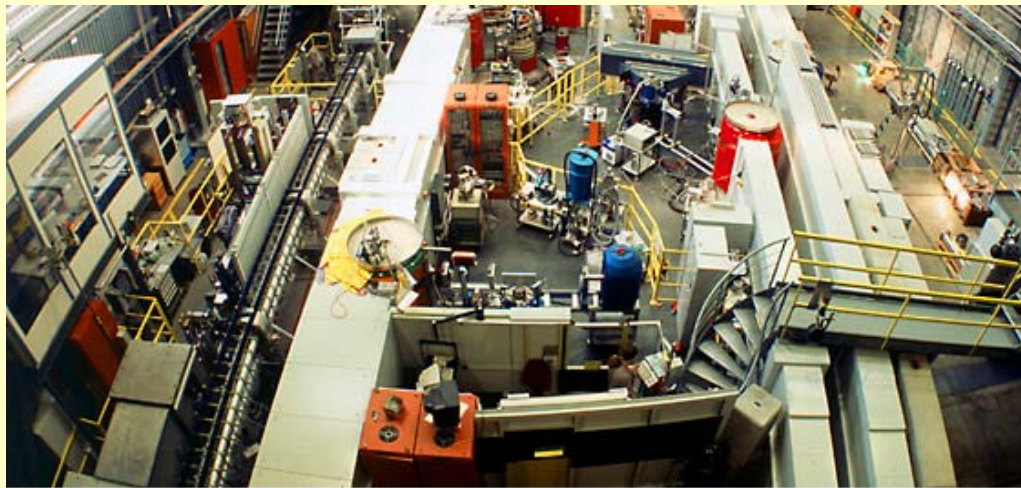
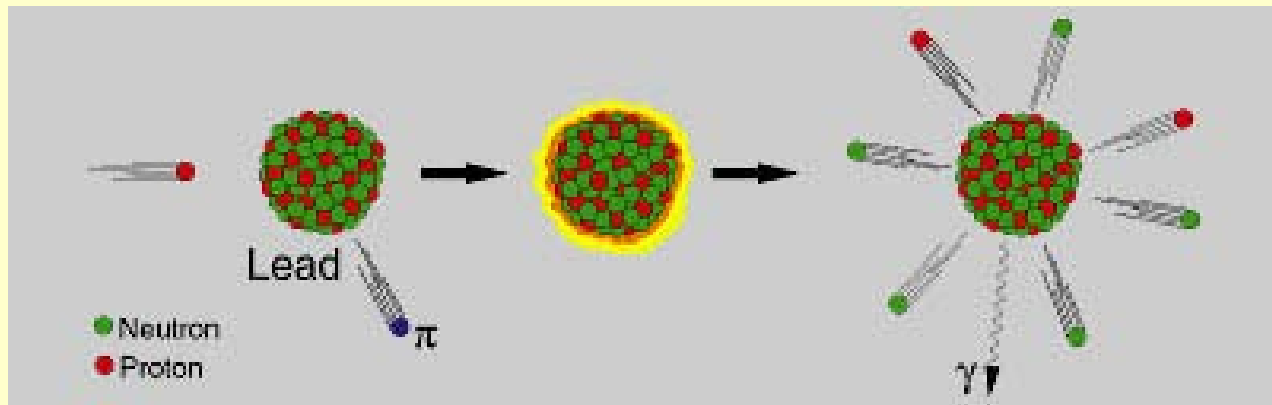


nucleu greu (Ta, U, Hg)



Neutronii rapizi sunt încetiniți de ciocnirile din moderator (CH_4 , H_2O , D_2O)

În fizica nucleară "spallation"- spalație este procesul în care un nucleu greu ciocnit de un proton energetic emite un mare număr de neutroni, reducându-și masa.



PSI Villigen, Elve'ia

Reactor - Sources

- Budapest Neutron Centre, AEKI, Budapest, Hungary
- Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner-Institut, Berlin
- Center for Fundamental and Applied Neutron Research (CFANR), Rez nr Prague, Czech Republic
- FRJ-2 Reactor, Forschungszentrum Jülich, Germany
- Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia
- GKSS Institute for Materials Research, Hamburg, Germany
- Institut Laue Langevin, Grenoble, France
- Interfacultair Reactor Instituut, Delft University of Technology, NL
- JEEP-II Reactor, IFE, Kjeller, Norway
- Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France
- Ljubljana TRIGA MARK II Research Reactor, J. Stefan Institute, Slovenia
- St. Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, Russia
- Studsvik Neutron Research Laboratory (NFL), Studsvik, Sweden
- Centro Atomico Bariloche, Rio Negro, Argentina
- Chalk River Neutron Program for Material Research, Chalk River, Ontario, Canada
- High Flux Isotope Reactor (HFIR), Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
- Los Alamos Neutron Science Center (LANSCE), New Mexico, USA
- McMaster Nuclear Reactor, Hamilton, Ontario, Canada
- MIT Nuclear Reactor Laboratory, Massachusetts, USA
- NIST Center for Neutron Research, Gaithersburg, Maryland, USA
- Peruvian Institute of Nuclear Energy (IPEN), Lima, Peru
- University of Missouri Research Reactor, Columbia, Missouri, USA
- University of Illinois Triga Reactor, Urbana-Champaign, Illinois, USA
- Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights, Australia
- High-flux Advanced Neutron Application Reactor (HANARO), Korea
- Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), Tokai, Japan
- KENS Neutron Scattering Facility, KEK, Tsukuba, Japan
- Kyoto University Research Reactor Institute (KURRI), Kyoto, Japan
- Malaysian Institute for Nuclear Technology Research (MINT), Malaysia
- Australian Replacement Research Reactor, Lucas Heights, Australia
- Canadian Neutron Facility, Chalk River, Ontario, Canada
- FRM-II Research Reactor, Garching, Germany

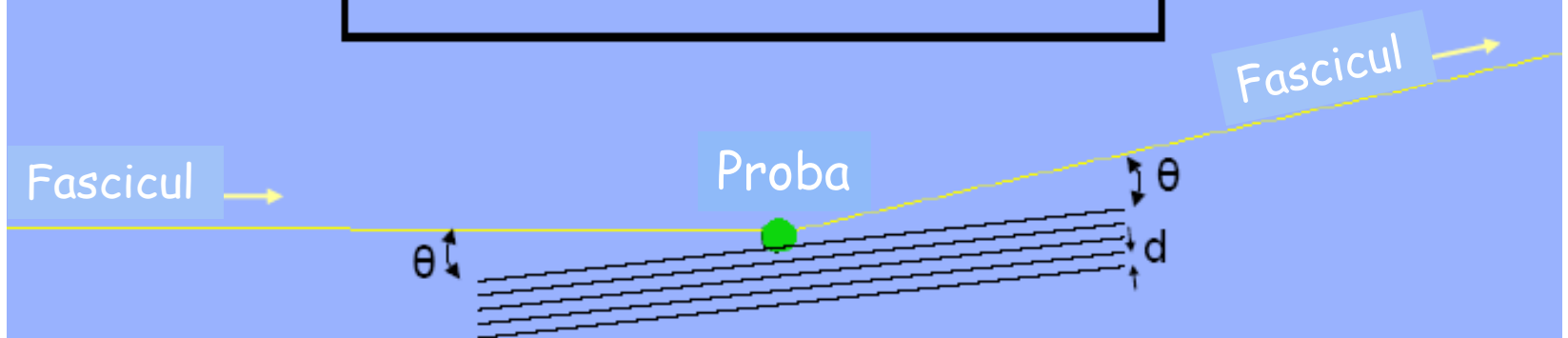
Spallation Sources

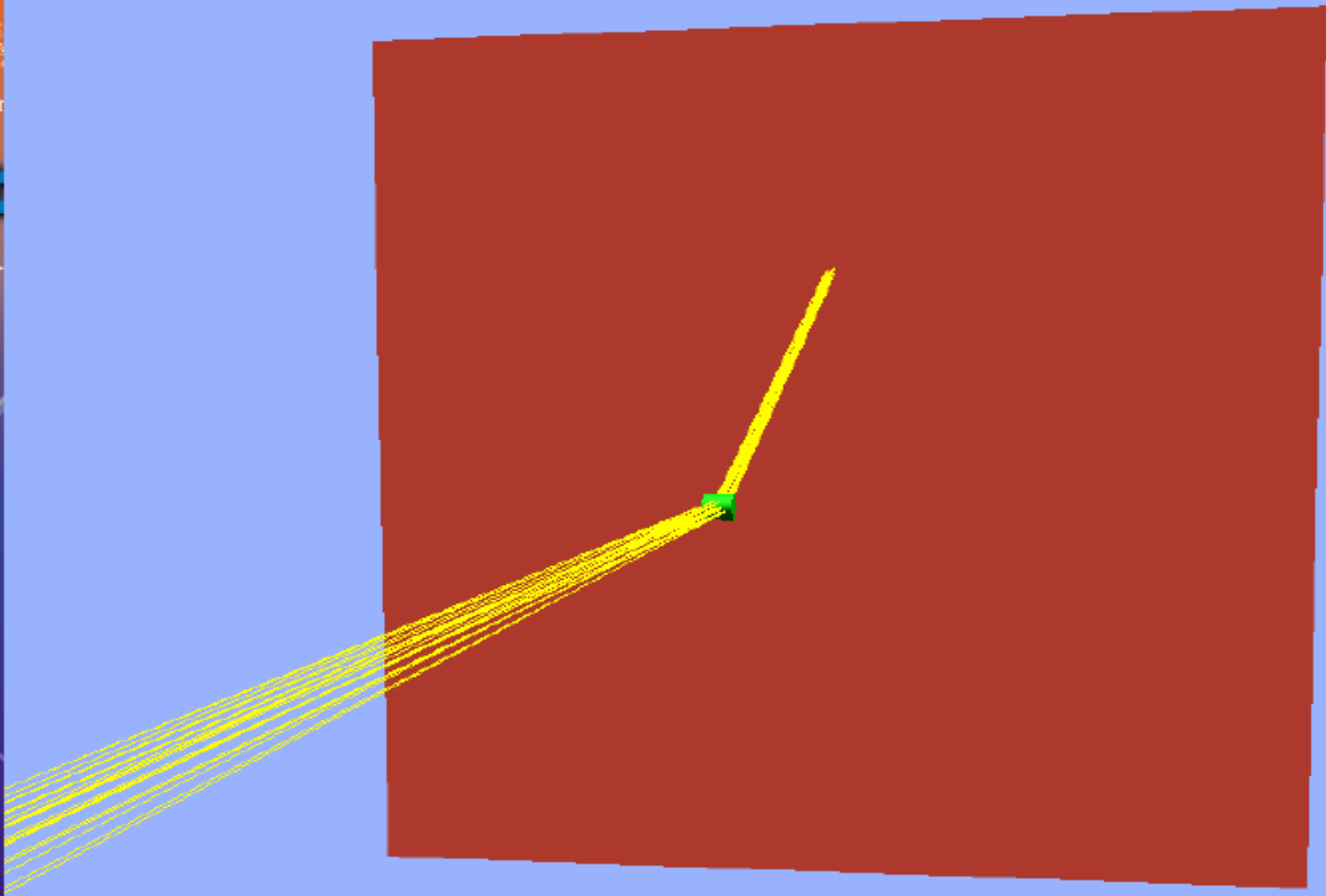
- ISIS Pulsed Neutron Facility, Rutherford-Appleton Laboratory, Oxfordshire, UK
- Swiss Spallation Neutron Source (SINQ), Villigen Switzerland Bragg
- Intense Pulsed Neutron Source (IPNS), Argonne National Laboratory, Illinois, USA
- Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
- Austron Spallation Neutron Source, Vienna, Austria
- European Spallation Source (ESS)
- Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC), Tokai, Japan

din cryocourse
Grenoble 2011

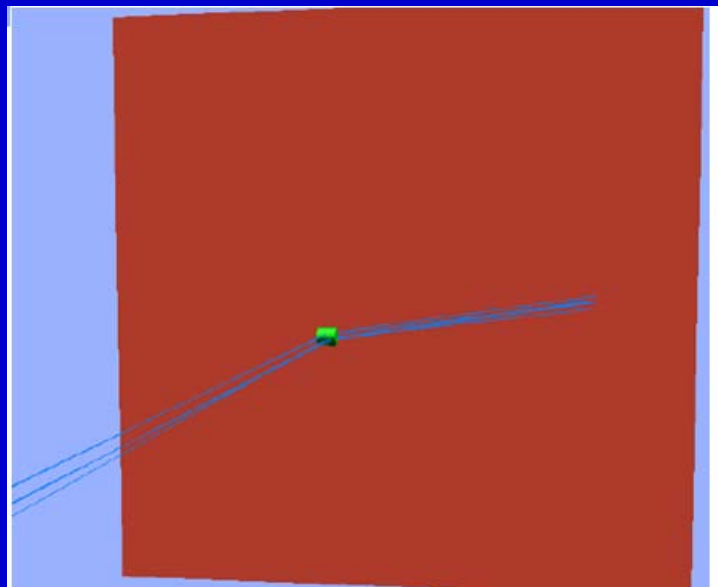
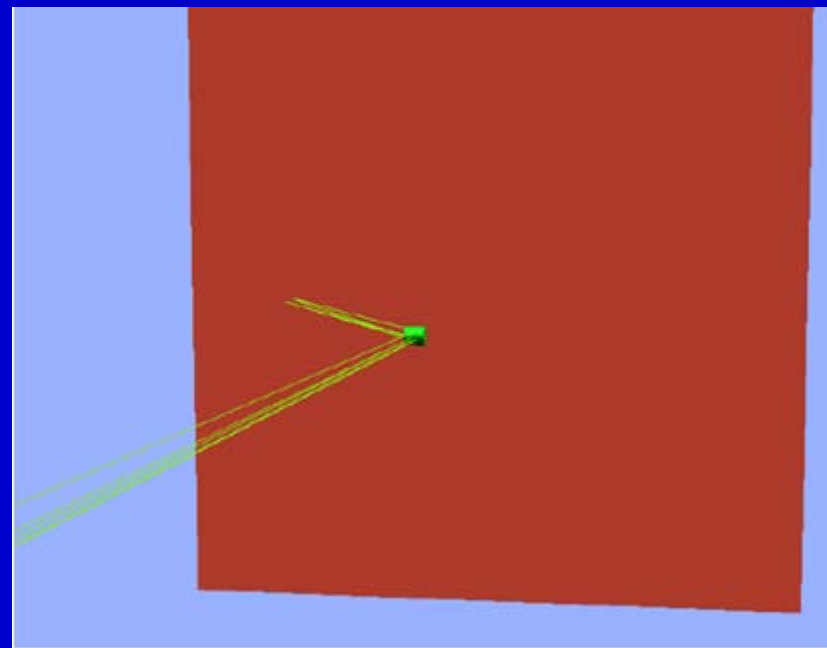
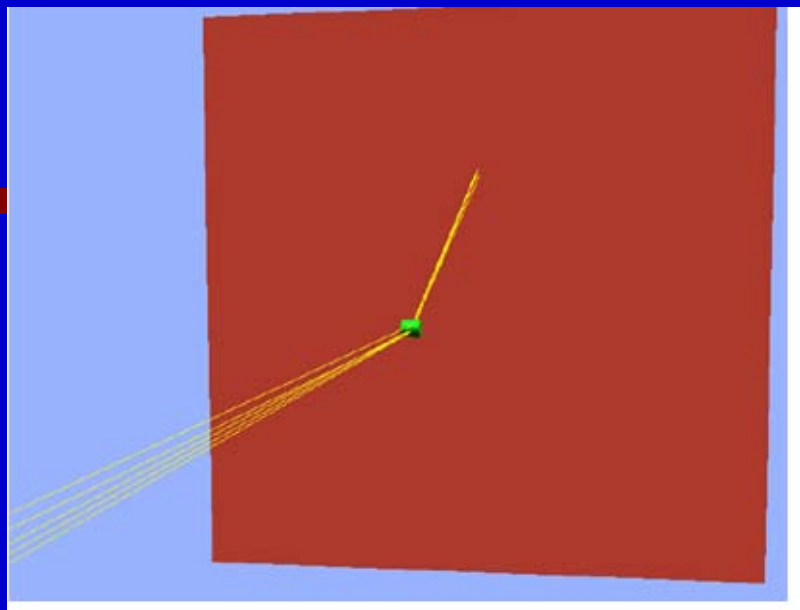
Legea lui Bragg

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

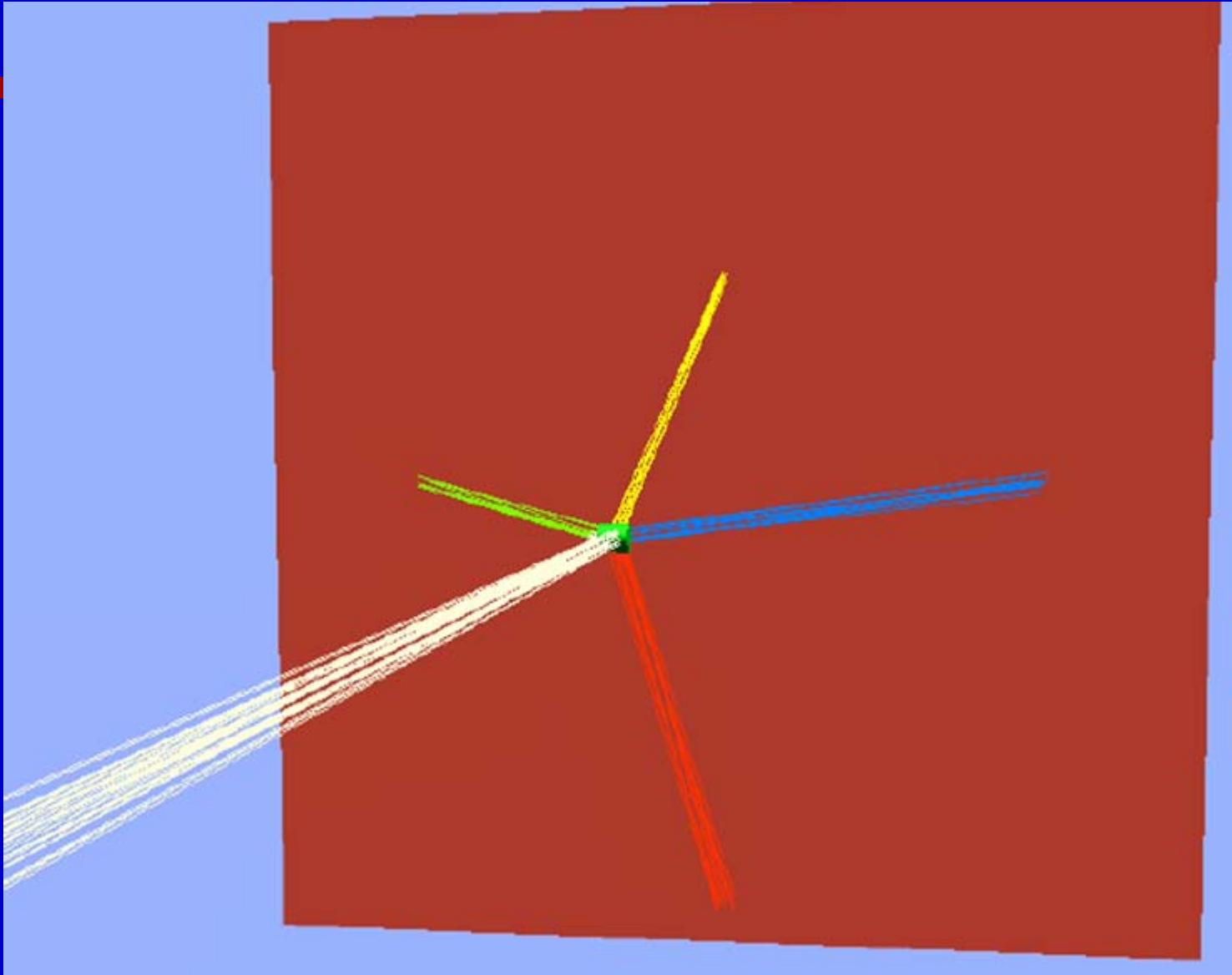




Fascicul monocromatic, probă monocristalină



fascicul policromatic, monocristal



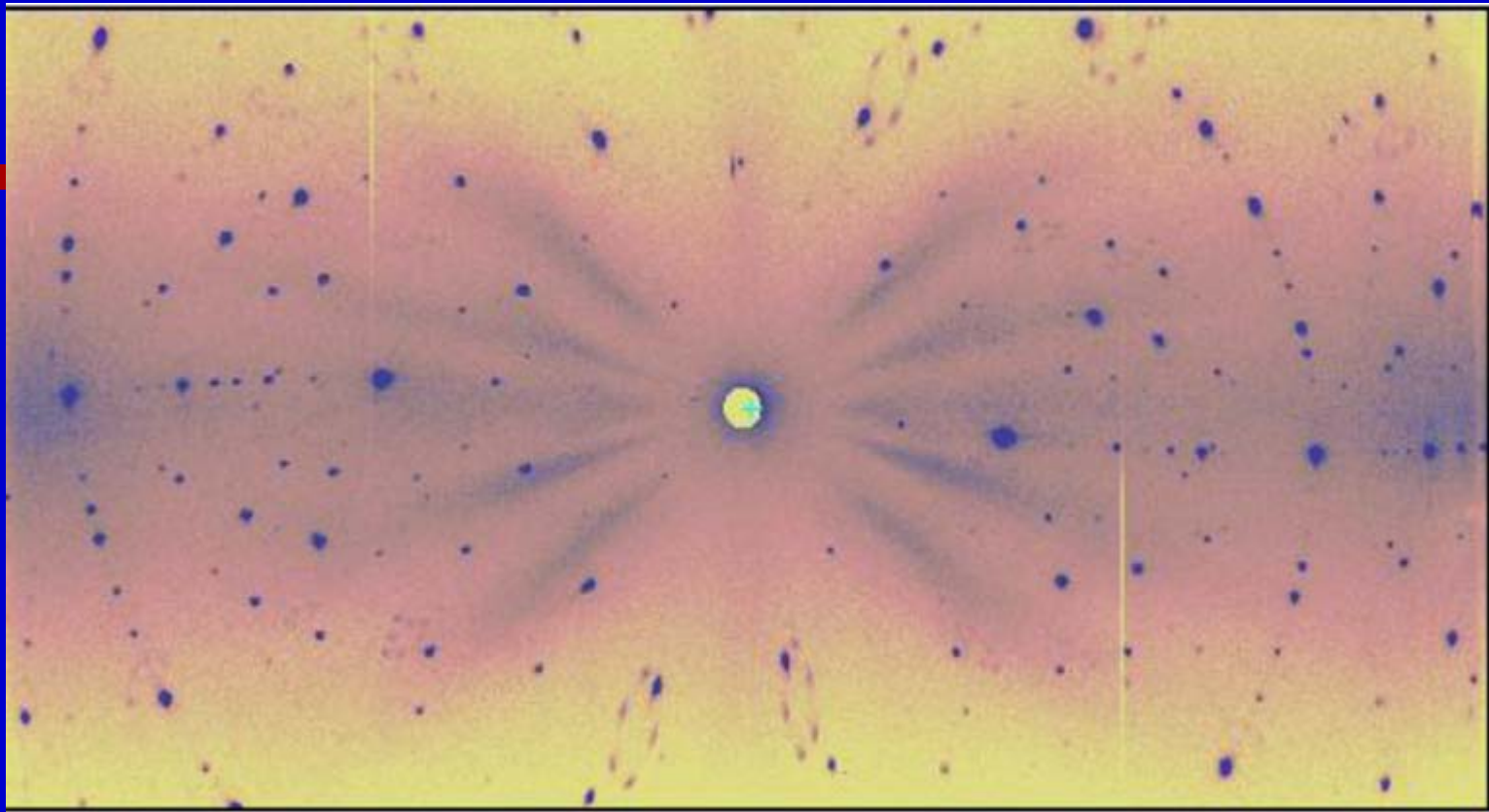
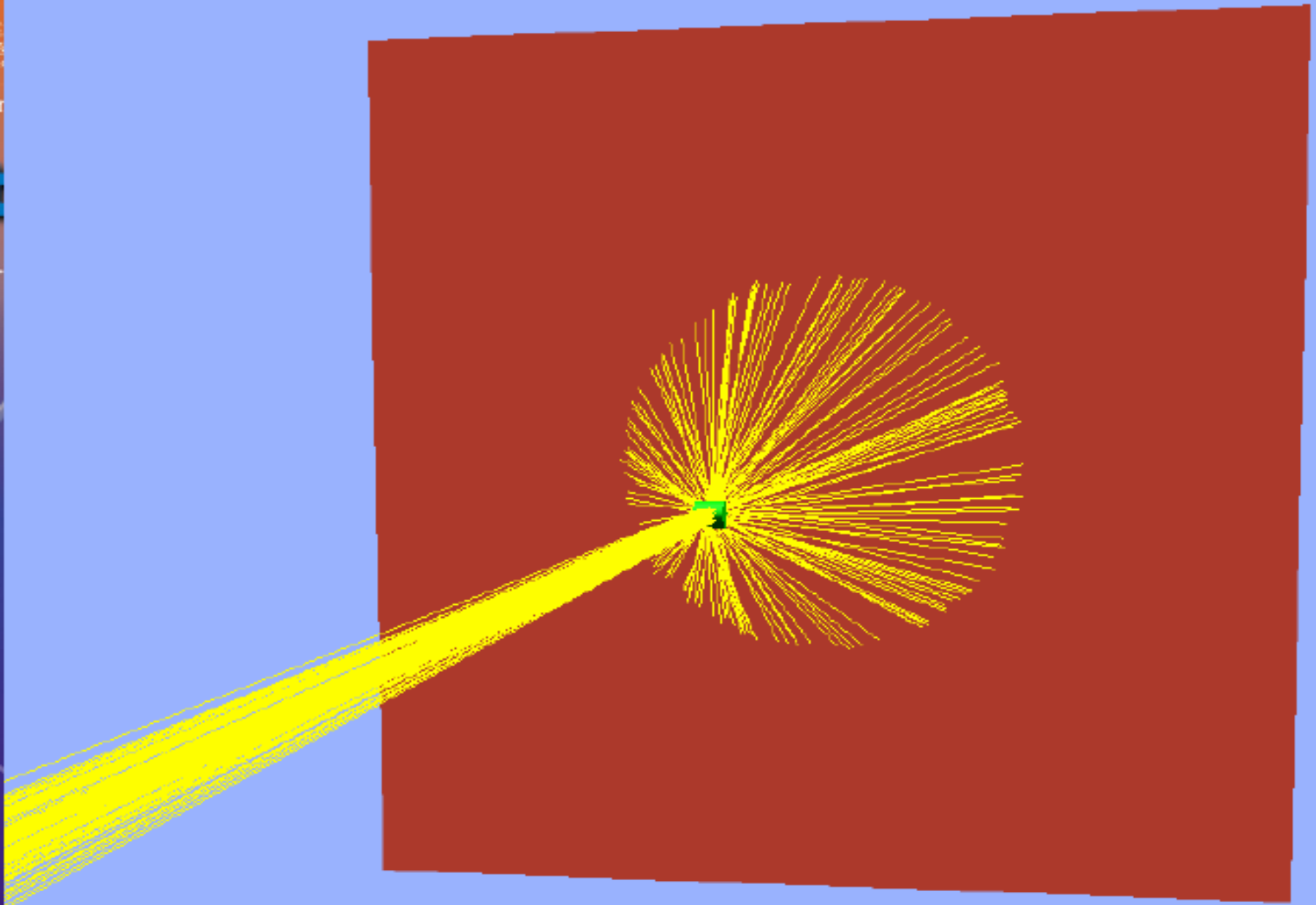
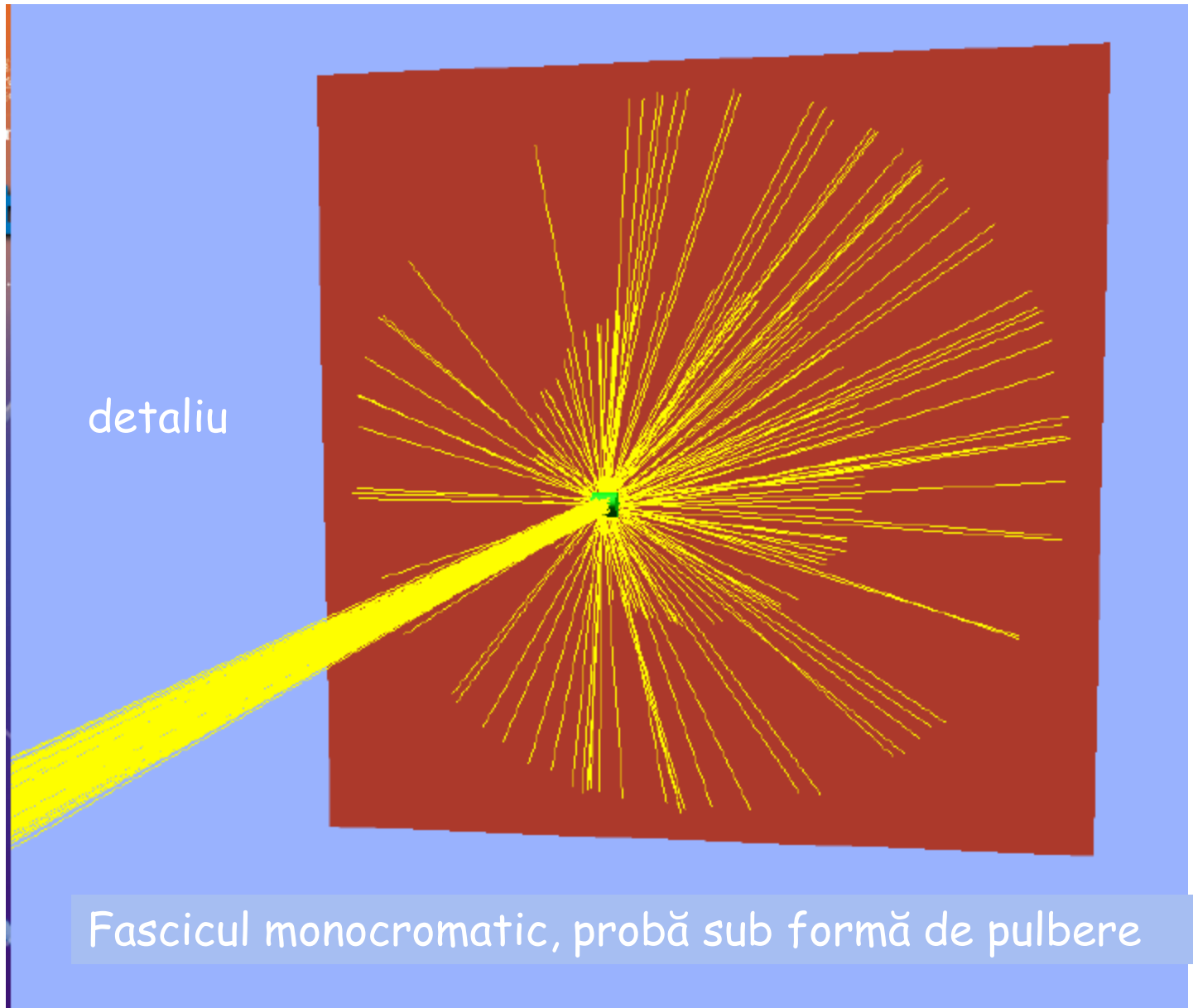


Figura de difracție Laue pentru $\text{La}_2\text{Co}_{17}$ pe un film fotografic

- pentru determinarea poziției și a calității unui cristal
- intensitatea dă informații despre constantele de rețea

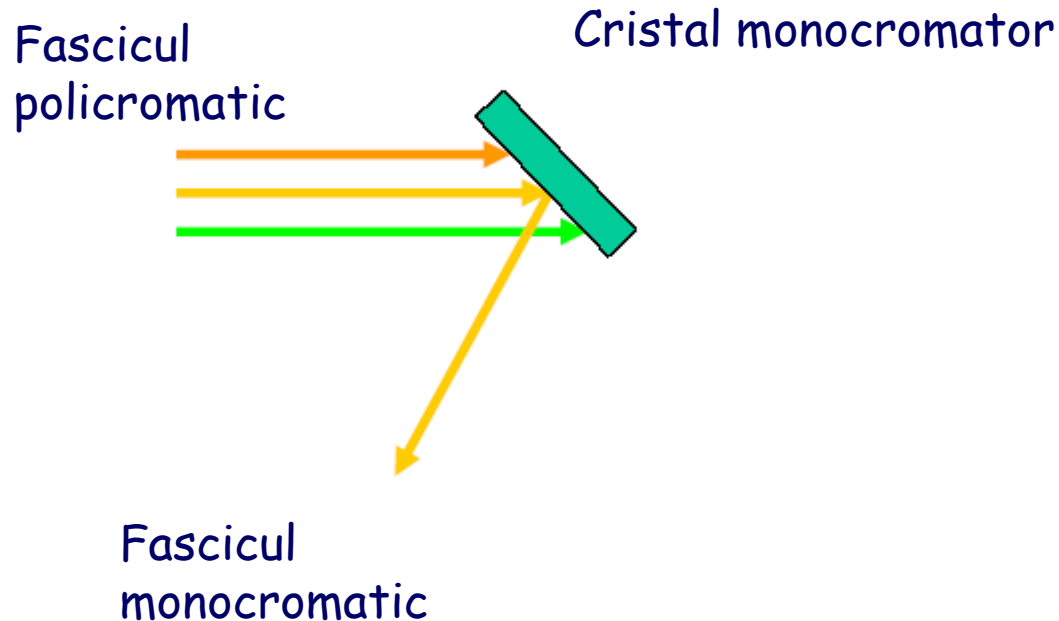


Fascicul monocromatic, probă sub formă de pulbere



Fascicul monocromatic, probă sub formă de pulbere

fascicul mono- sau policromatic (alb)



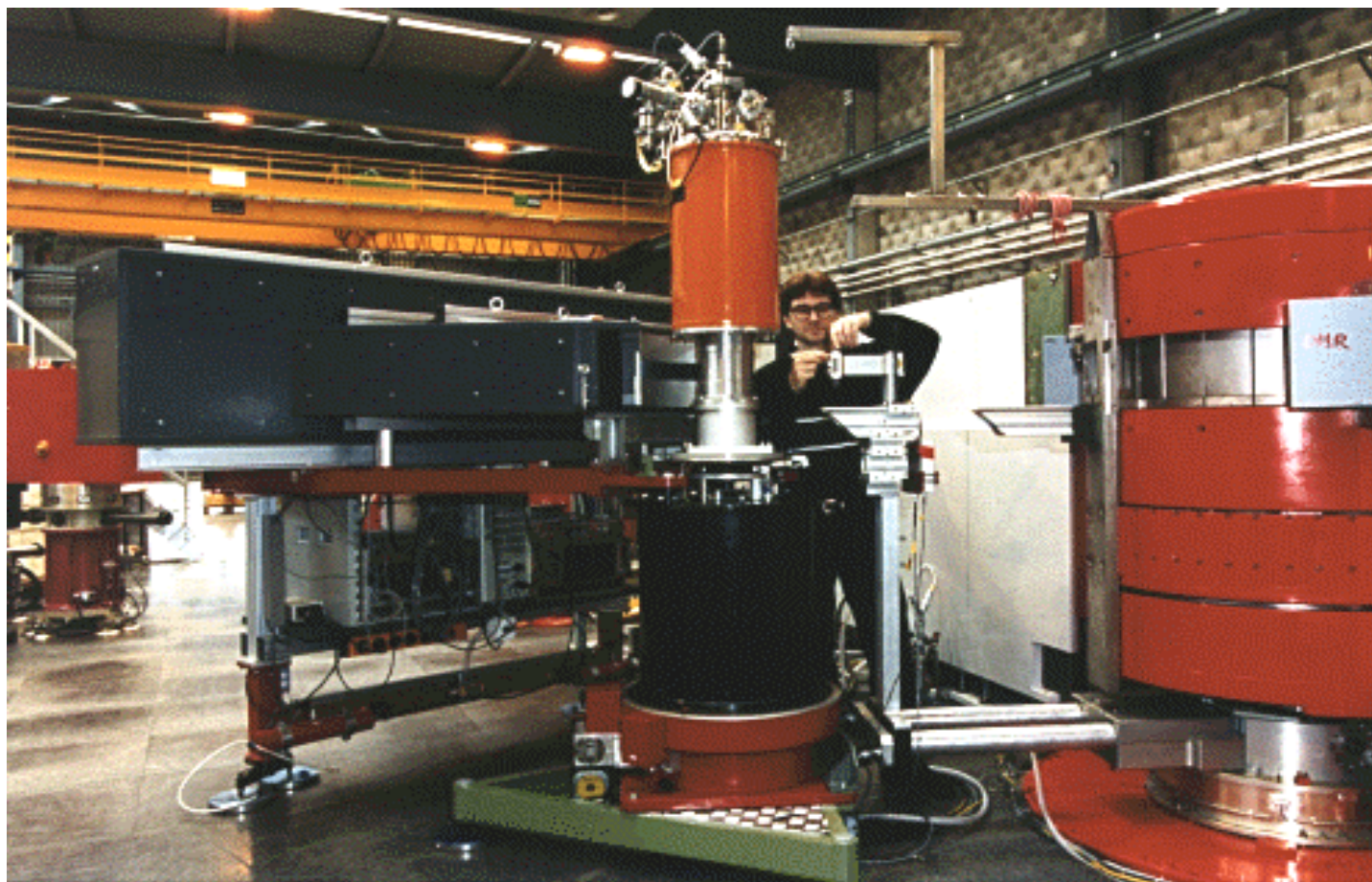
fasciculul policromatic, de regulă, este de 100 de ori mai intens decât cel monocromatic

ILL Grenoble



ILL Grenoble





- DMC high efficiency PSD powder diffractometer PSI (Zurich)
P. Fischer et al.

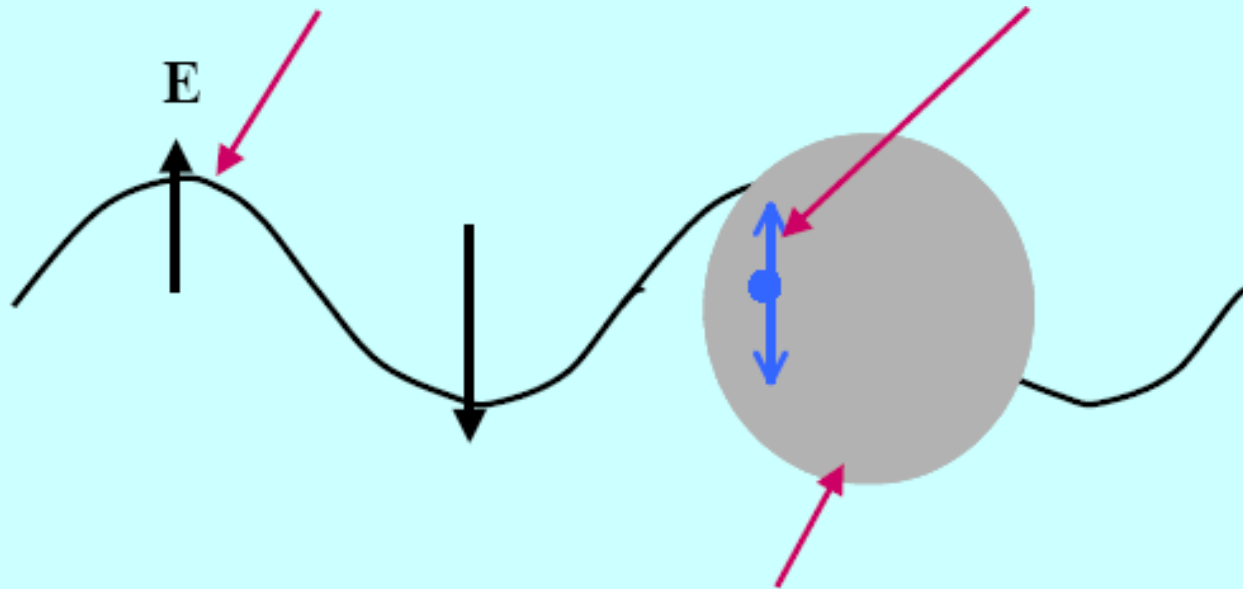


15T cryomagnet at PSI (<http://lns00.psi.ch/sinqwiki>)

Razele X împrăștiate de norul de electroni

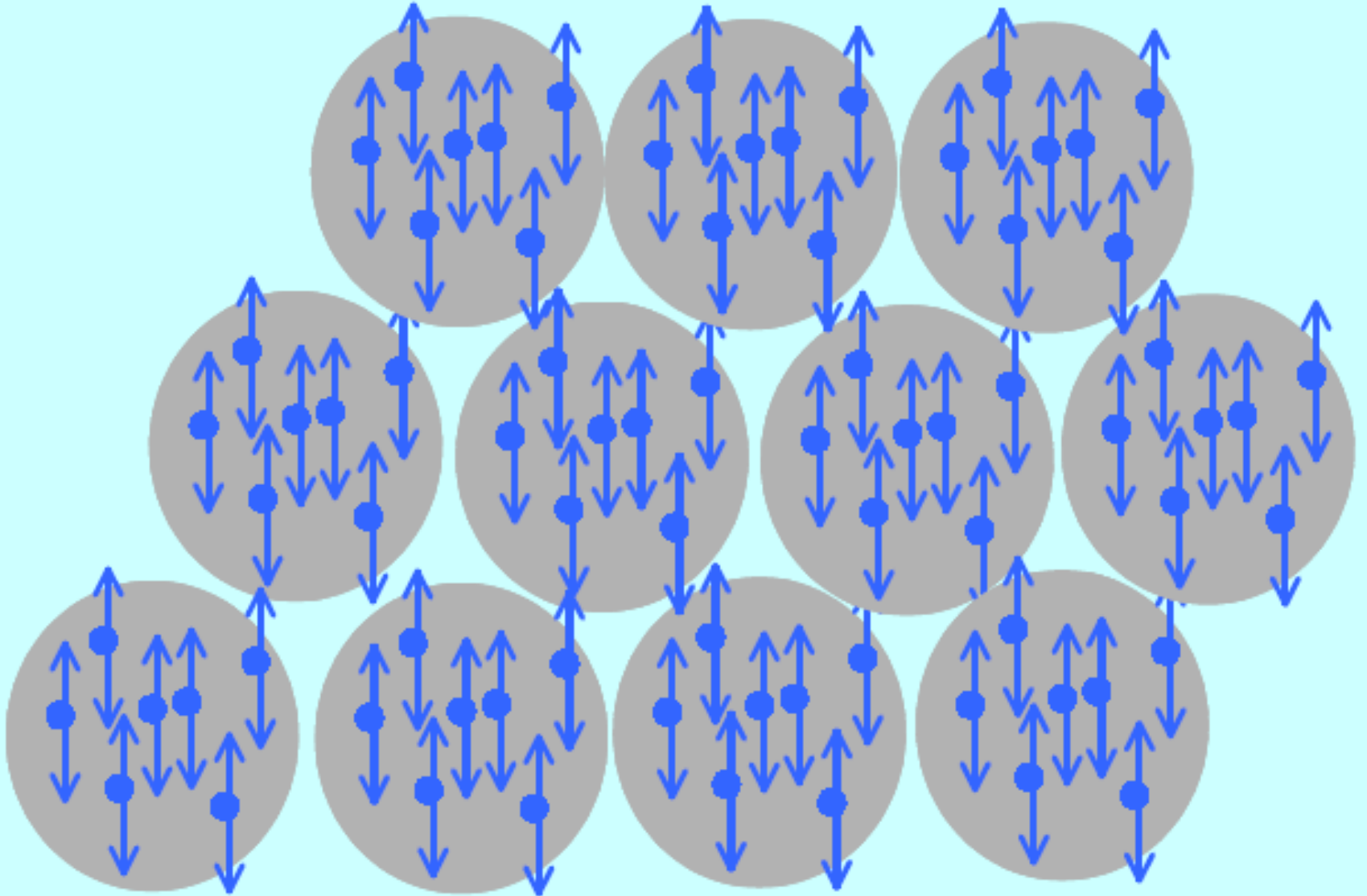
Razele X = câmp electric oscilant

Electronii oscilează generând noi raze X

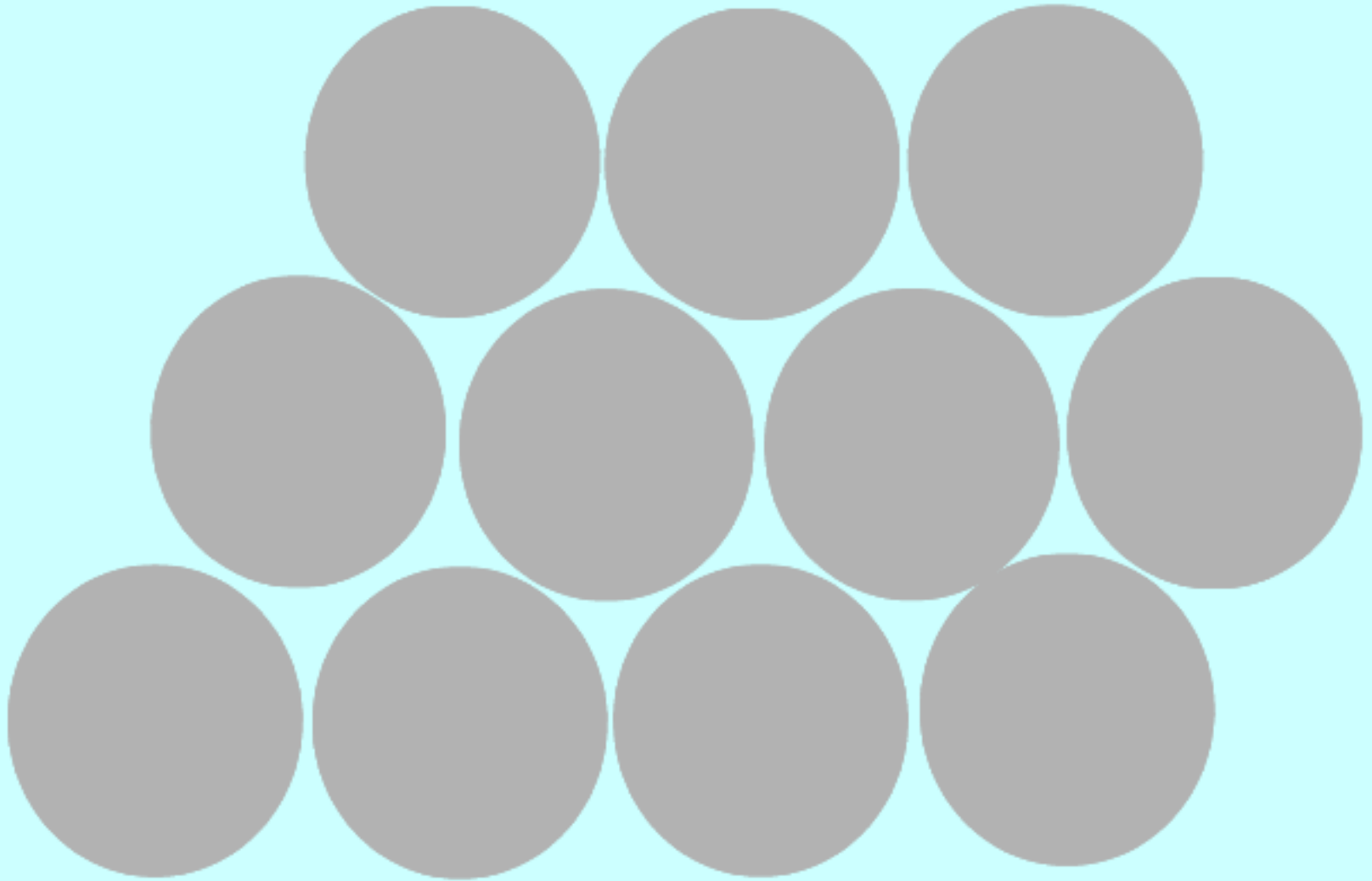


Atom= nucleu + norul de electroni

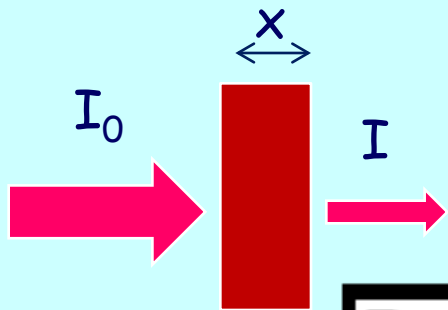
Norul de electroni umple aproape tot volumul atomului



Neutronii ne indică unde sunt centrați atomii,
adică locația nucleelor, nu electronii



Exemple: Grosimea (mm) a materialului care reduce intensitatea transmisă I la 10% din cea inițială I_0



$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

<http://www.chem.uci.edu/~lawm/263%204.pdf>

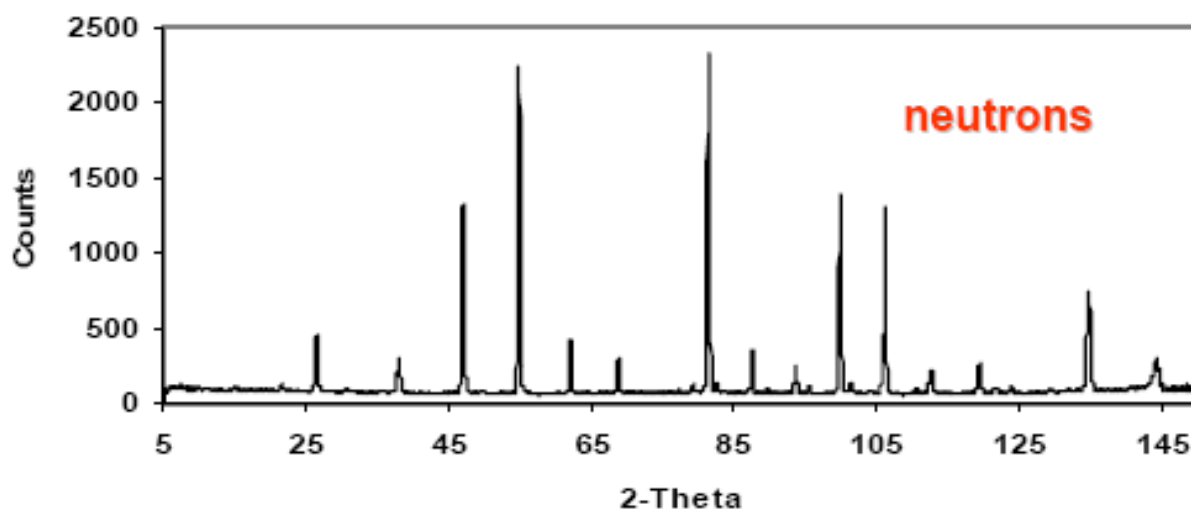
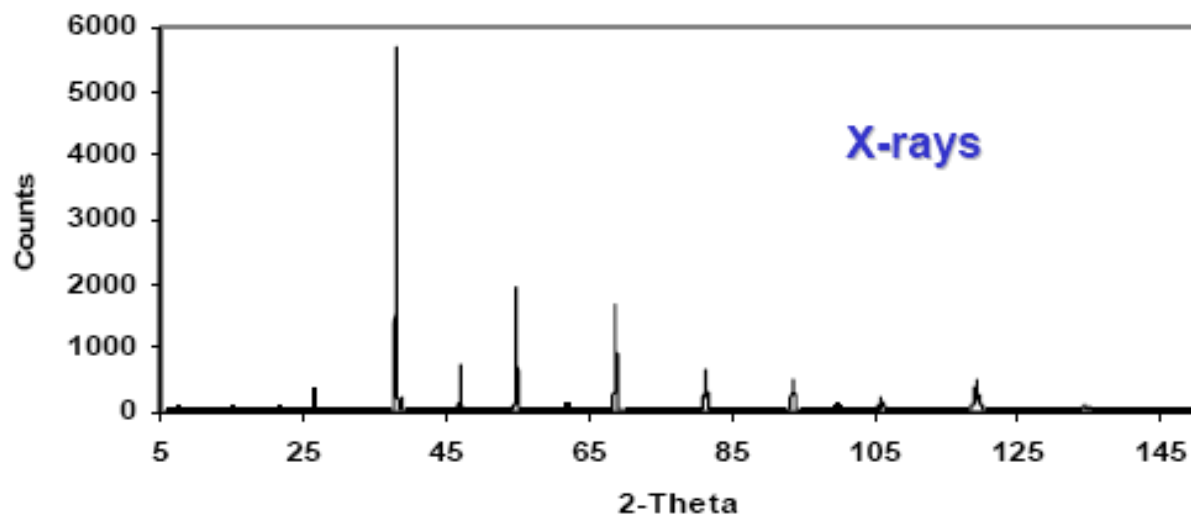
Neutroni

Raze X (1,54 Å)

Be	24.9	9.372
C	37.3	1.886
Al	220.4	0.175
Fe	19.1	0.009
Cd	0.2	0.011
Pb	61.9	0.008

Neutronii penetrează mult mai ușor decât razele X

Powder diffraction: neutrons vs x-rays

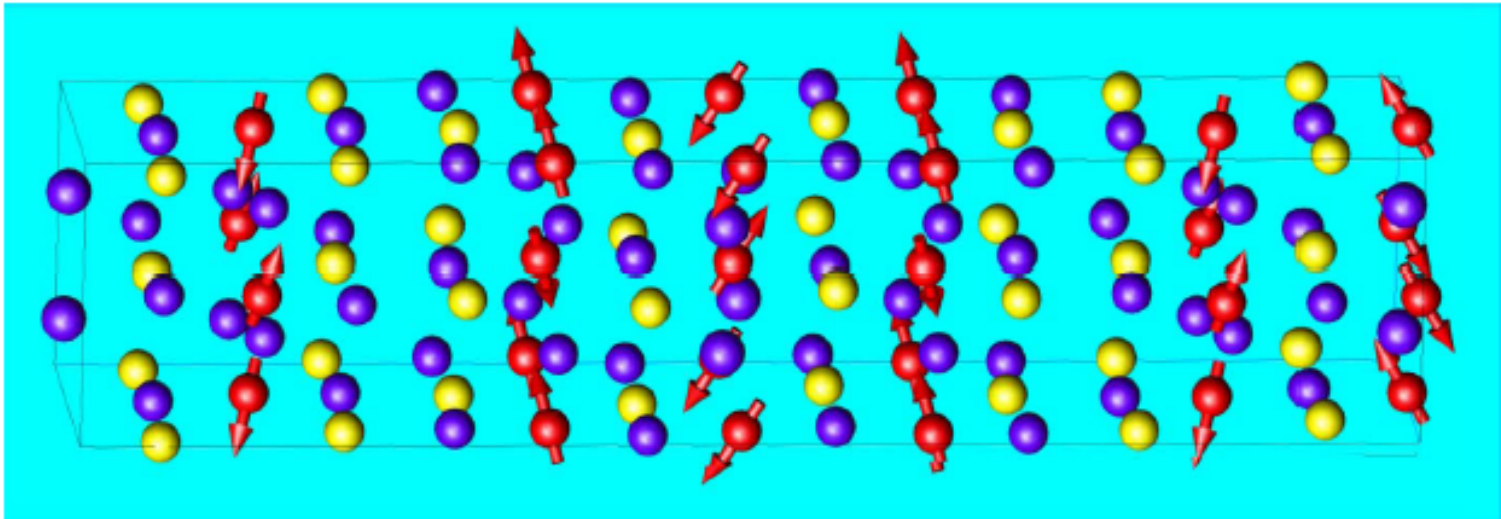


Both patterns are $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ at $\sim 1.5\text{\AA}$

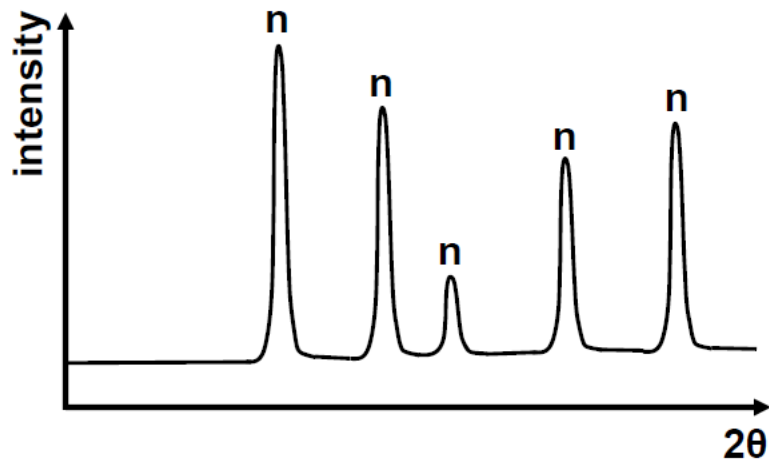
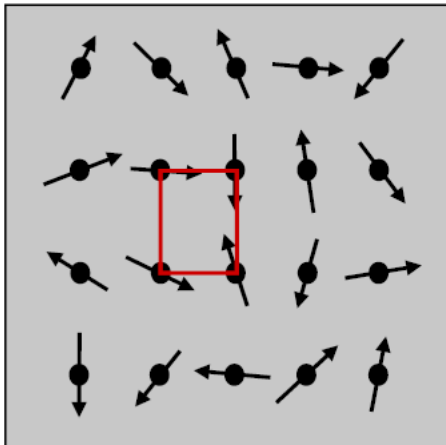
(from Ray Withers, Valeska Ting; Research School of Chemistry, ANU)

Magnetism

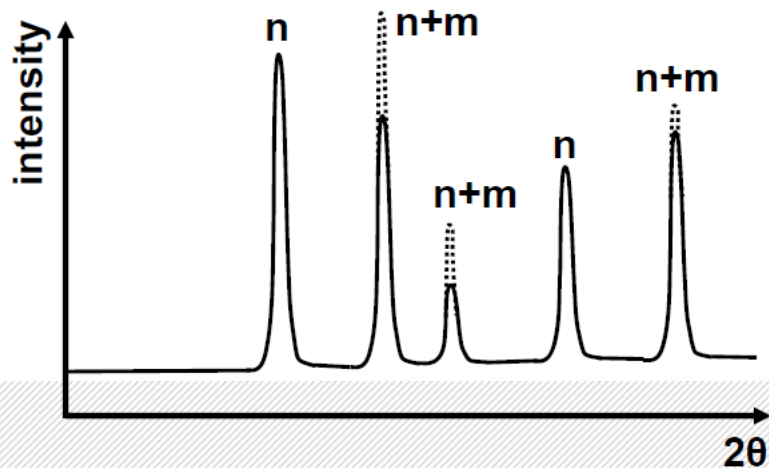
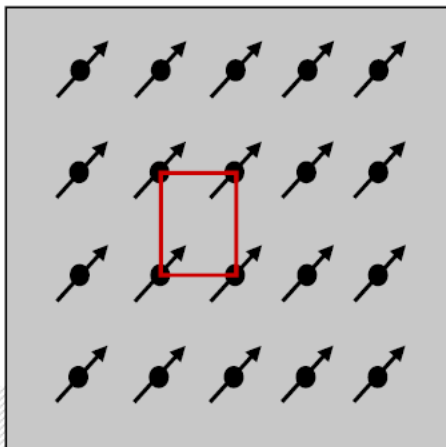
- Neutronii posedă moment magnetic astfel încât ei pot da indicații despre peisajul magnetic din probe, adică cum sunt orientați ionii magnetici dintr-o probă. In cazul materialului exemplificat aici, jumătate dintre ionii magnetici sunt orientați "în sus" iar cealaltă jumătate "în jos", astfel că materialul pare că nu este magnetic (este anti-feromagnetic).



Paramagnet ($T > T_c$)



Ferromagnet ($T < T_c$)



Celula elementară este aceeași, în faza ordonată magnetic, apare o intensitate adițională

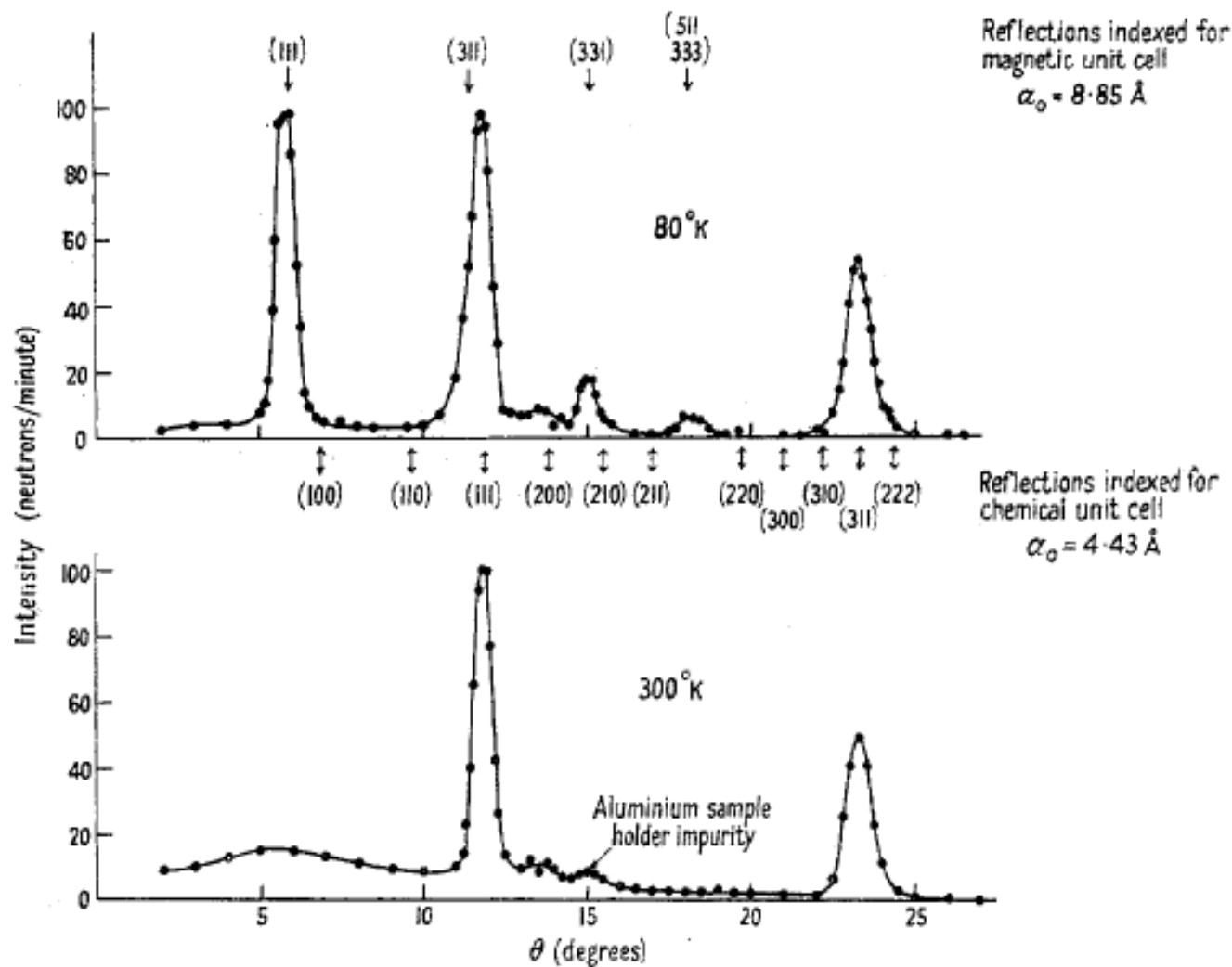


Fig. 12. Neutron diffraction patterns for MnO at liquid nitrogen and room temperatures, after correction for the various forms of extraneous diffuse scattering. Four extra antiferromagnetic reflections are to be noticed in the low-temperature pattern.

(After Shull, Strauser and Wollan 1951)

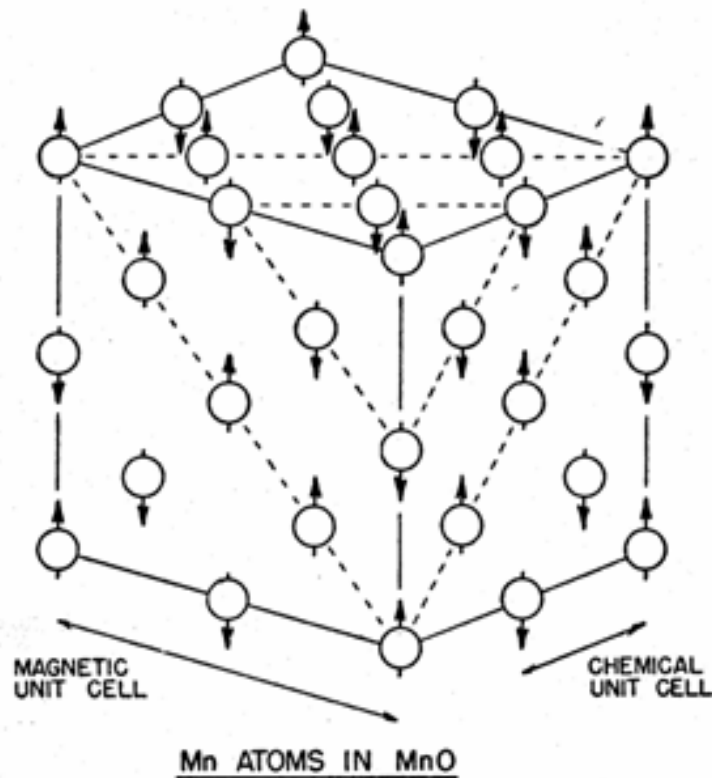
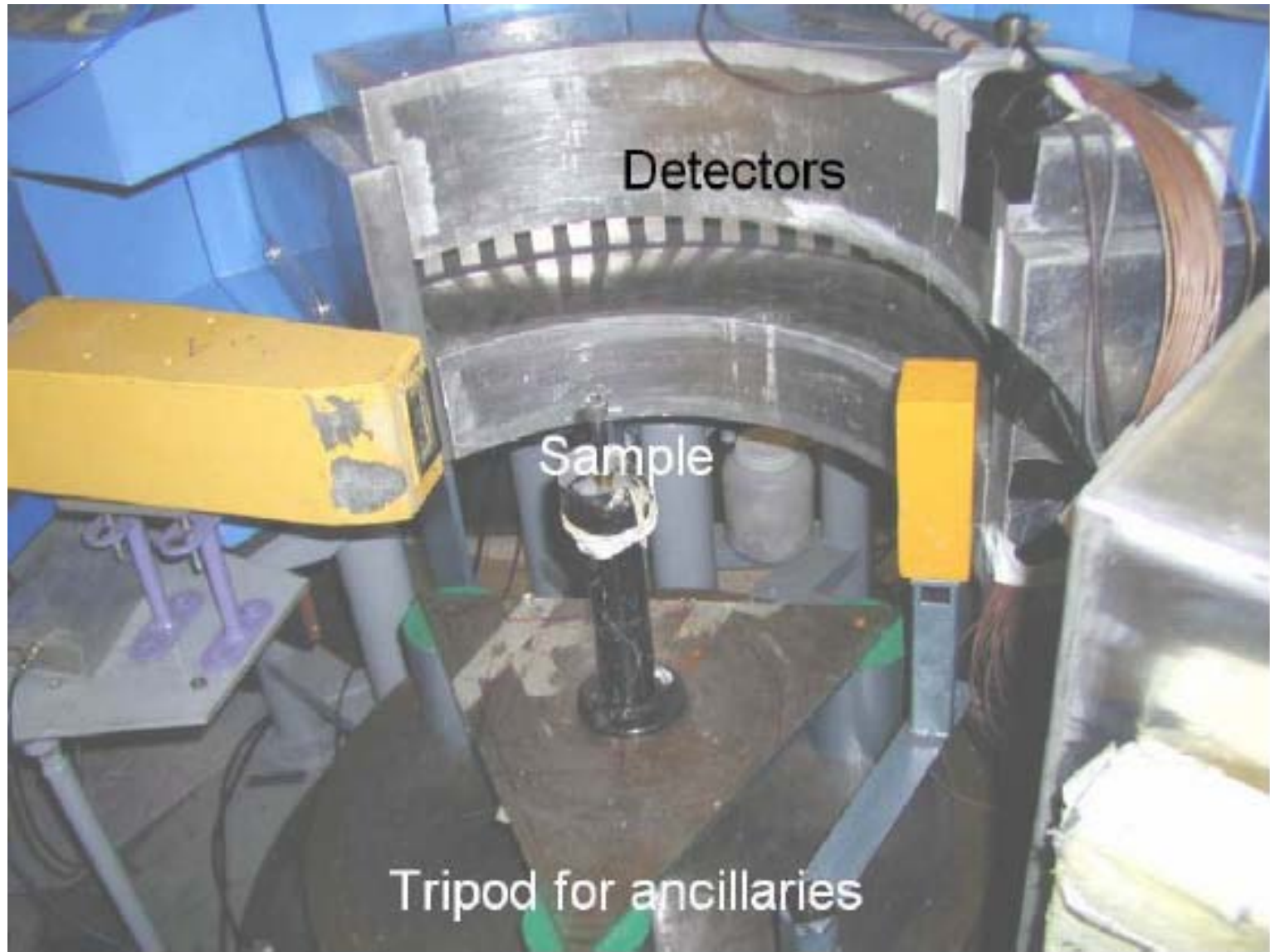


FIG. 5. Antiferromagnetic structure existing in MnO below its Curie temperature of 120°K . The magnetic unit cell has twice the linear dimensions of the chemical unit cell. Only Mn ions are shown in the diagram.

(After Shull, Strauser and Wollan 1951)

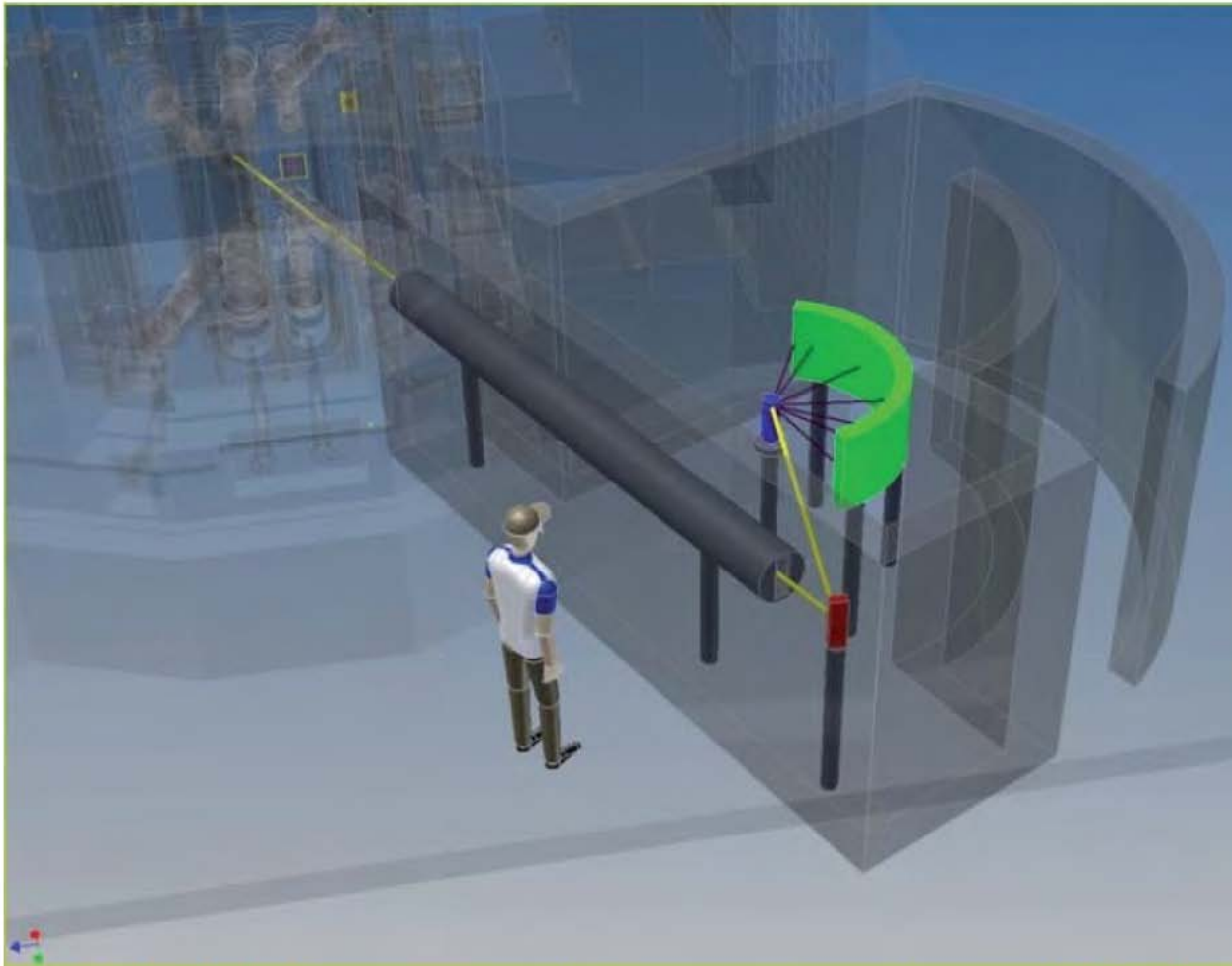


Detectors

Sample

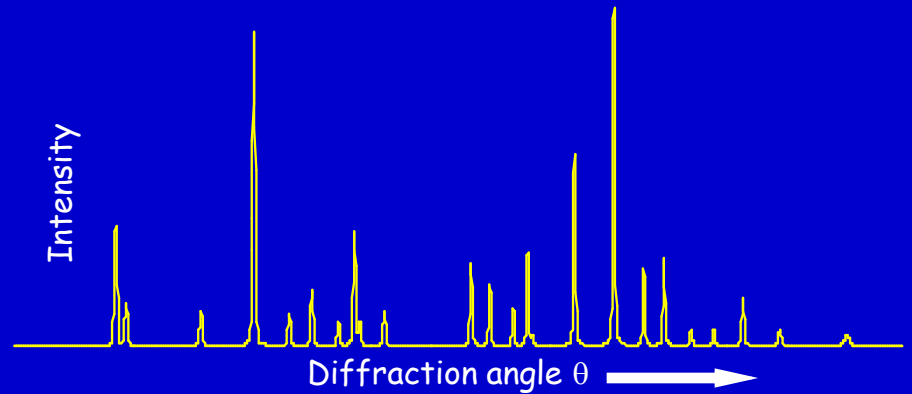
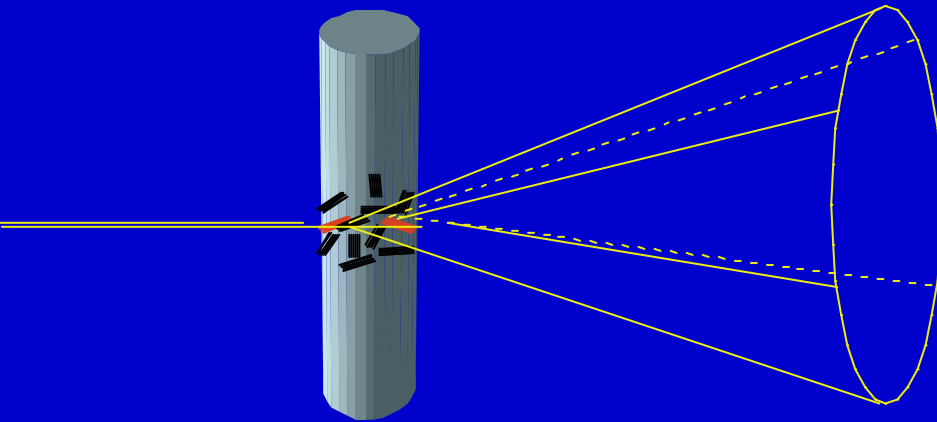
Tripod for ancillaries

OYSTER at T.U. Delft

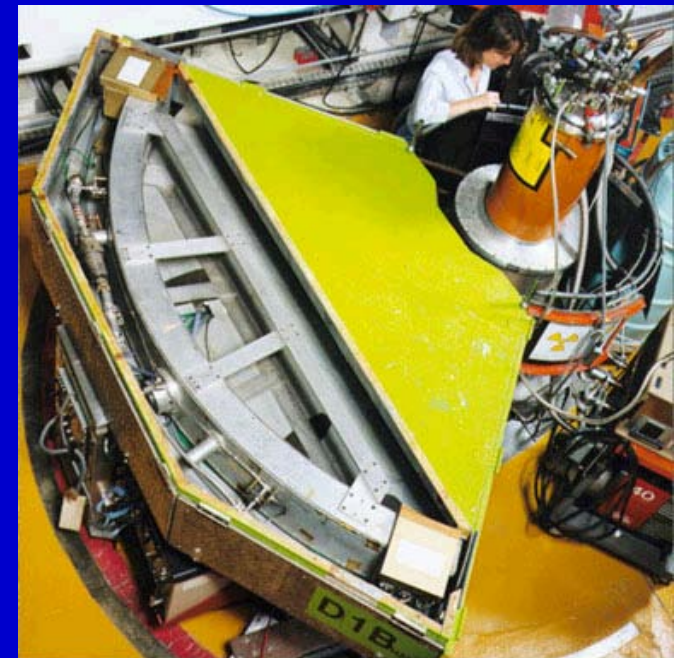


PEARL diffractometer (<http://pearl.weblog.tudelft.nl/>)

Metoda pulberilor

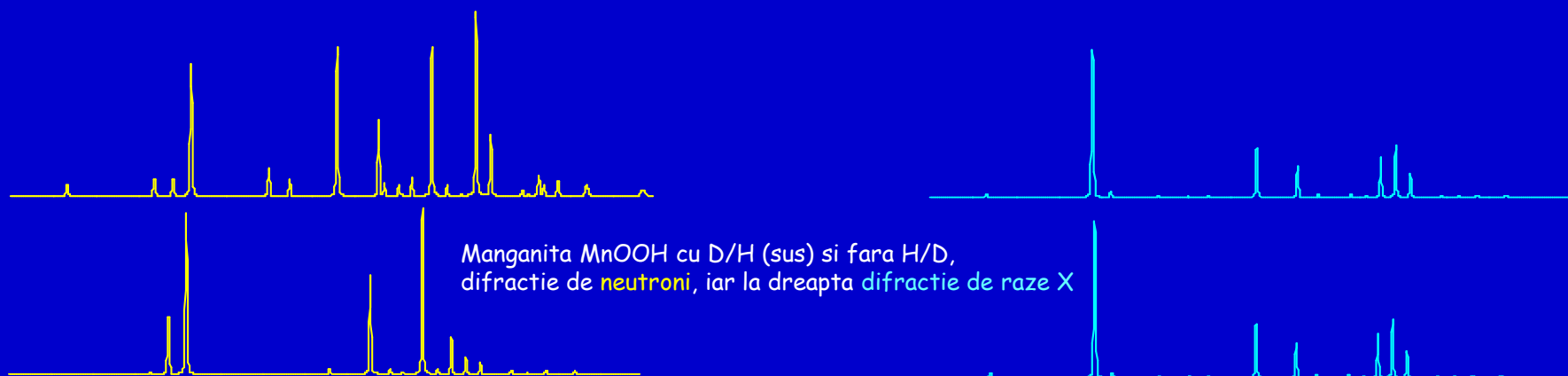


- Rezoluție înaltă
 - Determinarea structurii
- Intensitate mare
 - Probe mici
 - Studii cinetice
 - Tranziții de fază
 - textura



Neutroni/ raze X

- Neutronii: împrăștiati de nucleu – razele X de norul de electroni:
 - Poziții mai puțin precise pentru atomii ușori (electronii de legătură)
 - Factor de structură variabil, mai puțin intense la unghiuri de difracție mari
 - Diferențe mari de intensitate la împrăștierea pe elemente ușoare și grele. Neutronii: factor de structură constant, depinde puțin de la un element la altul
 - Neutronii sunt penetranți - razele X sunt rapid absorbite la suprafață
- Neutronii pot străbate prin port-probe complexe (celule de presiune, cuptoare)
- Neutronii pot da informații despre proprietățile interne ale probelor voluminoase
- Neutronii permit obținerea unor diagrame 3D în interiorul probelor voluminoase
- Neutronii au moment magnetic de spin: pot fi utilizați pentru caracterizarea ordinii magnetice



Încă...

- Contrast bun între diferite elemente
- Sensibili la substituții atomice
- Foarte buni pentru determinare mișcării atomice

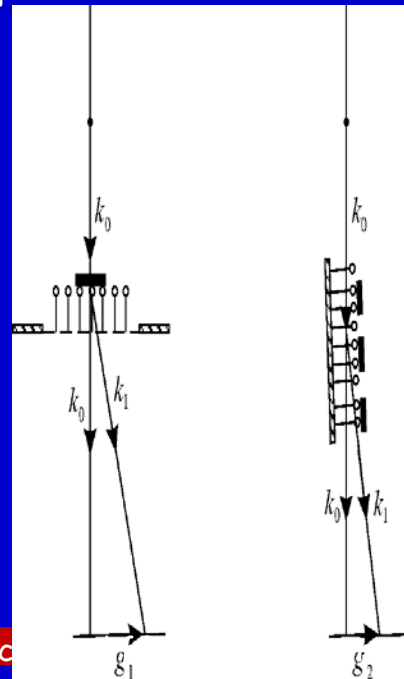
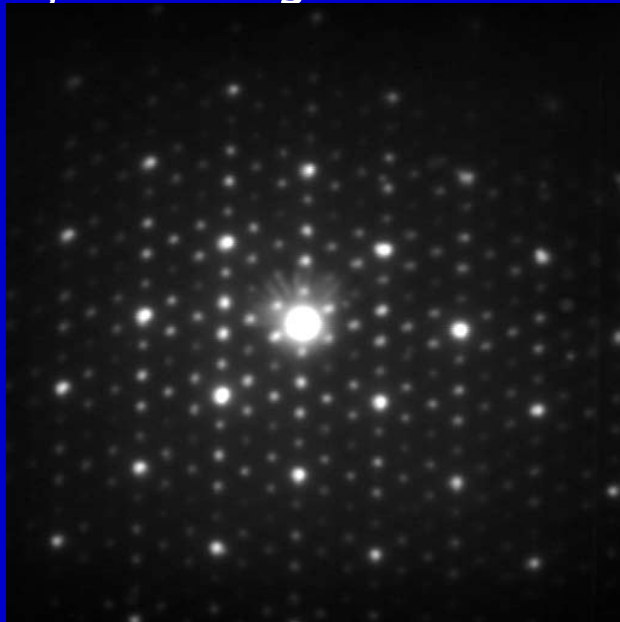
Câte ceva despre difracția de electroni

Difracția de electroni este utilizată în analiza structurală mai ales în cazul filmelor subțiri și a materialelor cristaline fin dispersate (ex. cristale lichide) și permite determinarea completă a structurii, și stabilirea coordonatelor atomilor în cristal și influența vibrațiilor termice și a legăturilor chimice.

In linii mari, fenomenul are la bază aceleași principii ca și în cazul razelor X și al neutronilor

Un cristal reprezintă o distribuție periodică de centri de împrăștiere. Distribuția de puncte în care amplitudinea de împrăștiere este diferită de zero și ia valoarea F_{hkl} este periodică în spațiul reciproc și formează rețeaua reciprocă.

Obținem o figură formată din puncte care corespund planelor hkl



Figurile de difracție pot fi observate în transmisie sau în reflexi

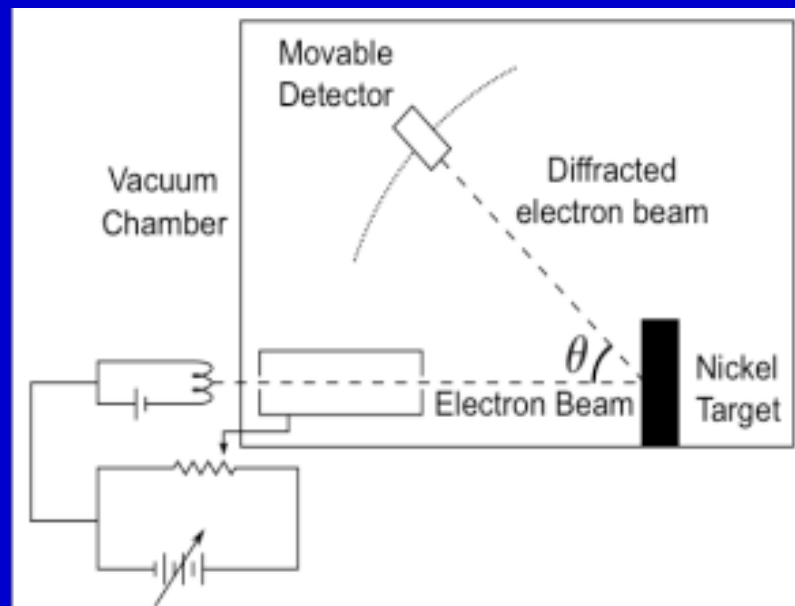
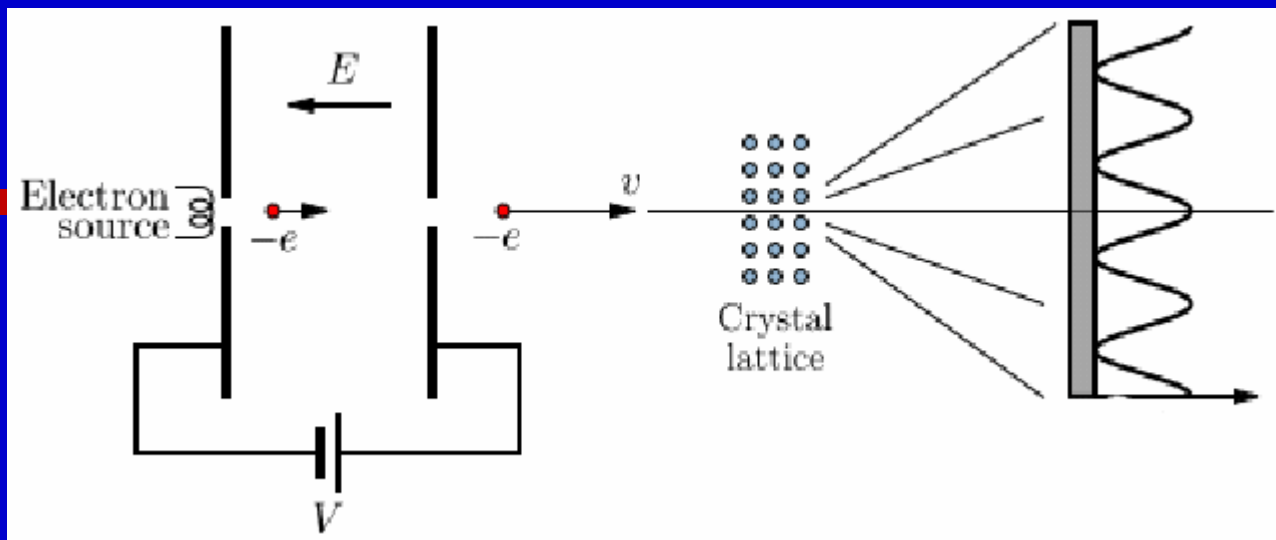
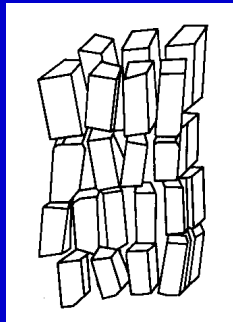
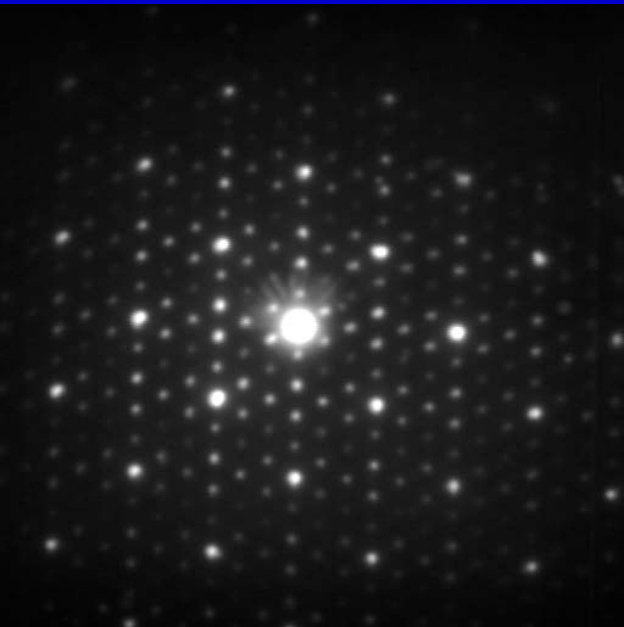


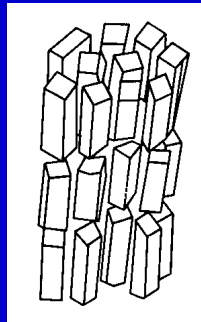
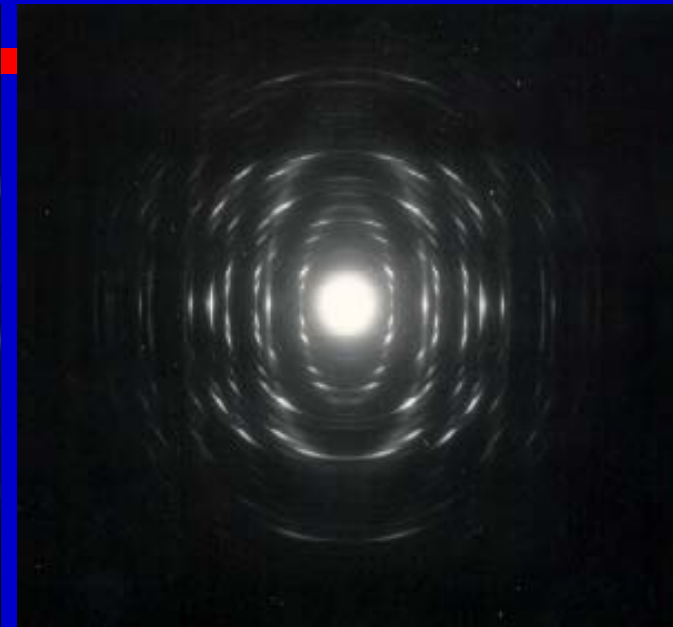
Fig - DG expr.

Source - Wikipedia

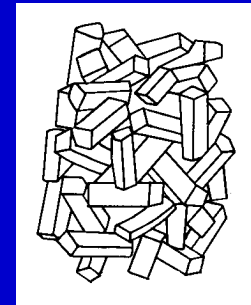
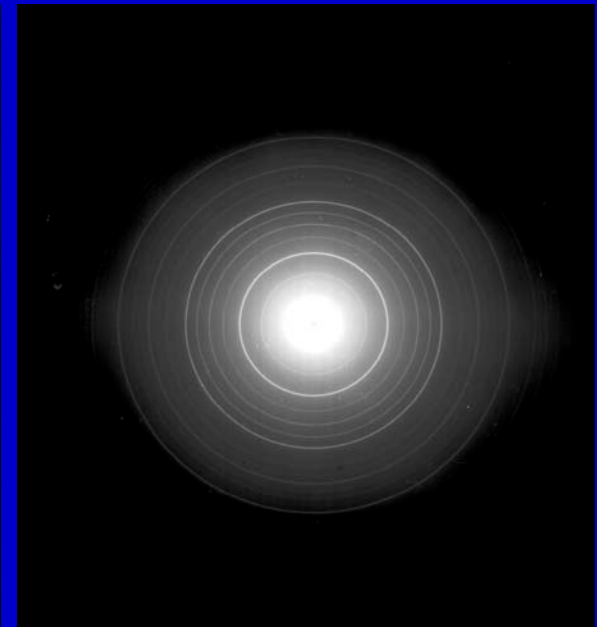
Exemple



monocrystal
(mozaic)



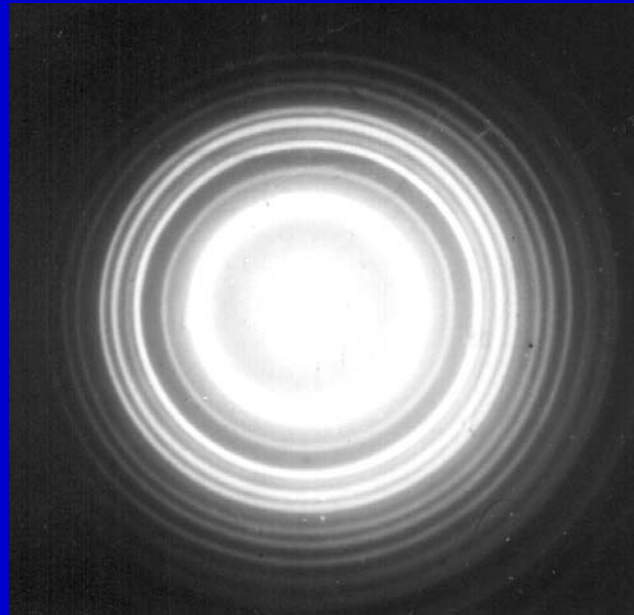
policristal
texturat



policristal

razele inelelor sunt invers
proporționale cu distanța interplanară
a planelor de la care provin

razele inelelor sunt invers
proporționale cu distanța
interplanară a planelor de la
care provin



<http://www.slideshare.net/johader/tem-workshop-2013-electron-diffraction-hadermannfinal>

Figurile de difracție obținute prin această
metodă permit determinarea completa a unor
structuri atomice periodice necunoscute