

Neutronska difrakcija

Savremene metode difrakcije na prahu

Bojana Vasiljević

bojana@ffh.bg.ac.rs

Podsećanje 1



Podsećanje II

Difrakcija je proces skretanja talasa kada nađe na prepreku koja je uporedive veličine sa talasnom dužinom. Kada ima više prepreka svaka od njih se ponaša kao izvor novog sfernog talasa i dolazi do pojave interferencije što rezultuje pojačanjima i smanjenjima intenziteta talasa.

Proces difrakcije talasa na kristalima sasvim korektno se opisuje Bragovim zakonom:

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

Međuatomska rastojanja u kristalima su reda veličine angstrema (10^{-10}m) pa se talasi sličnih talasnih dužina mogu difraktovati.

Šta sve možemo da rasejavamo?

X-fotone	Neutrone	Elektrone
<ul style="list-style-type: none">• Nisu nanelektrisani• Rasejavaju se na elektronima• Rasejanje jako zavisno od rednog broja	<ul style="list-style-type: none">• Nisu nanelektrisani• Veće mase od elektrona• Imaju spin• Rasejavaju se na atomskim jezgrima	<ul style="list-style-type: none">• Nanelektrisana čestica• Ima malu masu• Rasejava se na elektronima• Ne može da prođu u dublje slojeve

$$\lambda = 1 \text{ \AA}$$

Fotoni

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow E = 12 \text{ keV}$$

Neutroni

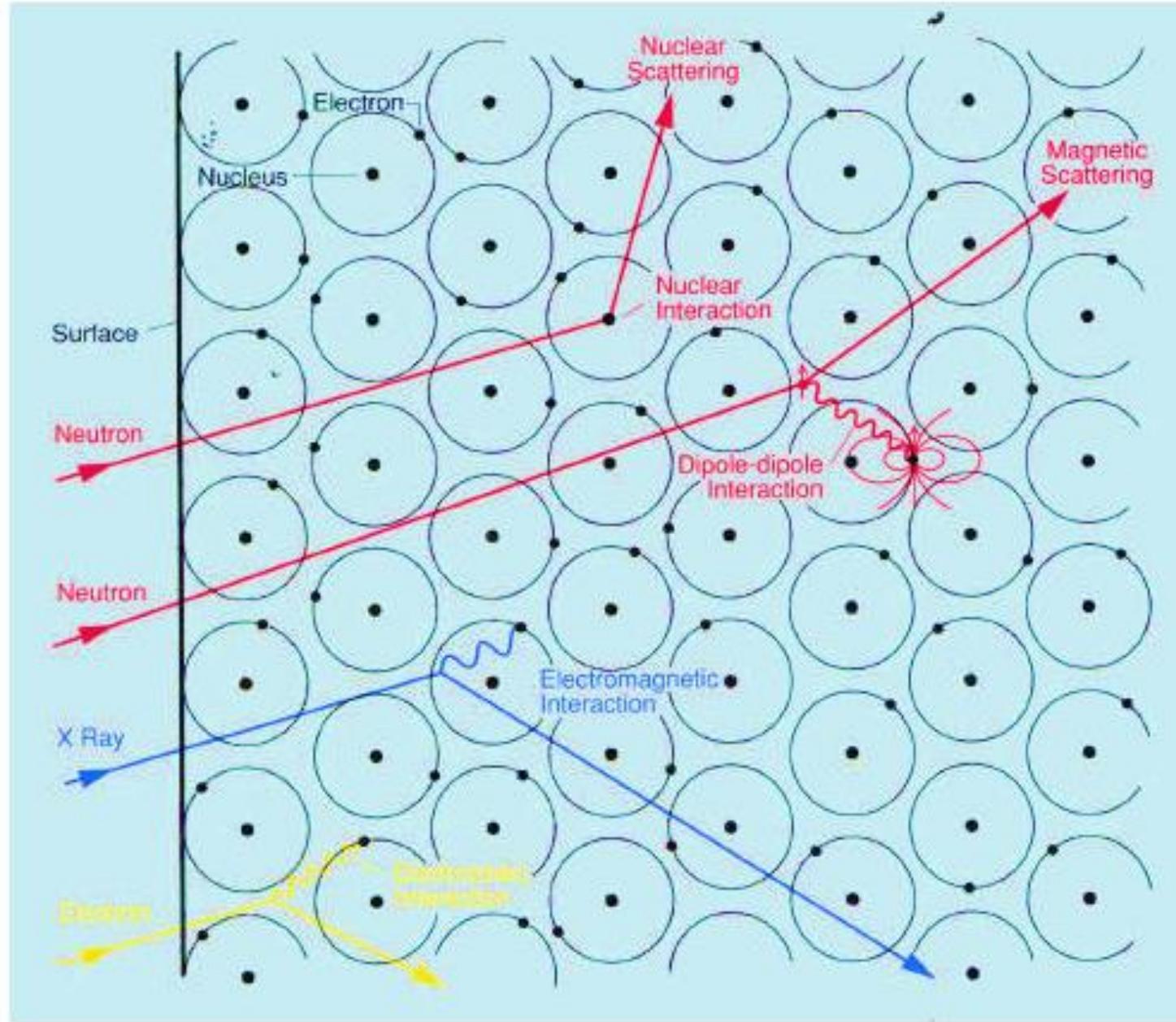
$$m_n = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$p = hk = \frac{h}{\lambda} = \sqrt{2mE} \Rightarrow E = 150 \text{ eV}$$

Elektroni

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$p = hk = \frac{h}{\lambda} = \sqrt{2mE} \Rightarrow E = 0.08 \text{ eV}$$



Različite vrste interakcija uzorka sa neutronima, fotonima i elektronima

Difrakcija elektrona je površinska metoda

Difrakcija X fotona

- Najstandardniji i najšire korišćeni uređaji.
- Difrakcija se može vršiti na monokristalu i na kristalnom prahu, pa imamo uređaje za monokristal i za prah.
- Kada se vrši difrakcija na monokristalu, dobijaju se kompletne informacije i može se odrediti nepoznata kristalna struktura, ili se može utačniti već poznata korišćenjem Ritveldove metode
- Nije uvek lako sintetisati monokristal, nije uvek ni potrebno jer se materijali često koriste u obliku praha.
- Najčešće korišćena metoda je difrakcija na prahu.
- **Osnovni problem ove metode je nemogućnost razlikovanja atoma koji su susedni u periodnom sistemu**
- **Takođe, laki atomi imaju mali broj elektrona, samim tim se slabo rasipaju fotoni sa njih.**

Vodonik, litijum, bor
oni su praktično
nevidljivi u difraktogramima
praha

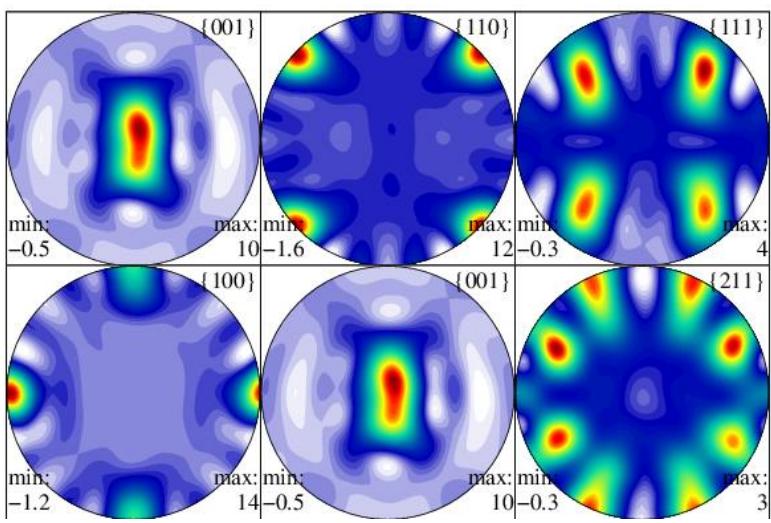
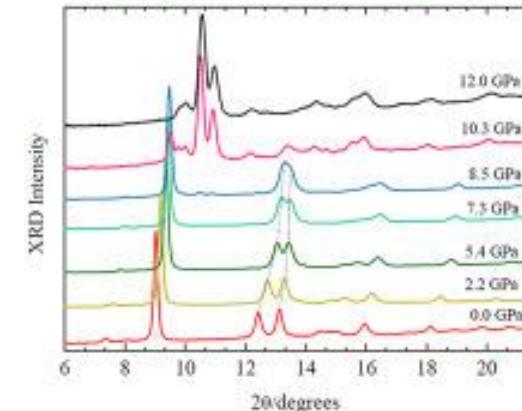
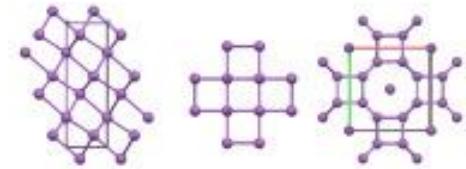
Aluminijum i silicijum čine osnovu zeolitske mreže.
U procesu Ritveldove analize nemoguće je utačnjavati faktore okupacija za ova dva elementa, pa se ni hemijski sastav ne može utačnjavati

Difrakcija X fotona

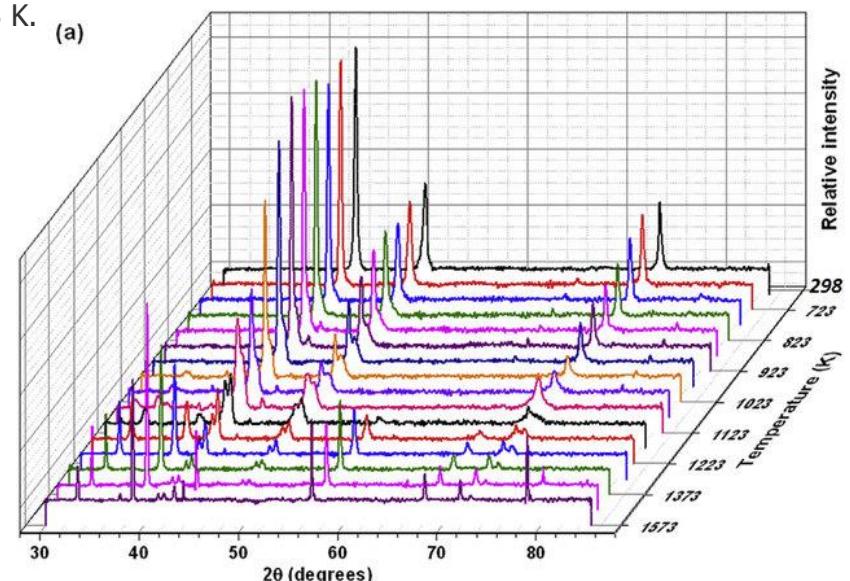
Možemo da prikupljamo podatke na različitim temperaturama, pod visokim pritiscima...

Postoje dodaci koji omogućavaju da se snimaju tanki filmovi, dodaci za prikupljanje podataka na malim uglovima...

Moguće je analizirati mikronaprezanje, teksturu uzorka, mikroapsorpciju...



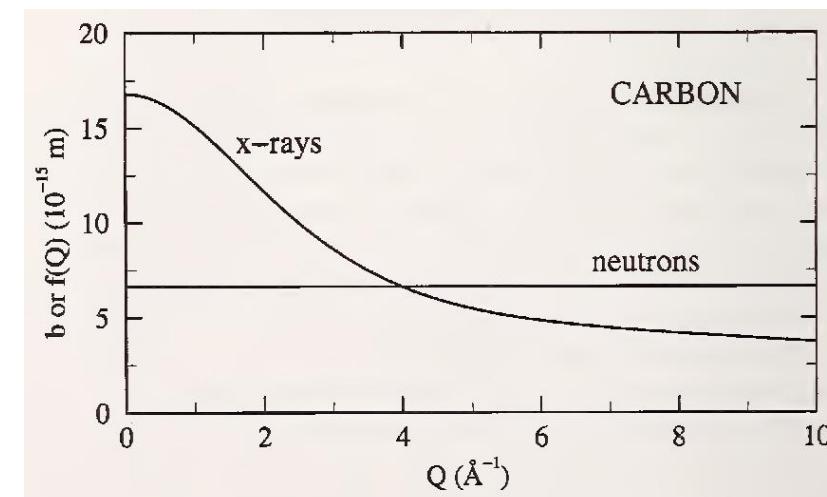
X-ray diffraction patterns obtained from in situ high temperature XRD, starting from room temperature to 1573 K. (a)



Pole figures displaying crystallographic texture of gamma-TiAl in an alpha₂-gamma alloy, as measured by high energy X-rays.

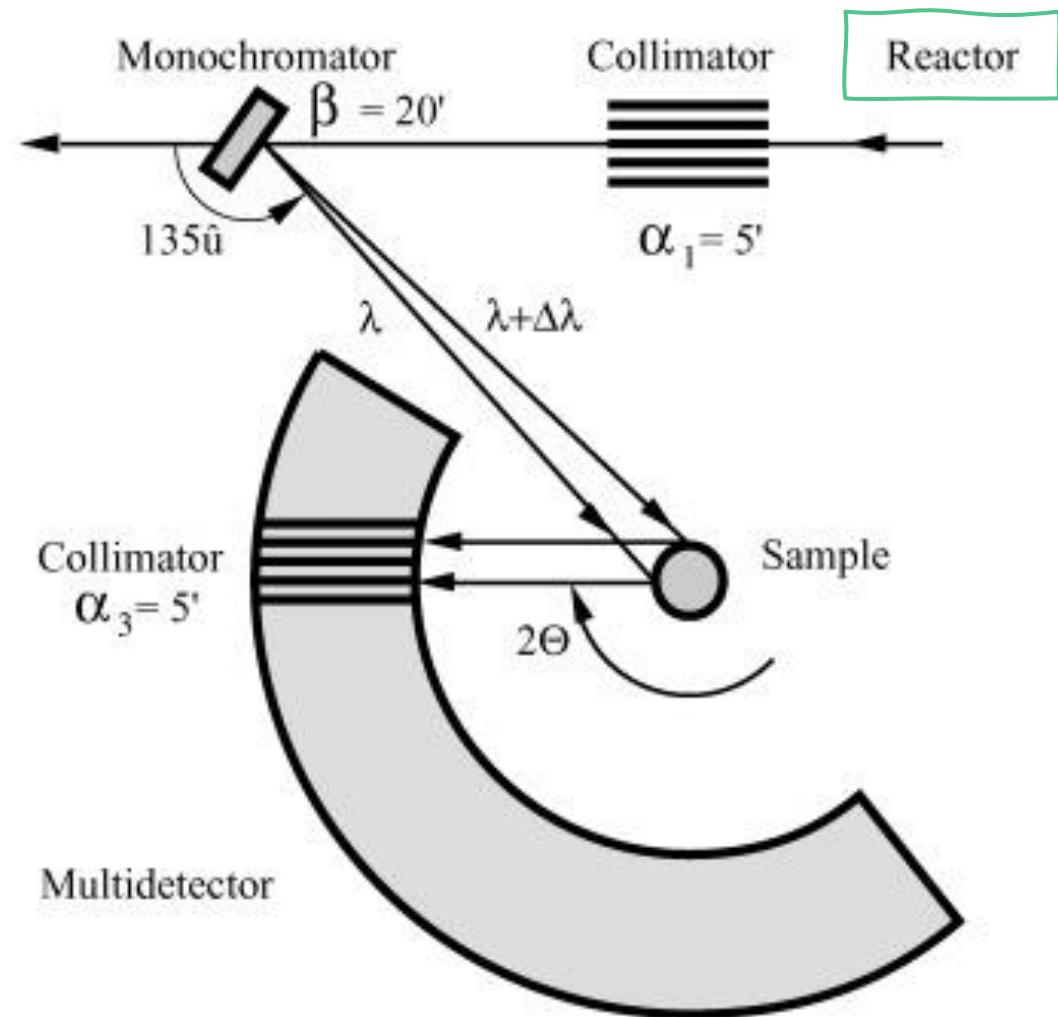
Difrakcija neutrona

- Neutroni su čestice velike mase i imaju spin
- Interaguju sa jezgrima u uzorku i prodiru u dubinu samog uzorka
- Znatno bolje interaguju sa lakisim atomima
- Kako imaju spin interaguju i sa magnetnim komponentama u uzorku, samim tim moguće je odrediti magnetno uređenje u uzorku.
- Moraju da nastanu oslobođanjem iz atomskog jezgra.
- Atomski faktor rasejanja kod neutrona je nezavistan od ugla rasejanja 2θ dok kod elektromagnetnog zračenja opada sa povećanjem ugla



Difrakcija neutrona

- Sam difrakcioni eksperiment se ne razlikuje mnogo od eksperimenta difrakcije X zračenja.
- Moguće je analizirati monokristale, polikristale, ali takođe i amorfne i tečne uzorke.
- Najveća razlika je u generisanju snopa neutrona.



Difrakcija neutrona

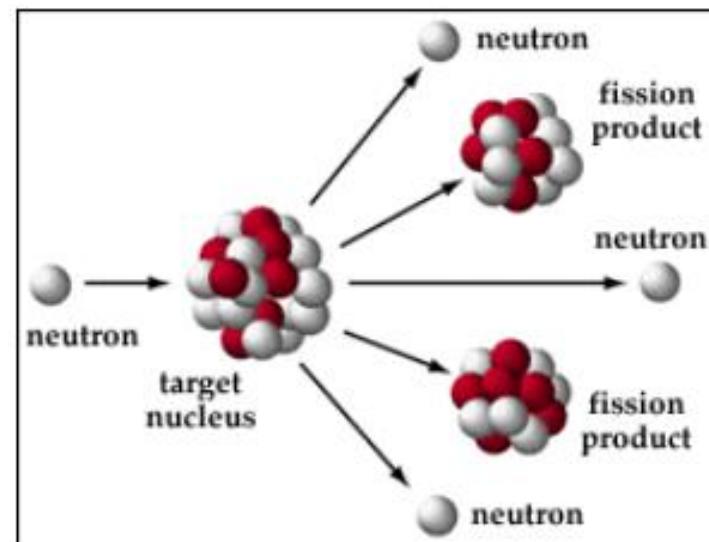
1

Neutroni mogu da nastaju u fisionim reaktorima i tada imaju jako visoke energije $\sim 1\text{MeV}$.

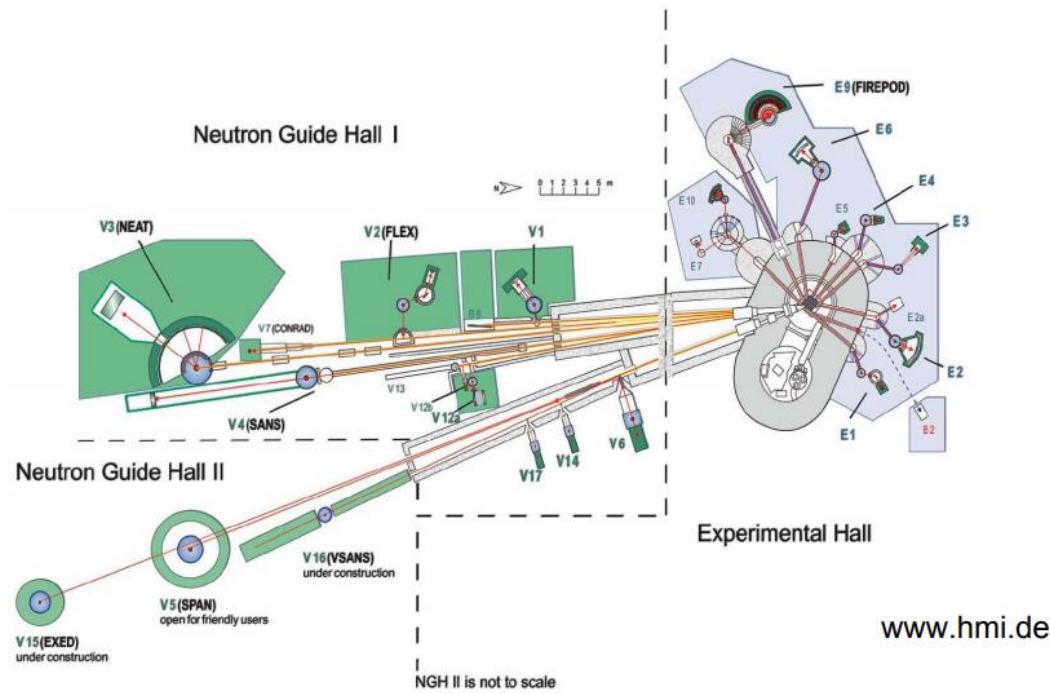
Potrebno je da se uspore propuštanjem kroz vodu ili ugljenik.

Otprilike 1.5 upotrebljivih neutrona nastaje sa svakim fisionim događajem

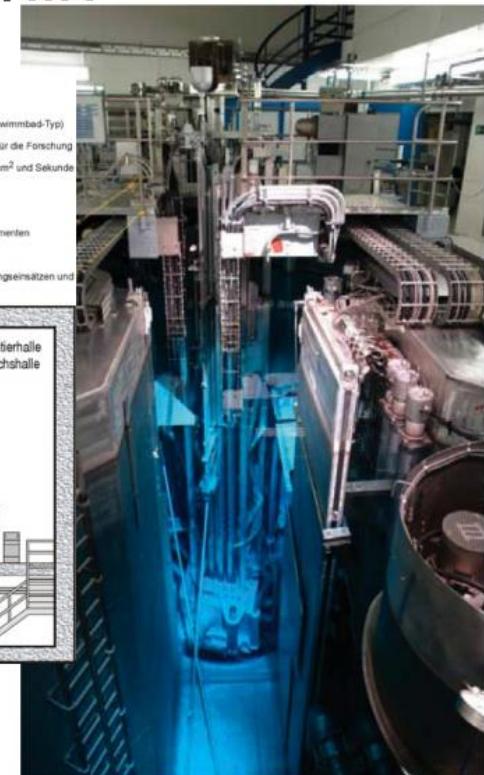
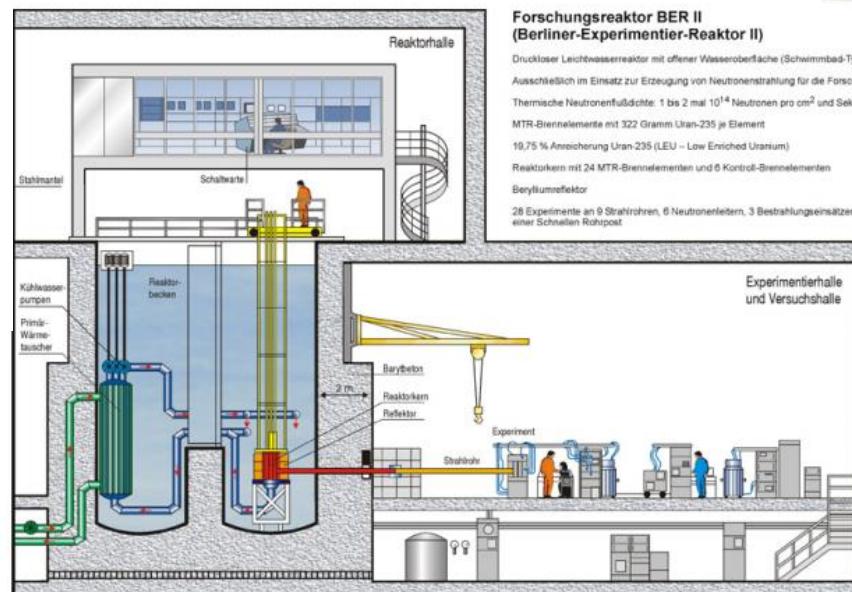
Tako se između ostalog dobijaju i termalni neutroni koji se usporavaju vodom na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tada imaju opseg energija 0.01 do 0.1 eV što odgovara talasnim dužinama $1 - 4\text{ \AA}$.



Difrakcija neutrona



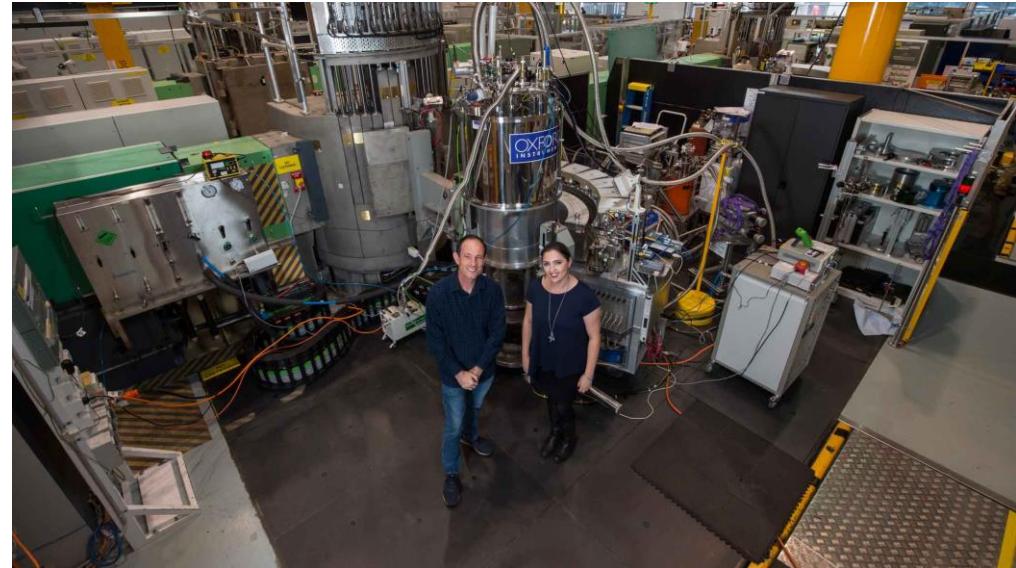
Research reactor at Helmholtz Zentrum Berlin



WOMBAT, ANSTO?

Vombat je neutronski difraktometar visokog intenziteta.

**Primarno se koristi kao difraktometar za prah velike
brzine, ali se primena proširila i na karakterizaciju
teksture i merenje monokristala, posebno difuzno
rasejanje.**



<https://www.ansto.gov.au/our-facilities/australian-centre-for-neutron-scattering/neutron-scattering-instruments>

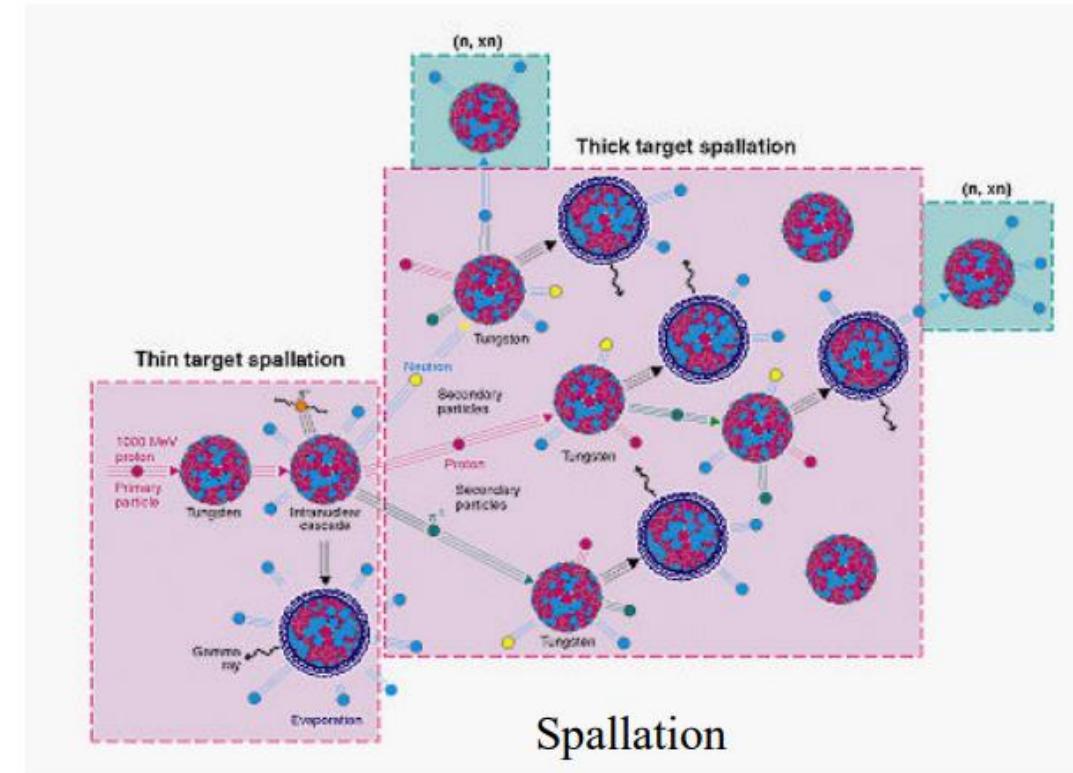
Difrakcija neutrona

2

Drugi način dobijanja neutrona je bombardovanjem pogodne mete ubrzanim protonima.

Tako se na primer gađa meta od olova i oslobođaju se neutroni.

Kada je snop protona ubrzan do energije od 1 GeV sa svakim udarom u metu nastaje oko 25 upotrebljivih neutrona.



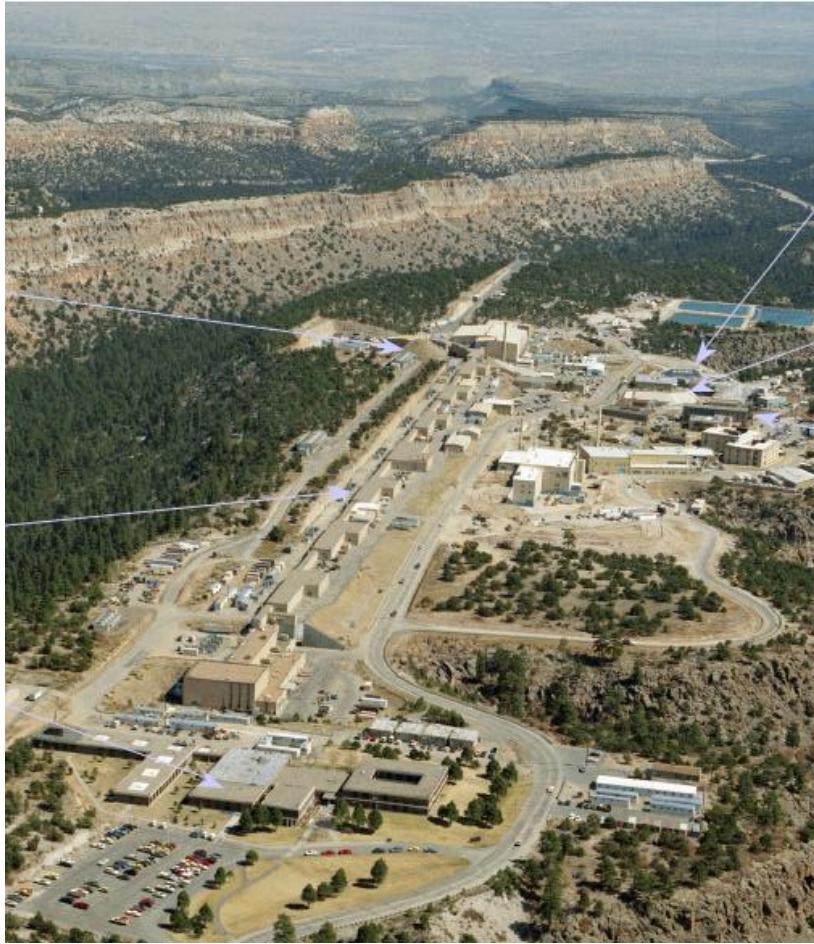
Postoje i pulsni izvori neutrona koji umesto stalnog protoka neutrona imaju intenzivne impulse sa visokim izlaznim intenzitetom, ali malim prosečnim fluksom.

Takozvana metoda vremena preleta (TOF) se koristi za odvajanje talasnih dužina neutrona, umesto monohromatora. Tokom duge putanje leta, neutroni stižu do uzorka sa nekom raspodelom po vremenu, pa se njihova energija ili talasna dužina dobijaju merenjem ovog vremena preleta.

U praksi, najsporiji neutroni stižu neposredno pre najbržih neutrona iz sledećeg impulsa.

Postoje određeni eksperimenti gde je povoljnije koristiti jedan ili drugi izvor neutrona, ali se zapravo mnogi eksperimenti mogu izvoditi na bilo kojoj vrsti izvora neutrona.

Preko pola kilometara dugačka linija za ubrzanje protona



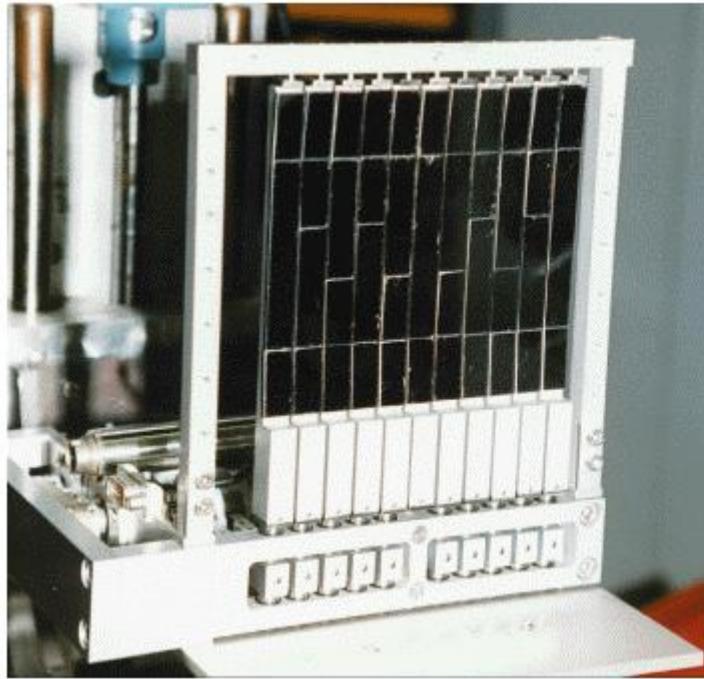
Prsten gde se nakupljaju protoni



Metalna meta

Los Alamos Neutron Science Center

Delovi jednog uređaja za difrakciju neutrona



Horizontally & vertically focusing monochromator (about 15 x 15 cm²)

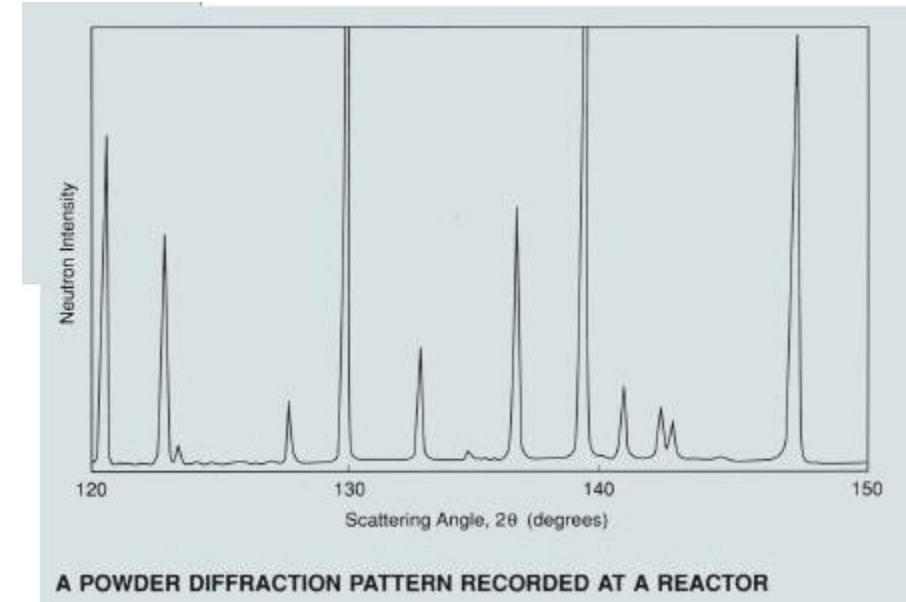
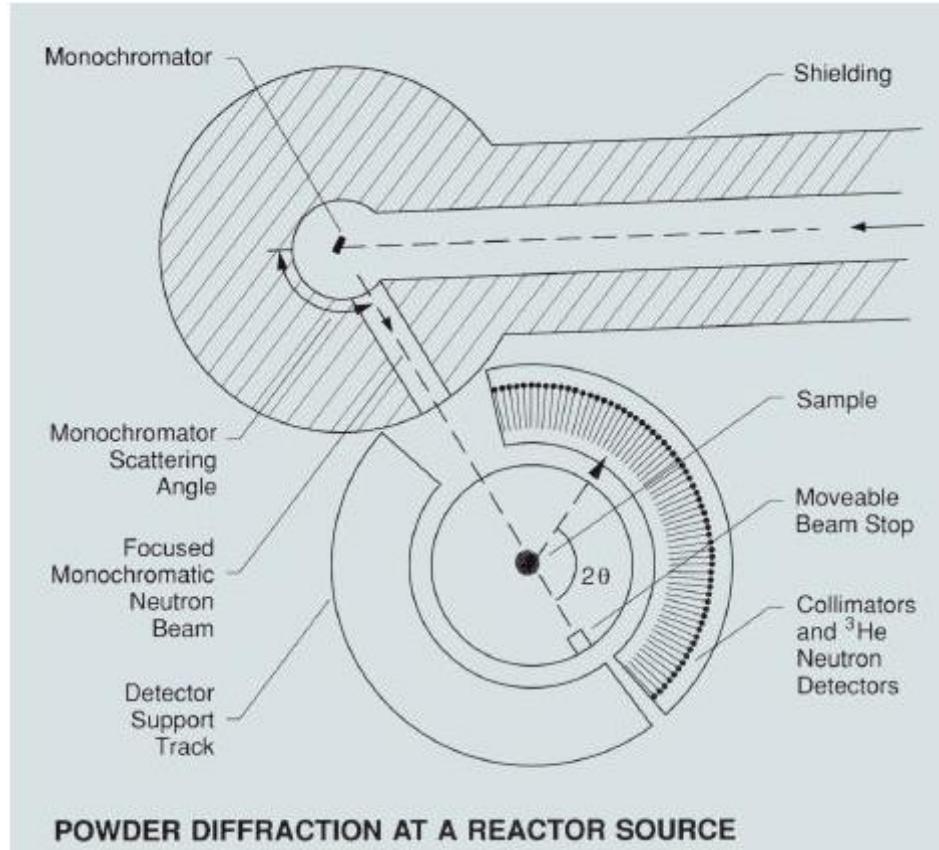


Pixelated detector covering a wide range of scattering angles (vertical & horizontal)

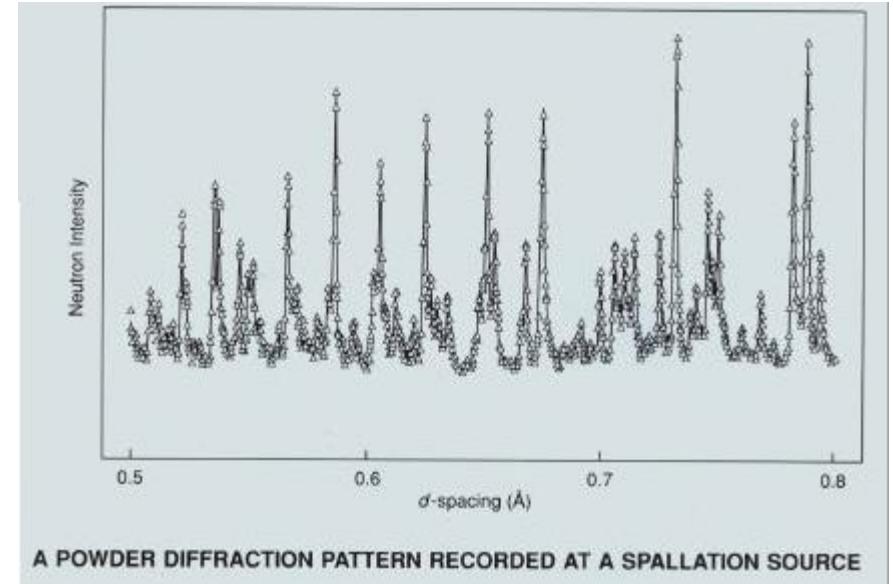
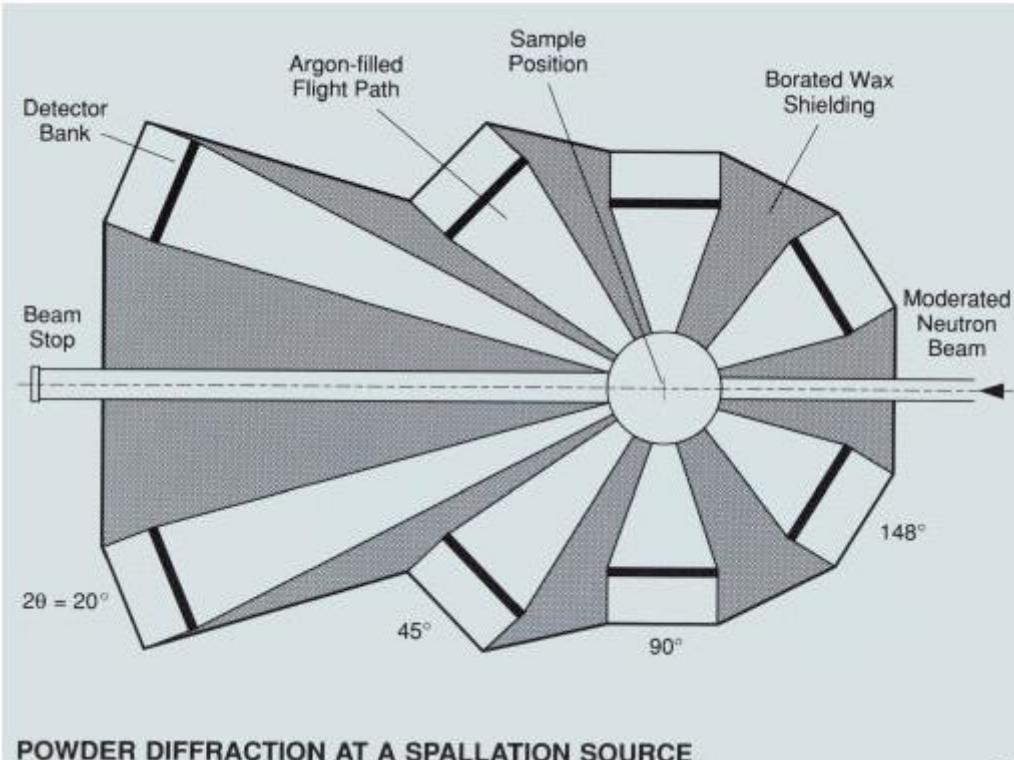


Neutron guide (glass coated either with Ni or “supermirror”)

Neutroni dobijeni u reaktoru imaju na kraju monohromatsku talasnu dužinu



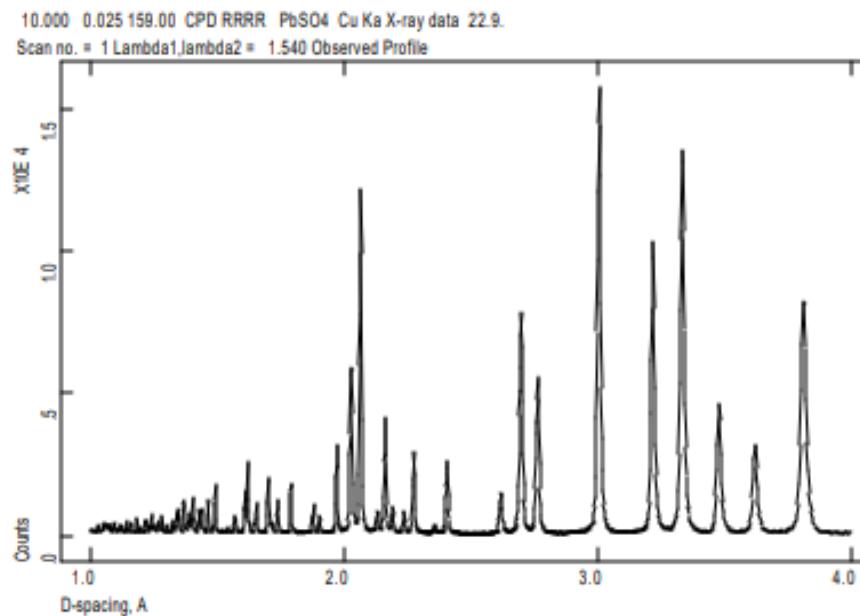
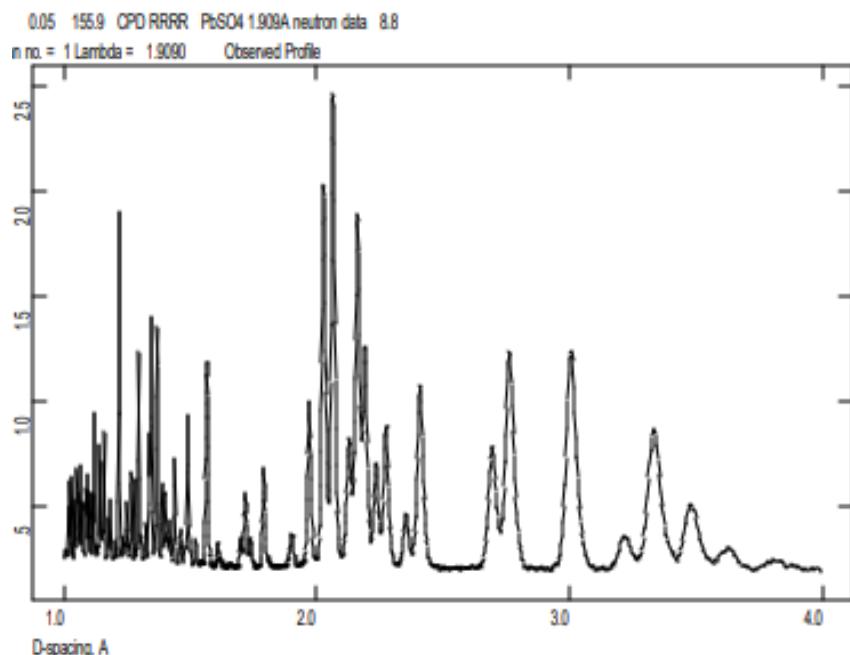
Pulsni izvor neutrona, na kraju ih razdvajamo po vremenu preleta



Compare X-ray & Neutron Powder Patterns

X-ray Diffraction - CuKa Phillips PW1710

- Higher resolution
- Intensity fall-off at small d spacings
- Better at resolving small lattice distortions



Neutron Diffraction - D1a, ILL $\lambda=1.909 \text{ \AA}$

- Lower resolution
- Much higher intensity at small d-spacings
- Better atomic positions/thermal parameters

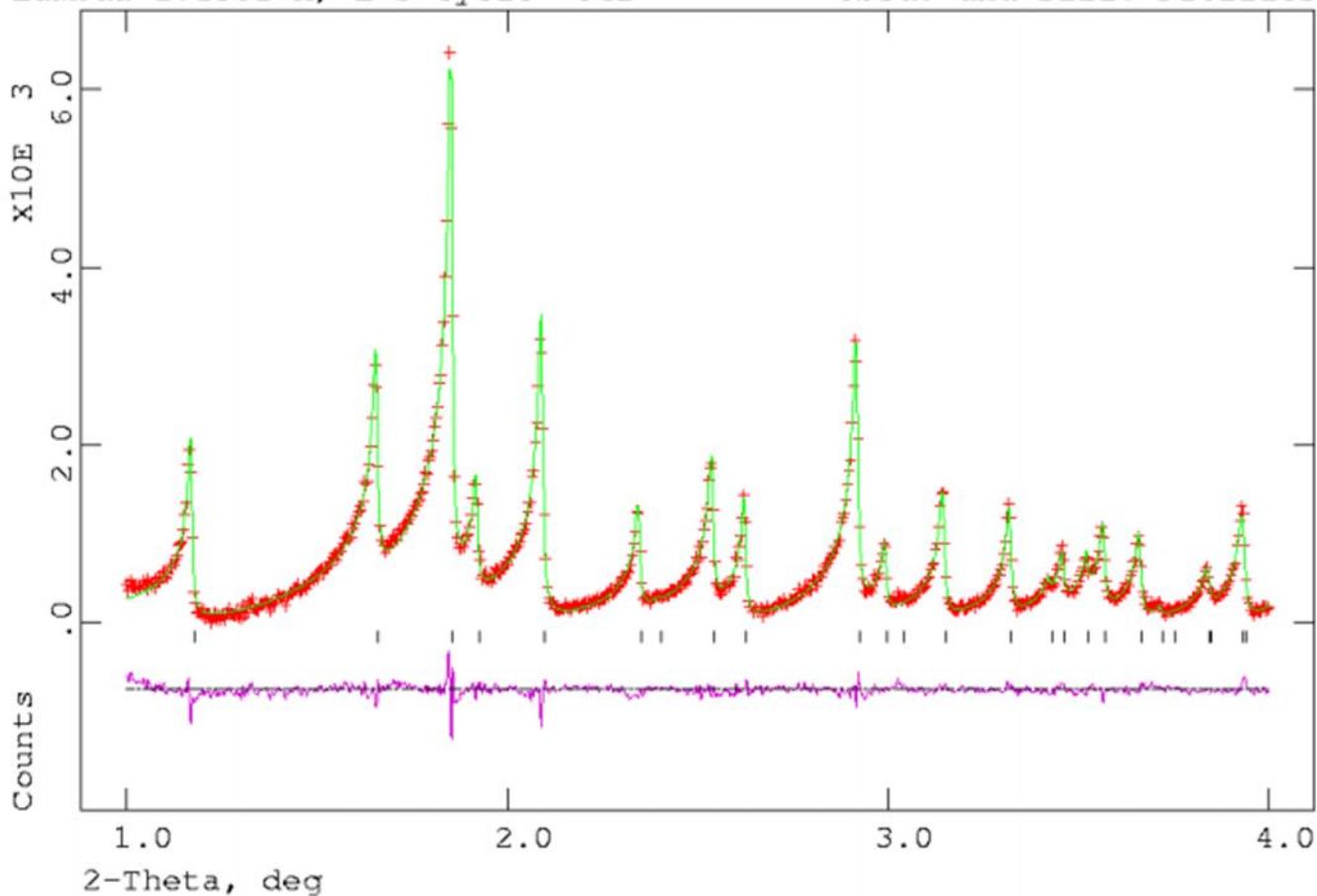


lysozyme RT 0.70A

Lambda 1.1501 Å, L-S cycle 542

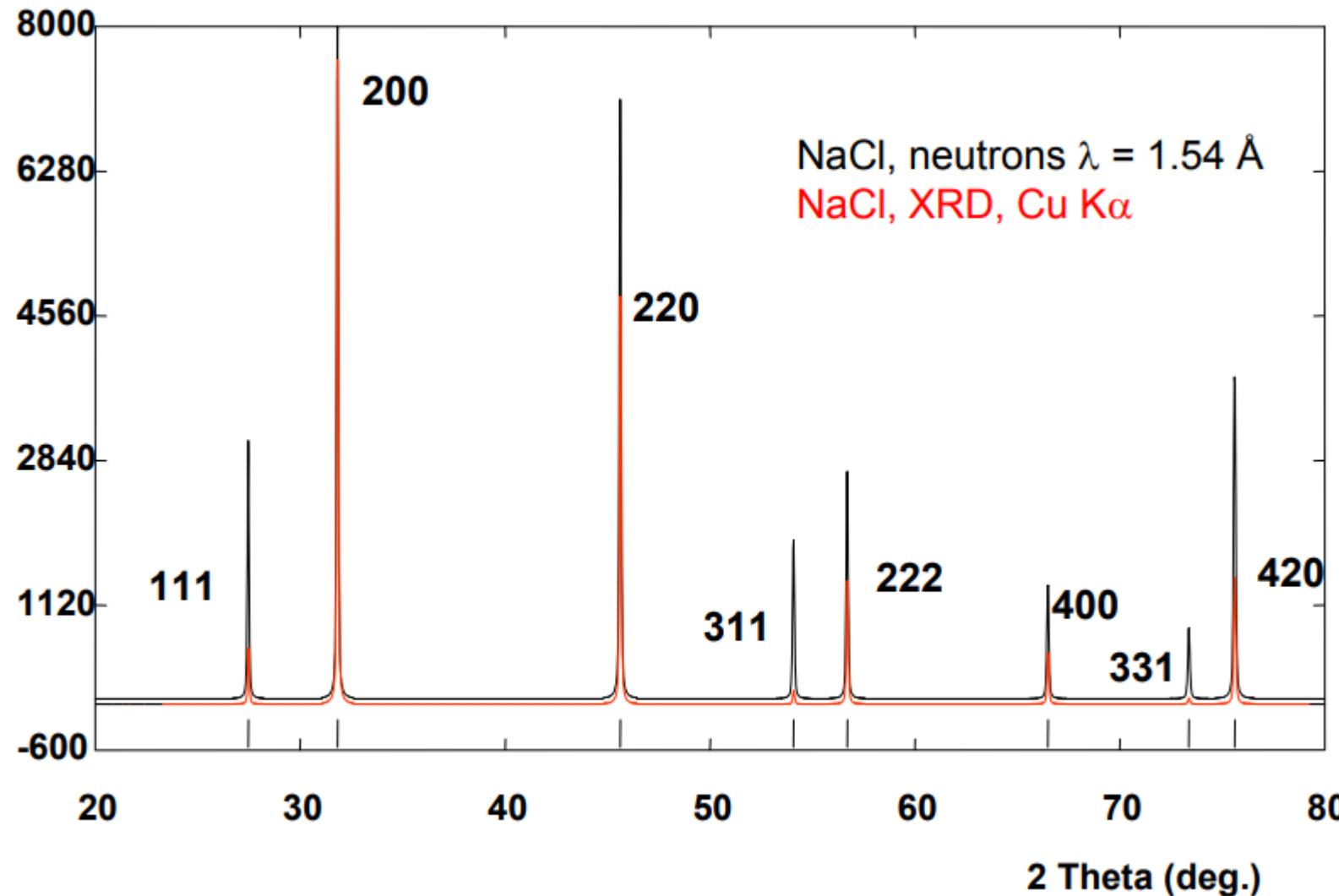
Hist 1

Obsd. and Diff. Profiles



Neutronski difraktogram lizozima
na malim uglovima,
odličan kvalitet Ritveldovog fita

Uporedni prikaz difraktograma prikupljenih korišćenjem neutrona i X fotona

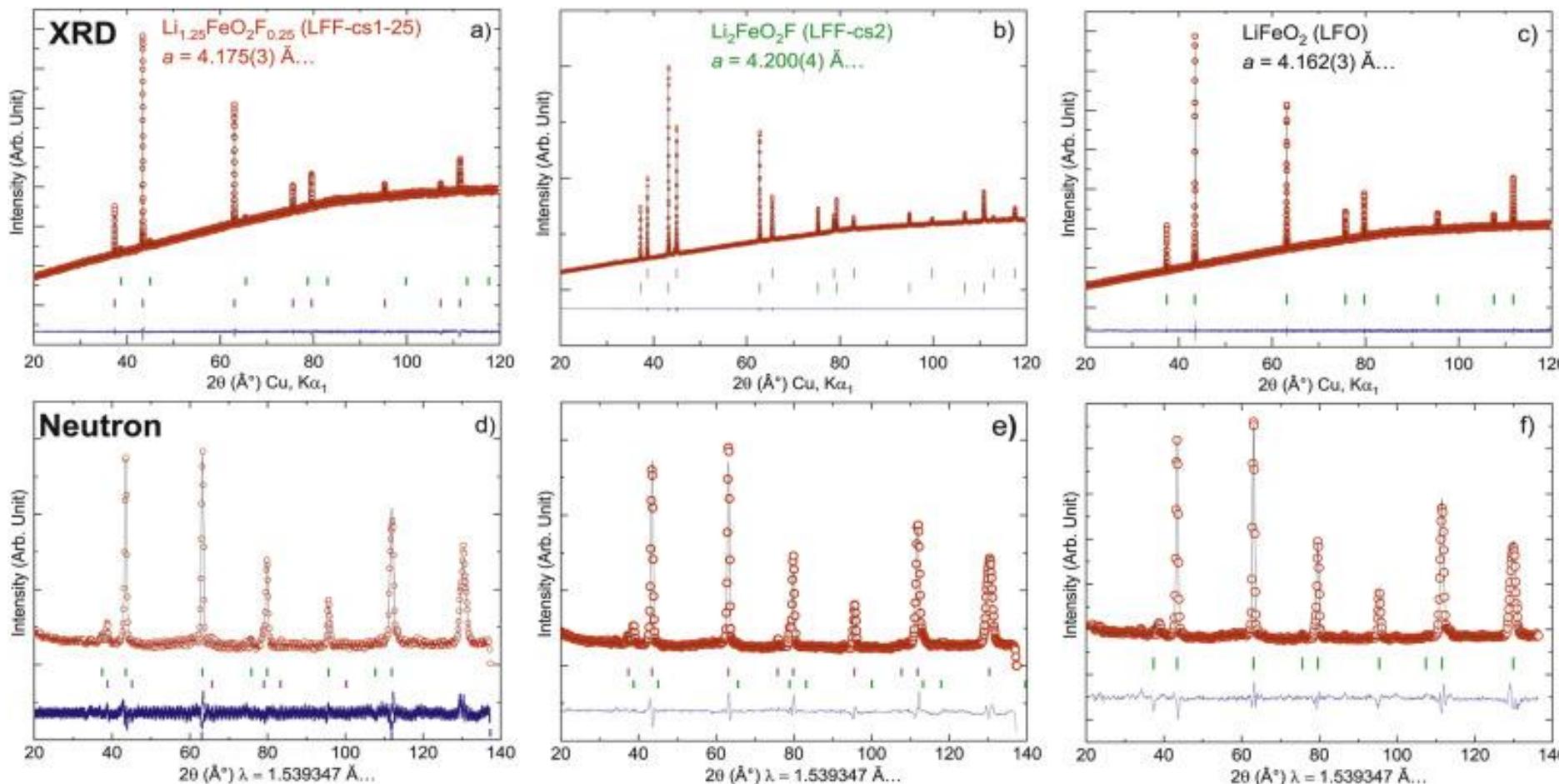


Iskorišćena je talasna dužina kod neutrona koja se poklapa sa talasnom dužinom bakarnog zračenja

Sve refleksije su prisutne, samo je velika razlika u intenzitetima

Ceramic synthesis of disordered lithium rich oxyfluoride materials

Journal of Power Sources 467:228230



Powder X-ray diffraction was performed on PANalytical, configured with Ge(111) monochromator giving Cu K α_1 in Bragg-Brentano reflection geometry. The range used was 10° – 120° in 2θ at a step size of 0.008° (time per step 550 s).

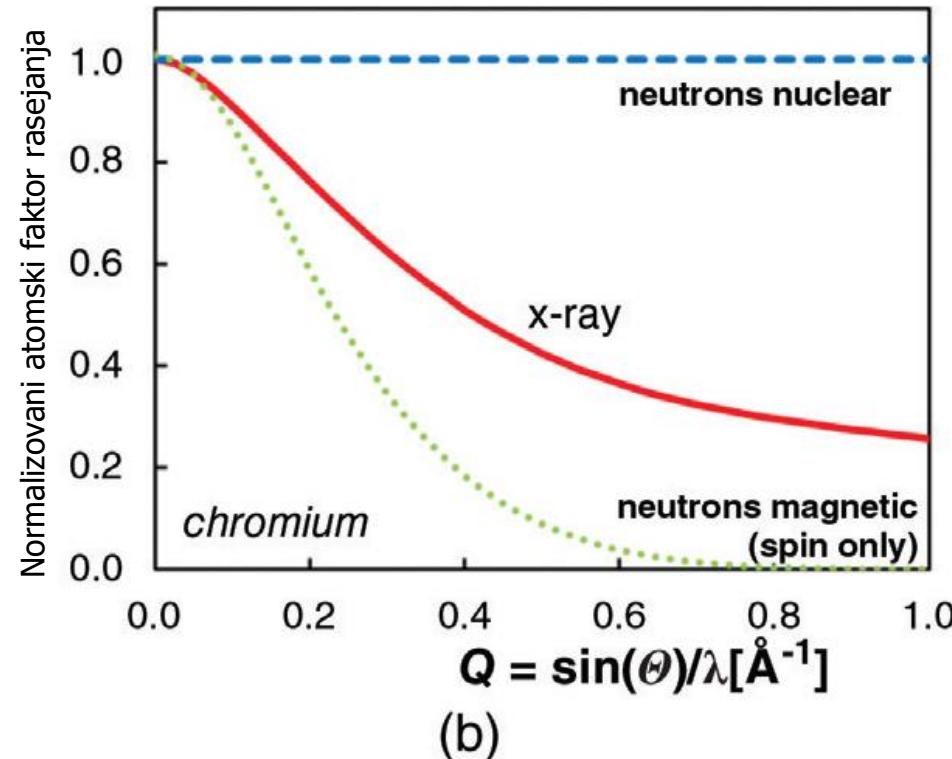
Neutron powder diffraction was performed at the high-intensity neutron powder diffractometer, Wombat, at ANSTO ($\lambda = 1.539(2)$ Å) over a 120° 2θ range (16–136°).

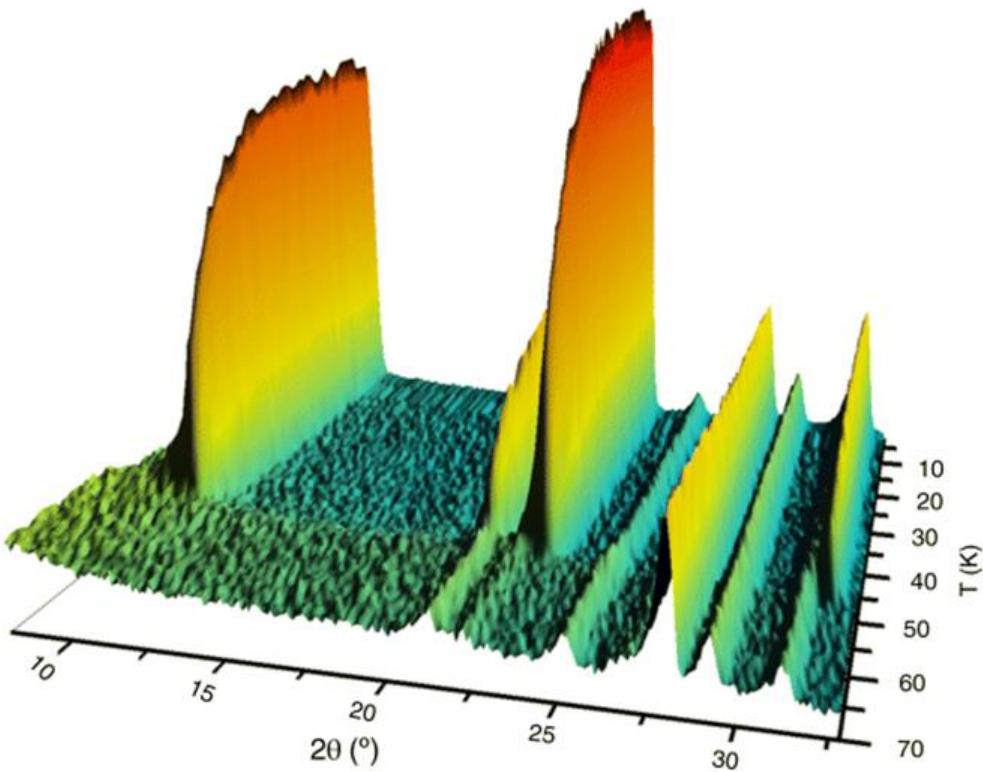
U ovim uzorcima ima litijuma i fluora pored kiseonika i gvožđa.

XRD ovih uzoraka ima veliki broj problema... fluorescencija koja se javlja od Fe, Li i F su laki atomi, sastav je nestehiometrijski...

Neutroni imaju spin pa mogu da interaguju i sa magnetnim momentima u materijalu.

Međutim, za razliku od prethodnog slučaja kada se neutroni rasejavaju na nemagnetnom materijalu i ceo atomski faktor je konstantan, u ovom slučaju atomski faktor rasejanja opada sa ugлом rasejavanja, vrlo slično kao i kod X fotona.





Neutronska difrakcija je metoda izbora za potvrdu antiferomagnetskog uređenja u čvrstim sistemima.

Ovo je primer neutronske difrakcije u opsegu temperatura od 10 do 70 K

Prepoznaje se temperatura na kojoj se događa promena (gubljenje/pojava) refleksija na difraktogramima.

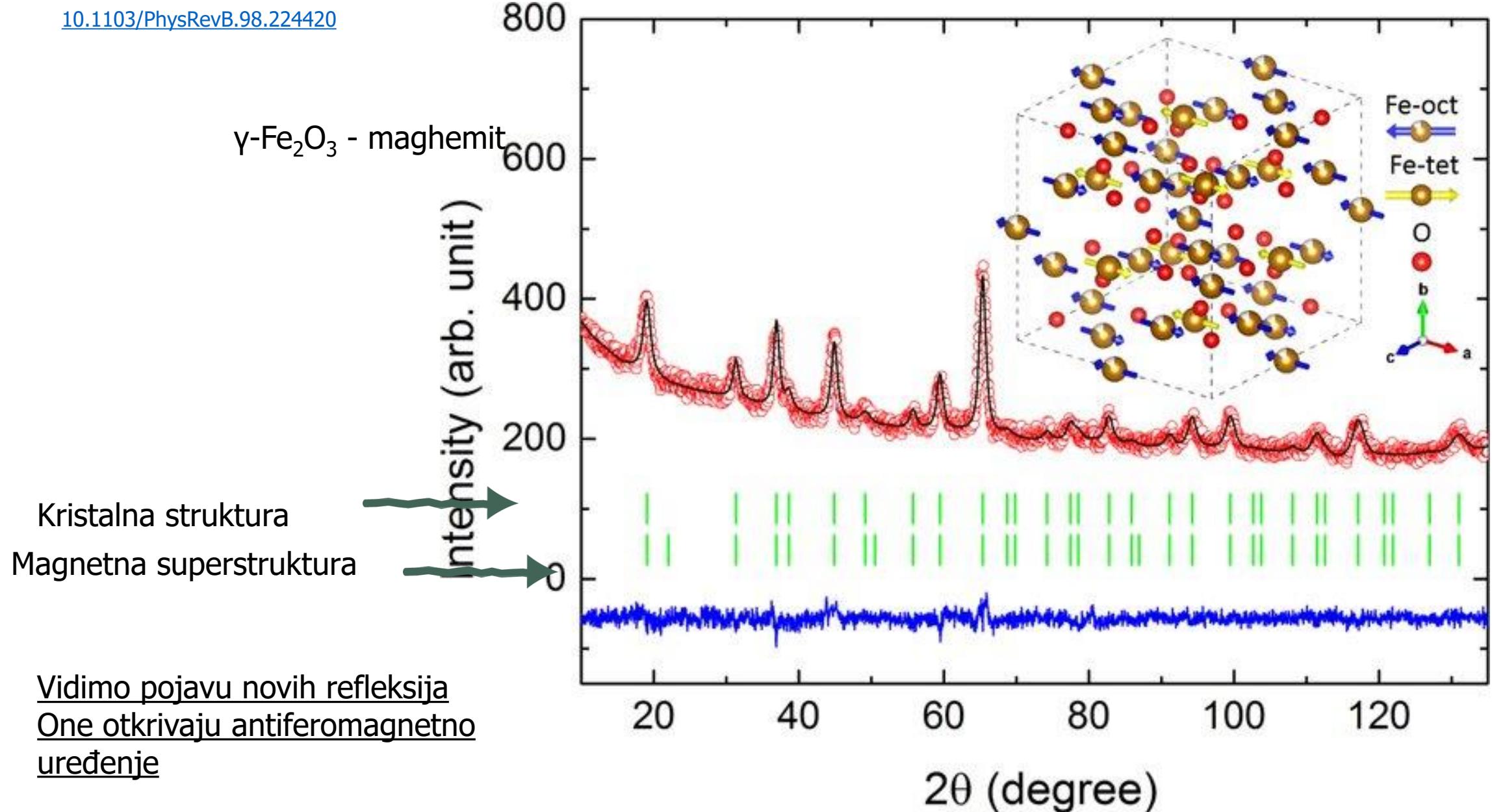
To je temperatura prelaza paramagnetik – antiferomagnetik

To je i način na koji se ispituju magnetne strukture kod antiferomagnetskih supstanci.

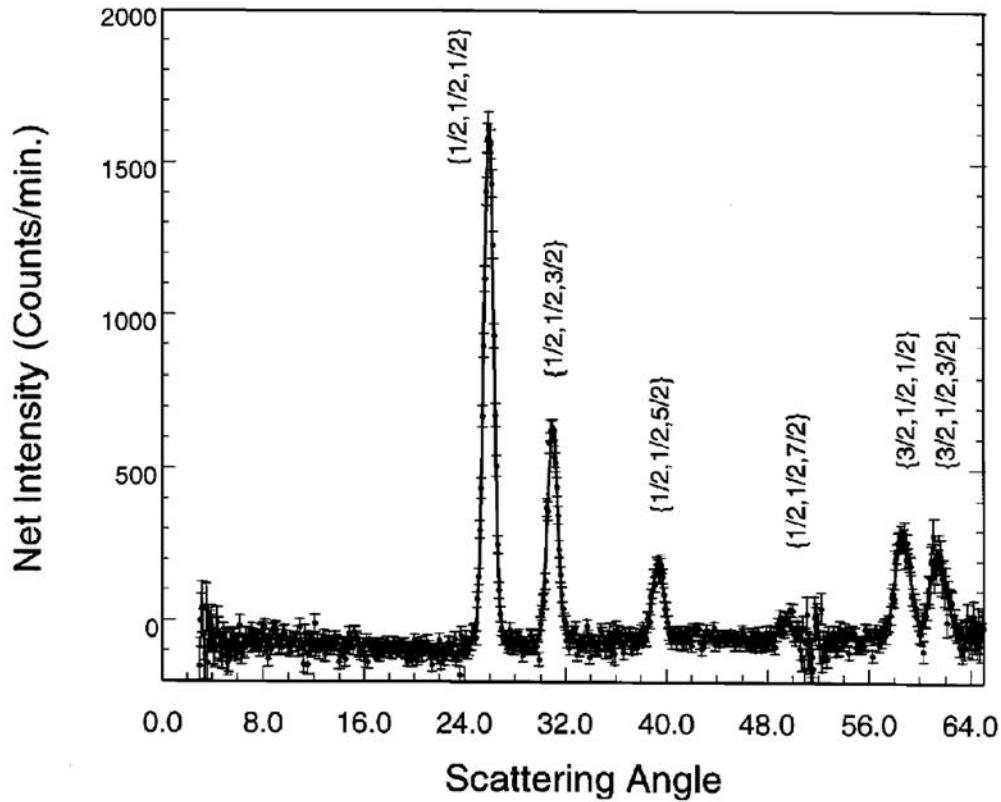
Ukoliko na određenoj temperaturi dođe do pojave dodatnih refleksija na difraktogramima uz prisustvo već postojećih refleksija to zapravo znači da je došlo do faznog prelaza u antiferomagnetsku fazu i pojavljuju se refleksije od dve različite podrešetke.

Dipolar-coupled moment correlations in clusters of magnetic nanoparticles

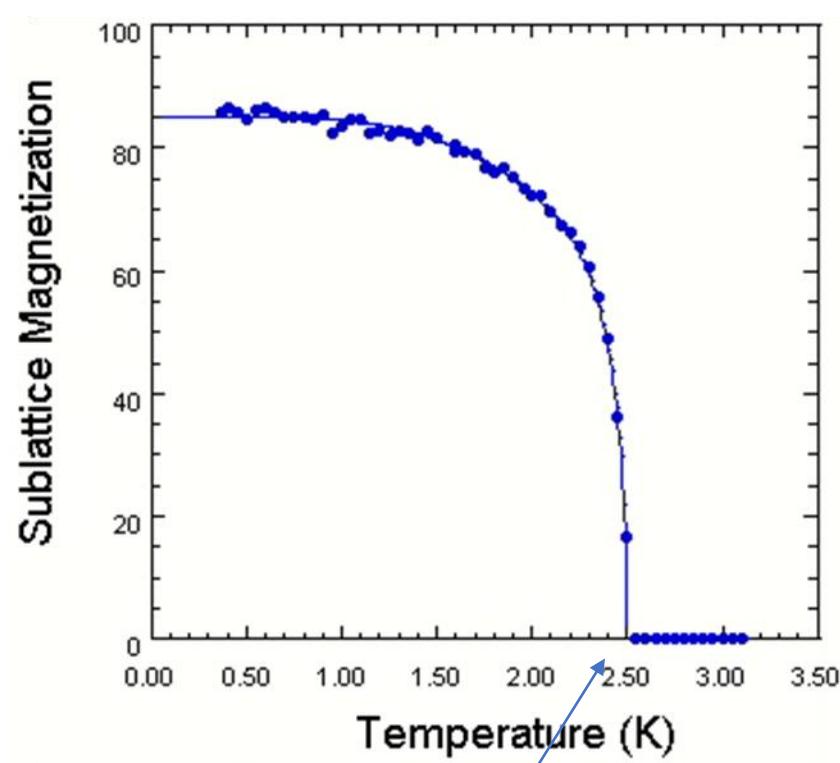
[10.1103/PhysRevB.98.224420](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224420)



RuSrGdCuO Powder



Magnetic Diffraction Peaks



Temperatura faznog prelaza

Zaključak

- Neutroni se rasejavaju na jezgrima pa se mogu prepoznati i laki atomi i susedni atomi
- Neutroni imaju spin pa se mogu određivati i magnetne strukture
- Postrojenja zahtevaju ili fisioni reaktor ili ubrzane protonske snopove
- Veoma je zahtevno održavanje, ima ih ograničen broj u svetu.
- Nije rutinska metoda analize, ali je komplementarna difrakciji X zračenja

