

Modeliranje difuznog raspršenja neutrona i x-zraka

Danijel Skeledžija

Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, Fizički odsjek

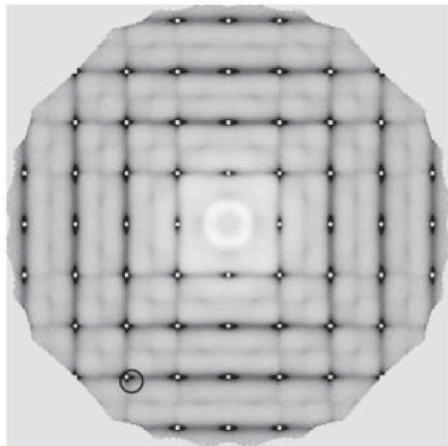
26. siječnja 2023.

Sadržaj

- Općenito o difuznom raspršenju
- Teorija difuznog raspršenja
- Ideja simulacija i metode
- Rezultati simulacija na primjeru stroncijevog rutenata
- Zaključak

Općenito o difuznom raspršenju

- Prilikom raspršenja neutrona ili x-zraka na slici raspršenja vidimo Braggove maksimume
- Sve između Braggovih maksimuma - difuzno raspršenje
- Za nekoliko redova veličine slabijeg intenziteta od Braggovih maksimuma, ali se i dalje može mjeriti
- Uzrok difuznog raspršenja je nered u kristalu



Slika 1: Primjer difuznog raspršenja.

Općenito o difuznom raspršenju

- Braggovi maksimumi - informacije o prosječnoj strukturi kristala (jedinična ćelija)
- Difuzno raspršenje - informacije o lokalnoj strukturi kristala
- U standardnoj kristalografiji pretpostavljamo da imamo savršenu jediničnu ćeliju koja se beskonačno puta ponavlja u svakom smjeru
- U stvarnosti - uvijek imamo odstupanja od prosječne strukture i ta odstupanja (nered) uzrokuju difuzno raspršenje
- Dobivamo informacije o kratkodosežnim interakcijama u kristalu

Općenito o difuznom raspršenju

- Proučavanje tih odstupanja može biti ključno za dobro razumjevanje svojstava raznih materijala
- Istraživanje difuznog raspršenja kaskalo je za standardnom kristalografijom zbog dva glavna razloga:
 - ▶ Puno manji intenzitet od Braggovih maksimuma - s razvojem sinhotronskih izvora i boljih detektora ovaj problem je postao zanemariv
 - ▶ Ne postoji generalno rješenje za lokalnu strukturu iz difuznog raspršenja - svaki kristal potrebno je zasebno proučavati
 - ▶ Zbog više mogućih uzroka nereda u kristalu problemi mogu biti vrlo složeni

Općenito o difuznom raspršenju

- S razvojem računala i simulacija danas je moguće (u teoriji) postaviti model za veliku većinu kristala
- Cilj ovog seminara je pokazati kako se rade simulacije difuznog raspršenja (lokalne strukture)
- Monte Carlo simulacije
- Kristal čiju ćemo strukturu simulirati je stroncijev rutenat

Teorija difuznog raspršenja

- Raspršenje na idealnom kristalu opisano je Braggovim zakonom:
 $n\lambda = 2d\sin(\theta)$
- Za određene kutove dobivamo Braggove maksimume, a amplituda raspršenog vala ovisi o vrsti atoma i proporcionalna je strukturnom faktoru:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j b_j(\mathbf{Q})e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j} \quad (1)$$

- $b_j(\mathbf{Q})$ je duljina raspršenja koja ovisi o tipu upadnog zračenja
 - ▶ Za x-zrake duljina raspršenja proporcionalna je sa Z , a pada s porastom \mathbf{Q}
 - ▶ Za neutrone duljina raspršenja nema jednostavnu ovisnost o Z te je konstantna sve do velikih vrijednosti \mathbf{Q}

Teorija difuznog raspršenja

- Za kristal s N ćelija intenzitet je:

$$S(\mathbf{Q}) = N^2 |F(\mathbf{Q})|^2 \quad (2)$$

- Tu formulu možemo napisati i u obliku:

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_j b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3)$$

- Difuzno raspršenje posljedica je odstupanja od prosječne strukture - želimo to uvesti u formulu za intenzitet
- Pretpostavljamo da se svaki atom nalazi na poziciji $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j$ gdje je \mathbf{u}_j odstupanje odprosječnog položaja \mathbf{R}_j

Teorija difuznog raspršenja

- Formula za intenzitet onda poprima oblik:

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_j b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{u}_j)} \quad (4)$$

- Ako razvijemo eksponencijalni član u Taylorov red po \mathbf{u} , dobivamo izraz:

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_j b_i b_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} (1 + i\mathbf{Q}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) - \frac{1}{2}\mathbf{Q}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2 - \dots) \quad (5)$$

- Od tog izraza možemo oduzeti izraz za Braggovo raspršenje i dobivamo izraz za difuzno raspršenje koji se sastoji samo od članova s različitim potencijama \mathbf{u}_j :

$$I_{dif} = I_0 + I_1 + I_2 + I_3 + \dots \quad (6)$$

Kemijski kratkodosežni nered

- Član I_0 u izrazu za difuzno raspršenje vezan je uz takozvani "Chemical short-range order" - kemijski kratkodosežni nered
- Ovaj član se pojavljuje kada u kristalu na isto mjesto (site) može doći više atoma i kada vjerojatnost zauzeća jednog mjesta u kristalu ovisi o susjednim atomima
- Ako su dva mjesta u kristalu udaljena za vektor \mathbf{d}_{lmn} , vjerojatnost da je prvo mjesto zauzeto atomom tipa i , a druga atomom tipa j je p_{lmn}^{ij}
- Uvodimo tzv. Warren-Cowley SRO parametre:

$$\alpha_{lmn}^{ij} = 1 - \frac{P_{lmn}^{ij}}{c_j} \quad (7)$$

- Warren-Cowley SRO paramteri korisni su jer jasno i jednostavno prikazuju efekte kemijskog kratkodosežnog nereda

Kemijski kratkodosežni nered

- $\alpha_{lmn}^{ij} > 0$ - parovi atoma tipa i i j udaljeni za vektor \mathbf{d}_{lmn} manje vjerojatni nego da imamo nasumičnu distribuciju
- $\alpha_{lmn}^{ij} < 0$ - parovi atoma tipa i i j udaljeni za vektor \mathbf{d}_{lmn} vjerojatniji nego da imamo nasumičnu distribuciju
- $\alpha_{lmn}^{ij} = 0$ - nasumična distribucija atoma u kristalu
- Član I_0 možemo napisati kao:

$$I_0 = -N \sum_{ij} \sum_{lmn} c_i c_j b_i b_j^* \alpha_{lmn}^{ij} \cos(2\pi(h_1 l + h_2 m + h_3 n)) \quad (8)$$

- kosinus u formuli - simetrično raspršenje s obzirom na Braggove maksimume

Size-effect raspršenje

- Drugi tip raspršenja koji nastaje zbog nereda je takozvani "Size-effect scattering"
- javlja se kada udaljenosti između atoma ovise o vrstama atoma i vezan je za član I_1 u izrazu za difuzno raspršenje. I_1 poprima oblik:

$$I_1 = -2\pi N \sum_{ij} \sum_{lmn} c_i c_j b_i b_j^* (1 - \alpha_{lmn}^{ij}) * \\ \sin(2\pi(h_1 l + h_2 m + h_3 n)) * \\ [h_1 \langle X_{lmn}^{ij} \rangle + h_2 \langle Y_{lmn}^{ij} \rangle + h_3 \langle Z_{lmn}^{ij} \rangle]$$

- X, Y, Z komponente odmaka od ravnotežnog položaja ($X_{lmn}^{ij} = (u_{lmn}^j)_x - (u_0^i)_x$).
- sinus u formuli - asimetrično raspršenje s obzirom na Braggove maksimume

Size-effect raspršenje

- Size-effect raspršenje najlakše je shvatiti kao posljedicu toga što neki parovi atoma preferiraju biti bliže jedni drugima, a neki preferiraju biti udaljeniji
- Npr., ako imamo atome tipa A i B u kristalu, moguće je da su parovi atoma A u prosjeku bliži nego što je prosječna udaljenost rešetke, a parovi A i B udaljeniji
- Za pojavu size-effecta na slici raspršenja karakteristične su linije difuznog raspršenja između točaka visokog intenziteta

Simuliranje difuznog raspršenja

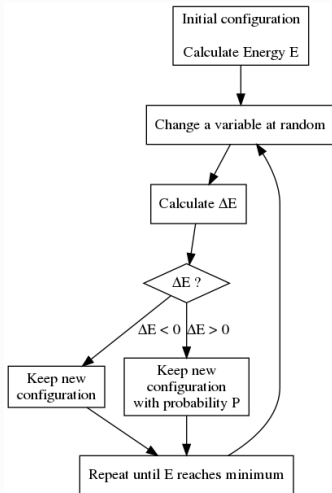
- Osnovna ideja: izmjerili smo difuzno raspršenje za neki kristal, no zbog puno mogućih uzroka difuznog raspršenja ne znamo na prvu što se događa u kristalu
- Postavljamo model lokalne strukture kristala pomoću kojeg želimo reproducirati izmjerenu sliku raspršenja
- Pretpostavljamo određeni tip interakcije između atoma te u model ubacujemo nered na neki način
- Za dani model simuliramo lokalnu strukturu pomoću Monte-Carlo simulacije i računamo sliku raspršenja

Simuliranje difuznog raspršenja

- Ako dobijemo poklapanje sa izmjerenom slikom naš model je dobar i možemo naučiti nešto o lokalnoj strukturi materijala
- Čak i ako ne dobijemo poklapanje i dalje smo saznali neke korisne informacije (znamo što se ne događa)
- Prilikom postavljanja modela pokušavamo na temelju izmjerene slike i nekih podataka o kristalu što bolje pretpostaviti početni model
- Modeliranje radimo pomoću programskog paketa Javelin za Python koji je specijaliziran za Monte Carlo simulacije lokalne strukture
- Difuzno raspršenje računamo pomoću programa Scatty

Monte Carlo simulacija

- Za simulaciju lokalne strukture koristimo Monte Carlo simulaciju
- Nakon što postavimo model (zadamo interakcije i ubacimo nered), pomičemo atome koje izaberemo iz ravnotežnog položaja za nasumičnu vrijednost iz normalne distribucije i puštamo sustav da se relaksira
- Računa se energija početne konfiguracije nakon čega mijenjamo neku varijablu (pomakne se neki atom)



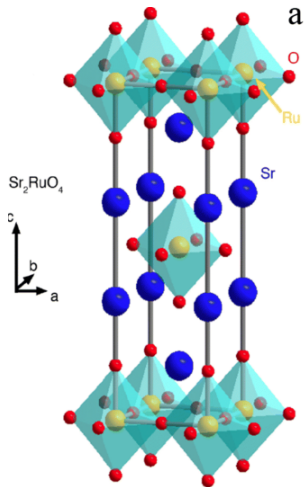
Slika 2: Dijagram toka Monte Carlo simulacije

Monte Carlo simulacija

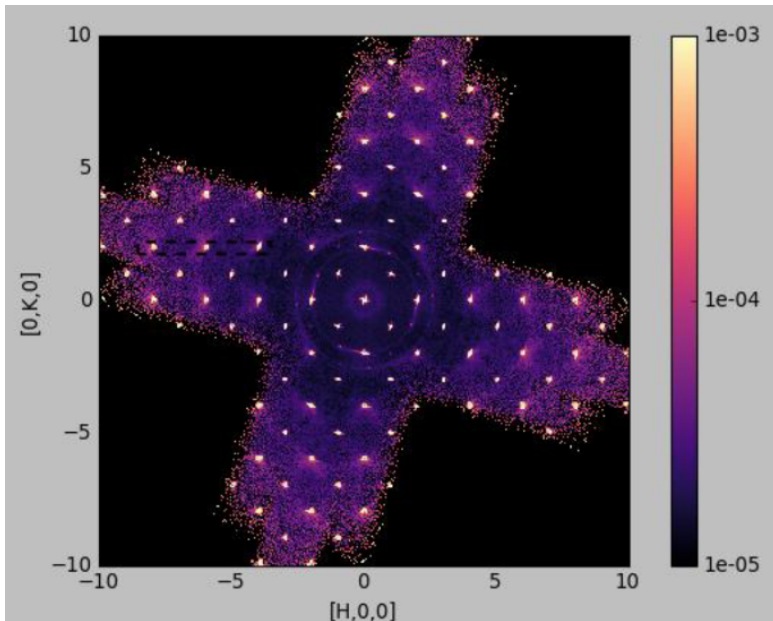
- Ako je promjena energije $\Delta E < 0$ nova konfiguracija se prihvaća te ponovno mijenjamo varijablu
- Ako je $\Delta E > 0$, novu konfiguraciju prihvaćamo s vjerojatnošću P gdje je $P = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$
- Broj dobrih i loših poteza u simulaciji je dobar indikator postizanja termodinamičke ravnoteže u sustavu

Stroncijev rutenat

- Sr_2RuO_4 - prvi otkriveni supravodič koji sadrži prijelazni metal u svojoj strukturi
- Otkriven 1994. godine - smatralo se da bi mogao biti prvi supravodič sa spinskim tripletnim stanjem pa postoji velik interes za istraživanjem svojstava
- Usprkos brojnim istraživanjima još uvijek dobro ne razumijemo supravodljivo stanje stroncijevog rutenata
- BCC rešetka



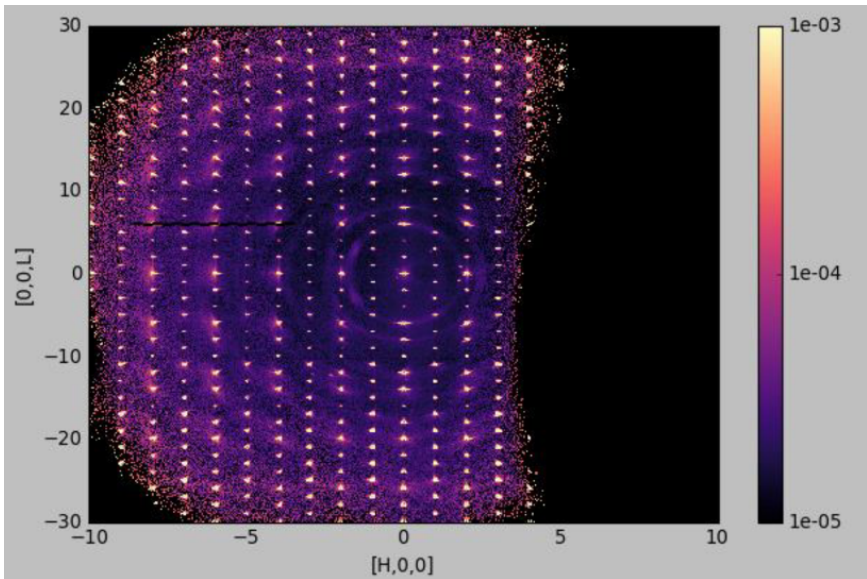
Slika 3: Jedinična ćelija stroncijevog rutenata.



Slika 4: Izmjereno raspršenje u $[HK0]$ ravni.

Simuliranje difuznog raspršenja

- Sva mjerenja difuznog raspršenja odrađena su na Oak Ridge National Laboratory pomoću CORELLI instrumenta (spektrometar za elastično difuzno raspršenje)
- Raspršenje je asimetrično s obzirom na Braggove maksimume te se manifestira u obliku "oblaka" koji su izraženiji s jedne strane Braggovih maksimuma
- Prstenovi u središnjim dijelovima slika su posljedica raspršenja na aluminiju od kriostata (zanemarivo)
- Slike prikazuju raspršenje neutrona



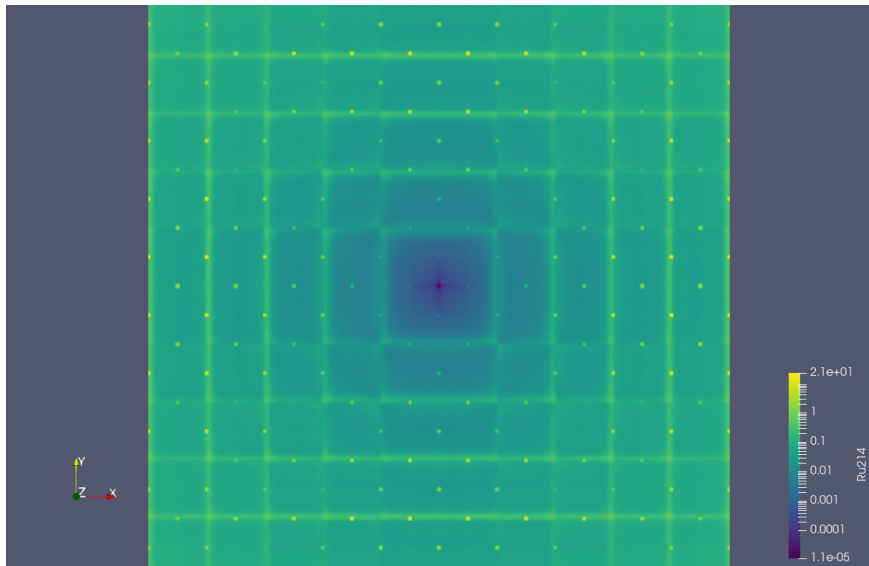
Slika 5: Izmjereno raspršenje u $[H2L]$ ravnini.

Stroncijev rutenat

- Mjerenja su napravljena i za kvazielastično raspršenje, ali se u tom slučaju ne vidi difuzno raspršenje - posljedica nekakvog dinamičkog efekta u kristalu
- Mjerenja su rađena na temperaturi 5 K - asimetrija pri raspršenju na toj temperaturi nam govori da vjerojatno nije riječ o raspršenju na fononima
- Slike raspršenja x-zraka ne pokazuju difuzno raspršenje - kisici su vjerojatni uzrok difuznog raspršenja
- Za neutrone, duljina raspršenja za kisik je usporediva s duljinom raspršenja stroncija i rutenija

Size-effect model

- Zbog asimetrije na slikama prvo smo pokušali napraviti size-effect model
- Prepostavili smo da su atomi rutenija i kisika u x-y ravnini pozvezani "oprugom" (odnosno interagiraju preko potencijala koji ima oblik $E = K(u - u_0)^2$)
- Prepostavili smo da je određen postotak atoma rutenija (5 %) na neki način drukčiji od običnog rutenija - fizikalno to može odgovarati lokaliziranom naboju (polaron)
- Kisici preferiraju biti bliže "čudnim" atomima rutenija nego običnim atomima
- Pomiču se atomi kisika i rutenija



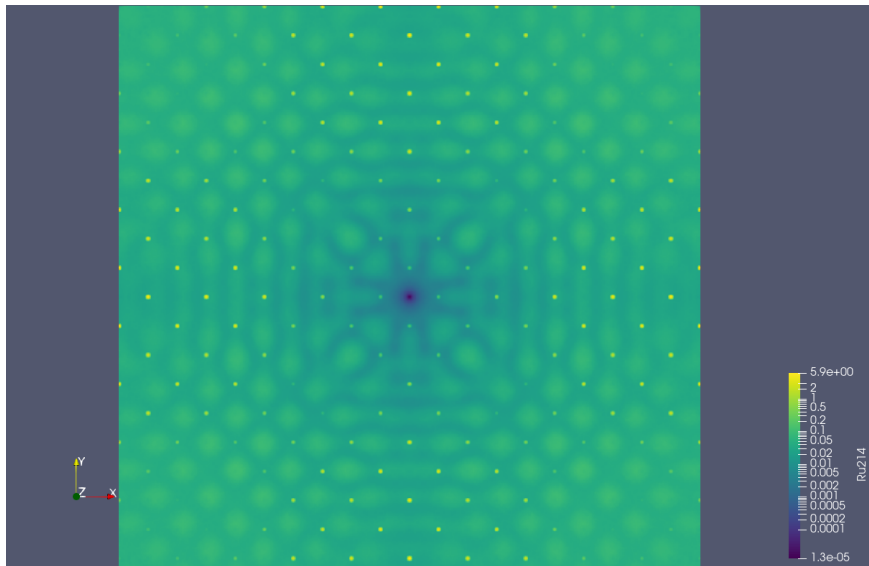
Slika 6: Simulirana slika raspršenja u size-effect modelu

Size-effect model

- Vidimo linije koje su karakteristične za size-effect tip raspršenja
- Ne reproduciramo sliku raspršenja sličnu izmjerenoj slici, ali je to dobar početni model
- Nismo uključili apikalne kisike - najintenzivnije raspršenje u ravnini
- Sve simulacije radili smo u [HK0] ravnini

Asimetrični model

- Povovno imamo 5% "čudnih" atoma rutenija
- Pretpostavili smo da jedan dio kisika (15%) preferira biti bliže "čudnim" atomima rutenija, dok ostatak kisika preferira biti dalje od "čudnih" rutenija
- Ovakav model eksplicitno lomi orijentacijsku simetriju kvadrata
- Atomi kisika interagiraju s rutenijem preko Morse potencijala
- Pretpostavili smo da se ruteniji ne miču (donekle opravdano budući da su atomi rutenija puno teži od atoma kisika)



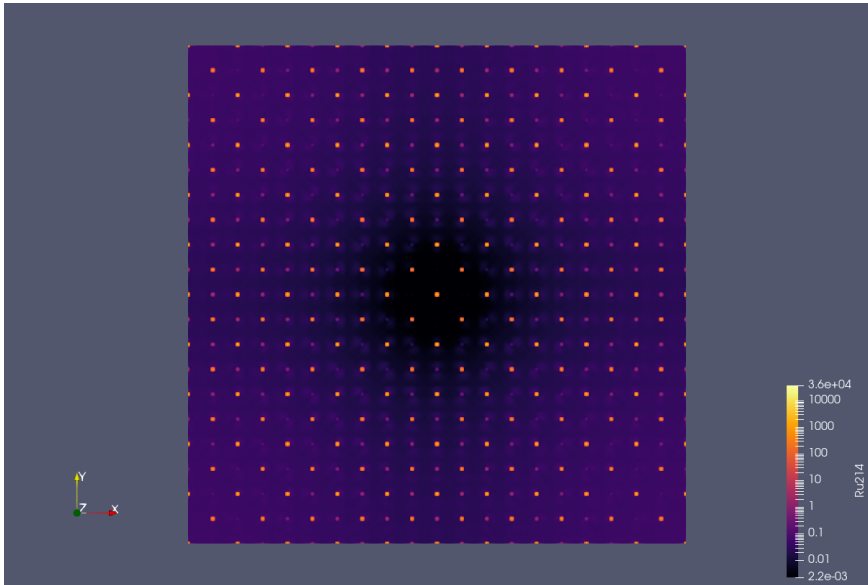
Slika 7: Simulirana slika raspršenja u asimetričnom modelu

Size-effect model

- Pojavljuju se difuzni signali koji odgovaraju udvostručivanju jedinične ćelije (odnosno kratkodosežnom uređenju veza tipa kraće-dulje-kraće-dulje)
- Motivacija za ovaj model bila je ta da pokušamo reproducirati asimetriju koju vidimo na izmjernim slikama raspršenja, ali nismo dobili poklapanje.

Yukawa model

- Miču se samo ravninski kisici tako da zasjene lokalne nabojne fluktuacije na ruteniju koje stvaraju Yukawin potencijal sa duljinom zasjenjenja usporedivom s konstantom rešetke
- Atomi kisika i rutenija povezani su oprugom
- Ponovno ubacujemo "čudne" atome rutenija
- Uočavamo asimetrične "oblake" difuznog raspršenja oko točaka visokih intenziteta i Braggovih maksimuma te ovaj model ima neke karakteristike slične izmjerenoj slici raspršenja, no nemamo potpuno poklapanje










Slika 8: Simulirana slika raspršenja u Yukawa modelu

Zaključak

- Difuzno raspršenje je posljedica nereda u kristalu i pomoću njega možemo saznati nešto o lokalnoj strukturi kristala
- Ukratko smo objasnili teoriju difuznog raspršenja i dva glavna efekta koja se javljaju - kemijski kratkodosežni nered i size-effect raspršenje
- Glavna ideja modeliranja difuznog raspršenja je da pomoću simulacija za razne modele lokalne strukture pokušavamo reproducirati izmjerenu sliku raspršenja te tako želimo naučiti nešto o lokalnoj strukturi kristala
- Pokazali smo kako se izvode Monte Carlo simulacije difuznog raspršenja na tri različita modela za stroncijev rutenat
- U jednom modelu smo dobili donekle slične uzorke difuznog raspršenja kao na izmjerenoj slici, ali nismo dobili potpuno poklapanje

Literatura

-  T.R. Welberry, T.Weber. *One hundred years of diffuse scattering*
-  T. R. Welberry and D. J. Goossens. *The interpretation and analysis of diffuse scattering using Monte Carlo simulation methods*
-  Thomas Weber and Arkadiy Simonov. *The three-dimensional pair distribution function analysis of disordered single crystals: basic concepts*
-  Matthew J. Krogstad. *Diffuse scattering and local order in lead-based relaxor ferroelectrics*
-  Slika 3 preuzeta sa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-020-05717-6>
-  Slika 2 preuzeta sa: <https://javelin.readthedocs.io/en/latest/javelin/mc.html>
-  Andrew P. Mackenzie, Thomas Scaffidi, Clifford W. Hicks and Yoshiteru Maeno. *Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr₂RuO₄*