

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

На правах рукописи



Чернышов Дмитрий Юрьевич

**Структурные исследования функциональных материалов методами
рассеяния синхротронного излучения**

01.04.04 физическая электроника

01.04.07 физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научные консультанты:

доктор физико-математических наук, доцент,
Филимонов Алексей Владимирович.

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Вахрушев Сергей Борисович.

Санкт-Петербург – 2019

Содержание

<u>Содержание</u>	<u>2</u>
<u>ВВЕДЕНИЕ</u>	<u>4</u>
<u>Глава 1. Исследование кристаллических структур на источнике СИ</u>	<u>15</u>
1.1 ОСНОВЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ОСОБЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	16
1.2 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	18
1.3 ПРАКТИКА ДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА	27
1.4 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	32
<u>Глава 2. Новые возможности современного дифракционного эксперимента</u>	<u>35</u>
2.1 КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА.....	36
2.2 ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С КРИСТАЛЛАМИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ	45
2.3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.	52
2.4 КОМБИНАЦИЯ НЕСКОЛЬКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ.	55
2.5 ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2.....	57
<u>Глава 3. Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах и аналогах берлинской лазури</u>	<u>60</u>
3.1 СПИНОВАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ – ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ОТКРЫТЫЕ ВОПРОСЫ.....	61
3.2 СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА СО СТУПЕНЧАТЫМ ПЕРЕХОДОМ	70
3.3 СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ СПИРТОВ – РОЛЬ СПИН-ПАССИВНЫХ СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТ	73
3.4 РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ И СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ	76
3.5 СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ	80
3.6 НОВЫЙ СЦЕНАРИЙ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА.....	89
3.7 СТРУКТУРА ФОТОВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ И АНАЛОГАХ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ.....	94

3.8 Выводы к Главе 3	100
<u>Глава 4. Новые методы анализа дифракционных данных</u>	<u>105</u>
4.1 Введение в модуляционный метод	106
4.2 Периодическое внешнее воздействие и дифракционный сигнал- частотный анализ.	109
4.3 Периодическое внешнее воздействие и дифракционный сигнал- корреляционный анализ.....	111
4.4 Модуляция структурных параметров и дифракционная интенсивность.	113
4.4 Применение модуляционной дифракции в структурном анализе.	116
4.5 Модуляция постоянных решетки и порошковая дифракция	123
4.6 Метод главных компонент	129
Выводы к Главе 4	133
<u>Выводы и основные результаты</u>	<u>136</u>
<u>Заключение</u>	<u>137</u>
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий, технологический прогресс, подразумевает перенос части функций технологических изделий на сами материалы. В частности, ограничения, присущие кремниевым технологиям, стимулировали активный поиск материалов, процессов и явлений, которые будут обеспечивать основу будущей электроники. С этой целью активно исследуются новые материалы, которые позволили бы на молекулярном уровне управлять проводимостью, поляризацией, деформацией, осуществлять функции переключателей, служить компонентами электронных устройств, в частности транзисторов, запоминающих устройств, дисплеев и разного рода датчиков и индикаторов. Создание таких материалов, а также устройств на их основе, требует знания кристаллической структуры, корреляционных свойств на разных пространственных масштабах, электронной структуры, особенностей межатомных взаимодействий и поведения всего вышеперечисленного при внешнем воздействии.

Такая задача выглядит решаемой, по крайней мере в общих чертах, при помощи квантово-химического моделирования основного состояния кристаллического вещества. Моделирование зачастую успешно в объяснении экспериментально наблюдаемых структур и, в некоторых случаях, имеет предсказательную силу. Сложности, как это часто бывает, кроются в деталях – ангармонизме взаимодействий, структурном беспорядке, наличии большого числа близких по энергии, но существенно разных по свойствам состояний, совместном влиянии на функциональный отклик процессов, протекающих на разных пространственных и временных шкалах. Все эти детали пока с трудом поддаются корректному учету в теории, их совместное влияние на поведение материалов, как правило, настолько сложно, что делает теоретическое описание «из первых принципов» задачей практически невыполнимой. Корреляции структурных характеристик с физическими или химическими свойствами,

выявление эмпирических закономерностей, редукция и параметризация большого количества разнородных данных, феноменологическое описание — вот лишь некоторые из инструментов, которые обеспечивают нас знаниями, необходимыми для создания новых и оптимизации уже известных материалов. В отличие от квантово-химического моделирования, такие методы анализа основаны на экспериментальной информации – и, в первую очередь, на данных о структуре и динамике решетки, получаемых из экспериментов по рассеянию проникающих излучений на кристаллических материалах.

Структурным исследованиям здесь определено принадлежит ключевая роль – кристаллография играет синергетическую, объединяющую роль «перекрестка» между разными направлениями наук о материалах. В данной работе обобщается опыт автора в структурных исследованиях, особое внимание уделено молекулярным комплексам на основе Fe^{2+} , а также другим соединениям, физические свойства которых управляются внешними воздействиями. Выбор объектов исследования определяется как общим интересом к коллективным процессам в структурно-сложных материалах, так и с точки зрения возможных применений в электронике, таких как миниатюрные ячейки памяти, переключатели, материалы для дисплеев, разного рода сенсоры и датчики. Исследование кристаллических структур приводит к развитию, на основе эксперимента, модельных представлений, связывающих структурный отклик на внешнее воздействие с функциональным поведением материала. В то же время, получение самих экспериментальных данных необходимых для решения таких задач потребовало развития новых и адаптации существующих экспериментальных методов. Таким образом, кристаллография в ее современном воплощении не только поставляет структурные данные для наук о материалах, но и находится в постоянном развитии, благодаря как новым возможностям современных источников излучения, так и новым задачам современного материаловедения.

Актуальность темы

Структурные исследования опираются на развитый инструментарий, в основе которого лежат методы дифракции и спектроскопии, основанные на рассеянии и поглощении рентгеновского, нейтронного и электронного излучений. Одним из необходимых условий для понимания микроскопических механизмов является измерение структурного отклика на контролируемое внешнее воздействие, например на электрическое и магнитное поле, температуру, механические напряжения и деформации. Такого рода дифракционные эксперименты, называемые «in-situ» [1], требуют интенсивных источников излучения, быстрых и малошумных детекторов, новых алгоритмов обработки большого количества информации; развитие «in-situ» экспериментальных методик и применение их для выяснения микроскопических механизмов функционального отклика – задача безусловно актуальная.

Структурная сложность многих функциональных материалов требует применения методов исследования, выходящих за рамки стандартного структурного анализа. В частности, структурный беспорядок, флуктуации состава или структурных деформаций часто проявляют себя и в физических свойствах и в структурных корреляциях на разных пространственных масштабах; в данном случае знание средней структуры должно быть дополнено информацией о ближнем порядке и его корреляционных свойствах. Соответственно, структурное исследование должно включать, наравне с брэгговским рассеянием, измерение и анализ диффузного рассеяния [2]. Еще более сложная структурная иерархия лежит в основе сегнетоэлектрического поведения, где локальная структура не только заметно отличается от средней по кристаллу, но и всегда дополняется некоторым распределением макроскопических сегнетоупругих и сегнетоэлектрических доменов. Очевидно, что актуальным также является разработка экспериментальных методик,

обеспечивающих получение структурной информации на разных пространственных и временных шкалах.

Требования миниатюризации электронных устройств обусловили поиск материалов с сохранением нужных свойств на масштабе десятков и единиц нанометров. Ожидается, что молекулярные материалы могут обеспечить сохранение нужной функциональности если не на уровне одной молекулы, то, по крайней мере, в одной нано-частице, состоящей из десятка молекул. В частности, некоторые октаэдрические молекулярные комплексы на основе Fe^{2+} , так называемые спиновые кроссоверы, позволяют управлять спиновым состоянием центрального иона при помощи температуры, давления, облучения, электромагнитных полей [3]. Изменение спинового состояния связано с переключением электронной структуры Fe^{2+} между двумя конфигурациями – низко-спиновым синглетом $t_{2g}^6 e_g^0$ и высоко-спиновым квинтетом $t_{2g}^4 e_g^2$; комплексы с разницей по энергии порядка $k_B T$ называют би-стабильными. Схожие свойства демонстрируют структурные аналоги берлинской лазури на основе 3d металлов, где спиновая би-стабильность сосуществует с переносом заряда между ионами металлов и их магнитным упорядочением. Изменение среднего спинового состояния в ансамбле спин-активных центров сопровождается изменением магнитных, структурных и оптических свойств, что открывает широкие возможности для практического применения. Как правило, эти материалы имеют относительно сложное, многокомпонентное строение – но именно структурная сложность и позволяет производить тонкую подстройку физических свойств, оптимизируя в первую очередь спин-активные центры. Опыт, накопленный исследователями в последние 10-20 лет, указывает, что и другие, не имеющие в своем составе Fe^{2+} , элементы кристаллической структуры могут определять стабильность того или иного спинового состояния, тем самым открывая новые возможности контроля физических свойств. Важным вопросом является выяснение роли различных структурных компонент в формировании функционального отклика – коллективного переключения спинового состояния при изменении внешних

условий, с последующим использованием полученных знаний для создания новых материалов и устройств на их основе.

Дифракционный эксперимент на источнике синхротронного излучения – один из наиболее прецизионных методов исследования кристаллических структур. Неизбежной особенностью детальных измерений при контролируемом изменении внешних условий на образце является большой объем экспериментальных данных. Актуальность разработки новых методов анализа «больших данных» применительно к структурным задачам определяется как развитием синхротронных источников и детекторной техники, задачами экспресс-диагностики конденсированных сред, так и возможностью нового, синергетического использования большого объема дифракционных данных для решения классических задач кристаллографии, таких как фазовая проблема.

Объектом исследования являются кристаллические материалы, используемые в электронной технике или имеющие потенциал к такому использованию. Предметом исследования также является методика дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения и методов анализа структурной информации, специфической для материаловедения.

Основное внимание было уделено:

- Молекулярным материалам с контролируемым изменением спинового состояния и сопряженным изменением магнитного, структурного и спектрального отклика.
- Методикам проведения дифракционных экспериментов в режиме «in-situ» и исследованиям в таком режиме кристаллов сегнетоэлектриков в условиях приложения внешнего электрического поля.
- Методикам анализа данных дифракционного эксперимента, основанного на модуляционном подходе.

Выбор объектов и темы данной диссертационной работы во многом обусловлен интересом к связи структурных и физических свойств, при том, что структуру часто приходится понимать во всем многообразии ее проявлений на разных пространственных масштабах. Соответственно, дифракционный эксперимент, изначально нацеленный на решение и/или уточнение кристаллической структуры, должен включать в себя измерение и анализ как брэгговского, так и диффузного рассеяния. Кроме того, требуемый дифракционный эксперимент должен быть проведен быстро или с высокой частотой повторений, при контролируемом изменении термодинамических параметров и внешних полей. Реализация таких экспериментов неминуемо влечет за собой генерацию больших объемов данных, что приводит к необходимости разработки новых и адаптации существующих методов анализа больших объемов данных.

Целью работы являлось установление структурных механизмов определяющих физические свойства ряда материалов, в том числе молекулярных структур, сегнетоэлектрических пленок и кристаллов, а также разработка новых методов структурного эксперимента в электрическом поле и новых подходов к анализу больших объемов экспериментальной информации.

Выбор методики исследования: в соответствии с целью работы используется экспериментальный метод дифракции синхротронного излучения дополняемый, при необходимости, измерениями макроскопических свойств; экспериментальные данные анализируются в рамках феноменологических подходов (теория Ландау, микроскопические решеточные модели).

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи:**

- развитие экспериментальных дифракционных методик с использованием синхротронного излучения в широком диапазоне электрических полей и температур, в условиях протекания электрохимических процессов, для

порошковой и монокристалльной дифракции, а также дифракции в геометрии скользящего отражения для тонких пленок.

- реализация разработанных методик для дифракционного исследования
 - изменений кристаллической и доменной структур сегнетоэлектрических кристаллов и тонких пленок индуцированных электрическим полем;
 - структурных процессов в анодных и катодных материалах сопровождающих процессы заряда и разряда электрохимических батарей.
- расшифровка кристаллических структур и анализ структурных данных молекулярных комплексов на основе Fe^{2+} , выявление связи структурных данных с данными оптической спектроскопии, магнитометрии, калориметрии.
- теоретический анализ полученных результатов и построение обобщенной фазовой диаграммы молекулярных комплексов с учетом изменения и упорядочения спиновых состояний Fe^{2+} , в рамках теории Ландау;
- микроскопическая интерпретация процесса изменения и упорядочения спиновых состояний Fe^{2+} в рамках решеточных моделей Изинга, теоретический учет вклада в термодинамику процесса от спин-пассивных структурных компонент;
- Разработка методов анализа данных дифракционного эксперимента, основанного на периодической модуляции внешних условий.

Научная новизна. В диссертации впервые

- 1). Разработаны алгоритмы объемного восстановления обратного пространства на основе данных, полученных с помощью синхротронного излучения и пиксельных двумерных детекторов; в рамках реализации данного подхода проведено восстановление трехмерного распределения диффузного рассеяния в релаксорах и картографирование брэгговского рассеяния в сегнетоэлектрической пленке.
- 2). Разработана и реализована «in-situ» методика исследования кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков с помощью дифракции синхротронного

излучения при приложении электрического поля в широком интервале температур,

3). Обнаружено и детально исследовано упорядочение спиновых состояний Fe^{2+} в молекулярном комплексе $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, построена обобщенная теоретическая фазовая диаграмма, суммирующая процессы коллективного переключения спиновых состояний при изменении температуры и давления.

4). Исследована связь процессов упорядочения спин-пассивных структурных компонент и спиновых состояний центрального иона спин-активных комплексов, предложена теоретическая модель, позволяющая учесть вклад спин-пассивной подсистемы в энтропию и энтальпию процессов коллективного переключения спиновых состояний.

5). Теоретически разработан и экспериментально опробован новый метод дифракционного эксперимента – модуляционная дифракция (Modulation-Enhanced Diffraction, MED), позволяющий повысить чувствительность и селективность эксперимента за счет корреляции периодического изменения условий на образце с дифракционным сигналом.

Практическая значимость работы

Полученные при выполнении работы экспериментальные данные и теоретические модели по структуре и термодинамике молекулярных комплексов находят практическое применение при создании новых соединений с контролем спинового состояния.

Разработанная технология дифракционных in-situ измерений при приложении электрического поля, методы обработки и параметризации экспериментальных данных синхротронного эксперимента находят активное применение при исследованиях кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков.

Разработка модуляционного метода дифракционного эксперимента послужила основой следующего поколения корреляционных in-situ методов, основанных на алгоритмах метода главных компонент.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны и реализованы методы синхротронного дифракционного исследования структурного поведения в условиях динамического изменения внешних условий, для монокристаллов, порошков и тонких пленок, которые позволяют повысить эффективность и информативность структурной диагностики, в том числе сегнетоэлектриков в условиях изменения внешнего поля и температуры.
2. Алгоритмы измерения и трехмерной визуализации брэгговского и диффузного рассеяния дающие возможность экспресс-анализа структурного беспорядка.
3. Плато на температурной зависимости доли высокоспинового состояния $[\text{FeII}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является проявлением упорядоченной промежуточной фазы. Структура упорядоченной фазы соответствует дальнему порядку спиновых состояний Fe^{2+} .
4. Структурные компоненты, не содержащих спин-активные центры Fe^{2+} , способны существенно изменить равновесие между макроскопическими состояниями молекулярных структур в разном спиновом состоянии. Предложена теоретическая модель, учитывающая наблюдаемые факты путем учета таких процессов, как структурное упорядочение инкорпорированных в структуру молекул растворителей или противоионов. На основе экспериментальных данных и теоретической модели предложен новый способ контроля равновесия между макроскопическими спиновыми состояниями в многокомпонентных спиновых кроссоверах на основе Fe^{2+} .
5. Существование метастабильных состояний, индуцированных светом в молекулярных структурах на основе би-стабильных комплексов, а так же в аналогах берлинских лазурей. Фотоиндуцированные состояния имеют структуру и спиновые состояния близкие к таковым при термическом

возбуждении, но отличаются по степени упорядочения спин-пассивных компонент.

6. Наблюдаемые процессы коллективного переключения спиновых состояний ионов Fe^{2+} в молекулярных спиновых кроссоверах, а именно скачкообразный, плавный, с промежуточным упорядочением, рационально объяснены в рамках феноменологической теории фазовых переходов как комбинация изоструктурного и структурного переходов и описаны в виде обобщенной фазовой диаграммы.
7. Периодическое внешнее воздействие на двухкомпонентную структуру с активным откликом одной из компонент приводит к трем компонентам в дифракционном сигнале. Эти компоненты разделяются с помощью Фурье-анализа, они несут информацию как о средней структуре, так и о меняющейся под действием внешнего возмущения части структуры.
8. Корреляция периодического изменения условий на образце с дифракционным интенсивностью позволяет выделить вклады от изменяющейся части рассеивающей плотности и тем самым повысить чувствительность и селективность структурного эксперимента.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы автором в соавторстве с другими коллегами в 34 печатных работах в реферируемых журналах рекомендованных ВАК.

Все работы были представлены и обсуждены на различных научных конференциях, как Российских, так и международных. Было сделано около 70 докладов о полученных результатах, анализе и интерпретации экспериментальных данных, неполный список приведен ниже.

- Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018, 17-21 сентября 2018, г. Санкт-Петербург, Петергоф,
- 31st European Crystallography Meeting, 2018, Oviedo, Spain

- 14th Russian/Baltic/CIS/Japan Symposium on Ferroelectricity, 2018
- 6th Annual World Congress of Advanced Materials (WCAM-2017), June 14-16, 2017, Xi'an, China
- IV Material Research Workshop on X-ray and Neutron Scattering in Multiferroics and Ferroelectrics, London, 2016
- 30th European Crystallography Meeting, 2016, Basel, Switzerland
- Workshop on Analysis of Diffraction Data in Real Space, ADD 2016, 7-11 March, Grenoble, France
- 29th European Crystallography Meeting, 2015, Croatia
- Congress and General Assembly of IUCr 2014, Montreal, Canada
- International workshop on Relaxor Ferroelectrics, 12-16 October 2014 Stirin, Czech Republic.

Структура и объем работы

Диссертация содержит 150 страниц. В текст работы включены 46 рисунков и 2 таблицы. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав (Глава 1: Исследование кристаллических структур на источнике СИ, Глава 2: Новые возможности современного дифракционного эксперимента, Глава 3: Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах, Глава 4: Новые методы анализа больших объемов дифракционных данных), описания выводов и заключения. Список литературы содержит 149 наименований, а также отдельно выделенный список 34 публикаций автора относящихся к теме настоящей диссертации.

Глава 1. Исследование кристаллических структур на источнике СИ

Роль рентгеновской дифракции в исследовании кристаллических структур трудно переоценить. Рентгеноструктурный анализ послужил практическим подтверждением атомной структуры и ее квантовой природы, позволил связать структуру и свойства твердых тел. В настоящее время лабораторные дифрактометры, где источником излучения служит рентгеновская трубка, решают широкий класс задач структурной диагностики и в университетских, и в заводских лабораториях. С появлением источников синхротронного излучения открылись новые возможности и новые экспериментальные методы исследования вещества, а также был дан мощный импульс развитию традиционных, отработанных поколениями кристаллографов, методов структурного анализа, основанных на дифракции рентгеновского излучения. Высокая яркость источников, возможность манипулировать энергией и фокусировкой рентгеновского луча, а также когерентность излучения существенно отличают структурные исследования с использованием синхротронного излучения от их аналогов на лабораторных приборах с рентгеновскими трубками.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, дифракция излучения на периодических структурах и вытекающие отсюда возможности определения кристаллических структур описаны в ряде прекрасных монографий, например в [4, 5]. В данной главе даны необходимые сведения, более специфичные для рассеяния синхротронного излучения и дифракции на периодических структурах с беспорядком. Эти сведения иллюстрируются практическими примерами реальных исследований с использованием синхротронного излучения.

1.1 Основы структурного анализа и особые возможности синхротронного излучения.

Рассеяние фотонов рентгеновского излучения происходит на (периодически) распределенной в пространстве электронной плотности*. Последняя может быть представлена в виде свертки электронной плотности элементарной ячейки и решеточной функции с узлами \mathbf{R}_n , периодически расположенными в соответствии с трансляционной симметрией кристалла:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \otimes \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (1)$$

Фурье-преобразование такой плотности, $F(\mathbf{Q}) = \int_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, есть структурная амплитуда, она также периодична, но в обратном \mathbf{Q} - пространстве и сконцентрирована около узлов обратной решетки \mathbf{H} :

$$F(\mathbf{Q}) = \int_{\mathbf{r}} \rho_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) \quad (2)$$

Структурный фактор $F_0(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j)$ – преобразование Фурье рассеивающей плотности элементарной ячейки – определяется положениями атомов \mathbf{r}_j и атомными форм-факторами $f_j(\mathbf{Q})$.

Интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату структурной амплитуды и тоже периодична в обратном пространстве:

$$I(\mathbf{Q}) = |F_0(\mathbf{Q})|^2 \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) \quad (3)$$

Преобразование Фурье дифракционной интенсивности будет соответствовать автокорреляционной функции рассеивающей плотности – функции Паттерсона:

$$P(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{Q}} I(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{Q} = \rho(\mathbf{r}) \otimes \rho(-\mathbf{r}) \quad (4)$$

* Эффекты тепловых колебаний, систематические поправки на поглощение, поляризацию и др. опущены с целью сохранить простоту изложения, не искажая общей картины

В случае, если структура неидеальна, то есть периодична лишь в среднем, а локально присутствуют отклонения от идеального порядка, в случае слабоискажённых структур рассеивающая плотность может быть представлена в виде суммы усредненной периодической компоненты и непериодических отклонений от среднего:

$$\rho(\mathbf{r}) = \overline{\rho(\mathbf{r})} + \Delta\rho(\mathbf{r}) = \overline{\rho_0(\mathbf{r})} \otimes \sum_n \delta(\mathbf{r} - \overline{\mathbf{R}}_n) + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Соответственно, интенсивность рассеяния запишется как

$$I(\mathbf{Q}) = \left(\overline{F_0(\mathbf{Q})} \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) + \Delta F(\mathbf{Q}) \right) \left(\overline{F_0^*(\mathbf{Q})} \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) + \Delta F^*(\mathbf{Q}) \right) \quad (6)$$

Ввиду того, что $\overline{\text{Div}(\mathbf{r})} = 0$, члены линейные по $\Delta F(\mathbf{Q})$ обращаются в ноль, а интенсивность рассеяния разбивается на два вклада:

$$I(\mathbf{Q}) = \left| \overline{F_0(\mathbf{Q})} \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) \right|^2 + \left| \Delta F(\mathbf{Q}) \right|^2. \quad (7)$$

Первый локализован в окрестностях узлов обратной решетки, как и в случае идеального кристалла, он соответствует брэгговскому рассеянию. Второй вклад не локализован в обратном пространстве - такое рассеяние называется диффузным. Поскольку измеряемой величиной оказывается сумма квадратов структурных амплитуд, полная картина рассеяния оказывается центросимметричной (закон Фриделя, $I(\mathbf{Q}) = I(-\mathbf{Q})$) даже если кристаллическая структура не имеет центра инверсии. Преобразование Фурье интенсивности рассеяния даст сумму двух автокорреляционных функций, первая соответствует функции Паттерсона от усредненной структуры, а вторая – автокорреляционной функции отклонений от средней структуры:

$$P(\mathbf{r}) = \overline{\rho(\mathbf{r})} \otimes \overline{\rho(-\mathbf{r})} + \overline{\Delta\rho(\mathbf{r})} \otimes \overline{\Delta\rho(-\mathbf{r})} \quad (8)$$

Диффузное рассеяние, как правило, на порядки слабее брэгговского, поэтому полный его трехмерный анализ стал возможен сравнительно недавно, с помощью яркого синхротронного излучения и двумерных детекторов с низким уровнем шумов.

В эксперименте по дифракции на порошках интенсивность брэгговских отражений распределяется в диапазоне углов, определяемом функцией профиля $G(2Q)$, а угловая зависимость интенсивности выглядит следующим образом:

$$I(2\Theta) = \sum_{\mathbf{Q}} G(2\Theta - 2\Theta_{\mathbf{Q}}) \left[|F_0(\mathbf{Q})|^2 \sum_{\mathbf{H}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi\mathbf{H}) + |\Delta F(\mathbf{Q})|^2 \right]. \quad (9)$$

Основной задачей структурного анализа является восстановление средней рассеивающей плотности по измеренным квадратам модулей структурных факторов. Ввиду того, что практически измеряются не фазы, а амплитуды волн, рассеянных кристаллом, задача решается численными методами, а правильность решения оценивается согласием с экспериментом и вероятностью ошибки. Основной же задачей анализа структурного беспорядка является нахождение корреляционных характеристик отклонения от средней структуры как по составу, так и по смещениям и деформациям структурных компонент.

Монокристалльная дифракция монохроматического излучения в четырех-кружной гониометрии была разработана в 1960-х годах [6], этот метод служит золотым стандартом для исследования кристаллических сред, в том числе на источниках синхротронного излучения. Порошковая дифракция, благодаря методу Ритвельда [7], обеспечивает подробной структурной информацией для материалов, которые нельзя приготовить в форме монокристаллов подходящего размера. Как порошковые, так и монокристаллические методы являются одними из наиболее востребованных сообществом пользователей источников синхротронного и нейтронного излучений.

1.2 Особенности структурных экспериментов, обусловленные использованием синхротронного излучения.

Появление новых ярких источников рентгеновского излучения – синхротронов и лазеров на свободных электронах - вместе с разработкой быстрых и эффективных двумерных детекторов открыло новые возможности

экспериментов, основанных на рассеянии проникающего излучения. Различные спектроскопические методы, томография, когерентное рассеяние, вместе с традиционными техниками монокристалльной и порошковой дифракции, малоуглового рассеяния и рассеяния с поверхности в настоящее время доступны на многих источниках синхротронного излучения.

Современный успех дифракционных методов предопределен особыми преимуществами, присущими синхротронному излучению. Высокая яркость и интенсивность, на много порядков больше, чем для лабораторных источников, делают возможным изучение структуры слабо рассеивающих веществ и исследование структурных процессов во времени. Возможность фокусировать излучение в пятно размером от десятков микрометров до десятков нанометров [8] позволяет картировать неоднородные образцы с высоким пространственным разрешением. Высокая коллимация и низкая расходимость излучения вместе с высокой степенью монохроматизации помогают достичь рекордного углового разрешения ($\Delta Q/Q \sim 10^{-4}-10^{-5}$) в дифракционном эксперименте. Быстрые двумерные детекторы с большим динамическим диапазоном [9], точная механика позиционирования образцов, прецизионная гониометрия [10] обеспечивают короткое время сбора высококачественных данных и открывают возможности для детального исследования кинетики структурных процессов.

Для традиционных рентгеноструктурных экспериментов наиболее востребованными возможностями синхротронного излучения остаются возможность менять энергию излучения и его высокая интенсивность. Способность настраивать энергию синхротронного излучения является необходимым условием контроля глубины проникновения излучения в образец, еще одним достоинством является возможность контроля резонансного рассеяния. Резонансные вклады в рассеяние имеют место, когда энергия падающего излучения оказывается вблизи края поглощения какого-либо атома исследуемого вещества. Резонансные вклады в атомный форм-фактор в изотропном приближении обычно записываются как [11]

$$f(\mathbf{Q}) = f^o(\mathbf{Q}) + f'(\lambda) + if''(\lambda), \quad (10)$$

где $f^o(\mathbf{Q})$ - нерезонансный (Томсоновский) атомный форм-фактор, $f_c(l)$ - мнимая часть дисперсионной поправки, зависящая от поглощения, $f_c(l)$ - действительный вклад в рассеяние, связан с $f_c(l)$ соотношением Крамерса-Кронига. Польза резонансного рассеяния - в чувствительности дифракционного эксперимента к элементам, край поглощения которых находится в диапазоне настраиваемых энергий [12].

Еще одним применением резонансного рассеяния является возможность получения фазовой информации. В частности, наличие резонансных вкладов позволяет разбить структурный фактор на следующие слагаемые:

$$\begin{aligned} F_0(\mathbf{Q}, \lambda) &= \sum_j (f_j^o(\mathbf{Q}) + f_j'(\lambda) + if_j''(\lambda)) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) = \\ &= \left[\sum_j (f_j^o(\mathbf{Q}) + f_j'(\lambda)) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \right] + i \left[\sum_j f_j''(\lambda) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \right] = A + iB \\ F(\mathbf{Q}, \lambda) &= |A| \exp(\varphi_A) + i|B| \exp(i\varphi_B) = |A| \exp(\varphi_A) + |B| \exp\left(i\left(\varphi_B + \frac{\pi}{2}\right)\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Интенсивность брэгговского рассеяния в таком случае оказывается нечетной функцией разницы фаз:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{Q}, \lambda) &= F(\mathbf{Q}, \lambda) F^*(\mathbf{Q}, \lambda) = |A|^2 + |B|^2 + 2|A||B| \cos\left(\varphi_A - \varphi_B - \frac{\pi}{2}\right) = \\ &= |A|^2 + |B|^2 + 2|A||B| \sin(\varphi_A - \varphi_B) \end{aligned} \quad (12)$$

Наличие последнего нечетного члена приводит к нарушению закона Фриделя, картина рассеяния для кристаллов без центра инверсии перестает быть центро-симметричной, и измеряемая разница

$$I(\mathbf{Q}) - I(-\mathbf{Q}) = 4|A||B| \sin(\varphi_A - \varphi_B) \quad (13)$$

обеспечивает экспериментальной информацией о фазах структурных амплитуд. Разницы в интенсивностях (13) служат основой специфичных синхротронных методов решения структур называемых SAD (Single-wavelength Anomalous Dispersion) и MAD (Multi-wavelength Anomalous Dispersion) [12].

Фазовая информация, измеряемая при помощи разницы в интенсивности Фриделевских пар, оказывается достаточной для решения проблемы определения так называемой абсолютной структуры [13]. Хиральные молекулы, винтовые структуры, любые объекты, у которых зеркальный образ не совпадает с исходным, существуют в двух версиях, называемых энантиомерами. Фазовая информация (12) позволяет энантиомеры различать, если известна их структура. Задача такого различения и контроля хиральности стоит, например, в спинтронике, когда речь идет о хиральных объектах, играющих роль спиновых переключателей [14]. Одной из специфических возможностей синхротронного эксперимента является возможность использования жесткого излучения, что, в силу высокой проникающей способности и возможности пространственного сканирования узконаправленным пучком, потенциально позволяет исследовать хиральную (абсолютную) структуру кристаллических материалов в элементах спинтронных устройств, однако при этом, как правило, резонансные вклады оказываются малыми. Нами было показано [15], что проблему малости резонансных вкладов можно решить при измерениях до больших переданных моментов \mathbf{Q} , когда относительный вклад дисперсионных поправок (10) оказывается достаточным для определения абсолютной структуры. Предложенный метод основан на статистическом анализе отношения разницы и суммы фриделевских пар:

$$\frac{I(\mathbf{H}) - I(-\mathbf{H})}{I(\mathbf{H}) + I(-\mathbf{H})} = \Gamma_c \frac{|F_M(\mathbf{H})|^2 - |F_M(-\mathbf{H})|^2}{|F_M(\mathbf{H})|^2 + |F_M(-\mathbf{H})|^2}, \quad (14)$$

Здесь $F_M(\mathbf{H})$ — структурный фактор для предполагаемой абсолютной структуры, а Γ_c — псевдоскаляр, изменяющий свой знак при операции инверсии пространства. Таким образом, Γ_c представляет собой меру структурной хиральности, $\Gamma_c = 1$ соответствует энантионачальному кристаллу, $\Gamma_c = 0$ соответствует 50:50 смеси доменов противоположной хиральности.

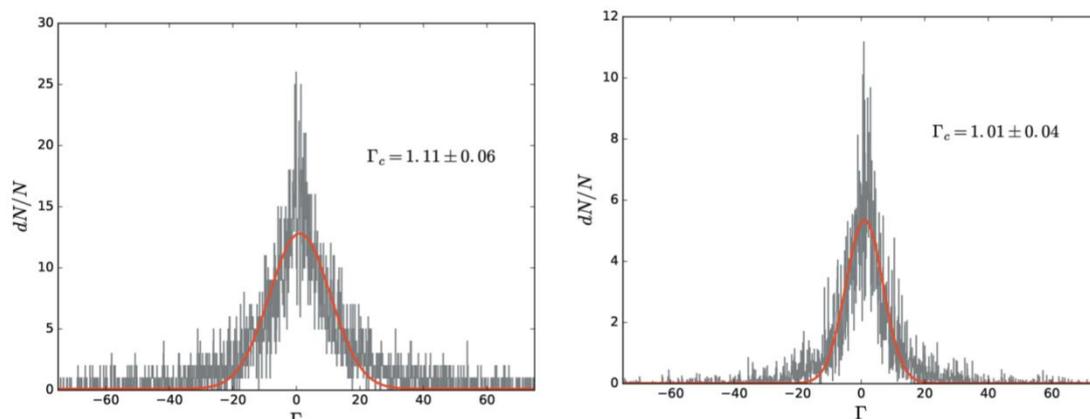


Рисунок. 1 Статистическое распределение меры структурной хиральности по данным монокристалльной дифракции с использованием высокоэнергетического излучения, для двух энантио-чистых кристаллов. Слева: Γ -распределение для MnSi по данным, измеренным на энергии 78.3 кеВ ($\lambda=0.158$ Å). Справа: распределение для $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$ по данным, собранным на энергии 65.3 кеВ ($\lambda=0.19$ Å)

Примеры распределений Γ_c для данных, измеренных на высоких энергиях с энантиочистыми кристаллами силицидов приведены на Рис. 1. В работе [15] было показано, что, несмотря на малость резонансных вкладов в рассеяние, точность измерения малых интенсивностей и большое количество измеренных рефлексов позволяют и при высоких энергиях получать необходимую фазовую информацию.

Высокая интенсивность синхротронного излучения позволяет измерять не только слабые вклады в брегговские отражения, но и диффузное рассеяние, распределенное в большом объеме обратного пространства (7). Диффузное рассеяние может быть связано с особенностями электронного строения [16], с динамикой решетки [17] и мягкими фононными модами [18], во всех случаях дифракционный эксперимент служит важным источником информации о решеточных возбуждениях. Однако по большей части диффузное рассеяние связано со статическим распределением разного рода отклонений от средней

структуры. Химическая сложность большинства функциональных или интересных с точки зрения применений материалов приводит к структурной сложности, как на уровне средней структуры, так и в форме коррелированных на коротких масштабах отклонений от средней структуры. Последний вид беспорядка статичен, по крайней мере при низких температурах. Примером его может служить беспорядок в бинарных системах A_xB_{1-x} , где атомы или иные структурные фрагменты А и В занимают одну позицию в средней структуре. В этом случае, согласно Кривоглазу [2], диффузное рассеяние может быть описано как:

$$I_D(\mathbf{Q}) = N \left| c_{\mathbf{Q}} \right|^2 \left[(f_A(\mathbf{Q}) - f_B(\mathbf{Q})) + D(\mathbf{Q}) \right]^2 \quad (15)$$

здесь N играет роль шкального фактора, а атомные или молекулярные форм-факторы $f_A(\mathbf{Q})$ и $f_B(\mathbf{Q})$ можно рассчитать по атомным координатам средней структуры. Второе слагаемое в квадратных скобках учитывает смещения, ассоциированные с химическим беспорядком, они обусловлены структурной деформацией вблизи дефекта. Фурье-преобразование от квадратов амплитуд флуктуаций состава $\left| c_{\mathbf{Q}} \right|^2$ соответствует парной корреляционной функции отклонений от среднего состава (8).

В качестве характерного примера структуры с химическим беспорядком, для которой дифракционный эксперимент на источнике СИ позволил описать коррелированный беспорядок, рассмотрим структуру, организованную из октаэдрических блоков $[Mn^{3+}(CN)_6]$ и ионов Mn^{2+} [19]. Исследуемое соединение принадлежит к классу аналогов берлинской лазури, которые активно изучаются благодаря уникальным сочетаниям физико-химических и структурных свойств, таких как фотомагнетизм, инверсия магнитных полюсов, фотохромизм, фазовые превращения под действием света [20]. Идеализированная структура этих соединений основана на кубической решетке и составе $M[M'(CN)_6]$. Атомы типа M и M' (обычно катионы переходных металлов) занимают альтернативные вершины кубической решетки и октаэдрически

координируются мостиковыми цианид-ионами (CN⁻) [рис. 2 (а)]. Баланс заряда требует, чтобы сумма формальных степеней окисления катионов М и М' равнялась шести, как, например, в Cd^{II}[Pd^{IV}(CN)₆]. В случае, если это правило не соблюдается, как для Mn^{II}[Mn^{III}(CN)₆], соблюдение зарядового баланса обеспечивается вакансиями, часть которых может быть заполнена кристаллизационной водой; итоговая формула оказывается Mn^{II}[Mn^{III}(CN)₆]_{2/3}□_{1/3}·xH₂O. Реальные структуры аналогов берлинской лазури представляют сложную и важную проблему в химии и физике твердого тела: очень простая дифракционная картина, типичная для простой кубической структуры, находится в очевидном противоречии с удивительной сложностью локальной структуры, разнообразием и сложностью физических свойств. Дифракционные эксперименты с использованием синхротронного излучения показали, что наряду с доминирующей брэгговской дифракцией имеет место слабое, но структурированное диффузное рассеяние, которое является отличительной чертой коррелированного беспорядка (Рис. 2 (б)).

В данном случае оказалось возможным воспроизвести основные особенности диффузного рассеяния в рамках простой модели, основываясь на уравнении (15):

$$\left[(f_A(\mathbf{Q}) - f_B(\mathbf{Q})) + D(\mathbf{Q}) \right]^2 \approx \left[(f_A(\mathbf{Q}) - f_B(\mathbf{Q})) + 2f_{Mn}(\mathbf{Q}) \sum_{\alpha} \cos(\pi Q_{\alpha}) (1 - \cos(2\pi \delta Q_{\alpha})) \right]^2 \quad (16)$$

Где $f_A(\mathbf{Q})$ и $f_B(\mathbf{Q})$ - форм-факторы [Mn(CN)₆]³⁻ и замещающего его кластера 6H₂O, второе слагаемое в квадратных скобках учитывает смещения Mn²⁺ в направлении [100] на величину d . При таком описании оказывается, что в обратном пространстве квадраты Фурье-компонент амплитуд флуктуаций состава представляют собой систему пересекающихся стержней и могут быть описаны следующей формулой:

$$\left| c_{\mathbf{Q}} \right|^2 \approx p(\mathbf{Q}) \otimes \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{n_{\alpha}, n_{\beta}, n_{\gamma} = -\infty}^{\infty} (\delta(Q_{\alpha} + 2n_{\alpha})) (\delta(Q_{\beta} + 2n_{\beta} + 1) + \delta(Q_{\gamma} + 2n_{\gamma} + 1)), \quad (17)$$

здесь: $\rho(\mathbf{Q})$ - лоренциан, который учитывает экспериментальную ширину диффузных стержней, a, b, g перечисляют направления в обратном пространстве, n_a, n_b, n_c - целые числа.

Фурье-преобразование квадратов компонент амплитуд флуктуаций состава (17) является автокорреляционной функцией отклонений от средней структуры. Подобная функция была недавно названа трехмерной разностной парной корреляционной функцией (3D Δ -PDF) [21], с ее помощью могут быть рассчитаны параметры корреляции в представлении Коули и Уоррена. Несмотря на то, что наше аналитическое описание не учитывает многие детали картины диффузного рассеяния, оно позволяет легко найти преобразование Фурье. Функция Δ -PDF, объединяющая три системы диффузных стержней, записывается следующим образом:

$$G(\mathbf{r}) \approx P(\mathbf{r}) \sum_{x,y,z} \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty}^{\infty} (\delta(r_x)) (\delta(r_y + n_y) \delta(r_z + n_z) - \delta(r_y + n_y + 1/2) \delta(r_z + n_z + 1/2))$$

где $P(\mathbf{r})$ - функция затухания, которая является преобразованием Фурье от $\rho(\mathbf{Q})$, x, y, z - перечисляют направления в реальном пространстве, n_x, n_y, n_z - целые числа.

На рисунке 2 показана полученная корреляционная функция, она соответствует максимумам разного знака, расположенным в шахматном порядке шахматную доску в слоях $[XY0] / [0YZ] / [X0Z]$. Такое распределение отражает тенденцию к чередованию $[\text{Mn}^{3+}(\text{CN})_6]$ и $6\text{H}_2\text{O}$ вдоль направлений $[1 1 0]$ и кластеризации подобных компонентов вдоль направления $[1 0 0]$, в то время как корреляция в любых других направлениях мала.

Приведенные примеры показывают, как высокая интенсивность и возможность изменения длины волны используемого излучения позволяют измерять малые дифракционные вклады и характеризовать как хиральные структуры по данным брэгговского рассеяния, так и ближний порядок на основе диффузного рассеяния.

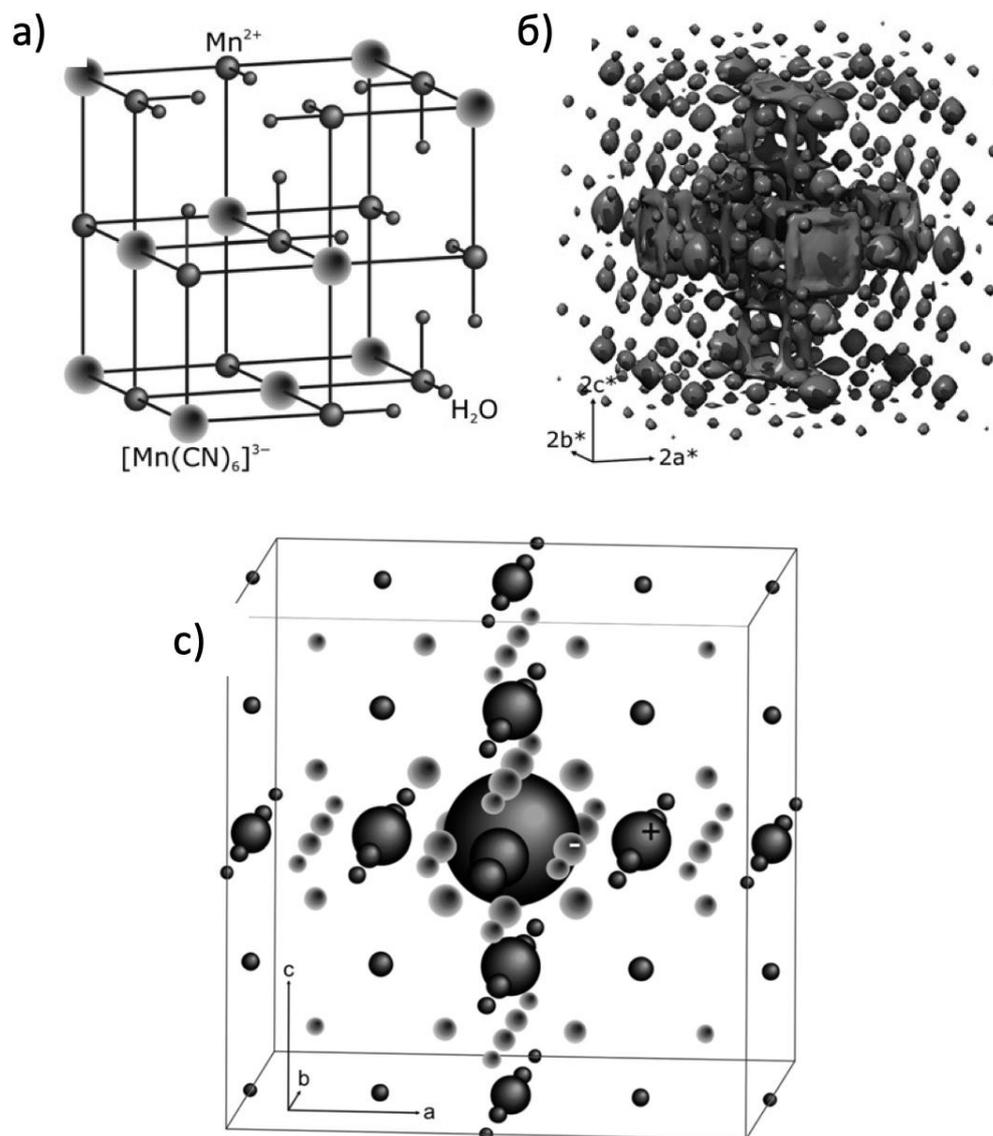


Рисунок 2. а) схематическое изображение дефектной структуры $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3}\square_{1/3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, б) трехмерное распределение брэгговского и диффузного рассеяния в обратном пространстве, в) парная корреляционная функция отклонений от среднего состава.

Стоит отметить, что такие эксперименты, обработка и анализ данных не являются тривиальными, и предполагают, прежде всего наличие специализированной линии, совмещающей стабильную рентгеновскую оптику, точную гониометрию, прецизионную систему детектирования картины рассеяния, программное обеспечение как эксперимента, так и обработки

данных. В следующем разделе будут рассмотрены особенности такой линии ВМ01 Европейского Центра СИ, многие компоненты которой были созданы при непосредственном участии автора.

1.3 Практика дифракционного эксперимента

Поворотный магнит Европейского Центра СИ подает на линию ВМ01 излучение с расходимостью 6 мрад. Апертурная пластина с водяным охлаждением на входе в оптическую кабину (26 м от источника излучения) вырезает луч шириной 2,5 мрад. При запуске нового кольца ускорителя Европейский Центр СИ, поворотный магнит будет заменен на трехполосный вигглер с увеличением яркости источника в несколько раз. Линия выполнена как последовательность кабин, где в первой – оптической – размещены зеркала, монохроматор, а также различные щели, мониторы положения пучка, щиберы, насосы и другие вакуумные компоненты, системы подачи воды и контроля температуры.

Оптическая конфигурация ВМ1 состоит из вертикально коллимирующего зеркала, за которым следует двухкристальный кремниевый (111) монохроматор и вертикально фокусирующее зеркало. Зеркала с родиевым покрытием обеспечивают вертикальную фокусировку и подавление гармоник, в то время как горизонтальная фокусировка достигается с помощью изогнутого второго кристалла (рис. 3). Это традиционная оптическая схема для дифракционных линий, та же схема будет сохранена после модернизации Европейского Центра СИ.

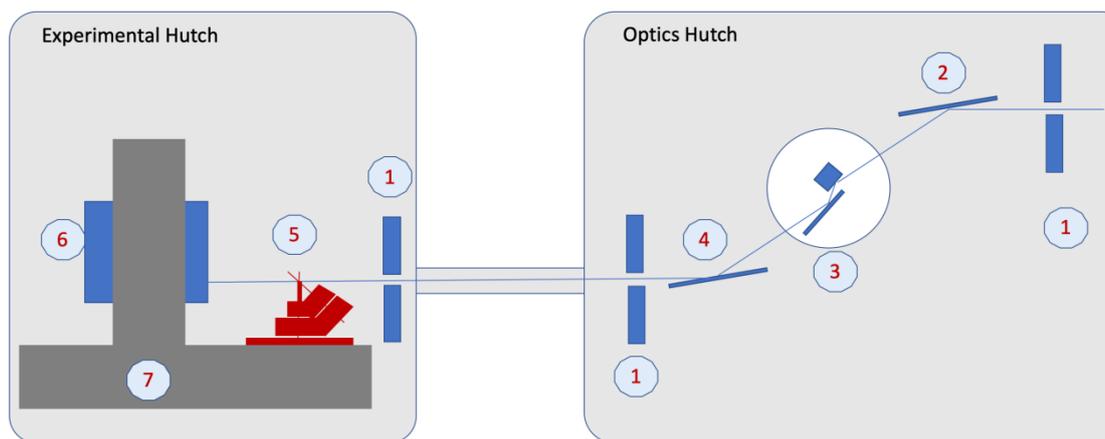


Рисунок 3. Схематическое изображение линии BM01. 1 - щели, 2 – вертикально-коллимирующее зеркало, 3 - двухкристальный монохроматор Si (111), 4 - вертикально фокусирующее зеркало, 5 - каппа-гонометр, 6 - детектор Pilatus2M, 7 - дифрактометр Pilatus @ SNBL.

Оптика BM01 обеспечивает фиксированную энергию необходимую для эксперимента, стабильное и интенсивное излучение на образце, со следующими параметрами:

Диапазон энергий (длин волн):	5-30keV (2.4-0.4Å)
Наиболее востребованный диапазон энергий (длин волн):	12-22keV (1-0.56Å)
Разрешение по энергии	$2 \cdot 10^{-4}$ dE/E
Размер пучка на образце (HxV):	350x350 μm^2 - 50x50 μm^2

Первый кристалл монохроматора охлаждается водой, как и первое зеркало. Большинство экспериментов проводится в спектральном диапазоне 12 кэВ - 22 кэВ, который является оптимальным для проводимых на линии дифракционных экспериментов. Более высокие энергии достигаются за счет уменьшения угла падения падающего синхротронного пучка на зеркала с 3

мрад до 2,5 мрад или меньше, что приводит с некоторой потерей общего потока в сфокусированном пучке (из-за уменьшения доли синхротронного пучка, перехваченного зеркалами, и К-края поглощения отражающего Rh-слоя при 23,2 кэВ). Другое ограничение энергетического диапазона обусловлено детектором Pilatus2M, который при 30 кэВ теряет свою эффективность до 10% или ниже.

В прошлом использовались два отдельных дифрактометра, последовательно размещенных в одной и той же экспериментальной кабине: многокружный дифрактометр KM6, оборудованный CCD-детектором Titan (Oxford Diffraction / Agilent) и дифрактометр (MarXperts GmbH) с двумерным детектором MAR345 и одной осью вращения кристалла. Новое устройство, дифрактометр Pilatus @ SNBL с гибридным пиксельным детектором Pilatus2M, было построено в 2012 году. Проектирование и строительство этой дифракционной платформы было выполнено в сотрудничестве с Instrument Design Technology (IDT) Ltd. В период 2012-2015 гг. использовались два дифрактометра: 6-кружный KUMA6 и Pilatus @ SNBL. С 2015 года все эксперименты проводятся на единой дифракционной платформе на базе Pilatus @ SNBL. Дифрактометр сочетает гибкую гониометрию с быстрым гибридно-пиксельным детектором Pilatus 2M (рис. 4), выбранным в качестве компромисса между активной областью и весом.

Система позиционирования детектора состоит из:

- Алюминиевой рамы, в которой размещен стол детектора и противовес, рама может быть перемещена горизонтально.
- Стола детектора с возможностью вертикального и горизонтального перемещения, а также поворота в вертикальной плоскости.

Комбинация прецизионных трансляций и поворота детектора определяет разнообразие возможных дифракционных экспериментов, таких как монокристаллическая, тонкопленочная и порошковая дифракция, с

оптимизированным угловым разрешением и необходимым измеряемым объемом обратного пространства.

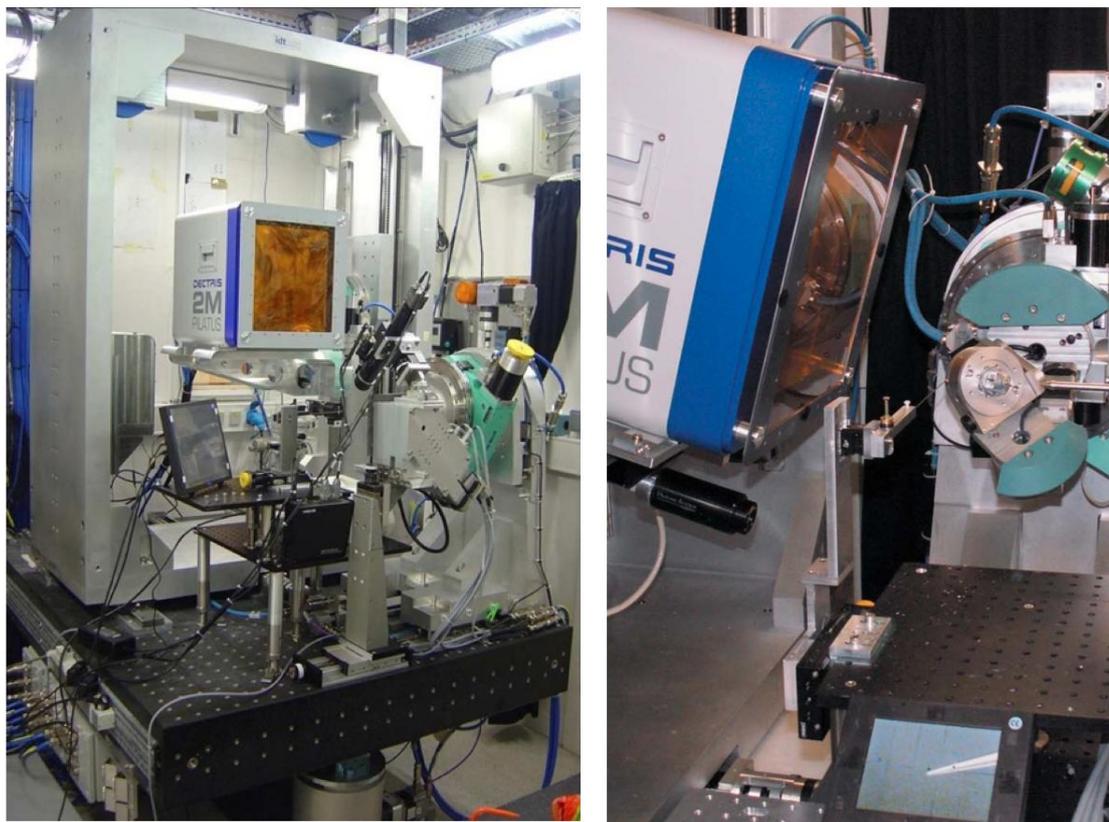


Рисунок 4. Слева: дифрактометр Pilatus @ SNBL, справа: установка с каппа-гониометром Huber и детектором в наклонном положении.

Угловое разрешение зависит от фокусировки, расстояния от образца до детектора, размера образца и луча. $DQ/Q \sim$ варьируется от 10^{-2} для капилляра диаметром 0.5 мм, несфокусированного пучка и минимального расстояния от образца до детектора (146 мм), до 10^{-4} , которое может быть достигнуто на максимальном расстоянии от образца до детектора (700 мм) с пучком, сфокусированным на детекторе.

Горизонтальная ось вращения или два варианта каппа-гониометрии служат для ориентации образца, оставляя большой телесный угол доступным для вспомогательного оборудования. Наличие разнообразного оборудования для контроля условий на образце, в свою очередь, делает возможным

проведение различных экспериментов в режиме «in-situ», где динамическое или статическое изменение условий эксперимента синхронизировано с получением дифракционных данных.

Управление дифракционным экспериментом и вспомогательным оборудованием осуществляется с помощью разработанного на линии программного обеспечения PyIatus, которое также позволяет создавать сложные сценарии экспериментов при помощи графического интерфейса.

На линии также создан ряд дополнительных программных инструментов для немедленной обработки и анализа полученных данных. Вместе с простым в использовании управляющим программным обеспечением и коротким временем сбора данных эти инструменты (SNBL ToolBox, Bubble, MEDVED [22]) позволяют быстро инспектировать результаты и, при необходимости, менять и оптимизировать эксперимент. Эффективность использованных при создании дифрактометра научных, инженерных и программных решений может быть проиллюстрирована тем фактом, что многие из них в настоящее время используются на других станциях Европейского источника синхротронного излучения, таких как CRG DUBBLE (BM26) и дифракционная станция линии ESRF ID28; полная копия дифракционной платформы PILATUS @ SNBL воспроизведена на станции CRG ROBL (BM20). Универсальная и гибкая рентгеновская платформа Pilatus @ SNBL позволяет успешно проводить широкий спектр экспериментов и обеспечивает высокую производительность линии (в среднем 60-80 статей в год), что в 3-4 раза больше средней производительности линии Европейского Центра СИ.

Наиболее востребованным устройством по контролю экспериментальных условий на BM01 является контроль температуры образца. Различные нагревательные и охлаждающие устройства, доступные на станции, охватывают диапазон от 5 до 1000К. Пользователи имеют доступ к двум опциям для низкотемпературных измерений, криостату с закрытым потоком, в основном используемому для порошковых экспериментов, и обдувному

устройству с открытым потоком CryoCool [²³], в основном используемым с монокристаллическими образцами. Температурный диапазон 80-500К покрыт двумя обдувными устройствами CryoStream 700+ [²⁴]. Более высокие температуры (500-1000К) доступны с разработанной на линии тепловой пушкой.

Линия оборудована и для экспериментов с высоким давлением в ячейках с алмазными наковальнями. Наличие оборудования высокого давления вместе с детектором Pilatus2M изменило как качество, так и количество экспериментов, которые можно проводить в этом режиме экстремальных условий.

Благодаря значительным инвестициям в инфраструктуру и вспомогательное оборудование, которые произошли за последние несколько лет, линия обеспечивает сообществу пользователей СИ доступ к наиболее востребованным инструментам, необходимым для современного материаловедческого эксперимента с синхротронным излучением. Уникальные экспериментальные подходы и методы, созданные полностью или частично и развиваемые на линии VM01, обсуждаются в следующей главе.

1.4 Выводы к Главе 1

Структурные исследования кристаллических материалов с использованием синхротронного излучения имеют определенные особенности, связанные, прежде всего, с высокой интенсивностью излучения и возможностью изменять его энергию, длину волны. Последнее позволяет оптимизировать глубину проникновения излучения в вещество и регулировать резонансные вклады в рассеяние, добавляя рентгеновской дифракции селективность и чувствительность к определенным химическим элементам. Кроме того, резонансное рассеяние нарушает закон Фриделя и позволяет измерять разность интенсивностей фриделевских пар. Извлекаемая из данной

разности фазовая информация упрощает и ускоряет решение сложных нецентросимметричных структур. Та же фазовая информация используется и при определении хиральных абсолютных структур, различая, например, левые и правые структурные спирали. Определение абсолютных структур силицидов MnSi и $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$ использовалось выше, как пример измерения и статистического анализа малых резонансных вкладов на высоких энергиях излучения [15]. Подобные исследования для других силицидов и германидов, дополненные измерениями хиральности магнитных структур при помощи малоугловой дифракции поляризованных нейтронов, позволили обнаружить связь между структурной и магнитной хиральностью и открыли возможность контроля хиральности магнитных текстур, рассматриваемых как основа спиновых переключателей в спинтронных устройствах.

Связь высокой интенсивности и точности измерения слабых дифракционных эффектов, таких как, например, разность интенсивности фриделевских пар, определяется статистикой Пуассона ($\frac{I}{S} \sim \sqrt{I}$): чем выше интенсивность рассеяния I , тем выше точность, измеряемая в ошибках σ . Измерение слабого диффузного рассеяния является еще одним видом дифракционного эксперимента, который получил новое развитие с появлением источников синхротронного излучения. В отличие от брэгговской дифракции, решение структур с беспорядком состоит не в наборе атомных координат, а в описании локальных отклонений от средней структуры, и корреляционных свойств таковых отклонений. Такое описание может быть получено, например, путем создания атомистической модели с большим числом элементарных ячеек. Начиная с идеализированной модели средней структуры и случайного распределения локальных отклонений, рассчитывается дифракционная картина, сравнивается с экспериментальной и распределение локальных отклонений изменяется до достижения максимально возможного сходства между расчетом и экспериментом [25]. Созданная подобным образом модель структуры с беспорядком наглядно представляет локальную структуру, но, в отличие от

случая брэгговской дифракции и средней структуры, не является уникальным решением. Такая модель в лучшем случае будут иметь те же корреляционные, статистические свойства, что и реальный кристалл. Альтернативным описание корреляционных свойств является непосредственное вычисление парной корреляционной функции на основе Фурье-преобразования диффузного рассеяния, такой подход получил название метод трехмерной разностной парной корреляционной функции, 3D Δ -PDF, и проиллюстрирован выше в аналитическом виде.

Дифракционные установки, использующие синхротронное излучение, отличаются многофункциональностью и гибкостью. Необходимые компоненты подобного устройства описаны выше, здесь же подчеркнем основной принцип, соблюдение которого приводит к высокой результативности и эффективности синхротронного эксперимента: работа прибора должна обеспечивать не только данные, но и результаты, максимально близкие к ответу на поставленный в конкретном эксперименте вопрос, во время или непосредственно после измерений. Отсюда вытекает необходимость специализированного программного обеспечения, квалифицированного научного персонала и технической поддержки.

Глава 2. Новые возможности современного дифракционного эксперимента

Высокая интенсивность синхротронного излучения, низкофоновые детекторы и точная гониометрия позволяют исследовать структурный отклик материалов в условиях приложения внешнего воздействия, например, температуры, давления, облучения, магнитного или электрического поля.

Эти условия в дифракционном эксперименте надо создать, чему служат разнообразные «in-situ» ячейки, моделирующие в эксперименте рабочие или особые условия. Развитие такого модельного эксперимента является очевидно необходимым для исследования многих материалов с технологически важными свойствами. В настоящее время наблюдается растущий интерес к исследованию структурных процессов в режиме “in-situ” [1], по всей вероятности, такая тенденция сохранится и с новыми поколениями источников синхротронного излучения. Создание соответствующих устройств, моделирующих рабочие условия на образце, остается важным компонентом современного структурного эксперимента.

Еще одним компонентом, необходимым для успеха “in-situ” эксперимента, являются аналитические и программные инструменты, позволяющие в режиме реального времени наблюдать не данные, а результаты эксперимента и, при необходимости, изменять его условия. В частности, для дифракционного монокристалльного эксперимента, или эксперимента с эпитаксиальной тонкой пленкой, необходима возможность быстрой инспекции распределения дифракционной интенсивности в обратном пространстве.

2.1 Картографирование обратного пространства

Появление быстрых низкофоновых двумерных детекторов открыло новые возможности дифракционного эксперимента. Прежде всего, увеличилась точность измерения интенсивности брэгговских рефлексов, процедуры их индексации (нахождение матрицы ориентации кристалла), извлечение интегральных интенсивностей и расчет экспериментальных квадратов структурных факторов стали рутинной структурой эксперимента как для лабораторных приборов, так и для большинства дифрактометров, использующих синхротронное излучение.

Измерять интенсивность не только в узлах обратной решетки, но и между ними также стало возможно и с высокой точностью, и с высокой скоростью, при условии использования синхротронного излучения. Данные такого рода необходимы для характеристики сложных структурных явлений, таких как двойникование кристаллов (приводящее к перекрытию в обратном пространстве наборов брэгговских отражений), соразмерных или несоизмерных структурных модуляций (приводящих к появлению сверхструктурных отражений), корреляций атомных смещений и химического состава на масштабе нескольких постоянных решетки (приводящих к появлению диффузного рассеяния).

Однако переход от возможности измерения к экспериментальной технологии оказался не столь легким. Каждый отдельный кадр, снятый двумерным детектором, представляет собой проекцию на детектор сечения обратного пространства участком сферы Эвальда (см. рис 5). Каждое сечение имеет толщину, зависящую от переданного момента и определяемую скоростью вращения кристалла во время съемки кадра. Таким образом, каждый пиксель детекторного кадра интегрирует конечный объем обратного пространства. Последовательное накопление детекторных кадров во время вращения облучаемого кристалла позволяет заполнить обратное пространство в

объеме, определяемым размером и формой детектора, а также длиной волны используемого излучения и расстоянием между детектором и образцом.

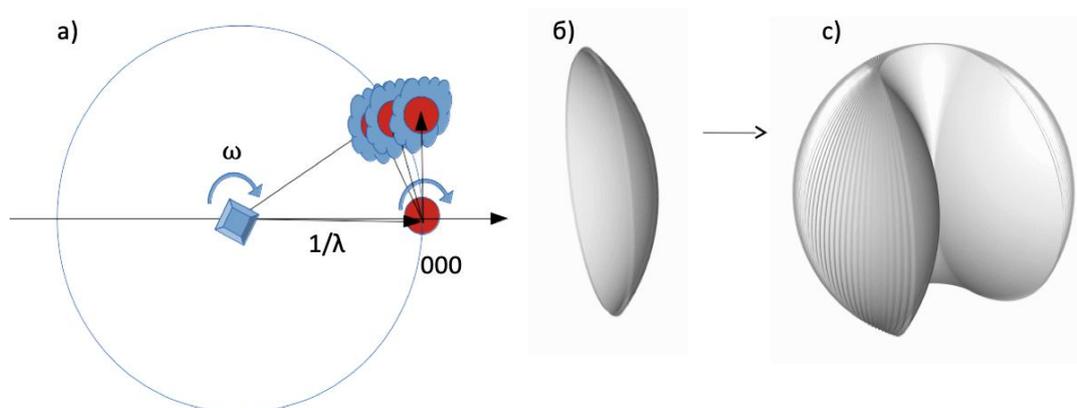


Рисунок 5. Сканирование обратного пространства в монокристалльном дифракционном эксперименте с двумерным детектором. а) схематичное изображение сферы Эвальда радиусом $1/\lambda$, кристалла в центре, последовательного вращения кристалла ω , нулевого узла обратной решетки 000 , сканирование ненулевого узла при вращении кристалла / вращении обратной решетки. б) сечение обратного пространства сферой Эвальда при съемке одного кадра, в) заполнение обратного пространства сечениями при последовательной съемке вращаемого кристалла.

Переход от пикселей детектора к элементам объема обратного пространства – вокселям, требует учета геометрических искажений, поправок, связанных с направлением оси и скоростью вращения кристалла, поляризацией рентгеновского излучения. Один из возможных подходов к восстановлению обратного пространства по данным эксперимента с плоским двумерным детектором был реализован в программе Nebula [26]. В рамках предложенного подхода, процедуру реконструкции обратного пространства по изображениям – двумерным проекциям сечений сферой Эвальда, можно разделить на три этапа.

Во-первых, положение каждого пикселя изображения вычисляется в лабораторной системе координат с использованием известной геометрии эксперимента определяемой по [27], каждому пикселю данного кадра приписывается вектор обратного пространства, $\mathbf{Q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$, где \mathbf{k}' и \mathbf{k} - волновые векторы падающего и рассеянного излучения, в приближении упругого рассеяния.

Во-вторых, к значению интенсивности каждого пикселя изображения применяется набор поправок. Они включают в себя поправку на поляризацию, поправку Лоренца, геометрическую поправку и, если необходимо, вычитание отдельно измеренного или аппроксимированного фона [26].

В-третьих, данные с интенсивностью выше нуля помещаются в специальную структуру хранения данных, Sparse Voxel Octree (разреженное воксельное октодерево). Данные дискретизируются по нескольким перекрывающимся сеткам вокселей, каждая с удвоенным разрешением по отношению к предыдущей, так что каждый воксел многократно делится на восемь новых блоков, пока не будет достигнуто желаемое разрешение. Поскольку в дальнейшем отбираются только непустые блоки сетки, в результате получается разреженная структура данных. Такой подход позволяет автоматически подбирать разрешение и степень детализации в зависимости от размера рассматриваемого объекта в обратном пространстве. Пример получаемых изображений показан на Рис. 6 для PbTiO_3 , в объеме обратного пространства и в детальном сечении плоскостью, перпендикулярной поверхности пленки. Наблюдаемое около брегговских рефлексов пленки диффузное рассеяние связано с доменной структурой сегнетоэлектрика.

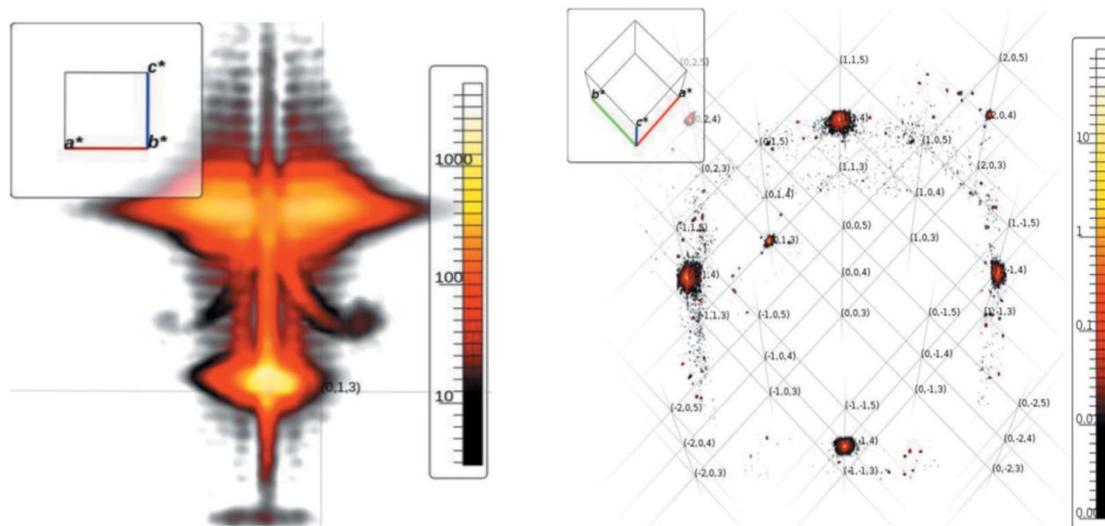


Рисунок 6 Пример реконструкции обратного пространства на основе данных для тонкой пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, выращенной на подложке SrTiO_3 . Диффузное рассеяние вокруг отражения $[013]$ показано слева в высоком разрешении, большой объем обратного пространства показан справа в низком разрешении.

Предложенные в работе [26] решения оказались весьма требовательными как к вычислительным ресурсам, так и техническому уровню оператора и не получили большого распространения. Созданный в популярной среде MatLab пакет π -map [28], несмотря на заметно меньшую производительность, оказался более удобным средством визуализации и анализа данных. π -map позволяет инспекцию данных в виде локальных карт π - 2Θ , где π - любое направление сканирования, нормальное к вектору обратной решетки центрального узла карты. Такая возможность оказывается полезной при анализе двойникования, в частности сопровождающего фазовый переходы пара-сегнетоэлектрик (Рис. 7).

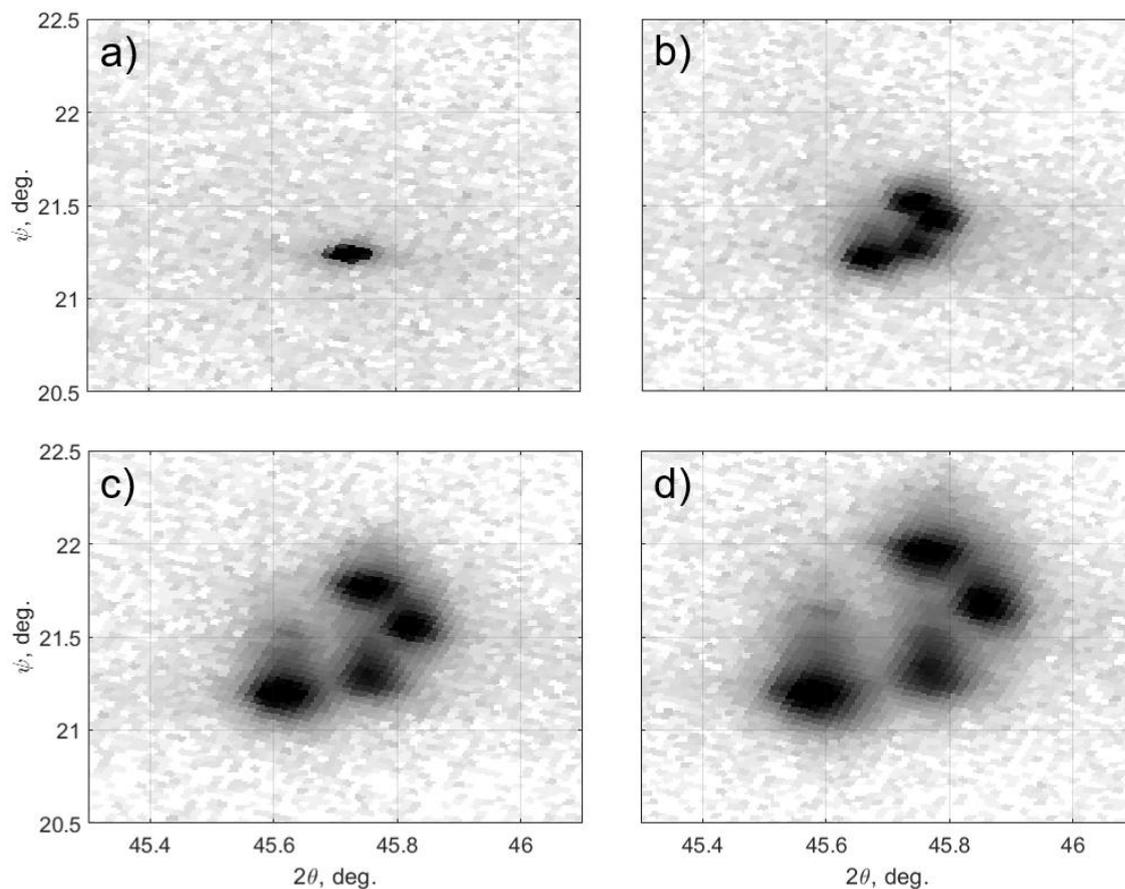


Рисунок 7. Локальные карты узла (311) обратной решетки при температурах: а) $T = 370$ °С, б) 272 °С, в) 174 °С и г) 76 °С для сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$; показана расщепление брэгговских отражений, связанное с понижением симметрии и развитием доменной структуры.

Интегрирование карт π - 2θ вдоль оси π дает одномерные профили интенсивности как функцию 2θ , как показано на рис. 8. Объединение профилей, измеренных при разных температурах, приводит к двумерному распределению 2θ - T (рис. 8). Такие 2θ - T карты очень эффективны для отслеживания изменений симметрии кристалла и деформаций решетки.

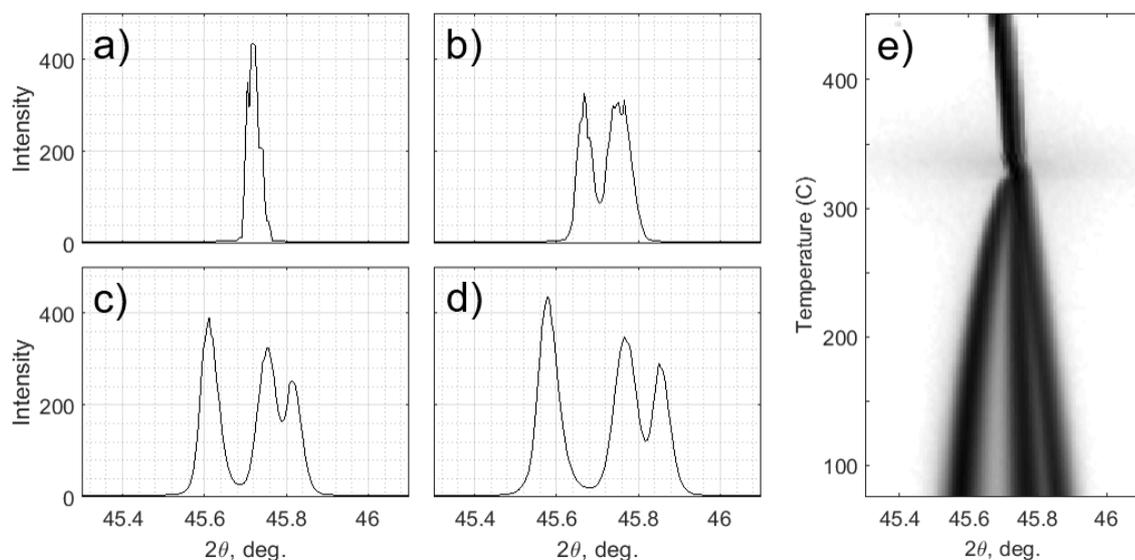


Рисунок 8. Профили распределения интенсивности, $I(2\theta)$, около узла (311) обратной решетки при температурах: а) $T = 370$ °С, б) 272 °С, в) 174 °С и д) 76 °С для сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$. е) Сводная двухмерная карта 2θ - T .

Кроме того, по-прежнему актуальными остаются методы построения сечений обратного пространства при помощи коммерческого программного обеспечения (Max3D, CrysAlis), каковое следует использовать с осторожностью, помня о различии в систематических поправках для лабораторных и синхротронных источников. Кроме того, коммерчески доступное программное обеспечение, как правило, не поддерживает самые современные форматы данных и типы детекторов, используемые на источниках СИ. Нами был разработан комбинированный подход, на основе матриц ориентации, определяемых при помощи рутинных процедур CrysAlis, данные измеренные на дифрактометре Pilatus@SNBL могут быть пересчитаны в ориентированный в обратном пространстве 3-х мерный массив, а также использованы для слоевого представления, при помощи оригинальных алгоритмов, реализованных в программном пакете SNBL ToolBox [22].

Пример исследования диффузного рассеяния уже обсуждался в Главе 1. Еще одним примером важной роли пространственной анизотропии диффузного

рассеяния служит распределение диффузного рассеяния около узлов обратной решетки релаксора со структурой кубического перовскита $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ [29]. Необычные свойства данного соединения, в частности наличие размытого по температуре и зависящего от частоты максимума диэлектрической восприимчивости, связывали с наличием в параэлектрической кубической фазе сегнетоэлектрических нано-регионов более низкой симметрии.

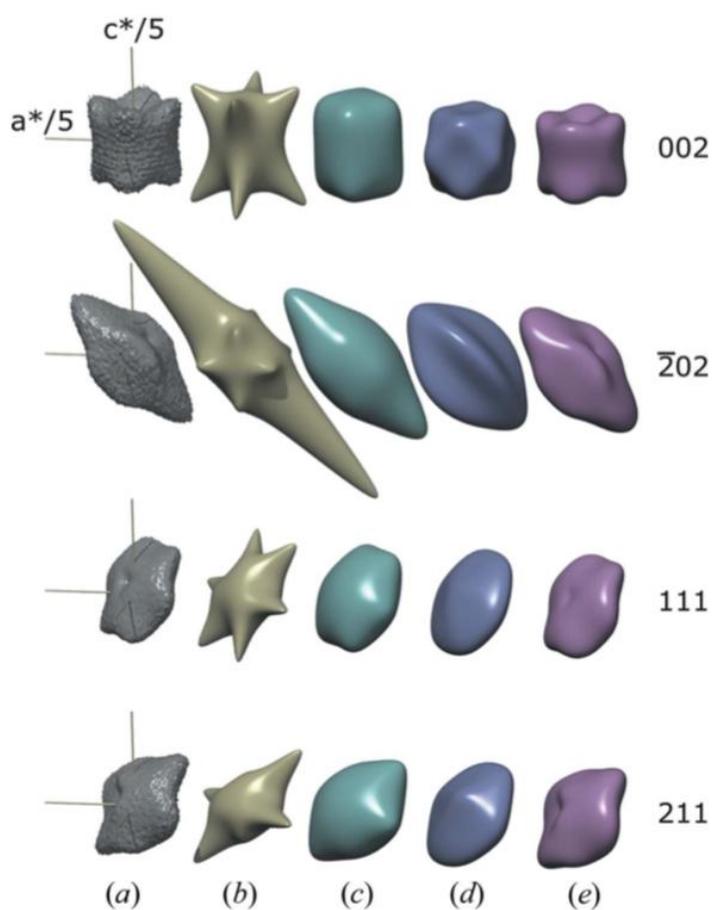


Рисунок 9 Сравнение экспериментальной (а) и модельных изоповерхностей интенсивности диффузного рассеяния кубического релаксора $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ в окрестности различных брэгговских узлов: (b) аксиально-симметричную модель нано-блинов [30], (c) модификация данной модели согласно [31], (d) модель нано-багетов [31] и (e) модель стеклоподобного беспорядка, предложенная в [29].

Стоит отметить, что все предложенные ранее модели находятся в качественном согласии с использованными для их получения двумерными сечениями обратного пространства. Сравнение формы диффузного рассеяния в трех измерениях с рассчитанной по моделям нано-регионов показало, что не одна из предложенных моделей не соответствует реальности. Нами было предложено описание диффузного рассеяния на основе стеклоподобного распределения локальных атомных смещений, имеющее симметрию матрицы упругих модулей кубической структуры [³²] (см. Рис. 9)

Стоит отдельно отметить, что методы, изначально разработанные для исследований монокристаллов, оказались вполне переносимы на исследования тонких эпитаксиальных пленок; общая схема использования монокристаллической гониометрии и представления данных для тонких пленок описана в [³³]. Структурные исследования тонких пленок далеки от тривиальных, как по причине геометрических ограничений, так и в силу малого объема слабо рассеивающего образца. Использование интенсивного источника СИ значительно упрощает задачу, а наличие многокружного гониометра в комбинации с двумерным детектором позволяет сканировать большие объемы обратного пространства. Такое сканирование дает уникальную информацию о взаимной ориентации пленки и подложки, позволяет по большому количеству брэгговских рефлексов однозначно определять симметрию компонентов тонкопленочного образца. Такой подход был реализован для эпитаксиальной пленки феррита висмута, BiFeO_3 допированного ниобием, толщиной 270 нм, нанесенной на подложку (001) MgO . Картографирование обратного пространства для данной пленки позволило обнаружить сверхструктурные отражения и определить, при помощи симметричного анализа, правильную пространственную группу [³⁴, ³⁵].

В случае поликристаллических материалов восстановление обратного пространства позволяет получить сведения об ориентационном распределении кристаллитов – текстуре. В частности, обнаружение текстуры в тонких пленках

CsPbI_3 позволило использовать механическое напряжение, индуцированное разностью теплового расширения пленки и подложки, для стабилизации структурной фазы с необходимыми свойствами [36]. Стабилизированная фаза со структурой перовскита имеет электронную структуру оптимальную для применения материала в качестве элементов солнечных батарей или светоизлучающих диодов, сохраняя при этом хорошую химическую стабильность.

Дальнейшее развитие методов картографирования обратного пространства, по мнению автора, должно пойти по следующим направлениям. Во-первых, необходима оптимизация алгоритмов и программного обеспечения для обеспечения наблюдения диффузного рассеяния в режиме реального времени, в процессе накопления данных. Во-вторых, в настоящее время отсутствуют средства экспресс-диагностики разупорядоченных структур. Расчета парной корреляционной функции как часть эксперимента по диффузному рассеянию может восполнить этот пробел. В-третьих, в случае статического беспорядка, крайне востребована разработка моделей разупорядоченных структур, например на основе метода Монте-Карло, с последующим анализом корреляционных свойств.

Максимально глубокая обработка данных во время или непосредственно после эксперимента серьезно усиливает эффективность использования дорогостоящего оборудования больших установок. В экспериментах, связанных с синхронизацией сбора дифракционных данных с изменением условий на образце, в режиме “in-situ”, быстрый структурный анализ, построение карт обратного пространства, отображение эволюции релевантных особенностей дифракционной картины от внешних условий являются необходимыми компонентами успешной экспериментальной технологии. Эксперименты в условиях приложения электрического поля и “in-situ” исследования электрохимических процессов, иллюстрирующие такие технологии, рассмотрены ниже.

2.2 Дифракционные эксперименты с кристаллами в электрическом поле

Материалы со спонтанной поляризацией (сегнетоэлектрики) и с возможностью контроля поляризации механическим возмущением (пьезоэлектрики), являются важными компонентами современных технологий. Акустические волновые устройства, перестраиваемые конденсаторы, сонары и широкий спектр датчиков могут служить тому примерами [37]. При их разработке необходимо фундаментальное понимание изменений, происходящих в материале при воздействии на него электрическим полем. Изучение структурного отклика на полевое воздействие нужно для выявления микроскопических механизмов, ответственных за формирование сегнетоэлектрических свойств. Исследования дифракции на кристалле под действием электрического поля довольно многочисленны, сообщения [38, 39] могут служить примером современных экспериментов такого рода. Электрические поля часто прикладываются к пластинчатым кристаллам через металлические контакты, которые наносятся на стороны пластины. В этом случае данные дифракции рентгеновских лучей можно собирать в геометрии «на отражение», когда рентгеновский луч проходит через верхний контакт. Хотя электрическое поле проще всего прикладывать именно таким образом, эта экспериментальная геометрия далека от идеальной с точки зрения дифракции. Во-первых, может быть точно измерено только ограниченное количество брэгговских узлов; во-вторых, достаточно малая глубина проникновения рентгеновского излучения увеличивает удельный вклад в рассеяние приповерхностных зон кристалла. Эксперимент упрощается при использовании рентгеновского излучения высоких энергий, когда возможно проведение измерений в геометрии «на прохождение», однако в этом случае возникают

проблемы с детектированием высокоэнергетического излучения и угловым разрешением. Кроме того, как правило, монокристалльные эксперименты проводятся без использования специальной ячейки, контакты напыляются непосредственно на кристалл достаточно большого размера, а задачи его крепления, ориентации и стратегии сбора данных решаются каждый раз заново.

Нами было разработана методика съемки в геометрии «на прохождение» призматических кристаллов толщиной 20-100 микрон. Для удобства манипуляций, крепления контактов и непосредственно измерений было создано несколько устройств – специализированных ячеек, позволяющих измерять дифракционный отклик кристаллов на изменение электрического поля [40, 41], создано программное обеспечение управляющее внешними источниками напряжения и синхронизирующее подачу напряжения с вращением образца и накоплением дифракционных данных.

Данная дифракционная методика была использована при разделении деформационного и доменного вкладов в электромеханический отклик пьезоэлектрика $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$ [42]. Индуцированные полем полярные смещения атомов, через сопряженные деформации, проявляют себя в изменении углового положения брэгговских отражений, в то время как перераспределение доменов с различной поляризацией относительно внешнего поля приводит к перераспределению интенсивностей соответствующих рефлексов. Описанные в предыдущем разделе карты π - 2θ являются удобным инструментом анализа, в частности, позволяющем определить число сегнетоупругих доменов и симметрию кристалла.

Кристалл состава $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$ близок к так называемой морфотропной границе [43]. Кристалл в форме стержня длиной 3 мм и толщиной 100 мкм с направлением [001] вдоль оси стержня был закреплен проводящей серебряной пастой между двумя электродами на расстоянии 700 мкм друг в электрической ячейке. Было приложено статическое электрическое поле (вдоль направления оси стержня [001]), и данные были собраны путем

вращения всей ячейки с осью вращения, близкой к [001]. Данные были записаны путем сбора двумерных кадров при вращении кристалла с шагом 0.1° . Экспериментальная дифракционная установка с электрической ячейкой показана на рис. 10.

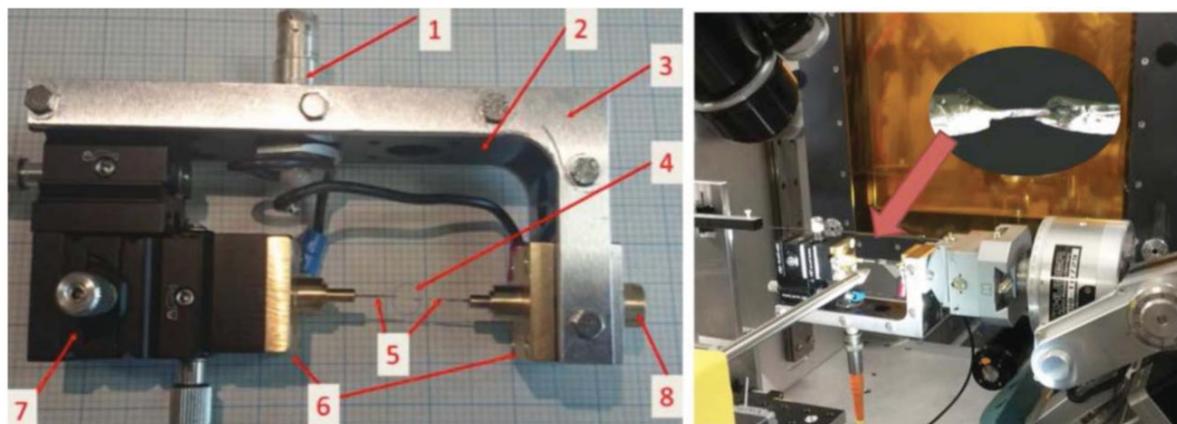


Рисунок 10. (Слева). Ячейка для исследования кристаллов в электрическом поле. (1) разъем HV; (2) тефлоновый скелет; (3) алюминиевая рама; (4) образец; (5) контактные иглы; (6) держатель; (7) координатный стол; (8) крепление гониометрической головки. (Справа) Ячейка установлена на головке гониометра для вращения с помощью мини-каппа гониометра Huber. На вставке показан монокристаллический образец, закрепленный между двумя игольчатыми контактами с токопроводящим клеем.

Карты обратного пространства (π - 2θ) десяти различных брэгговских отражений при статически приложенном напряжении 1300 V ($\sim 1850 \text{ Vmm}^{-1}$) показаны на рис. 11. Они демонстрируют четкое расщепление, соответствующее образованию различных доменов.

Мы использовали метод анализа данных, который был ранее применен для исследования симметрии и параметров решетки различных двойниковых монокристаллов на основе перовскита [⁴⁴, ⁴⁵, ⁴⁶]. В рамках этого анализа число пиков с различными значениями 2θ использовалось для определения

симметрии решетки, тогда как разница в положении по 2θ используется для уточнения различий между параметрами решетки.

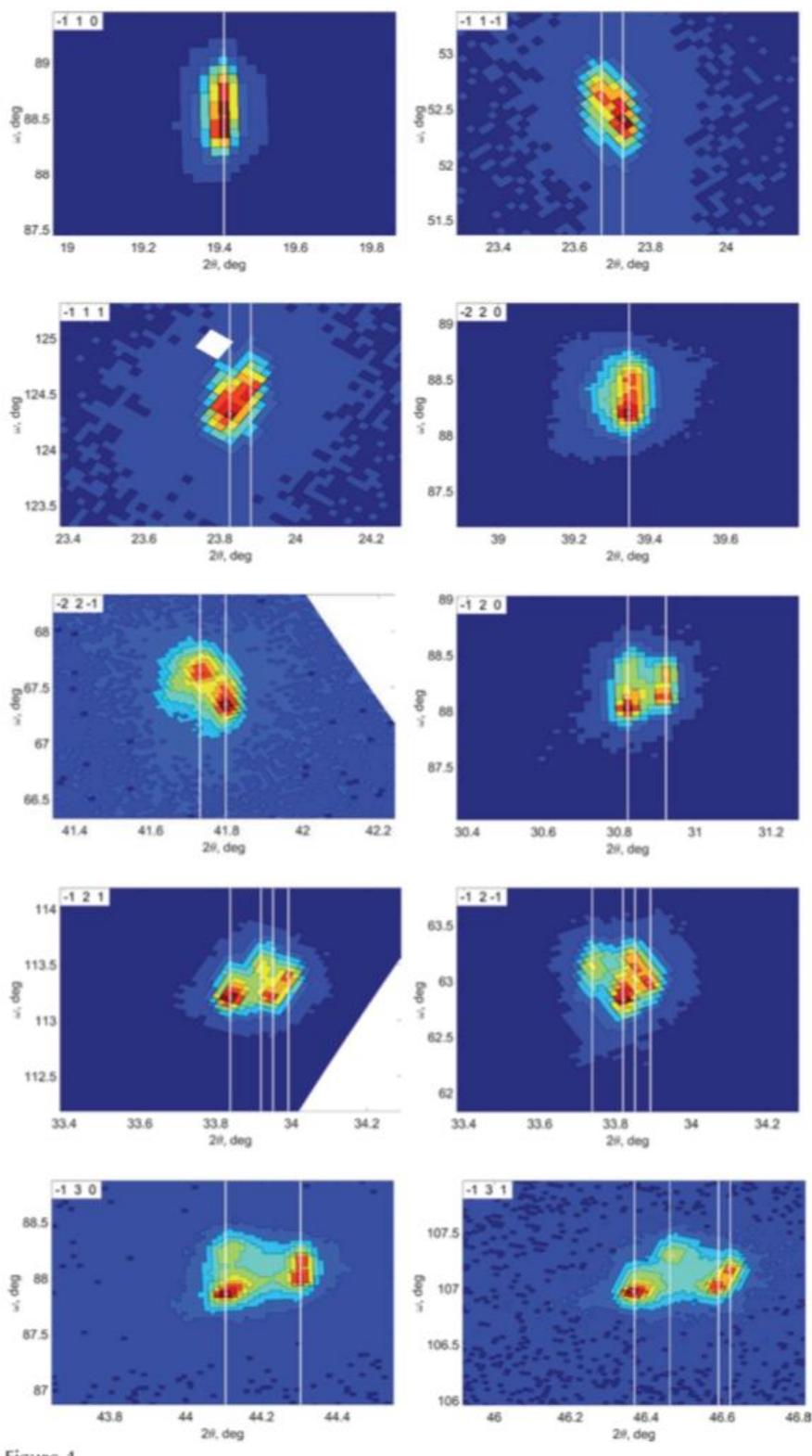


Рисунок 11. Десять отражений (ось x: 2θ ; ось y: π), измеренных от образца $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$. Индексы отражений отмечены в

левом верхнем углу. Вертикальные белые линии показывают рассчитанное угловое положение отражения.

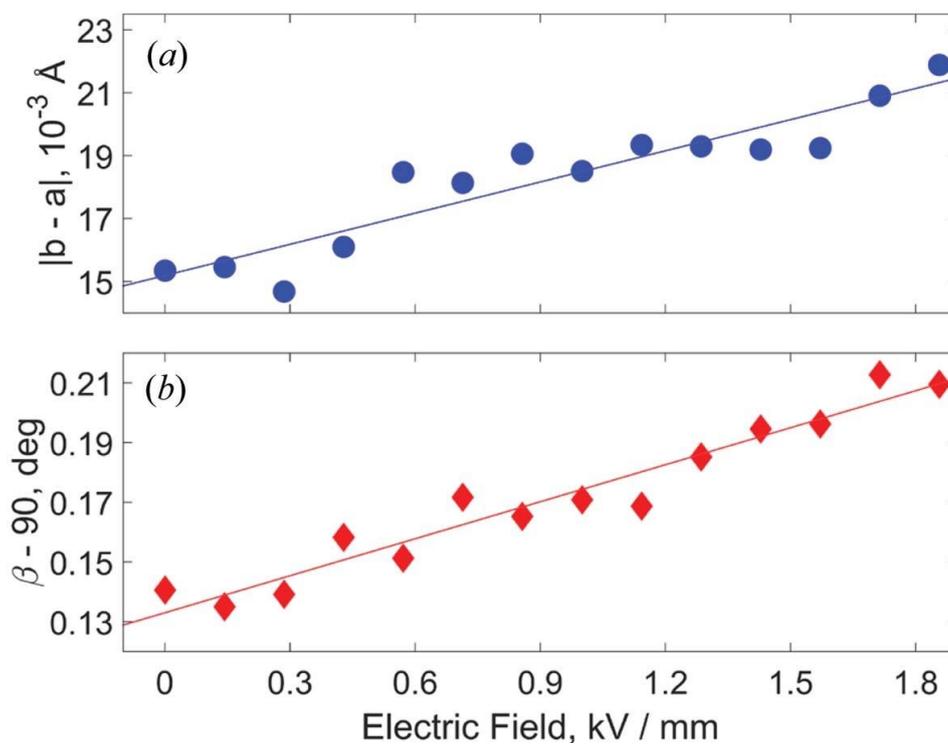


Рисунок 12. Полевая зависимость структурных деформаций кристалла $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}-[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$

Оказалось, что наблюдаемая доменная структура может быть описана исходя из однодоменной тетрагональной $P4mm$ фазы при понижении симметрии до многодоменной моноклинной фазы Pm . Разница в положении по 2θ определяется параметром $|b - a|$ и моноклинным углом β , которые были уточнены по наблюдаемым данным. Результаты показаны на Рис. 11, где белые вертикальные линии представляют смоделированные 2θ положения пиков, а также на Рис. 12, где отражена полевая зависимость $|b - a|$ и угла β .

Для свободного от внешних напряжений кристалла моноклинной симметрии, индуцированная деформация при приложении поля вдоль оси c ,

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{\Delta a(E)}{a_0} & 0 & \frac{\Delta \beta(E)}{2} \\ 0 & \frac{\Delta b(E)}{b_0} & 0 \\ \frac{\Delta \beta(E)}{2} & 0 & \frac{\Delta c(E)}{c_0} \end{bmatrix},$$

позволяет найти деформационные вклады в пьезоэлектрические коэффициенты $d_{3ij} = \frac{\partial e_{ij}}{\partial E}$. Оценка таких вкладов для кристалла $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$, дала $|d_{311} - d_{322}| = 830 \text{ pC N}^{-1}$ and $|d_{313}| = 375 \text{ pC N}^{-1}$. Сравнивая полученные значения с полным значением $d_{33} = 2500 \text{ pC/N}$ [47], можно заключить, что в данном кристалле основной вклад в пьезоэлектрический коэффициент имеет деформационную природу.

Одновременное разделение деформационного и доменного вкладов была проведено для кристалла $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ [48]. Для данной симметрии (моноклинной) и ориентации ($E \parallel c$) доменный вклад пьезоэлектрический коэффициент d_{33} составил $\sim 80\%$.

В работе [49] приведены первые результаты исследования сегнетоэлектрической пленки толщиной 150 нм состава $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) в адаптированной ячейке для приложения электрического поля [40]. Для разделения дифракционных вкладов от пленки, подложки и контактов использовалась техника картографирования обратного пространства описанная в [33]. Рисунок 13 иллюстрирует изменение тетрагональной деформации и доменной структуры до и после приложения электрического поля; в условиях упругих напряжений индуцируемых подложкой, изменение доменной структуры отражается не только в изменении относительных интенсивностей пиков от разных доменов, но и в их положении. Предложенная экспериментальная in-situ методика делает возможным оптимизацию электромеханических свойств пленок, основанную на контроле как химического состава, так и доменной структур [50].

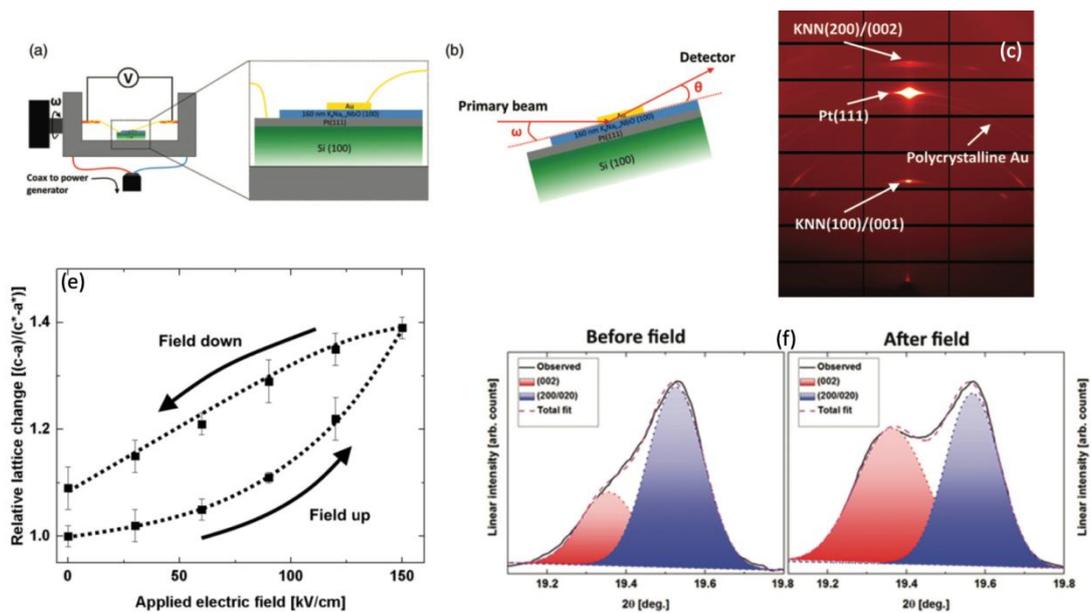


Рисунок 13. Слева сверху: Схема крепления образца в in-situ ячейке на оси ω дифрактометра. Справа сверху: скан обратного пространства для тонкой пленки KNN в отсутствие электрического поля. Видно, что дифракционный сигнал от нижнего электрода Pt (111), пленки KNN и верхнего поликристаллического Au-контакта легко разделяется в обратном пространстве. Нижняя панель: соотношение дифракционных вкладов от двух типов доменов до приложения поля (слева) и после приложения поля 150 kV/cm (справа).

Нами также была опробована схема приложения поля, позволяющая изучать временные зависимости дифракционного отклика ^[51] (Рисунок 14). Временное разрешение при этом определяется частотой считывания детектора, что для современных 2D пиксельных детекторов может варьироваться от 1 до 10000 Гц. Поле прикладывается периодически, на каждый период приходится до 10 измерений, многократно повторенных до обеспечения необходимой статистической точности. Такой режим измерений предоставляет возможность изучать не только полевые, но и частотные зависимости структурного отклика сегнетоэлектриков. Данное устройство также делает возможным стробоскопический режим накопления данных. Дальнейшее развитие методики предполагает совместное измерение диэлектрических и структурных свойств, сохраняя единство образца и условий на образце.

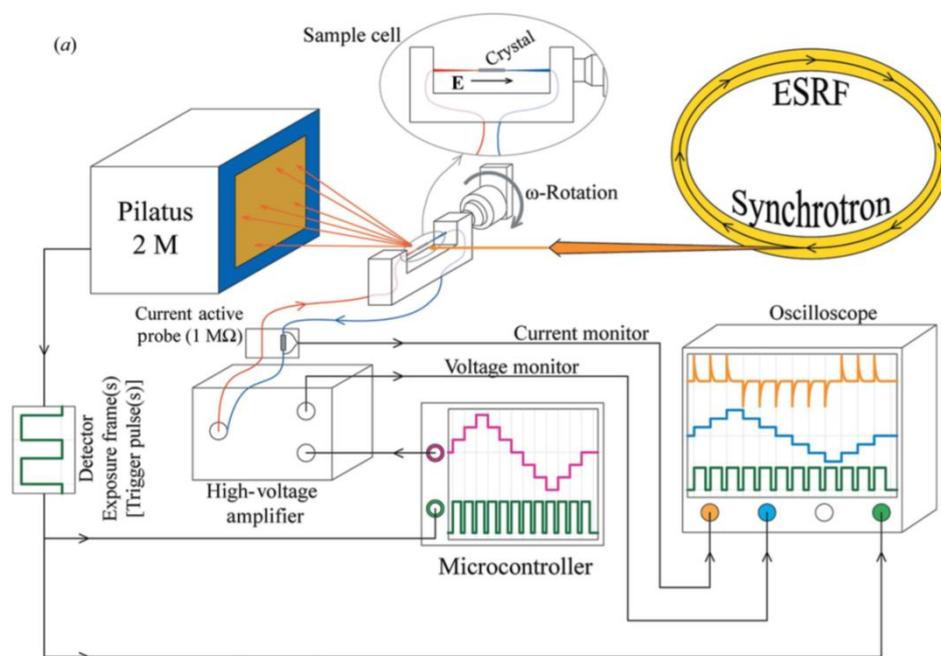


Рисунок 14. Схема in-situ дифракционного эксперимента с разрешением по времени. 2D пиксельный детектор генерирует прямоугольные импульсы, которые отмечают начало нового кадра. Микроконтроллер, по получению импульса от детектора, переключает выходное напряжение. Емкостной ток, протекающий через кристалл, измеряется с помощью последовательно подключенного нагрузочного сопротивления.

2.3 Электрохимические эксперименты с использованием синхротронного излучения.

Применение дифракционных и спектроскопических методов исследования электродных материалов «in-situ» активно развивается в исследованиях металл-ионных батарей [52]. Такие техники исследования помогают контролировать электрохимический механизм, фазовые превращения и стабильность кристаллических структур материалов в неравновесных динамических условиях, таким образом имитируя реальную батарею. Синхротронное излучение, в свою очередь, предоставляет большой выбор методов решить эти задачи, среди которых особую роль играет порошковая

дифракция и спектроскопия поглощения, которые обеспечивают информацией о кристаллической структуре и химическом состоянии материалов батареи.

В настоящее время предложен ряд электрохимических ячеек для «in-situ» экспериментов на источниках СИ [53]. Основой ячеек служит электрохимическая система, состоящую из катода, анода, сепаратора, электролита, токоприемников и одного или несколько окон, прозрачных для фотонов. Большинство известных конструкций ячеек используют мягкие полимерные окна [54], пластины бериллия [55], стеклоуглерод [56]. Ни одно из существующих решений не является идеальным, особенно при больших потенциалах, что зачастую приводит к невоспроизводимым результатам.

Нами была создана новая электрохимическая ячейка, применимая в широкий спектр экспериментальных условий, включая исследования мощных и высоковольтных катодных материалов для металло-ионных аккумуляторов [57]. Основным достоинством новой ячейки является конструкция и материал окон – тонкие монокристаллы сапфира. Испытания показали, что тонкая пластина (0,2 мм) монокристалла сапфира обеспечивает наилучшее сочетание механической твердости, низкий фоновый вклад в дифракцию, высокую прозрачность для рентгеновского излучения и электрохимическая стабильность в области высокого напряжения. Поскольку сапфир является электрическим изолятором и не может служить электродом, его роль выполняет тонкая алюминиевая фольга. Брэгговские отражения монокристалльного сапфира хорошо локализованы и легко устраняются с помощью программного обеспечения обработки данных.

Дизайн ячейки позволяет одновременное или последовательное применение дифракционных и спектроскопических методов, а жесткие сапфировые окна обеспечивают отличный электрический контакт между электродами вместе с высокой электрохимической и механической стабильностью (см. Рис. 15). Ячейка используется для изучения структурных превращений в катодных и анодных материалах в процессе их интеркаляции и де-интеркаляции литием и натрием.

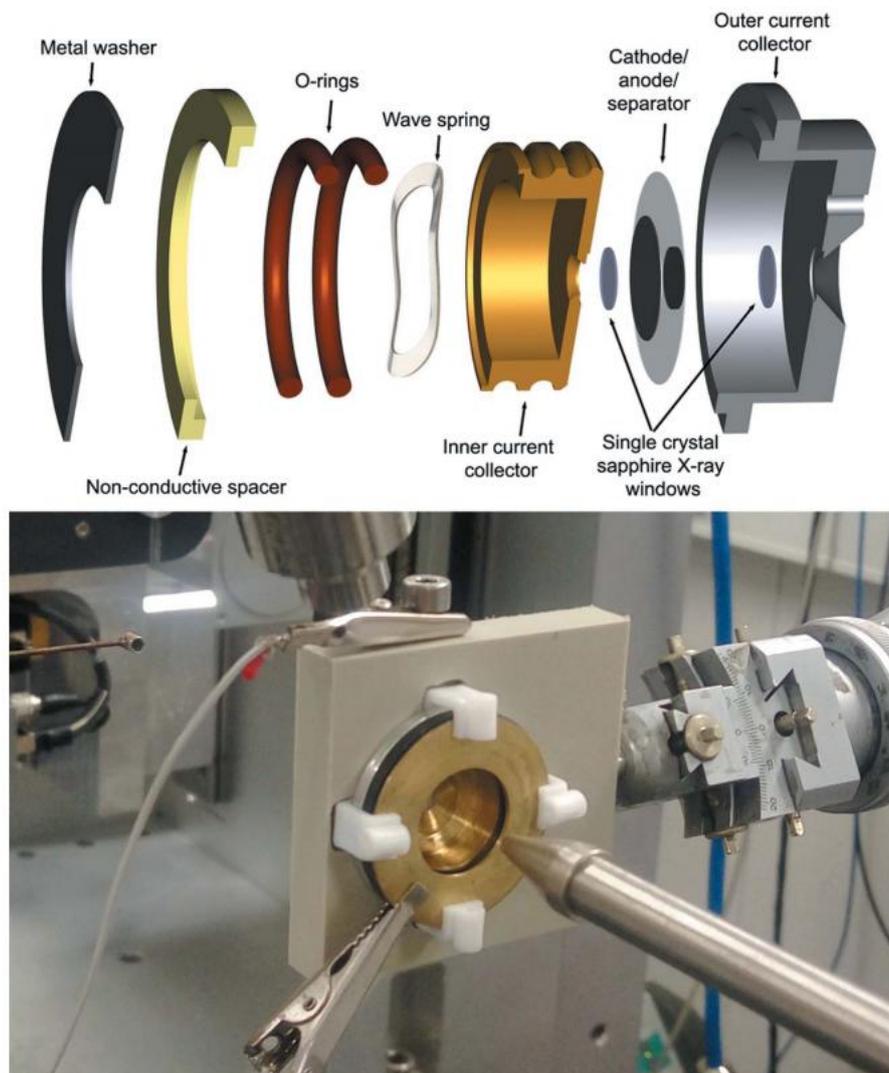


Рис. 15 Элементы электрохимической ячейки (вверху); ячейка, установленная на дифрактометр.

Так, в работе [57] были исследованы фазовые переходы в катоде $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и обнаружена асимметрия фазового состава при зарядке и разрядке. Исследование интеркаляции - деинтеркаляции натрия из катода $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ [58] также показало асимметрию фазового состава в процессе разряда-заряда батареи. Изменение режима сосуществования двух фаз на режим твердого раствора связано, по-видимому, с кинетикой интеркаляции и деинтеркаляции, что еще раз подчеркивает необходимость проводить эксперименты в реалистичных неравновесных условиях.

Поскольку характерное время съемки одной порошкограммы составляет секунды, а время зарядки и разрядки модельной батареи – минуты и десятки минут, эксперимент может быть оптимизирован при помощи последовательного повторяющегося измерения ряда ячеек. В настоящее время на линии ВМ01 можно последовательно периодически исследовать 5 электрохимических ячеек. Стоит отметить, что такой эксперимент подразумевает очень быстрое накопление большого количества данных и требует специальных средств их обработки. В нашем случае азимутальное интегрирование двумерных изображений детектора осуществляется автоматически; быстрый эксперимент, совмещенный с быстрой обработкой и визуализацией данных, позволяет немедленно начать структурный анализ, как правило в рамках уточнения структурных параметров методом Ритвельда [7].

2.4 Комбинация нескольких экспериментальных методов.

Современный структурный эксперимент на дифрактометре общего назначения, установленном на источнике синхротронного излучения, предполагает не только создание необходимых условий на исследуемом образце, сбор данных в режиме “in-situ”, но и комбинацию нескольких техник в одном эксперименте. Использование комплементарных экспериментов помогает составить более полную картину физического процесса, а комбинация нескольких методик в рамках одного эксперимента на большой установке обеспечивает более эффективное использование пучкового времени. Примером таких комбинированных экспериментов является одновременное измерение дифракционного сигнала и спектра комбинационного рассеяния света, последовательное или одновременное измерение порошкограмм и спектров рентгеновского поглощения [⁵⁹, ⁶⁰], измерение диффузного рассеяния и неупругого рассеяния синхротронного излучения [⁶¹]. Очевидным достоинством такого подхода является единство образца и условий на образце.

Комбинирование различных методов может быть осуществлено как одним прибором, так и в нескольких приборах в рамках одной линии, или группы линий объединенной общей задачей. Применительно к дифракционному эксперименту, привлекательной является комбинация измерений с различным разрешением, переданным моментом, интенсивностью рассеянного излучения, даже если такая комбинация достигается компромиссом в разрешении и светосиле прибора. Технические и программные решения, найденные в период создания и эксплуатации дифрактометра Pilatus@SNBL оказались весьма востребованы исследователями и в настоящее время адаптируются или копируются еще двумя линиями Европейского Центра СИ. В процессе модернизации ускорителя Европейского Центра СИ, нами разрабатывается новый многоцелевой дифрактометрический комплекс, где в рамках одной линии будет возможно проведение дифракционных экспериментов в широком диапазоне параметров съемки, комбинация прецизионной монокристаллической дифрактографии, картографирования диффузного рассеяния, малоугловое рассеяние и рассеяние с поверхности.

Новая станция должна охватывать широкий диапазон переданного импульса (Q) и углового разрешения ($\sim \Delta Q/Q$). Это может быть достигнуто путем замены существующего стола дифрактометра на увеличенное до 3 метров в длину основание, удерживающее подвижную раму детектора. Положение рамы устанавливает базовое расстояние между образцом и детектором и, следовательно, определяет угловое разрешение. Второй детектор Eiger X 500k (или аналогичный) также будет установлен поверх существующего детектора. Оба детектора можно вращать и перемещать так, чтобы можно было достичь необходимого охвата обратного пространства и временного разрешения. Новый блок формирования пучка и позиционирования образца (BCSPU) будет устанавливать размер пучка и обеспечивать точное трансляционное сканирование и/или вращение образца. BCSPU также включает в себя дополнительные инструменты, такие как флуоресцентный детектор,

инструменты оптической спектроскопии и микроскопии. Мы ожидаем достижения следующих параметров:

1. В режиме кристаллографического разрешения / большого переданного момента иметь возможность получать полную сферу в обратном пространстве ($Q_{\max} \sim 15 \text{ \AA}^{-1}$ при энергии синхротронного излучения $\sim 22,5 \text{ кэВ}$). Этот режим предусмотрен для исследований зарядовой плотности, эффектов теплового движения атомов, квантовой кристаллографии. Для данного режима достаточно углового разрешения $\Delta Q/Q \sim 10^{-2} - 10^{-3}$.

2. Средний по переданному моменту режим будет охватывать диапазон по $Q \sim 14 - 5 \text{ \AA}^{-1}$ с $\Delta Q/Q \sim 10^{-3} - 10^{-4}$. Здесь возможен широкий спектр экспериментов, таких как диффузное рассеяние и картография обратного пространства, порошковая дифракция и рассеяние с поверхности, сбор данных для слабо рассеивающих материалов и для кристаллов с большими размерами элементарной ячейки.

3. Режим малых углов $Q_{\min} \sim 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ и $\Delta Q/Q \sim 10^{-4}$. Это режим предназначен для исследования рассеяния на крупномасштабных флуктуациях плотности, фотонных кристаллах и других регулярных структурах с большой периодичностью.

Все поддерживаемые методы дифракции будут интегрированы в одно и то же удобное программное обеспечение для управления вместе со вспомогательным оборудованием и необходимыми инструментами визуализации и анализа данных.

2.5 Выводы к главе 2

Монокристалльная дифракция основана на измерении данных в обратном трехмерном пространстве. Представление и анализ распределения интенсивности в трехмерном обратном пространстве связано с рядом геометрических преобразований и систематических поправок, учитывающих

особенности дифракционного оборудования, режима сканирования, природу излучения и взаимодействие излучения с веществом. В Главе 2 рассмотрены такие представления обратного пространства, как полные трехмерные распределения дифракционной интенсивности, как в большом объеме, так и локальные, слоевые представления и локальные π - 2Θ карты где π - любое направление сканирования, нормальное к вектору обратной решетки центрального узла карты, а Θ - угол Брэгга [22, 26, 28]. Роль пространственной анизотропии диффузного рассеяния проиллюстрирована на примере релаксора $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$, для которого данные дифракции синхротронного излучения оказались достаточными для дискриминационного отбора различных моделей [29, 32]. π - 2Θ карты не требуют знания матрицы ориентации и, таким образом, оказываются удобным средством для первоначального анализа фазового состава и симметрии, их применение помогло выявить моноклинную симметрию сегнетоэлектрика состава морфотропной границы, $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}\text{-}[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$ [42]. Слоевые же представления оказались полезными не только для анализа структуры кристаллов, но и тонких эпитаксиальных пленок [33, 34, 35], а также текстуры поликристаллических образцов [36]. Очевидным развитием картографии обратного пространства является создание программных средств экспресс-анализа совместимых по скорости с дифракционным экспериментом.

Развитие методик исследования отклика кристаллической структуры на внешнее воздействие продиктовано необходимостью выявления связи структуры и свойств и дальнейшей целенаправленной оптимизации свойств путем изменения структуры. Исследования сегнетоэлектриков в поле позволили разделить вклады связанные со спонтанной деформацией и доменной структуры [42, 48], такие данные помогают определить нужную стратегию управления полярными свойствами, выбирая или химическую модификацию состава, или процедуры механического /термического/ полевого воздействия (доменная инженерия), или их комбинацию. Данная стратегия также применялась и для тонких пленок [49, 50], состава $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$.

Примечательно отсутствие свинца в таких образцах, который обычно доминирует в рентгеновском рассеянии. Для выяснения роли легких элементов, например кислорода, приходится прибегать к значительно более дорогим экспериментам по рассеянию нейтронов. Несомненно, полное дифракционное исследование кристаллов новых поколений безсвинцовых сегнетоэлектриков в электрическом поле позволит получать заметно более сбалансированную по элементному составу структурную информацию. Интересным направлением развития «in-situ» измерений в электрическом поле является измерение временных зависимостей дифракции на кристаллах в периодическом поле [51]. Такой режим измерений предоставляет возможность увидеть структурные особенности, обуславливающие частотные характеристики сегнетоэлектриков.

Еще одним направлением развития «in-situ» экспериментов является исследование электрохимических процессов в реальном времени [57, 58], часто называемых «operando» режимом. Динамические структурные процессы, сопровождающие процессы заряда и разряда батарей, далеки от равновесных, что создает большие трудности для теоретических исследований; дифракционный «operando» эксперимент в таких условиях становится уникальным источником достоверной информации.

Наконец, еще одной сравнительно новой возможностью синхротронного эксперимента является комбинация нескольких измерительных процедур в рамках одного эксперимента. Такой подход позволяет значительно увеличить количество экспериментальной информации сохраняя единство образца и условий на образце. Для дифракционного эксперимента новые возможности откроет комбинация измерений с разным разрешением, скоростью и объемом сканирования обратного пространства. Такая методика позволит в рамках одного эксперимента исследовать иерархию масштабов корреляционных свойств, ее краткое описание составляет основу стратегии развития дифракционной станции общего назначения на источнике синхротронного излучения.

Глава 3. Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах и аналогах берлинской лазури

Важными объектами для дифракционного эксперимента с использованием синхротронного излучения являются материалы, демонстрирующие большие изменения физических свойств при небольших изменениях внешних условий, по причинам как фундаментальным, так и ввиду потенциального использования в электронных и иных устройствах. Поскольку структура материала определяет его свойства, задачей структурного эксперимента является определение характерного структурного масштаба, связанного с физическими свойствами, а также выяснение структурного механизма, ответственного за функциональный отклик.

Активно исследуемые сегнетоэлектрики, магнетики, мультиферроики могут служить примерами материалов, в которых восприимчивость, сопряженная внешнему полю, максимальна в окрестности фазовых переходов, этим полем вызываемых. Многие компоненты электронных устройств основаны на уникальных физических свойствах таких материалов. Будущее развитие, однако, требует новых материалов позволяющих снизить вес, энергопотребление, размер электронных компонент, особый интерес исследователей в этой связи вызывают молекулярные материалы. Примером высокой восприимчивости в некоторых молекулярных материалах служит явление спиновой неустойчивости и сопряженные с ним переключения магнитных и оптических свойств небольшим внешним воздействием – температурой, давлением, облучением, электрических и магнитным полем. Эти явления составляют основу так называемой *молекулярной электроники*, активно развивающейся области на стыке электроники и наук о материалах [62]. Молекулярные материалы, способные изменять магнитные, оптические, диэлектрические свойства при изменении внешних полей и лазерном облучении, несут полезную функцию би-стабильности и переключения. Они

рассматриваются как легкие и сохраняющие функциональность на молекулярном уровне материалы для таких компонент электронных устройств, как сенсоры [63], переключатели [64], элементы систем хранения информации (мемристоры) [65], элементы дисплейных устройств [66] управляемые светом транзисторы [67], молекулярные микромеханические устройства [68, 69]. В основе всех вышеперечисленных приложений лежит явление нестабильности спиновых состояний центрального иона молекулярных комплексов. В данной Главе будут рассмотрены молекулярные материалы на основе двухвалентного железа, представлены результаты исследования спинового переключения и сопровождающих его структурных процессов методами рассеяния синхротронного излучения, теоретический анализ и интерпретация полученных результатов.

3.1 Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах – обзор современного состояния и открытые вопросы

Явление перехода/ переключения между разными спиновыми состояниями центрального иона в молекулярных комплексах впервые наблюдалось 1930 годах Камби и коллегами для комплексов с Fe^{3+} [70]. Переход между спиновыми состояниями проявляет себя как изменение магнитного момента иона Fe^{3+} индуцированное температурой, и причина такого поведения долгое время оставалась неясной. Так, Линус Полинг попытался объяснить это явление переключением между ионной и ковалентной природой связей между металлом и лигандами [71], что не нашло подтверждения в дальнейшем. В 1956 году Оргел предположил, что изменение магнитного поведения вызвано переключением между двумя состояниями центрального иона с разными спиновыми состояниями, а именно Fe^{3+} с одним неспаренным электроном и Fe^{3+} с 5 неспаренными электронами [72]. Вскоре, в 1960х, были синтезированы

первые координационные соединения на основе Fe^{2+} , где наблюдалось схожее поведение, объясненное переключением между двумя состояниями, показанными на Рис. 16, это объяснение было немедленно подтверждено открытой в 1957 году Мёссбауэровской спектроскопией.

Как известно, в октаэдрическом поле (окружении) лиганд, d-уровень центрального иона расщепляется на 3 уровня симметрии t_{2g} и 2 уровня симметрии e_g с разницей по энергии, определяемой лигандами и обозначаемой $10Dq$ [⁷³]. Причиной переключения между двумя спиновыми конфигурациями является соотношение энергии такого расщепления и энергии электрон-электронного отталкивания. Если последняя оказывается больше, в соответствии с правилом Хунда реализуется состояние с максимальной мультиплетностью – квинтет, высокоспиновое состояние (BC), в противном случае, максимально заполняются лежащие ниже по энергии t_{2g} состояния; такая конфигурация соответствует синглетному низкоспиновому состоянию (HC). Каждая из спиновых конфигураций характеризуется энергией E и мультиплетностью g , разница энергии Гиббса между двумя состояниями зависит от температуры:

$$\Delta G = (E_{BC} - E_{HC}) - T \ln \frac{g_{HC}}{g_{BC}} = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

Спиновые состояния равновероятны (имеют равную энергию Гиббса) при температуре спинового равновесия:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (19)$$

Очевидно, что изменение температуры $T_1 < T_{1/2} < T_2$ приведет к изменению спинового состояния молекулярного комплекса. Изменение спинового состояния в ансамбле молекулярных комплексов, в растворе или кристаллической структуре, проявляет себя в изменении оптических свойств (цвета), магнитной восприимчивости, длины связи метал-лиганд (разница длин связи 0.1-0.2 Å) и объема комплекса. Такие и связанные с ними изменения легко детектируются рядом экспериментальных техник, например

Мёссбауэровской спектроскопией, магнитометрией, электронным парамагнитным резонансом, ядерным магнитным резонансом, Рамановской спектроскопией, разного рода волюметрическими и дилатометрическими измерениями [3].

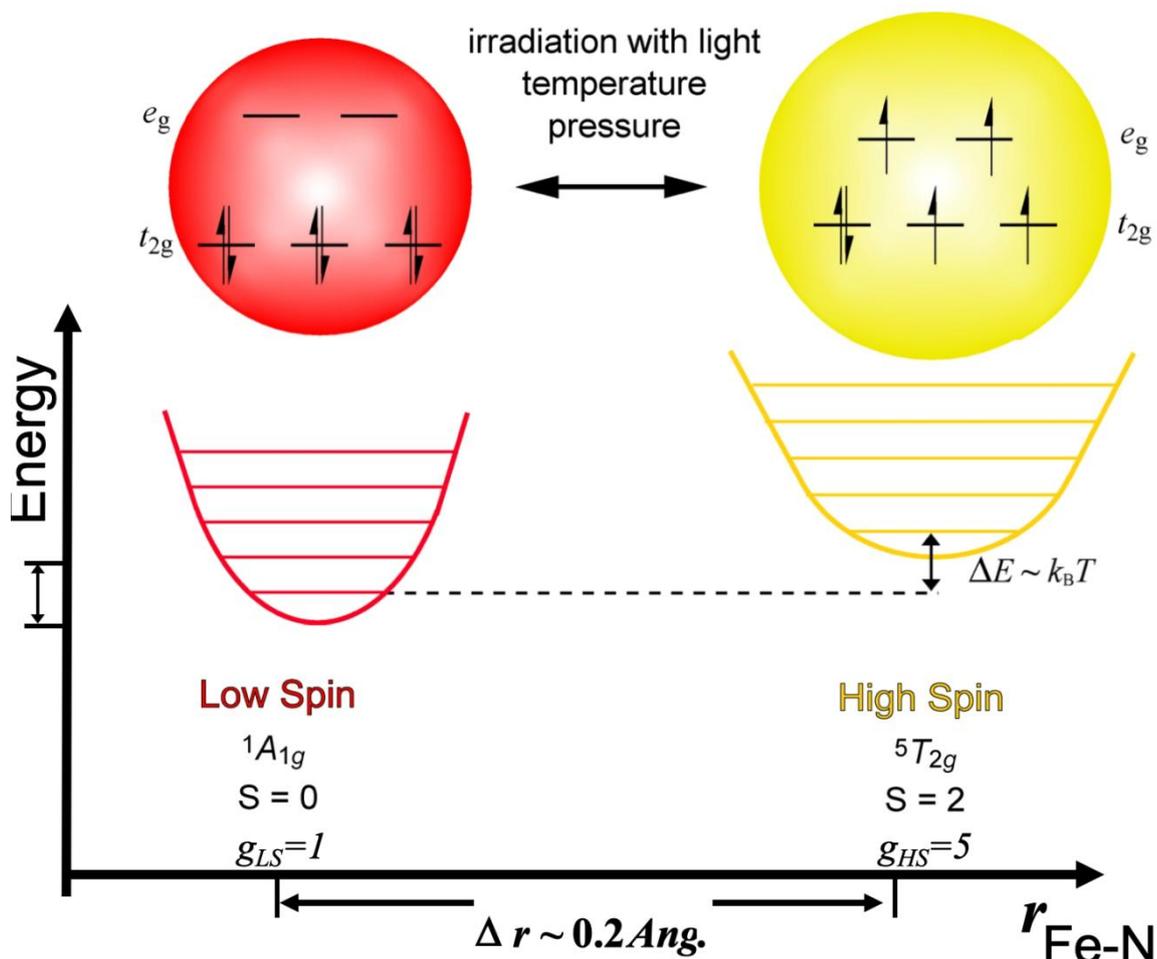


Рисунок 16. Схематичное представление заселенностей уровней Fe^{2+} в октаэдрическом поле лиганд.

Результатом измерения какого-либо макроскопического свойства, связанного со спиновым состоянием, является зависимость доли ВС комплексов от температуры или иного внешнего параметра, g_{BC} .

Типичные температурные зависимости $g_{BC}(T)$ показаны на Рис. 17

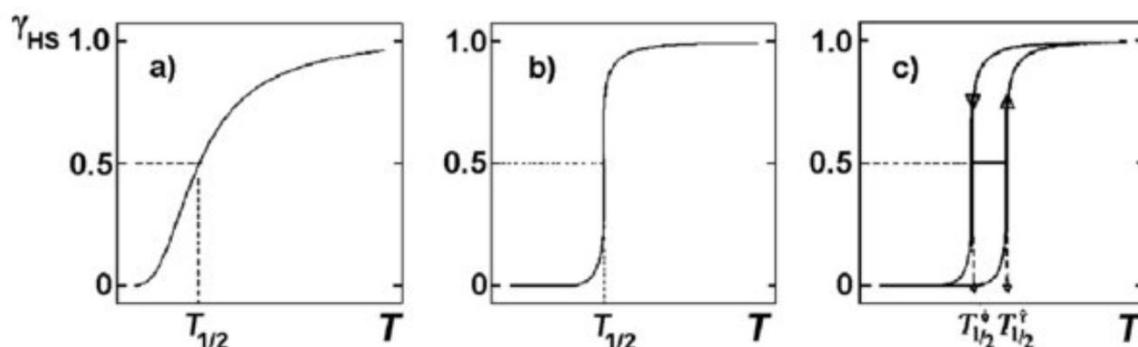


Рисунок 17 Типичные сценарии переходов между двумя спиновыми состояниями, плавный кроссовер (слева), скачкообразное переключение (в центре), переход с гистерезисом (справа).

Поскольку движущей силой изменения доли ВС состояний является энтропия, основным состоянием будет низкоспиновое (НС). Основных сценариев изменения g_{BC} при охлаждении три: плавный переход (кроссовер) от ВС к НС, скачкообразное переключение и переход с гистерезисом. Последние два соответствуют фазовым переходам первого рода, в согласии с выраженным пиком на теплоемкости [3]. Таким образом, основными сценариями являются спиновый кроссовер и спиновый переход первого рода.

Модельное описание подобных сценариев требует перехода от изолированного молекулярного комплекса к системе взаимодействующих спин-активных единиц. Адекватным языком для описания таких систем являются решеточные модели, подобные модели Изинга. Решеточные модели применительно к проблеме спиновых переходов впервые были предложены в 1970 Вайнфляшем [74] и, в форме наиболее близкой к современной, в 1974 году Бари и Сивардьером [75]. Модельное описание перехода/переключения между спиновыми состояниями ансамбля взаимодействующих молекулярных комплексов дается следующим решеточным гамильтонианом:

$$H = \Delta_{eff}(T) \sum_i \sigma_i - J_{\sigma\sigma} \sum_i \sum_j \sigma_i \sigma_j \quad (20)$$

в котором скалярная величина σ принимает значения +1 или -1 для узлов занятых комплексами в высоко- или низко-спиновых состояниях, $J_{\sigma\sigma}$ - параметр, учитывающий взаимодействие соседних узлов, называемое кооперативным. Первое слагаемое суммирует вклады по узлам решетки спин-активных комплексов, при этом $D_{eff}(T) = DE - T \ln \frac{g_{HC}}{g_{BC}}$ играет роль внешнего поля, зависящего от температуры. В приближении среднего поля, $h = D_{eff}(T)S - JS\langle S \rangle$, узел решетки рассматривается как двухуровневая система:

$$\begin{aligned} E(-1) &= -\Delta_{eff}(T) + J\langle\sigma\rangle \\ E(+1) &= \Delta_{eff}(T) - J\langle\sigma\rangle \end{aligned} \quad (21)$$

Среднее значение $\langle S \rangle$ определяется усреднением по Больцману:

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\sum_k \sigma_k e^{-\frac{E_k}{T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k}{T}}} = \tanh\left(\frac{J\langle\sigma\rangle - \Delta E}{T} + \Delta S\right) \quad (22)$$

Решения данного уравнения для разных значений параметра взаимодействия J показаны на Рис. 17. Очевидно, что модель решеточного газа даже в приближении среднего поля способна воспроизвести наблюдаемые кроссовер и переход первого рода с гистерезисом.

Соответствующая приближению среднего поля термодинамическая модель, сходная с известной моделью Горского-Брэгга-Вильямса, для спиновых переходов была предложена в 1972 году Сликхтером и Дрикамером [76], в этой модели изменение свободной энергии, связанное с изменением спинового состояния, записывается как

$$F = \gamma_{BC}(\Delta E - T\Delta S) + RT[\gamma_{BC} \ln \gamma_{BC} + (1 - \gamma_{BC}) \ln(1 - \gamma_{BC})] + \Gamma \gamma_{BC}(1 - \gamma_{BC}) . \quad (23)$$

Здесь парциальное содержание (фракция) комплексов в высокоспиновом состоянии - $g_{BC} = \frac{1}{2}(1 + \langle S \rangle)$, второе слагаемое - энтропия смешивания для идеальной смеси ВС и НС состояний, а последний член учитывает энергию

взаимодействий, параметр $G \sim J$. Минимизация свободной энергии (условие равновесия) позволяет связать температуру и фракцию ВС состояний, получаемое решение эквивалентно (22).

Дальнейшее развитие теории пошло по пути учета фононного вклада [77, 78], анализа микроскопических причин кооперативных взаимодействий. В частности, было выяснено, что физическая природа взаимодействий связана с упругими деформациями [79]. В наиболее общем виде такое взаимодействие рассмотрено, по-видимому, в [80]. В настоящее время с помощью молекулярной динамики и механистических моделей на основе гамильтониана (20) исследуются эффекты корреляций и динамика спинового перехода [81]. Развивался и термодинамический подход, в основном в направлении выхода за пределы парных взаимодействий [82].

В 1984 г. было открыто новое явление – переключение низкоспиновых состояний в высокоспиновые при криогенных температурах путем облучения лазером определенной длины волны. Низкие температуры позволили стабилизировать метастабильное ВС состояние в течении длительного времени (от минут до часов), эффект был назван Light Induced Exited Spin State Trapping или LIESST [83].

Это открытие оказало большое влияние на исследования спиновых переходов, предлагая возможность контролировать спиновое состояние, магнитные и оптические свойства с помощью света. Важность данного открытия состоит также в том, что было экспериментально доказано наличие метастабильных состояний (локальных минимумов свободной энергии) за пределами теплового гистерезиса. Новый импульс получили и теоретические исследования фазовых переходов, индуцированных светом. В частности, в работах [84, 85, 86] было предположено, что фото-возбуждение ВС состояний при низких температурах, когда влияние тепловых флуктуаций минимально, может привести к появлению новых метастабильных фаз, обычно скрытых при тепловом равновесии; концепции была названа «скрытой мульти-

стабильностью». Основой фотопереключения между состояниями НС и ВС является локальный процесс - интеркомбинационная конверсия с квантовой эффективностью ~ 1 [87] с последующей решеточной релаксацией, после чего формируется фотоиндуцированная макроскопическая фаза. Процесс переключения имеет характеристики неадиабатических коллективных явлений, такие как пороговая интенсивность переключающего воздействия - облучения, время инкубации, спонтанное разделение на области с комплексами в разных спиновых состояниях, что и ожидалось для фазовых переходов, индуцированных светом (Photo-Induced Phase Transitions, PIPT) [88, 89]. PIPT при низких температурах представляют основной интерес, поскольку они могут дать доступ к новым фазам, которые обычно скрыты в условиях теплового равновесия, но становятся доступными, когда влияние тепловых колебаний сведено к минимуму.

Схожие возможности переключения между несколькими состояниями демонстрируют так называемые аналоги берлинской лазури (АБЛ), соединения состава $A_xM\{[M'(CN)_6]_y (6H_2O)_{1-y}\}$. Пример двух конфигураций, между которыми возможно переключение, показан на Рис. 18 для $Fe[Co(CN)_6]$

Интерес к АБЛ связан с тем, что спиновая би-стабильность связана с переносом заряда между ионами M и M' , а также, в части соединений, с дальним магнитным порядком. Соответственно, решеточный гамильтониан (20) дополняется членами, учитывающими магнитные взаимодействия [90], в остальном же сохраняется концептуальное сходство с молекулярными комплексами. Так же, как и для молекулярных комплексов, для многих АБЛ наблюдается эффект LIESST. В 1996 было открыто появление спонтанной намагниченности, сопровождающее LIESST в аналогах берлинской лазури [91], что открыло возможности для оптического управления магнетизмом. Синтез этих соединений не является дорогим, они могут быть синтезированы в виде наночастиц или тонких пленок, что делает их весьма привлекательными для приложений.

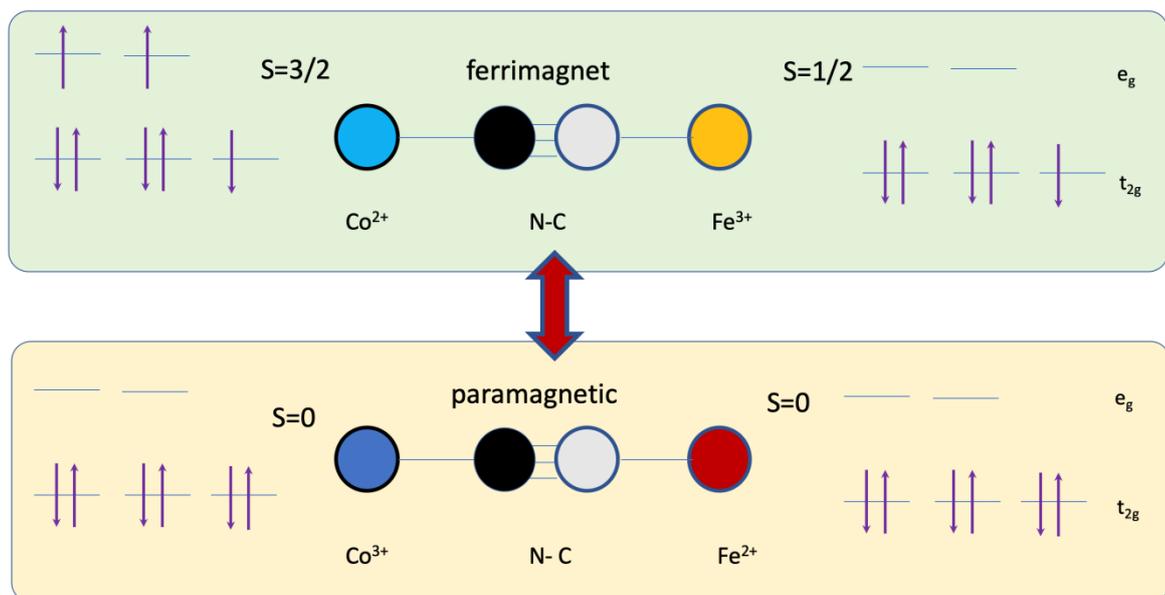


Рисунок 18. Схема переключения зарядового и спинового состояний в парах Co-Fe для АБЛ $A_x\text{Co}[\text{FeCN}_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($A=\text{K}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$). В данном случае переход между спиновыми состояниями, индуцированный светом или температурой, сопровождается переносом заряда в парах 3d металлов: $[\text{Co}^{3+}(S=0) - \text{Fe}^{2+}(S=0)] \leftrightarrow [\text{Co}^{2+}(S=3/2) - \text{Fe}^{3+}(S=1/2)]$, в упрощенном виде $[\text{HC}] \leftrightarrow [\text{BC}]$.

Кристаллическая структура молекулярных комплексов с переключением спинового состояния, как правило представляет собой сочетание спин-активных структурных компонент со структурными блоками, такой функцией не обладающими. Примером спин-пассивных компонент могут служить комплексные противоионы и дополнительные молекулы, например, растворителей, инкорпорированные в кристаллическую структуру. Нейтральные молекулы растворителей, заполняющие структурные пустоты, не могут заметным образом влиять на кристаллическое поле лиганд спин-активного комплекса ввиду больших межмолекулярных расстояний и экранировки центрального иона металла внешними атомами молекулярного комплекса. Таким образом, в ряду изоструктурных сольватов изменения

температуры спинового равновесия в согласии с моделью (20) не ожидается и систематическое исследование рядов сольватов долгое время не проводилось. Отдельные измерения, тем не менее, указывали на необычно большой разброс свойств спинового перехода, как правило объясняемый малоисследованными особенностями химического синтеза и роста кристаллов. Результаты первого систематического исследования обсуждаются в разделах 3.2-3, вместе с новыми сценариями спиновых переходов и развитием теории, учитывающей структурное упорядочение спин-пассивных компонент (3.4).

Теория переходов между спиновыми состояниями в ансамблях спин-активных центров представляется хорошо развитой, однако анализ таких переходов в рамках феноменологической теории Ландау и вытекающих из такого анализа фазовых диаграмм отсутствовал. Результаты такого анализа обсуждаются в разделе 3.5, а комбинация термодинамического подхода (23) с теорией Ландау – в разделе 3.6.

Еще одним открытым вопросом долгое время оставалась структура фотовозбужденного состояния. Спектроскопические данные указывали на существенные различия между ВС фазами, индуцированными светом и температурой [92]. Однако первые дифракционные эксперименты показали, что спин-активные комплексы в высоко-спиновом состоянии, индуцированном высокой температурой или облучением светом при низкой температуре, структурно эквивалентны [93]. Кроме того, прецизионные данные о структуре фото-возбужденного высоко-спинового состояния могут быть получены только в рамках полного монокристалльного эксперимента, проведение которого в условиях низких температур (5-10 К) и лазерного облучения является весьма нетривиальной задачей. Результаты исследований фаз, индуцированных светом, обсуждаются в разделе 3.7

3.2 Структура комплекса со ступенчатым переходом

Наиболее типичными сценариями переходов между спиновыми состояниями являются плавный кроссовер или переход первого рода, оба могут быть описаны в рамках подходов решеточного гамильтониана (20) или термодинамической модели Сликтера-Дрикамера (23). Существует еще один тип переходов, известный более 20 лет, а именно ступенчатый переход с плато при соотношении спиновых состояний 50:50 (Рис. 19). Переход был впервые обнаружен в соединении $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic=picolilamin), и долгие годы являлся объектом спорных интерпретаций. В частности, предполагалось, что плато на кривой перехода обусловлено наличием корреляций комплексов в разных спиновых состояниях на коротких масштабах и теоретическое рассмотрение должно проводиться за пределами приближения среднего поля [94]. Альтернативные объяснения предполагали наличие двух подрешеток, построенных из спиновых комплексов, которые упорядочиваются в районе плато [95]. Классические структурные исследования на лабораторных приборах с точечным детектором показали, что и ВС и НС и промежуточная структуры очень схожи, содержат один независимый комплекс в неприводимой части элементарной ячейке, тем самым возможность упорядочения комплексов в разном спиновом состоянии [96, 97] была исключена.

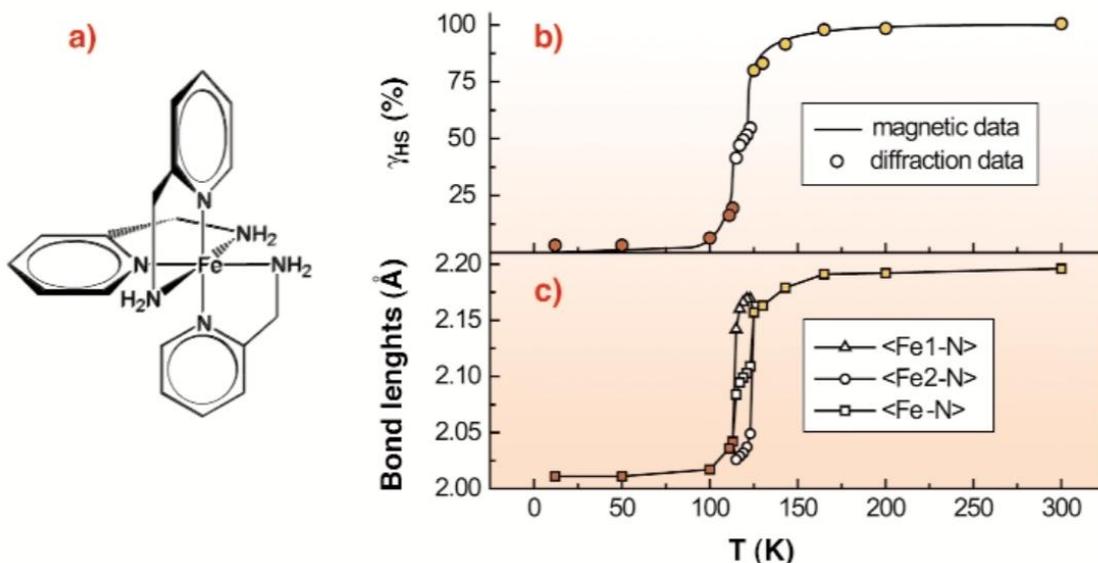


Рисунок 19. а) Fe(II) три-2-пиколиламиноновый комплекс $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$. б) Фракция высокоспинового состояния по данным магнитометрии и по структурным данным. в) температурная зависимость средней длины связей $\langle \text{Fe-N} \rangle$ и длины связей для двух кристаллографически независимых центров.

Отсутствие упорядочения комплексов по данным рентгеноструктурного анализа стимулировало теоретические работы по анализу гамильтониана (20) за рамками приближения среднего поля. Численные расчеты, основанные на методе Монте-Карло [98] и методе кластерного анализа [99], качественно воспроизвели экспериментальную зависимость фракции ВС состояния от температуры и объяснили промежуточное состояние в районе плато, как построенное из пар ВС-НС, длина корреляции для которых оценивалась на уровне нескольких соседей. Такое стеклоподобное состояние могло бы себя проявить в дифракционной картине как диффузное рассеяние, и нами были проведены детальные структурные исследования кристаллов $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ при 16 температурах между 12 и 298 К с использованием интенсивного монохроматического синхротронного излучения и двумерного детектора MAR345, линия BM01A Европейского центра СИ. Диффузное рассеяние, ожидаемое для предложенного состояния, не было обнаружено. Вместо этого

наблюдались дополнительные брэгговские отражения при температурах между $T_1 \sim 124(1)$ К и $T_2 \sim 114(1)$ К. Температурные зависимости дополнительных отражений показали два последовательных фазовых перехода, ограничивающих некую новую промежуточную фазу [100]. Стоит отметить два условия, отличающих данный эксперимент от ранее проведенных рентгеноструктурных исследований: высокая интенсивность синхротронного излучения, позволившая обнаружить и измерить слабые сверхструктурные отражения, и использование двумерного детектора вместо точечного, что не дает возможности пропустить дифракционные эффекты, локализованные между основными рефлексами.

При температурах выше T_1 асимметричная часть элементарной ячейки состоит из одной пары ионов хлора, одной молекулы этанола и одного независимого комплекса железа, причем последний преимущественно, но не полностью, находится в ВС состоянии. Элементарная ячейка удваивается в размере между T_1 и T_2 и содержит четыре иона хлора, две молекулы этанола, и два различных комплекса железа: один преимущественно в состоянии ВС, другой в состоянии НС. Третья фаза формируется при температурах ниже T_2 , ее симметрия идентична таковой при высоких температурах, но единственный молекулярный комплекс находится преимущественно в НС состоянии (см. Рис. 20).

Оба фазовых перехода являются переходами типа порядок-беспорядок. Последовательность трех фаз можно считать "возвратной" в том смысле, что элементарная ячейка ВС структуры вновь появляется в структуре НС фазы, но отличается от таковой в промежуточной фазе. Для би-стабильных молекулярных комплексов возвратные переходы ранее не наблюдались, однако после сообщения [100], они были обнаружены в подавляющем большинстве спиновых переходов с плато на зависимости фракции ВС состояний от температуры.

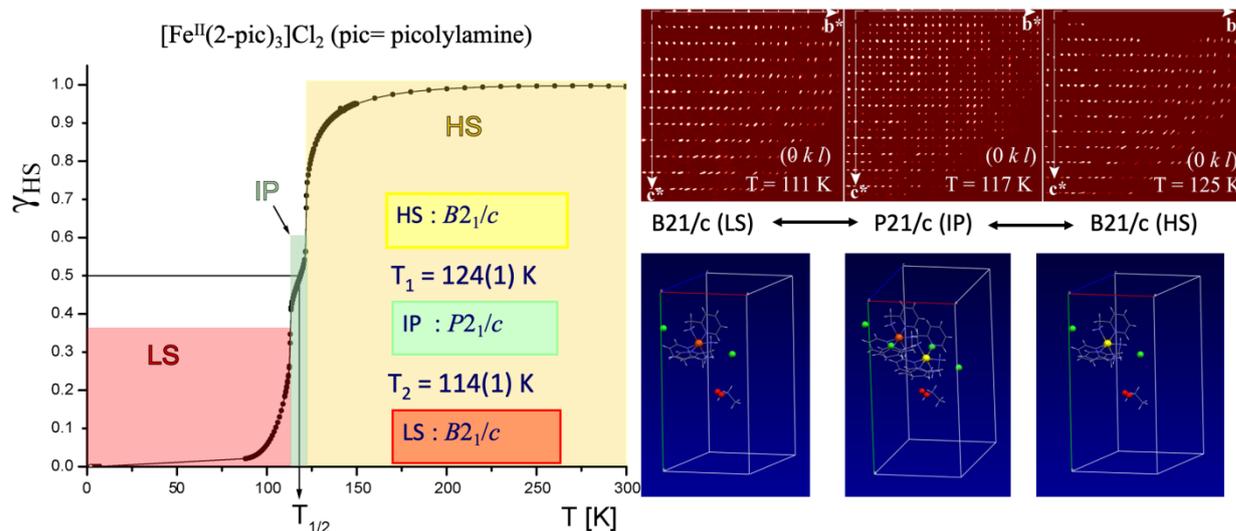


Рисунок 20. Слева: Кривая спинового перехода в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ с обозначением температурных интервалов существования фаз и их симметрий. Справа: слои в обратном пространстве (сверху) и ассиметричная часть элементарной ячейки (внизу).

3.3 Структура комплексов с инкорпорированными молекулами спиртов – роль спин-пассивных структурных компонент

Рассмотрим изменение структурных и физических свойств в ряду сольватов $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$ - соединений с одним и тем же спин-активным молекулярным комплексом но с разными молекулами спиртов, встроенными в кристаллическую структуру, на основе работы [101].

Семейство сольватов $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$ включает ранее известные соединения с метанолом [102], описанные выше соединение с этанолом и четыре новых члена, а именно сольваты 1-пропанола, 2-пропанола, трет-бутанола и аллилового спирта [101]. Кристаллические структуры шести соединений построены из схожих электро-нейтральных слоев $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$, в которых комплексы связаны водородными связями; для всех соединений наблюдается та же слоевая группа симметрии $p2_1/a1$ [103]. Слои сложены в одну из двух очень

похожих политипичных структур: они связаны либо осью второго порядка (метанол, трет-бутанол), либо центром инверсии (этанол, аллиловый спирт, 1-пропанол и 2-пропанол). Гидрофильная группа молекулы спирта при помощи водородных связей присоединена к слою катионов и анионов, гидрофобная же часть помещается в полости между слоями. Примечательно, что во всех исследованных случаях, молекулы растворителей оказываются разупорядоченными, как правило, по двум позициям.

В данной кристаллической структуре существуют три типа взаимодействий: 1) относительно сильные ковалентные связи внутри комплекса $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$, 2) более слабые водородные связи и кулоновские взаимодействия внутри слоев и 3) слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между последовательными слоями. При замене молекул растворителя в основном изменяются связи третьей группы, в то время как определяющие поле лиганд и, соответственно, спиновую би-стабильность, взаимодействия первой группы остаются неизменными.

Несмотря на то, что кристаллические структуры всех шести сольватов при $T=200\text{K}$ весьма схожи, их магнитные свойства сильно отличаются (см Таблицу 1). В сольватах этанола, 2-пропанола, аллилового спирта наблюдаются ступенчатые переходы с разной высотой ступеней, разной шириной гистерезиса и разной температурой перехода. В сольвате метанола наблюдается плавный спиновый кроссовер, а в соединениях с 1-пропанолом и тетр-бутанолом - вообще никакого перехода нет до 2 К. Структуры спин-активных слоев вместе с наблюдаемыми изменениями фракции ВС состояния (рассчитано по данным магнитометрии) показаны на Рис. 20.

Таблица 1. Температуры спинового равновесия и характер перехода между спиновыми состояниями для ряда сольватов $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$

сольвент	$T_{1/2}$, К	Характер перехода между спиновыми состояниями
Метанол	150	Плавный кроссовер
Этанол	118	Ступенчатый переход
Аллил	124	Ступенчатый переход
2-пропанол	147	Ступенчатый переход
1-пропанол	-	Нет перехода
трет-бутанол	-	Нет перехода

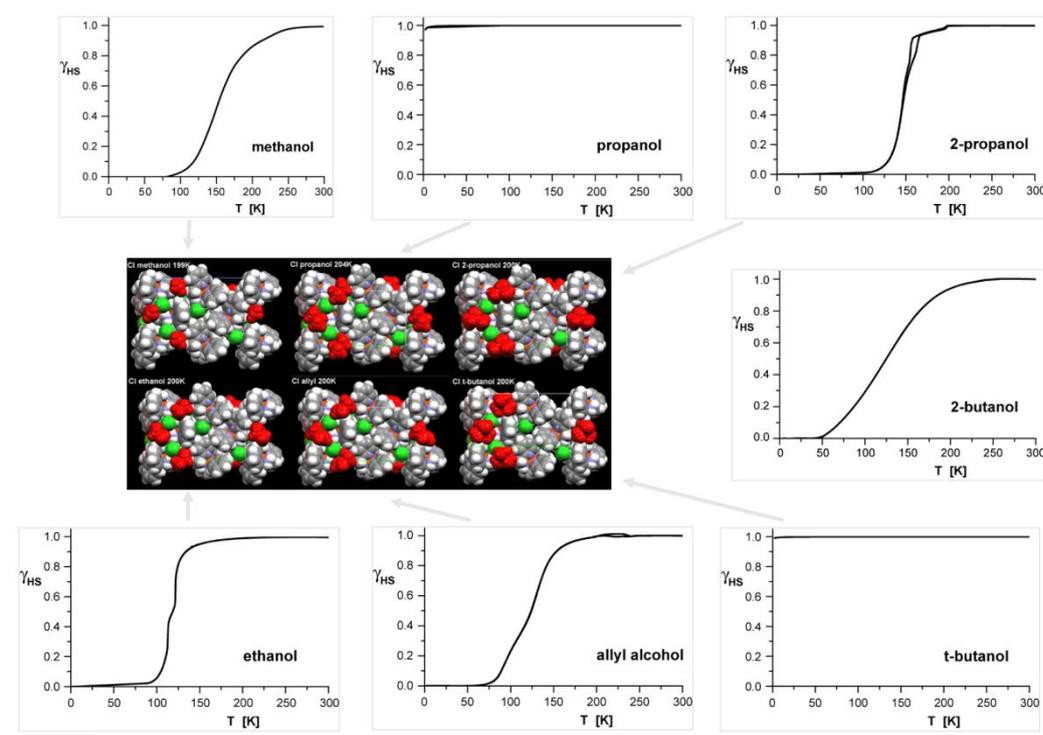


Рисунок 21. Сходство структур спин-активной части сольватов $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$ (в центре) и разнообразие сценариев спинового перехода.

3.4 Решеточные модели для процессов упорядочения и спиновых переходов

Наблюдение разнообразия типов переходов между спиновыми состояниями при близости кристаллических структур, обнаружение структурного беспорядка инкорпорированных молекул растворителей указывают на необходимость ревизии существующих решеточных моделей. Новые модели должны учитывать упорядочение и/или иные структурные процессы, которые могут сосуществовать и конкурировать с переключением спиновых состояний. Первая из таких моделей была нами предложена в работе [104], она основана на следующем гамильтониане:

$$H = \Delta_{eff}(T) \sum_i \sigma_i - J \sum_i \sum_j \sigma_i \sigma_j + \delta \sum_i s_i - K \sum_i \sum_j s_i s_j - I \sum_i \sum_j \sigma_i s_j \quad (24)$$

Здесь первые два слагаемых описывают энергию спин-активных центров (см. (20)), вторые два слагаемых относятся к системе спин-пассивных элементов, каждый из которых может находиться в одной из двух позиций/состояний $s = \{+1, -1\}$ с разницей по энергии δ и с энергией парных взаимодействий J_{ss} ; последнее слагаемое описывает взаимодействие двух подсистем. Модель позволяет учесть вклад в термодинамику процесса спинового переключения от связанного процесса упорядочения, имеющего другую природу.

Температурные зависимости $\langle s \rangle$ и $\langle \sigma \rangle$ в приближении среднего поля даются следующими самосогласованными уравнениями:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \tanh \left(\frac{J \langle \sigma \rangle + I \langle s \rangle - \Delta E}{T} + \Delta S \right) \\ \langle s \rangle &= \tanh \left(\frac{I \langle \sigma \rangle + K \langle s \rangle - \Delta E}{T} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

Уравнения (25) при отсутствии взаимодействия между спин-пассивными структурными компонентами (например, молекулы растворителей) и спин-активными комплексами ($I=0$) переходят в (22) для $\langle s \rangle$ и в среднее по

Больцману для $\langle s \rangle$. Включение же взаимодействия способно кардинально изменить сценарий перехода между спиновыми состояниями. В частности, температура спинового равновесия ($\langle s \rangle = 0$)

$$T_{1/2} = \frac{\Delta E - I \langle s \rangle}{\Delta S} \quad (26)$$

теперь зависит не только от поля лигандов ΔE , но и от взаимодействия процессов спинового переключения и структурного упорядочения. По видимому, именно такая перенормировка температуры спинового равновесия и является причиной таких разных значений $T_{1/2}$ для сольватов одного комплекса $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ (Таблица 1).

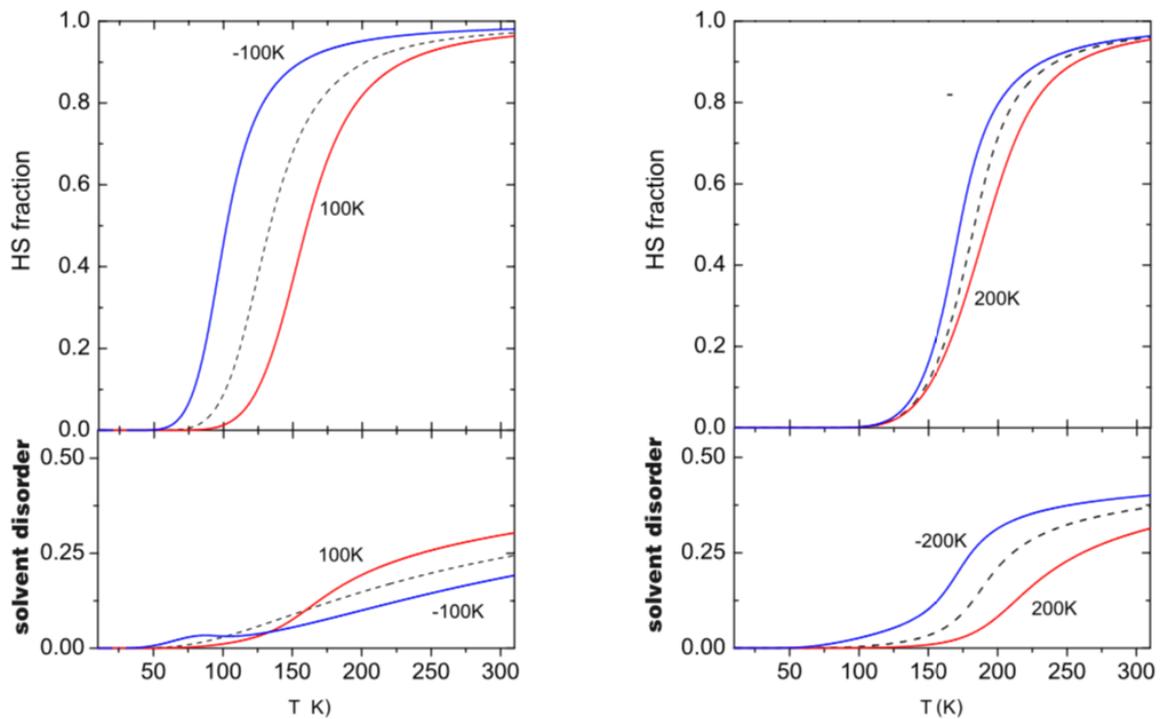


Рисунок 22. Доля комплексов в ВС состоянии (сверху) и степень разупорядоченности молекул растворителя (заселенность позиции) (внизу), в зависимости от температуры и параметров взаимодействия I и K . Левая панель: $I = \pm 100$ (сплошные линии), $I = 0$ К пунктирной линии, $K = 0$ К, $= 350$ К, $J = 20$ К, $= 400$ К, $r = 400$. Правая панель: сплошные линии $K = \pm 200$ К, пунктирная линия $K = 0$, $I = 200$ К, $= 350$ К, $J = 20$ К, $= 400$ К, $r = 400$.

Численные решения системы уравнений (25) для разных знаков и значений констант взаимодействия I и K приведены на рис. 22. Можно заметить, что модель позволяет описать новые ассиметричные переходы, которые не описываются классическими моделями (22).

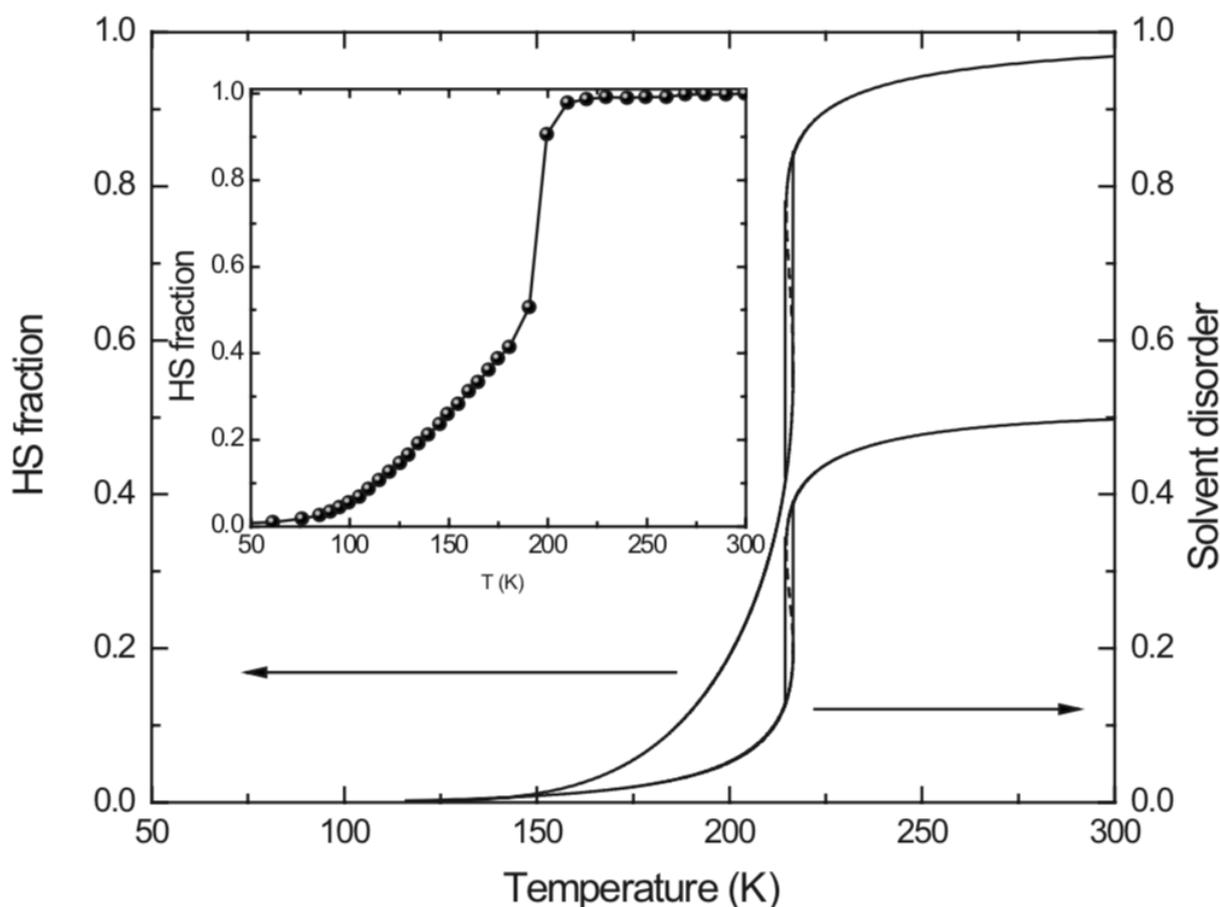


Рисунок 23. Кривые перехода для спинового кроссовера и упорядочения растворителя $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = 2$, 6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine). На вставке показана экспериментальная кривая перехода, оцененная по данным намагниченности. Один из двух противоионов ClO_4 , который здесь играет роль «растворителя», разупорядочен при 290 К, но оба упорядочены при 180 и 30 К $^{[105]}$. Расчетные кривые были получены при $I = 370$ К, $K = 0$ К, $\delta = 350$ К, $J = 20$ К, $\Delta E = 400$ К и $\Delta S = 1.86$.

Экспериментальный пример асимметричного спинового перехода показан на Рис. 23 для соединения $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = 2, 6\text{-di}(3\text{-methylpyrazol-1-yl})\text{-pyrazine}$), роль спин-пассивного упорядочивающегося компонента играет противоион ClO_4 , вместе с модельным расчетом.

Для случая, когда спиновое переключение сопровождается не только упорядочением спин-пассивных компонент, но и упорядочением спин-активных комплексов в разном спиновом состоянии (ступенчатый переход с плато на кривой перехода), нами была предложена еще одна двух-подрешеточная модель. Модель учитывает удвоение асимметричной части элементарной ячейки и основана на следующем гамильтониане:

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\sigma}^1 + H_{\sigma}^2 + H_{\sigma}^{12} + H_S^1 + H_S^2 + H_S^{12} + H_{\sigma s} \\
 H_{\sigma}^1 &= \Delta_{\text{eff}}(T) \sum_i \sigma_{1,i} - J \sum_i \sum_j \sigma_{1,i} \sigma_{1,j} \\
 H_{\sigma}^2 &= \Delta_{\text{eff}}(T) \sum_i \sigma_{2,i} - J \sum_i \sum_j \sigma_{2,i} \sigma_{2,j} \\
 H_{\sigma}^{12} &= -J_{12} \sum_i \sum_j \sigma_{1,i} \sigma_{2,j} \\
 H_S^1 &= \delta \sum_i s_{1,i} - K \sum_i \sum_j s_{1,i} s_{1,j} \\
 H_S^2 &= \delta \sum_i s_{2,i} - K \sum_i \sum_j s_{2,i} s_{2,j} \\
 H_S^{12} &= -K_{12} \sum_i \sum_j s_{1,i} s_{2,j} \\
 H_{\sigma s} &= -I \left(\sum_i \sum_j \sigma_{1,i} s_{1,j} + \sum_i \sum_j \sigma_{2,i} s_{2,j} \right)
 \end{aligned} \tag{27}$$

Решение задачи в приближении среднего поля рассмотрено в [104], наилучшее согласие с экспериментом, достигнутое в рамках модели показано на Рис. 24 для $\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$.

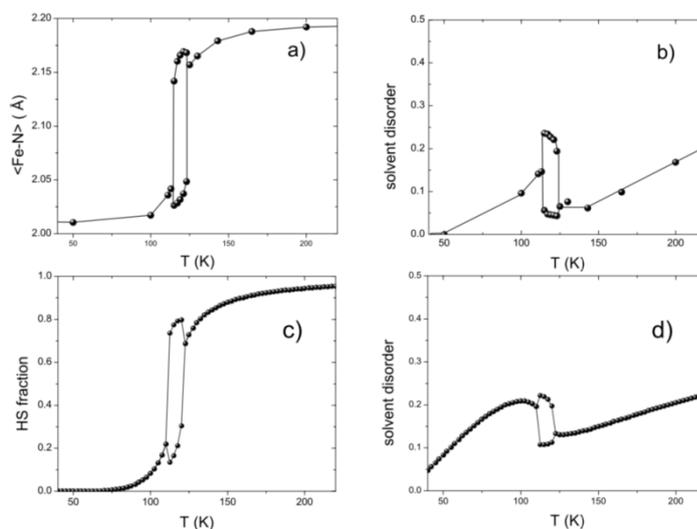


Рисунок 24. Спиновый переход и упорядочение молекул этанола в $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$. Экспериментальные данные (a, b) из работы [100]; c), d) - модельные кривые перехода, рассчитанные при $I = -80$ К, $K = 0$, $\delta = 200$ К, $J = 100$ К, $J_{12} = -20$ К, $\Delta E = 365$ К и $\Delta S = 3.09$.

3.5 Спиновый переход в рамках феноменологической теории фазовых переходов

Очевидно, что добавление новых подрешеток в решеточные модели Изинга (24, 27) заметно усложняет анализ даже в приближении среднего поля. Поэтому важно рассмотреть явление переключения спинового состояния в системе взаимодействующих спин-активных комплексов с самой общей точки зрения – феноменологической теории фазовых переходов, теории Ландау. Подобное рассмотрение было нами проведено в работе [106].

При изменении спинового состояния объем спин-активного комплекса и, следовательно, образца в целом, изменяется, как правило, без изменения симметрии. В этом отношении спиновые переключения в кристаллическом соединении аналогичны переходу жидкость-пар: симметрия двух фаз остается неизменной, но некоторые их физические свойства, такие как плотность, изменяются либо непрерывно, либо скачком. Несколько других примеров

сходных переходов в твердых телах были изучены экспериментально, в частности структурные превращения в элементарном цери и халькогенидах редкоземельных элементов, связанные с изменением объема вследствие изменения электронной структуры редкоземельных ионов [107, 108].

Параметр порядка для спинового перехода удобно определить как

$$x = \frac{N_{HS} - N_{LS}}{N_{HS} + N_{LS}}, \quad (28)$$

где N_{HS} / N_{LS} обозначает число комплексов в состоянии ВС/НС (HS/LS). Для ВС фазы $x > 0$, для НС фазы $x < 1$. Параметр порядка x состоит из одного компонента, является скаляром, преобразуется по полно-симметричному неприводимому представлению пространственной группы кристалла. Параметр порядка x соответствует среднему значению переменной $\langle S \rangle$ в модели Изинга.

Фракция высокоспинового состояния, $g = \frac{x+1}{2}$, также является мерой данного параметра порядка.

Скачкообразное изменение полно-симметричного параметра порядка в кристаллическом твердом теле подразумевает так называемый изоструктурный фазовый переход, для которого симметрия пространственной группы физически различных фаз, а также симметрии позиций атомов остаются неизменными [109]. В рамках такого подхода неравновесная свободная энергия Гиббса в окрестности изоструктурного перехода, связанного с полностью симметричным параметром порядка аппроксимируется следующим полиномом четвертой степени[†]:

$$F = \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + x^4, \quad (29)$$

[†] Данный полином (нормальная форма) получается из общего $a_1 \eta + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^3 + \eta^4$ заменой переменной

$$x = \eta - \frac{a_3}{4}.$$

в котором коэффициенты полагаются линейными функциями температуры и давления, $\alpha_i = m_i(T - T_c) + n_i(p - p_c)$. Из условия равновесия $\frac{\delta F}{\delta x} = 0$ находятся $x(a_1, a_2)$, которые соответствуют одному из трех режимов, показанных на Рис. 24.

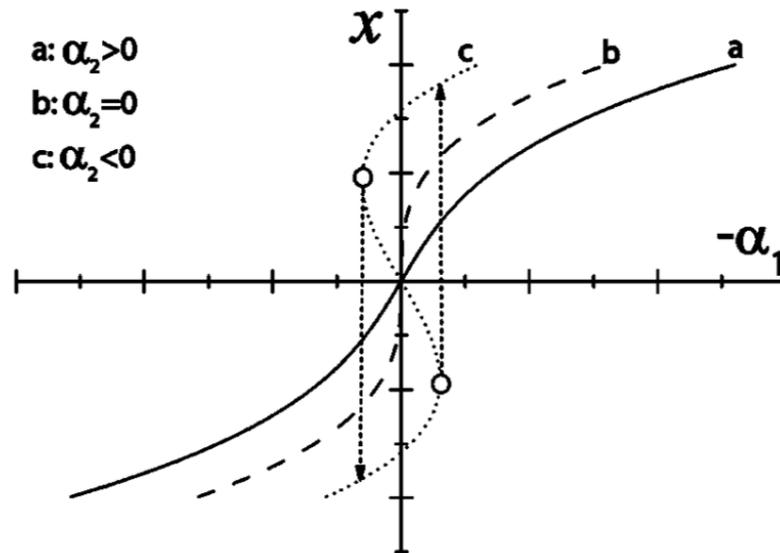


Рисунок 25. Кривые перехода для изоструктурного перехода. Верхняя полуплоскость $x > 0$ соответствует фазе ВС, нижняя полуплоскость $x < 0$ - фазе НС. В зависимости от a_2 плавный переход от ВС к НС (кроссовер) меняется на переход первого рода и переход первого рода с гистерезисом. Область гистерезиса показана стрелками, а пределы устойчивости обозначены кружками.

Очевидно сходство переходов на Рис. 24 с типичными переходами на Рис. 17. Переход первого рода отличается точками потери устойчивости (кружки на рис. 24), которые находятся из условия равенства нулю и первых и вторых производных свободной энергии, а их положение в пространстве (a_1, a_2) определяет ширину гистерезиса. Фазовая диаграмма такого изоструктурного превращения соответствует фазовой диаграмме «катастрофы складки» в теории

сингулярностей [110], она показана на Рис. 25 в координатах давление-температура (p-T) для нескольких возможных ориентаций, определяемых зависимостями $a_i = m_i(T - T_c) + n_i(p - p_c)$.

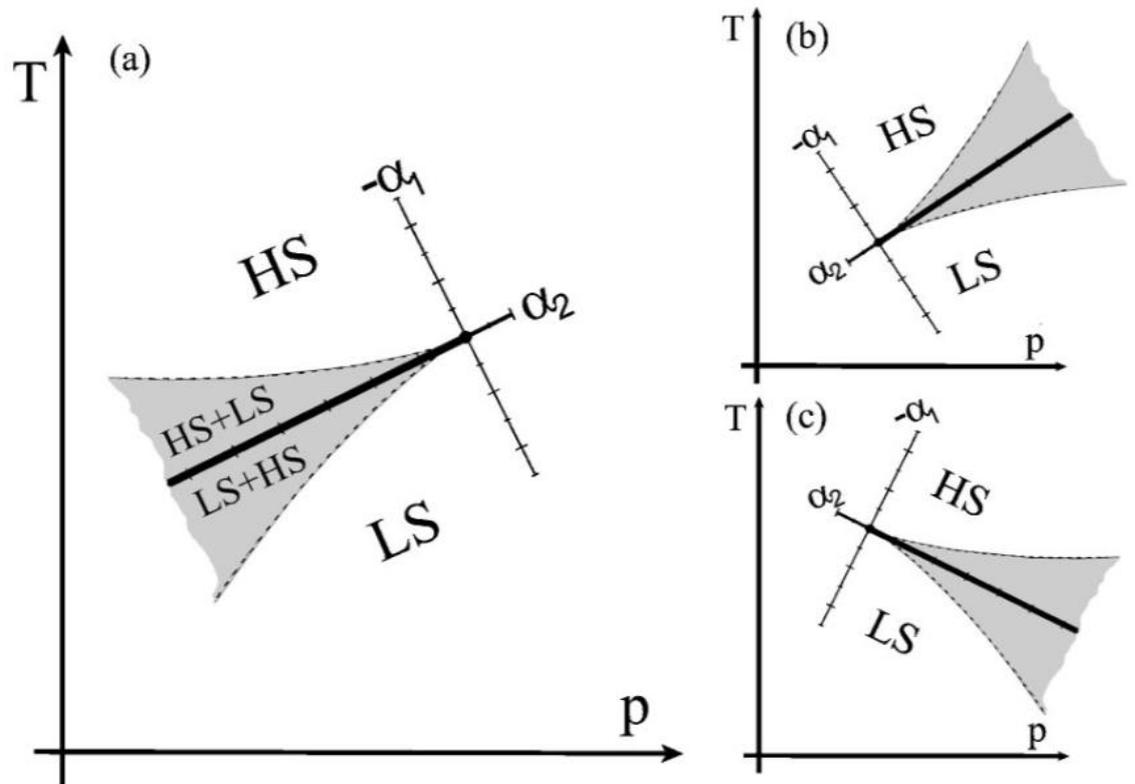


Рисунок 26. Фазовая диаграмма изоструктурного спинового перехода. Серая область между пунктирными линиями (спинодалями) обозначает область сосуществования ВС и НС фаз. Линия переходов первого рода (жирная линия) оканчивается критической точкой ($a_1 = a_2 = 0$), далее наступает режим плавного кроссовера.

Типичные фазовые диаграммы, показанные на рис. 26, согласуются с экспериментально наблюдаемыми ширинами гистерезиса спинового перехода, показаны для различных комплексов Fe (II) на Рис. 27.

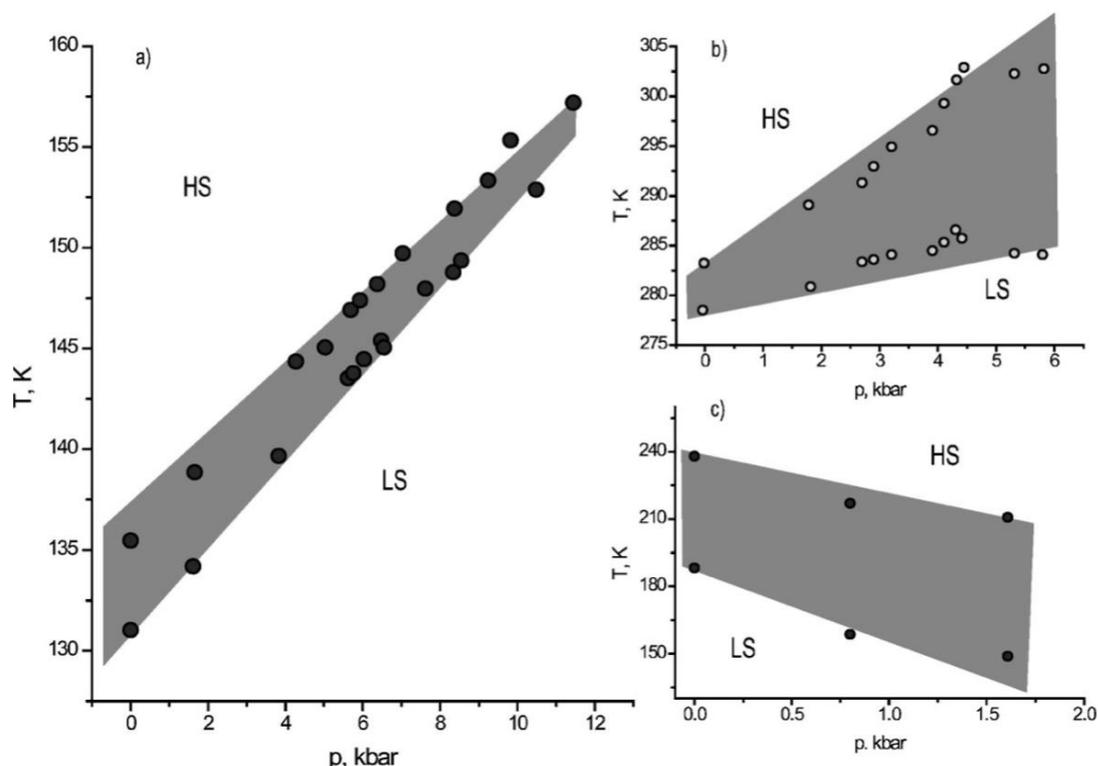


Рисунок 27. Экспериментальная ширина температурного гистерезиса спинового перехода как функция давления, для следующих комплексов (а) $\text{Fe}(\text{btr}_2)(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [111], (b) $\text{Fe}(\text{phy})_2(\text{BF}_4)_2$ [112] и (c) $\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2$ [113]. Серые зоны указывают на сходимость области гистерезиса в направлении критической точки.

Если же спиновый переход или кроссовер сопровождается структурным переходом, сопряженным с изменением симметрии, то свободную энергию (29) необходимо дополнить свободной энергией структурного перехода и членами, отражающими связь двух параметров порядка. Алгебраическая форма дополнительных членов определяется симметрией новой фазы и параметра порядка структурного перехода. Рассматривая возвратный переход в $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, можно показать, что неравновесная свободная энергия имеет следующий вид [106]:

$$F = a_1 x + a_2 x^2 + x^4 + b_1 y^2 + b_2 y^4 + l_1 xy^2 + l_2 x^2 y^2. \quad (30)$$

Параметр порядка y описывает степень структурного упорядочения комплексов в разных спиновых состояниях и имеет ту же форму, что и в случае упорядочивающихся бинарных сплавов, а именно: параметр порядка пропорционален разнице числа комплексов в высокоспиновом состоянии в двух подрешетках,

$$y = \frac{N_{HS}^A - N_{HS}^B}{N}. \quad (31)$$

Как и в случае бинарных сплавов, интенсивность сверхструктурных пиков есть мера y^2 , а симметрия такого параметра порядка подразумевает линейно-квадратичное и биквадратное взаимодействие между x и y . Аналогично описанному выше изоструктурному переходу, коэффициенты a_1 , a_2 , b_1 полагаются линейными функциями температуры и давления, что позволяет записать $b_1 = ma_1 + na_2 + k$, где m, n, k - константы.

Стабильные и метастабильные фазы, соответствующие минимумам свободной энергии F , а также равновесные значения параметров порядка, находятся из условий равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 x + 4x^3 + \lambda_1 y^2 + 2\lambda_2 xy^2 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial y} &= 2\beta_1 + 4\beta_2 y^2 + 2\lambda_1 x + 2\lambda_2 x^2 = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

Тривиальное решение $y=0$ соответствует изоструктурному сценарию, рассмотренному выше. Нетривиальное решение $y \neq 0$

$$y^2 = -\frac{\beta_1 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2}{2\beta_2} = -\frac{ma_1 + na_2 + k + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2}{2\beta_2} \quad (33)$$

соответствует упорядоченной фазе и возможно, если числитель (33) меньше нуля. Упорядоченная фаза теряет устойчивость, когда

$$ma_1 + na_2 + k + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 = 0, \quad (34)$$

при этом восстанавливается изоструктурный сценарий (Рис. 28).

Сравнение с экспериментом показано на Рис. 29, очевидно, что модель, несмотря на всю простоту (по сравнению с двух-подрешеточной моделью Изинга), способна воспроизводить основные особенности спинового перехода. В отличие от решеточных моделей, речь идет только о качественном сравнении эксперимента и теории.

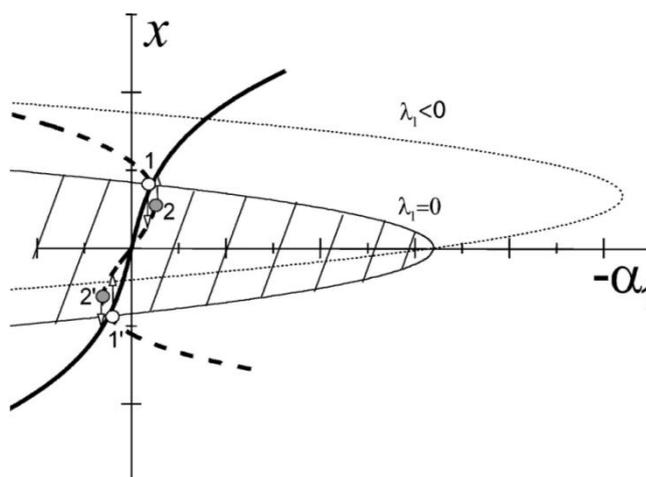


Рисунок 28. Жирная линия соответствует изоструктурному кроссоверу аналогично линии a на Рис. 24. Тонкая ($\lambda_1 = 0$) и пунктирная ($\lambda_1 < 0$) линии соответствуют параболе (34), внутри которой существует решение $y \neq 0$.

Феноменологическое рассмотрение позволяет построить обобщенную фазовую диаграмму путем объединения фазовых границ со всеми линиями устойчивости, рассчитанными нами в [106]. На фазовой диаграмме в пространстве коэффициентов промежуточная фаза выглядит как замкнутая область.

Общая фазовая диаграмма в плоскости (p, T) получается путем введения зависимостей феноменологических коэффициентов от температуры и давления. Пример такой диаграммы показан на рис. 30, где выделены следующие изобарические режимы:

1. Нормальный режим спинового кроссовера между ВС и HS состояниями через их неупорядоченную смесь.

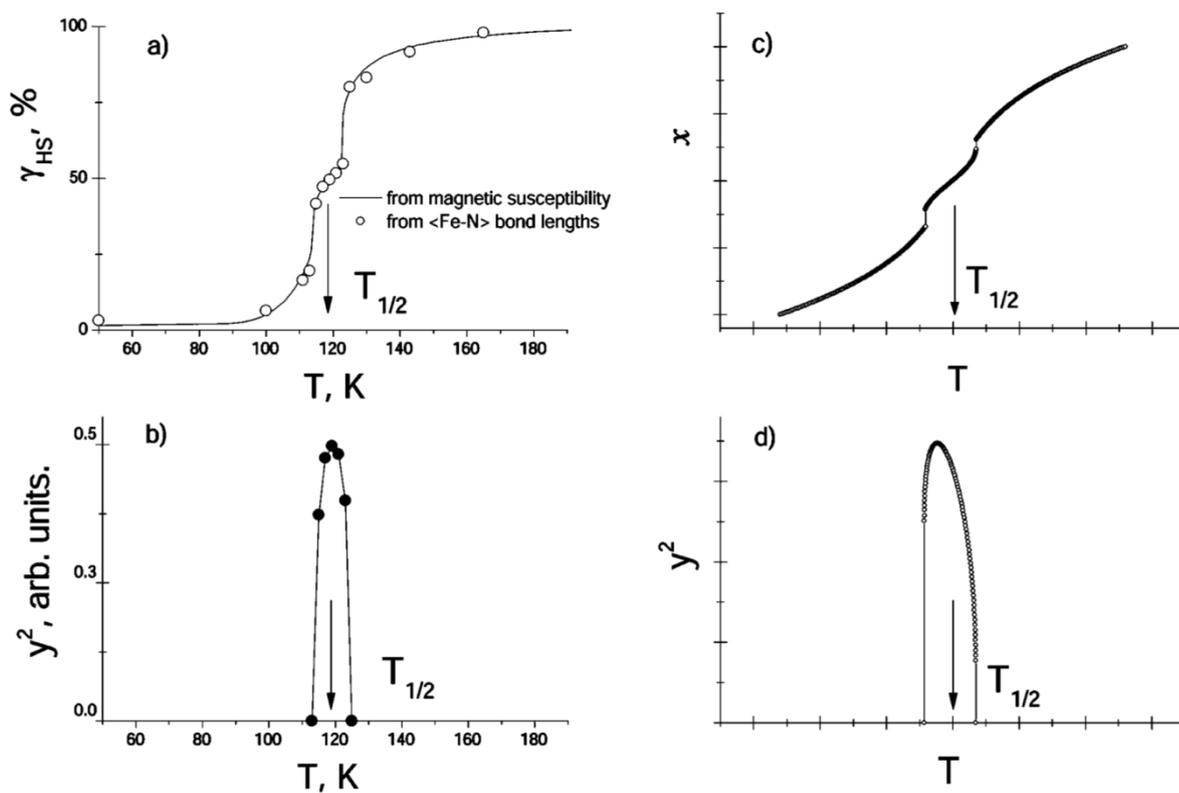


Рисунок 29. Температурная зависимость параметров порядка x и y^2 . Панели (a) и (b) представляют экспериментальную кривую перехода и интенсивность сверхструктурных отражений, наблюдаемых для $\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, панели (c) и (d) показывают кривые, иллюстрирующие модель теории Ландау.

2. Начиная с фазы HS и следуя кривой перехода нормального спинового кроссовера система входит в промежуточную фазу и выходит из нее через фазовые переходы второго рода.

3. Так же, как и для режима 2, но один из переходов, ограничивающих промежуточную фазу – первого рода.

4. Оба перехода – первого рода, со скачком параметров порядка и гистерезисом.

5. Изобара пересекает тройную точку, где встречаются три линии переходов первого рода. Промежуточная фаза сосуществует с фазами ВС и НС в области, показанной темно-серым.

6. Нормальный режим спинового перехода первого рода между ВС и НС фазами.

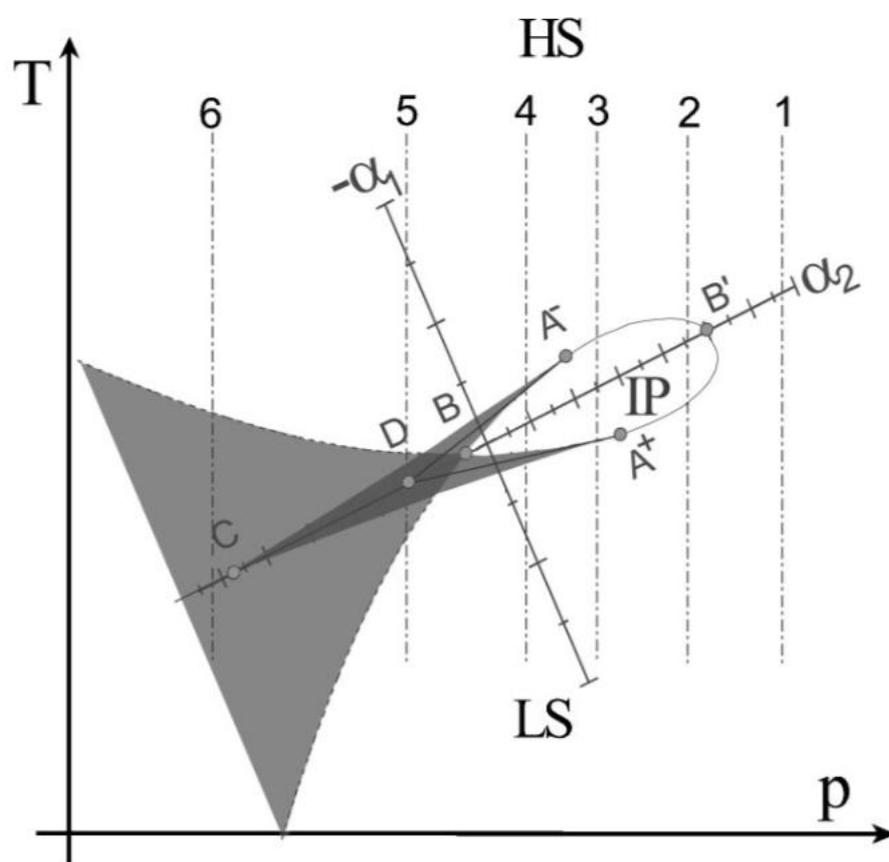


Рисунок 30. Общая фазовая диаграмма для двухступенчатого спинового перехода. Обозначения фаз HS/ IP/ LS – фаза с комплексами преимущественно в высокоспиновом состоянии / промежуточная фаза с упорядоченным паттерном комплексов в разном спиновом состоянии / фаза с комплексами преимущественно в низкоспиновом состоянии. Светло-серые области

соответствуют зонам с двумя минимумами свободной энергии, в темно-серых областях она имеет три минимума.

Таким образом, простой подход, основанный на симметрии, описывает наблюдаемое разнообразие ступенчатых переходов и позволяет получить общую картину возможных сценариев. Сходная фазовая диаграмма была получена в рамках решеточных моделей [¹¹⁴], путем численных расчетов в приближении ANNI (anisotropic next neighbor interactions), лишь недавно, через 12 лет после представленного в [106] феноменологического результата.

3.6 Новый сценарий спинового перехода

Среди спиновых переходов в сольватах комплекса $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2$, [101] переход в $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{-Propanol}$ не соответствует ни одному из теоретических сценариев, обсуждаемых выше, и, таким образом, должен быть рассмотрен отдельно. В данном соединении имеет место ступенчатый переход, но в области высоких концентраций высокоспинового состояния. Детальное исследование, включившее в себя 21 монокристалльный эксперимент в температурном диапазоне 15-300 К, SQUID-магнитометрию и дифференциальную сканирующую калориметрию [¹¹⁵], выявило, что причиной появления необычного плато на кривой спинового перехода является формирование новой упорядоченной фазы, ранее не наблюдавшейся для соединений со спиновой неустойчивостью. Макроскопические свойства позволили выявить последовательность переходов между различными состояниями и фазами, показанные на Рис. 31.

Кривая перехода испытывает скачек при $T_1 \sim 196$ К от высокотемпературной фазы, в которой 100% комплексов находятся в ВС

состоянии, к фазе, в которой в ВС состоянии остается ~ 98% комплексов; эту фазу назвали «промежуточной ВС фазой». Переход сопровождается узким гистерезисом, шириной не более 1–2 К. Дальнейшее снижение температуры сопровождается медленным снижением концентрации ВС состояний, затем, при $T \sim 158$ К фракция ВС резко падает. Ниже $T_{1/2} \sim 147$ К концентрация ВС плавно уменьшается и ниже ~ 100 К формируется фаза со 100% комплексов в НС состоянии. При повторном нагревании формируется петля гистерезиса необычной треугольной формы.

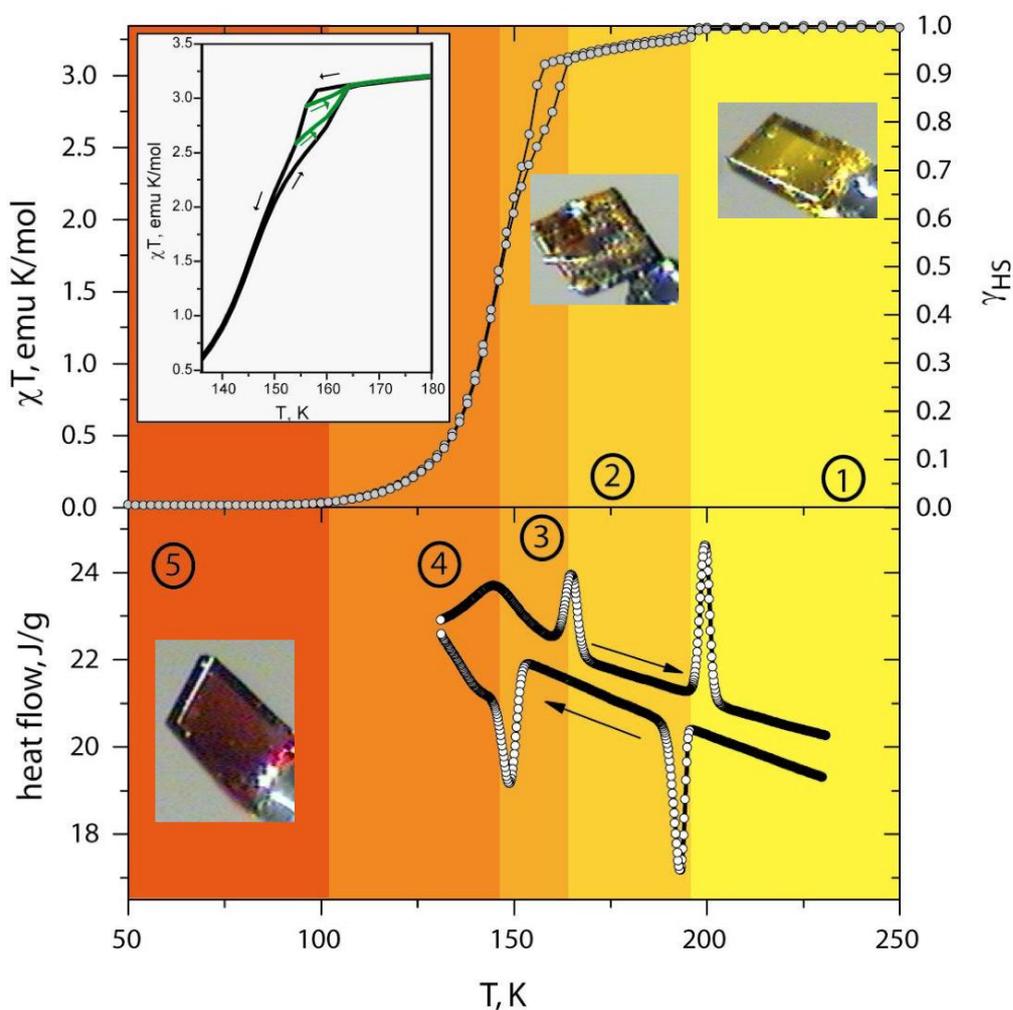
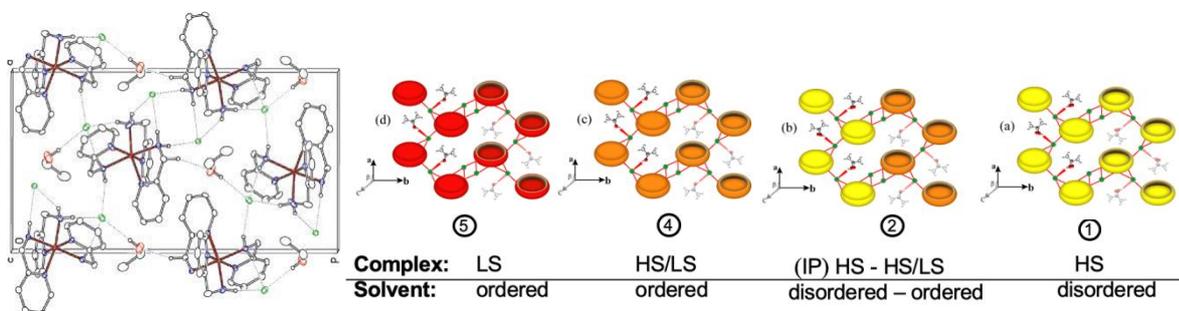


Рисунок 31. Макроскопические свойства $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{-Prop}$ в зависимости от температуры. Пронумерованные серые зоны указывают на следующие макроскопические режимы 1) Высокотемпературная фаза, чистое ВС состояние. 2) Промежуточная ВС фаза. 3) Зона гистерезиса. 4)

Низкотемпературная фаза, смесь ВС и НС состояний. 5) Низкотемпературная фаза, 100% НС состояний. Вверху: произведение магнитной восприимчивости на температуру по данным SQUID-магнитометрии, вставка показывает внутренние петли гистерезиса. Внизу: результаты измерений дифференциальной сканирующей калориметрии для цикла нагрева и охлаждения. Три изображения кристалла показывают изменение цвета кристалла, связанное с изменением спинового состояния.

При дальнейшем нагревании соединение возвращается в фазу ВС. Охлаждение образца от комнатной температуры до некоторой температуры между 166 и 147 К и последующее нагревание выявили внутренние петли гистерезиса, типичные для спиновых переходов первого рода. Калориметрические измерения подтвердили первородный характер обоих переходов. Широкий максимум, обнаруженный ниже сигналов, связанных с переходами первого рода и центрированный в $T_{1/2}$, является типичной особенностью плавного спинового кроссовера.

Структура высокотемпературного высокоспинового состояния описана выше, как и для остальных сольвентов, она была решена в пространственной группе $B2_1/c^\ddagger$.



[‡] Нестандартная установка была выбрана для простоты сравнения с другими фазами и с кристаллическими структурами других сольватов; матрица преобразования стандартной группы $P2_1/a$ в $B2_1/c$ имеет вид $[001] [010] [02\ 0\ -1]$.

Рисунок 32. Справа: структура слоя, связанного водородными связями. Справа: схематическое изображение комплексов в разном спиновом состоянии и упорядочении, с указанием степени упорядочения молекул растворителя. Номера от 1 до 5 соответствуют макроскопическим режимам на Рис. 31.

Промежуточная ВС фаза имеет симметрию $P2_1/c$ и, сходно с сольватом этанола, удваивает число комплексов, ионов хлора, молекул спирта в элементарной ячейке, в отличие от сольвата этанола мотив упорядочения – две зигзагообразные цепочки из комплексов, одна заполнена комплексами в ВС состоянии, другая представляет собой смесь двух состояний; молекулы растворителя также находятся в двух состояниях отличающихся степенью упорядочения, см. Рис. 32

В данном случае экспериментальный сценарий удалось описать комбинацией модели Изинга в среднем поле, точнее ее термодинамическим аналогом, с теорией Ландау, дополненной би-квадратичным взаимодействием параметров порядка, отвечающих за спиновый и структурный переходы. Свободная энергия для такой модели записывается как

$$F = \gamma(\Delta E - T\Delta S) + RT[\gamma \ln \gamma + (1-\gamma)\ln(1-\gamma)] + \Gamma\gamma(1-\gamma) + \beta_1 y^2 + \beta_2 y^4 + \lambda_2 (\gamma - \gamma_c)^2 y^2. \quad (35)$$

Здесь g , фракция комплексов в ВС состоянии, и y , мера упорядочения комплексов в разном спиновом состоянии, служат параметрами порядка, g_c соответствует концентрации ВС, в окрестности которой происходит переход в промежуточную упорядоченную фазу. Температурные зависимости параметров порядка были найдены аналитически из условий равновесия, изменения энтропии и теплоемкости были получены по первой и второй производным равновесной свободной энергии по температуре. Поведение модели показано на Рис. 33 для следующих значений параметров: $\Delta E = 4.41$ ккал/моль, $\Delta S = 0.03$ ккал/моль/К, $\Gamma = 0.1$ ккал/моль, $\gamma_c = 0.94$, $b = 0.005$, $\lambda_2 = 500$.

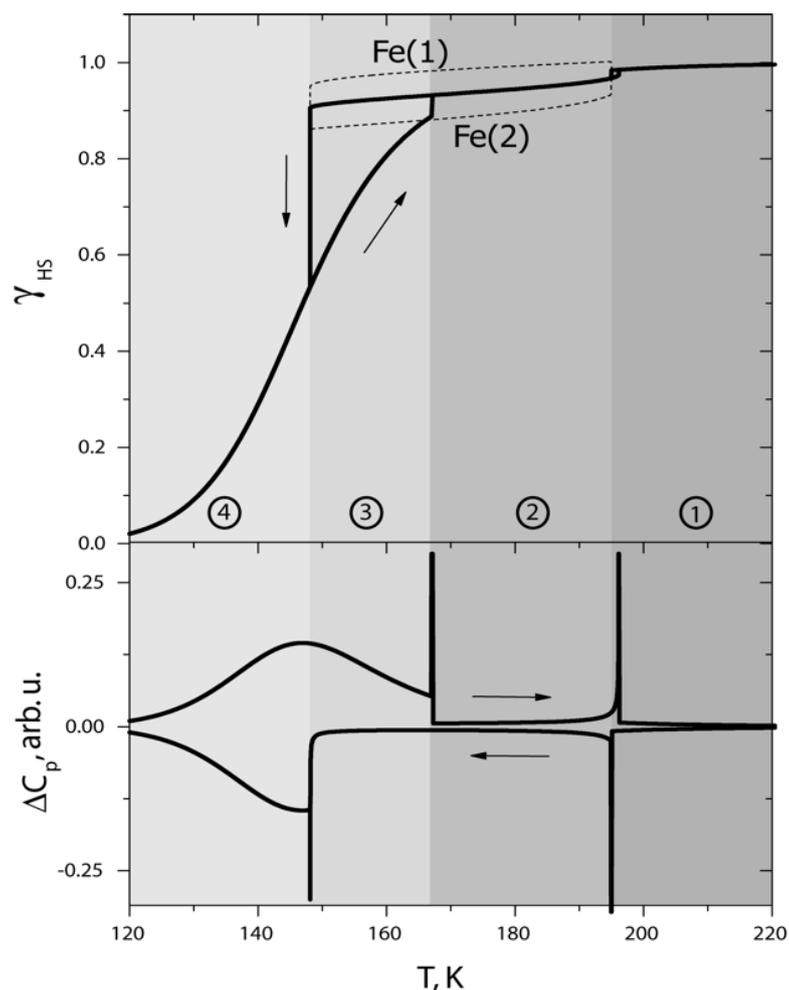


Рисунок 33. Фракция высокоспинового состояния как функция температуры и изменение теплоемкости, модельный расчет. Номера от 1 до 5 соответствуют макроскопическим режимам на Рис. 31.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что модель воспроизводит основные особенности перехода между спиновыми состояниями, наблюдаемые в магнитном, калориметрическом и дифракционном экспериментах: плато на кривой перехода при $\gamma_c \sim 0.94$, различные доли ВС состояний в двух подрешетках в пределах плато, первый род фазовых переходов, треугольную форму петли гистерезиса, и пики на теплоемкости, наложенные на широкий максимум, центрированный на $T_{1/2}$.

Модель, описываемая (35), может быть обобщена на спиновые переходы, сопровождаемые любым структурным преобразованием. Отметим, однако, что феноменологические константы в термодинамических функциях не имеют явной интерпретации с точки зрения конкретной микроскопической модели и, следовательно, не имеют четкого микроскопического значения. Тем не менее, наш феноменологический подход раскрывает общую природу мультистабильности в молекулярных кристаллах, а именно связь между спиновым переключением в системе взаимодействующих молекул и решеточными степенями свободы, ответственными за структурное упорядочение.

3.7 Структура фотовозбужденного состояния в молекулярных комплексах и аналогах берлинской лазури

Низкотемпературное HC основное состояние может быть переключено в состояние BC не только при нагревании, но и при облучении лазером; этот эффект известен как индуцированное светом возбуждение спинового состояния (Light-Induced Exited Spin State Trapping, LIESST). Исследование структуры и свойств такого состояния представляет как фундаментальный интерес с точки зрения получения уникальной информации о метастабильных фазах, так и прикладной, для управления структурой и свойствами при помощи света.

Нами был исследован монокристалл смешанного сольвата $Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot (EtOH)_{0.744}(2-PrOH)_{0.256}$ при 200K (BC фаза), 118K (смешанное спиновое состояние), 16K (HC фаза), а также при 16K в условия лазерного облучения (Рис. 34) [¹¹⁶]. Качество полученных данных (Таблица 2) оказалось достаточно высоким для детального описания кристаллических структур.

Таблица 2. Параметры, описывающие качество данных и структурной модели для 4х измерений смешанного сольвата $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot (\text{EtOH})_{0.744}(\text{2-PrOH})_{0.256}$

	200K / BC	118K / BC/HC	16K / HC	16K / BC*
Число отражений	16277	15797	13843	136 03
R_{int}	0.028	0.0279	0.0298	0.03 35
R_1	0.0309	0.0312	0.0291	0.03 19
wR_2	0.0714	0.0739	0.0697	0.08 28

* измерено в условиях лазерного облучения, 5 mW, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.

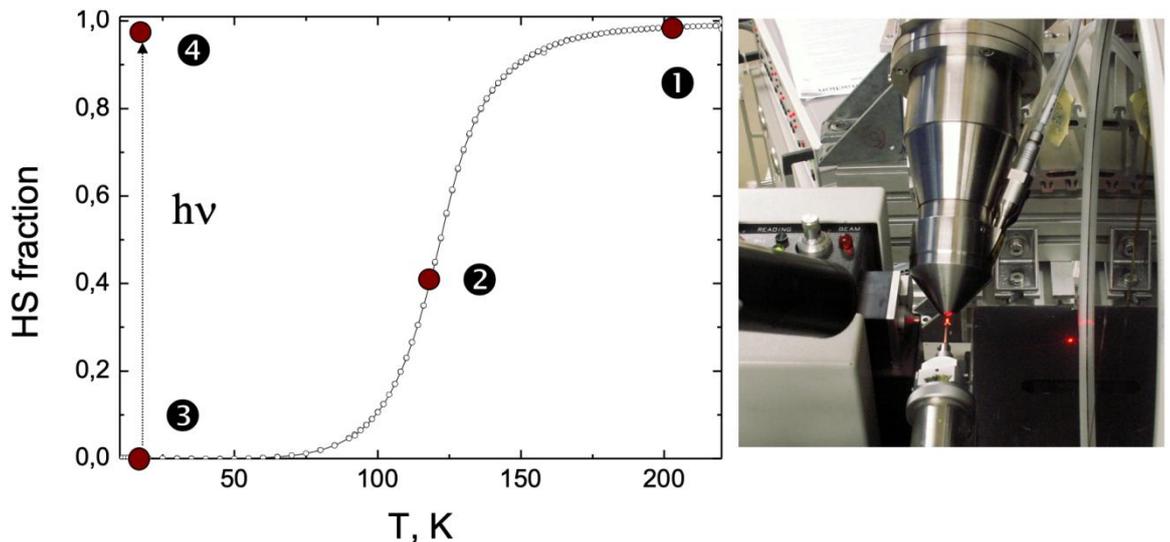


Рисунок 34. Слева: фракция BC состояния как функция температуры смешанного сольвата $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot (\text{EtOH})_{0.744}(\text{2-PrOH})_{0.256}$ по данным магнитометрии. Точками отмечены 4 состояния, исследованные в

монокристалльном структурном эксперименте. Справа: фотография установки для измерения дифракции в условиях низких температур и лазерного облучения.

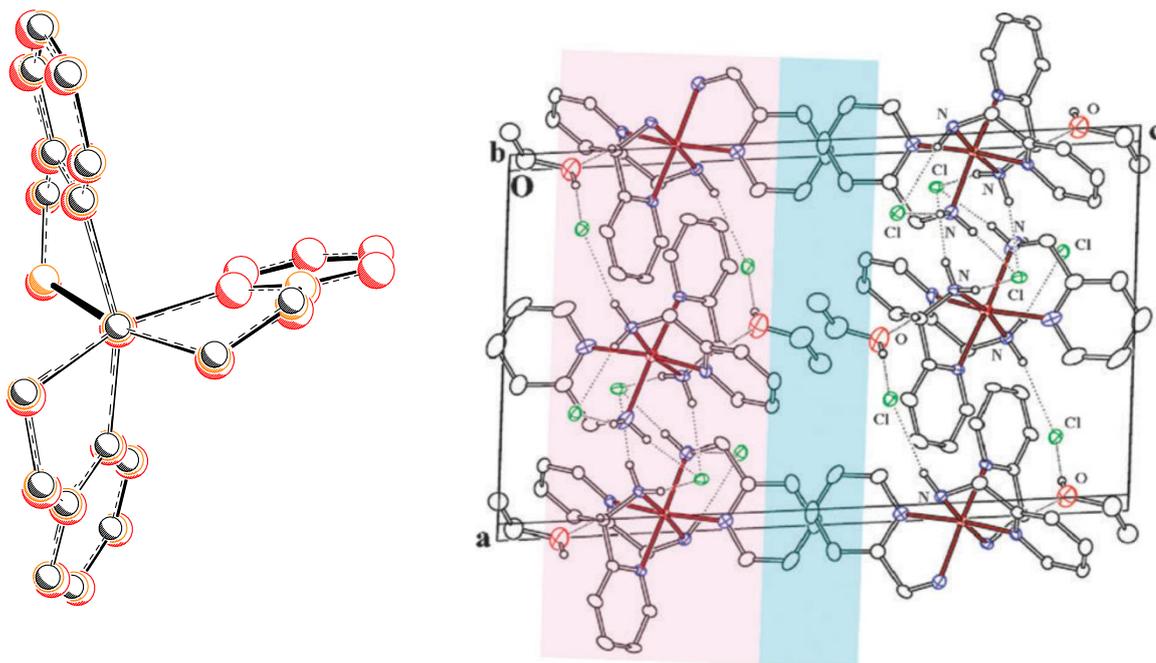


Рисунок 35. Слева: Наложение молекулярных структур $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]$ высокоспиновых состояний, индуцированных светом (красная) и температурой (черная). Справа: изображение кристаллической структуры $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot (\text{EtOH})_{0.744}(\text{2-PrOH})_{0.256}$ (без водорода), розовым показан слой комплексов и противоионов вместе с водородными связями, голубым – гидрофобный слой молекул растворителей.

Уникальный синхротронный эксперимент при гелиевых температурах позволил сравнить структуру фото-возбужденного ВС состояния со структурой ВС состояния, индуцированного температурой. Оказалось, что индуцированная светом структура ВС состояния молекулярного комплекса идентично таковой

при высокой температуре (Рис. 35), но кристаллические структуры различны. Основное различие имело место для спин-пассивных компонент, молекул растворителей, которые оставались упорядоченными при низкотемпературной фотогенерации ВС состояний. Температура же не только индуцировала ВС состояния, но и приводила к структурному беспорядку нейтральных молекул спиртов. Таким образом, прецизионный структурный эксперимент подтвердил предположении о «скрытой метастабильности» фото-возбужденных состояний и показал, что ее причиной является со-существование спинового переключения со структурными процессами иной природы, такими как упорядочение спин-пассивных компонент.

Еще одним интересным объектом, в котором метастабильные состояния (локальные минимумы свободной энергии) можно обнаружить индуцируя ВС состояния светом, служат аналоги берлинской лазури, $A_xCo[FeCN_6]_y \cdot zH_2O$ ($A=K, Na, Cs, Rb$). В данном случае переход между спиновыми состояниями сопровождается переносом заряда в парах 3d металлов:

$[Co^{3+}(S=0) - Fe^{2+}(S=0)] \leftrightarrow [Co^{2+}(S=3/2) - Fe^{3+}(S=1/2)]$, в упрощенном виде $[HC] \leftrightarrow [BC]$. Метастабильное состояние $[Co^{2+}(S=3/2) - Fe^{3+}(S=1/2)]$ может быть получено при низких температурах либо путем закалки высокотемпературного ВС состояния, либо путем облучения светом HC низкотемпературного основного состояния. Однако соответствующие макроскопические фазы не были полностью охарактеризованы; для данных соединений имеется мало информации о структурных изменениях, связанных с термически-индуцированными и фото-индуцированными фазовыми переходами. Как показано в Главе 1, на примере марганцевого аналога, для полного описания структуры, средней и локальной, необходим монокристалльный эксперимент; большая же часть аналогов берлинской лазури синтезированы только в виде порошков и сравнивать разные ВС состояния приходится сравнивая их физические свойства.

Аналог $\text{Na}_{0.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74} \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$, в котором возбуждение ВС фаз при низкой температуре приводит к магнитному упорядочению позволяет, при помощи магнитометрии, сравнить магнитные свойства фотовозбужденного (PX) и полученного закалкой (Q) состояний. Магнитные свойства Q и PX фаз оказались разными, отличаясь, в частности, критическими температурами магнитного упорядочения (21.2K для PX и 16.7K для Q) [117].

Используя метод порошковой дифракции синхронного излучения, нам удалось показать различия между ВС состояниями полученными быстрой закалкой и ВС состояниями, индуцированными при низкой температуре лазерным облучением [117]. Ввиду естественных ограничений порошкового метода по сравнению с монокристалльным, разница между двумя состояниями была измерена не на уровне тонких структурных деталей, а по различиям в динамике превращения метастабильных ВС фаз в основное НС состояние (Рис. 36). Еще больше метастабильных состояний было обнаружено в аналоге берлинской лазури $\text{K}_{0.3}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.77} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ [118], где также удалось показать разницу между метастабильными состояниями в кинетике их релаксации к основному низкоспиновому состоянию. Поскольку изменение спинового состояния связано с изменением ионных радиусов, а стало быть способно индуцировать медленно спадающие с расстоянием решеточные деформации, локальные переключения спинового состояния и переноса заряда происходит кооперативным образом и в аналогах берлинских лазурей [119].

Детальные структурные исследования позволили ответить на важные вопросы о процессах коллективного спинового переключения в молекулярных структурах. Накопление экспериментальной информации, теоретическое осмысление и моделирование не только сложных структур но и коллективных процессов в них протекающих, позволяют перейти к рациональному дизайну молекулярных спиновых кроссоверов [120], а также к контролю фото-магнитных свойств функциональных форм - нано-частиц берлинских лазурей [121].

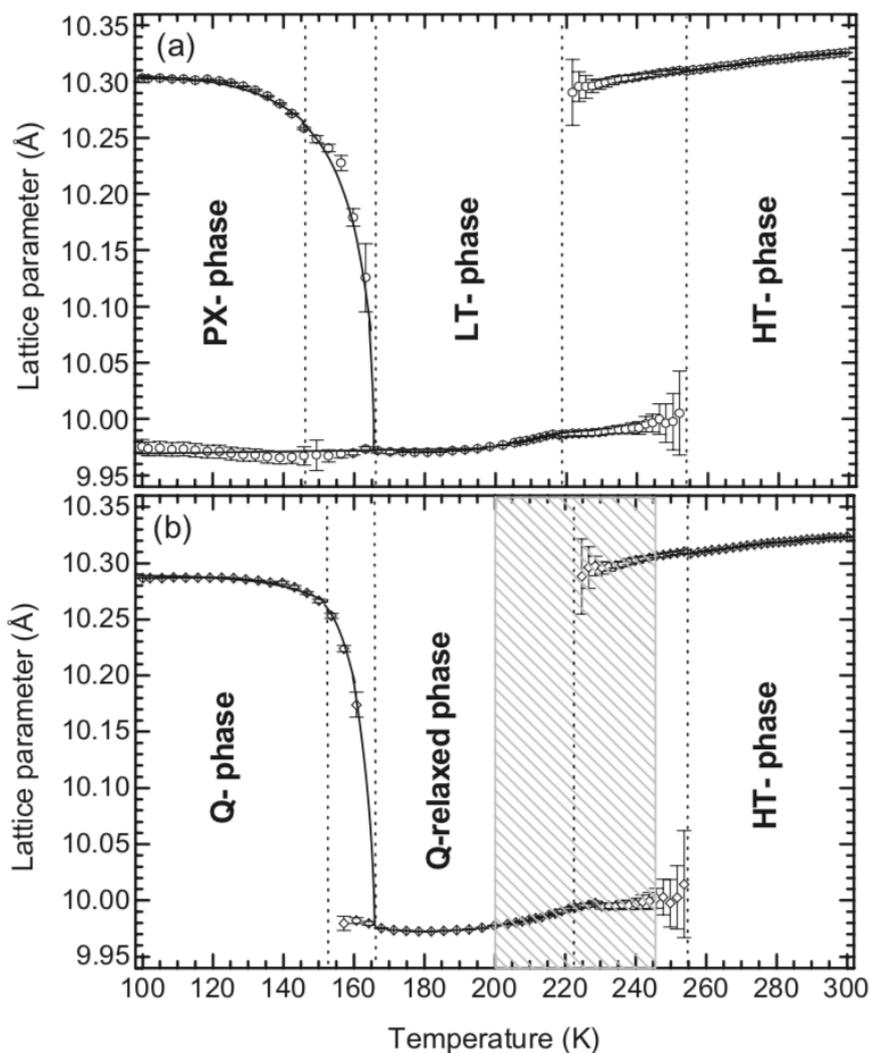


Рисунок 36 Температурные зависимости постоянных решетки $\text{Na}_{0.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74} \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$. Верхняя панель: при охлаждении от комнатной температуры происходит переход 1го рода из высокоспиновой высокотемпературной фазы в низкоспиновую. При 100 К была индуцирована метастабильная ВС PX фаза, которая при нагреве переходит в основное HC состояние. Нижняя панель: высокоспиновая метастабильная Q фаза была получена из высокотемпературной путем быстрого охлаждения, при нагреве она переходит в низкоспиновую фазу, а при дальнейшем нагреве – в высокоспиновую высокотемпературную фазу.

3.8 Выводы к Главе 3

1. Развитие решеточных моделей спиновых кроссоверов и переходов.

Как показано выше, решеточные модели на основе гамильтониана Изинга рассматривают отдельные спин-активные молекулы и взаимодействия между ними. В приближении среднего поля эти модели очень похожи на термодинамические модели: они учитывают множество сценариев, как простых, так и сложных, например упорядочение спиновых состояний в двух подрешетках [95, ¹²²], влияние тепловых колебаний на энтропию перехода [¹²³], учет дальнедействующих взаимодействий [¹²⁴].

Мы предложили две новые модели, учитывающие связь между переключением спинового состояния и другим структурным процессом, например упорядочением молекул растворителей или противоионов. В первой модели (24), в которой температурная спиновая конверсия связана с температурным упорядочением молекул растворителя, $T_{1/2}$ зависит не только от поля лигандов, но и от знака и величины константы взаимодействия I . Влияние I на $T_{1/2}$ трудно, если не невозможно, проверить экспериментально, поскольку обычно невозможно синтезировать не содержащие растворителя молекулярные кристаллы ($I = 0$), изоморфные с сольватами. Связь между двумя процессами также влияет на кооперативность спинового перехода. Соединение $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = 2$, 6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine) дает тому пример: изоструктурный переход первого рода в высокотемпературной части кривой перехода переходит в плавный кроссовер в низкотемпературной части (Рис. 22). Традиционная модель Изинга (20) исключает этот сценарий, тогда как модель (24) воспроизводит такое поведение. Упорядочение молекул растворителя или противоионов, сопровождающее спиновое превращение, уже обнаружено экспериментально и во многих других случаях.

Схожая с показанной на Рис. 22 кривая перехода была найдена теоретически для одномерной спиновой цепочки [¹²⁵]. Анализ показал, что

асимметричная кривая перехода также может быть описана путем введения соответствующей температурной зависимости параметра взаимодействия J в базисном гамильтониане (20). Такой подход рассматривает беспорядок в позиции растворителя как фон для кооперативного переключения спиновых состояний, пренебрегая реальной сложностью структуры таких кристаллов. Модель (24), напротив, учитывает не только спиновую конверсию, но также и одновременно температурно-зависимые структурные изменения, связанные с упорядочением молекул растворителя.

Качественное доказательство связи между спин-активными комплексами и молекулами растворителя также указано в нашей работе с шестью различными сольватами $\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2$, которые химически и структурно весьма схожи [101]. Координационная геометрия комплексов $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]^{2+}$ позволяет предположить, что поле лигандов и электронная энтропия одинаковы в разных сольватах; кроме того, топология молекулярной упаковки совпадает для всех соединений. Несмотря на такое сходство, шесть соединений показывают совершенно разные сценарии спинового перехода, включая переходы первого порядка, плавный кроссовер и даже полное отсутствие спинового перехода. В рамках предложенной модели естественно связать разнообразие отклика с взаимодействиями спин-активных комплексов и молекул растворителя [104].

Во второй модели мы рассмотрели случаи, показывающие двухступенчатые переходы между спиновыми состояниями и их упорядоченным распределением. Необходимость учета взаимодействия процессов спинового переключения и упорядочения с упорядочением молекул растворителей, в частности, следует из наблюдаемой корреляции кривой спинового перехода и температурной зависимости заселенности одной из позиций сольвента. Маловероятно, что эта корреляция является случайной. В модели (27), в которой спиновая конверсия связана с упорядочением и молекулярных комплексов и молекул растворителя, допускать случайное совпадение между этими двумя процессами не нужно.

Может показаться удивительным, что лишь несколько параметров могут объяснить сложные схемы внутри- и межмолекулярных структурных взаимодействий в соединениях молекулярных мульти-стабильных комплексов. Модели и соответствующие им наборы параметров воспроизводят основные характеристики широкого спектра спиновых переходов, в основном потому, что все параметры выбираются опытным путем и принимаются как настраиваемые. Пока что представляется невозможным разбить эти параметры на вклады, связанные с конкретными межмолекулярными или межатомными взаимодействиями, а также предсказать их на основе потенциальных функций, описывающих такие взаимодействия. Предполагается, что физическая природа феноменологических взаимодействия в моделях на основе гамильтониана Изинга связана с упругими деформациями, поскольку изменение спиновых состояний сопряжено с изменением геометрических характеристик, прежде всего объема комплексов. В наиболее общем виде такое взаимодействие можно рассмотрено, по-видимому, в [80] где «обменное» взаимодействие между комплексами на разных узлах решетки происходит из-за возмущений фононного спектра, вызванного переключением спинового состояния. Несколько похожий гамильтониан также был предложен для эффекта Инвара [126], где, подобно спиновому переходу, связь между электронными состояниями и локальной деформацией приводит к эффективному взаимодействию между различными атомными позициями. Модель среднего поля, основанная на теории упругости [79], в которой эффективные взаимодействия выражаются через упругие модули, в рамках предложенного в [80] подхода соответствует длинноволновому пределу, когда взаимодействие обусловлено лишь акустическими фононами.

2. Феноменологическая теория спиновых переходов и кроссоверов.

Нами было предложено рассматривать спиновый переход как изоструктурный, если изменение спинового состояния и макроскопических свойств не сопровождается изменением симметрии кристалла, а фракцию ВС

состояния или среднее значение переменной в модели Изинга – как соответствующий полно-симметричный параметр порядка [106]. Неравновесная свободная энергия и фазовая диаграмма такого перехода известны из теории, разработанной ранее [110], наблюдаемые сценарии переходов и экспериментальные фазовые диаграммы оказались в качественном соответствии с ожидаемыми.

Для случая, когда изоструктурные спиновые превращения сопровождаются структурными перестройками с изменением симметрии, свободная энергия дополняется членами, связанными с новым параметром порядка, а также формализующими взаимодействие между параметрами порядка. На основании примера переходов в $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$, выявленных при помощи дифракционных экспериментов на источнике СИ [100], впервые была построена обобщенная фазовая диаграмма спиновых кроссоверов и переходов с упорядочением спиновых состояний [106]. Замена полиномиальной аппроксимации неравновесной свободной энергии изоструктурного перехода выражением Слихтера-Дрикамера для свободной энергии спинового перехода, при сохранении вкладов от структурного перехода и взаимодействий между параметрами порядка, позволила описать новый тип ступенчатого перехода, экспериментально обнаруженный для сольвата $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{2-Propanol}$ [115].

3. Структура и свойства высокоспинового состояния, индуцированного светом

Основным результатом структурных исследований фотовозбужденных ВС состояний в сольватах $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2$ [116], и аналогах берлинской лазури [117, 118, 119] является доказательства отличия такого состояния от его аналога, получаемого температурной активацией. Природа такого различия связана со структурными процессами, сосуществующими и конкурирующими со спиновым переходом. В отличие от спинового состояния, структурное основное состояние в отсутствии спиновой нестабильности, например упорядоченное расположение молекул растворителей или сложных противо-

ионов, не имеет локального минимума свободной энергии при низких температурах и не может быть активировано облучением.

Все экспериментальные результаты по спиновым переходам, индуцированным температурой и светом, были получены при помощи структурных экспериментов на источнике синхротронного излучения, на линии BM01 Европейского центра СИ (ESRF). Необходимыми условиями успешных и информативных измерений были высокая интенсивность излучения и использование двумерных детекторов, наличие уникального оборудования для низкотемпературных монокристалльных прецизионных дифракционных измерений, высокая скорость набора данных, позволившая проводить измерения каждые несколько градусов по температуре. Методы анализа включали в себя как определение симметрии новых фаз с использованием слоевых представлений обратного пространства, так и последовательное уточнение структурных параметров используя большое количество наборов данных. Работа с большими объемами данных стимулировала поиск новых подходов к анализу дифракционных данных, которые изложены в следующей Главе.

Глава 4. Новые методы анализа дифракционных данных

Знание структурной реакции на внешнее возмущение (например, изменение температуры, давления и химической среды) необходимо при разработке новых функциональных материалов и изделий из них. Характерными примерами могут служить структурные изменения, вызванные периодическим электрическим полем в сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических соединениях [42], а также перестройка кристаллической структуры и изменение соотношения фаз в материалах аккумуляторов во время электрохимических циклов [57]. Такие исследования сосредоточены не на собственно кристаллической структуре, а скорее на структурных изменениях, иногда очень незначительных, вызванных и связанных с внешним возмущением.

Многие современные проблемы физики и химии твердого тела связаны с одновременным действием ряда связанных между собой параметров, например, для фазовых переходов - параметров порядка или их компонент. Разделение таких вкладов является важной задачей, которую можно решать, например, приложением больших внешних полей, сопряженных одному из параметров вплоть до достижения им предельных значений. Другой возможностью является корреляция малых контролируемых внешних возмущений с измеряемым откликом. Такой подход, будучи применен к задачам структурного анализа, позволяет выделять и усиливать структурную фазовую информацию, усиливать селективность и чувствительность дифракционного эксперимента. Периодические стимулы, применяемые к кристаллу, использовались ранее для изучения эффектов динамической дифракции с помощью ультразвуковой модуляции [¹²⁷, ¹²⁸] или для изучения кинетики с помощью экспериментов в режиме pump-probe [¹²⁹]. Недавно мы предложили новую технику, связанную с кинематическим дифракционным откликом кристалла, подвергающегося

периодически меняющемуся стимулу [¹³⁰], разработав основы данного метода и методы извлечения структурной информации об изменяющейся части рассеивающей плотности, основанные на измерениях в периодически изменяющемся внешнем поле или при ином периодическом воздействии. Периодические изменения дифракционной картины могут быть связаны с изменением структуры или ее части, например, при изменении давления или температуры. Еще одним способом периодической модуляции, характерным для синхротронного излучения, является изменение рассеивающих свойств, резонансного вклада в рассеянии, при периодическом изменении энергии излучения. Этот метод получил название модуляционной дифракции (МД, modulation-enhanced diffraction, MED), его основы, реализация, практическое применение и дальнейшее развитие разобраны ниже.

4.1 Введение в модуляционный метод

Модуляционный метод подразумевает сбор дифракционных данных, $I(t, 2Q)$, вместе с периодически изменяющимся внешним воздействием $S(t)$ с периодом $T = \frac{2\rho}{W}$, здесь и далее W - частота модуляции. Полное время измерений может составлять много периодов модуляции. Основная идея модуляционного подхода – корреляция дифракционного сигнала с внешним воздействием для подавления фона и усиления дифракционного отклика, специфически связанного с внешним воздействием [¹³¹, ¹³²].

Если кристалл находится в условиях внешнего воздействия, то, как правило, составляющие его структуру компоненты реагируют на воздействие в разной степени. Для сложных, многокомпонентных структур, важной задачей является выявление ее активной части, обеспечивающей функциональные свойства материала. Соответственно, рассеивающая плотность может быть

разложена на активную (active, A), реагирующую на внешнее воздействие часть, и пассивную, не изменяющуюся при данном воздействии (silent, S):

$$r(\mathbf{r}, t) = r_S(\mathbf{r}) + dr_A(\mathbf{r}, t), \quad (36)$$

где первое слагаемое включает в себя как вклады от атомов или молекул, не реагирующих на внешнее возмущение, так и средний по времени вклад от активных структурных компонент (атомов, отдельных подрешеток, атомных кластеров, сложных ионов и молекул). Здесь и далее кристалл во внешнем поле рассматривается как эргодическая система и полагается, что достижение структурой равновесного состояния при приложении внешнего воздействия происходит гораздо быстрее изменения самого внешнего воздействия.

Интенсивность брэгговского отражения определяется квадратом структурного фактора - преобразования Фурье рассеивающей плотности (2), и для структуры с центром инверсии запишется как:

$$I(\mathbf{Q}, t) = |F_S(\mathbf{Q}) + DF_A(\mathbf{Q}, t)|^2 = (F_S(\mathbf{Q}))^2 + (DF_A(\mathbf{Q}, t))^2 + 2DF_A(\mathbf{Q}, t)F_S(\mathbf{Q}) \quad (37)$$

Очевидно, что временные зависимости трех членов в правой части различаются, что и дает возможность разделить вклады от компонент, не реагирующих на внешнее воздействие, активную подструктуру, а также перекрестный член.

Особенно наглядным является периодическое гармоническое возмущение с заданной частотой, при этом обобщенное изменение рассеивающей способности образца, $Dr(\mathbf{r}, t) \approx D\cos(Wt)$, обеспечивает гармоническое же изменение структурных амплитуд $DF_A(\mathbf{Q}, t) \approx F_0(\mathbf{Q})\cos(Wt)$. В этом случае анализ временной зависимости дифракционного сигнала может быть сведен к частотному анализу.

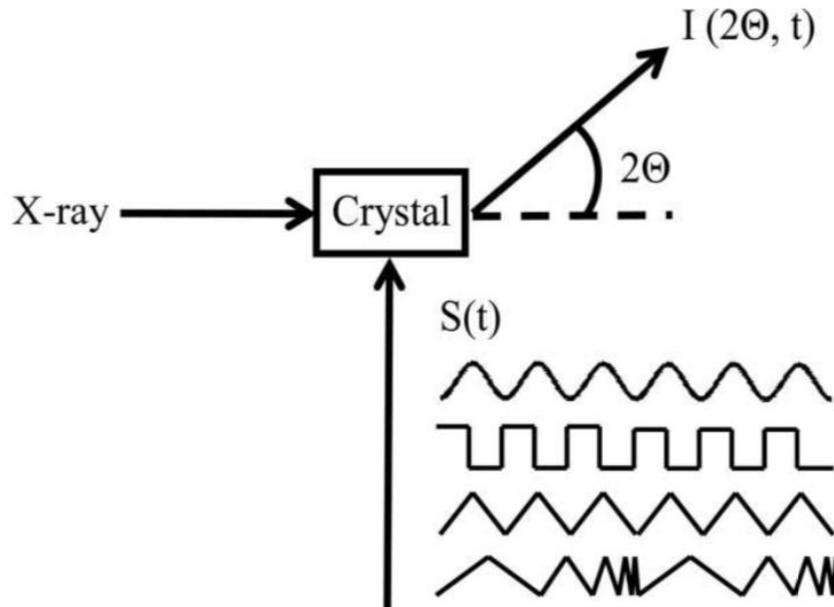


Рисунок 37 Схема дифракционного модуляционного эксперимента. Поступающий рентгеновский пучок рассеивается кристаллом, который подвергается внешнему периодическому возмущению $S(t)$. Синусоидальные, квадратные и треугольные волны показаны в качестве примеров возможных временных зависимостей внешних возмущений.

$$I(\mathbf{Q}, \omega) = \int_0^T I(\mathbf{Q}, t) e^{i\omega t} dt \sim (F(\mathbf{Q}))^2 + \delta(\omega - 2\Omega)(F_0(\mathbf{Q}))^2 + 2\delta(\omega - \Omega)F_0(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q}) \quad (38)$$

где отклик на нулевой частоте будет соответствовать дифракции от средней структуры, отклик на удвоенной частоте воздействия даст дифрактограмму от меняющейся части рассеивающей плотности, а отклик на частоте воздействия будут пропорционален интерференции между двумя вкладами.

Таким образом, появляется возможность выделить вклад от той части рассеивающей плотности, которая изменяется в ответ на внешнее воздействие, что увеличивает чувствительность дифракционного метода селективно к функциональным свойствам кристаллической структуры. Кроме того, дифракционный сигнал на частоте внешнего воздействия представляет собой перекрестный член – произведение структурных амплитуд – несущий в себе

фазовую информацию, которую можно использовать при решении неизвестных структур.

4.2 Периодическое внешнее воздействие и дифракционный сигнал-частотный анализ.

На практике гораздо проще реализовать произвольной формы периодическое воздействие, чем точно следовать функции косинуса. Произвольной формы периодические функции $S(t)$ и $DF_A(\mathbf{Q}, t)$ всегда могут быть записаны в виде Фурье ряда:

$$\begin{aligned} \Delta S^\omega(t) &= S(t) - \overline{S(t)} = S_0 \sum_{r=-\infty}^{\infty} p_r \exp(ir\omega t), \\ \Delta F^\omega(t) &= F_0 \sum_{r=-\infty}^{\infty} q_r \exp(ir\omega(t - \tau_A)) \end{aligned} \quad (39)$$

где учтена возможность задержки отклика по отношению к внешнему возмущению на величину t_A . Квадрат амплитуды модуляции структурного фактора записывается как

$$|\Delta F^\omega(t)|^2 = |F_0|^2 \sum_{r=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} q_r q_n \exp[i\omega t(r+n)] \exp[i\omega \tau_A(r+n)]. \quad (40)$$

В предположении линейного отклика $p_r \sim q_r$; другими словами, если функция внешнего воздействия состоит только из нечетных гармоник, как в случае, например, синусоидальной, квадратной и треугольной волн (рис. 37), то отклик структурной амплитуды также не содержит каких-либо компонентов с четными гармониками. Очевидно, что если оба r и n являются нечетными, то квадрат отклика будет содержать только четные гармоники. Этот результат является общим и не зависит от формы стимула, если он может быть записан в ряд Фурье и справедлива гипотеза линейного отклика, которая обычно верна,

когда внешнее возмущение достаточно мало и реакция структуры на внешнее воздействие гораздо быстрее изменения внешнего воздействия.

Поскольку в интенсивность дифракционного сигнала входят три компоненты (37), одна из которых пропорциональна $DF(t)$ а другая – квадрату $DF(t)$, то информация о них будет содержаться отдельно в нечетных и четных гармониках. Таким образом можно разделить слагаемые в (37), используя следующее преобразование:

$$\begin{aligned}
 I(\omega, \tau) &= \int_0^{\tau_{\text{exp}}} dt I(t) \exp(i\omega(t-\tau)) \sim q_1 F_0 F_S \cos(\omega(\tau + \tau_A)) \\
 I(2\omega, \tau) &= \int_0^{\tau_{\text{exp}}} dt I(t) \exp(i2\omega(t-\tau)) \sim |F_0|^2 \sum_{-\infty}^{\infty} q_n q_{n+2} \exp(-i2\omega(\tau + \tau_A))
 \end{aligned}
 \tag{41}$$

Здесь T_{exp} означает время эксперимента, кратное числу периодов, а t позволяет находить сдвиг по фазе (задержку) между внешним воздействием и откликом в дифракции.

Члены, соответствующие более высоким гармоникам, предполагаются незначительными из-за малой амплитуды таковых для внешнего воздействия, и, таким образом, не имеют практического применения для разделения частичных дифракционных вкладов (37). Вычисление интегралов (42) было названо «демодуляцией», в отличие от процедуры «корреляции», описанной в следующем разделе. «Демодулированная» интенсивность как функция t представляет собой волну с периодом $T = \frac{2\rho}{W}$ и фазой Wt_A . Диапазон $0 \leq t \leq \frac{2\rho}{W}$ определяет неприводимую часть фазового пространства.

4.3 Периодическое внешнее воздействие и дифракционный сигнал-корреляционный анализ.

Уравнения (42) являются интегралами свертки для экспоненциальной функции и дифракционной интенсивности. Рассмотрим теперь свертку дифракционного сигнала $I(t)$ с периодическим внешним стимулом $dS(t)$:

$$\langle I, \delta S \rangle_\tau = \int_0^{T_{\text{exp}}} dt S(t-\tau) \left[|F_S|^2 + 2\delta F(t) F_S + |\delta F(t)|^2 \right] = \langle |\delta F(t)|^2, \delta S \rangle_\tau + \langle \delta F(t), \delta S \rangle_\tau \quad (42)$$

Записав обе функции в виде соответствующего ряда Фурье, получим, что два слагаемых в правой части, как и при «демодуляции», оказываются пропорциональны дифракционному вкладу от активной части структуры и интерференционному члену:

$$\begin{aligned} \langle \delta F(t), \delta S \rangle_\tau^\omega &= F_0 S_0 F_S \sum_{-\infty}^{\infty} p_r q_r \cos(\omega(\tau + \tau_A)) \\ \langle |\delta F(t)|^2, \delta S \rangle_\tau^\omega &= |F_0|^2 S_0 \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} q_r q_n p_{-(n+r)} \exp(i\omega[(\tau + \tau_A)(n+r)]) \end{aligned} \quad (43)$$

Можно показать, что, если $dS(t)$ - периодическая функция полуволновой симметрии и выполняется приближение линейного отклика, то первое уравнение (43) равно нулю при четных частотах $\omega = 2mW$, а второе - при нечетных. Таким образом, сходно с «демодуляцией», корреляция воздействия и дифракционного сигнала приводит к разделению вкладов в дифракционную интенсивность.

Корреляционный подход, однако, имеет важное преимущество, которое было, в частности, реализовано в нейтронном времяпролетном методе RTOF (Reverse Time-Of-Flight method) [131]. Положим, что во время эксперимента частота модуляции изменяется от нуля до максимального значения таким образом, что время, в течение которого система оставалась на определенной частоте, пропорционально весовой функции, удовлетворяющей следующему условию нормализации:

$$\int_0^{\Omega} d\omega g(\omega) = 1. \quad (44)$$

Корреляционные функции (43), рассчитанные по итогам такого эксперимента, будут определяться интегрированием по частоте модуляции с учетом весовой функции (44):

$$\begin{aligned} \langle dF(t), dS \rangle_t &= \int_0^W dw g(w) \langle dF(t), dS \rangle_t^w = F_0 S_0 F_S \int_{-\Omega}^{\Omega} p_r q_r R(r) (t + t_A) \\ \langle |dF(t)|^2, dS \rangle_t &= \int_0^W dw g(w) \langle |dF(t)|^2, dS \rangle_t^{2w} = |F_0|^2 S_0 \int_{-\Omega}^{\Omega} \int_{-\Omega}^{\Omega} q_r q_n p_{\frac{n+r}{2}} R(r) (t + t_A) (n+r) \end{aligned} \quad (45)$$

где $R(r\tau) = \int_0^{\Omega} d\omega g(r\omega) \exp(ir\omega\tau)$ можно рассматривать как функцию разрешения в фазовом пространстве (пространстве временной задержки). Несколько частотных распределений (частотных окон) вместе с соответствующими функциями разрешения схематично показаны на рис. 38.

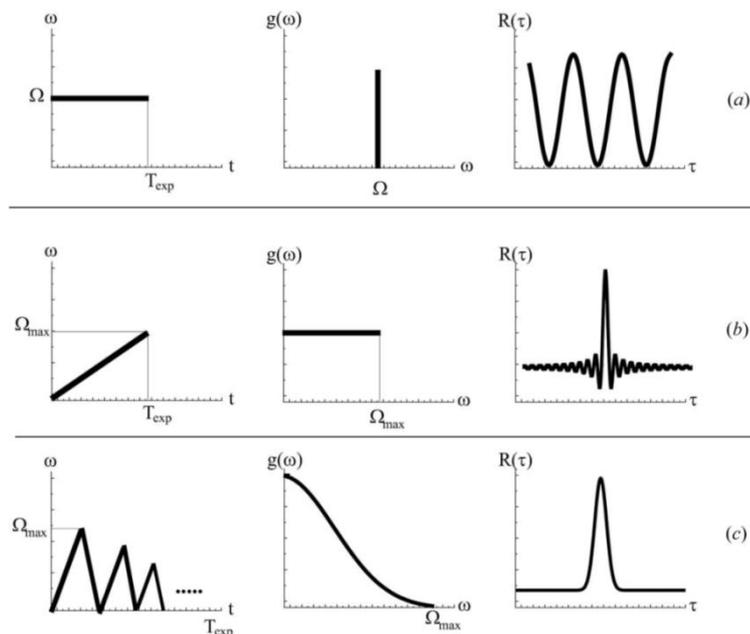


Рисунок 38. Частота модуляции как функция времени (слева), соответствующее частотное окно (в середине) и функция разрешения в фазовом пространстве (справа). (а): постоянная частоту модуляции, демодулированный сигнал является периодической волной в фазовом пространстве; (б): линейное изменение частоты модуляции во времени, таким

частотное окно Дирихле, функция разрешения – пик с осцилляциями; (с): гауссово частотное окно и четко определенный пик в фазовом пространстве.

Таким образом, Фурье преобразование (42), «демодуляция», разделяет вклады, выбирая нужные гармоники Фурье ряда, «корреляция» (43) представляет вклады в виде суммы волн на четных и нечетных гармониках, а временная развертка частоты модуляции позволяет контролировать форму нужной дифракционной компоненты в фазовом пространстве (45).

4.4 Модуляция структурных параметров и дифракционная интенсивность.

Поскольку дифракционная интенсивность определяется квадратом структурного фактора, необходимо знать, какие структурные параметры можно изменять периодически и как это изменение проявит себя в дифракционной интенсивности. Запишем структурный фактор как

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j m_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \exp(-B|\mathbf{Q}|^2),$$

где m_j - заселенность, $f_j(\mathbf{Q})$ - атомный форм-фактор, \mathbf{r}_j - вектор положения, B – фактор Дебая-Валлера атома j .

Контролируемое изменение, в том числе и периодическое, заселенности атомной позиции m_j при изменении внешних условий возможно для ряда структурных процессов. К таковым относятся процессы поглощения газов пористыми материалами, электрохимические процессы, ионная проводимость, процессы упорядочения. Изменение структурной амплитуды будет очевидно линейным по отношению к заселенности. При практической реализации данной модуляции следует учитывать кинетику процессов для того, чтобы обеспечить

линейный отклик на внешнее воздействие (например, изменение температуры, давления, электрохимического потенциала).

Модуляция рассеивающей способности атома $f_j(\mathbf{Q})$ возможна при использовании синхротронного излучения благодаря эффекту резонансного рассеяния (10). В этом случае, выбирая энергии близко к краю поглощения заданного атома, можно селективно менять мнимый и действительный резонансные вклады в $f_j(\mathbf{Q})$. Однако следует иметь в виду, что первая и вторая гармоники дадут не просто $F_0 F_S$ и $|F_0|^2$ а следующие, зависящие от вектора рассеяния, величины [130]:

$$\frac{\delta f' + i\delta f''}{f} F_A \quad (46)$$

$$\left| \frac{\delta f' + i\delta f''}{f} F_A \right|^2.$$

Так же, как и случае с модуляцией заселенности, изменение структурной амплитуды будет линейным, в отличие от модуляции заселенности оно будет практически мгновенным.

Модуляция атомной позиции \mathbf{r}_j отдельной группы атомов возможна, например, в окрестности фазового перехода типа смещения, при реконструктивных изменениях химической связи, при полярных смещениях атомов, индуцированных полем. В данном случае, ввиду нелинейности фактора $\exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j)$, отклик будет нелинейным уже на уровне структурной амплитуды. Однако для малых смещений, разлагая экспоненциальный фактор в ряд по малому $\mathbf{Q}\mathbf{dr}_j$ и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, все еще можно использовать линейную связь между модулируемым параметром и структурной амплитудой:

$$F(\mathbf{Q}, t) \approx \sum_j \mu_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \left\{ 1 + i\mathbf{Q}\delta\mathbf{r}_j \sum_{-\infty}^{\infty} q_r \exp(ir\omega(t+\tau)) + \dots \right\} \approx F_S(\mathbf{Q}) + \delta F(\mathbf{Q}, t) \quad (47)$$

Модулирование факторов Дебая-Валлера возможно при изменении температур, а селективность зависит от, например, собственных векторов

мягкой моды. По крайней мере в определенном температурном интервале V зависит от температуры линейно, но температурный фактор, $\exp(-V(T)|\mathbf{Q}|^2)$ - нелинейная функция внешнего возмущения – температуры. В приближении малых вариаций фактора Дебая -Валлера, разлагая структурный фактор в ряд так же можно получить линейризованное выражение, подобное (46) [130].

Чтобы дать представление о возможной величине интенсивностей, связанных с активной подрешеткой, рассмотрим в качестве примера электрохимическую модуляцию заселенности лития в катодном материале LiCoO_2 . Дифракционный вклад лития очень слабый по отношению к таковым от кобальта и кислорода, вариация заселенности лития обеспечивает вариацию интенсивностей дифракционных линий не более 2%.

Несмотря на малость извлеченных значений, демодулированные интенсивности после масштабирования такие же, как на дифракционной картине, рассчитанной только для активной подрешетки Li. В качестве иллюстрации мы выполнили простое моделирование эксперимента MED с синусоидальной модуляцией занятости Li, предполагая линейный отклик и нулевую задержку по времени. 60 порошковых дифрактограмм Li_xCoO_2 , с $x = 0,3-0,5$, были рассчитаны с помощью программного обеспечения TOPAS [133]. Такой процесс служит примером периодической интеркаляции оксида кобальта литием при электрохимическом заряде-разряде литиевой батареи (рис. 39).

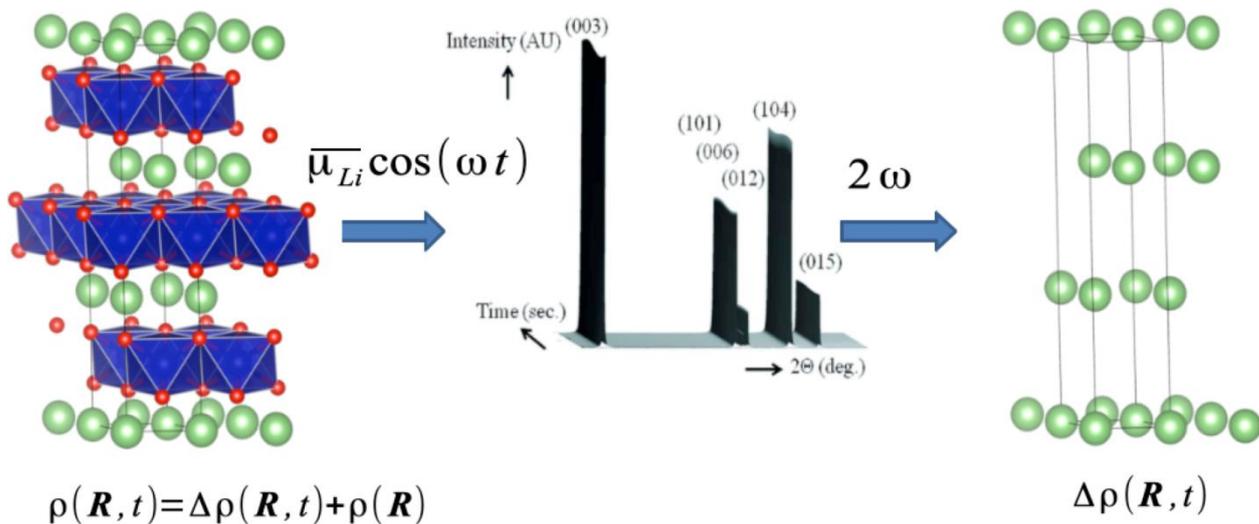


Рисунок 39. Справа: Кристаллическая структура Li_xCoO_2 , заселенность позиции лития периодически меняется во времени. В центре: временная эволюция дифракционной картины Li_xCoO_2 , индуцированная периодической модуляцией заселенности позиции Li. Справа: Структура литиевой подрешетки, определяющая вклад в дифракционный сигнал на второй гармонике модуляции.

Для простоты мы пренебрегли изменением размеров элементарной ячейки и смещением кислорода. Сравнение вклада Li подрешетки и общей интенсивности показано на рис. 40, там же наложены вклад на второй гармонике и дифрактограмма рассчитанная для литиевой подрешетки; последние две дифрактограммы, как и ожидалось для модельного эксперимента, совпали.

4.4 Применение модуляционной дифракции в структурном анализе.

Первая экспериментальная проверка основных положений и применимости на практике модуляционной дифракции была основана на

модуляции заселенностей атомных позиций [¹³⁴]. Идеальная ситуация, когда подмножество атомов кристаллической структуры периодически меняет свою занятость после внешнего воздействия, была аппроксимирована следующим образом.

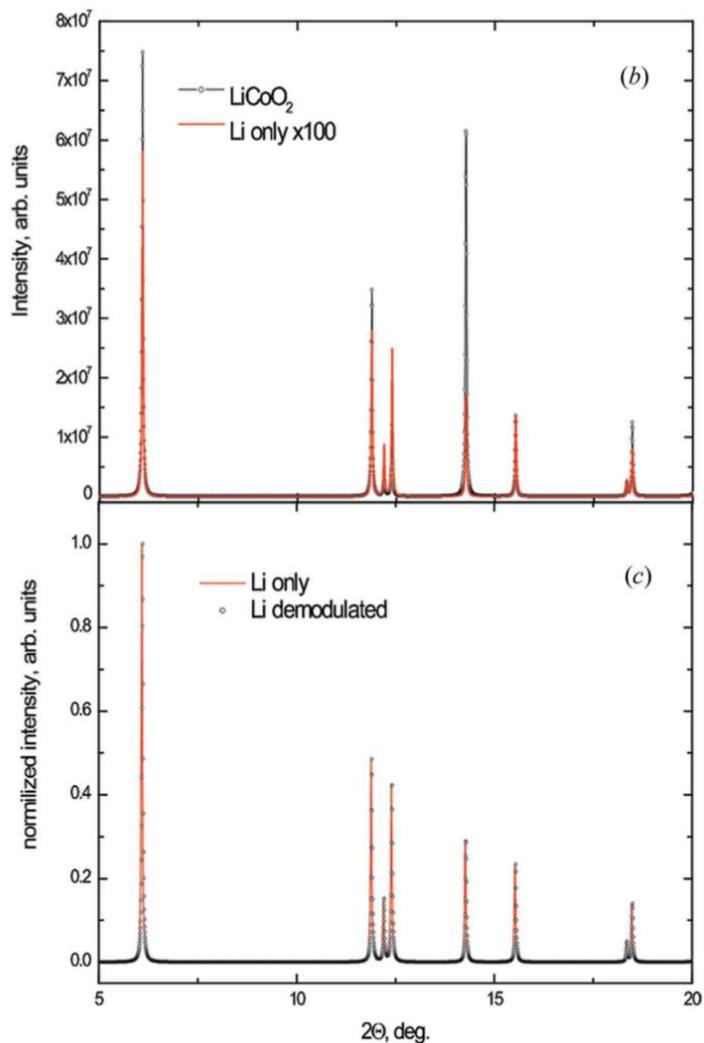


Рисунок 40. (а) Рассчитанная порошковая дифракция рентгеновского излучения от подрешетки Li (красная) (структурный аналог LiCoO_2 с нулевой заселенностью Co и O) наложенная на дифрактограмму от полной структуры LiCoO_2 (черная). (б) Рассчитанная (красная) и демодулированная (черная) порошкограммы для подрешетки Li, нормированные к единице.

Ксенон адсорбировали и десорбировали из каркасных каналов образца порошка цеолита MFI (TS-1), периодически изменяя температуру. Эксперимент проводился на линии BM01 ESRF, используя детектор Pilatus 300K-W для регистрации дифракции и обдувное устройство Cryostream 700+ для периодической модуляции температуры образца.

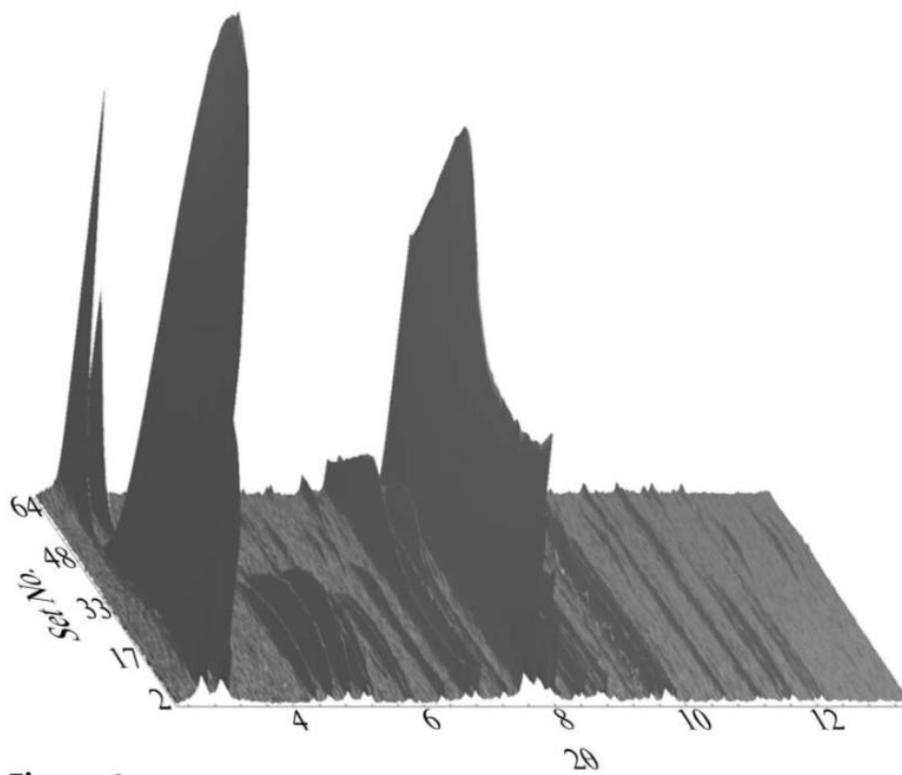


Рисунок 41. Изменение порошкограммы цеолита MFI (TS-1) +Xe, при периодическом изменении температуры. Изменения интенсивности связаны с изменением заселенности ксенона в порах цеолита.

Капилляр, содержащий порошковый образец цеолита MFI, был соединен с газовой линией, которая могла быть использована как для вакуумирования образца, так и для подачи Xe. После некоторых предварительных экспериментов давление Xe было установлено на уровне 0,14 бар. Температура изменялась в интервале 200 - 400 К согласно треугольной модуляции. За период модуляции измерялось 60 порошковых дифрактограмм с температурным шагом

2,1 К, длина волны использованного синхротронного излучения - 0.50051 (1) А, эволюция дифракционной картины показана на рис. 41.

Структура каркаса цеолита MFI (TS-1) была известна, 4 неизвестных позиции ксенона были найдены из анализа порошковых данных при высоких давлениях. Сначала все данные были обработаны последовательно. Оказалось, что несмотря на невысокое давление и небольшую амплитуду температурной модуляции, имеет место как нелинейность отклика заселенности (рис. 42), так и сдвиги линий, связанные с изменением постоянных решетки.

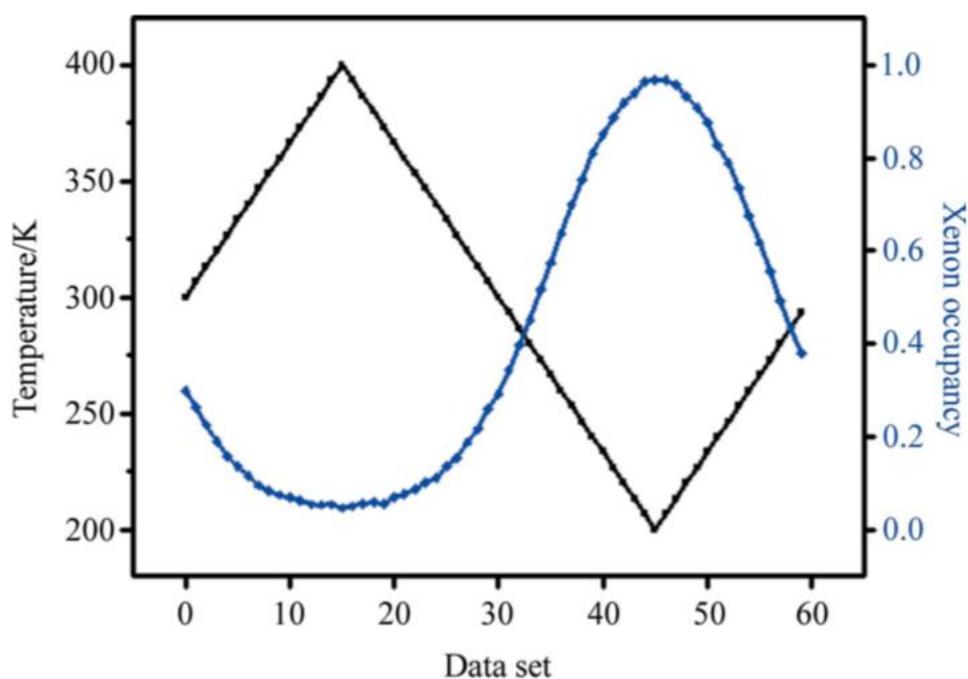


Рисунок 42. Изменение температуры и сопряженное изменение нормализованной суммы заселенностей позиций ксенона, соответствующие дифракционным данным на рис. 41.

Несмотря на сдвиги линий и отклонения от линейного отклика, данные по второй гармонике оказались полезными при решении задачи о локализации атомов ксенона. Успешной стратегией оказалось предварительное извлечение интегральных интенсивностей – разложение порошкограммы на сумму вкладов

от перекрывающихся линий методом Ле Бейла [¹³⁵], с последующим вычислением гармоник (41). Для нахождения фазовой информации использовалась вторая гармоника, предположительно соответствующая дифракции только на подрешетке ксенона. Выбор второй гармоники обусловлен тем, что с такими данными удобно использовать программы, разработанные для анализа порошковых данных. Нами использовалась процедура Паттерсона, реализованная в SIR2004 [¹³⁶]. Результаты подтвердили, что сигнал, демодулированный с удвоенной частотой стимула, действительно содержит вклады от активных атомов и позволяет решить субструктуру - локализовать активные атомы Хе, в то время как вклады в дифракцию от цеолитного каркаса существенно подавлены. Более того, было показано, что при избирательном восстановлении положения активной субструктуры MED-фазирование дает лучшие результаты, чем поэтапное, осуществляемое путем одиночного изоморфного замещения [134].

В то время, как анализ модулированных структурных амплитуд / интегральных интенсивностей оправдал ожидания, прямое использование порошковых данных было затруднено необходимостью учета изменения положений дифракционных линий. Простейшей модуляцией, не вызывающей изменения межплоскостного расстояния, является модуляция резонансных вкладов в атомный форм-фактор (10), такой эксперимент был нами проведен при помощи модуляции энергии синхротронного излучения [¹³⁷].

Модуляционным методом был исследован кристаллический порошок ZrO_2 , имеющий простую моноклинную структуру. Рассеивающие свойства Zr могут быть легко модулированы при энергиях синхротронного излучения, при которых рассеяние на кислороде практически не меняется. Средняя структура, F_S , при такой модуляции представлена половиной резонансного вклада от Zr плюс нерезонансная часть атомов Zr и O. Изменяющаяся часть, F_A , представлена полной амплитудой резонансного вклада атомов Zr. При условии,

что энергия входящего рентгеновского излучения может варьироваться, метод, представленный здесь, является общим; он не ограничивается ZrO_2 или подобными соединениями и может также применяться в экспериментах с монокристаллами.

Вклады резонансного рассеяния не просто зависят от элемента, но также отличаются от образца к образцу в зависимости от валентного состояния конкретного атома. В качестве первого шага мы экспериментально определили f' и f'' для исследуемого образца, а затем рассчитали оптимальную процедуру управления монохроматором, которая и обеспечила синусоидальное изменение резонансных членов. Пример соответствия резонансного вклада и энергии монохроматора показан на рис. 43, вместе с эволюцией дифракционной картины.

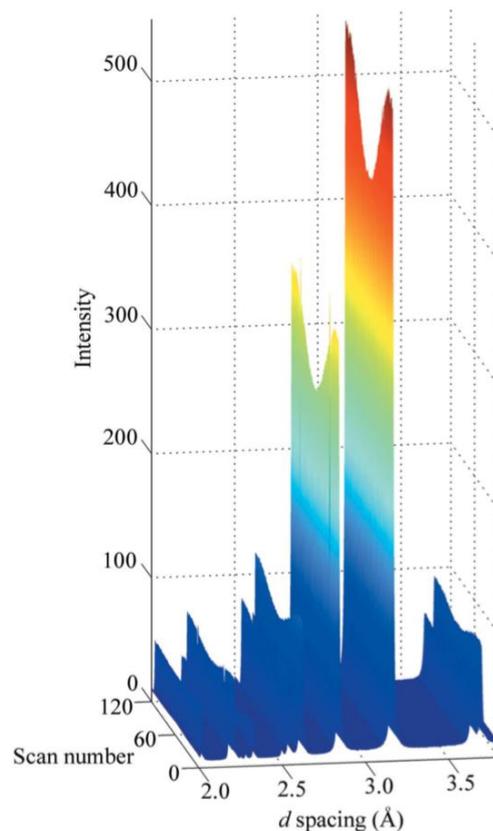
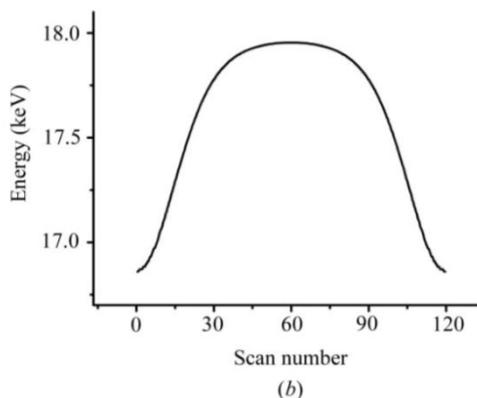
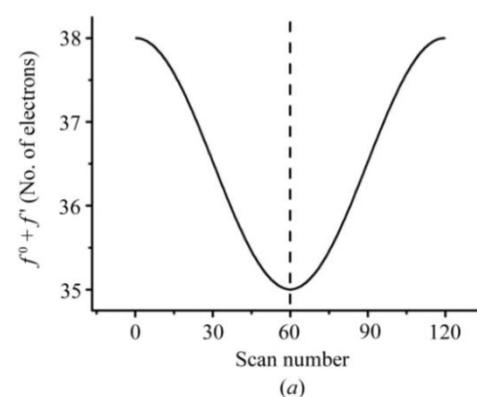


Рисунок 43. Слева: (a) изменение в f^0+f' Zr и (b) соответствующий профиль сканирования энергии. Справа: Дифракционная интенсивность, измеренная для профиля сканирования, показанного слева.

Для $F_A(\mathbf{Q}, t) = \cos(Wt + d) F_0(\mathbf{Q})$, запишем уравнение (38) в следующем виде:

$$I(\mathbf{Q}, t) = \cos^2(\Omega t) (F_0(\mathbf{Q}))^2 + (F_s(\mathbf{Q}))^2 + 2 \cos(\Omega t) F_0(\mathbf{Q}) F_s(\mathbf{Q}) = A \cos^2(\Omega t) + B + C \cos(\Omega t) \quad (48)$$

Вместе с реальным экспериментом нами был так же проведен расчетный – симуляция реального, а также прямой расчет значений А, В и С на основе данных для $t = 0, 2\rho/(4W), 2\rho/(2W)$. Результаты показаны на рис. 44

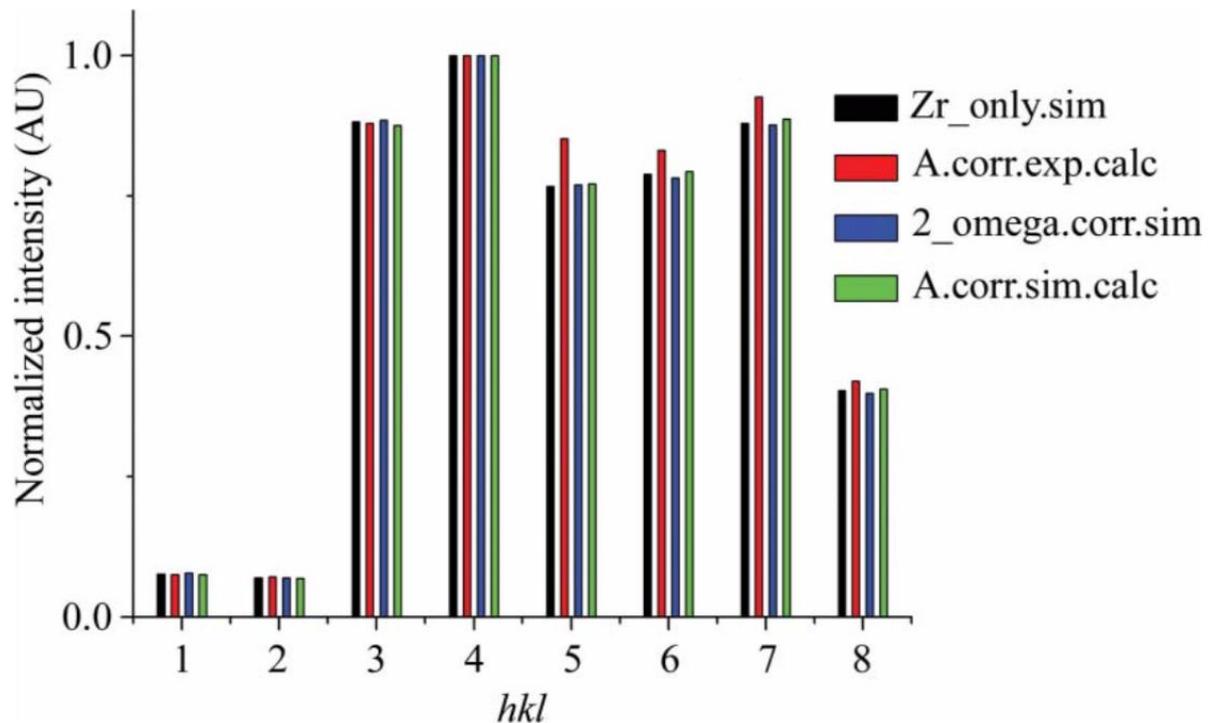


Рисунок 44. Сравнение дифракционных вкладов от подрешетки циркония, полученных из рассчитанных и измеренных данных.

Было показано [137], что разброс вкладов, определенных разными методами невелик и все полученные значения могут быть использованы для решения структурных задач. Однако малая величина амплитуды модуляции резонансного вклада приводит к тому, что вклад от активной подрешетки мал, не более чем 0.025%, что приводит к необходимости накапливать данные с высокой точностью, $I/S > 40$, где S - статистическая ошибка измерений.

Таким образом, экспериментальная проверка основных положений теории модуляционной дифракции показала, что метод позволяет селективно извлекать малый вклад, относящийся к части структуры, реагирующей на периодическое внешнее воздействие. Применение метода для анализа структурных амплитуд или интегральных интенсивностей, измеряемых в монокристалльном эксперименте, не вызывает проблем. Основной проблемой порошковой дифракции является то обстоятельство, что изменение внешних условий отражается не только в интегральных интенсивностях, но и в положении дифракционных линий, в силу реакции постоянных решетки и объема элементарной ячейки на внешние условия. Другой проблемой является нелинейный отклик структуры на некоторые виды внешнего воздействия. Развитие теории, призванной учесть решеточные эффекты и нелинейность отклика, представлено в работе [138] и описано в следующем разделе.

4.5 Модуляция постоянных решетки и порошковая дифракция

В большей части приложений модуляционного метода количественный анализ частотных спектров дифракционного отклика ограничивался интенсивностями Брэгга и фокусировался только на второй гармонике [134, 137], были так же предприняты попытки исследования структурных процессов на основе данных полученных из первой гармоники временной эволюции

порошковых данных [139, 140]. Математический формализм, который можно было бы использовать для количественного определения отклика в условиях, когда изменяются как структурные факторы, так и размеры элементарной ячейки, отсутствовал. Поэтому многие интересные наблюдения были обречены на лишь качественное обсуждение. Здесь мы пытаемся восполнить этот пробел, пересматривая основные результаты модуляционной дифракции и предлагая схему для более полного анализа.

Фурье-преобразование дифракционной интенсивности из временной области в частотную представляет собой дискретный спектр, то есть ряд гармоник. Три компоненты уравнения (37) связаны соответственно с нулевой, первой и второй гармониками для периодической внешнего воздействия, имеющего полуволновую симметрию [137]. Однако случай нелинейного отклика или, в более общем случае, случай, когда полуволновая симметрия отклика не выполняется не рассматривался в теории; в этом контексте обсуждение информационного содержания модуляционной дифракции является первой целью настоящего анализа.

В эксперименте по порошковой дифракции брэгговская интенсивность распределена в некотором угловом диапазоне, задаваемом функцией профиля, а зависимость интенсивности от угла Брэгга выглядит следующим образом:

$$I(2\Theta, t) = \sum_Q G[2\Theta - 2\Theta_Q(t)] [I(t)]_Q, \quad (49)$$

Здесь и далее $Q = \{h, k, l\}$ обозначает отражение, удовлетворяющее условию Брэгга. Положим, что функция профиля также зависит от внешнего воздействия и запишем Фурье преобразование (49) в виде следующей свертки:

$$A(2\Theta, \omega) = \sum_Q g[2\Theta - 2\Theta_Q(\omega)] \otimes [a(\omega)]_Q. \quad (50)$$

Соответственно, второй задачей настоящего анализа является запись уравнения (50) в форме, подходящей для анализа гармоник.

Для решения этих двух задач, запишем структурный фактор, брэгговскую интенсивность и функцию профиля в виде дискретного ряда Фурье:

$$\begin{aligned}
 F[n] &= \overline{F_0} + \Delta \sum_{k=0}^{N-1} q[k] \exp(ik \frac{2\pi}{N} n), \\
 I_{2\Theta_Q}[n] &= \sum_{k=0}^{N-1} a[k] \exp(ik \frac{2\pi}{N} n), \\
 G_{2\Theta-2\Theta_Q}[n] &= \sum_{k=0}^{N-1} g[k] \exp(ik \frac{2\pi}{N} n).
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

Преобразование Фурье временной серии порошкограмм (50) также запишем в дискретной форме

$$A_{2\Theta}[m] = \sum_Q \sum_{k=0}^{N-1} g[m-k] a[k].
 \tag{52}$$

Здесь и далее мы предполагаем, что брэгговская интенсивность есть четная функция, или может сделана таковой путем параллельного сдвига по фазе. Такое предположение подразумевает измерения по крайней мере одного полного периода модуляции. В матричной форме уравнение (52) записывается через матрицу Тёплица следующим образом:

$$\begin{bmatrix} A_{2\Theta}[0] \\ A_{2\Theta}[1] \\ A_{2\Theta}[2] \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g[0] & g[-1] & g[-2] & \cdots \\ g[1] & g[0] & g[-1] & \cdots \\ g[2] & g[1] & g[0] & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a[0] \\ a[1] \\ a[2] \\ \vdots \end{bmatrix}.
 \tag{53}$$

Гармоники слева могут быть рассчитаны из экспериментальных данных при помощи дискретного преобразования Фурье. Гармоники брэгговской интенсивности определяются квадратом структурного фактора

$$\begin{aligned}
I[n] &= |\overline{F}_0 + \Delta F[n]|^2 \\
&= A + B \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left(ik \frac{2\pi}{N} n\right) q[k] \\
&\quad + C \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left(ik \frac{2\pi}{N} n\right) \sum_{m=0}^{N-1} q[k-m]q[m].
\end{aligned} \tag{54}$$

Здесь A обозначает вклад от средней структуры, B – перекрестный член, C – вклад от активной субструктуры. Нулевая гармоника $a_0 = A$, следующие две гармоники определяют систему уравнений

$$\begin{aligned}
a[1] &= Bq[1] + C \sum_{m=0}^{N-1} q[1-m]q[m] \\
a[2] &= Bq[2] + C \sum_{m=0}^{N-1} q[2-m]q[m].
\end{aligned} \tag{55}$$

Система (55) может быть решена для каждого отражения, для которого измерены интегральные интенсивности вне зависимости от линейности отклика и симметрии внешнего воздействия. В случае линейного отклика и полуволновой симметрии внешнего возмущения система упрощается до диагональной формы

$$\begin{aligned}
a[1] &= Bq[1] + 0 \\
a[2] &= 0 + C \sum_{m=0}^{N-1} q[2-m]q[m],
\end{aligned}$$

что в точности соответствует ранее рассмотренным случаям [130, 134, 137, 139, 140].

Для вычисления матрицы в правой части уравнения (53) сначала определим коэффициенты Фурье для положений дифракционных линий:

$$\begin{aligned}
2\Theta_Q[n] &= \overline{2\Theta_Q} + X[n], \\
X[n] &= \delta_Q \sum_{k=0}^{N-1} x[k] \exp\left(ik \frac{2\pi}{N} n\right), \\
x[0] &= 0.
\end{aligned}$$

обозначив $\overline{2Q_Q}$ среднее значение углового положения линии, а d_Q - амплитуду модуляции такого положения. Частотный спектр функции профиля линии с периодически модулированным сдвигом позиций линии можно оценить численно. Однако для иллюстрации основных особенностей частотного спектра мы предполагаем, что изменение положения линий мало и для небольшого изменения положения линии функция профиля может быть разложена в ряд Тейлора по малому смещению линии:

$$G_{2\Theta-2\Theta_Q}[n] = G_0(2\Theta, \overline{2\Theta_Q}) + X[n]G_1(2\Theta, \overline{2\Theta_Q}) + X^2[n]G_2(2\Theta, \overline{2\Theta_Q}) + \dots \quad (56)$$

где $G_m(2Q, \overline{2Q_Q})$ определяется соответствующими производными профильной функции. При условии ограничения тремя первыми членами такого ряда и тремя первыми гармониками (51), в приближении линейного отклика и полуволновой симметрии, для гауссовой функции профиля были получены приближенные выражения для компонент Тёплицевской матрицы в уравнении (53) [138], графически показанные на рис. 45.

Далее, для матричного уравнения (53) используем как приближение следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} A[0] &\simeq g[0]a[0] + g[1]a[1] + g[2]a[2], \\ A[1] &\simeq g[1]a[0] + g[0]a[1] + g[1]a[2], \\ A[2] &\simeq g[2]a[0] + g[1]a[1] + g[0]a[2], \end{aligned} \quad (57)$$

где $a[n]$ определены системой уравнений (55), а $g[n]$ показаны на рисунке 45. Система уравнений (57), которая может быть расширена за счет включения большего количества гармоник, характеризует информационное содержание данных порошковой модуляционной дифракции. В отличие от модуляции интенсивности, модуляция размеров элементарной ячейки приводит к тому, что разные дифракционные вклады не разделены в частотной области и вклад от средней структуры доминирует во всех гармониках. Разные дифракционные вклады входят в данную гармонику с различными функциями профиля и

поэтому в принципе могут быть разделены. Однако стабильные и эффективные алгоритмы для такого разделения компонентов все еще должны быть найдены.

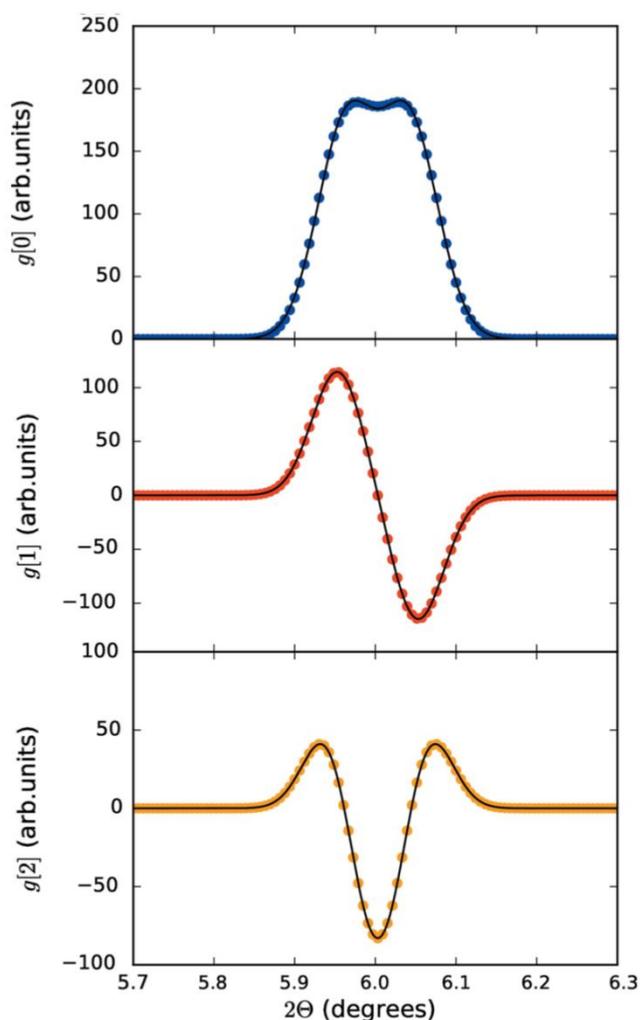


Рисунок 45. Нулевая, первая и вторая гармоники гауссовой функции профиля с периодической модуляцией положения. Представленные выше результаты, очевидно, являются лишь первым

шагом к количественному анализу порошковых гармоник MED с точки зрения структурных или кинетических параметров. Дальнейшее развитие метода должно учитывать не только модуляцию брэгговских интенсивностей и положений линий, но и параметры формы линий, такие как полная ширина и асимметрия. Лучшая параметризация гармоник профиля линии с минимальным

количеством параметров будет способствовать разделению дифракционной составляющей; дальнейшее развитие метода также требует методов структурного анализа, основанных на моделировании сумм (58).

4.6 Метод главных компонент

Очевидным ограничением модуляционной дифракции является необходимость периодического внешнего воздействия. Во многих экспериментально важных случаях, периодическое воздействие невозможно по причине, например, разложения образца или иного необратимого процесса. Тем не менее, разложение дифракционной интенсивности на компоненты (37) по-прежнему справедливо. Выделение отдельных компонент возможно при помощи численного метода главных компонент, который был впервые применен к анализу больших объемов данных порошковой дифракции в работах [141, 142, 143], а для данных монокристаллической дифракции в работе [144].

Метод главных компонент – метод уменьшения размерности исходных данных без существенной потери полезной информации – основан на следующем матричном представлении [145]:

$$I_{mc} = S_{mn} L_{n,c} + E_{mc} \quad , \quad (58)$$

где I – матрица исходных данных, матрицы S и L называются матрицами счетов (scores) и нагрузок (loadings), а E – матрица остатков. Такое разложение осуществляется при помощи ряда алгоритмов [146], оно активно используется в информационном анализе.

Применительно к задаче анализа большого количества дифракционных данных, измеренных последовательно во время протекания кинетического процесса, или при динамическом изменении внешних условий, в том числе и периодическом, весь набор данных представляется как

$$I(2\theta, t) - \overline{I(2\theta)} = \sum_n S_n(t) L_n(2\theta) + E(2\theta, t). \quad (59)$$

Здесь n - число главных компонент, а $E(2Q, t)$ - остаток, подлежащий минимизации. Сравнивая (59) и (37), приходим к выводу, что, при наличии двух компонент их можно связать с перекрёстным членом и вкладом от активной подрешетки. При этом «счета» соответствуют собственно дифракционным данным, а «нагрузки» - временной эволюции их вклада в общую дифрактограмму.

Очевидно, применение численного метода главных компонент должно начаться с анализа известных данных. Такое исследование было проведено в работе [142], где, в частности, использовались рассчитанные по известным структурным данным дифрактограммы, соответствующие процессу поглощения ксенона цеолитом, аналогично примеру рассмотренному в [134]. Рассчитанные данные сначала были разложены на вклады при помощи модуляционного анализа, описанного выше, затем при помощи метода главных компонент, используя программу RootProf [147]. Оказалось, что при «слепом» применении метода главных компонент удалось практически без потерь извлечь перекрёстный член, в то время как второй компонент лишь частично совпал с сигналом на второй гармонике. Тем не менее, временные зависимости (счета) в точности воспроизвели и сигнал модуляции, и его удвоенную по частоте версию. Таким образом, было показано, что прямое применение метода главных компонент уступает модуляционной дифракции в процедуре разделения вкладов в дифракционную интенсивность, но обеспечивает достоверной информацией о временной эволюции системы. Это свойство метода было использовано позднее при анализе кинетики различных процессов [143].

На сегодняшний день единственным примером применения метода главных компонент для анализа данных монокристалльной дифракции остается работа [144], в которой исследовалось поглощение CO_2 пористым Y-цеолитом. Данные были получены на дифрактометре Pilatus@SNBL [22], монокристалл был зафиксирован внутри стеклянного капилляра диаметром 0,2 мм

помещенного внутри капилляра 0,3 мм. Внешний капилляр был соединен с газовой линией и вакуумным насосом для дегазации. CO₂ вводили в капилляр до давления 10 кПа, температура менялась от 300 до 200 К, при этом с шагом в 2 К происходил сбор полной сферы монокристалльных данных. Между двумя наборами данных время простоя составляло 2 мин, что оказалось достаточным для достижения температурного равновесия при всех температурах.

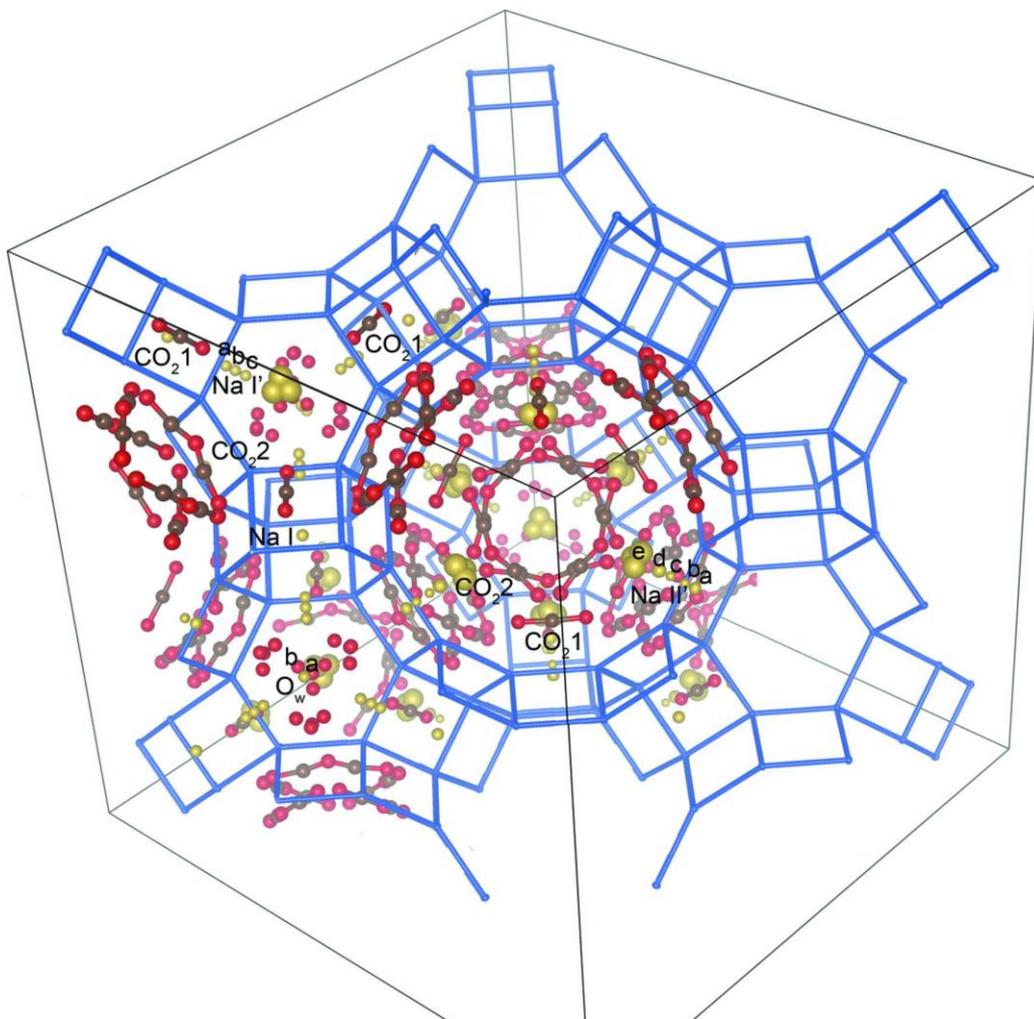


Рисунок 46. Структура цеолита Y, с выделенными участками локализации CO₂ и Na⁺ (обозначения атомов: Si = синий; Na = желтый; O = красный; C = коричневый).

В данном случае перед применением разложения на компоненты был проведена стандартная кристаллографическая последовательная обработка.

Обобщая результаты структурного анализа отметим, что в результате была получена детальная микроскопическая картина структурных процессов, сопровождающих адсорбцию CO_2 . В частности, ионы Na смещаются в направлении к молекулам CO_2 и фиксируют их в центрах пор, формирующих каналы диффузии. Молекулы воды, в то же время, смещаются на периферию пор, освобождая место для CO_2 ; кристаллическая структура материала частично представлена на рис. 46.

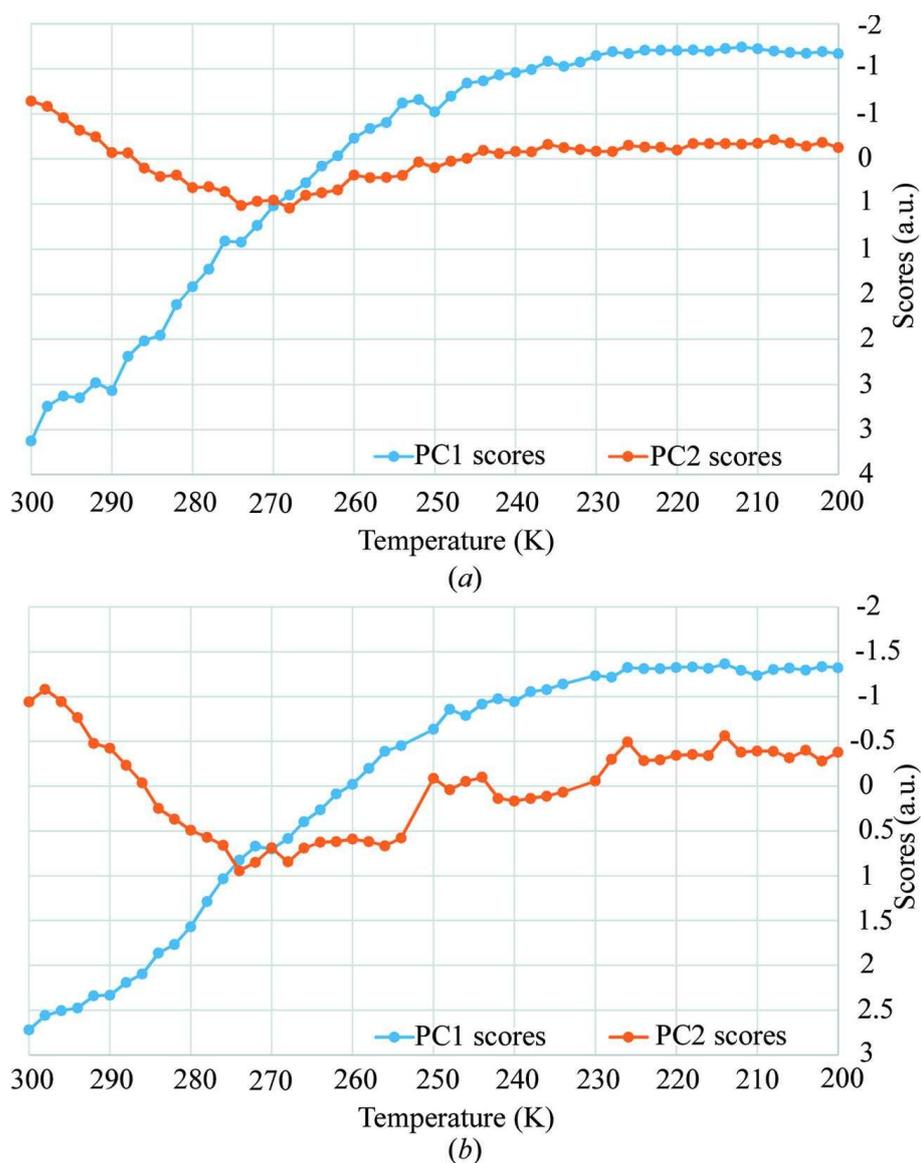


Рисунок 46. Счета (scores) двух главных компонент, рассчитанных по модельным (сверху) и реальным (снизу) данным.

Термодинамический анализ на основе уравнения ван-Хофа позволил вычислить энтальпию и энтропию ассоциированные с поглощением. Полученные значения ($\Delta H = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S = -100 \text{ J Kmol}^{-1}$) согласуются со значениями, рассчитанными по спектроскопическим данным (FT-IR) [¹⁴⁸] демонстрируя тем самым возможность получения термодинамических данных по монокристалльной «in situ» дифракции.

Метод главных компонент оказался весьма чувствительным к качеству данных, в частности к типичным для синхротронных экспериментов проблемам скачка интенсивности при инъекции электронного пучка в главное кольцо ускорителя, пересыщенных пикселей детектора по причине ограниченного динамического диапазона детектора. Оказалось, что одним из неожиданных применений метода может быть диагностика больших массивов данных и отбраковка измерений. Разложение на главные компоненты было применено а) к данным, рассчитанным на основе последовательного структурного анализа, б) к реальным данным после калибрования и отбраковки (рис. 47). Применение метода показало, что получаемые тренды температурной эволюции двух главных компонент схожи с таковыми для заселенности CO_2 и одной из молекул воды; эти два процесса очевидно обеспечивают доминирующие вклады в изменение дифракционной интенсивности.

Выводы к Главе 4

Наличие быстрых двумерных детекторов и ярких источников рентгеновских лучей в синхротронных центрах позволяет собирать полный набор данных монокристалльной дифракции за считанные секунды (или даже меньше), субсекундные измерения порошковой дифракции также становятся рутинными. Такое развитие инструментов эксперимента позволяет детально

отслеживать структурные процессы и изучать кинетику структурных превращений; одновременно с этим резко увеличиваются объемы данных, подлежащих анализу, который, как правило, занимает гораздо больше времени, чем собственно эксперимент.

Традиционный структурный анализ, последовательно примененный к набору данных, безусловно останется важным инструментом. Такой подход фактически стал стандартом для анализа данных порошковой дифракции, в то время как для монокристалльных экспериментов работа [144] является, по-видимому, уникальной.

Большие объемы данных можно использовать для получения новой информации, недоступной при индивидуальном анализе отдельных измерений, в области наук о материалах это новое направление исследований было названо *информатикой материалов* [149, 150].

В данной Главе рассмотрены два подхода к анализу больших данных. Первый основан на периодическом возмущении внешних условий и поиске меняющихся компонент дифракционной интенсивности. Основным методом в данном случае является Фурье-преобразование и последующий структурный анализ частотных компонент, нами также был рассмотрен и более общий корреляционный метод. Новой информацией в данном случае является информация о структурных фазах и дифракционном вкладе активной части рассеивающей плотности. В настоящее время разработаны математические основы нового метода, проведены первые эксперименты, подтвердившие его достоинства и ограничения.

Второй подход основан на методе главных компонент, который является стандартным непараметрическим инструментом в современном анализе данных – и применяется в большом количестве областей науки и техники, от нейробиологии до компьютерной графики. В области дифракции и структурных исследований этот метод еще не нашел широкого применения. В настоящее время проведены первые, во многом тестовые работы, которые показали, что метод главных компонент легко улавливает тренды изменения

дифракционной интенсивности и, таким образом может быть использован для исследования кинетических процессов. С другой стороны, возможность разделения дифракционных вкладов и соответственно новые возможности извлечения фазовой, структурной информации еще не исследованы. Очевидно, требуется дополнительная, прежде всего аналитическая работа, по оптимизации алгоритмов метода главных компонент для задач структурно анализа.

Выводы и основные результаты

Основные результаты и выводы работы сформулированы в конце каждой главы. Наиболее существенными результатами являются следующие:

1). Разработаны алгоритмы объемного восстановления обратного пространства на основе данных, полученных с помощью синхротронного излучения и пиксельных двумерных детекторов; в рамках реализации данного подхода проведено восстановление трехмерного распределения диффузного рассеяния в релаксорах, карты брэгговского рассеяния в сегнетоэлектриках, слоевые сечения обратного пространства для эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленок, текстурный анализ поликристаллических пленок элементов солнечных батарей.

2). Разработана и реализована «in-situ» методика исследования кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков с помощью дифракции синхротронного излучения при приложении электрического поля в широком интервале температур. Данная методика позволила экспериментально разделить деформационный и доменный вклады в электромеханические свойства кристаллических сегнетоэлектриков.

3). Обнаружено и детально исследовано упорядочение спиновых состояний Fe^{2+} в молекулярном комплексе $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2H_5OH$, построена обобщенная теоретическая фазовая диаграмма, суммирующая процессы коллективного переключения спиновых состояний при изменении температуры и давления.

4). На основе прецизионных структурных исследований ряда сольватов $[Fe(2-pic)_3]Cl_2$ исследована связь процессов упорядочения спин-пассивных структурных компонент и спиновых состояний центрального иона спин-активных комплексов. Предложена теоретическая модель, позволяющая учесть вклад спин-пассивной подсистемы в энтропию и энтальпию процессов коллективного переключения спиновых состояний.

5) Исследованы структуры и структурные свойства высокоспиновых состояний индуцированных светом при низких температурах для сольвата молекулярного комплекса $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$ и ряда аналогов берлинской лазури. Показано, что такие состояния отличаются от высокоспиновых состояний индуцированных температурой, главное отличие в степени упорядочением спин-пассивных структурных компонент.

6). Теоретически разработан и экспериментально опробован новый метод дифракционного эксперимента – модуляционная дифракция (Modulation-Enhanced Diffraction, MED), позволяющий повысить чувствительность и селективность эксперимента за счет корреляции периодического изменения условий на образце с дифракционным сигналом.

Заключение

Структурное исследование на источнике синхротронного излучения имеет ряд особенностей, связанных как со свойствами излучения, так и с возможностью изучать образцы и материалы, малопригодные для изучения на лабораторных источниках. Высокая интенсивность, возможность фокусировки, изменения энергии излучения открывают возможность измерять слабо-рассеивающие образцы и материалы, измерять и изучать слабые дифракционные эффекты. Эти особенности определяют текущее состояние и будущее развитие структурных исследований функциональных материалов на линии синхротронного источника, основными компонентами которого являются «in-situ» и «operando» техники, комбинирование нескольких методов исследования в рамках единого эксперимента, накопление и экспресс-анализ больших объемов данных.

Современный уровень структурного синхротронного эксперимента позволяет решать не только традиционные задачи рентгеноструктурного анализа, такие как решение и уточнение кристаллических структур.

Исследование структурного отклика на внешнее воздействие позволяет увидеть структурные механизмы, обеспечивающие функциональное поведение материала, провести критический анализ теоретических моделей, заложить основу развитию теоретических представлений и рациональной оптимизации физических свойств. Эти возможности были использованы при исследовании явления спиновой нестабильности в молекулярных комплексах на основе Fe^{2+} . При помощи синхротронного излучения удалось обнаружить упорядочение спин-активных комплексов в разных спиновых состояниях и описать новые сценарии коллективных переходов. Прецизионные данные позволили выяснить роль упорядочения спин-пассивных структурных и влияние этого структурного процесса на энергетику спинового переключения. Дифракционные эксперименты в данном случае послужили основой развития теоретических моделей, построению обобщенной фазовой диаграммы и выявили новые возможности управления процессом спинового переключения.

Одним из «узких мест» синхротронных структурных исследований функциональных материалов остается большой объем данных, собираемых за сравнительно короткое время эксперимента, что требует развития существующих и разработки новых методов структурного анализа, специфичных для больших данных. Традиционный метод последовательной или независимой обработки множественных измерений предлагается дополнить корреляционными подходами, такими как, например, метод модуляционной дифракции, а также такими методами анализа больших данных как метод главных компонент и его варианты. Такая «дифракционная информатика» будет, несомненно, востребована на новых приборах синхротронных источников 4го поколения и лазеров на свободных электронах.

Список литературы

- ¹ W. van Beek and P. Pattison, Cells for in situ powder-diffraction investigation of chemical reactions // *International Tables for Crystallography 2019*. — Vol. H, ch. 2.9 — pp. 189-199
- ² Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. — Киев : Наук. думка, 1983.— 408 с
- ³ Halcrow, M. A. *Spin–Crossover Materials: Properties and Applications*. – John Wiley & Sons, 2013. — 564 p.
- ⁴ D.S. Silva, *Elementary Scattering Theory For X-ray and Neutron Users*, — OXFORD University Press, 2011. — 216 p.
- ⁵ M. M. Woolfson, *An introduction to X-ray Crystallography*, — Cambridge University Press, 1997. — 402 p.
- ⁶ Асланов Л. А. *Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа*. — Издательство МГУ Москва, 1983. — 288 с.
- ⁷ H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. — 2 (2). — с. 65–71
- ⁸ J.C. Da Silva, Efficient concentration of high-energy X-rays for diffraction-limited imaging resolution / J.C. Da Silva, A. Pacureanu, Y. Yang, S. Bohic, C. Morawe, R. Barrett, and P. Cloetens // *Optica* 2017. — 4(5), — pp. 492-495
- ⁹ I Johnson, Eiger: a single-photon counting x-ray detector / I Johnson, A Bergamaschi, H Billich, S Cartier, R Dinapoli, D Greiffenberg, M Guizar-Sicairos, B Henrich, J Jungmann, D Mezza, A Mozzanica, B Schmitt, X Shi and G Tinti, // *Journal of Instrumentation*, 2014. — 9, — C05032
- ¹⁰ S. Brockhauser, The use of a mini- κ goniometer head in macromolecular crystallography diffraction experiments / S. Brockhauser, R. B. G. Ravelli, A. A. McCarthy // *Acta Cryst. D*, 2013. —69. —pp.1241-1251
- ¹¹ *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry*, Edited by M. I. Aroyo — International Union of Crystallography. 2019.

- ¹² J.-L. Hodeau, Resonant Diffraction/ J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, J.-F. Berar // Chem. Rev. 2001. — 101, 6. — pp. 1843-1868
- ¹³ H. D. Flack, On enantiomorph-polarity estimation // Acta Cryst. A, 1983. —39. — pp.876-881.
- ¹⁴ R. Naaman,, Spintronics and Chirality: Spin Selectivity in Electron Transport Through Chiral Molecules / R. Naaman, D. Waldeck //Annual Review of Physical Chemistry, 2015. — 66. — pp. 263-281
- ¹⁵ Dyadkin, V. Probing structural chirality with high-energy synchrotron radiation / Dyadkin, V., Wright, J., Pattison, P., Chernyshov, D. // J. Appl. Crystallogr. 2016. — 49. - pp. 218-222
- ¹⁶ Bosak, A., 3D Imaging of the Fermi Surface by Thermal Diffuse Scattering / Bosak, A., Hoesch, M., Krisch, M., Chernyshov, D., Pattison, P., Schulze-Briese, C., Winkler, B., Milman, V., Refson, K., Antonangeli, D., Farber, D. // Phys. Rev. Lett. 2009. —103. 076403 (4).
- ¹⁷ A Bosak, In-between Bragg reflections: thermal diffuse scattering and vibrational spectroscopy with x-rays / A Bosak, D Chernyshov, B Wehinger, B Winkler, M Le Tacon, and M Krisch // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. — 48. — 504003 (13).
- ¹⁸ D. A. Andronikova, Critical scattering of synchrotron radiation in lead zirconate–titanate with low titanium concentrations / D. A. Andronikova, A. A. Bosak, A. Bronwald, G. Burkovsky, B. Vakhrushev, N. G. Leontiev, N. Leontiev, K. Tagantsev, V. Filimonov, D. Yu. Chernyshov // Phys. Solid State 57, 2015. — 57. – pp. 2441–2446.
- ¹⁹ D. Chernyshov, Diffuse scattering and correlated disorder in manganese analogue of Prussian blue / D. Chernyshov, A. Bosak // Phase Transitions: A Multinational Journal, 2010. — 83:2 — pp. 115-122.
- ²⁰ D. Aguila, Switchable Fe/Co Prussian blue networks and molecular analogues / D. Aguila, Y. Prado, E. S. Koumoussi, C. Mathoniere, R. Clerac // Chem. Soc. Rev., 2016. — 45 —pp. 203-224

- ²¹ M. Kobas, Structural disorder in the decagonal Al–Co–Ni, I. Patterson analysis of diffuse x-ray scattering data. / M. Kobas, T. Weber, W. Steurer // *Phys. Rev. B*. 2005. — 71. — pp. 224205–224220
- ²² Dyadkin, V., A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL. / Dyadkin, V., Pattison, P., Dmitriev, V., Chernyshov, D. // *J. Synchrotron Rad.* 2016. — 23 — pp. 825–829.
- ²³ http://www.cryoindustries.com/pdf/Cryocool_LHe-web.pdf
- ²⁴ <https://www.oxcryo.com/>
- ²⁵ R. B. Neder, T. Proffen, Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations: A Cook Book Using the Program DISCUS. — OUP Oxford. — 2008. — 228 p.
- ²⁶ Reiten, A., Nebula: Reconstruction and visualization of scattering data in reciprocal space. / Reiten, A., Chernyshov, D. & Mathiesen, R. H. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. — 48. — pp. 604–607.
- ²⁷ Thorkildsen, G., Angle calculations for a six-circle κ diffractometer / Thorkildsen, G., Mathiesen, R. H. & Larsen, H. B. // *J. Appl. Cryst.* 1999. — 32. — pp. 943–950.
- ²⁸ I. Bronwald, π -map: Matlab-based tool for mapping of reciprocal space based on diffraction data from two-dimensional detectors / I. Bronwald, S. Gorfmana, S. Vakhrushev and D. Chernyshov // *J. Appl. Cryst.* 2019. — in press.
- ²⁹ A. Bosak, Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: true three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling / A. Bosak, D. Chernyshov, S. Vakhrushev, and M. Krisch // *Acta Cryst. A*, 2012. — 68, — pp. 117–123.
- ³⁰ Xu, G., Three-dimensional mapping of diffuse scattering in PZT-PT/ Xu, G., Zhong, Z., Hiraka, H. & Shirane, G // *Phys. Rev. B*, 2004. — 70, — 174109.
- ³¹ Cervellino, A., Diffuse scattering from the lead-based relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ / Cervellino, A., Gvasaliya, S. N., Zaharko, O., Roessli, B., Rotaru, G. M., Cowley, R. A., Lushnikov, S. G., Shaplygina, T. A. & Fernandez-Diaz, M. T. // *J. Appl. Cryst.* 2011. — 44. — pp. 603–609.

- ³² A. Bosak, Glass-like structure of a lead-based relaxor ferroelectric / A. Bosak, D. Chernyshov, and S. Vakhrushev // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. — 45, — pp. 1309-1313.
- ³³ H. H. Sønsteby, On the application of a single-crystal kappa-diffractometer and a CCD area detector for studies of thin films, / H. H. Sønsteby, D. Chernyshov, M. Getz, O. Nilsen and H. Fjellvåg, // *J. Synchrotron Radiat.* 2013. — 20, — pp. 644-647.
- ³⁴ И. Н. Леонтьев, Сегнетоэлектрические тонкие пленки допированного Nd BiFeO₃ с орторомбической структурой, / И. Н. Леонтьев, А. С. Анохин, Ю. И. Юзюк, Ю. И. Головко, В. М. Мухортов, D. Y. Chernyshov, V. P. Dmitriev, P.E. Janolin, B. Dkhil, M. El'Marssi // *ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ*, 2010. — том 74. — № 8, — с. 1163–1165.
- ³⁵ Leontyev, I. N. , Orthorhombic polar Nd-doped BiFeO₃ thin film on MgO substrate. / Leontyev, I. N. , Yu I Yuzyuk, P-E Janolin, M El-Marssi, D Chernyshov, V Dmitriev, Yu I Golovko, V M Mukhortov and B Dkhil // *J. Phys. Condens. Matter*, 2011. — 23, — 332201 (5pp).
- ³⁶ J. A. Steele, Thermal Unequilibrium of Strained Black CsPbI₃ Thin Films / J. A. Steele, H. Jin, I. Dovgaliuk, R. F. Berger, T. Braeckvelt, H. Yuan, C. Martin, E. Solabo, K. Lejaeghere, S. M. J. Rogge, C. Notebaert, W. Vandezande, K. P. F. Janssen, B. Goderis, E. Debroye, M. Saidaminov, H. Tan, V. Dyadkin, D. Chernyshov, V. Van Speybroeck, E. H. Sargent, J. Hofkens, and M. B. J. Roeloffs // *Science*, 2019. — eaax3878.
- ³⁷ *Ferroelectrics – Applications*, Edited by Mickaël Lallart, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, www.intechopen.com, 2011.
- ³⁸ Cao, H., Fragile phase stability in PMN-PT crystals: A comparison of [001] and [110] field-cooled phase diagrams / Cao, H., Li, J., Viehland, D. & Xu, G. // *Phys. Rev. B*, 2006. — 73. — 184110.

- ³⁹ Daniels, J. E., Structural origins of relaxor behavior in a $0.96(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – 0.04BaTiO_3 single crystal under electric field / Daniels, J. E., Jo, W., Roedel, J., Rytz, D. & Donner, W. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. — 98. — 252904.
- ⁴⁰ Вергентьев Т.Ю., Ячейка для рентгеновского монокристалльного дифракционного in-situ эксперимента в электрическом поле / Вергентьев Т.Ю., Дядькин В.А., Чернышов Д.Ю. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. — Т. 5. — С. 15-20.
- ⁴¹ Удовенко, С. А., Методика исследования рассеяния рентгеновского излучения в монокристаллах в широком интервале температур при приложении электрического поля, / Удовенко, С. А., Чернышов, Д. Ю., Андроникова, Д. А., Филимонов, А. В. & Вахрушев, С. Б. // *Физика твердого тела.* 2018. — том 60. — вып. 5. — С. 960–963.
- ⁴² T. Vergentev, A rapid two-dimensional data collection system for the study of ferroelectric materials under external applied electric fields, / T. Vergentev, I. Bronwald, D. Chernyshov, S. Gorfman, S. H. M. Ryding, P. Thompson, R. J. Cernik // *J. Appl. Crystallogr.*, 2016. — 49 (5). — pp. 1501–1507.
- ⁴³ *Morphotropic Phase Boundary Perovskites, High Strain Piezoelectrics, and Dielectric Ceramics*, Editor(s): Ruyan Guo K.M. Nair Winnie Wong-Ng Amar Bhalla Dwight Viehland D. Suvorov Carl Wu S.-I. Hirano, The American Ceramic Society Volume 2003. — 136.— p. 584
- ⁴⁴ Gorfman, S. Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ / Gorfman, S. , Thomas, P. A. // *J. Appl. Cryst.* 2010. — 43. — pp. 1409–1414.
- ⁴⁵ Datta, K., Gorfman, S. & Thomas, P. A. On the symmetry of the morphotropic phase boundary in ferroelectric BiScO_3 – PbTiO_3 system / Datta, K., Gorfman, S. & Thomas, P. A. // *Appl. Phys. Lett.*, 2009. — 95, — 251901.
- ⁴⁶ Gorfman, S., High-resolution x-ray diffraction study of single crystals of lead zirconate titanate / Gorfman, S., Keeble, D. S., Glazer, A. M., Long, X., Xie, Y., Ye, Z.-G., Collins, S. & Thomas, P. A. // *Phys. Rev. B*, 2011. — 84. — 020102.

- ⁴⁷ Luo H. S., Linear Electro-optic Effect of 0.88Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.12PbTiO₃ Single Crystal / Luo, H. S., Xu, G., Xu, H., Wang, P. & Yin, Z., // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. — 39. — 5581–5585.
- ⁴⁸ N. Zhang, Probing the intrinsic and extrinsic origins of piezoelectricity in lead zirconate titanate single crystals / N. Zhang, S. Gorfman, H. Choe, T. Vergentev, V. Dyadkin, H. Yokota, D. Chernyshov, B. Wang, A. M. Glazer, W. Ren and Z.-G. Ye // *J. Appl. Crystallogr.*, 2018. — 51 — pp. 1396–1403.
- ⁴⁹ H. H. Sønsteby, In situ synchrotron X-ray diffraction of thin films under perturbation by an electric field / H. H. Sønsteby, J. Wind, M. Jensen, T. A. Storaas, D. Chernyshov, and H. Fjellvåg // *Ferroelectrics*, 2018. — 537. — pp. 20-26.
- ⁵⁰ H. H. Sønsteby, O. Nilsen, and H. Fjellvåg, Chemical Uniformity in Ferroelectric K_xNa_{1-x}NbO₃ Thin Films // *Global Challenges*, 2019. — 1800114 (1-6).
- ⁵¹ H. Choe, A microcontroller for in situ single-crystal diffraction measurements with a PILATUS-2M detector under an alternating electric field / H. Choe, S. Heidbrink, M. Ziolkowski, U. Pietsch, V. Dyadkin, S. Gorfman and D. Chernyshov // *J. Appl. Crystallogr.*, 2017. — 50. — pp. 975–977.
- ⁵² Brant, W. R., Comparative analysis of ex-situ and operando X-ray diffraction experiments for lithium insertion materials / Brant, W. R., Li, D., Gu, Q. & Schmid, S. // *J. Power Sources*, 2016. — 302. — 126–134.
- ⁵³ Sharma, N., In situ powder diffraction studies of electrode materials in rechargeable batteries / Sharma, N., Pang, W. K., Guo, Z. & Peterson, V. K. // *ChemSusChem*, 2015. — 8. — 2826–2853.
- ⁵⁴ Sottmann, J., Versatile electrochemical cell for Li/Na-ion batteries and high-throughput setup for combined operando X-ray diffraction and absorption spectroscopy / Sottmann, J., Homs-Regojo, R., Wragg, D. S., Fjellvåg, H., Margadonna, S. & Emerich, H. // *J. Appl. Cryst.*, 2016. — 49. — 1972–1981.
- ⁵⁵ Leriche, J. B., An electrochemical cell for operando study of lithium batteries using synchrotron radiation / Leriche, J. B., Hamelet, S., Shu, J., Morcrette, M.,

Masquelier, C., Ouvrard, G., Zerrouki, M., Soudan, P., Belin, S., Elkaim, E. & Baudalet, F. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. — 157. — A606–A610.

⁵⁶ Borkiewicz, O. J., Best practices for operando battery experiments: influences of x-ray experiment design on observed electrochemical reactivity / Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Chupas, P. J. & Chapman, K. W // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. — 6. — 2081–2085.

⁵⁷ Drozhzhin, O.A., An electrochemical cell with sapphire windows for operando synchrotron X-ray powder diffraction and spectroscopy studies of high-power and high-voltage electrodes for metal-ion batteries / Drozhzhin, O.A., Tereshchenko, I.V., Emerich, H., Antipov, E.V., Abakumov, A.M., Chernyshov, D. // *J. Synchrotron Rad.*, 2018. — 25 (2). — pp. 468-472.

⁵⁸ Zakharkin M. V., Enhancing Na⁺ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type Na₄MnV(PO₄)₃ Cathode / Zakharkin M. V., Drozhzhin O. A., Tereshchenko I. V., Chernyshov D., Abakumov A. M., Antipov E. V., Stevenson K. J., // *ACS Applied Energy Materials*, 2018. — 1. — pp. 5842-5846.

⁵⁹ W. van Beek, SNBL, a dedicated beamline for combined in situ X-ray diffraction, X-ray absorption and Raman scattering experiments / W. van Beek, O.V. Safonova, G. Wiker, H. Emerich // *Phase Transitions*, 2011. — 84:8, — 726-732.

⁶⁰ J. Segura-Ruiz, Phase Separation in Single In_xGa_{1-x}N Nanowires Revealed through a Hard X-ray Synchrotron Nanoprobe / J. Segura-Ruiz, G. Martínez-Criado, C. Denker, J. Malindretos, A. Rizzi // *Nano Lett.*, 2014. — 143. — 1300-1305.

⁶¹ Girard, A., A new diffractometer for diffuse scattering studies on the ID28 beamline at the ESRF / Girard, A., Nguyen-Thanh, T., Souliou, S. M., Stekiel, M., Morgenroth, W., Paolasini, L., Minelli, A., Gambetti, D., Winkler, B., Bosak, A. // *J. Synchrotron Rad.* 2019. — 26. — 272-279.

⁶² M. C. Petty, T. Nagase, H. Suzuki, H. Nait, *Molecular Electronics* // in: Kasap S., Capper P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, 2017. — 1536 p.

- ⁶³ C.-M. Jureschi, Pressure and Temperature Sensors Using Two Spin Crossover Materials / C.-M. Jureschi, J. Linares, A. Boulmaali, P. R. Dahoo, A. Rotaru, Y. Garcia // *Sensors* 2016. — 16, —187 (1-9).
- ⁶⁴ K. S. Kumar, M. Ruben, Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // *Coordination Chemistry Reviews*, 2017. — 346. — 176–205.
- ⁶⁵ T. Miyamachi, Robust spin crossover and memristance across a single molecule / T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire & W. Wulfhekel, // *Nature Comm.*, 2012. — 3:938. —1-6.
- ⁶⁶ J.-F. Letard¹, Towards Spin Crossover Applications / J.-F. Letard¹, P. Guionneau, L. Goux-Capes // *Top Curr Chem.*, 2004. — 235. —221–249.
- ⁶⁷ F. Prins, Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system / F. Prins, M. Monrabel-Capilla, E.A. Osorio, E. Coronado and H.S.J. van der Zant, // *Adv. Mat.*, 2011. — 23. — 1545-1549.
- ⁶⁸ M. D. Manrique-Juarez, Microelectromechanical systems integrating molecular spin crossover actuators / M. D. Manrique-Juarez, S. Rat, F. Mathieu, D. Saya, I. Seguy, T. Leichle, L. Nicu, L. Salmon, G. Molnar, A.Bousseksou // *Appl. Phys. Lett.*, 2016. —109. — 061903 (1-5).
- ⁶⁹ M. Urdampilleta, Molecule-based microelectromechanical sensors / M. Urdampilleta, C. Ayela, P.-H. Ducrot, D. Rosario-Amorin, A. Mondal, M. Rouzières, P. Dechambenoit, C. Mathonière, F. Mathieu, I. Dufour, R. Clérac // *Scientific Reports*, 2018. — 8:8016 (1-6).
- ⁷⁰ Cambi, L. & Szegö, L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1931).— 64. — 2591-2598.
- ⁷¹ C. D. Coryell, The Magnetic Properties and Structure of Ferrihemoglobin (Methemoglobin) and Some of its Compounds / C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. — 59. — 633.

- ⁷² L. E. Orgel, *Quelques Problèmes de Chimie Minérale*, edited by R. Stoops // Tenth International Solvay Conference, Brussels, 1956. — p. 289.
- ⁷³ J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry* // 5th edition, Springer, 1996. — 1032 p.
- ⁷⁴ J. Wajnflasz and R. Pick, Low-spin-high-spin transitions in Fe²⁺ complexes // *Phys. Status Solidi*, 1970. — 40. — 537.
- ⁷⁵ R.A. Bari and J. Sivardier, Low-Spin-High-Spin Transitions in Transition-Metal-Ion Compounds // *Phys. Rev. B*, 1972. — 5. — 4466.
- ⁷⁶ C.P. Slichter and H.G. Drickamer, Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron // *J. Chem. Phys.*, 1972. — 56. — 2142.
- ⁷⁷ A. Bousseksou, A Simple Ising-Like Model for Spin Conversion Including Molecular Vibrations. / A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret. // *Journal de Physique I*, EDP Sciences, 1995. — 5 (6). — pp.747-760.
- ⁷⁸ G. D'Avino, Vibronic model for spin crossover complexes / G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden // *Phys. Rev. B* 2011. — 84. — 104119.
- ⁷⁹ Spiering, H., Elastic Interaction in Spin-Crossover Compounds. // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 2004. —171–195.
- ⁸⁰ N. Klinduhov, Choice of dynamics for spin-crossover systems / N. Klinduhov, D. Chernyshov, and K. Boukheddaden // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010. — vol. 81 (9). — 094408-1-7.
- ⁸¹ L. Stoleriu, Cluster evolution in molecular three-dimensional spin-crossover systems / L. Stoleriu, M. Nishino, S. Miyashita, A. Stancu, A. Hauser, and C. Enachescu, // *Phys. Rev. B.*, 2017.— 96, — 064115.
- ⁸² A. Koudriavtsev, A modified Bragg and Williams approximation of the two-step spin crossover // *Chemical Physics*, 1999.— 241. — 109–126.
- ⁸³ Guetlich, P., Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes / Guetlich, P., Hauser, A., Spiering, H. // *Angewandte Chemie*, 1994. — vol. 33. — 20. — pp. 2024-2054.
- ⁸⁴ P. Huai and K. Nasu, Difference between Photoinduced Phase and Thermally Excited Phase // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002. — 71. —pp. 1182-1188.

- ⁸⁵ P. Huai and K. Nasu, Theory for Difference Between Photoinduced Phase and Thermally Excited Phase// *Phase Transit.*, 2002., — 75 —pp. 649-658.
- ⁸⁶ T. Ogawa, Theory of the Domino Dynamics Via Nonadiabatic Transitions // *Phase Transitions*, 2002.— 75(7–8). — 673-681.
- ⁸⁷ A. Hauser, Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation // *Top. Curr. Chem.*, 2004. — 234. — 155.
- ⁸⁸ Y. Morimoto, Cooperative formation of high-spin species in a photoexcited spin-crossover complex / Y. Morimoto, M. Kamiya, N. Nakamura, A. Nakamoto and N. Kojima, // *Phys. Rev. B.*, 2006. — 73. — 012103.
- ⁸⁹ K. Ichiyanagi, Nature and mechanism of the photoinduced spin transition in $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ / K. Ichiyanagi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J.-F. Letard and E. Collet // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. — 73. — 060408.
- ⁹⁰ M. Nishino and S. Miyashita, Dynamical process for switching between the metastable ordered magnetic state and the nonmagnetic ground state in a photoinduced phase transition // *Phys. Rev. B*, 2001.— 63 —174404.
- ⁹¹ O. Sato, Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide / O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto // *Science*, 1996. — 272(5262).— pp. 704-705.
- ⁹² T. Tayagaki and K. Tanaka, Photoinduced phase transition to a new macroscopic spin-crossover-complex phase // *Phys. Rev. Lett.* 2001. — 86. — 2886-2889.
- ⁹³ N. Huby, Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction / N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J. C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, and K. Tanaka // *Phys. Rev. B*, 2004. — 69. — 020101.
- ⁹⁴ P. Gülich, Y. Garcia, H. Spiering, // *Magnetism: Molecules to Materials IV*, J.S. Miller, M. Drillon, eds, Wiley-VCH, 2002. —271-344.
- ⁹⁵ A. Bousseksou, Ising-like model for the two-step spin-crossover / A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret // *J. Phys. I*, 1992. — 2. — 1381-1403.

- ⁹⁶ M. Mikami, The structures of high-spin (298, 150 K) and low-spin (90 K) states and the spin phase-transition mechanism of a spin crossover complex; tris(α -picolyamine)iron(II) chloride-ethanol / M. Mikami, M. Konno, Y. Saito // *Acta Crystallogr. B*, 1980. — 36. — 275.
- ⁹⁷ B. A. Katz, C. E. Strouse, Molecular transformations in the solid state. Crystallographic resolution of the spin isomers of tris(2-picolyamine)iron(II) dichloride and the structural relationship between the methanol and ethanol solvates // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. — 101. — 6214-6221.
- ⁹⁸ H. Romstedt, Modelling of two step high spin \rightleftharpoons low spin transitions using the cluster variation method / H. Romstedt, H. Spiering, P. Gütlich, // *J. Phys. Chem. Solids* 1998. — 8. — 1353-1362.
- ⁹⁹ H. Spiering, Correlations of the distribution of spin states in spin crossover compounds / H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Brun-Yilmaz, J. Kusz, P. Gütlich, // *Coord. Chem. Rev.* 1999. — 190–192. — 629-647.
- ¹⁰⁰ D. Chernyshov, Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound-uncovering the nature of the intermediate phase of [Fe(2-pic)₃]Cl₂.EtOH / D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, and H.-B. Bürgi // *Angew. Chem.*, 2003.— 42(32). — pp. 3825–3830.
- ¹⁰¹ M. Hostettler, Challenges in engineering spin crossover: Structures and magnetic properties of six alcohol solvates of iron(II) tris(2-picolyamine) dichloride / M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, and H. B. Bürgi // *Angew. Chem.*, 2004. — 43(35). — pp. 4589–4594.
- ¹⁰² A. M. Greenaway, E. Sinn, High-spin and low-spin α -picolyamine iron(II) complexes. Effect of ligand reversal on spin state. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. — 100. — 8080-8084.
- ¹⁰³ *International Tables of Crystallography, Vol. E.* — IUCr&Kluwer — 2002.
- ¹⁰⁴ D. Chernyshov, Coupling between spin conversion and solvent disorder in spin crossover solids / D. Chernyshov, N. Klinduhov, K. W. Törnroos, M. Hostettler, B. Vangdal, and H.-B. Bürgi, // *Phys. Rev. B.*, 2007. —vol. 76 — 014406(pp. 1-7).

- ¹⁰⁵ V. A. Money, A study of the thermal and light induced spin transition in [FeL₂](BF₄)₂ and [FeL₂](ClO₄)₂ L = 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)pyrazine / V. A. Money, J. Elhaik, I. R. Evans, M. A. Halcrow, and J. A. K. Howard // Dalton Trans. 2004. — 1. — 65-69.
- ¹⁰⁶ D. Chernyshov, Landau theory for spin transition and ordering phenomena in Fe(II) compounds / D. Chernyshov, H.-B. Bürgi, M. Hostettler, and K. W. Tösrnroos, // Phys. Rev. B., 2004. — vol. 70(9). — 094116(pp. 1-8).
- ¹⁰⁷ A. Jayaraman, Fusion Curve of Cerium to 70 Kilobar and Phenomena Associated with Supercritical Behavior of fcc Cerium // Phys. Rev. 1965. —137. A179.
- ¹⁰⁸ A. Jayaraman, Study of the valence transition in SmS induced by alloying, temperature, and pressure / A. Jayaraman, P. Dernier, and L. D. Longinotti // Phys. Rev. B 1975. — 11 — 2783.
- ¹⁰⁹ P. Tolédano and V. P. Dmitriev, Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals . — World Scientific, Singapore,. —1996. — 397 p.
- ¹¹⁰ E. I. Kut'in, Methods of the theory of singularities in the phenomenology of phase transitions / E. I. Kut'in, V. L. Lorman, and S. V. Pavlov, // Phys. Usp. 1997. — 34. — 497.
- ¹¹¹ E. Codjovi, Pressure and temperature hysteresis in the spin-transition solid Fe (btr) 2 (NCS) 2· H₂O, pure and diluted in Ni matrix / E. Codjovi, N. Menendez, J. Jestic, and F. Varret. // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry, 2001. — 4. — 181-188.
- ¹¹² V. Ksenofontov, The influence of hydrostatic pressure on hysteresis phase transition in spin crossover compounds / V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. G. Levchenko, H. A. Goodwin, and P. Gütllich // J. Phys. Chem. Solids, 1999.— 60. — 393-399.
- ¹¹³ G. G. Levchenko, Pressure effect on temperature induced high-spin–low-spin phase transitions / G. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, and P. Gütllich // Chem. Phys. 2002. — 277. — 125-129.

- ¹¹⁴ H. Watanabe, Ordering phenomena of high-spin/low-spin states in stepwise spin-crossover materials described by the ANNNI model / H. Watanabe, K. Tanaka, N. Bréfuel, H. Cailleau, J.-F. Létard, S. Ravy, P. Fertey, M. Nishino, S. Miyashita, and E. Collet // *Phys. Rev. B.*, 2016. — 93. — 014419
- ¹¹⁵ K. W. Törnroos, Interplay of spin conversion and structural phase transformations: Re-entrant phase transitions in the 2-propanol solvate of tris(2-picolyamine)iron(II) dichloride / K. W. Törnroos, M. Hostettler, D. Chernyshov, B. Vangdal, and H.-B. Bürgi, // *Chem. - A Eur. J.*, 2006. — vol. 12. — no. 24. — pp. 6207 – 6215.
- ¹¹⁶ D. Chernyshov, Chemical disorder and spin crossover in a mixed ethanol–2-propanol solvate of FeII tris(2-picolyamine) dichloride / D. Chernyshov, B. Vangdal, K. W. Törnroos, and H.-B. Bürgi // *New J. Chem.*, 2009. — 33 — 1277-1282.
- ¹¹⁷ I. Maurin, Evidence for complex multistability in photomagnetic cobalt hexacyanoferrates from combined magnetic and synchrotron x-ray diffraction measurements, / I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi // *Phys. Rev. B*, 2009. —vol. 79. — no. 6. — 064420(1-9).
- ¹¹⁸ C. Chong, Metastable state of the photomagnetic Prussian blue analog K_{0.3}Co[Fe(CN)₆] / C. Chong, M. Itoi, K. Boukheddaden, E. Codjovi, A. Rotaru, F. Varret, F. Frye, D. R Talham, I. Maurin, D. Chernyshov, M. Vicente de Castro, // *Phys. Rev. B*, 2011. —vol. 84 — no. 14 — 144102.
- ¹¹⁹ M. Itoi, When local deformations trigger lattice instability: Flow diagram investigations for photoinduced and quenched metastable states in a Prussian blue analog / M. Itoi, I. Maurin, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, D. Chernyshov, and K. Boukheddaden / *Phys. Rev. B*, 2013.— vol. 88. — no. 9. — 094104.
- ¹²⁰ Bernhardt, P. V., Spin Crossover in a Hexamineiron(II) Complex: Experimental Confirmation of a Computational Prediction / Bernhardt, P. V., Bilyj, J. K., Brosius, V., Chernyshov, D., Deeth, Robert J., Foscatto, M., Jensen, V. R., Mertes, N., Riley, M. J. and Törnroos, K. W. // *Chem. - A Eur. J.*, 2018. — 24 (20). — pp. 5082-5085.

- ¹²¹ Adam, A, Strain engineering of photo-induced phase transformations in Prussian blue analogue heterostructures / Adam, A, Poggi, M, Larquet, E, Cortes, R, Martinelli, L, Coulon, P-E, Lahera, E, Proux, O, Chernyshov, D, Boukheddaden, K, Gacoin, T, Maurin, I // *Nanoscale*, 2018. — vol. 10. — no. 34. — pp. 16030–16039.
- ¹²² H. Bolvin, The Neel point for spin-transition systems: toward a two-step transition // *Chem. Phys.* 1996. — 211. — 101-114.
- ¹²³ J.-P. Tuchagues, The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon / J.-P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnár, J. J. McGarvey, and F. Varret // *Top. Curr. Chem.* 2004. — 235. — 84-103.
- ¹²⁴ K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, and F. Varret, One-dimensional Ising-like systems: an analytical investigation of the static and dynamic properties, applied to spin-crossover relaxation // *Eur. Phys. J. B*, 2000. — 15 — 317-326
- ¹²⁵ Boukheddaden, K., Miyashita, S., Nishino, M. Elastic interaction among transition metals in one-dimensional spin-crossover solids. // *Physical Review B*, 2007. — 75(9). — 094112(1-10).
- ¹²⁶ D. I. Khomskii and F. V. Kusmartsev, Intersite elastic coupling and the Invar effect // *Phys. Rev. B*, 2004. — 70. — 012413.
- ¹²⁷ Punegov, V. I., Nesterets, Y. I. & Roshchupkin, D. V. J. Coherent and diffuse X-ray scattering in crystals modulated by a surface acoustic wave // *Appl. Cryst.*, 2010. — 43. — 520–530.
- ¹²⁸ Remhof, A., Liss, K.-D. & Magerl, A. Neutron diffraction from sound-excited crystals // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 1997. — 391. — 485–491.
- ¹²⁹ Techert, S., Schotte, F. & Wulff, M. Picosecond X-Ray Diffraction Probed Transient Structural Changes in Organic Solids *Phys. Rev. Lett.*, 2001. — 86. — 2030– 2033.
- ¹³⁰ Chernyshov D., Kinematic diffraction on a structure with periodically varying scattering function / Chernyshov D., van Beek W, Emerich H, Milanesio M, Urakawa A, Viterbo D, Palin L, Caliendo R. // *Acta Cryst. A*, 2011. — 67(4) — 327-335.

- ¹³¹ Hiismaki, P. *Modulation Spectrometry of Neutrons with Diffractometry Applications*. —Singapore: World Scientific. — 1997. — p. 188.
- ¹³² Jemian, P. R., *Modulated anomalous X-ray scattering* / Jemian, P. R., Enderby, J. E., Merriam, A., Price, D. L. & Saboungi, M.-L. // *Acta Cryst. A*, 1993. — 49. — 743–749.
- ¹³³ A. A. Coelho, *TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++* // *J. Appl. Cryst.*, 2018. — 51. — 210–218.
- ¹³⁴ R. Caliendo, *Patterson selectivity by modulation-enhanced diffraction* / R. Caliendo, D. Chernyshov, H. Emerich, M. Milanesio, L. Palin, A. Urakawa, W. van Beek and D. Viterbo // *J. Appl. Crystallogr.*, 2012. — vol. 45. — no. 3. — 458-470.
- ¹³⁵ Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L., *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction* // *Mater. Res. Bull.* , 1988. — 23. — 447–452.
- ¹³⁶ Burla, M. C., *SIR2004: An improved tool for crystal structure determination and refinement* / Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. // *J. Appl. Cryst.* 2005. — 38. — 381–388.
- ¹³⁷ W. van Beek, *Untangling diffraction intensity : Modulation enhanced diffraction on ZrO₂ powder* / W. van Beek, H. Emerich, A. Urakawa, L. Palin, M. Milanesio, R. Caliendo, D. Viterbo, D. Chernyshov // *J. Appl. Crystallogr.*, 2012. — vol. 45. —no. 4. — 738-747.
- ¹³⁸ D. Chernyshov, *Frequency analysis for modulation-enhanced powder diffraction* / D. Chernyshov, V. Dyadkin, W. Van Beek, and A. Urakawa // *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2016. —vol. 72. — no. 4. — 500-506.
- ¹³⁹ Ferri, D., *Revealing the dynamic structure of complex solid catalysts using modulated excitation X-ray diffraction.* / Ferri, D., Newton, M. A., Di Michiel, M., Chiarello, G. L., Yoon, S., Lu, Y. & Andrieux, J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. — 53. — 8890–8894.

- ¹⁴⁰ Lu, Y., Keav, Ageing induced improvement of methane oxidation activity of Pd/YFeO₃ / Lu, Y., Keav, S., Marchionni, V., Chiarello, G. L., Pappacena, A., Di Michiel, M., Newton, M. A., Weidenkaff, A. & Ferri, D. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. —4. — 2919–2931.
- ¹⁴¹ J. C. Burley, The application of statistical methodology to the analysis of time-resolved X-ray diffraction data / J. C. Burley, D. O’Hare and G. R. Williams // *Anal. Methods*, , Advance Article, 2011. — 3. — 814.
- ¹⁴² Palin, L., Chemical selectivity in structure determination by the time dependent analysis of in situ XRPD data: a clear view of Xe thermal behavior inside a MFI zeolite / Palin, L., Caliandro, R., Viterbo, D. & Milanesio, M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. —17. — 17480–17493.
- ¹⁴³ Guccione, P., Improved multivariate analysis for fast and selective monitoring of structural dynamics by in situ X-ray powder diffraction / Guccione, P., Palin, L., Milanesio, M., Belviso, B. D. & Caliandro, R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. — 20. — 2175–2187.
- ¹⁴⁴ E. Conterosito, CO₂ adsorption in Y zeolite: a structural and dynamic view by a novel principal-component-analysis-assisted in situ single-crystal X-ray diffraction experiment / E. Conterosito, L. Palin, W. van Beek, M. Milanesio, D. Chernyshov, and R. Caliandro // *Acta Cryst. A*, 2019. — 75(2). — pp. 1–9.
- ¹⁴⁵ Jolliffe I.T. *Principal Component Analysis*, // Series: Springer Series in Statistics, 2nd ed. — Springer, NY, XXIX. — 2002. — 487 p.
- ¹⁴⁶ A tutorial on Principal Components Analysis, Jonathon Shlens, 22, 2009; Version 3.01, <https://user.eng.umd.edu/~jzsimon/biol708L/ref/ShlensPCATutorial.pdf>
- ¹⁴⁷ Caliandro, R. & Belviso, D. B. RootProf: software for multivariate analysis of unidimensional profiles // *J. Appl. Cryst.* 2014. — 47, 1087 — 1096.
- ¹⁴⁸ Armandi, M., Garrone, E., Arean, C. O. & Bonelli, B. Thermodynamics of Carbon Dioxide Adsorption on the Protonic Zeolite H-ZSM-5 // *ChemPhysChem*, 2009. — 10. — 3316–3319.
- ¹⁴⁹ K. Rajan, Materials informatics // *MaterialsToday*, 2005. — 8(10), — 38-45.

¹⁵⁰ L. Ward, C. Wolverton, Atomistic calculations and materials informatics: A review // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017. — 21(3). — 167-176.