

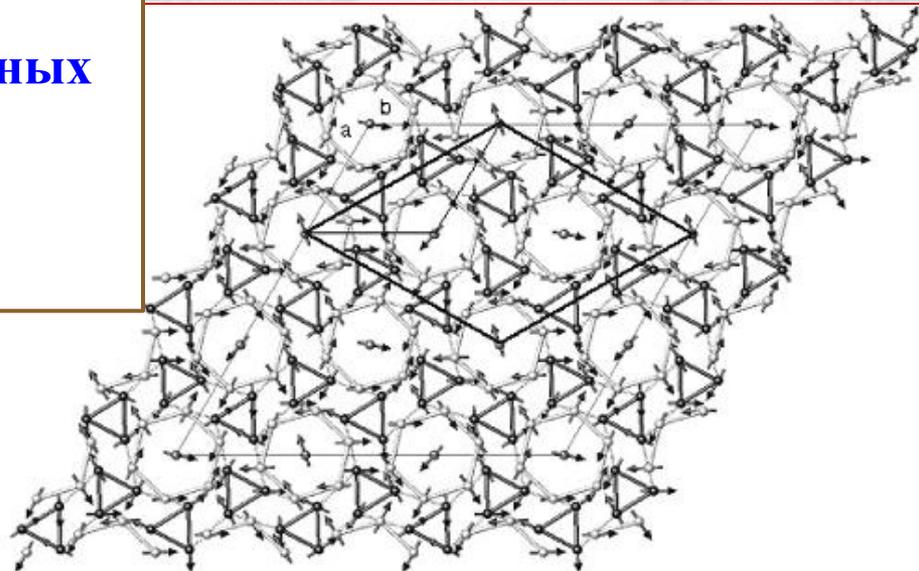
Магнитная кристаллография и дифракция нейтронов – что нового?

Анатолий Михайлович Балагуров

Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка, ОИЯИ, Дубна

- I. Магнитные структуры в кристаллах
- II. Дифракция нейтронов на магнитных структурах
- III. Магнитный структурный анализ

Magnetic structure of $Tb_{14}Ag_{51}$
(126 spins of Tb^{3+} in the unit cell)



Юрий Александрович Изюмов (1933 – 2010)



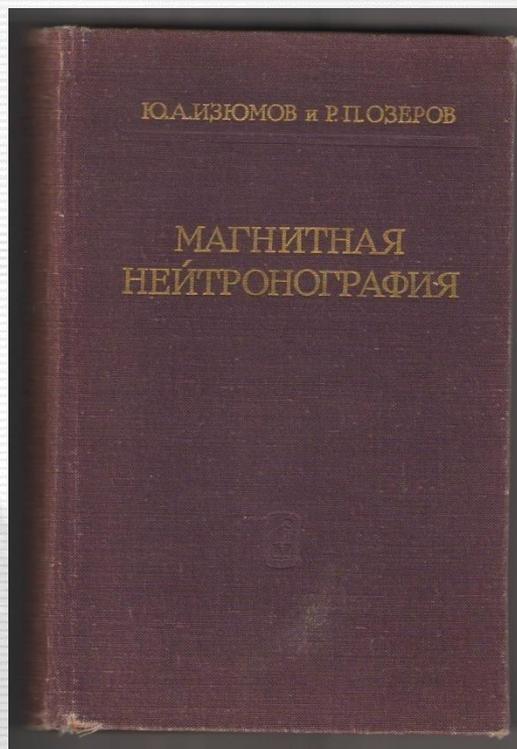
Монографии

- Магнитная нейтронография, 1966.
- Нейтронография магнетиков, 1981.
- Нейтронная спектроскопия, 1983.
- Фазовые переходы и симметрия кристаллов, 1984.
- Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах, 1987.
- Теория сильно коррелированных систем, 2008.

Обзоры в УФН

- 2008 - «Новый класс высокотемпературных сверхпроводников в FeAs-системах»
- 2008 - «Материалы с сильными электронными корреляциями»
- 2002 - «Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма»
- 2001 - «Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов»
- 1999 - «Спин-флуктуационный механизм высокотемпературной сверхпроводимости»
- 1997 - «Сильно коррелированные электроны: t-J-модель»
- 1995 - «Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций»
- 1991 - «Магнетизм и сверхпроводимость в сильно коррелированной системе»
- 1989 - «Магнетизм в высокотемпературных сверхпроводящих соединениях»
- 1988 - «Солитоны в квазиодномерных магнетиках»
- 1984 - «Модулированные, или длиннопериодические, магнитные структуры кристаллов»
- 1980 - «Нейтронографические исследования магнитных структур кристаллов»

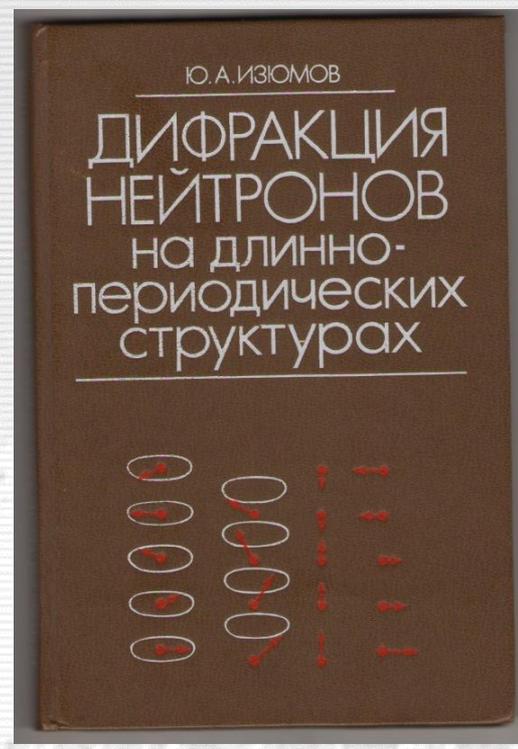
Магнетизм и нейтроны: монографии Ю.А.Изюмова



Ю.А.Изюмов, Р.П.Озеров
“Магнитная нейтронография”
М. 1966



Ю.А.Изюмов, В.Е.Найш, Р.П.Озеров
“Нейтроннография магнетиков”
М. 1981



Ю.А.Изюмов
“Дифракция нейтронов”
М. 1987



Yu. A. Izyumov, V. E. Naish and R. P. Ozerov, “*Neutron diffraction of magnetic materials*”
New York: Consultants Bureau, 1991

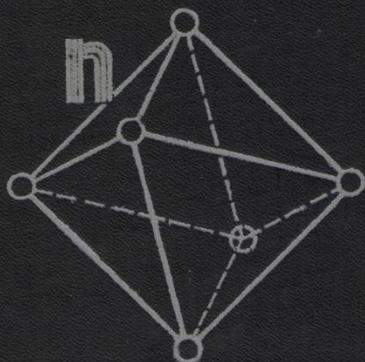
“Нейтронография магнетиков” - рецензия

НЕЙТРОНЫ
И ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров

Нейтронография
магнетиков

Том 2



Предлагаемая читателю **книга уникальна**: это и оригинальная монография, и одновременно прекрасный учебник для всех, кто хочет практически овладеть методами симметрии магнитных структур. Книга доступна любому вдумчивому экспериментатору, да, впрочем, она и рассчитана в первую очередь на них, поскольку позволяет **превратить экспериментальную проблему расшифровки магнитной структуры из искусства в науку**.

При всех достоинствах книги авторам **нельзя не сделать одного серьезного упрека**. Дело в том, что магнитную структуру можно описывать не только задавая ее трансформационные свойства под действием элементов симметрии пространственной группы кристалла (т. е. используя теорию представлений, как это делается в книге), но также задавая ее собственную группу магнитной симметрии. **Теоретически оба способа описания эквивалентны**. Выбрав метод представленного анализа, авторы сделали слишком категорическое утверждение, что метод магнитной симметрии не нужен и он имеет академический интерес. На самом деле не следовало бы **дезориентировать читателя** подобным образом, и в разделах о магнитной симметрии **следовало бы скорее отметить потенциальную эквивалентность обоих подходов**.

Б. К. Вайнштейн, В. А. Копцик
УФН, 137 (1982) 542-543



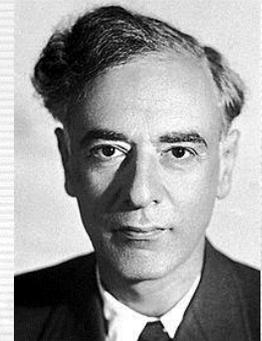
I. Упорядоченные магнитные структуры

Магнитные структуры в кристаллах

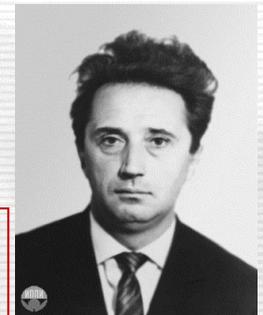
- ❖ до 1930 только ферромагнитные
- ❖ 1932 антиферромагнитные Neel, Landau
- ❖ 1948 ферримагнитные Neel
- ❖ 1950th неколлинеарные (canted) Yafet, Kittel, Dzyaloshinskii
- ❖ 1960th модулированные (несоизмеримые) Herpin et al.
- ❖ 1970th низкоразмерные Birgeneau et al.
- ❖ 1977 фрустрированные Toulouse
- ❖ 2009 **Magnetricity** Bramwell et al.
- ❖ 20?? ???



Louis Néel
1904 - 2000



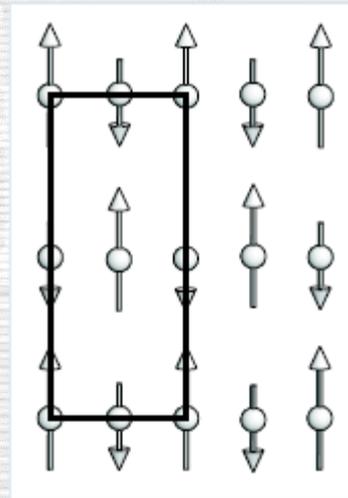
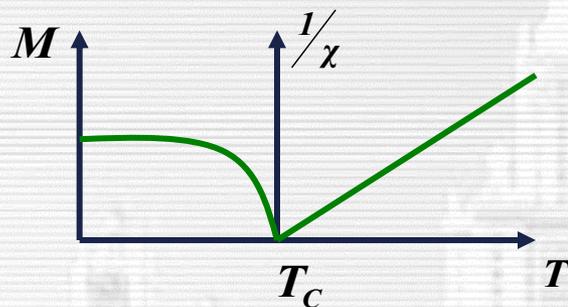
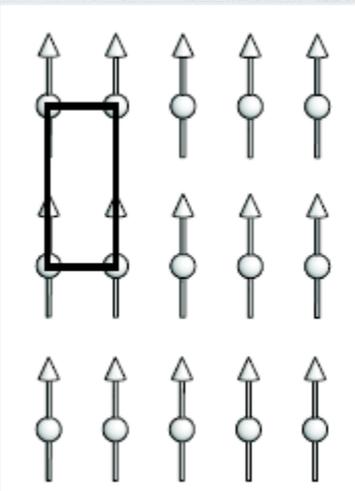
Л.Д. Ландау
1908 - 1968



И.Е. Дзялошинский
1931

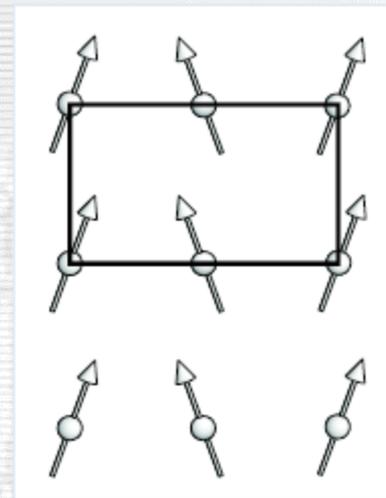
“Обычные” магнитные структуры

Ферромагнетик, $M \neq 0$ при $T < T_C$

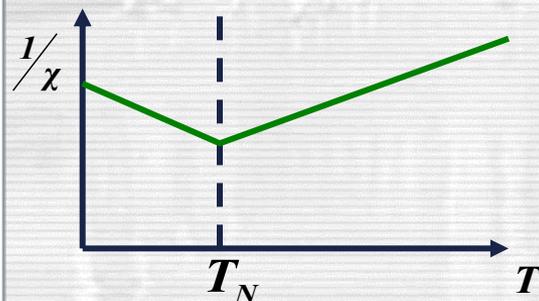
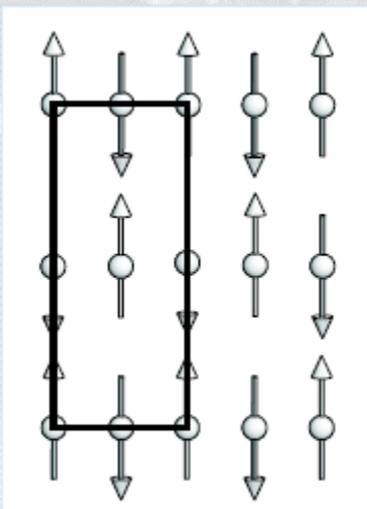


Ферримагнетик
 $\mu_1 \neq \mu_2$

Скошенная
“canted” структура



Антиферромагнетик, $M = 0$ при $T < T_N$

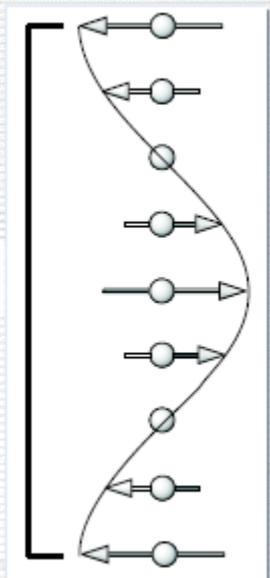


Магнитная и атомная структуры
соизмеримы. Есть магнитная
элементарная ячейка.

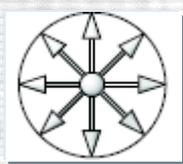
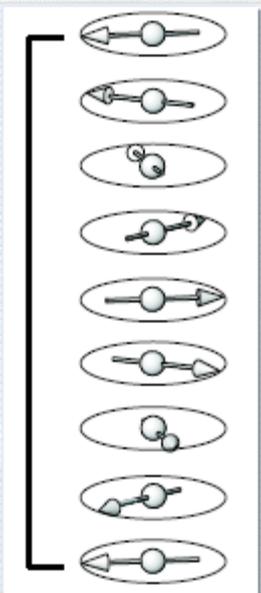
Модулированные (несоизмеримые) магнитные структуры

ErMnO₃, T_N = 42 K

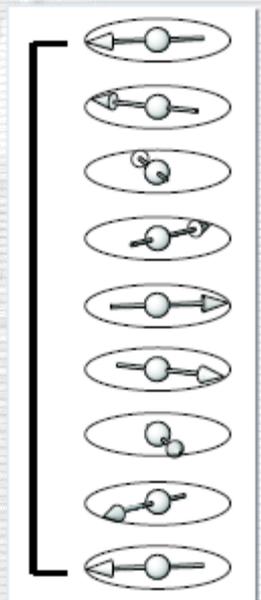
$T_m \gg T_a$



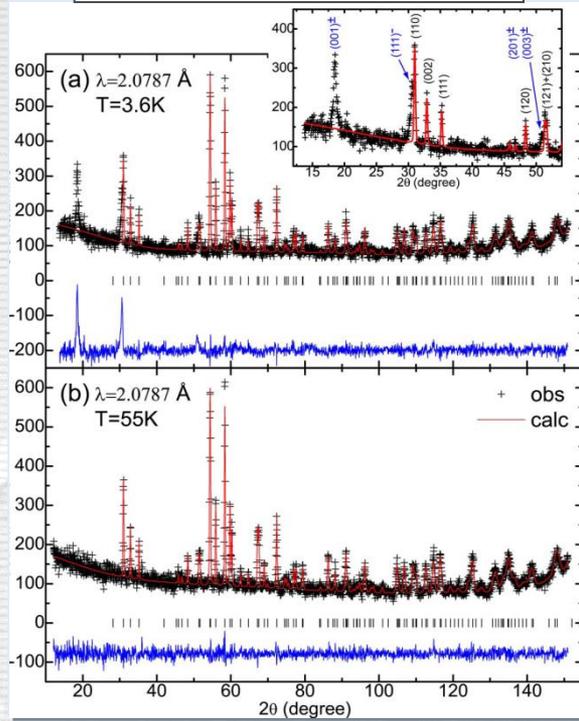
Поперечная спиновая волна



Круговая спираль
Au₂Mn, 1961



Эллиптическая спираль

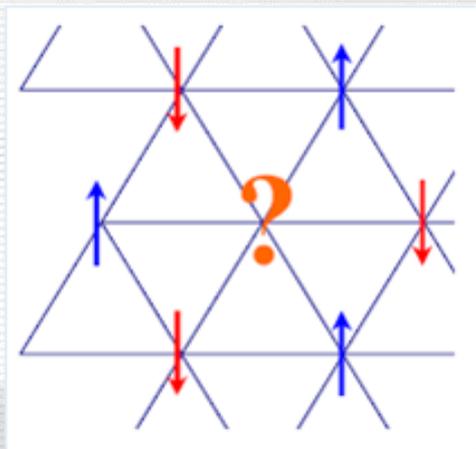


Magnetic diffraction lines are narrow!

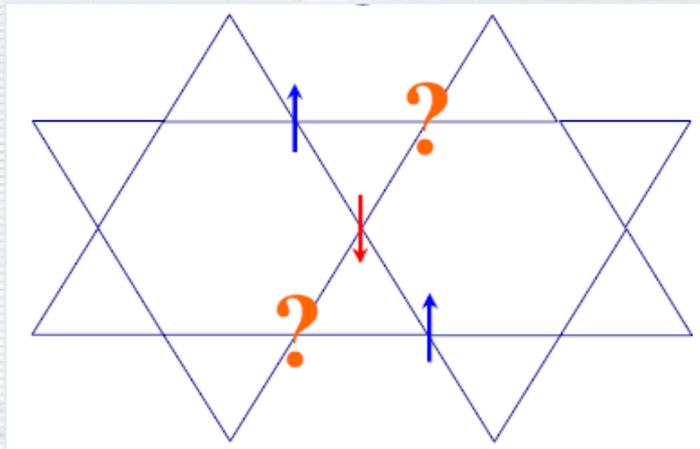
**Магнитная и атомная структуры, как правило, несоизмеримы, $T_m/T_a \neq n$.
Нет магнитной элементарной ячейки.**

“Новые” магнитные структуры

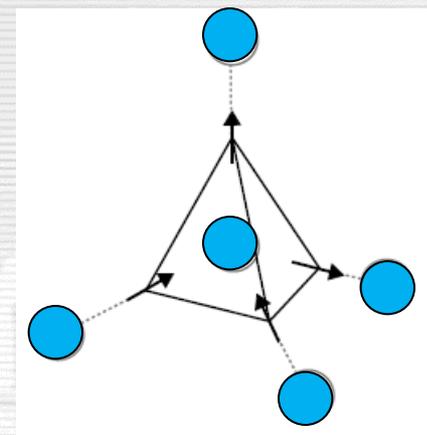
Геометрически фрустрированные магнетики: противоречия во взаимодействии соседей (Gerard Toulouse, 1977); 43-я Школа ПИЯФ, 2009, А. Гукасов “Фрустрированные магнетики со структурой пирохлора”



Triangular lattice:
 YMnO_3



Kagomé lattice: $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$



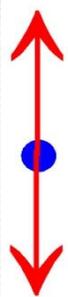
Spin ice: $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

N-вершинные модели

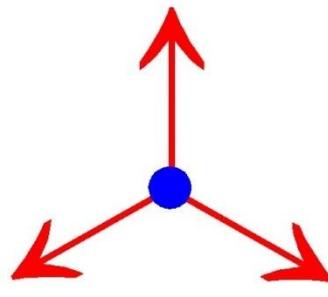
Поттса (R.B. Potts, 1952)

$$J_{ij} \sim \cos \theta$$

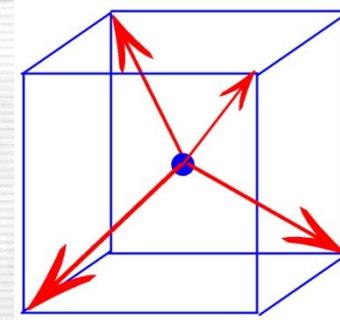
N = 2



N = 3



N = 4



“Ising”, 1925

European Conference on Neutron Scattering, July - 2011: What's new in magnetic neutron crystallography?

Plenary Lecture: Monopoles and **Magnetricity** in Spin Ice

Professor Steve Bramwell
London Centre for Nanotechnology
University College London, UK

The analogy between spin configurations in spin ice materials like $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and proton configurations in water ice, H_2O , has been appreciated for many years (see Bramwell and Gingras, Science, 294, 1495, 2001). However it is only in the last few years that this equivalence has been extended into the realm of electrodynamics. In this talk I shall describe our recent experimental work that identifies magnetic charges ("monopoles"), transient magnetic currents ("magnetricity") and the universal properties expected of an ideal magnetic Coulomb gas (magnetic electrolyte - "magnetolyte"). These universal properties include the Onsager-Wien effect, "corresponding states" behaviour, Debye-Huckel screening and Bjerrum pairing. I will describe experimental results for both traditional spin ice materials ($\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) and a recently discovered system ($\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$).

“Magnetic” Microsymposia:

- **Low-dimensional magnetism**
- **Magnetic thin films**
- **Nanomagnetism**
- **Magnetic structures and excitations**
- **Frustrated magnetism**



5th EUROPEAN CONFERENCE ON NEUTRON SCATTERING

17–22 July 2011
Clarion Congress Hotel Prague



Organised by
Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics
Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic

Conference Chairmen
V. Sechovsky, Charles University in Prague
P. Lukáč, Nuclear Physics Institute ASCR

Organising Secretariat
GUARANT International spol. s r.o. / ECNS 2011
Dpětalova 22, 110 00 Praha 1, Czech Republic
Tel.: +420 284 001 444 | Fax: +420 284 001 448
Email: ecns2011@guarant.cz

www.ecns2011.org

International Advisory Committee

C. Alba-Simionesco
Saclay, France
A. Belushkin
Duisburg, Russia
T. Brückel
Jülich, Germany
J. Campo
Zaragoza, Spain
C. Carlile
ESS, Sweden
A. Deriù
Pavia, Italy
G. Eckold
Göttingen, Germany
J. Igarita
Piñet, Romania
A. Kayser-Piralla
Berlin, Germany
K.D. Knudsen
Kjeller, Norway
F. Leclercq
Lille, France
K.A. McEwen
London, England
K. Mergla
Aghia Paraskevi, Greece
P. Mikula
Řež, Czech Republic
K. Mortensen
Copenhagen, Denmark
W. Petry
Munich, Germany
H. Rauch
Vienna, Austria
A.R. Rennie
Uppsala, Sweden
L. Rosta
Budapest, Hungary
M. Steiner
Berlin, Germany
A. Szytula
Cracow, Poland
A. Taylor
ISIS, United Kingdom
S.B. Vakhrushev
St Petersburg, Russia
A.A. van Well
Delft, The Netherlands
R. Wagner
Grenoble, France

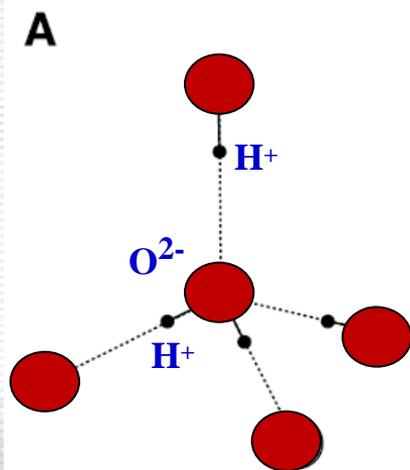
Programme Committee

J. Kilda (chairman)
Grenoble, France
S. Eggli-Baaf
Düsseldorf, Germany
P. Gorla
Oviedo, Spain
A. Goukassov
Saclay, France
J. Hillerk
Prague, Czech Republic
M. Kenzelmann
Viligen, Switzerland
W.F. Kuhs
Göttingen, Germany
C. Pappas
Delft, The Netherlands
P. Radaelli
Oxford, UK
H. Schöber
Grenoble, France
F. Schreiber
Tübingen, Germany
M. Spahn
Grenoble, France
O. Stockert
Dresden, Germany
P. Withers
Manchester, UK
O. Zimmer
Grenoble, France

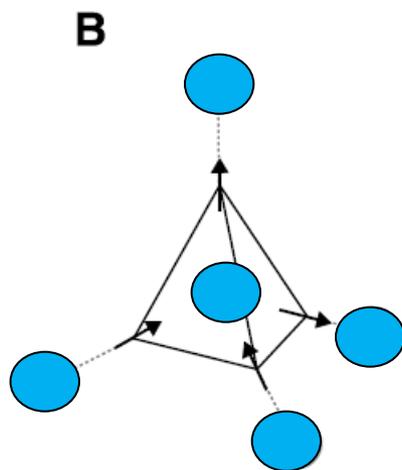


“Новые” магнитные структуры

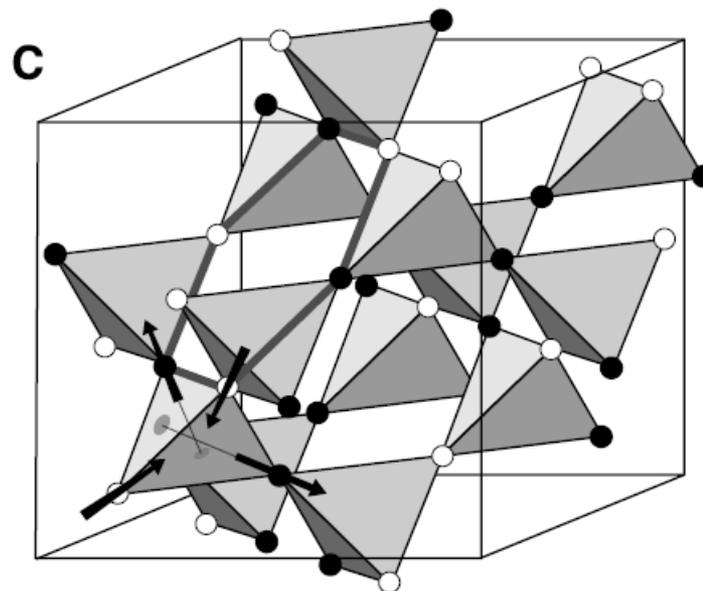
В магнитных макроскопически вырожденных фрустрированных системах можно имитировать магнитные монополи и струны Дирака.



“Правило льда”:
на 4 ковалентных
связях кислорода по 2
протона “two close –
two far”.



Спиновый “лёд”:
2 спина направлены
внутри и 2 спина из
октаэдра – “two in –
two out”.

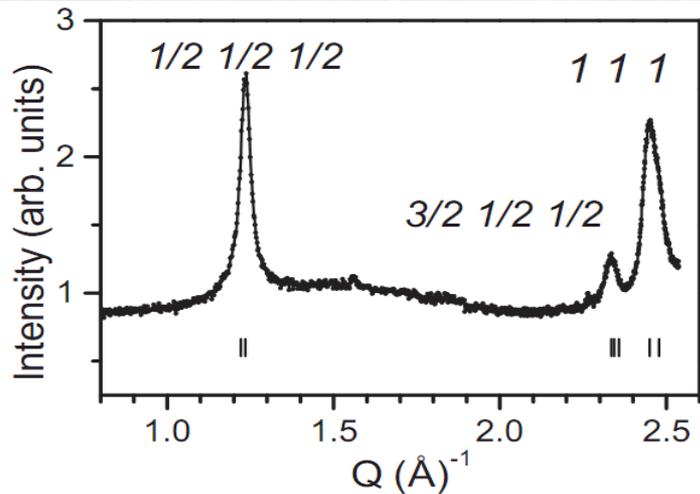
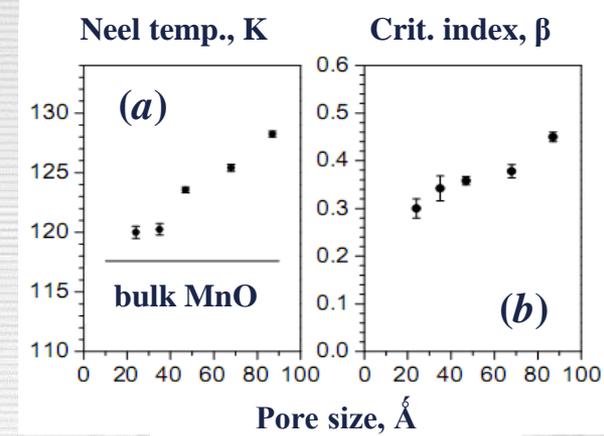
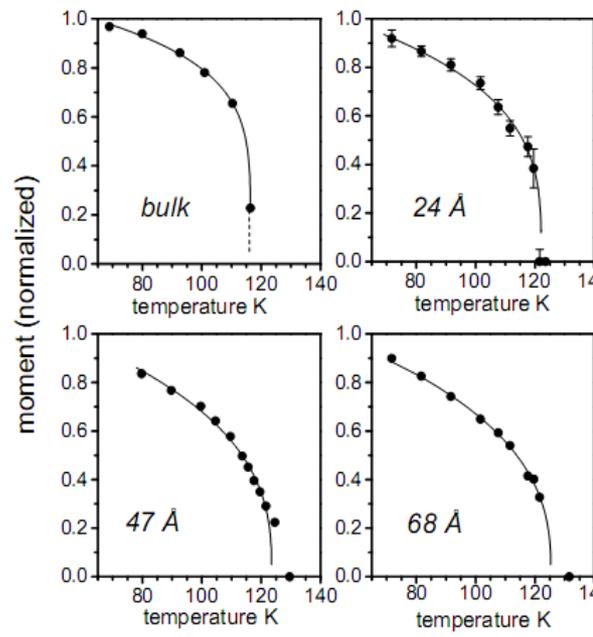
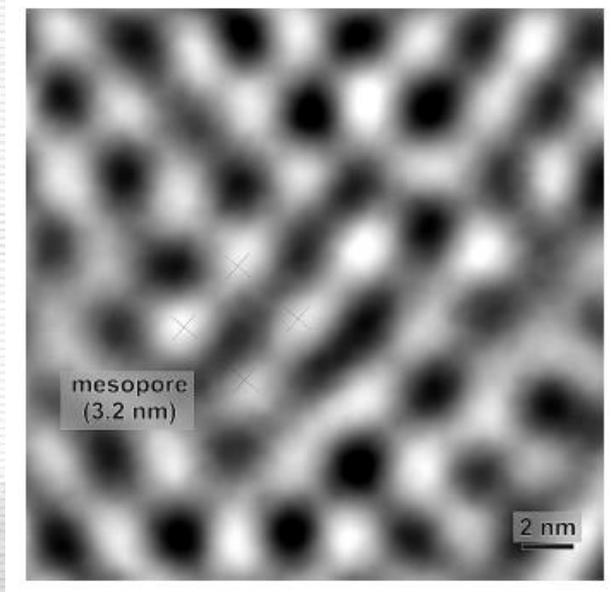


Спины в структуре пирохлора
кристаллов $Dy_2Ti_2O_7$ или $Ho_2Ti_2O_7$.
Шестикратное вырождение по
направлению спинов: 3 (ось 3
порядка в кубе) \times 2 (направление
по оси тетраэдра) = 6.

Дипольные моменты электронных степеней свободы могут быть представлены в виде магнитных зарядов. Эта фракционализация позволяет ввести монополи и связывающие их струны Дирака в спиновой решетке.

Magnetic ordering in nanoporous matrix

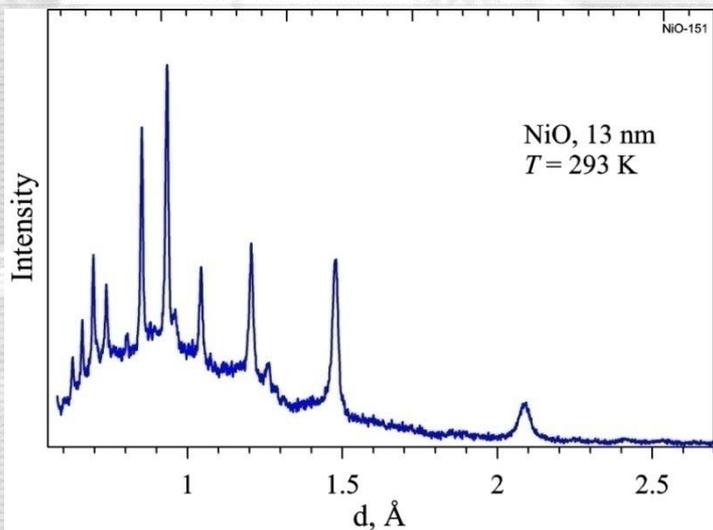
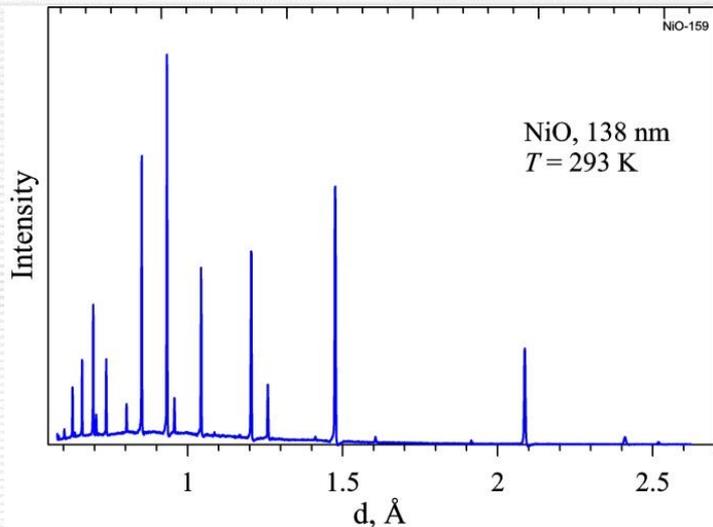
Nanoporous silica MCM-48 matrix



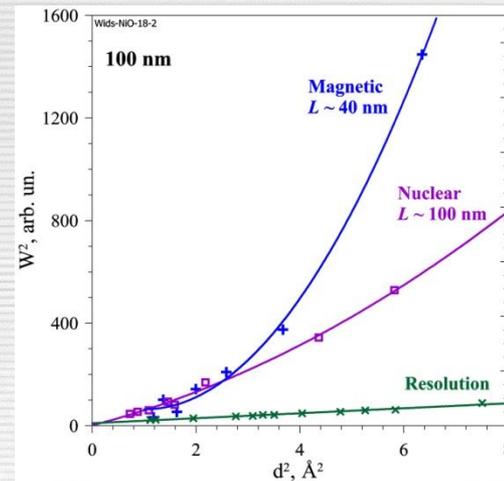
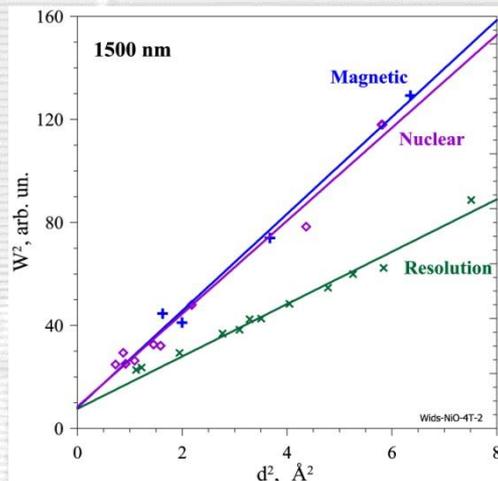
Dependencies of MnO normalized magnetic moment (left), Neel temperature and critical exponent index (right) on pore size.

Neutron diffraction pattern of MnO inside a 47 Å pore matrix. AFM lines are clearly seen.

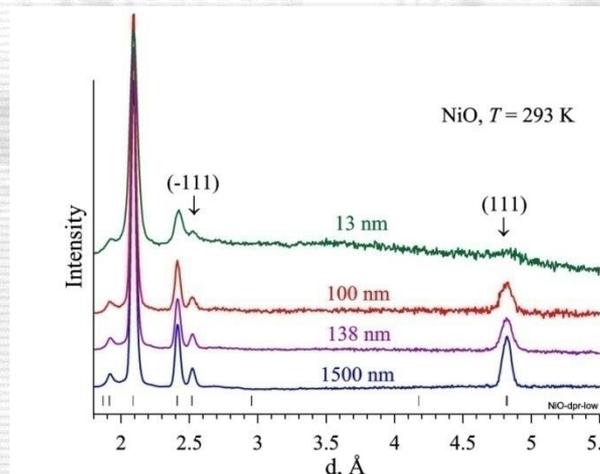
Structural and magnetic size effects in NiO (13, 100, 138 и 1500 nm)



Diffraction patterns of NiO with 13 nm and 138 nm crystallite size



Widths of nuclear and magnetic peaks in diffraction patterns of NiO with 1500 nm and 100 nm crystallite size



Magnetic peaks in diffraction patterns of NiO with various crystallite size

Упорядоченная магнитная структура – явление квантовое (Ordered magnetic state is quantum phenomenon)

До-квантовая эра: диполь – дипольное взаимодействие

$$E_{ab} \sim \mu_a \mu_b / r^3, \quad \text{при } r \sim 2 \text{ \AA}, \quad E \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ eV} \rightarrow T_C \sim 1 - 0.1 \text{ К} \quad (H^* \approx 5 \cdot 10^6 \text{ Э}),$$

но для железа $T_C \approx 1000 \text{ К} \rightarrow E \sim 0.1 \text{ eV}$

Квантовая теория: “обменное” взаимодействие (exchange interaction)

$H_E \sim I \cdot (S_a S_b)$ - гамильтониан Гейзенберга – Дирака – Ван-Флека

$$I = \iint \varphi_a^*(\vec{r}_1) \varphi_b^*(\vec{r}_2) V_{ab} \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad - \text{обменный интеграл}$$



Wolfgang Pauli
1900 - 1958



Werner Heisenberg
1901 - 1976



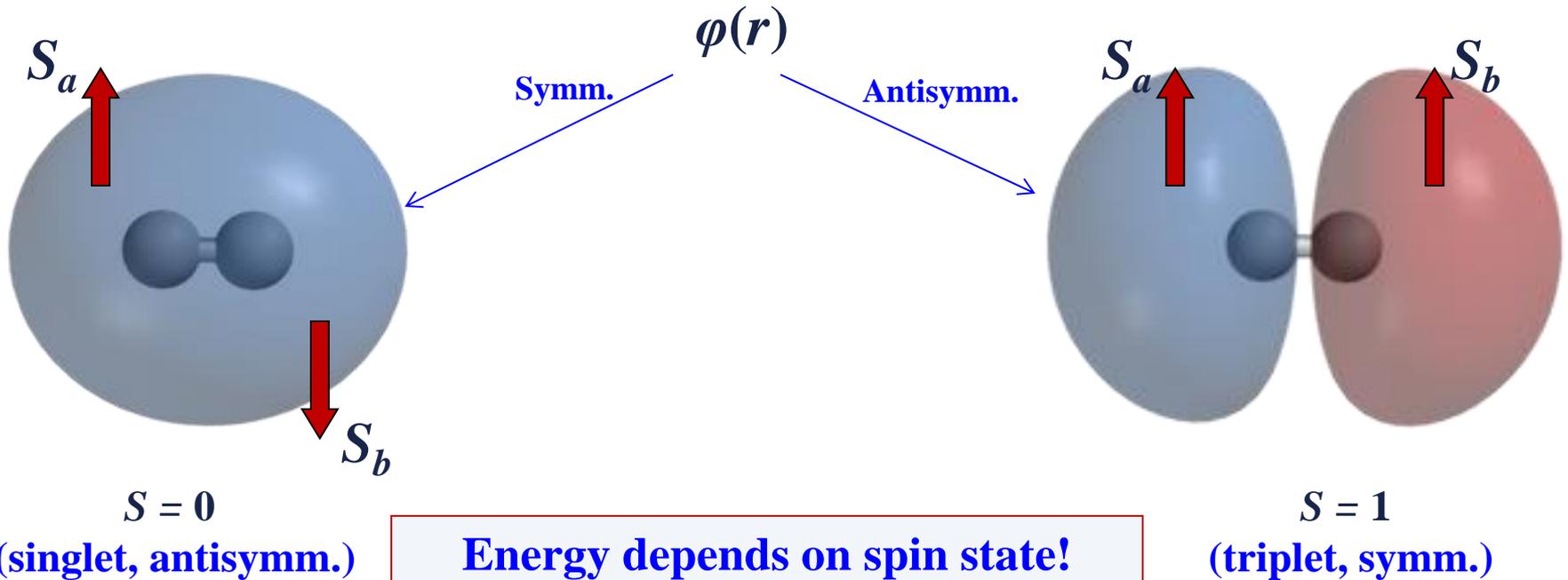
Paul Dirac
1902 - 1984



John Van Vleck
1899 - 1980

Ψ -function for fermions $\psi = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{r})$ must be antisymmetric!

○ = $\varphi(r)$ – coordinate part ↑ = $\chi(r)$ – spin part



Quantum theory: “Exchange” interaction, Electrostatic (Coulomb) potential

$H_E \sim I \cdot (S_a S_b)$ Heisenberg – Dirac – Van Vleck Hamiltonian,

Magnetic ordering is possible at $T \sim 1000$ K !

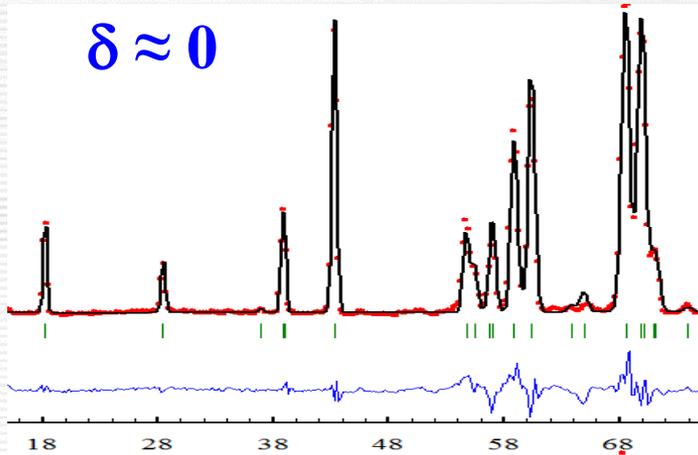
“Магнитные” взаимодействия

❖ “Обменное” взаимодействие (exchange interaction),	$I_{ab}(S_a S_b)$
❖ Дипольное магнитное взаимодействие	$\mu_a \mu_b / r^3$
❖ Спин-орбитальное взаимодействие,	$(v/c)^2 \cdot (l_a s_a)$
❖ Сверхобмен Крамерса-Андерсона (superexchange)	$Mn^{2+} - O - Mn^{2+}$
❖ Двойной обмен (double exchange)	$Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$
❖ s - d (f) взаимодействие	$A_{sb}(s_i S_b)$
❖ РККИ взаимодействие	$\cos(2k_F R_{ab}) / R_{ab}^3$
❖ Взаимодействие Дзялошинского-Мория	$D[S_a S_b]$
❖ Магнитострикционное взаимодействие	$(S_a S_b)^2$
❖ Kugel–Khomskii coupling	$t^2 / U \cdot (S_a S_b)$
❖ ...	

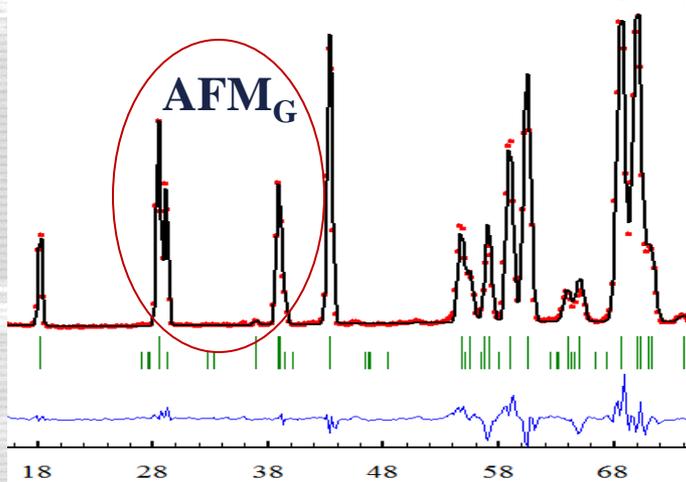
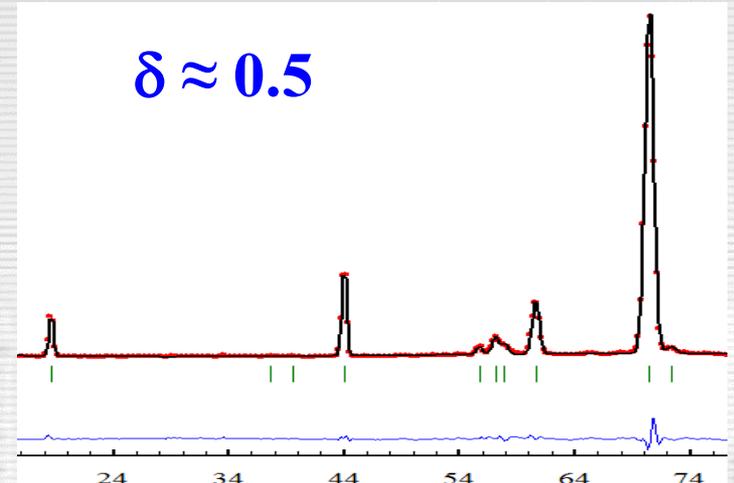
$$\hat{H} = -\sum_{i,j} A_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_{i,j} B_{ij} (\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j)^2 + \sum_i C_i \hat{S}_i^2 + \sum_{i,j} D_{ij} [\hat{S}_i \hat{S}_j] + \dots$$

Many-body problem. Density functional theory. Dynamical mean field approximation.

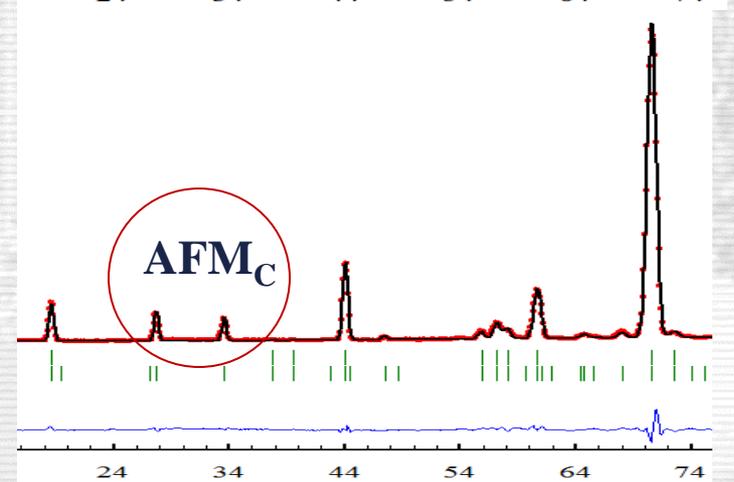
Refinement of atomic and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5+\delta}$



$T = 200 \text{ K}$



$T = 1.5 \text{ K}$

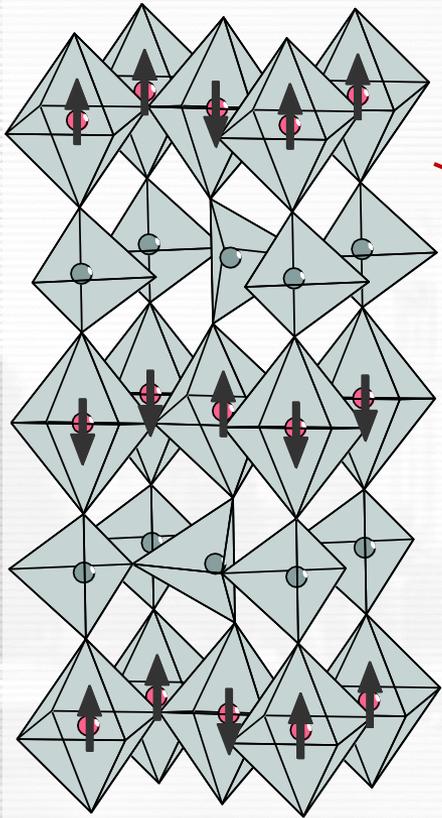


$\text{Sr}_2\text{GaMnO}_5$, sp.gr $Ima2$, G-type AFM

$\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.5}$, sp.gr $P4/mmm$, C-type AFM

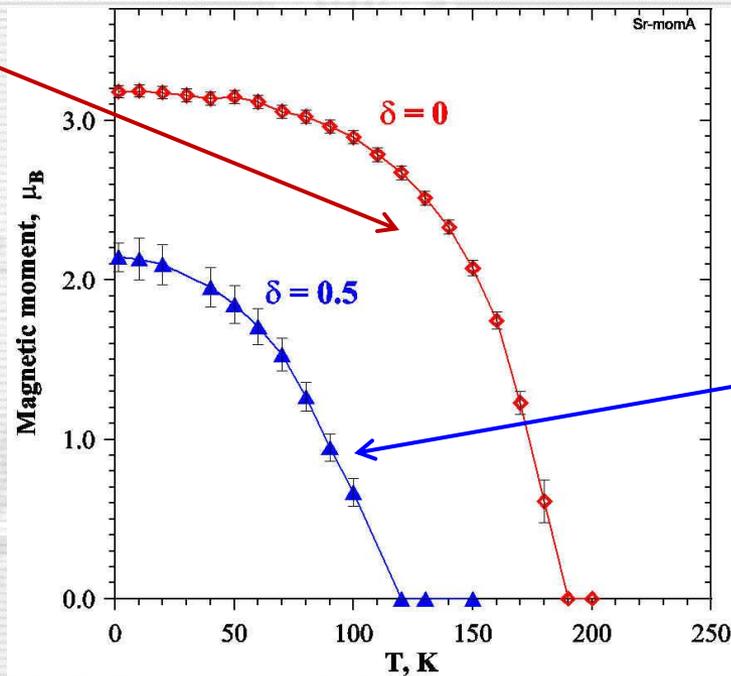
Refinement of atomic and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5+\delta}$

$\delta \approx 0, \text{AFM}_G$

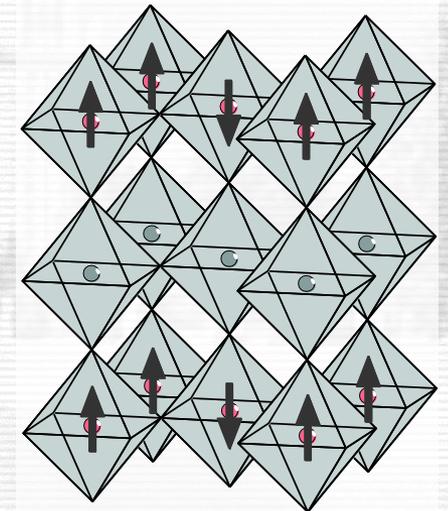


$\text{Sr}_2\text{GaMnO}_5$, $Ima2$,
G-type AFM

Ordered magnetic moment for
 $\delta \approx 0$ and $\delta \approx 0.5$

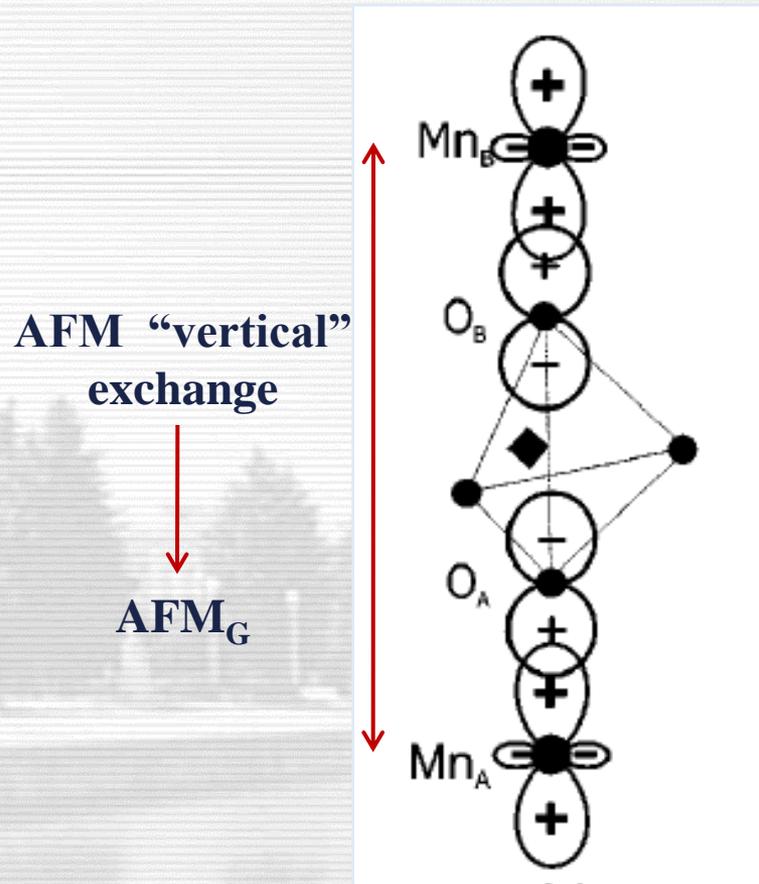


$\delta \approx 0.5, \text{AFM}_C$

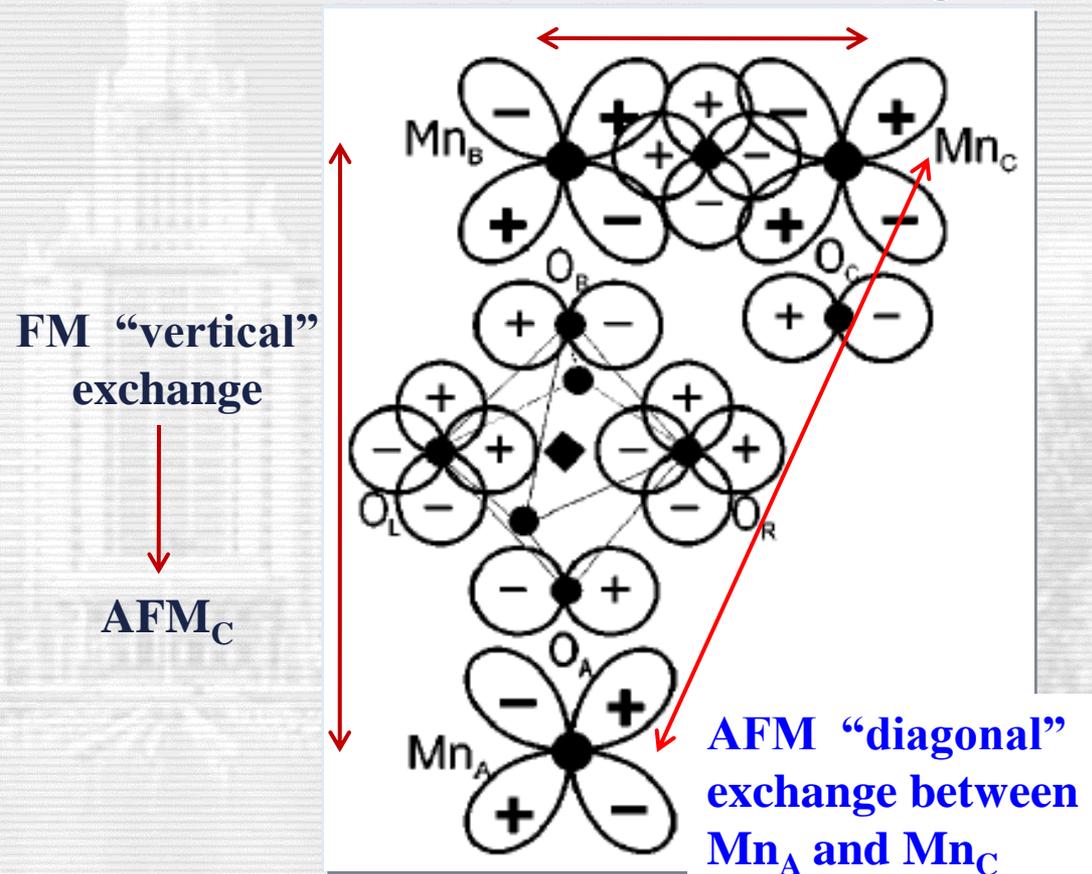


$\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.5}$, $P4/mmm$,
C-type AFM

Refinement of atomic and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5+\delta}$



$\delta \approx 0$, AFM_G



$\delta \approx 0.5$, AFM_C

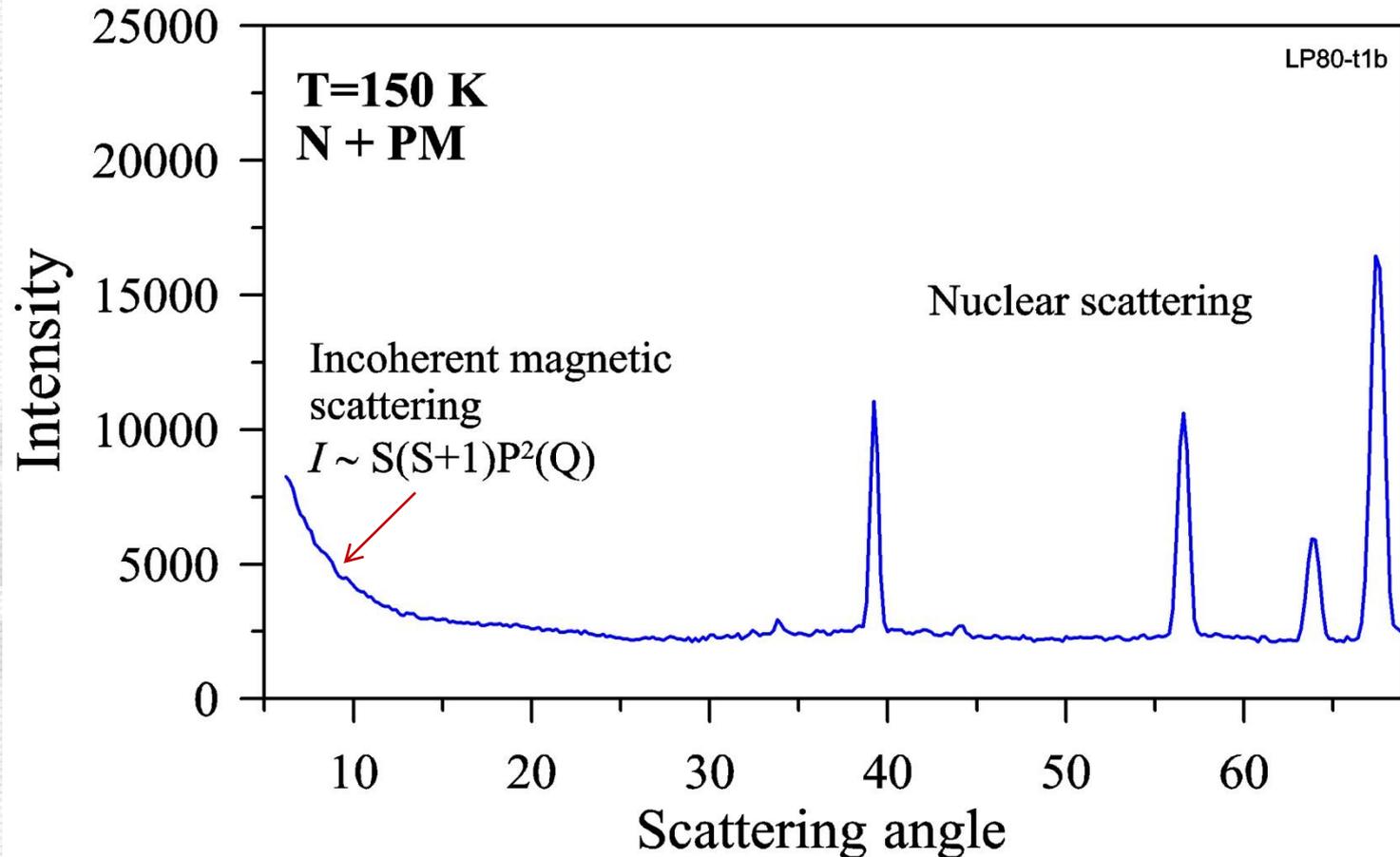
Смешанные магнитные состояния

$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,

$T_N = 130 \text{ K}$, $T_C = 100 \text{ K}$,

DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SINQ (PSI)

at $T < 80 \text{ K}$: FM (85%) + AFM_{CE} (15%)



$T > T_N$, ядерное + парамагнитное рассеяние

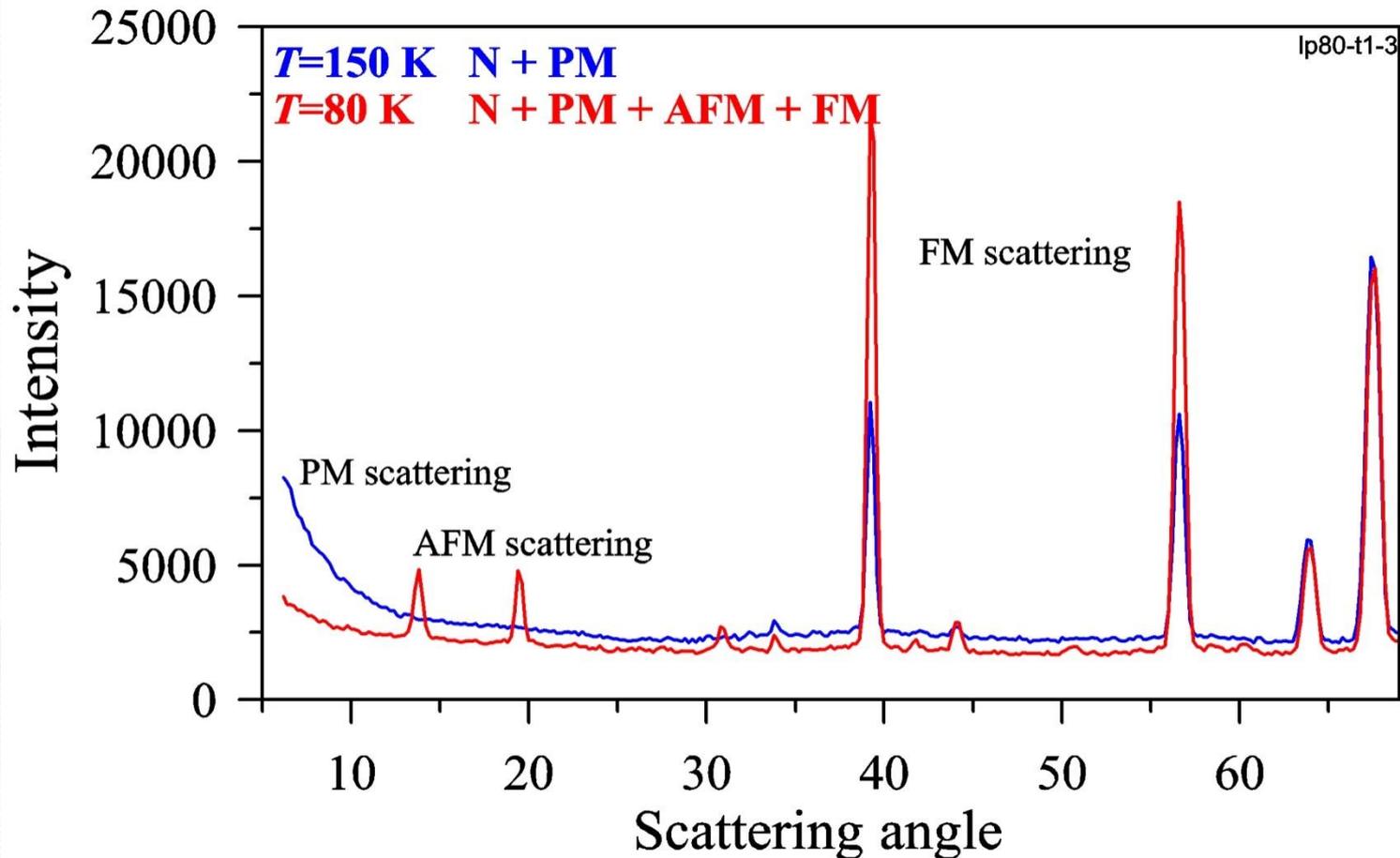
Смешанные магнитные состояния

$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,

$T_N = 130 \text{ K}$, $T_C = 100 \text{ K}$,

DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SING (PSI)

at $T < 80 \text{ K}$: FM (85%) + AFM_{CE}(15%)



$T < T_C$, две магнитные фазы FM + AFM

Смешанные магнитные состояния

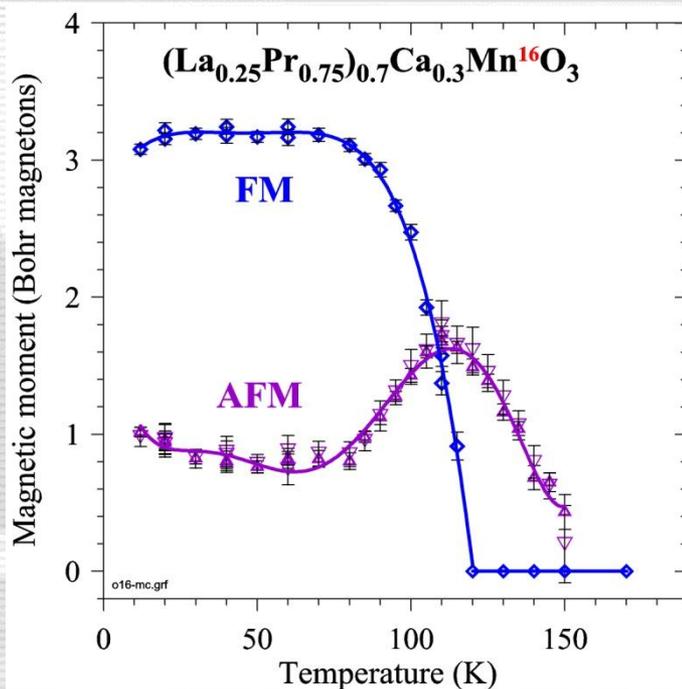


$T_N \approx 130 \text{ K}$, $T_C \approx 120 \text{ K}$,

DMC instrument, $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$, SINQ (PSI)

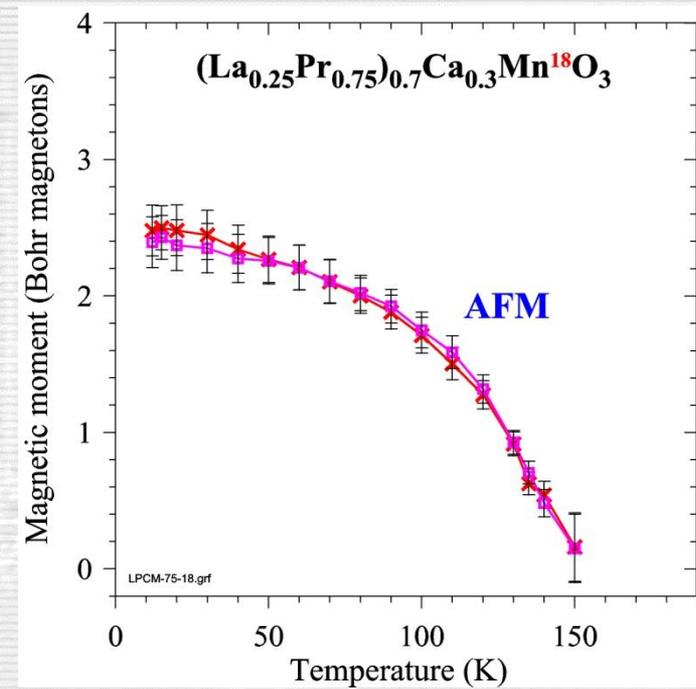
at $T < 80 \text{ K}$: FM (85%) + AFM_{CE}(15%)

LPCM-¹⁶O



$T > 150 \text{ K}$, парамагнетик
 $120 < T < 150 \text{ K}$, AFM
 $T < 120 \text{ K}$, FM + AFM

LPCM-¹⁸O



$T > 150 \text{ K}$, парамагнетик
 $T < 150 \text{ K}$, AFM



II. Магнитный нейтронный дифракционный эксперимент

Neutron sources for condensed matter studies

I. Continuous neutron sources

$W = 10 - 100$ MW

Const in time, 234 RRs

Region	Operational RRs
Africa	9
Americas	66
Asia/Pacific	59
Europe (with Russia)	100

FRM II, Germany
ANSTO, Australia
CARR, China
PIK, Russia

II. Pulsed neutron sources

$W = 0.1 - 5$ MW

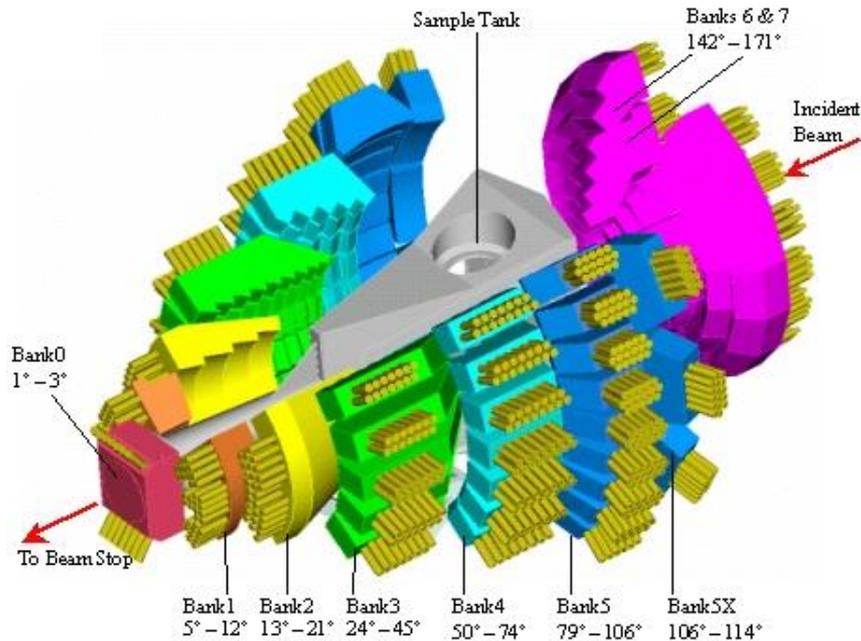
Pulsed in time, 5 PSs

Region	Operational PSs
Africa	0
Americas	2
Asia/Pacific	1
Europe (with Russia)	2

ISIS, UK
LANSCCE, USA
SNS, USA
J-SNS, Japan
IBR-2, Russia
ESS, Europe
LANSCCE (new)
Ch-SNS, China
IN-06, Russia

Neutron detectors. New generation.

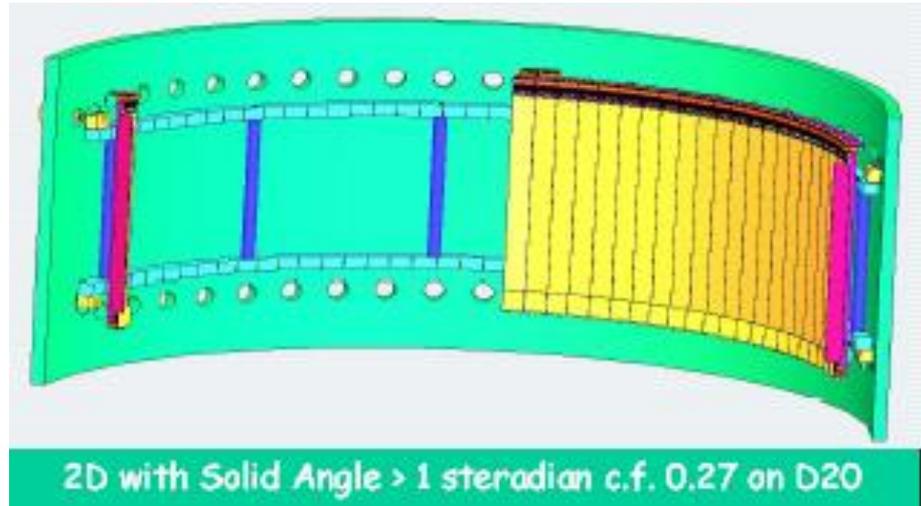
GEM at ISIS, UK



TOF diffractometer

ZnS/⁶Li detector, $\Omega_{\text{det}} \approx 3.86$ sr

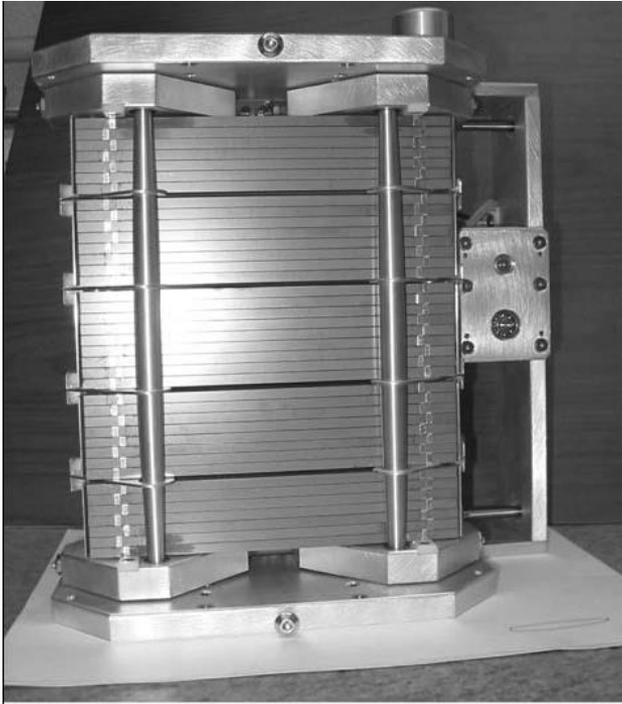
DRACULA at ILL, France



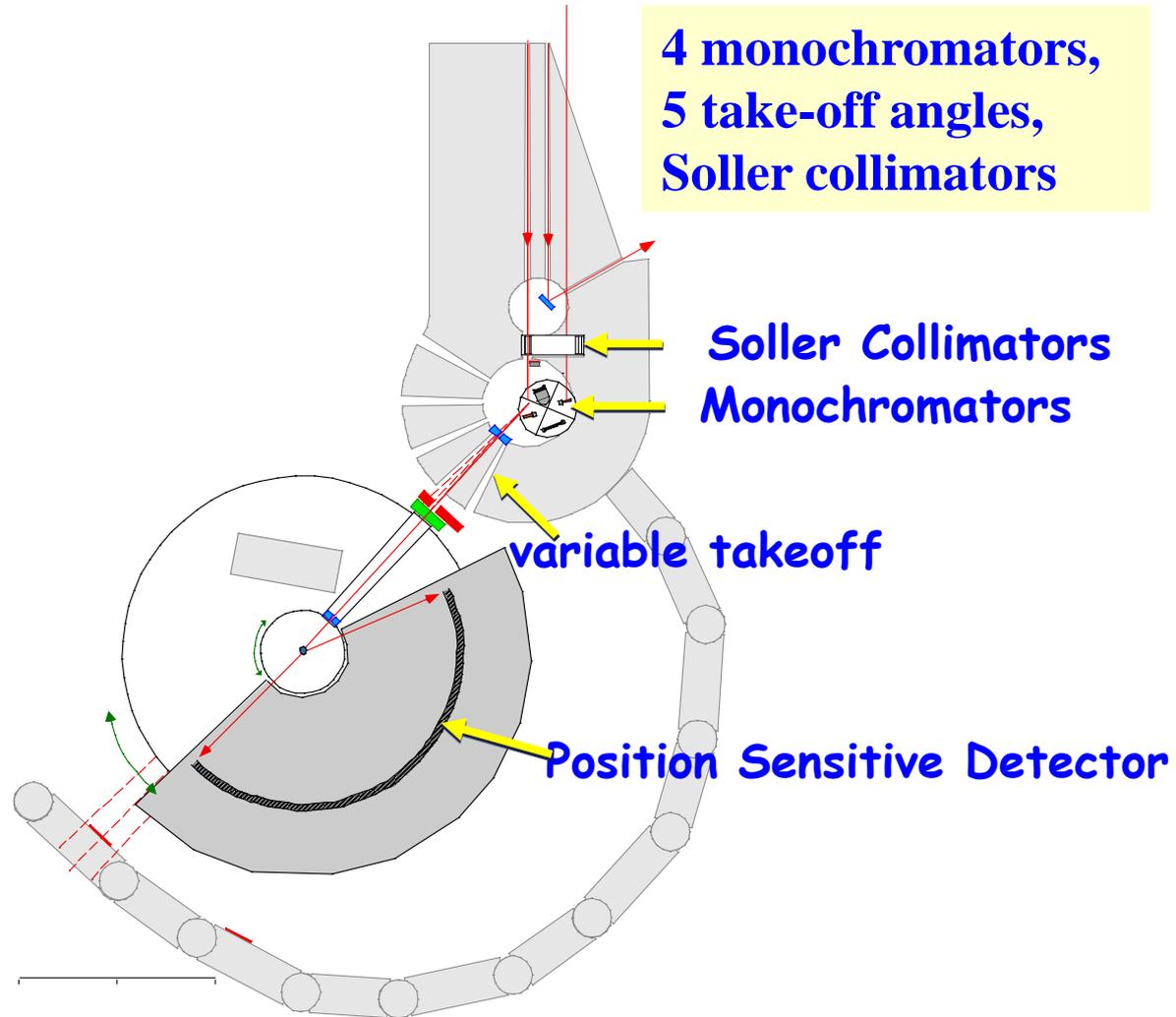
$\lambda = \text{const}$ diffractometer

Linear-wire, ³He PSD, $\Omega_{\text{det}} \geq 1$ sr

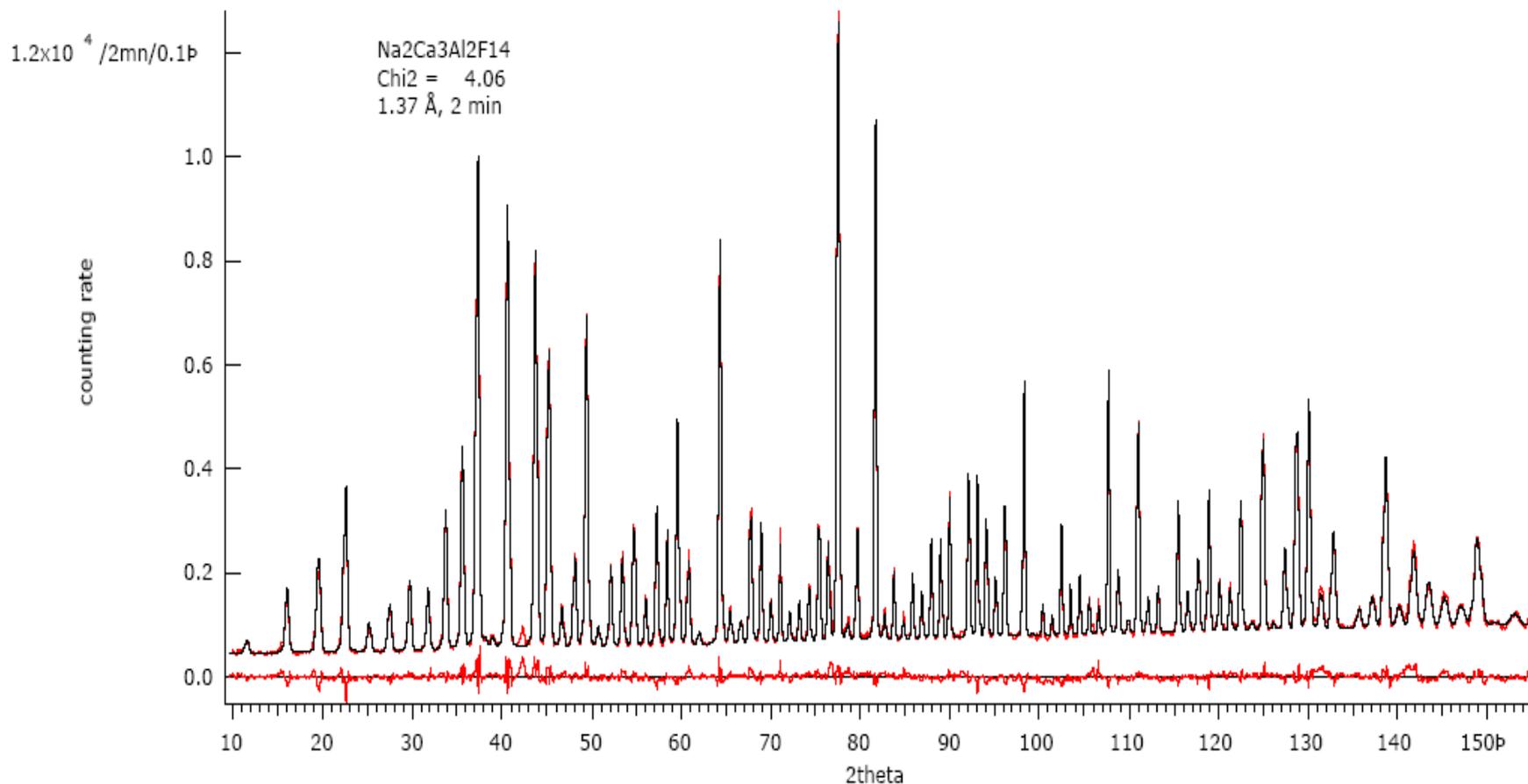
$\lambda = \text{const}$, дифрактометр D20, ILL (Гренобль)



Variable bending double-focusing Si-monochromator

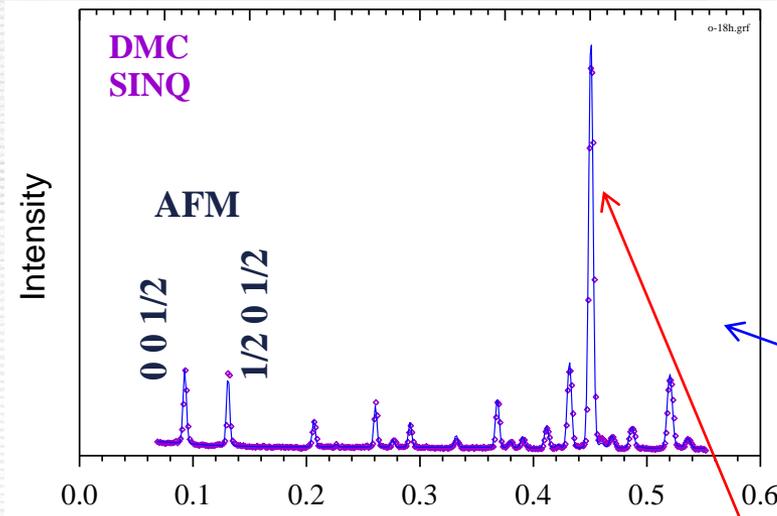


High-intensity and high-resolution diffraction with $\lambda = \text{const}$ diffractometer



**Diffraction pattern obtained in 2 minutes on D20 (ILL) in high-resolution mode.
NAC-standard, Hansen et al. 2003.**

Optimization of neutron powder diffractometers for magnetic and structural studies



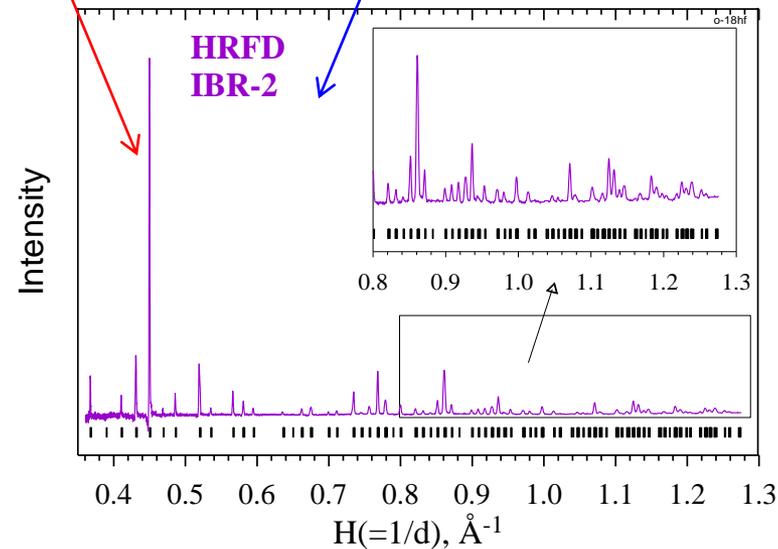
Magnetic structures:

- medium resolution: $\Delta d/d \approx 0.01$
- optimized for large d_{hkl} (up to 20 Å)

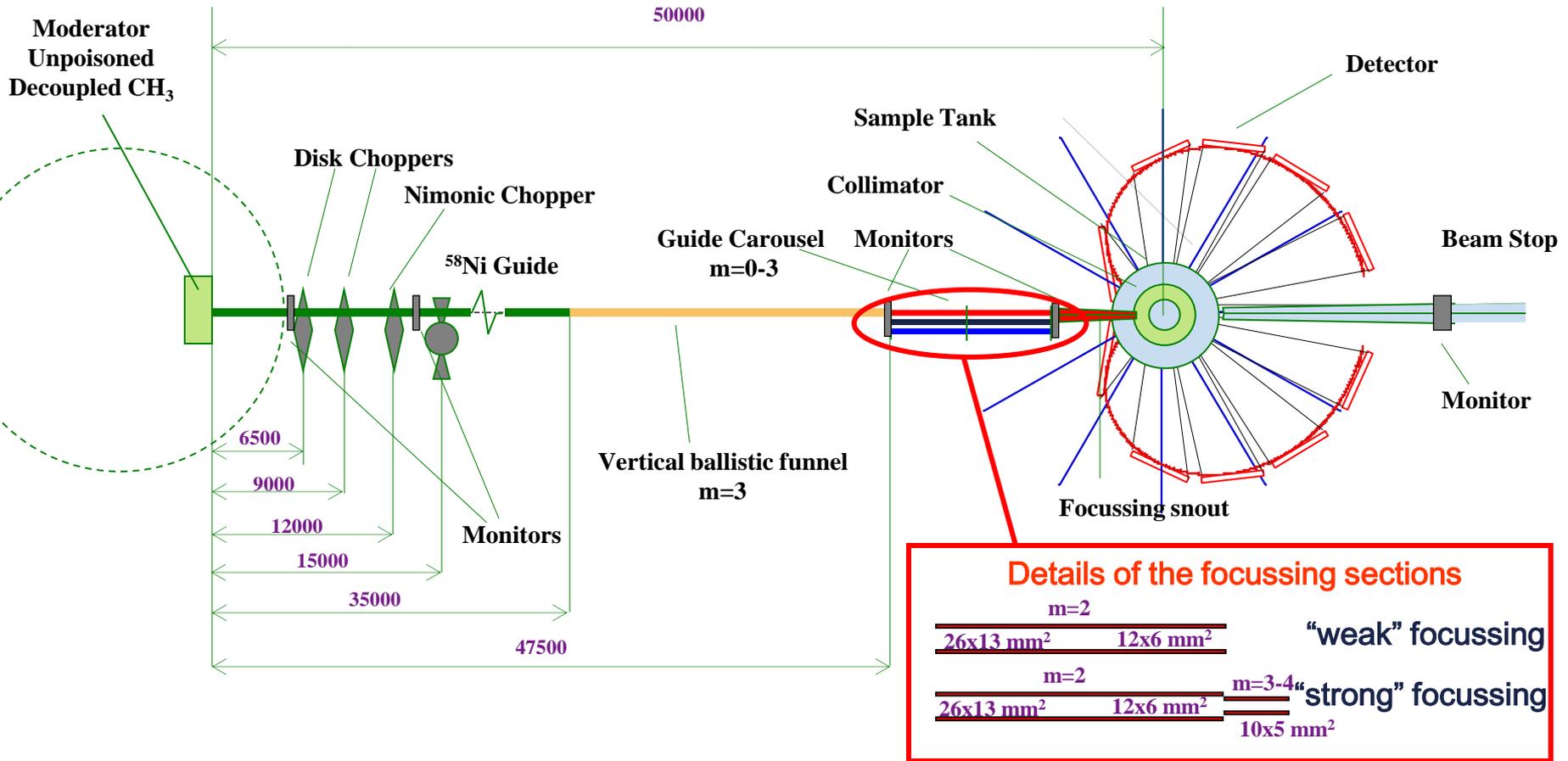


Atomic structures:

- high resolution: $\Delta d/d \approx 0.001$
- optimized for d_{hkl} from 0.6 to 3 Å



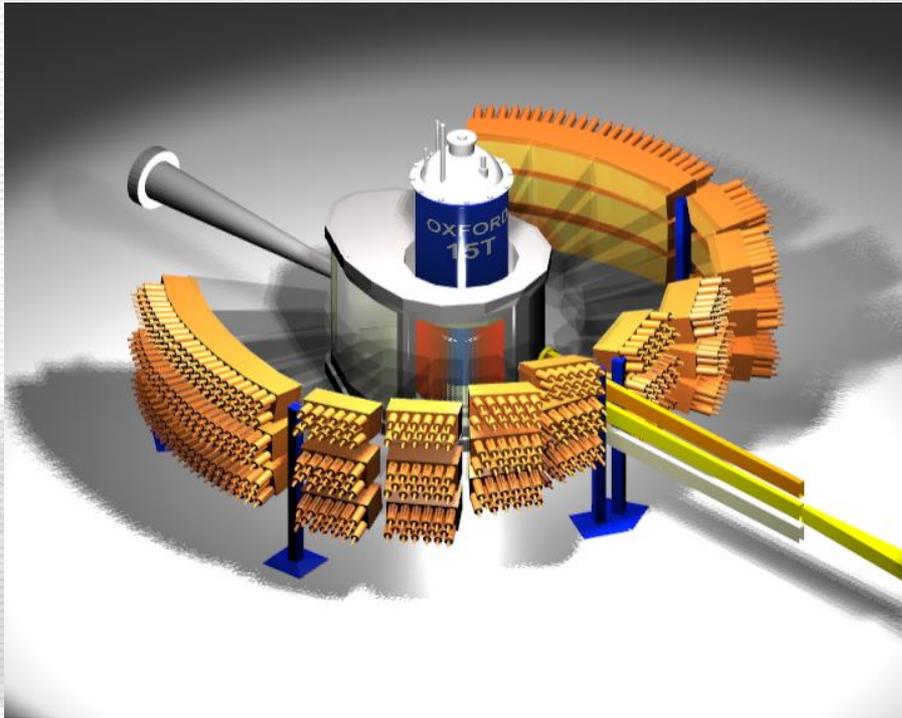
TOF high-resolution magnetic diffractometer WISH, ISIS, UK



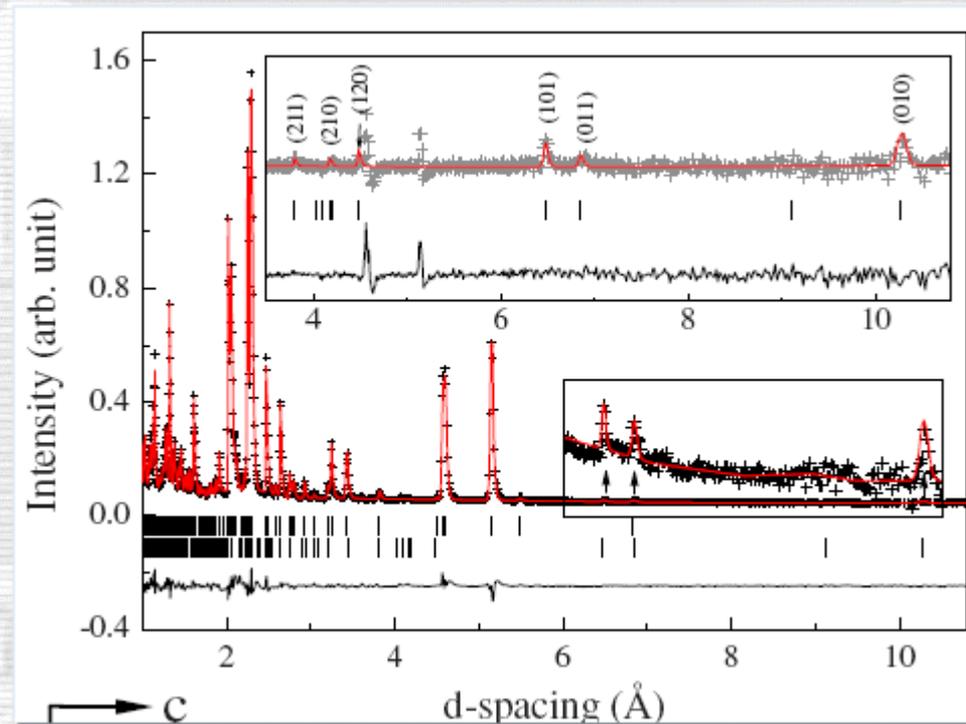
WISH schematic drawing

TOF high-resolution magnetic diffractometer WISH (ISIS, UK)

for simultaneous refinement of crystal and magnetic structures



Detector system of the WISH diffractometer. ZnS scintillator detectors are covering all scattering angles between 10° and 175° .



Diffraction pattern of $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ at $T = 10 \text{ K}$ measured with WISH diffractometer. The inset shows the refinement of the pure magnetic scattering.

from D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. B (2010)

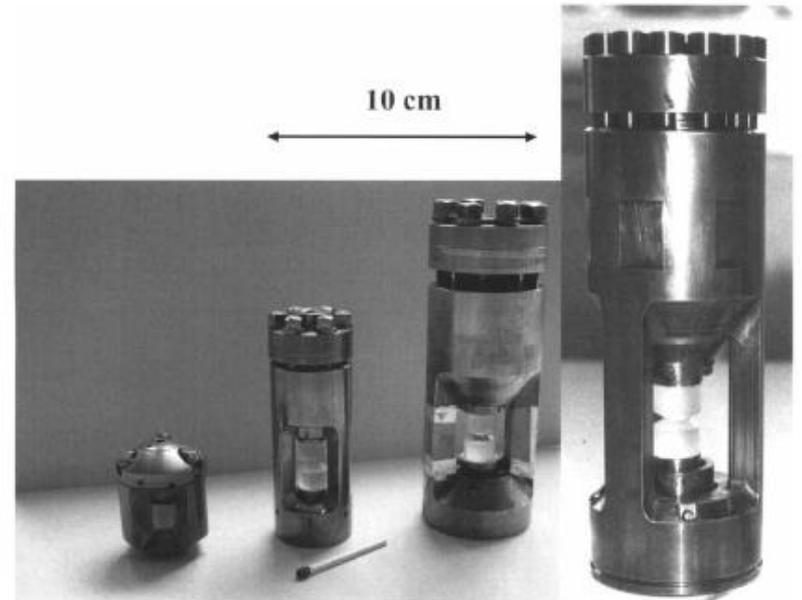
“Kurchatov-LLB” single crystal anvil cells



Igor Goncharenko

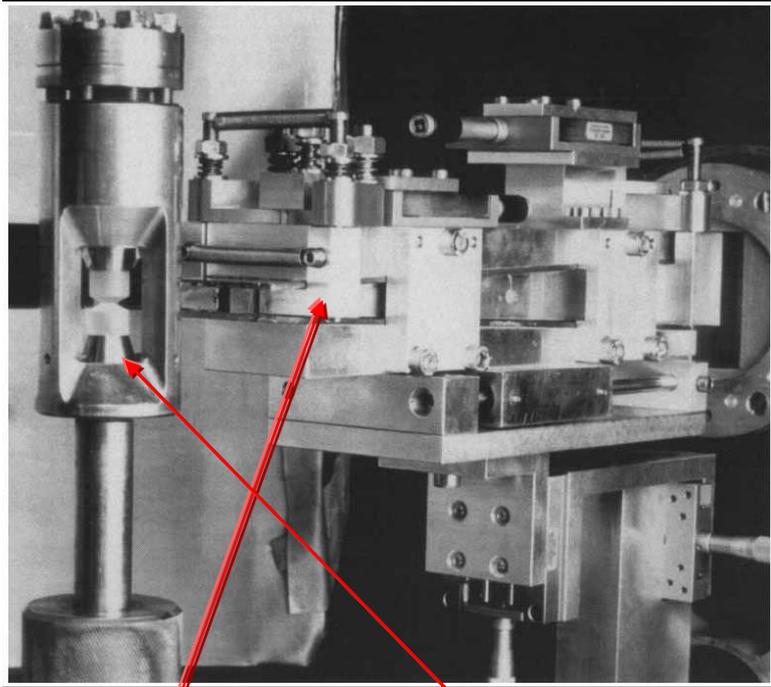
02.06.1965 – 04.11.2007

(diving accident in the Red Sea)



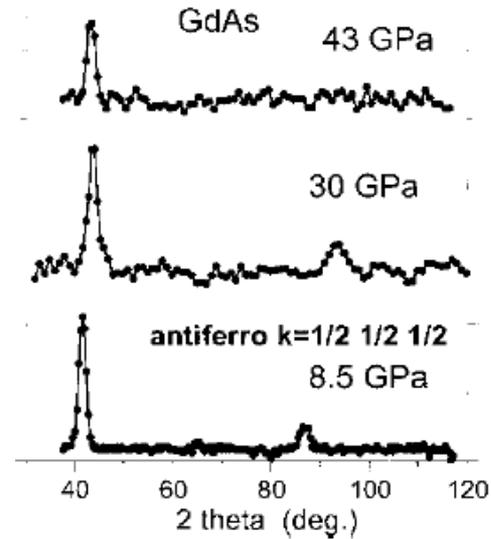
Compact “Kurchatov-LLB” high-pressure cells for low-temperature neutron diffraction

Diffractometer G6.1 MICRO at the LLB (Saclay)



Focusing system and Kurchatov – LLB pressure cell on specialized high-pressure diffractometer G6.1 (LLB, Saclay) with

$\lambda = 4.8 \text{ \AA}$

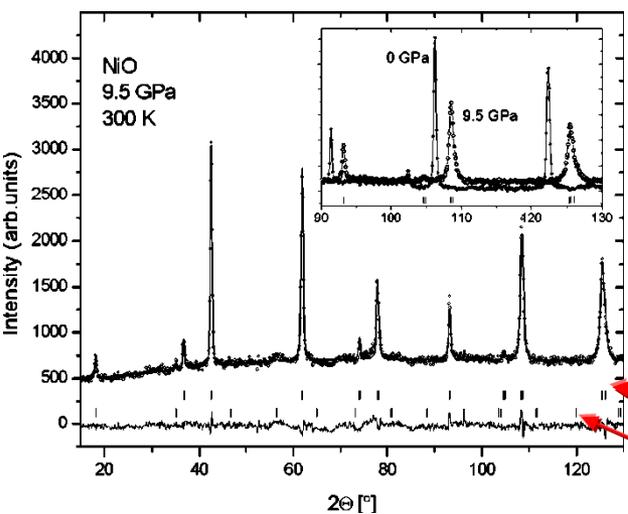


GdAs measured at
 $T = 1.4 \text{ K}$ and
 $P = 8.5, 30, 43 \text{ GPa}$
with G6.1.
PRB 64 (2001).

G6.1 with sapphire or diamond anvil cells allows neutron diffraction experiments at: pressures as high as **50 GPa**, temperatures down to **0.1 K**, applied magnetic fields up to **7.5 T**.

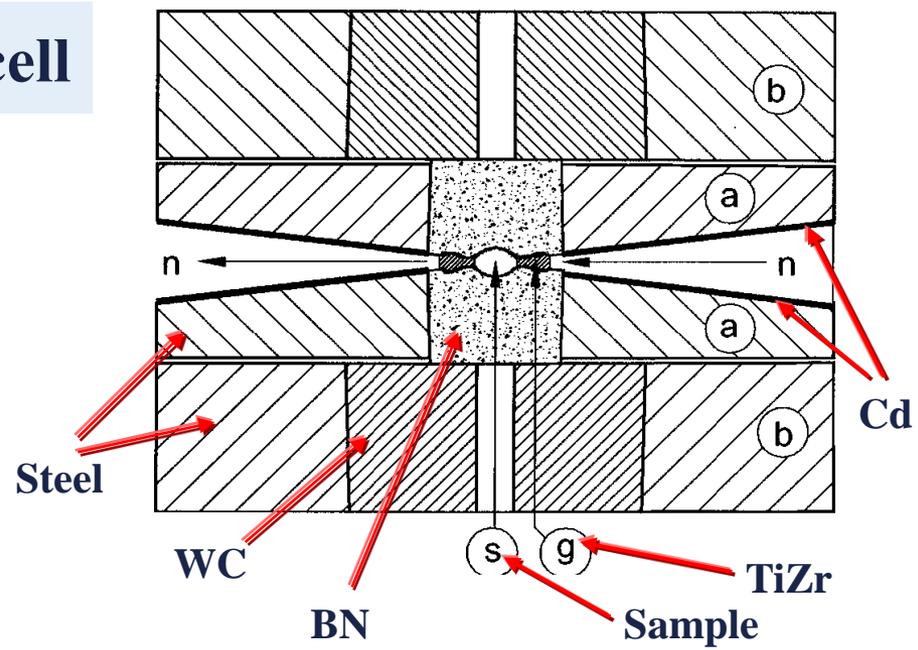
I.N. Goncharenko (2004) “Neutron diffraction experiments in diamond and sapphire anvil cells” High Press. Res. 24, 193

“Toroid” or “Paris – Edinburgh” cell



HRPT, SINQ:
NiO
P = 0 – 9.5 GPa
T = 300 K
 $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$
 $V_s = 100 \text{ mm}^3$
t = 4 hours

nuclear
 magnetic



Toroid cells are used at:

- POLARIS (PEARL), ISIS (1992)
- HIPD, LANSCE (1994)
- DN-12, FLNP, JINR (2002)
- HRPT, SINQ (2005)
- ...

$P_{\text{max}} = 10 \text{ GPa (WC)}$
 $P_{\text{max}} = 30 \text{ GPa (diamond)}$
 $T = 90 - 1000 \text{ K}$
 $V_s = 30 - 100 \text{ mm}^3$



“Toroid type high-pressure device: history and prospects”
 L.G. Khvostantsev et al., High Pressure Research (2004)

Дополнительные экспериментальные методы

- **синхротронное излучение**
возможно разделение спинового и орбитального вкладов,
элементарная чувствительность вблизи края поглощения
- **мюонная спектроскопия (μ SR)**
может быть определена доля объема, занятого магнитной фазой,
могут быть измерены малые магнитные моменты
- **γ -резонансная спектроскопия (Mössbauer effect)**
 $ME \approx \mu$ SR, но для определенных изотопов (87 изотопов 46 элементов)
- **ядерный магнитный резонанс (NMR)**
 $NMR \approx \mu$ SR, но с магнитным полем на образце ($\sim 10^4$ э)

Muon spin spectroscopy (μ SR): $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_\mu + \nu_e$

Only a few number of muon beams are available at: PNPI, PSI, TRIUMF, ISIS, J-PARC

Muon spin rotation or relaxation, with or without external magnetic field, are investigated.

The main relation: $N = N_0 e^{-t/\tau} \cdot [1 + aP(t)\cos(\omega t + \varphi)]$ – positron intensity as a function of time

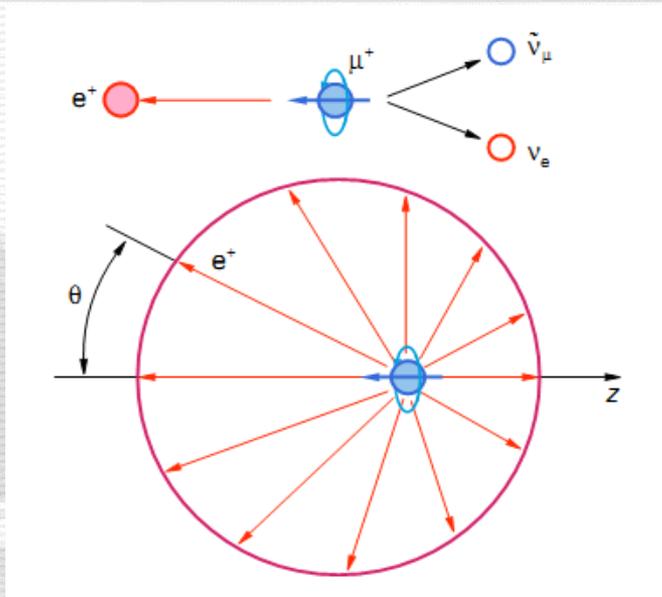
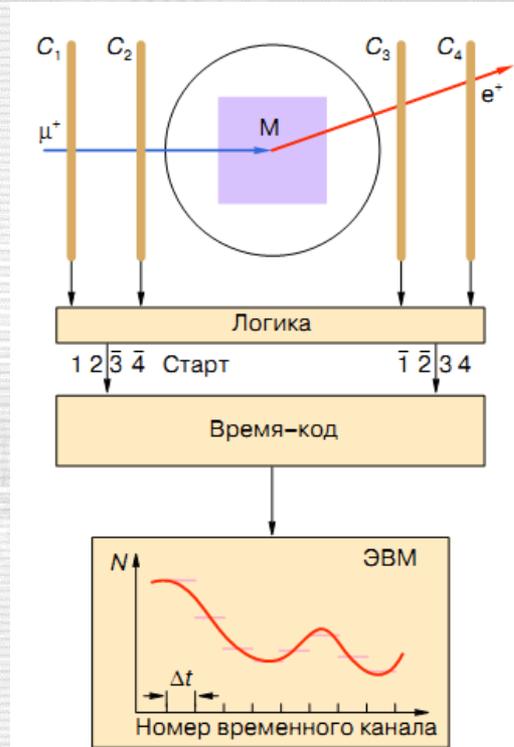
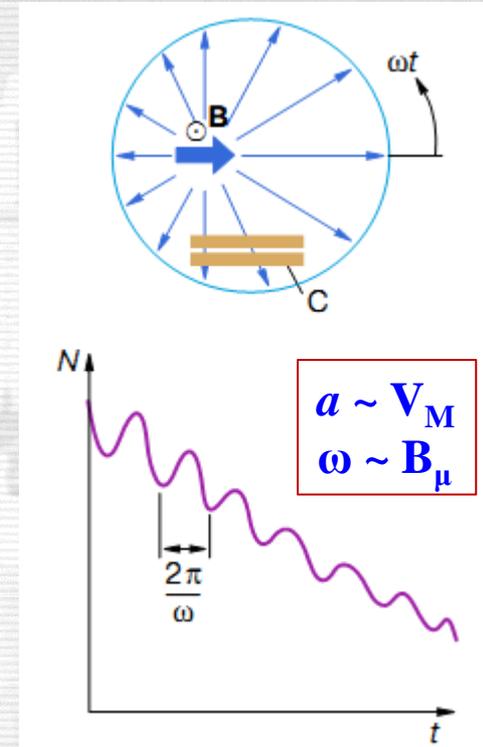


Схема и диаграмма распада μ^+



Принципиальная схема μ SR эксперимента

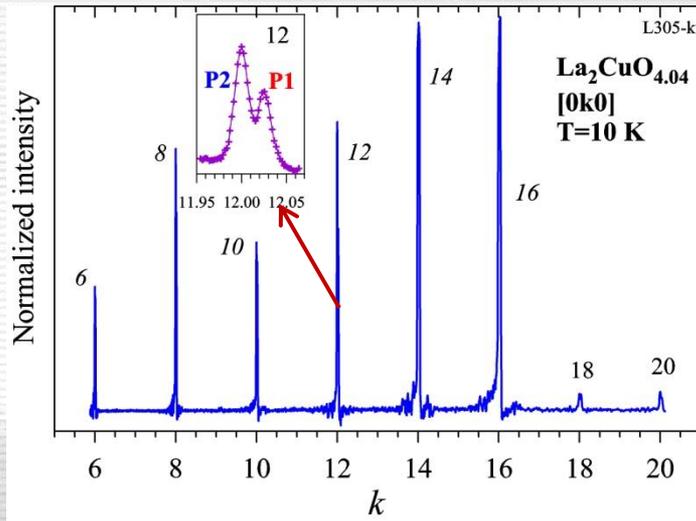


Прецессия поляризации, перпендикулярной внешнему полю

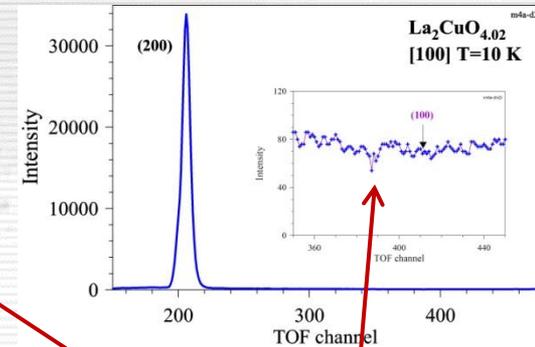
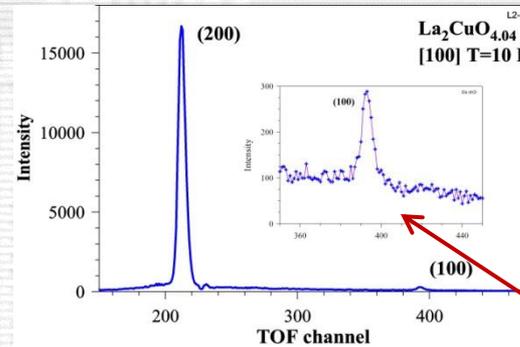
Из Ю.М.Белоусов, В.П.Смилга “Что такое мюонный метод исследования вещества” Соросовский образ. журнал, 1 (1999) 76

Microscopic phase separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ induced by superconducting transition: neutron diffraction & μSR study

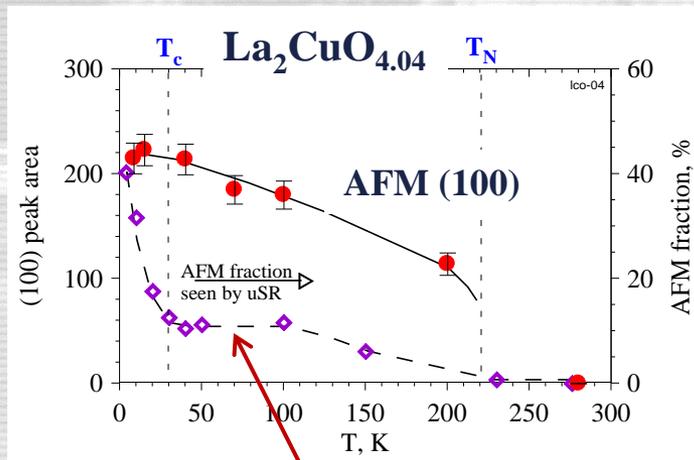
Physica C272 (1996) 277; Phys. Rev. B 58 (1998) 12350



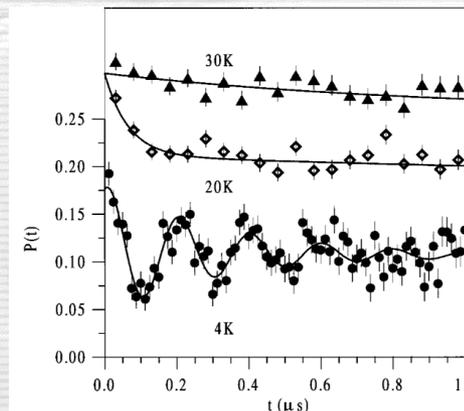
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ single crystal:
Splitting of diffraction lines



Neutron diffraction on $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ and $\text{La}_2\text{CuO}_{4.02}$. The AFM (100) peak is clearly seen for $x = 0.04$ and is absent for $x = 0.02$.

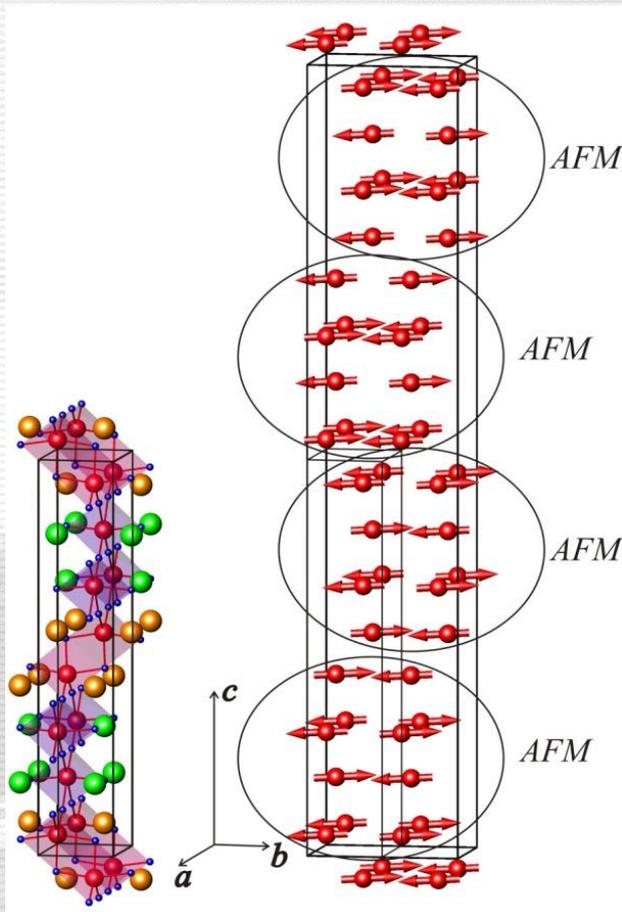


The AFM volume fraction seen by μSR .

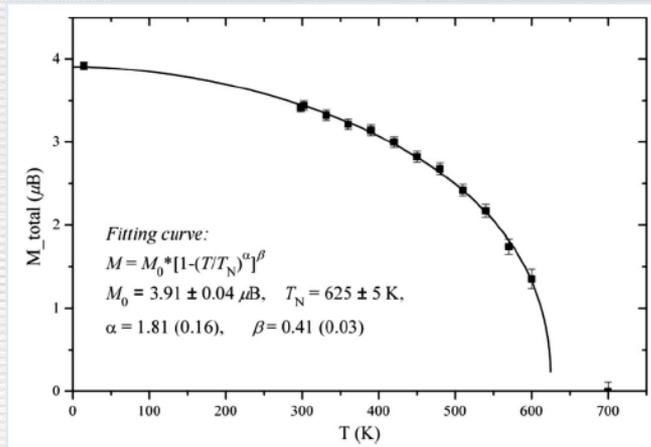


Muon-spin polarization $P(t)$ for $\text{La}_2\text{CuO}_{4.02}$. At $T=4$ K the magnetically ordered state is clearly seen.

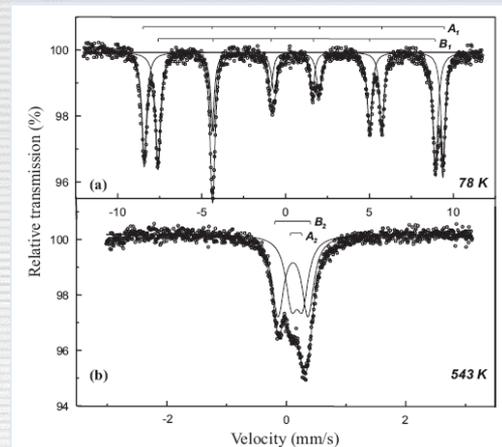
Pb_{1.1}Ba_{0.9}Fe₂O₅: neutron-diffraction and ⁵⁷Fe γ-spectroscopy study



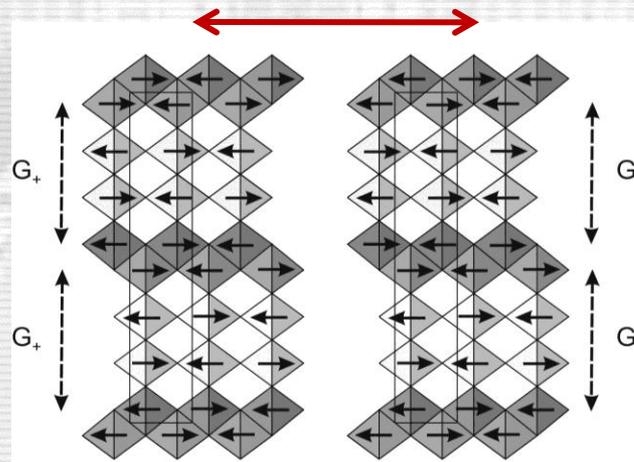
Crystal and magnetic structures of Pb_{1.1}Ba_{0.9}Fe₂O₅. Magnetic structure is AFM with a propagation vector $\mathbf{k}=(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and $T_N = 625$ K.



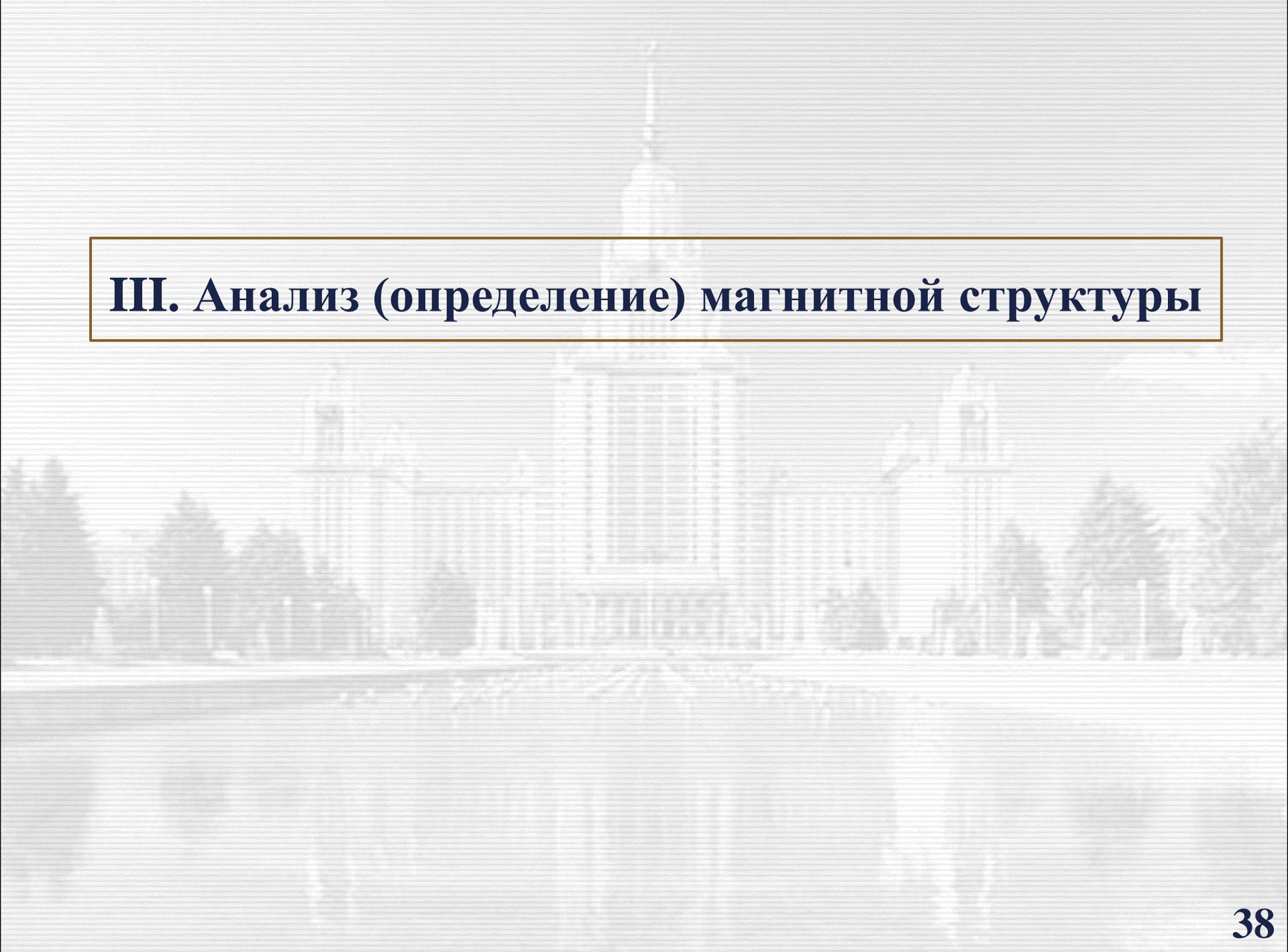
Temperature dependence of the ordered magnetic Fe moment. $T_N = 625$ K.



Mössbauer spectra recorded at 78 and 543 K. No magnetic splitting at T above 520 K.



Two possible spin configurations: G_+ / G_+ and G_+ / G_- . The fast switching causes vanishing the Mössbauer spectra splitting for $T > 520$ K. Time scale of ⁵⁷Fe γ-spectroscopy is $\sim 10^{-7}$ s.



III. Анализ (определение) магнитной структуры

Case example: AFM magnetic structure of MnO, $T_N = 118$ K

Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction*

C. G. SHULL
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee
AND
J. SAMUEL SMART
Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland
August 29, 1949

TWO necessary conditions for the existence of ferromagnetism are: (1) the atoms must have a net magnetic moment due to an unfilled electron shell, and (2) the exchange integral J relating to the exchange of electrons between neighboring atoms

C.G.Shull, J.S.Smart
Physical Review (1949)
AFM of MnO

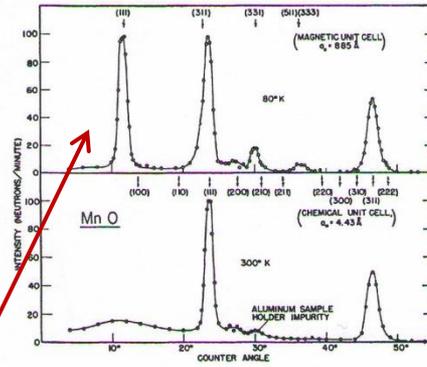
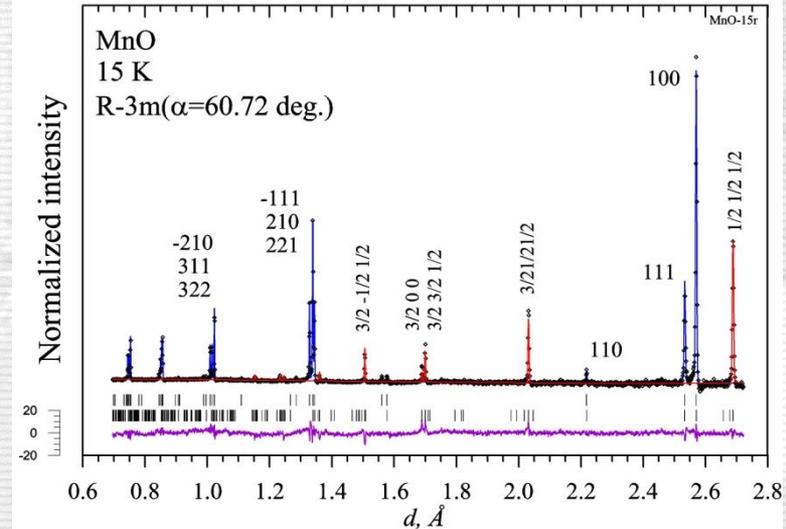
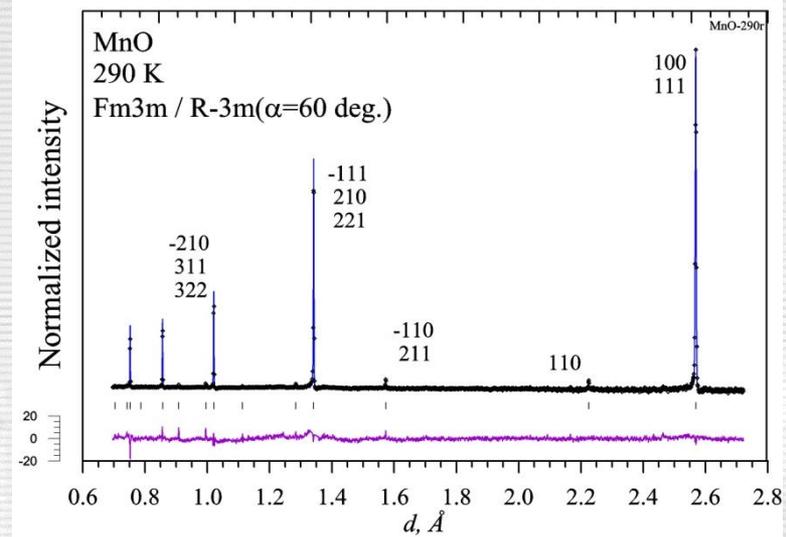


FIG. 1. Neutron diffraction patterns for MnO at room temperature and at 80°K.



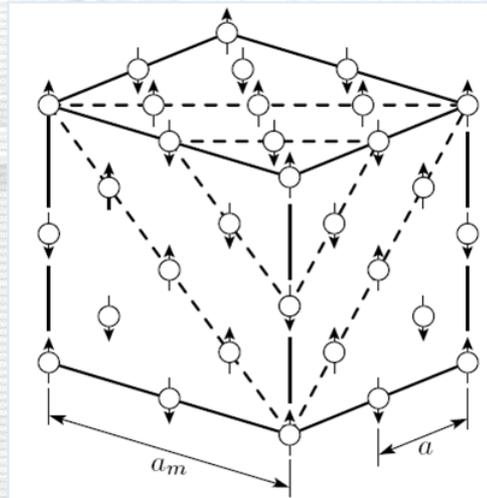
New lines: $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$, $(3/2 \ 0 \ 0)$, etc

$Fm\bar{3}m$ at room temperature

$R\bar{3}m$ at low temperature

($\alpha = 60.7^\circ$) for $T \leq T_N$

$$\begin{aligned} A_m &= 2a \\ B_m &= 2b \\ C_m &= 2c \end{aligned}$$



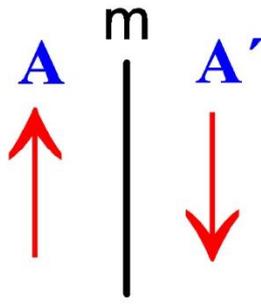
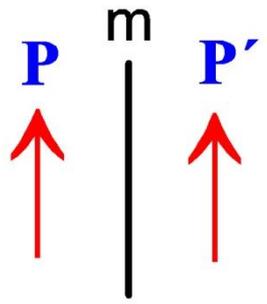
Нейтронный дифракционный анализ магнитной структуры (магнитная нейтронография)

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик магнитной структуры кристалла, к которым относятся:

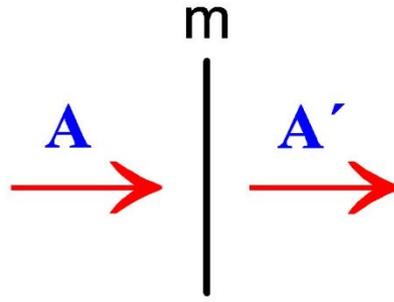
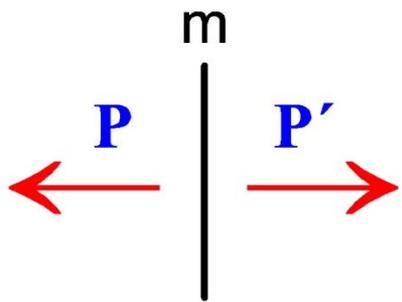
- ❖ параметры магнитной элементарной ячейки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$
- ❖ волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{K} = (k_x, k_y, k_z)$
- ❖ координаты магнитных атомов (x_i, y_i, z_i)
- ❖ величина магнитных моментов μ_i
- ❖ направление магнитных моментов $\boldsymbol{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$
- ❖ ...

Магнитный момент атома рассматривается как **классический аксиальный вектор!**

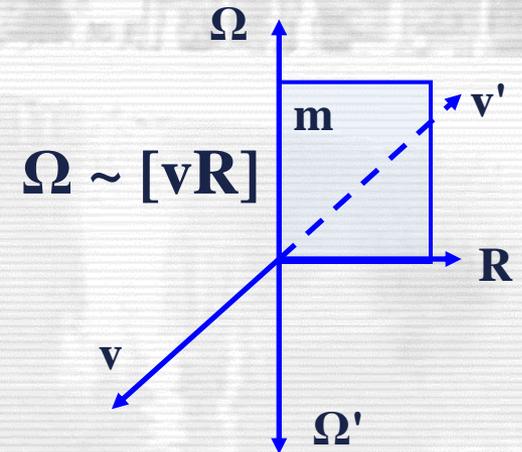
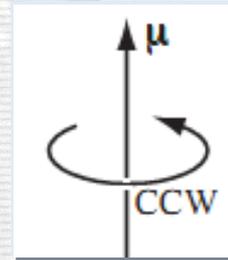
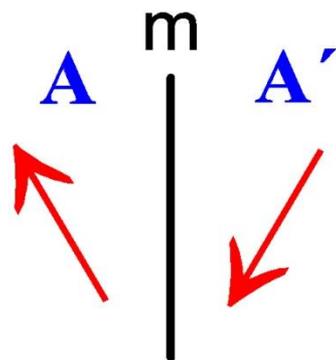
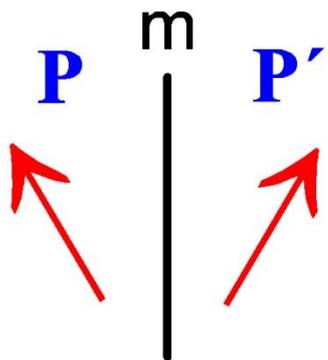
Полярные и аксиальные вектора



Если $m \parallel Q$, то направление полярного вектора не меняется, направление аксиального вектора меняется на противоположное.



Если $m \perp Q$, то направление аксиального вектора не меняется, направление полярного вектора меняется на противоположное.



Магнитный вклад в дифракционные пики

$b_m \sim P(\mathbf{Q}) s_n |\mathbf{S} - \mathbf{e} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e})|$ for atom with spin S , $\mathbf{e} = \mathbf{Q}/Q$ is scattering vector

$P(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{x}) \exp(i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) dV$ is magnetic formfactor, $s_n = 1/2$ is neutron spin.

For collinear magnetic structure:

$$I_{\text{hkl}} \sim |F_{\text{hkl, nuc}}|^2 + M_{\text{hkl}}^2 |F_{\text{hkl, mag}}|^2$$

$$F_{\text{hkl, nuc}} = \sum_j b_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j,$$

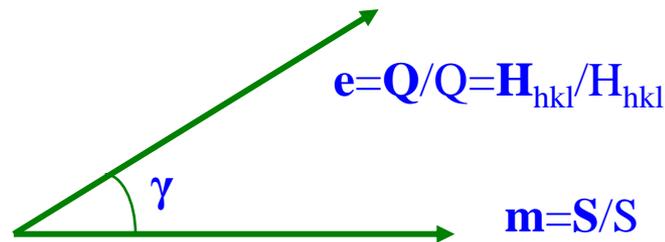
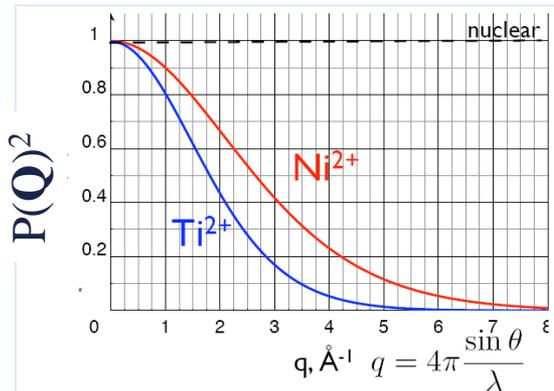
$$F_{\text{hkl, mag}} = 0.539 \cdot \sum_j S_j \cdot P_j(\mathbf{Q}) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j,$$

$$M_{\text{hkl}}^2 = [1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2] = \sin^2 \gamma_{\text{hkl}}.$$

Scattering length (fm), 1 fm = 10⁻¹³ cm

Cu: $b_n = 7.7$, $b_m = -2.65$ ($S = 1/2$)

Mn: $b_n = -3.7$, $b_m = -10.8$ ($S = 2$)



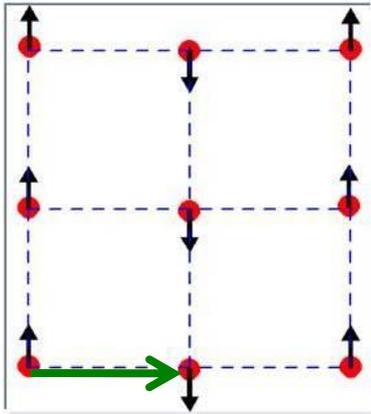
$$I_{\text{mag}} = 0, \quad \text{if } \mathbf{e} \parallel \mathbf{m}$$

$$I_{\text{mag}} = \text{max}, \quad \text{if } \mathbf{e} \perp \mathbf{m}$$

Вектор распространения, \mathbf{K}_L

$\mathbf{S}_{ni} = \sum_L \exp(2\pi i \mathbf{K}_L \mathbf{T}_n) \cdot \mathbf{S}_{0i}^L$ - задание магнитной структуры через лучевые вклады (\mathbf{S}_{0i}^L), волновой вектор (вектор распространения) структуры \mathbf{K}_L и вектор в решетке кристалла \mathbf{T}_n . В простейшем случае

$$\mathbf{S}_n = \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_n) \cdot \mathbf{S}_0$$



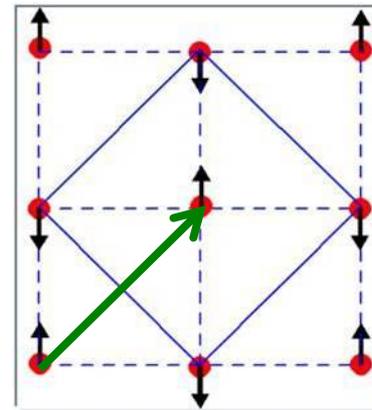
$$\mathbf{K}_L = \mathbf{K}_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$$

$$A = 2a, B = b, C = c$$

For $\mathbf{S}_0 = (0 \ 1 \ 0)$ and $\mathbf{T}_n = (h \ 0 \ 0)$:

$$\mathbf{S}_h = \exp[2\pi i (1/2 \ 0 \ 0) \cdot (h \ 0 \ 0)] \cdot \mathbf{S}_0 = (-1)^h \mathbf{S}_0$$

$$\mathbf{S}_k = \exp[2\pi i (1/2 \ 0 \ 0) \cdot (0 \ k \ 0)] \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{S}_0$$



$$\mathbf{K}_L = \mathbf{K}_1 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$$

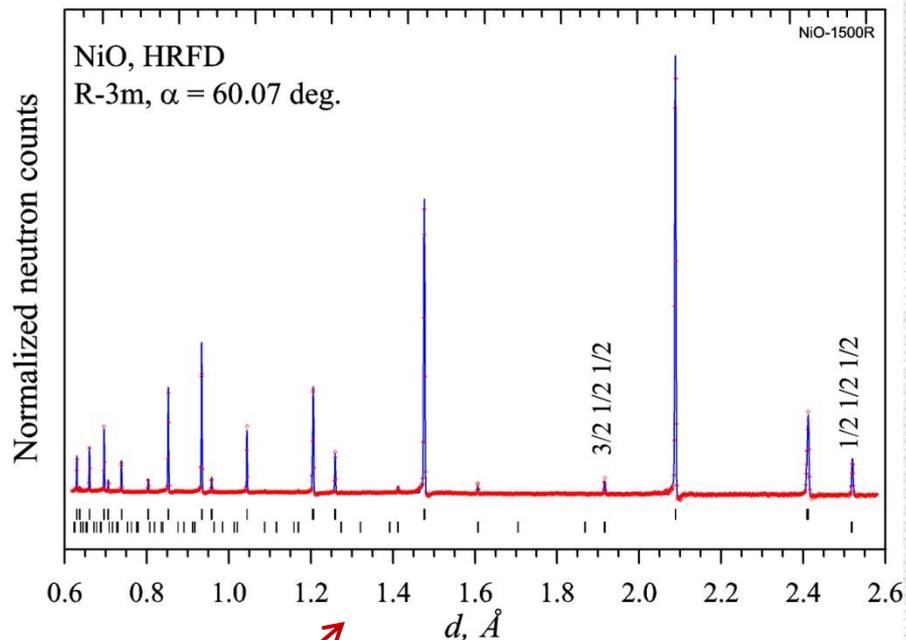
$$A = 2a, B = 2b, C = c$$

For $\mathbf{S}_0 = (0 \ 1 \ 0)$ and $\mathbf{T}_n = (h \ 0 \ 0)$:

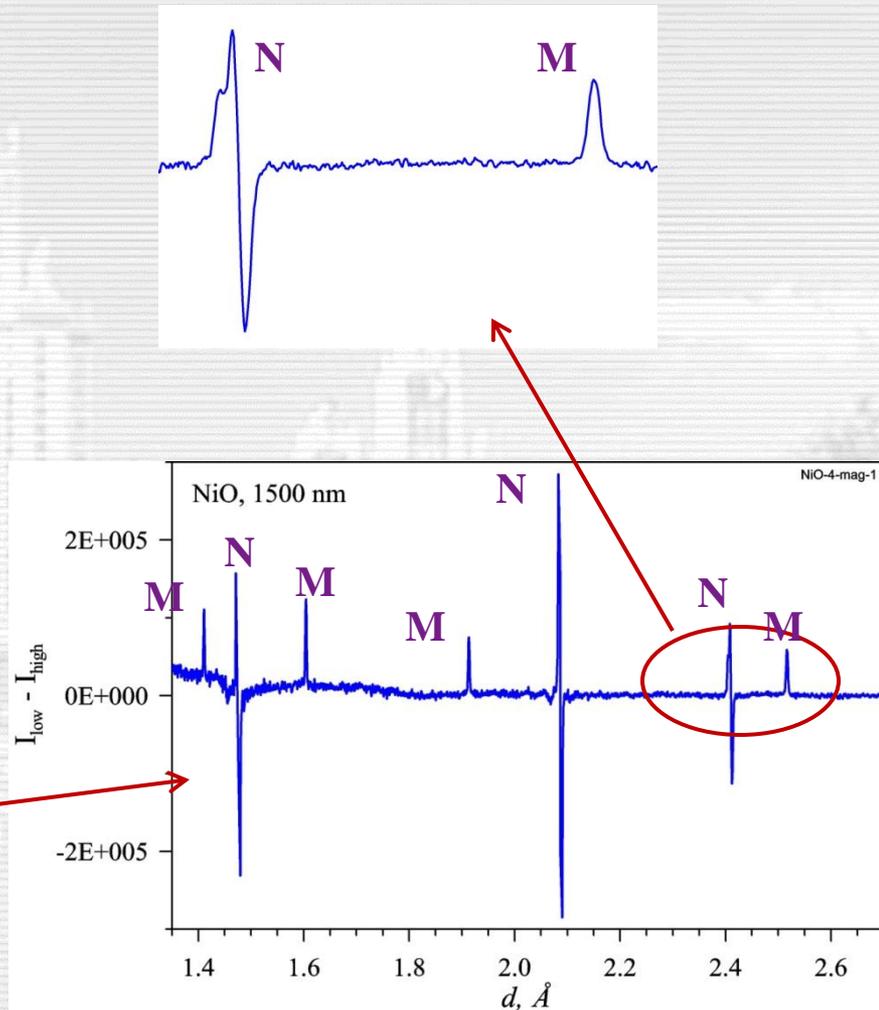
$$\mathbf{S}_h = \exp[2\pi i (1/2 \ 1/2 \ 0) \cdot (h \ 0 \ 0)] \cdot \mathbf{S}_0 = (-1)^h \mathbf{S}_0$$

$$\mathbf{S}_k = \exp[2\pi i (1/2 \ 1/2 \ 0) \cdot (0 \ k \ 0)] \cdot \mathbf{S}_0 = (-1)^k \mathbf{S}_0$$

Идентификация магнитных пиков и определение K_L



Нейтроннограмма NiO в магнитной фазе.
На разностной картине ($I_{T\text{ low}} - I_{T\text{ high}}$)
четко видны ядерные (расщепленные на Γ^+
и Γ^-) и магнитные дифракционные пики.



Case example: AFM magnetic structure of NiO, $T_N = 523$ K

Уточнение известной магнитной структуры. Метод Ритвельда

H.M. Rietveld “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”
J. Appl. Cryst. (1969) 2, 65-71.

$I(d) \sim \Phi(d)A(d) \sum_j L_n (F_{n, nuc}^2 + M_n^2 \cdot F_{n, mag}^2) \varphi(d_n - d)$
– профиль дифракционного спектра

$\chi^2 = \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$ – функционал для минимизации

Параметры для минимизации:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

n_j - фактор заселенности j -го атома

x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома

B_j – тепловой фактор j -го атома

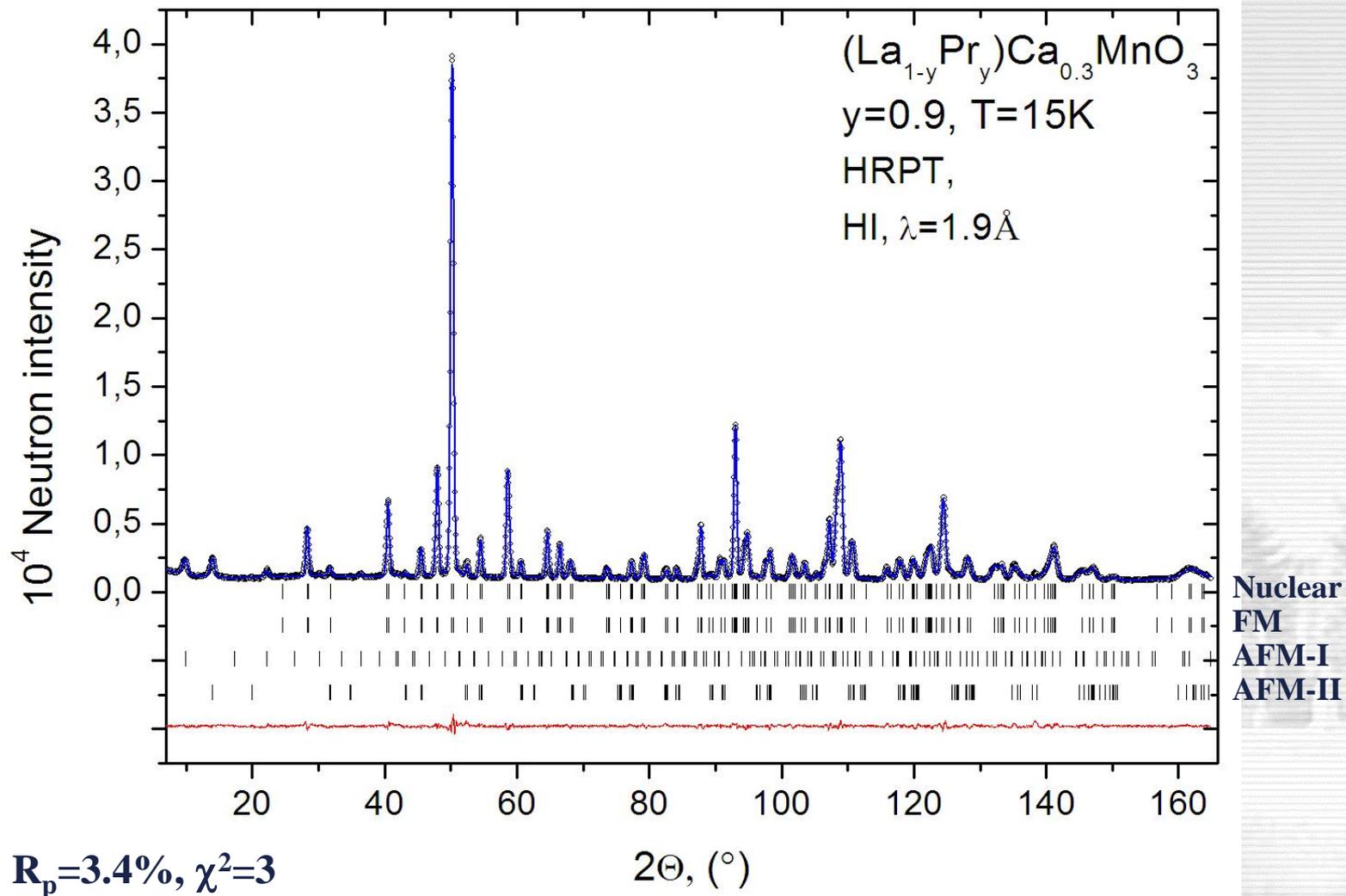
μ_j – магнитный момент j -го атома

$\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ – ориентация момента относительно осей



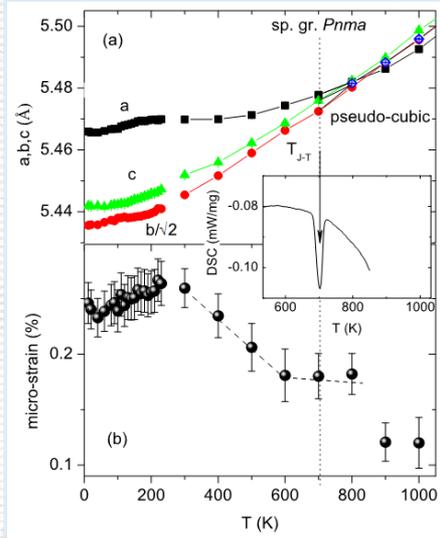
King Carl Gustaf of Sweden, in Stockholm, 31 March 1995 awarded Dr. Rietveld with the Aminoff prize

Уточнение LPCM-90 по методу Ритвельда



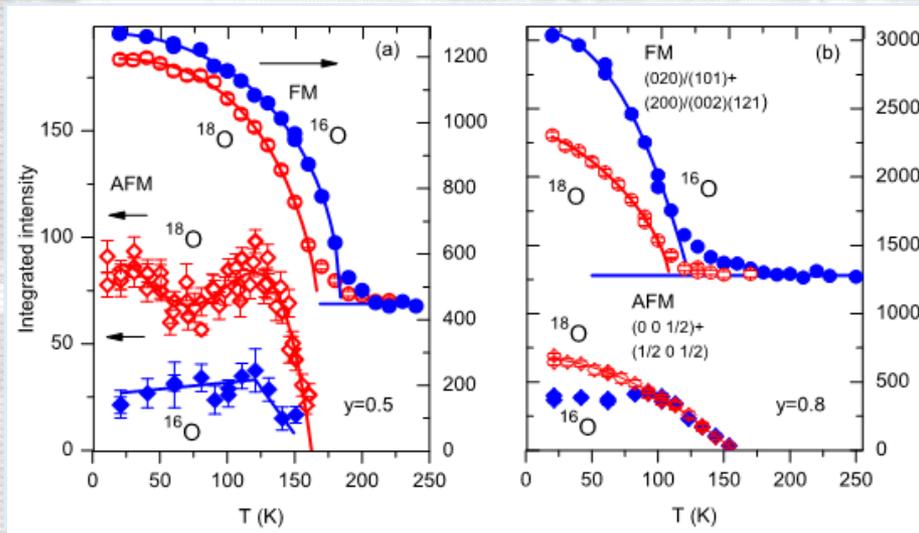
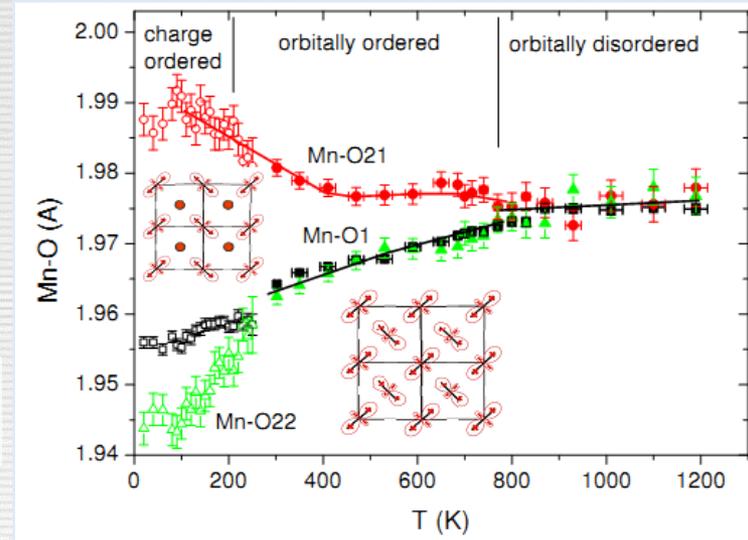
Обработанная по методу Ритвельда нейтронограмма и разностная функция (внизу). Штрихи - расчетные положения пиков для различных фаз, указанных справа. $Pnma, a = 5.464 \text{\AA}, b = 7.690 \text{\AA}, c = 5.442 \text{\AA}, \mu_{\text{FM}} = 1.55(6), \mu_{\text{A1}} = 1.98(4), \mu_{\text{A2}} = 1.96(4) \mu_B$.

Уточнение LPCM-х по методу Ритвельда

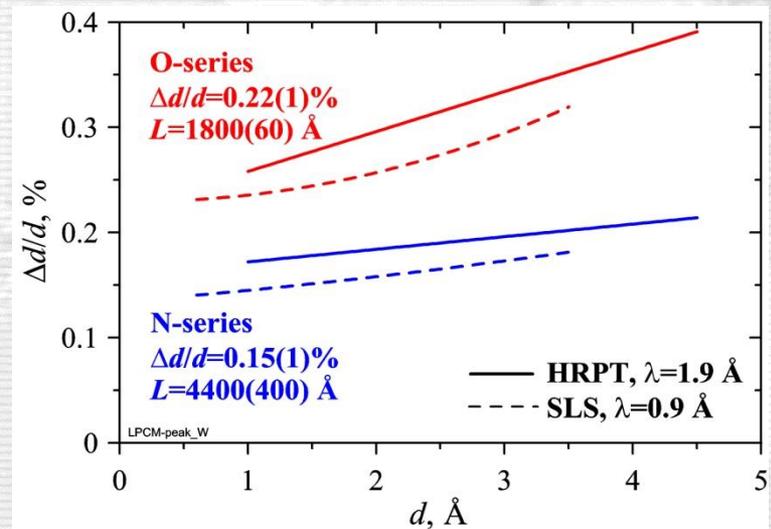


Параметры решетки и изотропные напряжения в LPCM-75

Длины связей в различных фазах LPCM-70



Интегральные интенсивности магнитных пиков в LPCM-50 (a) и LPCM-80 (b) для образцов с ^{16}O и ^{18}O



Ширина дифракционных пиков для двух серий образцов LPCM-75 (HRPT & SLS)

Что хотелось бы уметь делать?

I. Классифицировать магнитные структуры

однозначно и полно характеризовать конкретную структуру,
характеризовать все разнообразие структур

II. Уточнять известные магнитные структуры (метод Ритвельда)

III. Проводить анализ неизвестных магнитных структур

определять все возможные варианты, совместимые (по симметрии) с
атомной структурой

IV. Выбирать адекватный путь решения задачи III, а именно, решать

ее на основе одного из нескольких возможных путей, используя:

- шубниковские / цветные группы / $3 + n$ – мерные пространства,
- неприводимые представления федоровских групп

Анализ (классификация) магнитных структур

I. Шубниковские группы

- 1951 А.В.Шубников
“Антисимметрия”
- 1955 Н.В. Белов, Н.Н. Неронова,
Т.С. Смирнова
“1651 шубниковская группа”
- 1965 W. Opechowski and R. Guccione
“Magnetic Symmetry”
- 1966 В.А.Копцик “Шубниковские
группы”

Описание!



II. Представления федоровских групп

- 1937 Л.Д.Ландау “Фазовые переходы
2 рода”
- 1951 Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц
“Статистическая физика”
- 1968 Е.Ф.Бертаут “Representation
analysis of magnetic structures”
- 1979 Ю.А.Изюмов и др.
“Симметричный анализ
магнитных структур”

Предсказание!

В том случае, когда сталкиваются два
противоположных мнения, часто говорят –
истина находится посередине.
Ни в коем случае!
Посередине находится проблема.

Иоганн Вольфганг фон Гёте

III-A. Классификация магнитных структур

Acta Cryst. (1971). A27, 470

Classifications of Magnetic Structures

BY W. OPECHOWSKI AND TOMMY DREYFUS*

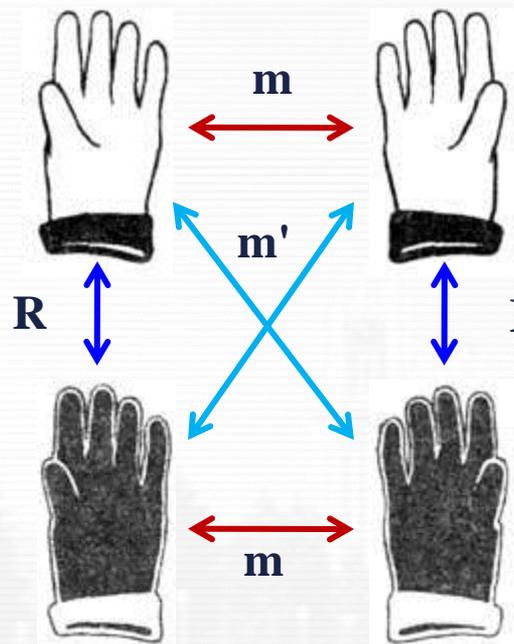
Department of Physics, University of British Columbia, Vancouver, Canada

Две различные классификационные схемы применены для характеристики магнитных структур: в первой ($C1'$) используются **магнитные группы**, недавно появившаяся вторая ($C2$) основана на **представлениях пространственных групп**. Общие математические принципы уже сформулированы для $C1'$, для $C2$ этого до сих пор **не было сделано**.

В этой статье показано, что схемы $C1'$ и $C2$ **эквивалентны** с точки зрения строгой математики, т.е. классификация магнитных структур возможна в обеих схемах.

Утверждение Берто (*Acta Cryst.*, 1968) о том, что $C2$ является “более общей” классификацией, чем $C1'$, таким образом, **неоправданно**.

Shubnikov (or Black & White or Antisymmetry) space groups (H. Heesch, 1929, Shubnikov, 1945)

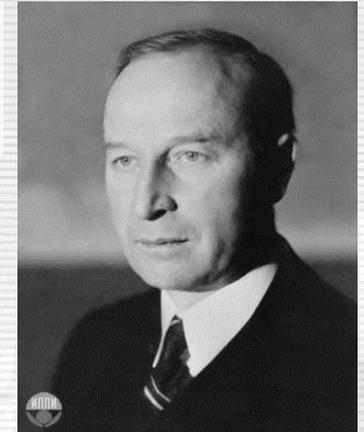


$R =$ инверсия цвета

$$R \equiv 1'$$

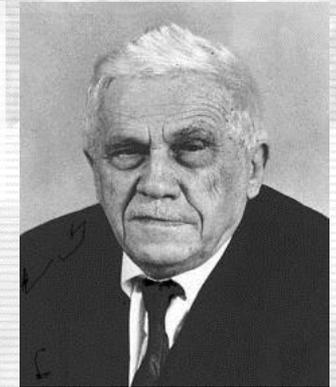
$$g \otimes 1': t', 2', 3', 4', 6', m' \text{ etc.}$$

А.В. Шубников
“Симметрия и антисимметрия
конечных фигур” Москва, 1951



А.В. Шубников
1887 – 1970, Россия

Н.В. Белов, Н.Н. Неронова,
Т.С. Смирнова
“1651 шубниковская
группа” Москва, 1955



Н.В. Белов
1891 – 1982, Россия

Операция инверсии спина похожа на операцию инверсии цвета, но фундаментальная разница между ними состоит в том, что цвет - скаляр, спин - аксиальный вектор!

Описание магнитных структур. Группы симметрии (путь C1')

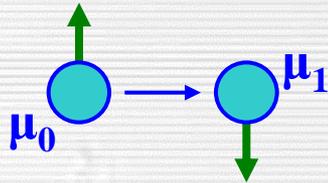
Шубниковские (черно-белые) группы – классический способ описания магнитных структур (Heesch, 1929, Шубников, 1945).

Антисимметрия (черно-белая симметрия)

$$R \equiv 1'$$

$$R(\odot) = \bullet$$

$$R(\uparrow) = \downarrow$$



$$G' = g \otimes 1': 1651$$

$$g: 230 \text{ (одноцветные)}$$

$$g \ \& \ 1': 230 \text{ (серые)}$$

$$g' = g \cdot 1': 1191 \text{ (черно-белые)}$$

$$\text{Решетки: } 14 \rightarrow 36$$

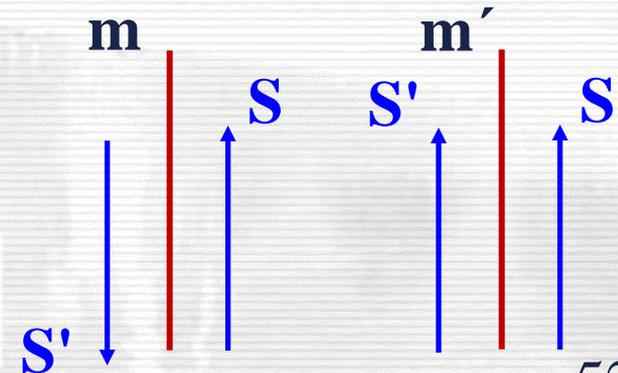
$$\text{Точечные группы: } 32 \rightarrow 122 \text{ (} 32 + 90 \text{)}$$

$$\text{Пр. группы: } 230 \rightarrow 1651 \text{ (} 230 + 1421 \text{)}$$

Если кристалл обладает элементом симметрии R самим по себе, то это значит, что в любой точке $M(\mathbf{r}) = -M(\mathbf{r})$, т.е. $M(\mathbf{r}) = 0$.

$Pnma$: $Pn'ma$, $Pnm'a$, $Pnma'$
 $Pn'm'a$, $Pnm'a'$, $Pn'ma'$
 $Pn'm'a'$

Спин и магнитный момент – аксиальные вектора.

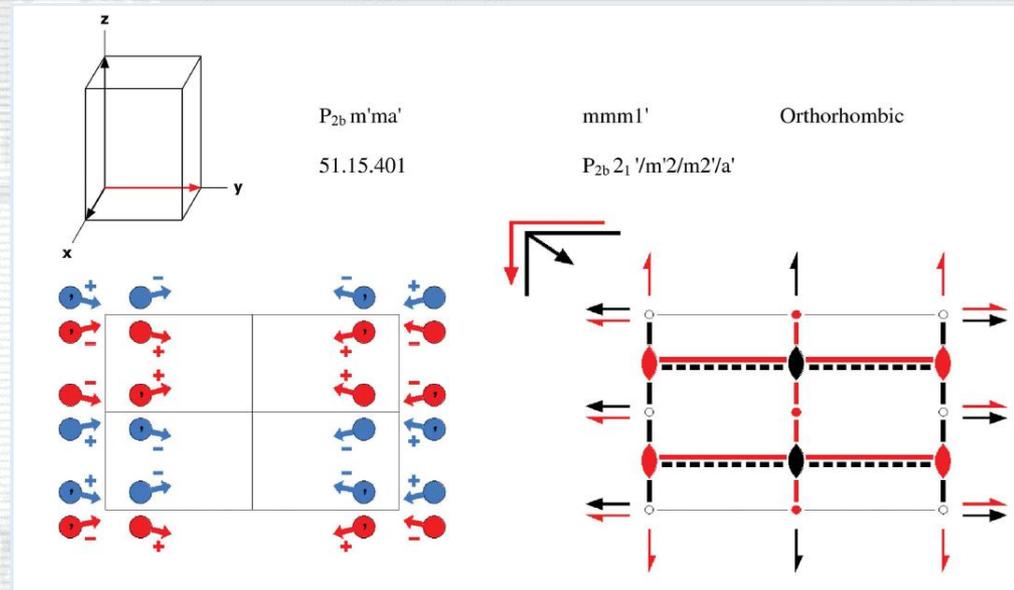
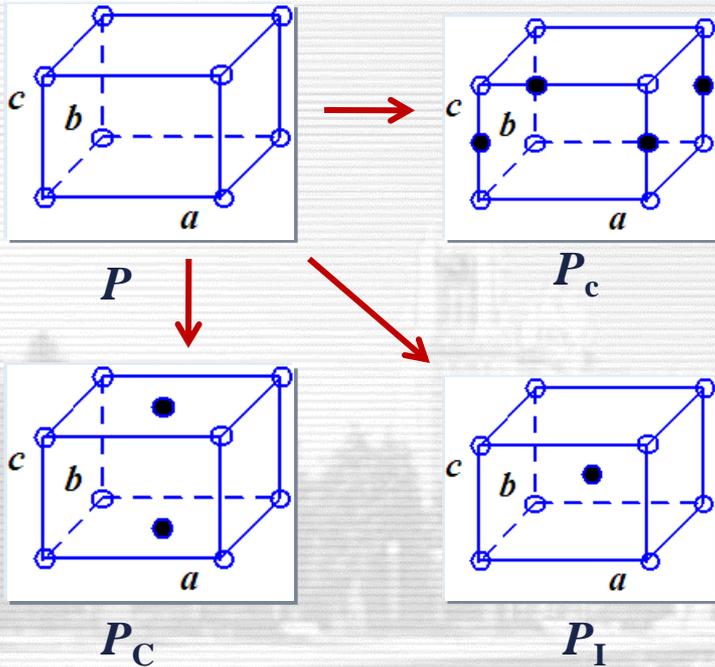


Magnetic (Shubnikov) space groups

is description of all possible magnetic structures that remain within the unit cell

Magnetic lattices: $T' = T \cdot 1'$

$Pnma \rightarrow Pn'ma, Pnm'a, Pnma', Pn'm'a, Pnm'a', Pn'ma', Pn'm'a'$



			(0,0,0) +	(0,1,0) +		
16	1	1	(1) x,y,z [u,v,w]	(2) $\bar{x}+1/2, \bar{y}, z$ [u,v, \bar{w}]	(3) \bar{x}, y, \bar{z} [\bar{u}, v, \bar{w}]	(4) $x+1/2, \bar{y}, \bar{z}$ [\bar{u}, v, w]
			(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ [u,v,w]	(6) $x+1/2, y, \bar{z}$ [u,v, \bar{w}]	(7) x, \bar{y}, z [\bar{u}, v, \bar{w}]	(8) $\bar{x}+1/2, y, z$ [\bar{u}, v, w]
8	k	m'..	1/4,y,z [0,v,w]	1/4, \bar{y}, z [0,v, \bar{w}]	3/4,y, \bar{z} [0,v, \bar{w}]	3/4, \bar{y}, \bar{z} [0,v,w]
8	j	.m'.	x,1/2,z [u,0,w]	$\bar{x}+1/2, 1/2, z$ [$\bar{u}, 0, w$]	$\bar{x}, 1/2, \bar{z}$ [$\bar{u}, 0, \bar{w}$]	$x+1/2, 1/2, \bar{z}$ [u,0, \bar{w}]

Primitive orthorhombic cell is transformed by T' into edge centered (P_C), base centered (P_C) or body centered (P_I).

Acta Cryst. (2008). A64, 419.

D.V. Litvin "Tables of crystallographic properties of magnetic space groups"

“Проблемы” использования групп симметрии (путь $C1'$)

Полнота симметричного описания

кубические FM структуры, центрированные решетки (CrCl_2), ...

Проблема предельного перехода: $\Phi = \lim III$ при $1' \rightarrow 1$ (Ландау, Лившиц)

для $\alpha\text{-Fe } G = Im\bar{3}m$, тогда как $III = I4/m\bar{m}'m'$

Винтовые структуры: в G нет поворотов на произвольный угол ϕ

Модулированные структуры: в G модули спинов сохраняются

Несоизмеримые структуры: нет элементарной ячейки

Цветная магнитная симметрия: $M = g(\mathbf{r}) \cdot A(\mathbf{S})$,

где $A(\mathbf{S})$ не только обращение спина, но и его повороты на любой угол.

Representational analysis of magnetic structures (classification C2)

Representation Analysis of Magnetic Structures

BY E. F. BERTAUT

*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., B.P. 319 et
Laboratoire de Diffraction Neutronique, C.E.N.G., B.P. 269, Grenoble 38, France*

Acta Cryst. A24 (1968) 217 (Received 20 July 1967)

In the analysis of spin structures a 'natural' point of view looks for the set of symmetry operations which leave the magnetic structure invariant and has led to the development of magnetic or Shubnikov groups. A second point of view presented here simply asks for the transformation properties of a magnetic structure under the classical symmetry operations of the 230 conventional space groups and allows one to assign irreducible representations of the actual space group to all known magnetic structures. The superiority of representation theory over symmetry invariance under Shubnikov groups is already demonstrated by the fact proven here that the only invariant magnetic structures describable by magnetic groups belong to real one-dimensional representations of the 230 space groups. Representation theory on the other hand is richer because the number of representations is infinite, *i.e.* it can deal not only with magnetic structures belonging to one-dimensional real representations, but also with those belonging to one-dimensional complex and even to two-dimensional and three-dimensional representations associated with any k vector in or on the first Brillouin zone.

“Я не могу не упомянуть как моя работа была встречена кристаллографическим сообществом. Кратко говоря, это был экстремальный скептицизм, если не **полная враждебность**. Оглядываясь назад, я думаю, что такая реакция была обусловлена **чрезмерной математизацией** этой ранней работы”

**H. A. Hauptman “History of X-Ray Crystallography”
(Nobel Prize in Chemistry 1985)**



**Erwin Felix Lewy-Bertaut
1913-2003, France**

Head of “Laboratoire de
Diffraction Neutronique”
(1958) and “Laboratoire de
Cristallographie” (1971) in
Grenoble.

In 2007 Erwin Felix Lewy
Bertaut Price of European
Crystallographic Association
(ECA) and the European
Neutron Scattering Association
(ENSA) has been established.

Магнитная структура как фазовый переход

I. Магнитная структура рассматривается как результат фазового перехода из парамагнитной в упорядоченную фазу.

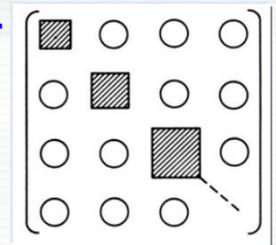
При фазовом переходе II рода справедливо разложение

$$\Delta\rho = \sum_{\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \cdot \psi_{\lambda}^{\nu}, \quad \psi_{\lambda}^{\nu} - \text{базисные функции неприводимых представлений}$$

исходной фазы, C_{λ}^{ν} – коэффициенты смешивания, ν – номер неприводимого представления.

II. Представлением пространственной группы симметрии группы является набор элементов с такой же таблицей умножения, например, набор 3x3 матриц, соответствующих ее элементам симметрии.

III. Переход к неприводимому представлению – перевод матриц к блочно-диагональному виду.



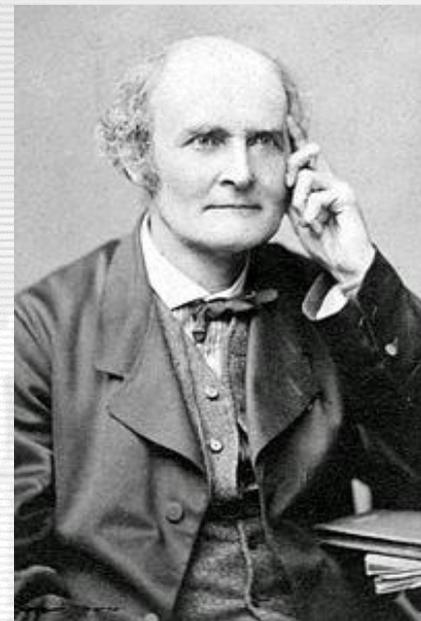
IV. Концепция одного неприводимого представления (Ландау):

$$\Delta\rho^{(\nu)} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{(\nu)} \cdot \psi_{\lambda}^{(\nu)},$$

Групповые свойства элементов симметрии (таблица Кейли)

$$2/m = 1, 2_y, m_y, \bar{1}$$

$2/m$	1	2_y	m_y	$\bar{1}$
1	1	2_y	m_y	$\bar{1}$
2_y	2_y	1	$\bar{1}$	m_y
m_y	m_y	$\bar{1}$	1	2_y
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m_y	2_y	1



Артур Кейли (Кэли)
 (Arthur Cayley)
 16.08.1821 – 26.01.1895
 Великобритания

Неприводимые представления групп

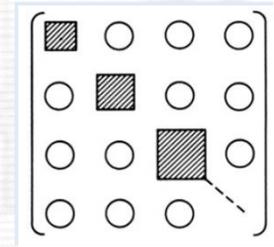
Представление группы: **гомоморфизм** заданной группы G в группу невырожденных линейных преобразований векторного пространства W (строгое определение)

Представление группы: замена элементов группы G другими элементами $D(g)$, имеющими **такую же таблицу Кейли** (понятное определение), т.е., если $g_3 = g_1 \cdot g_2$, то $D(g_3) = D(g_1) \cdot D(g_2)$

Тривиальное представление: $D(g)$ для всех g есть **тождественный оператор E**

Векторное (3D) представление: **3D-матрицы** элементов симметрии точечных групп

Если элементы группы G могут быть записаны в виде блок-диагональных матриц, то совокупности соответственных блоков образуют (**приводимые**) представления группы G



Матричное представление группы G называется **неприводимым**, если матрицы не могут быть записаны в блок-диагональном виде

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \oplus \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Свойства неприводимых представлений групп

Число неэквивалентных неприводимых представлений конечной группы равно числу классов сопряженных элементов в группе.

Элемент a сопряжен элементу b , если в группе найдется элемент c , такой, что $a = cbc^{-1}$.

Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений группы равна порядку n группы.

У группы из 4-х элементов, $n = 4$, может быть только 4 одномерных представления.

$$2/m = 1, 2_y, m_y, \bar{1} \longrightarrow (1, 1, 1, 1); (1, 1, -1, -1); (1, -1, 1, -1); (1, -1, -1, 1)$$

Изоморфные группы имеют одинаковые неприводимые представления.

Размерности матриц неприводимых представлений являются делителями порядка группы.

Одним из неприводимых представлений всегда является единичное представление Γ_1 .

Неприводимые представления абелевых и циклических групп одномерны.

Переход от представления элементов симметрии в виде 3D матриц (векторное представление) к ортогональным неприводимым представлениям аналогичен разложению колебаний атомов в молекуле по нормальным модам.

Анализ магнитных структур в терминах НП (путь С2) (representational analysis)

Неприводимые представления федоровских (пространственных) групп – универсальный способ описания магнитных структур (Е.Ф.Бертаут, 1968, Ю.А.Изюмов, 1979)

1. Разложение по неприводимым представлениям (НП) пр. группы

$$S_0 = \sum_v \sum_\lambda C_\lambda^v S_\lambda^{kv},$$

S_λ^{kv} – базисные функции НП

$S(\mathbf{r})$ – векторная (аксиальная) функция, v – номер представления, λ – номер базисной функции, \mathbf{K} – волновой вектор структуры.

2. Выбор одного НП

$$S_0 = \sum_\lambda C_\lambda^v S_\lambda^{kv}, \quad v = v_0$$

Л.Д.Ландау: фазовый переход II рода идет по одному неприводимому представлению группы G в подгруппу G' .

3. Определение коэффициентов C_λ^v метод Ритвельда

$$S_n = \exp(2\pi i \mathbf{K} T_n) \cdot S_0$$

4. Соответствие эксперименту метод Ритвельда

Для анализа надо знать:

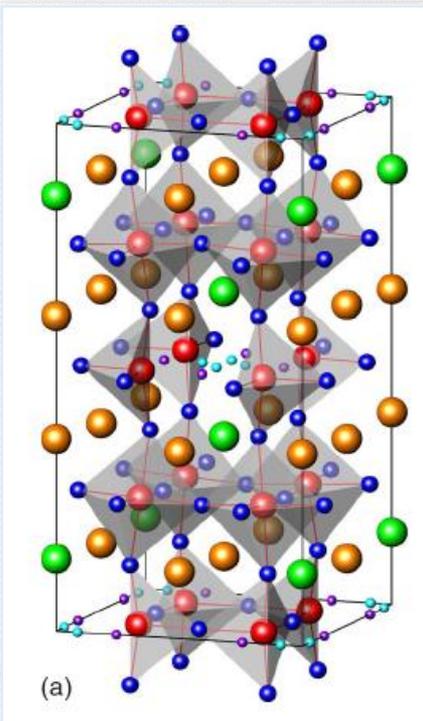
- вектор распространения \mathbf{K} ,
- федоровскую парамагнитную группу G ,
- координаты магнитных атомов.

Computer programs for analysis of neutron diffraction

- Indexing, K-vector: **SuperCell [1]**
- Symmetry: **BasIreps[1], SARAh[2], MODY[3]**
- Solution: **FullProf [1] (simulated annealing)**
- Refinement: **FullProf, GSAS [4]**
- Visualization: **FPStudio [1]**
- Phase transitions: **ISOTROPY [5]**

1. Juan Rodríguez-Carvajal (ILL) et al., <http://www.ill.fr/sites/fullprof/>
2. Andrew S. Wills (UCL) http://www.chem.ucl.ac.uk/people/willis/magnetic_structures/magnetic_structures.html
3. Wieslawa Sikora et al., <http://www.ftj.agh.edu.pl/~sikora/modyopis.htm>
4. Bob Von Dreele et al., <http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/gsas.html>
5. H.T. Stokes et al., <http://stokes.byu.edu/iso/isotropy.html>

Magnetic ordering in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ ($\delta = 0.02$ and 0.26)

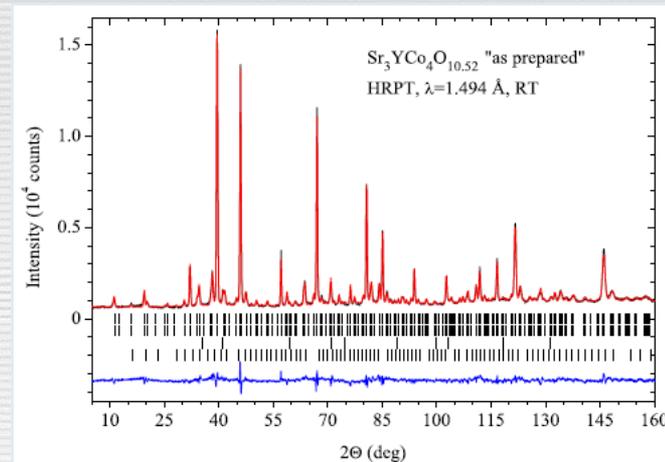


Crystal structure of the $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ compounds

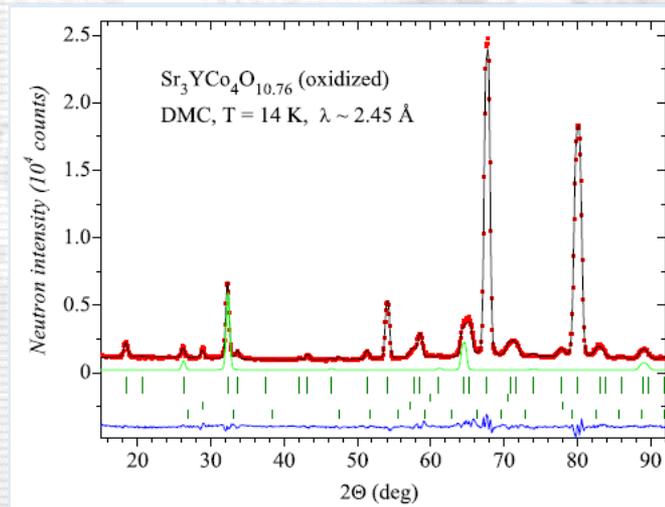
Co1

Co2

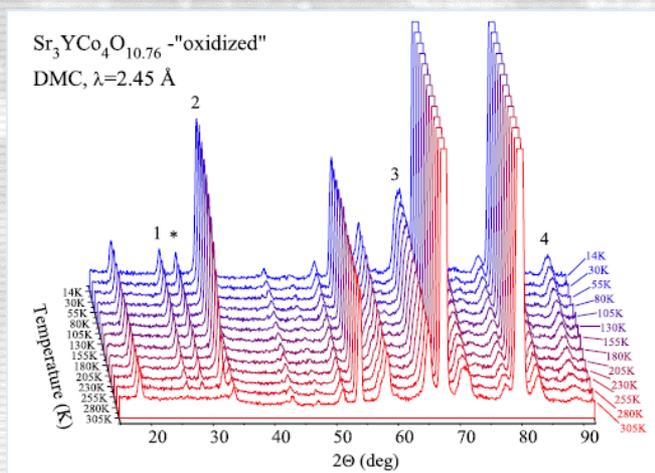
Co1



Rietveld refinement of the RT HRPT data of the $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.52}$



Rietveld refinement of the $T = 14 \text{ K}$ DMC data of the $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.76}$



The evolution of the diffraction patterns with temperature. The magnetic peaks are marked with numbers 1–4. The positions of all magnetic Bragg peaks coincide with those of the nuclear ones: propagation vector is $\mathbf{K} = (0 \ 0 \ 0)$.

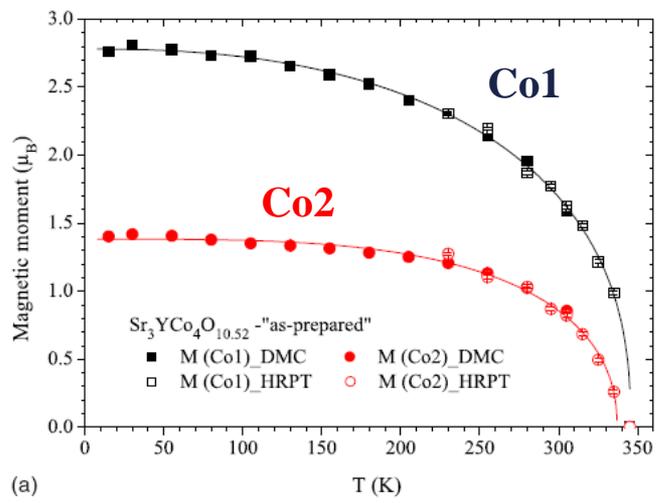
Magnetic ordering in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ ($\delta = 0.02$ and 0.26)

1. Взаимодействие на узлах доминирует: $I_A \approx I_B > I_{AB}$

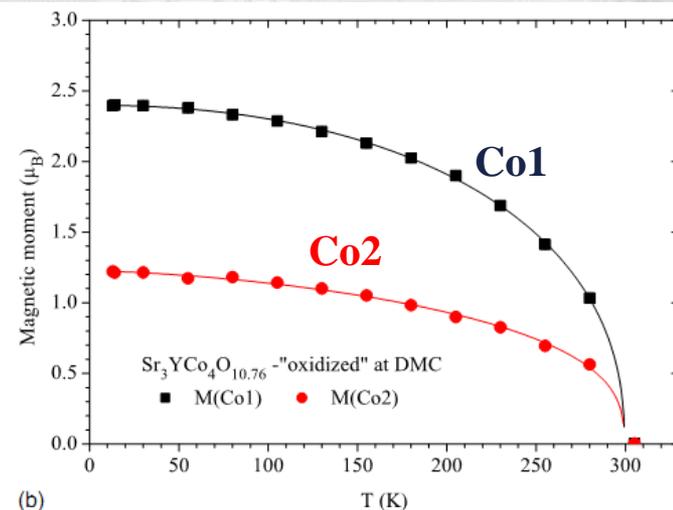
Связь между узлами мала, переход в упорядоченное состояние происходит независимо, нет связи между IR.

2. Взаимодействие между узлами доминирует: $I_{AB} > I_A \approx I_B$

Один переход, моменты на обоих узлах упорядочиваются одновременно. Базисные векторы, связанные с обоими узлами, должны принадлежать одному IR.



Refined magnetic moments on the Co1 and Co2 sites for the $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.52}$ compound



Magnetic ordering in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ ($\delta = 0.02$ and 0.26)

IR	BV	Atom	$m_{ a}$	$m_{ b}$	$m_{ c}$	BV	Atom	$m_{ a}$	$m_{ b}$	$m_{ c}$
Γ_3	Ψ_2	1 2 3 4	0	0	1	Ψ_2	5	1	1	0
			0	0	1		6	-1	1	0
			0	0	1		7	1	-1	0
			0	0	1		8	-1	-1	0
		Ψ_3	5	0	0	1	5	0	0	1
			6	0	0	1	6	0	0	1
			7	0	0	1	7	0	0	1
			8	0	0	1	8	0	0	1
Γ_5	Ψ_4	1 2 3 4	0	0	1	Ψ_4	5	1	1	0
			0	0	-1		6	1	-1	0
			0	0	-1		7	-1	1	0
			0	0	1		8	-1	-1	0
		Ψ_5	5	0	0	1	5	0	0	1
			6	0	0	-1	6	0	0	-1
			7	0	0	-1	7	0	0	-1
			8	0	0	1	8	0	0	1
Γ_9	Ψ_7	1 2 3 4	1	0	0	Ψ_7	5	1	0	0
			1	0	0		6	1	0	0
			1	0	0		7	1	0	0
			1	0	0		8	1	0	0
	Ψ_8	1	0	0	1	5	0	1	0	
		0	1	0	-1	6	0	-1	0	
		0	1	0	0	7	0	-1	0	
		0	1	0	0	8	0	1	0	
	Ψ_9	1	0	1	0	5	0	0	1	
		0	-1	0	0	6	0	0	-1	
		0	-1	0	0	7	0	0	1	
		0	1	0	0	8	0	0	-1	
Ψ_{10}	1	0	-1	0	5	0	-1	0		
	0	-1	0	0	6	0	-1	0		
	0	-1	0	0	7	0	-1	0		
	0	-1	0	0	8	0	-1	0		
Ψ_{11}	1	-1	0	0	5	-1	0	0		
	1	0	0	0	6	1	0	0		
	1	0	0	0	7	1	0	0		
	-1	0	0	0	8	-1	0	0		
Ψ_{12}	5	0	0	-1	5	0	0	-1		
	6	0	0	-1	6	0	0	-1		
	7	0	0	1	7	0	0	1		
	8	0	0	1	8	0	0	1		

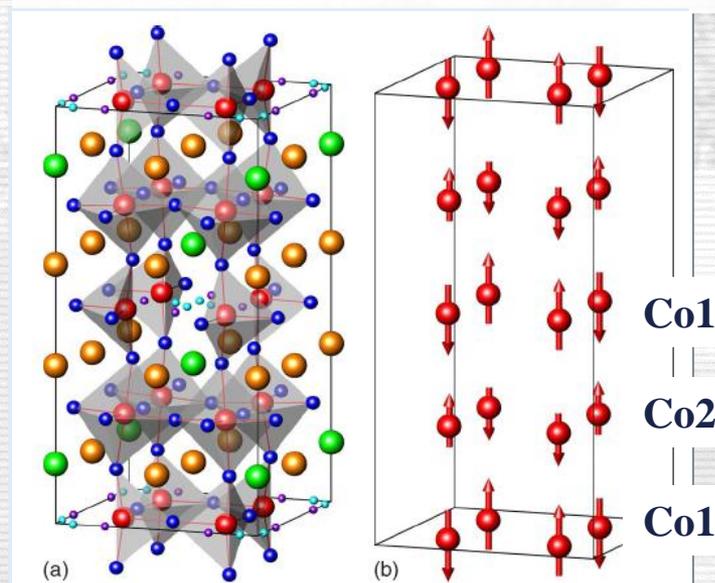
Basis vectors (BV) of the irreducible representations of the little group of propagation vector $k=[0,0,0]$ for the space group $I4/mmm$. The atoms of the non-primitive basis are defined as follows. For the Co1 site:

1: $(\sim 0.25, \sim 0.25, 0)$, 2: $(\sim 0.25, \sim 0.75, 0)$,
3: $(\sim 0.75, \sim 0.25, 0)$, 4: $(\sim 0.75, \sim 0.75, 0)$,

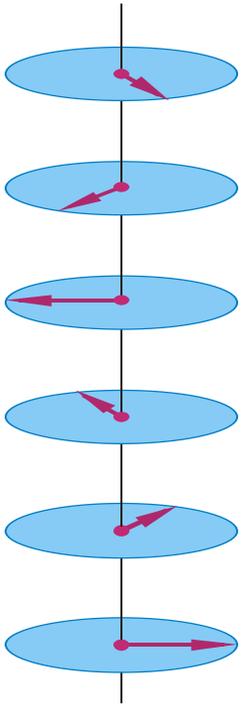
and for the Co2 site:

5: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, 6: $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$,
7: $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ 8: $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

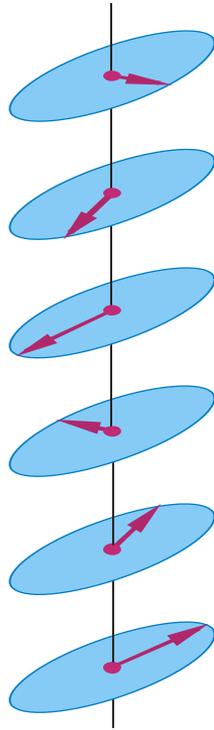
Highlighted are the basis vectors of the IR, according to which the magnetic ordering is occurring in both studied compounds.



Helices and incommensurately modulated structures



Circular helix
for $\mathbf{K} \parallel [\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2]$



Inclined helix
for any \mathbf{K} and $[\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2]$

$$\mathbf{S}_n = S \cdot [\mathbf{m}_1 \cos(2\pi\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) - p \cdot \mathbf{m}_2 \sin(2\pi\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n)],$$

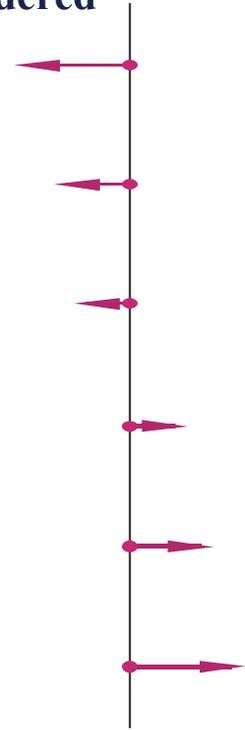
$$\mathbf{S}_n \sim [\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2], \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 = 0, |\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_2|$$

circular for $p = 1$, elliptical for $p \neq 1$

“Partially” ordered



Longitudinal spin wave
(LSW) for $\mathbf{K} \parallel \mathbf{m}$



Transversal spin wave
(TSW) for $\mathbf{K} \perp \mathbf{m}$

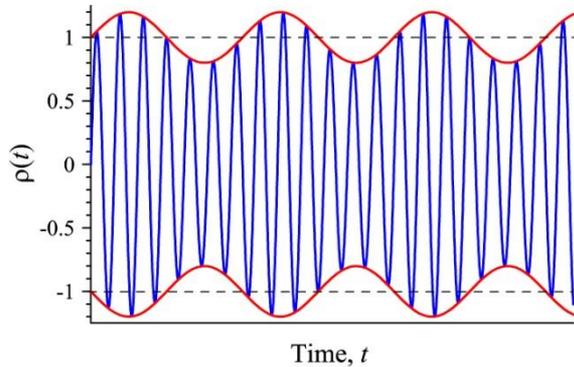
$$\mathbf{S}_n = S \cdot \mathbf{m} \cdot \sin(2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n)$$

The most general case:

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_1 \cdot \exp(2\pi\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n) + \mathbf{S}_1^* \cdot \exp(-2\pi\mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n)$$

Модулированные функции

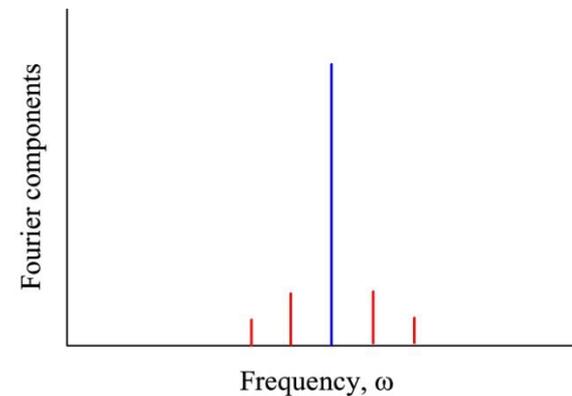
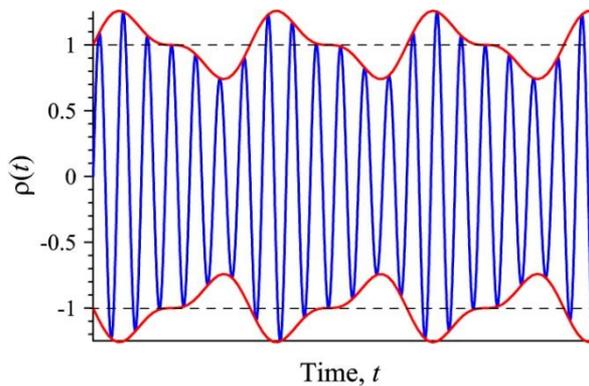
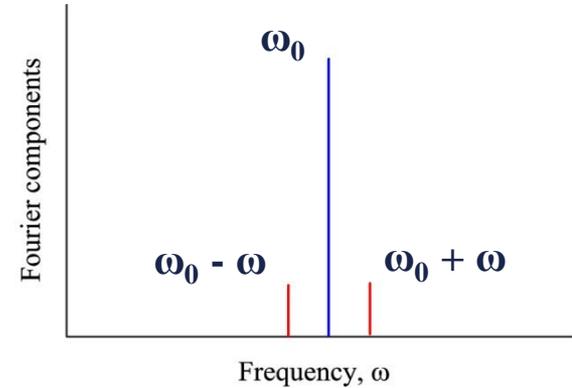
$$\rho(t) = (1 + a \cdot \sin \omega t) \cdot \sin \omega_0 t \equiv \sin \omega_0 t + a/2 \cdot \cos (\omega_0 + \omega)t + a/2 \cdot \cos (\omega_0 - \omega)t$$



$$\xi(\omega) = F[\rho(t)]$$



$$\rho(t) = F^{-1}[\xi(\omega)]$$



$$\rho(t) = (1 + a \cdot \sin \omega t + a/2 \cdot \sin 2\omega t) \cdot \sin \omega_0 t \rightarrow \xi(\omega_0, \omega, 2\omega)$$

Модулированные (несоизмеримые) магнитные структуры

Модуляция амплитуды рассеяния. Период модуляции / период структуры $\gg 1$.

Распределение плотности: $\rho(x) = b(x) \cdot \rho_0(x) = b_0 [1 + \alpha \sin(2\pi x/t)] \cdot \sum \delta(x - nT)$

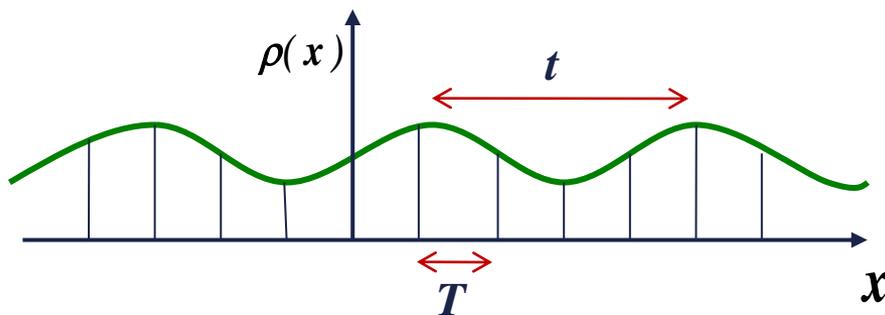
Структурный фактор: $f(\xi) = f_1 \otimes f_2$, где

$$f_1 = \int \rho_0(x) \cdot \exp(2\pi i x \xi) dx = \sum_k \delta(\xi - k/T),$$

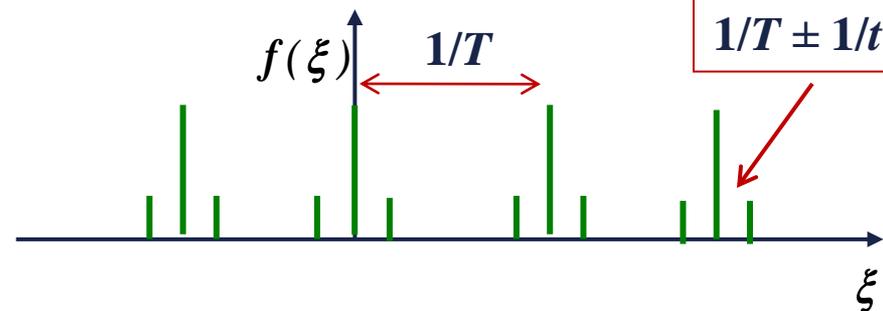
$$f_2 = b_0 \int [1 + \alpha \cos(2\pi x/t)] \cdot \exp(2\pi i x \xi) dx = b_0 [\delta(\xi) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi + 1/t) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - 1/t)].$$

Окончательно:

$$f(\xi) = f_1 \otimes f_2 = b_0 \cdot \sum_k [\delta(\xi - k/T) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - k/T + 1/t) + \alpha/2 \cdot \delta(\xi - k/T - 1/t)]$$

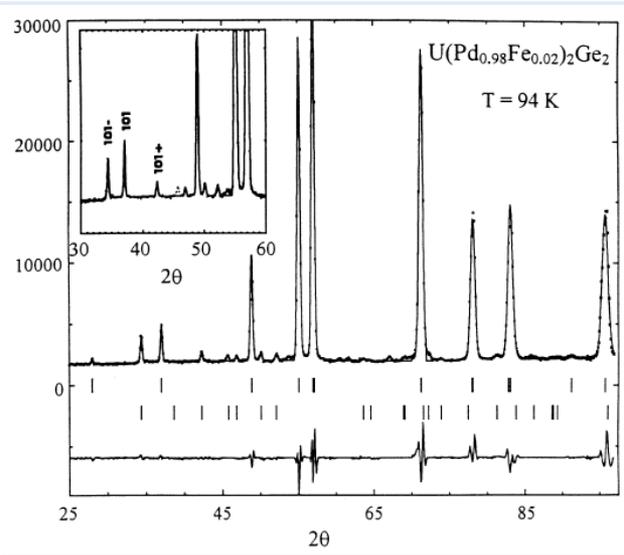


Синусоидальная модуляция
в кристаллическом пространстве

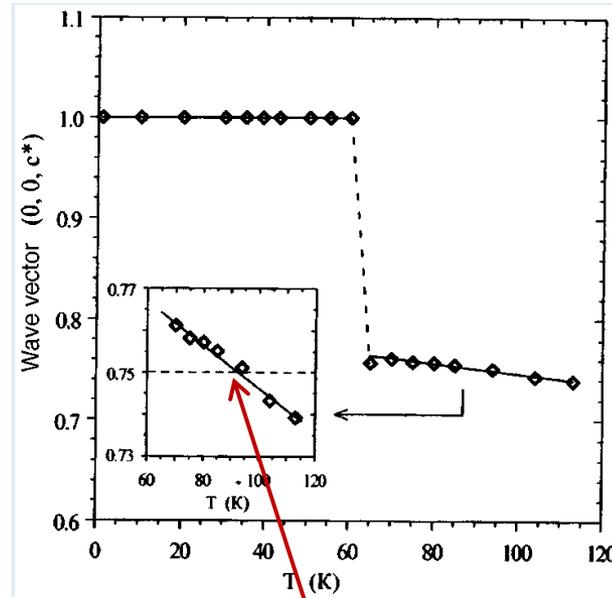


Дифракционные пики и спутники
в обратном пространстве

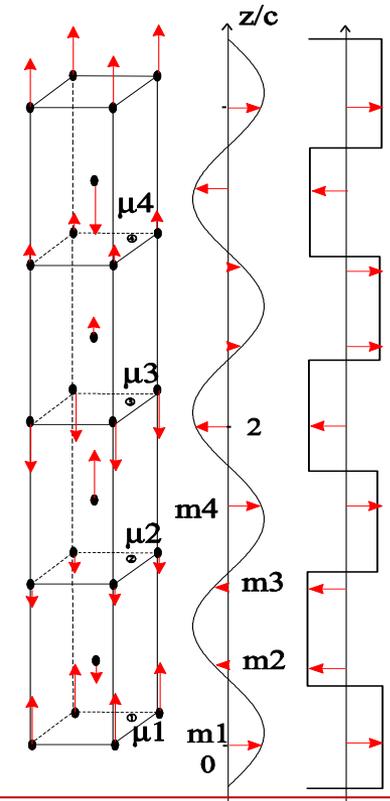
Modulated spin-density waves in $U(\text{Pd}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{Ge}_2$



G4.1 (LLB) diffraction pattern
($\lambda=2.4\text{\AA}$, $T = 94\text{ K}$).



Transition of the K_z through the “commensurate” value $K_z = 0.75$ at $T=93\text{ K}$.

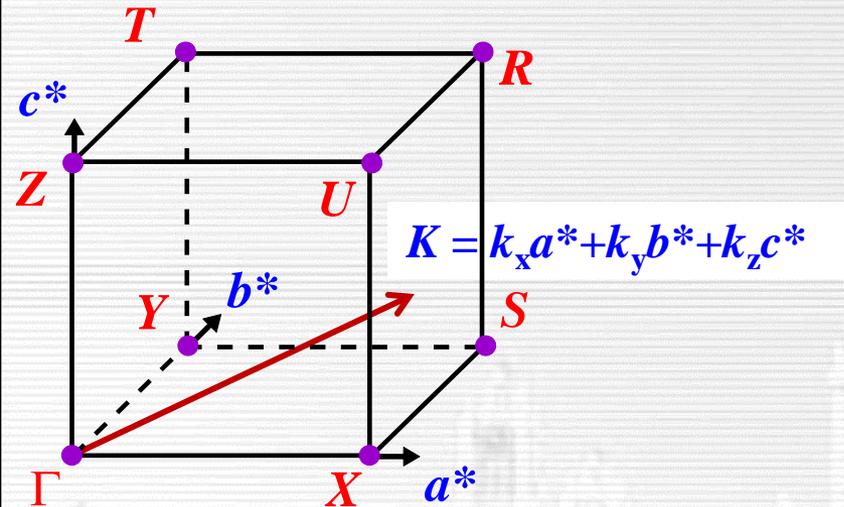


Sine and square modulation of the uranium magnetic moment value in the $(0 \pm 2.5) \mu_B$ limit.

$K = (0, 0, K_z)$, does not matter is $K_z/c^* = n/m$, or not.

Modulated magnetic structure of uranium atoms. The z-component of the uranium moments for the sine and square modulation shapes as a function of z.
 $K = (0\ 0\ 3/4)$

Commensurate and incommensurate modulation



Reciprocal-lattice primitive unit cell (Brillouin Zone), $1/8V_c^*$.

In the Lifshitz points k_x, k_y, k_z are equal to 0 or 1/2, or 1/3, or 1/4.

$$\mathbf{m}_n = \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{T}_n) \cdot \mathbf{m}_0,$$

\mathbf{K} is a propagation (wave) vector,

\mathbf{T} is a direct lattice vector.

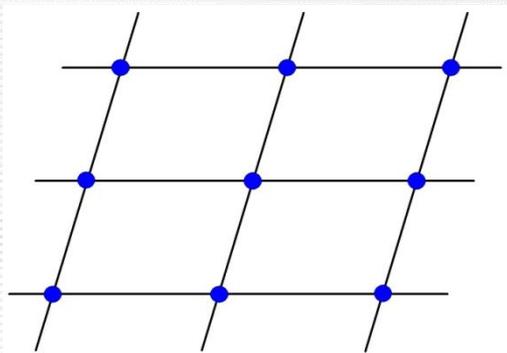
Modulation of a 3D structure is commensurate

if $k_x/h, k_y/k, k_z/l$ are rational fractions,

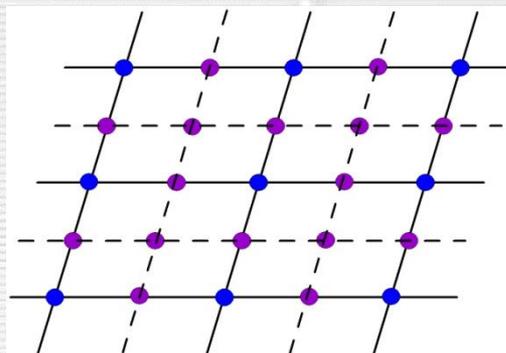
$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ is a reciprocal lattice vector.

There is no principal requirement for the components of \mathbf{K} : are they rational fractions of a^*, b^*, c^* or not. This allows using the propagation vector formalism and the **representation analysis** for describing any modulated magnetic structure, with *any* periodicity.

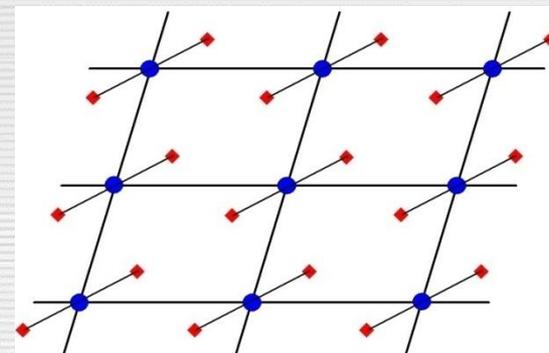
Обратное пространство для различных типов векторов \mathbf{K}_L



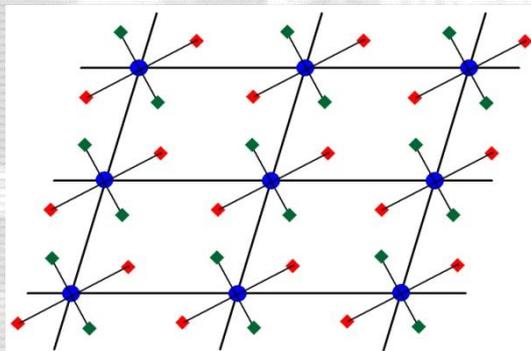
$\mathbf{K} = (0\ 0\ 0)$, FM or ferri- or AFM in non-primitive cell



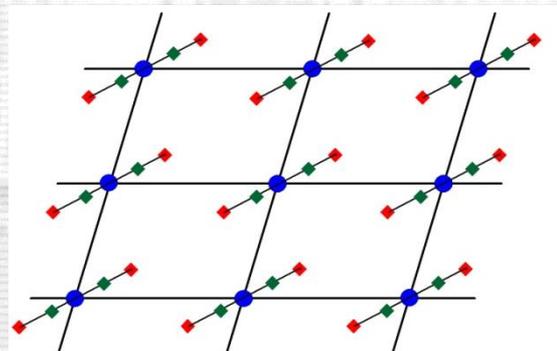
$\mathbf{K} = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, AFM commensurate structure



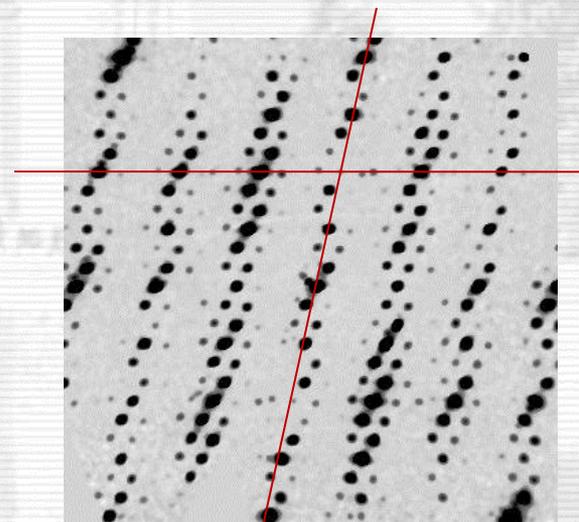
$\mathbf{K} = (k_x\ k_y\ k_z)$ incommensurate structure. Both \mathbf{K} and $-\mathbf{K}$ are required.



Multi-k incommensurate structure: $\mathbf{K} = (k_x\ k_y\ k_z)$ and $\mathbf{Q} = (q_x\ q_y\ q_z)$.



Non-sine $\mathbf{K} = (k_x\ k_y\ k_z)$ incommensurate structure. Satellites with harmonics.



Реальная картина: основные узлы, спутники и гармоники

Комплементарность подходов С1' и С2

Анализ магнитной структуры

“Симметричный” путь, С1'

“Представленческий” путь, С2

Достоинства и недостатки имеются у обоих подходов. Выбор зависит от приоритетного желания (предсказать, уточнить, описать, ...) и от типа задачи.

Анализ рутинных данных может быть с одинаковым успехом проведен в рамках обоих подходов

Нестандартные данные требуют адекватного выбора пути для их анализа

Анализ сложной структуры желательно провести в рамках обоих подходов

Commission on Magnetic Structures was established by the IUCr Executive Committee in August 2011 at the XXII Congress in Madrid.

Membership: B. Campbell (Chair, USA), J. Brown (France), D. Litvin (USA), V. Petricek (Czech Republic), A. Pirogov (Russia), V. Pomjakushin (Switzerland), J. Rodriguez-Carvajal (France) T. Sato (Japan), W. Sikora (Poland)

Consultants: M.I. Aroyo (Spain), M.T. Fernandez-Diaz (France), J.M. Perez-Mato (Spain), H.T. Stokes (USA)

Its primary purpose is to facilitate research on the discovery and communication of magnetic structures in magnetically ordered materials. The present focus of the commission is to cultivate a community consisting of interested participants from diverse fields of research, who can establish standards for defining and communicating the crystallographic details of magnetic structures.

<http://www.iucr.org/resources/commissions/magnetic-structures>

Магнитная кристаллография – описание с помощью кристаллографических понятий магнитных структур кристаллов – приобрела черты сформировавшейся науки:

- ❖ физические модели упорядоченного магнитного состояния в кристаллах, в принципе, работают;**
- ❖ необходимое экспериментальное оборудование создано и успешно эксплуатируется;**
- ❖ идеология определения магнитной структуры по нейтронным дифракционным данным определена;**
- ❖ алгоритмы прецизионного анализа экспериментальных дифракционных данных разработаны и внедрены.**

Many thanks to my friends in science! Joint work with them is exciting!



Peter Fischer
Paul Scherrer
Institute



Евгений Антипов
МГУ
им. М.В.Ломоносова



Владимир Помякушин
ЛНФ ОИЯИ и
Paul Scherrer Institute



Денис Шептяков
ЛНФ ОИЯИ и
Paul Scherrer Institute

**Спасибо за внимание,
желаю успехов в нелегкой, но очень интересной
жизни молодого научного работника!**

Примеры взяты из:

V.Yu. Pomjakushin et al. “Microscopic phase separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ induced by the superconducting transition” Phys. Rev. B 58 (1998) 12350

A.M. Balagurov et al. “Effect of oxygen isotope substitution on the magnetic structure of $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ” Phys. Rev. B 60 (1999) 383

A.M. Balagurov et al. “Long-scale phase separation versus homogeneous magnetic state in $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: A neutron diffraction study” Phys. Rev. B 64 (2001) 024420.

V.Yu. Pomjakushin et al. “Atomic and magnetic structures, disorder effects, and unconventional superexchange interactions in $\text{A}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ (A=Sr, Ca) oxides of layered brownmillerite-type structure” Phys. Rev. B 66 (2002) 184412.

I.V. Nikolaev et al. “Crystal structure, phase transition and magnetic ordering in the perovskite like $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ solid solutions” Phys. Rev. B 78 (2008) 024426.

D.V. Sheptyakov et al. “Correlation of chemical coordination and magnetic ordering in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$, $\delta=0.02$ and 0.26 ” Phys. Rev. B 80 (2009) 024409.

V.Yu. Pomjakushin et al. “Evidence for strong effect of quenched correlated disorder on phase separation and magnetism in $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ” J. Phys.: Cond. Matt. 22 (2010) 115601.

**You are invited for experiments at the IBR-2M reactor
in Dubna – a nice place at the Volga River**

