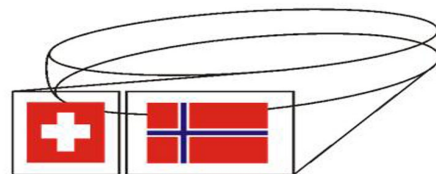


# Дифракция синхротронного излучения для задач физики сильнокоррелированных систем

[Дмитрий Чернышов](#)



Swiss - Norwegian Beam Lines  
at ESRF

*a biased and personal point of view*

Показать на конкретных примерах, в чем польза структурного эксперимента на синхротронной линии (кроме очевидной аттестации образца)

---

**2014 – международный год  
кристаллографии (ЮНЕСКО)**

1. Дифракция синхротронного излучения – Брегговское и диффузное рассеяние.
2. Порядок и то как мы его видим в дифракции
  - Изменение спинового состояния ионов 3d металлов и их упорядочение
  - Упорядочение вакансий и фазовое разделение в сверхпроводниках на основе FeSe
3. Беспорядок и диффузное рассеяние
  - Тепловое диффузное рассеяние, Коновская аномалия и поверхность Ферми – случай с цинком
  - “тримероны” в магнетите.

# Бреговское и диффузное рассеяние

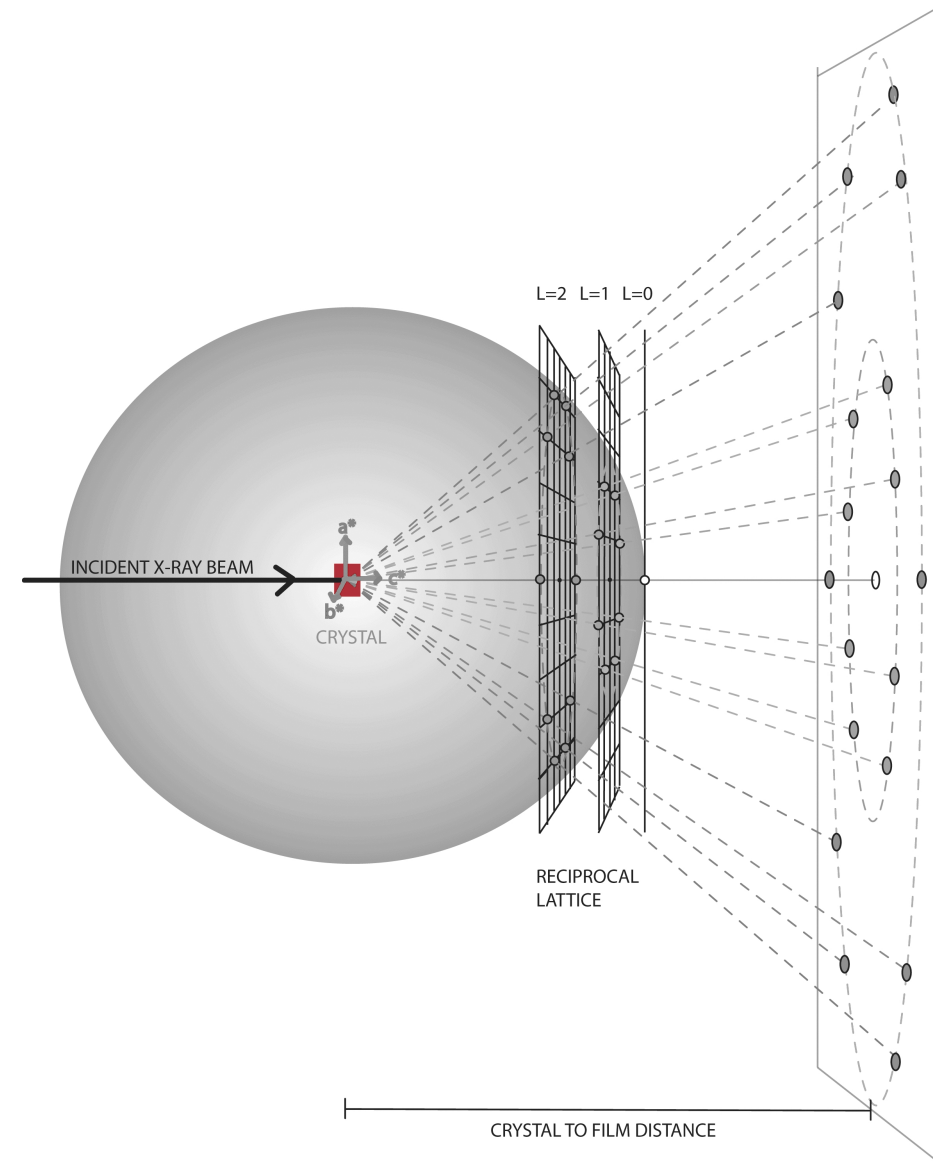
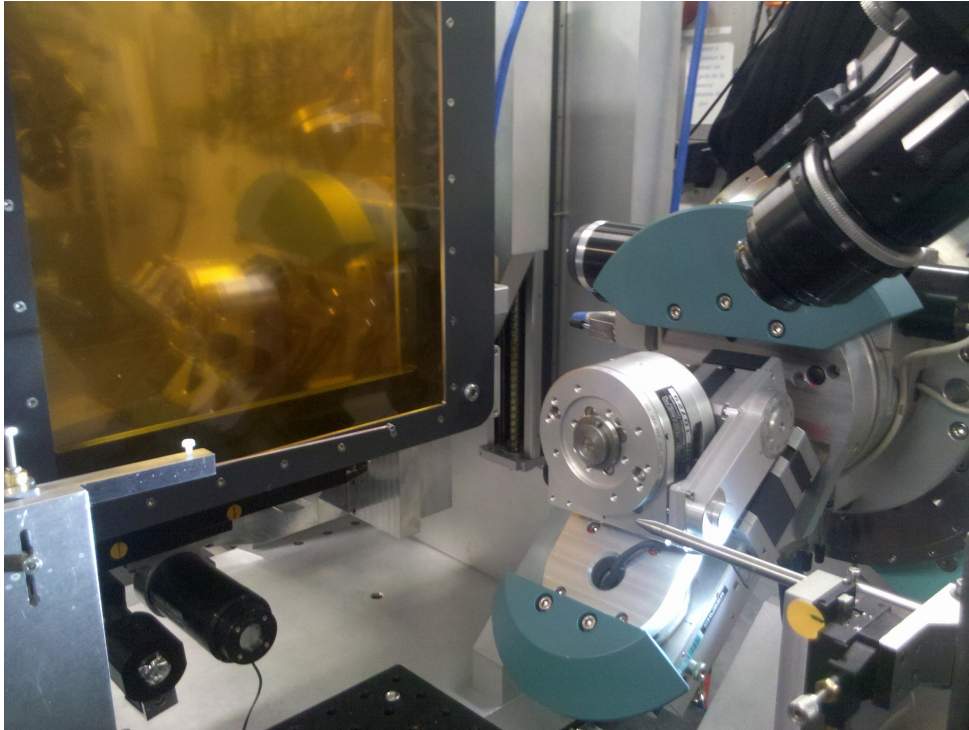


Max Theodor Felix von Laue

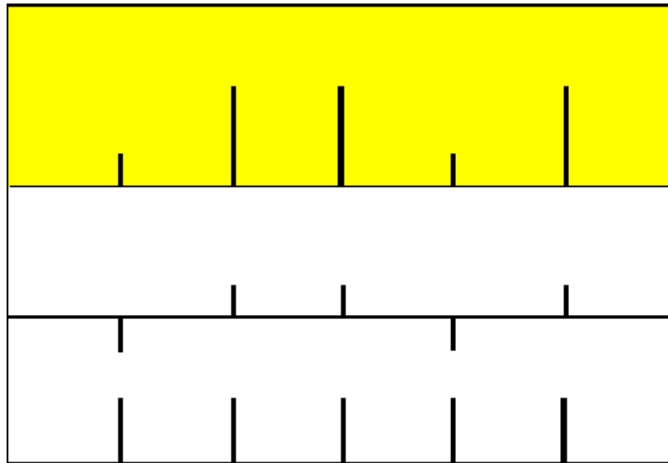


The very first diffraction pattern. 1912

# Брегговское и диффузное рассеяние



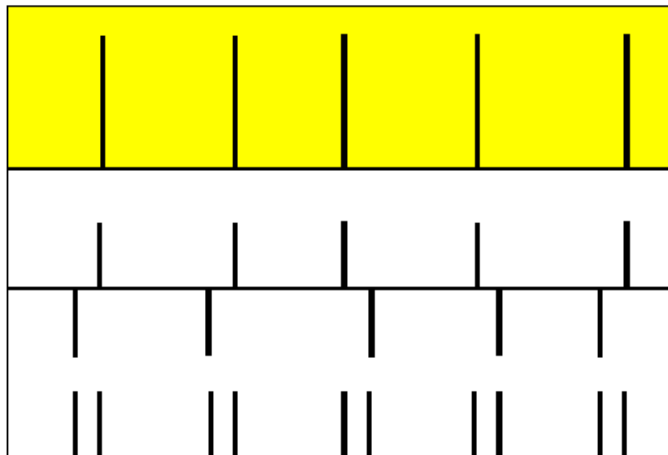
# Бреговское и диффузное рассеяние



$\rho$  with occupation disorder

=  $\Delta\rho \rightarrow$  Diffuse scattering

+  $\langle\rho\rangle \rightarrow$  Bragg scattering

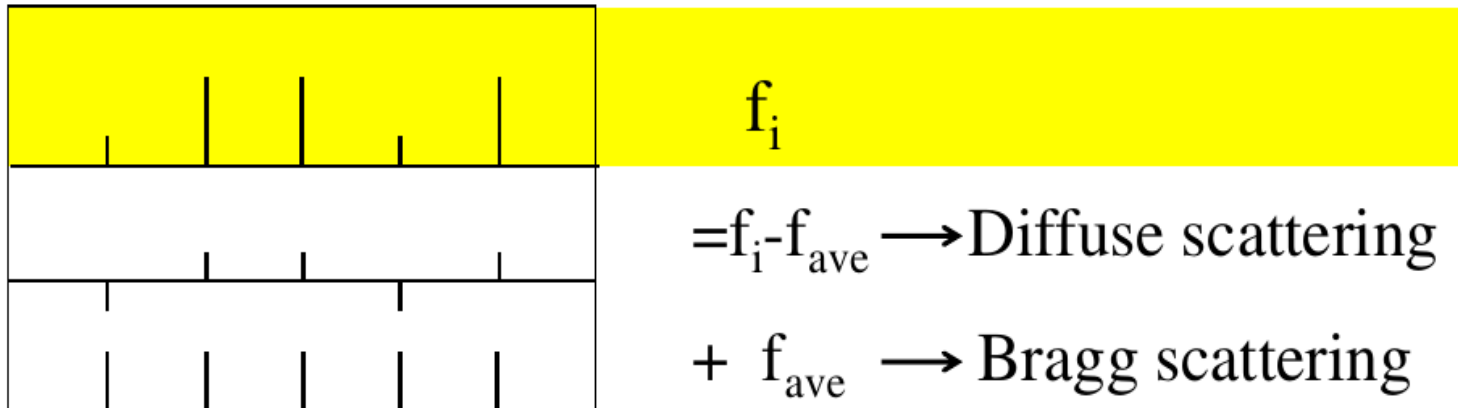


$\rho$  with positional disorder

=  $\Delta\rho \rightarrow$  Diffuse scattering

+  $\langle\rho\rangle \rightarrow$  Bragg scattering

# Брегговское и диффузное рассеяние



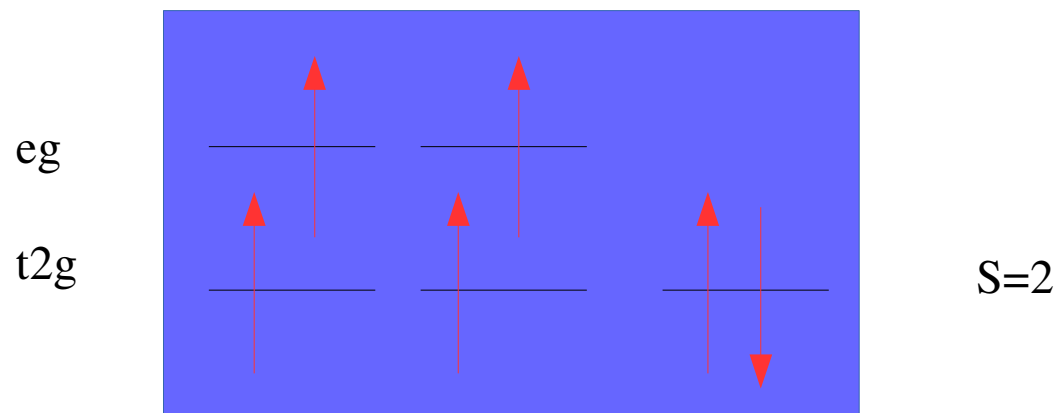
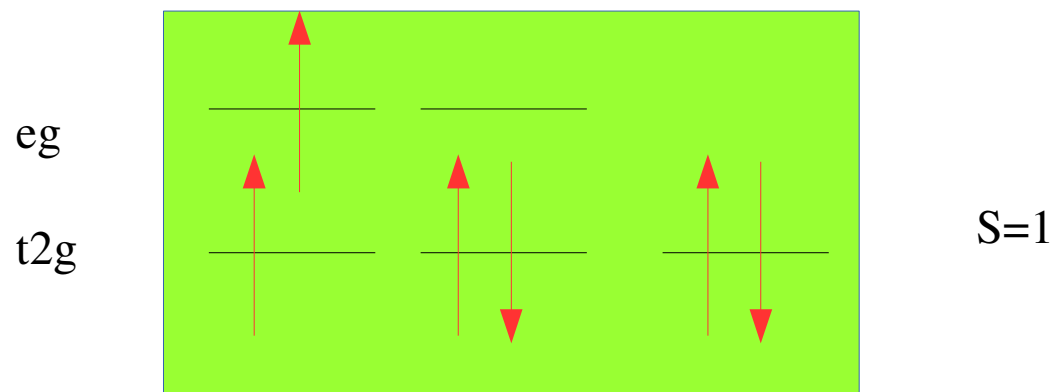
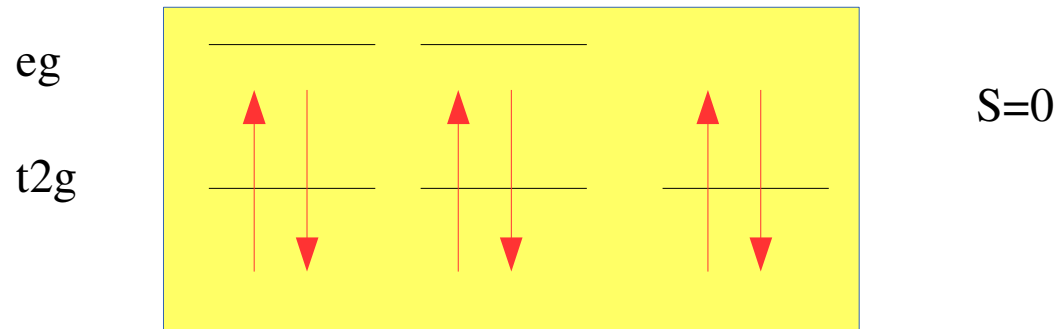
$$I_{diff}(\mathbf{Q}) = I_{tot}(\mathbf{Q}) - I_{Bragg}(\mathbf{Q})$$

$$I_{tot}(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_j f_i(\mathbf{Q}) f_j^*(\mathbf{Q}) \exp(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$

$$I_{Bragg}(\mathbf{Q}) = \sum_i \sum_j f_{ave}(\mathbf{Q}) f_{ave}^*(\mathbf{Q}) \exp(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$

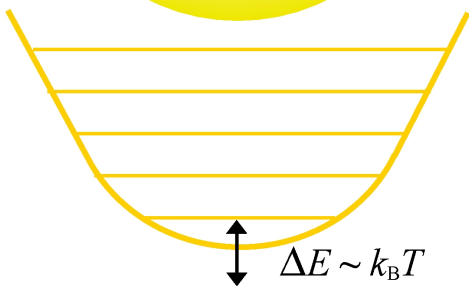
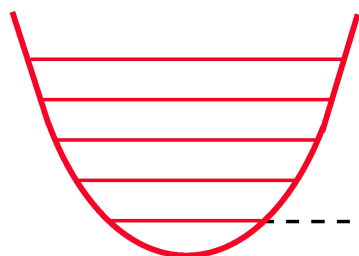
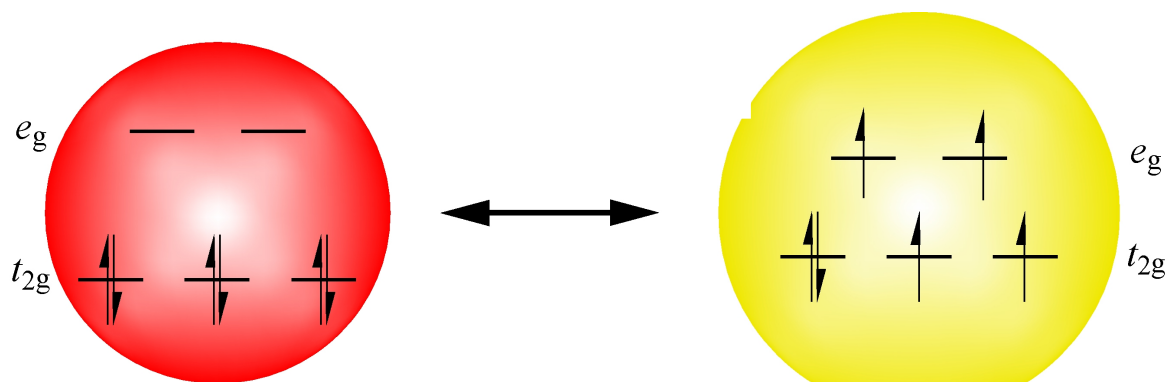
$$I_{diff}(\mathbf{Q}) \approx \sum_i \sum_j (f_{ave}(\mathbf{Q}) - f_i(\mathbf{Q})) (f_{ave}^*(\mathbf{Q}) - f_j^*(\mathbf{Q})) \exp(2\pi i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$

# Спиновые состояния $\text{Co}(3+)$ и $\text{Fe}(2+)$ в октаэдрическом окружении





# Почему спиновое состояние может меняться с температурой



$$\Delta E \sim \Delta_0 - \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{g_{HS}}{g_{LS}} \right)$$

Low Spin

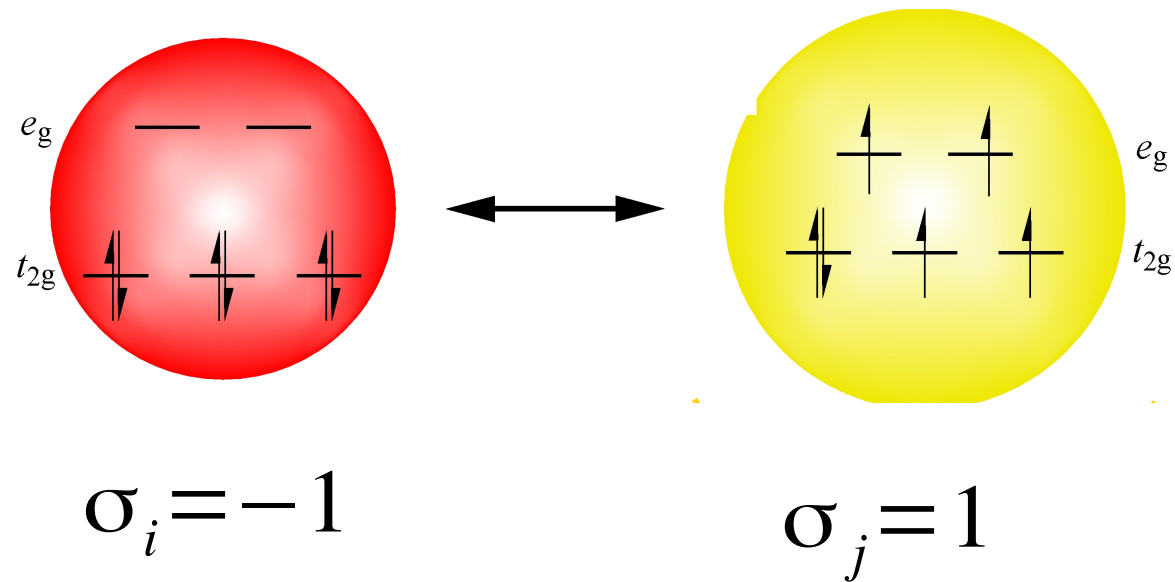
${}^1A_{1g}$

$S = 0$

$\Delta r \sim 0.2 \text{ \AA}$

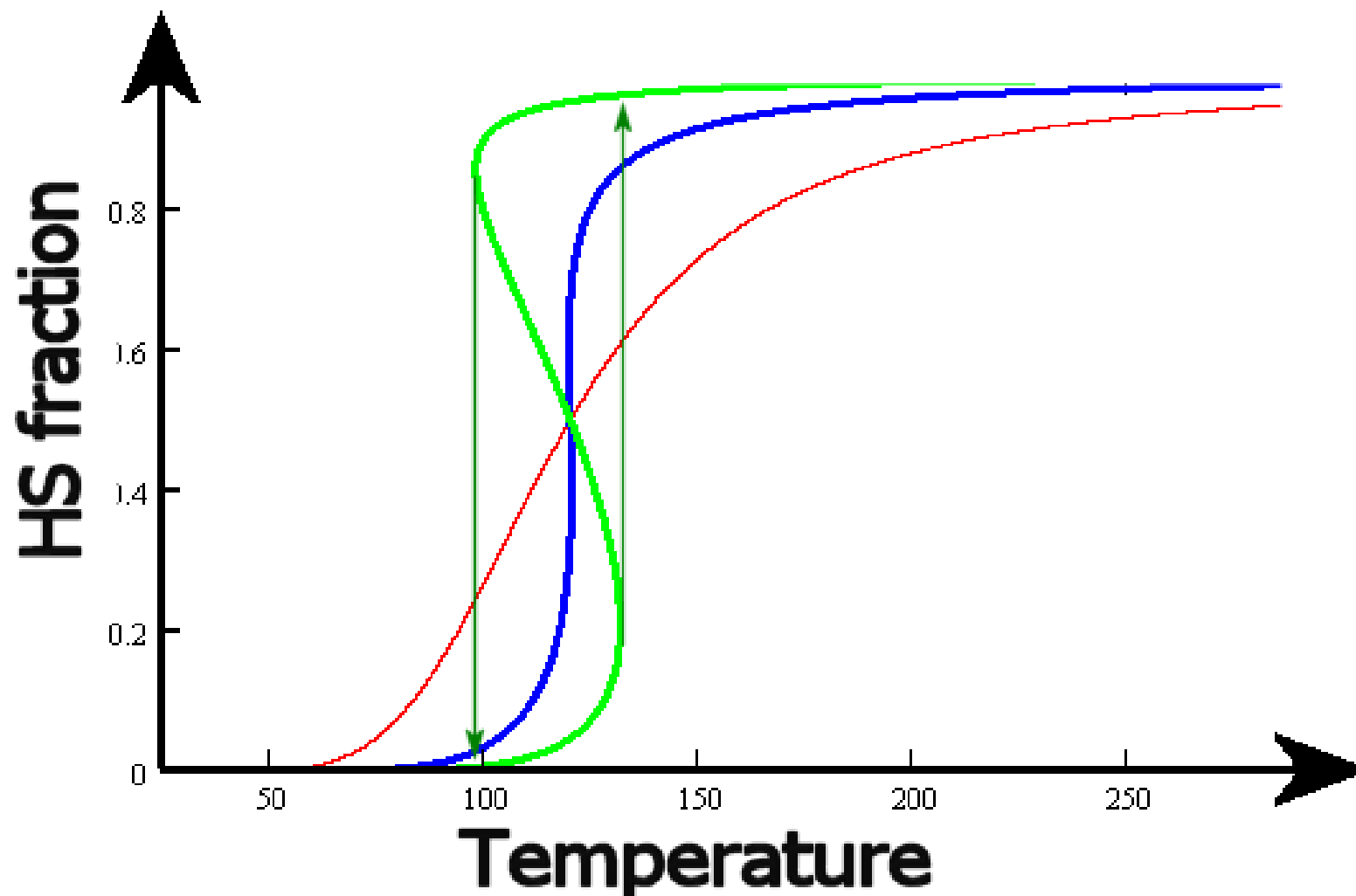
$r_{\text{Fe-N}}$

# Простая модель для бинарной системы

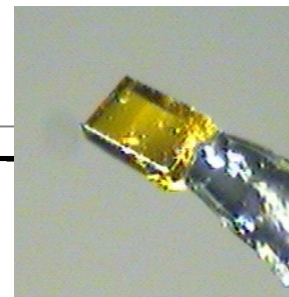
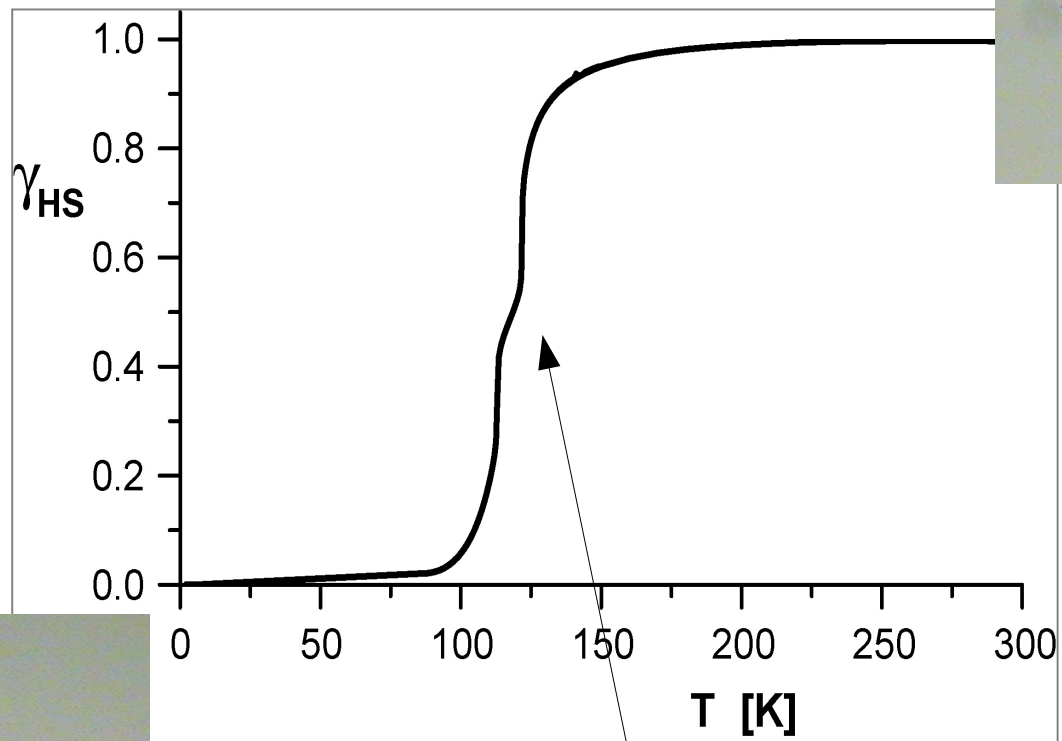


$$H = \underbrace{\left( \Delta - \frac{k_B T}{2} \ln \left( g_{HS} / g_{LS} \right) \right) \sum_i \sigma_i}_{\text{single site contributions}} - \underbrace{J_{\sigma\sigma} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j}_{\text{interaction energy}}$$

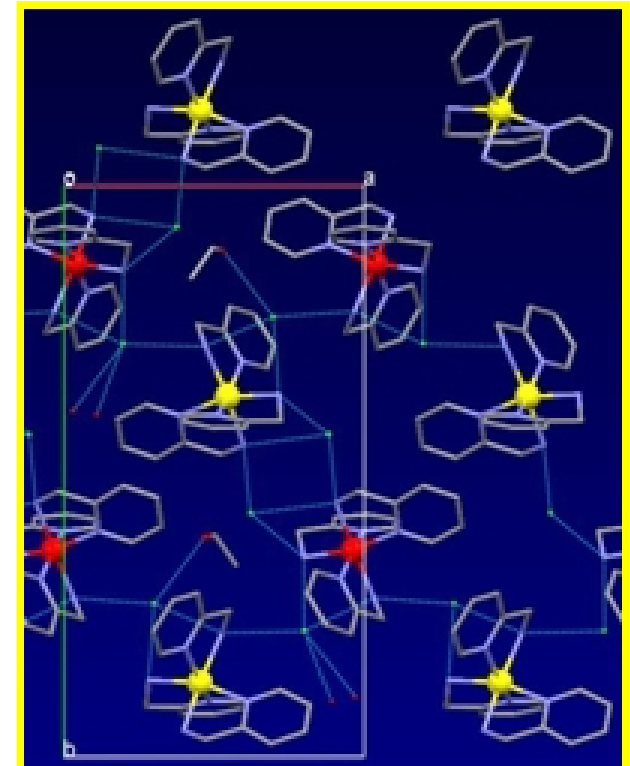
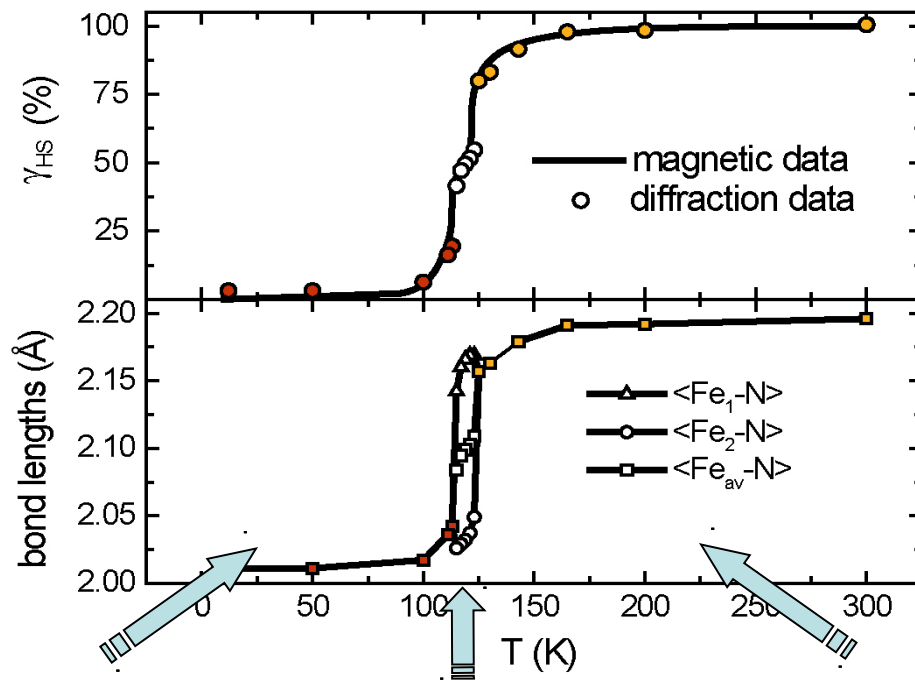
# Сценарии переходов в приближении среднего поля



# Необычный сценарий



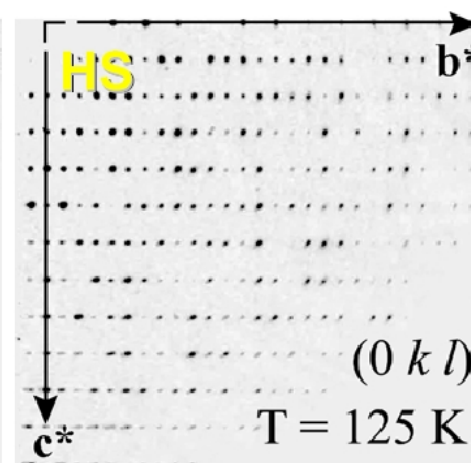
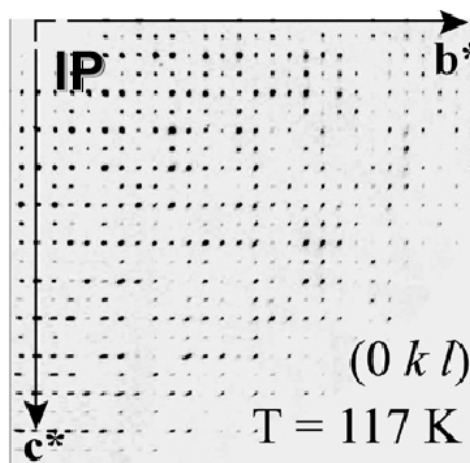
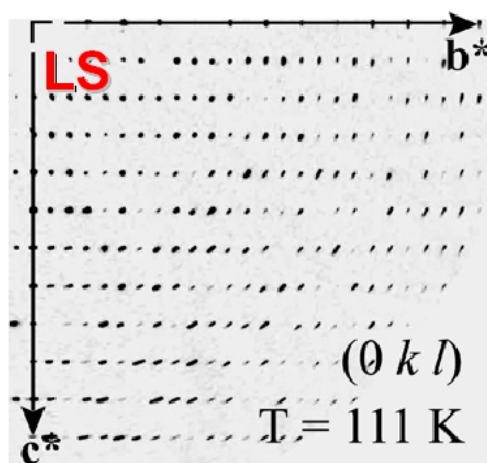
# Дифракционный эксперимент на синхротронном источнике



One molecule/  
asymmetric unit  
LS,  $B 2_1/c$

Two molecules/  
asymmetric unit  
Int. phase,  $P 2_1/c$

One molecule/  
asymmetric unit  
HS,  $B 2_1/c$



D. Chernyshov, M.  
Hostettler, K. W.  
Törnroos, H.-B.  
Bürgi, *Angew.  
Chem. Int. Ed. Engl.*  
2003, **42**, 3825

## Результат простого структурного эксперимента

D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003, **42**, 3825

- Обнаружение упорядочения спиновых состояний железа привело к развитию теорий спинового кроссовера в молекулярных кристаллах, благодаря чему сегодня построена обобщенная фазовая диаграмма.
- Такие упорядоченные “плато” сегодня найдены в десятках соединений, а также открыты новые виды упорядочения включая несоразмерные.
- Работа процитированна ~ 150 раз.

---

*В 2003 году эксперимент занял неделю синхротронного времени (Image Plate детектор).*

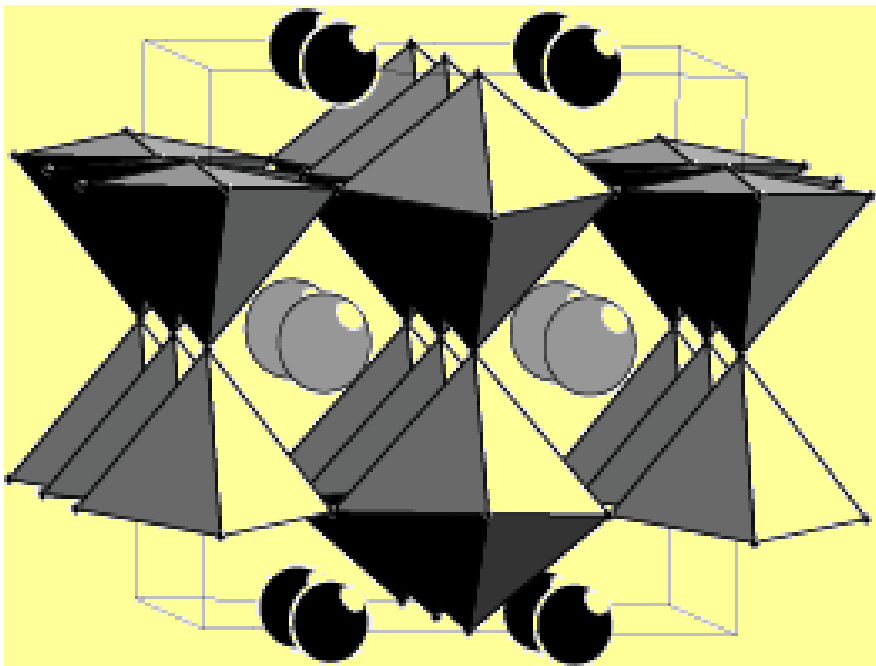
*Сегодня такой эксперимент может быть проведен за час.*

# Кобальтиты редких земель

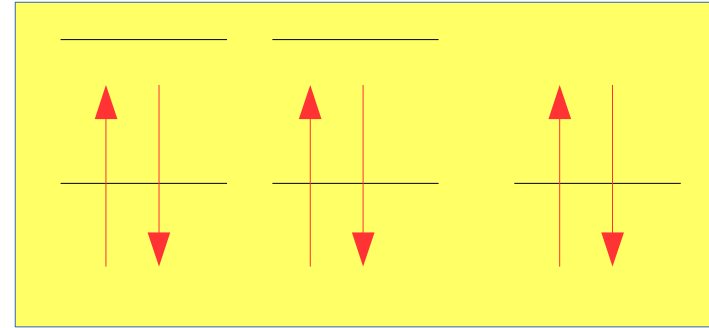
Perovskite  $ABO_3 \rightarrow (AA')BO_3, a_c \times a_c \times a_c$

Ordering of cations  $\rightarrow AA'B_2O_6, a_c \times a_c \times 2a_c$

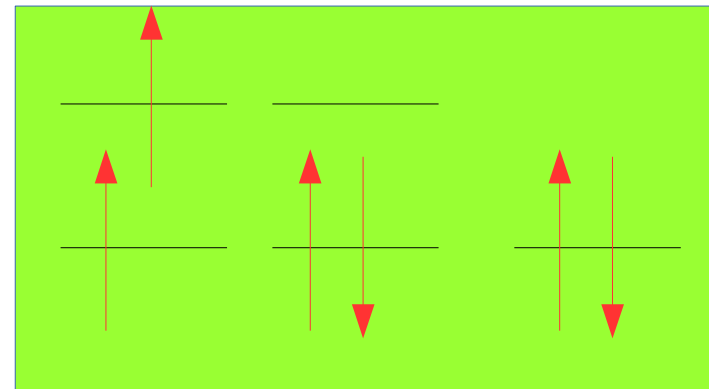
Ordering of vacancies  $\rightarrow AA'B_2O_{5.5}, a_c \times 2a_c \times 2a_c$



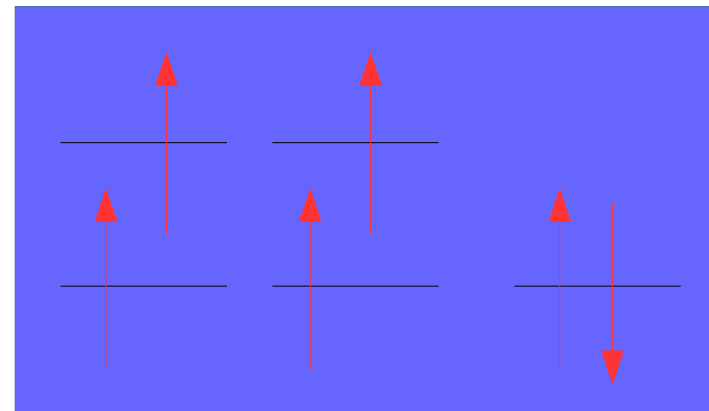
$NdBaCo_2O_{5.5} \quad a_c \times 2a_c \times 2a_c$



$S=0$



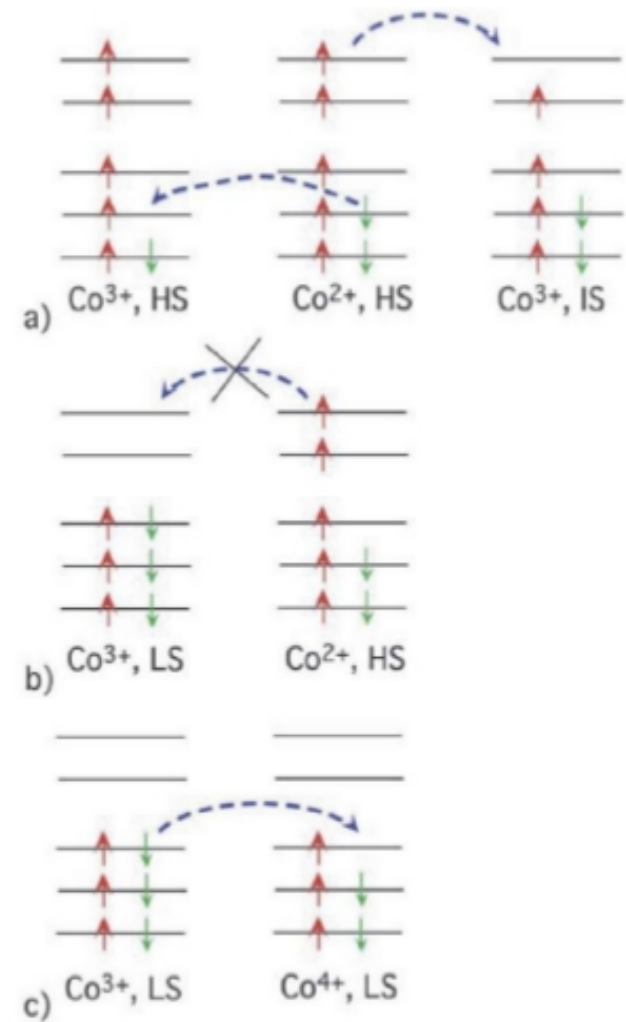
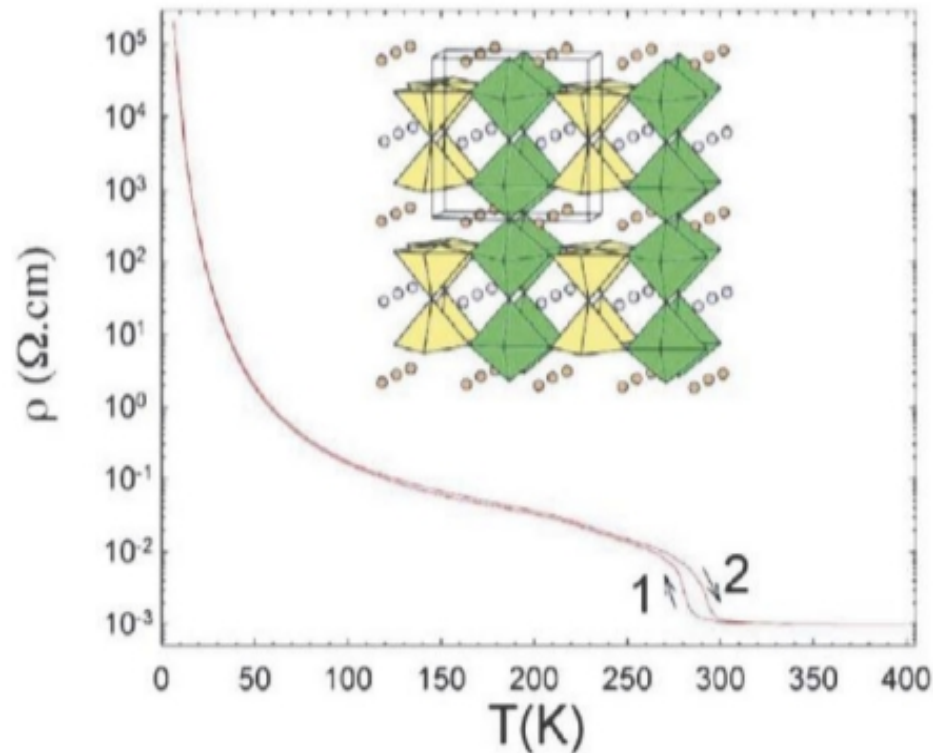
$S=1$



$S=2$

# Спиновая блокада - изменение спинового состояния и проводимость

$R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  ( $R=\text{Nd}, \text{Tb}, \dots$ )



A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii and G. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), p. 026401



1. Порошковая дифракция не видит изменения симметрии при переходе М-И. Переход изоструктурный, 1го рода, как и ожидается при спиновом переходе LS-HS
2. Спиновая блокада предполагает LS-HS преход при нагреве, в силу большего ионного радиуса HS ионов это исключает переход М-И под давлением

---

1. LS-HS преход при нагреве, в силу большего ионного радиуса HS ионов должен приводить к увеличению объема. Наблюдается уменьшение.

2. Магнитная дифракция предполагает структурный фазовый преход при переходе МИ.

Y. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, V. I. Fedorov, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, and G. L. Bychkov, Phys. Rev. B **71**, 184105 (2005).

# Проблема двойников

Is there any difference between two twinned structures  $Pmmm$  ( $a \times 2a \times 2a + 2a \times a \times 2a$ ) and  $Pmma$  ( $2a \times 2a \times 2a + 2a \times 2a \times 2a$ )?

$Pmmm$

No. 47

$D_{2h}^1$

$P 2/m 2/m 2/m$

Reflection conditions

General:

no conditions

$mmm$

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$

$Pmma$

No. 51

$D_{2h}^5$

$P 2_1/m 2/m 2/a$

Reflection conditions

General:

$hk0 : h = 2n$

$h00 : h = 2n$

$mmm$

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$



$Pmmm$

No. 47

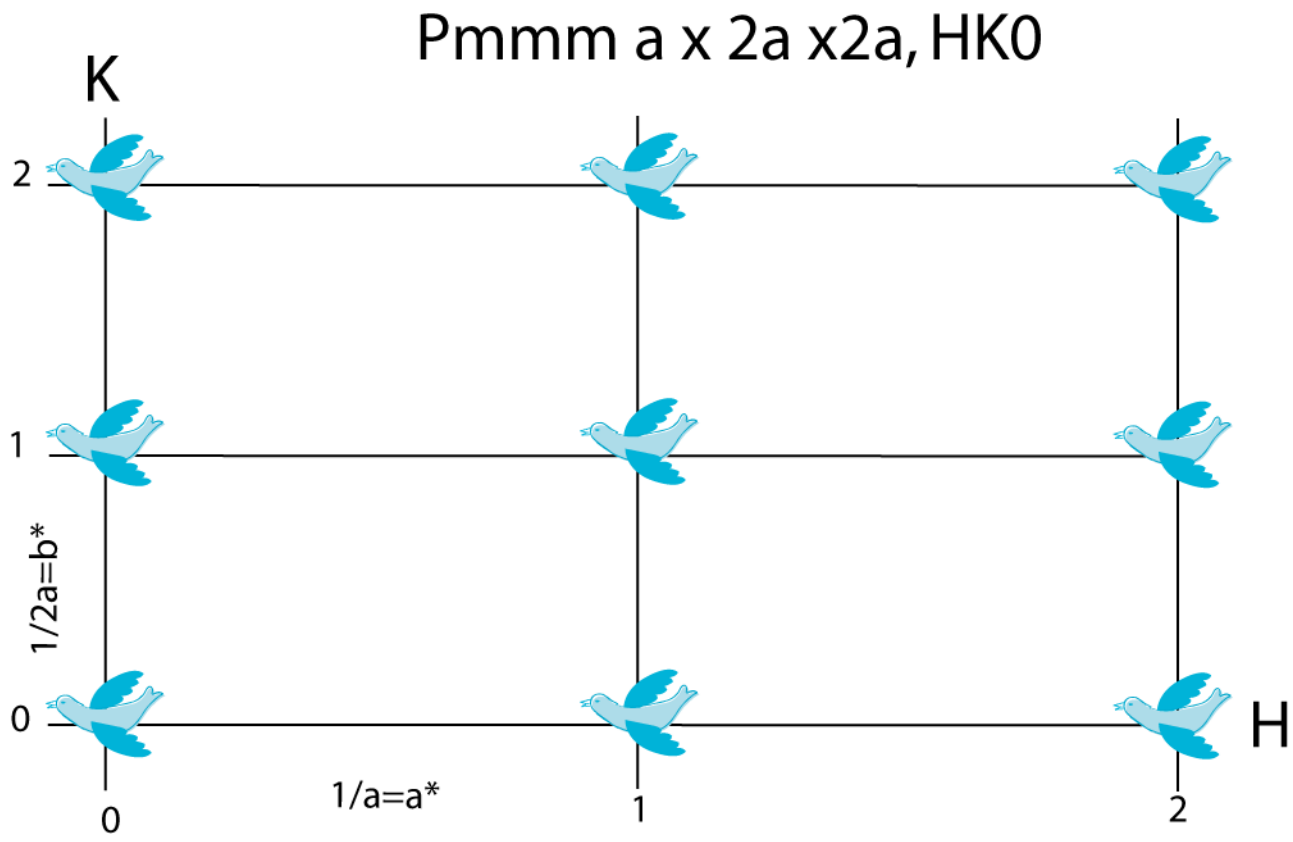
$D_{2h}^1$

$P 2/m 2/m 2/m$

$mmm$

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$



Reflection conditions

General:

no conditions



$Pmmm$

No. 47

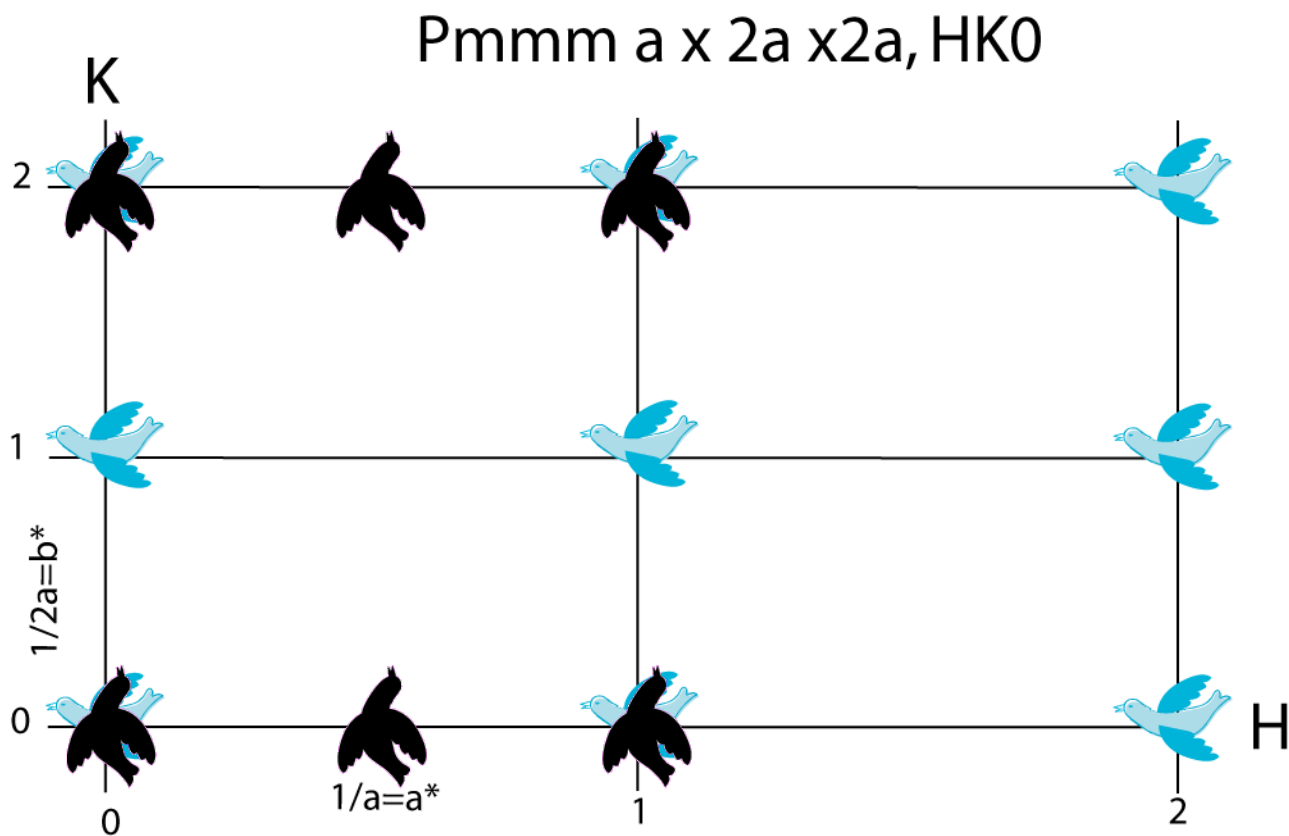
$D_{2h}^1$

$P 2/m 2/m 2/m$

$mmm$

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$



General:

no conditions

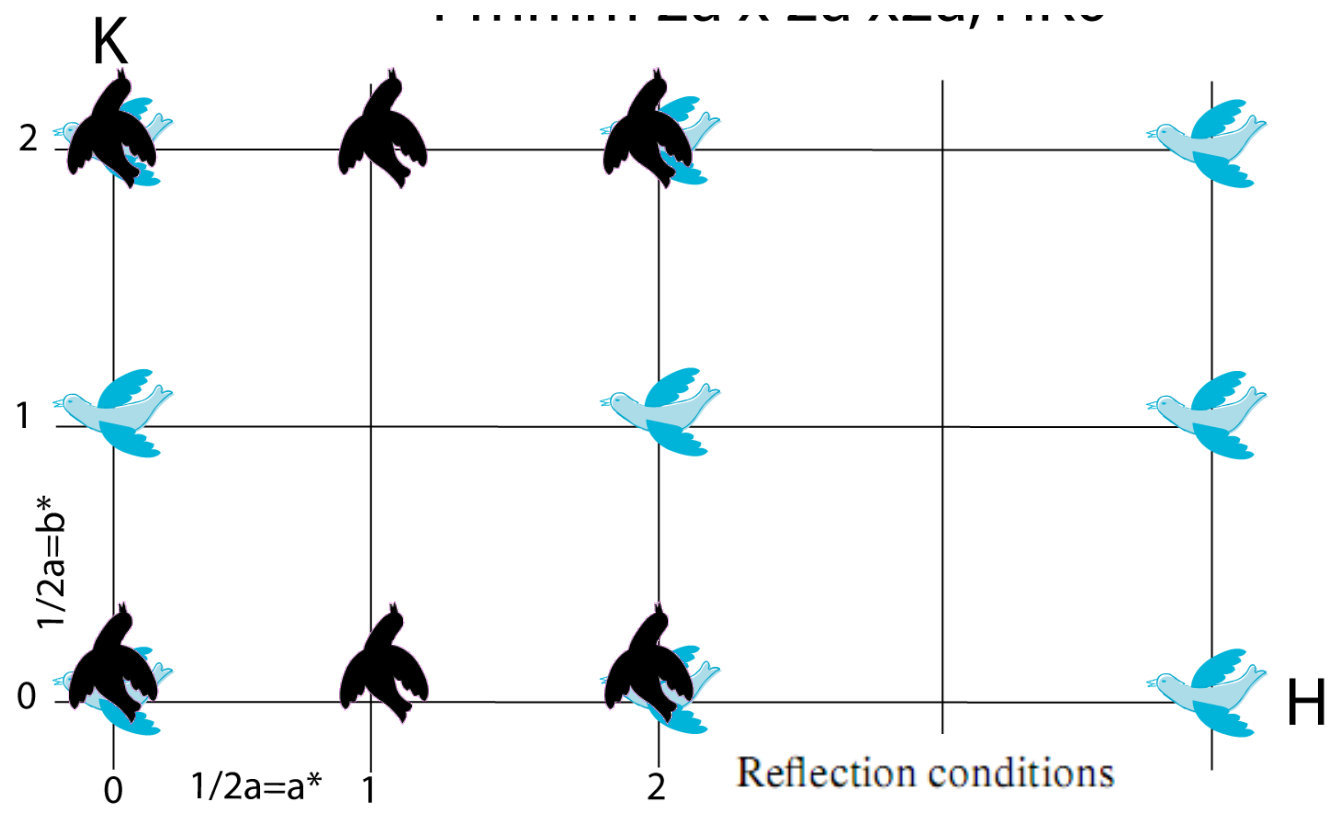
**Pmma**  
No. 51

$D_{2h}^5$   
 $P 2_1/m 2/m 2/a$

$mmm$

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$

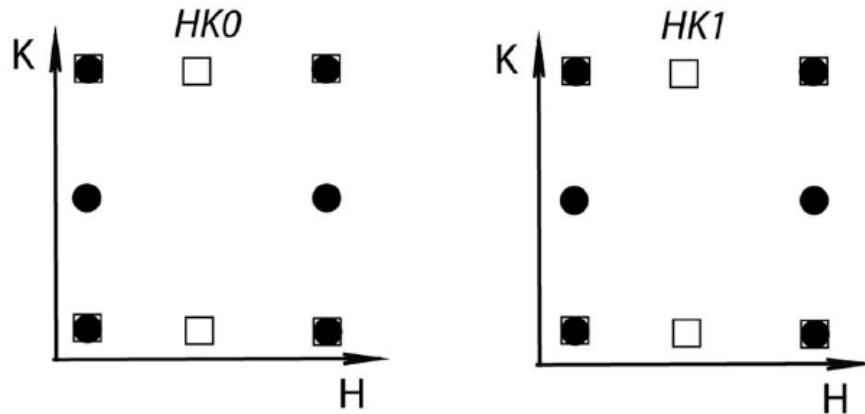


General:

$hk0 : h = 2n$

$h00 : h = 2n$

Pmmm,  $a_c \times 2a_c \times 2a_c$

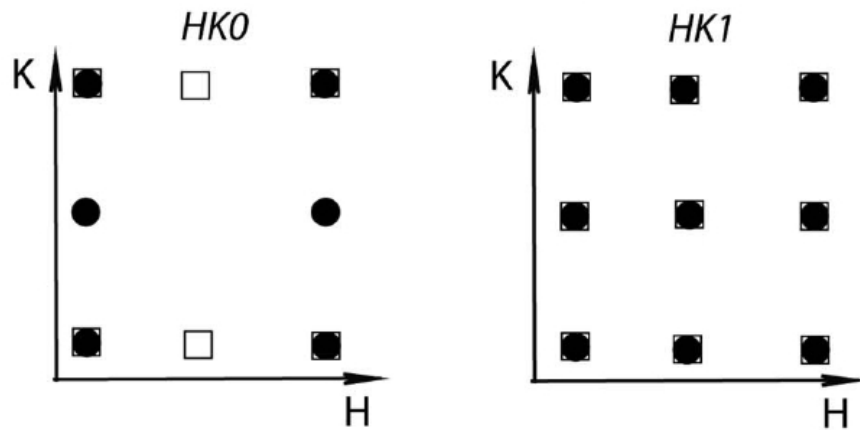


Reflection conditions

General:

no conditions

Pmma,  $2a_c \times 2a_c \times 2a_c$



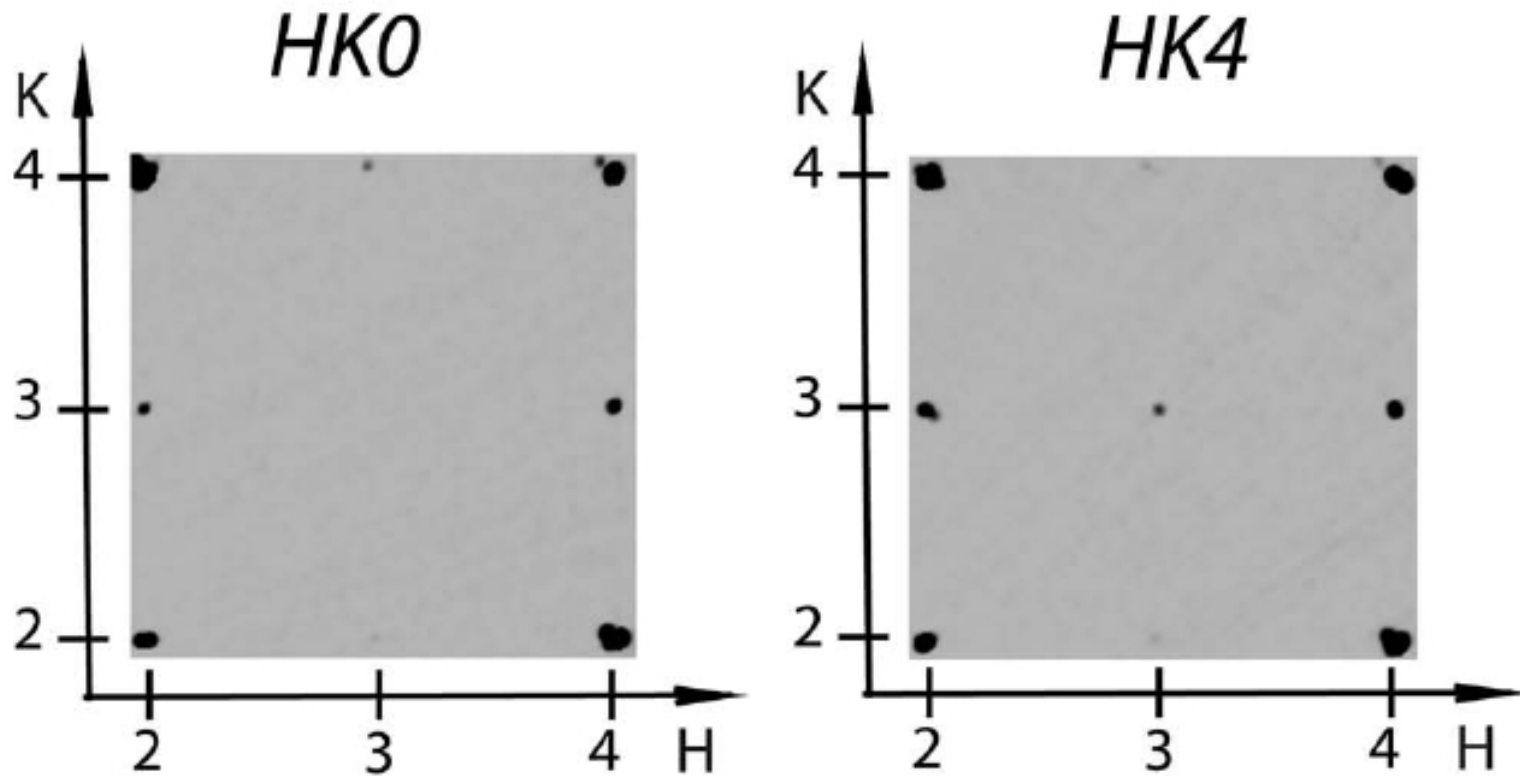
Reflection conditions

General:

$hk0 : h = 2n$

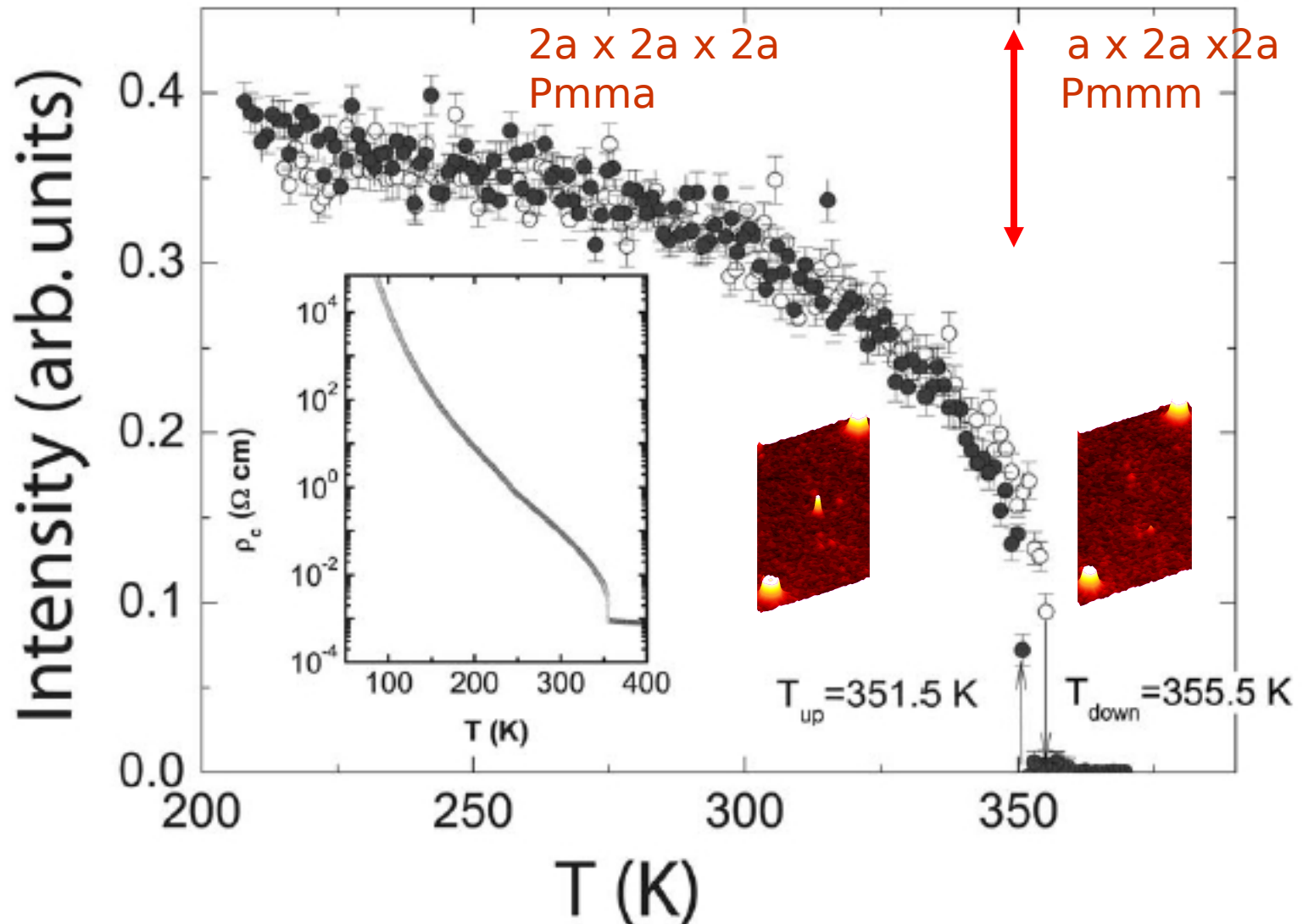
$h00 : h = 2n$

# Дифракционный эксперимент на синхротроне



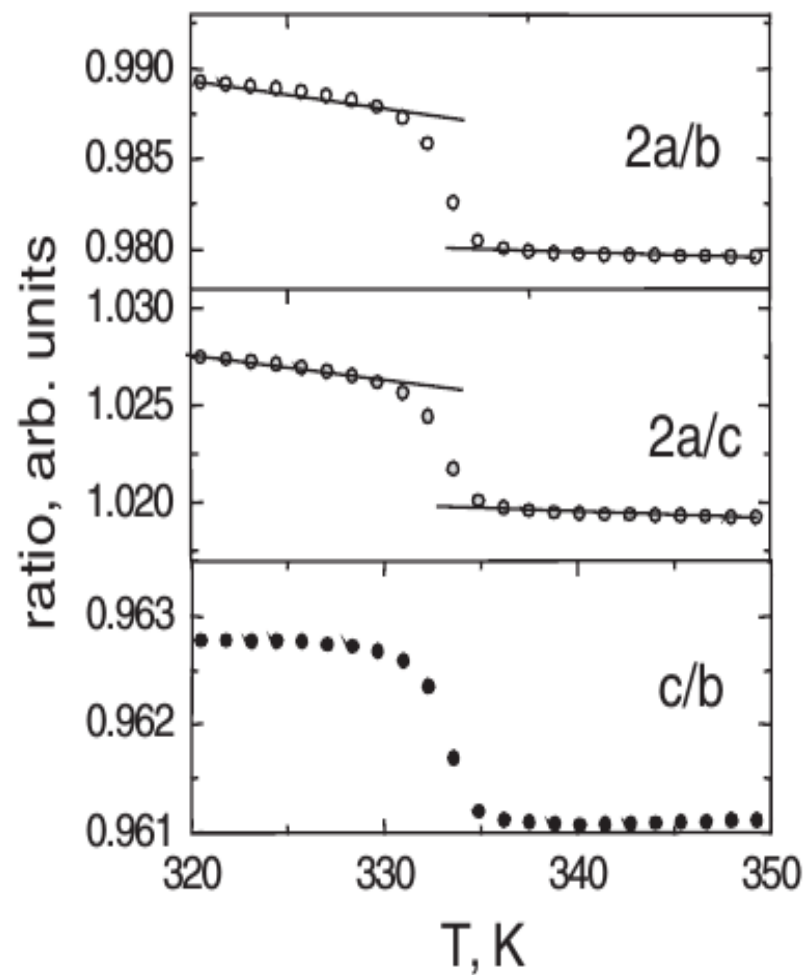
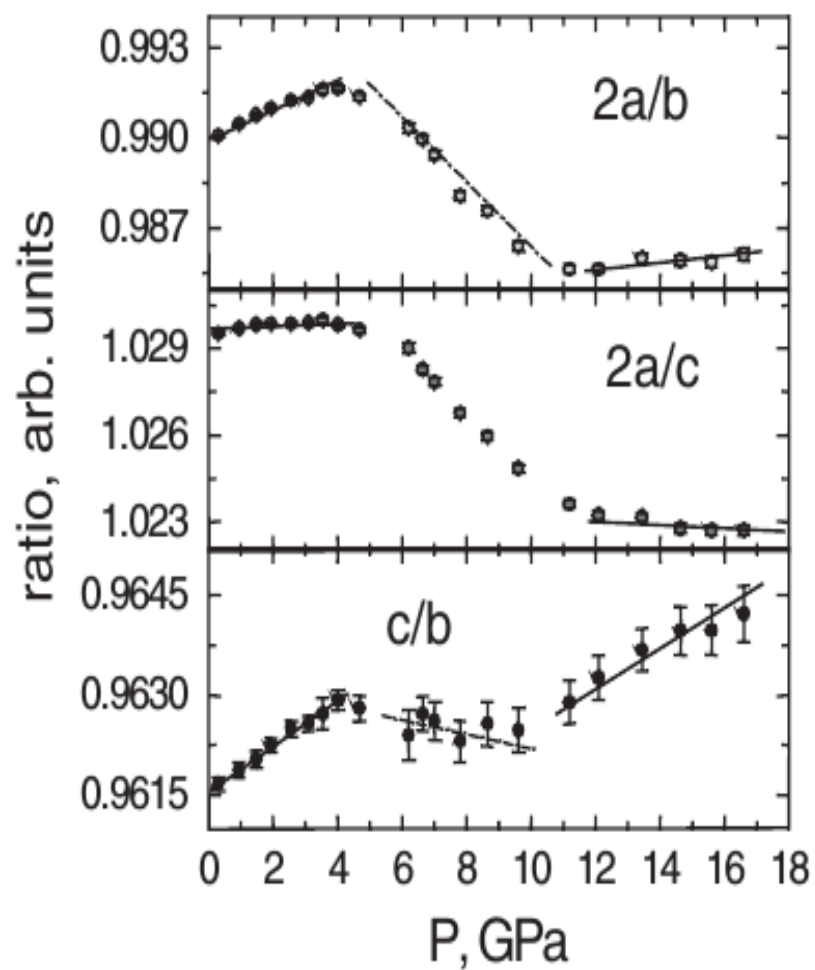
$$Pmma(2a_c \times 2a_c \times 2a_c)$$

# Дифракционный эксперимент





# Аналогичный переход - под давлением



D. Chernyshov et.al. PRL 103, 125501 (2009)

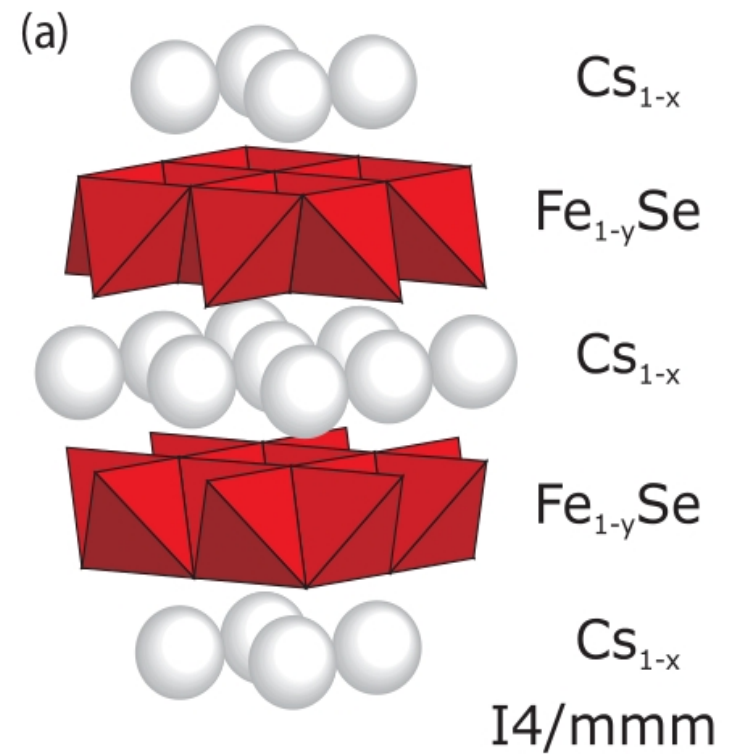
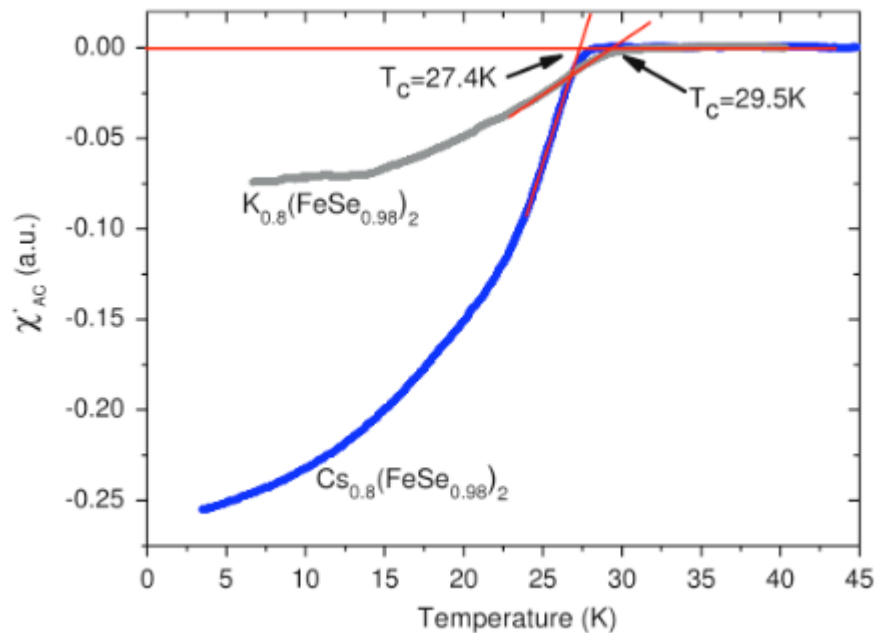
- Монокристалльный синхротронный эксперимент подтвердил выводы анализа возможных магнитных структур совместимых с нейтронной порошковой дифракцией.
  - Переход металл-изолятор не связан с изменением спинового состояния, а есть результат структурной деформации.
- 

*В 2008 году эксперимент занял 3 дня синхротронного времени (CCD детектор).*

*Сегодня такой эксперимент может быть проведен за час.*

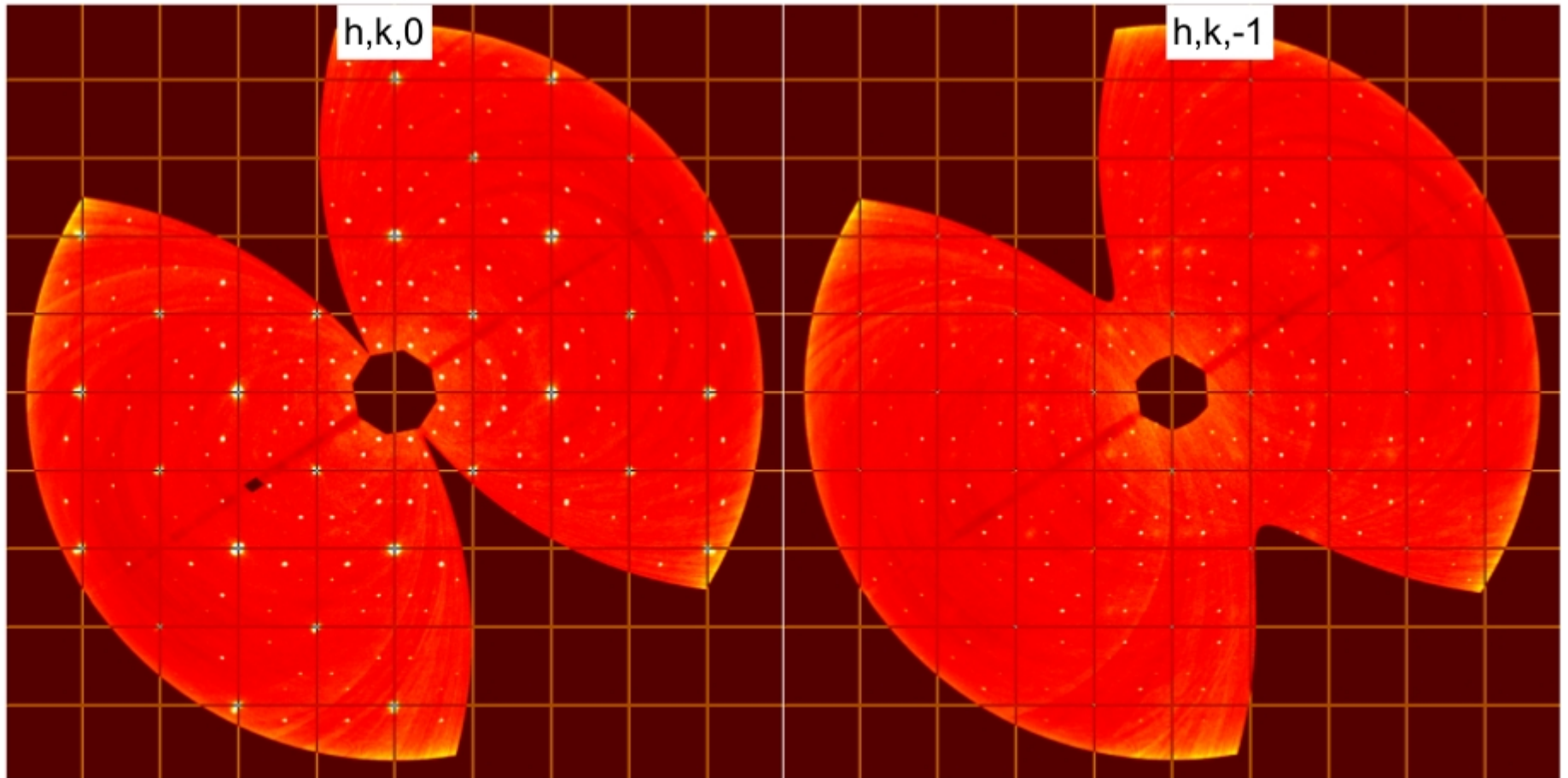
# Новый странный сверхпроводник

bulk AFM with up to  $3\mu\text{B}/\text{Fe}$  and  $T_N \approx 500\text{K} \gg T_c$



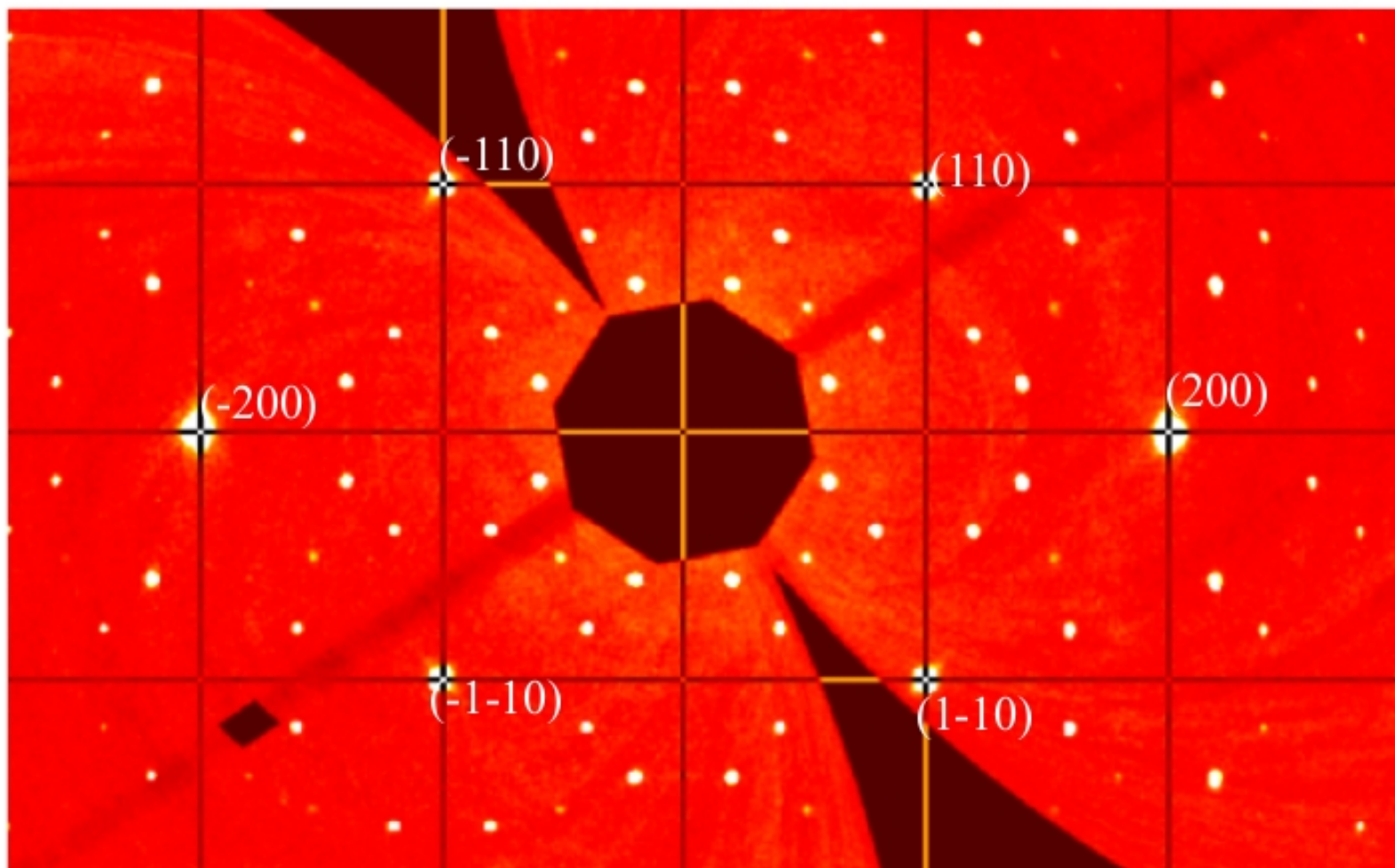
# Брегговское рассеяние

the mesh is for the parent  $I4/mmm$  cell  
 $T=300\text{K}$ ,  $(hk0)$  plane of  $\text{Cs}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$



# Бреговское рассеяние

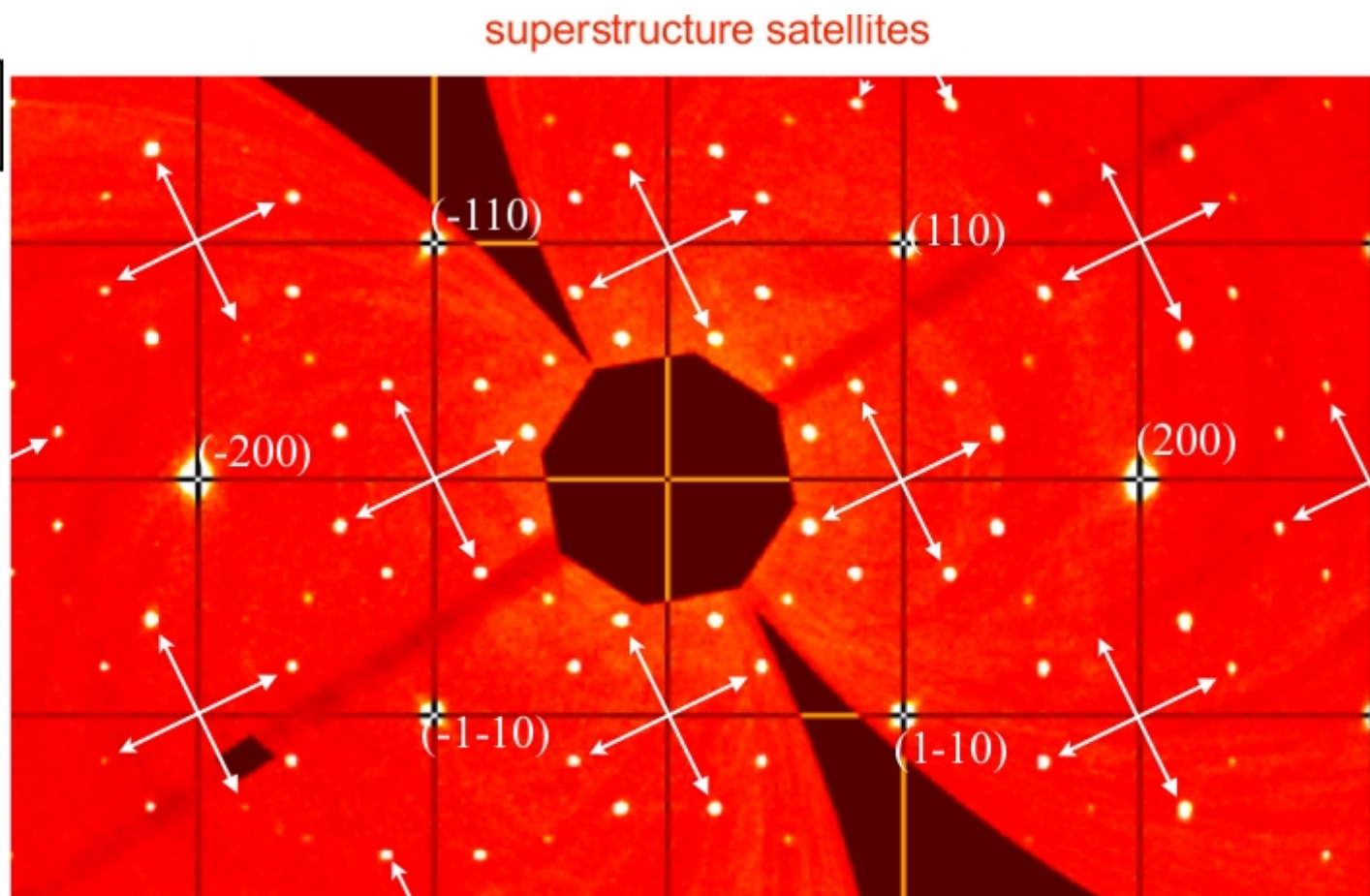
superstructure satellites



# Брегговское рассеяние

$$\{\mathbf{k}_1\} = \left\{ \left\{ \frac{2}{5}, \frac{1}{5}, 1 \right\} \right\}$$

$$\{\mathbf{k}_2\} = \left\{ \left\{ \frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \bar{1} \right\} \right\}$$



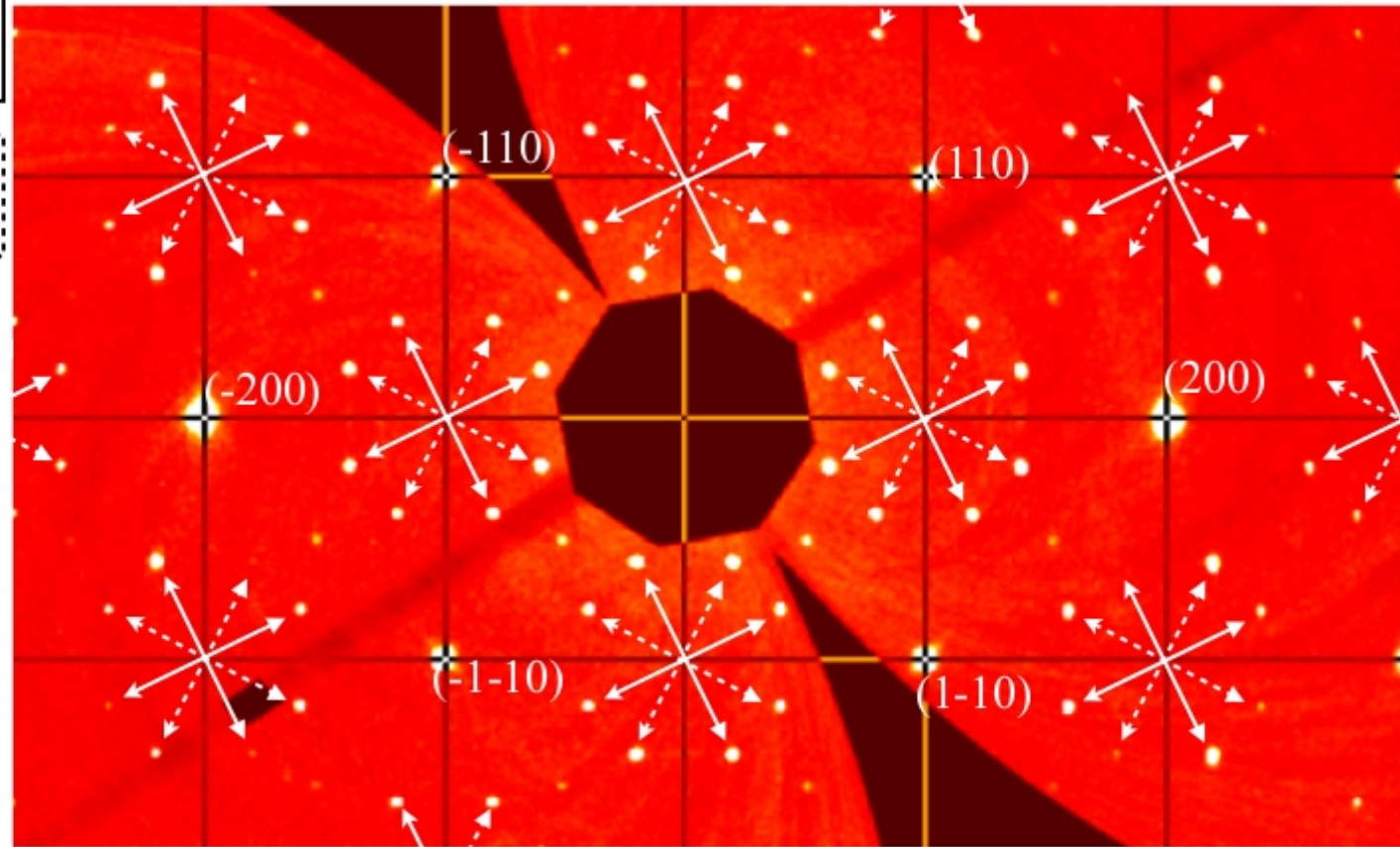
Note: the k-vectors are shown in projection. Their origin is at  $L = \pm 1$

# Брегговское рассеяние

$$\{\mathbf{k}_1\} = \left\{ \left[ \frac{2}{5}, \frac{1}{5}, 1 \right] \right\}$$

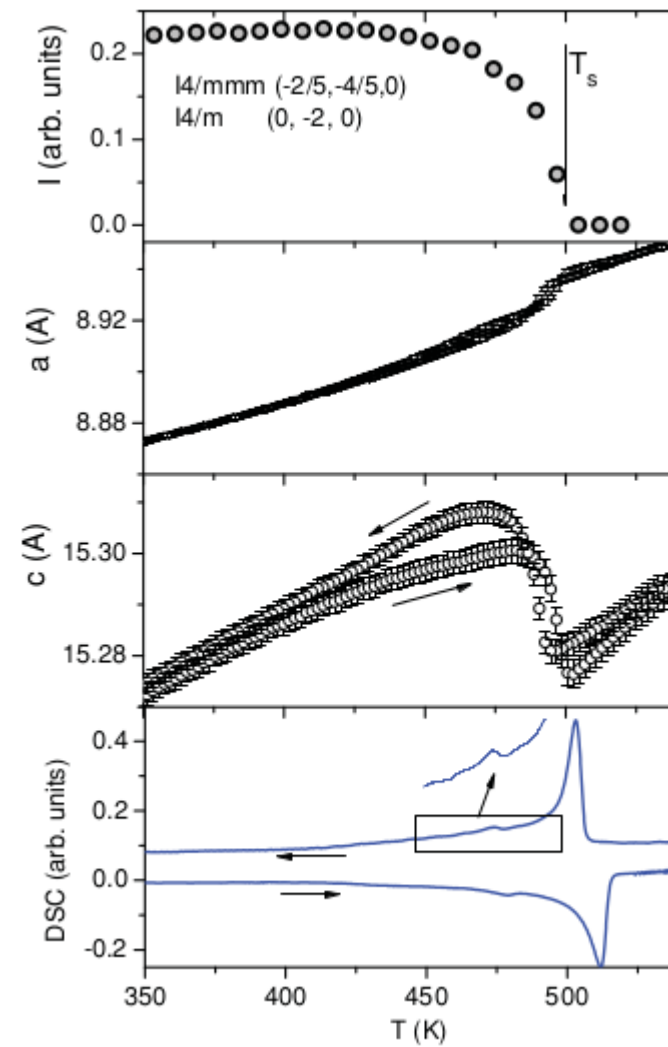
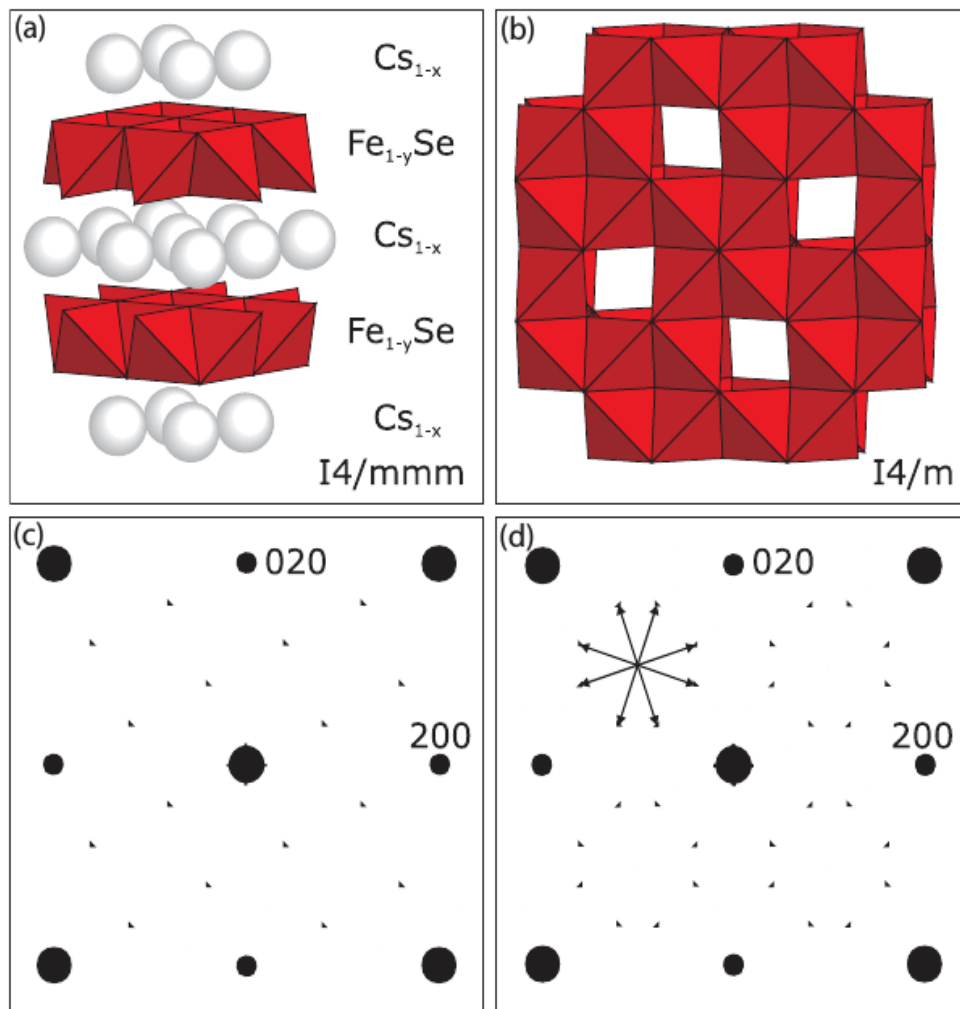
$$\{\mathbf{k}_2\} = \left\{ \left[ \frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \bar{1} \right] \right\}$$

superstructure satellites



Note: the  $\mathbf{k}$ -vectors are shown in projection. Their origin is at  $L = \pm 1$

# Брегговское рассеяние

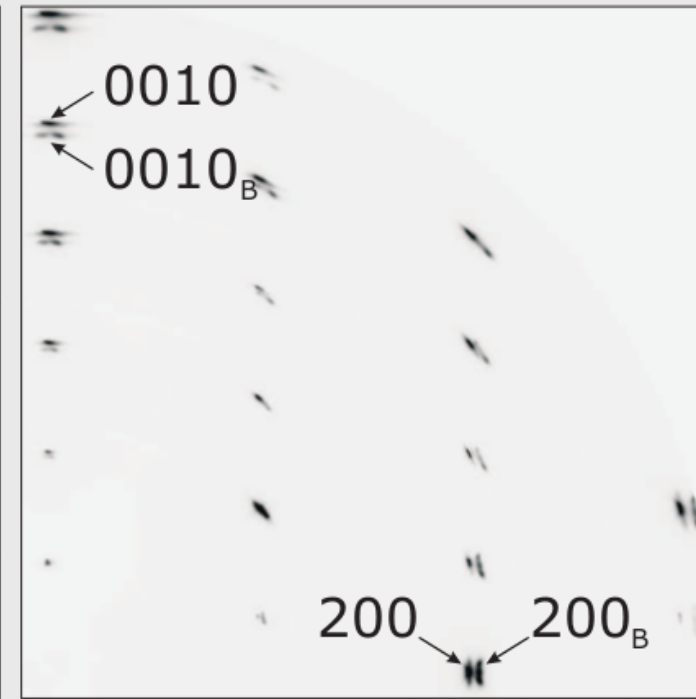
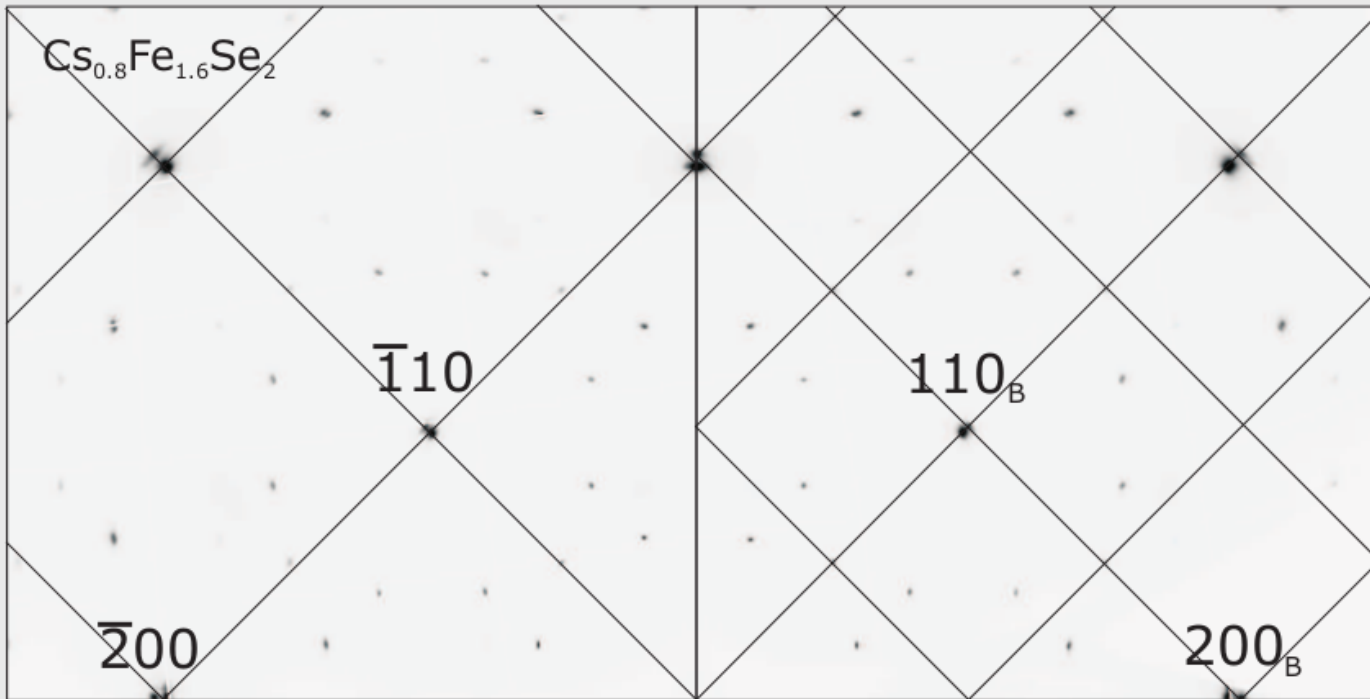


V. Yu. Pomjakushin et.al. PHYSICAL REVIEW B 83, 144410 (2011)

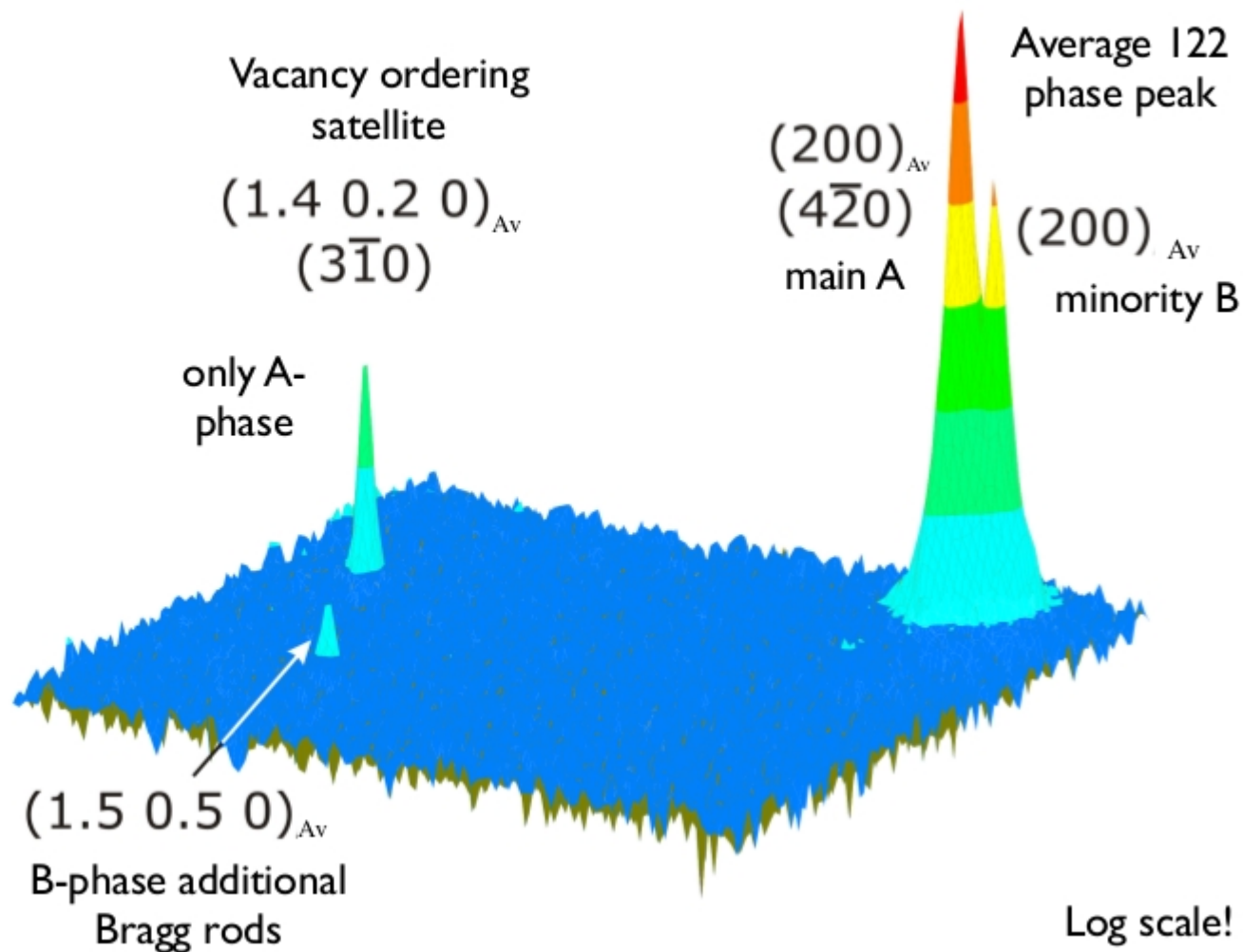


# Брегговское рассеяние - с лучшим разрешением

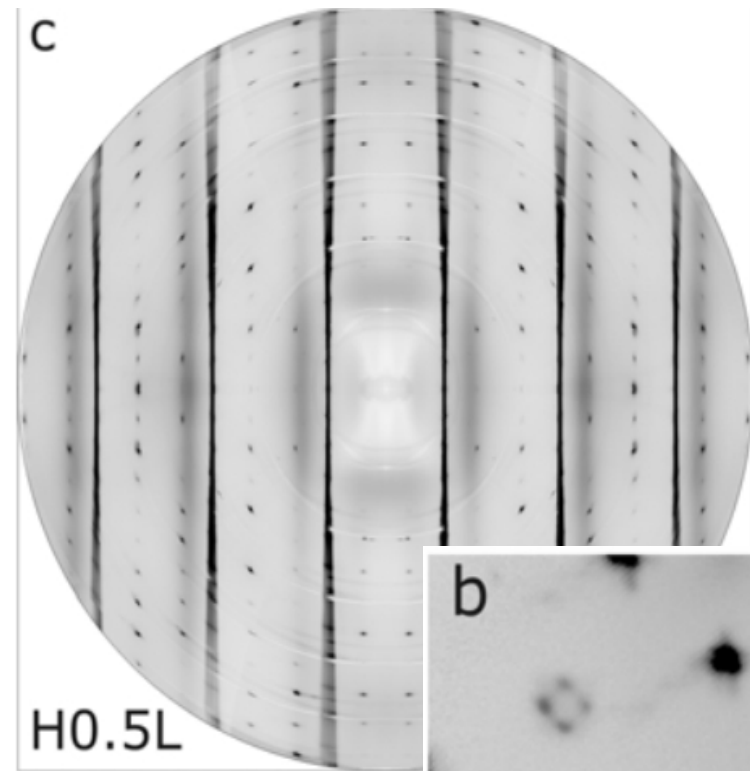
## Medium resolution: two phase state (A+B) identification



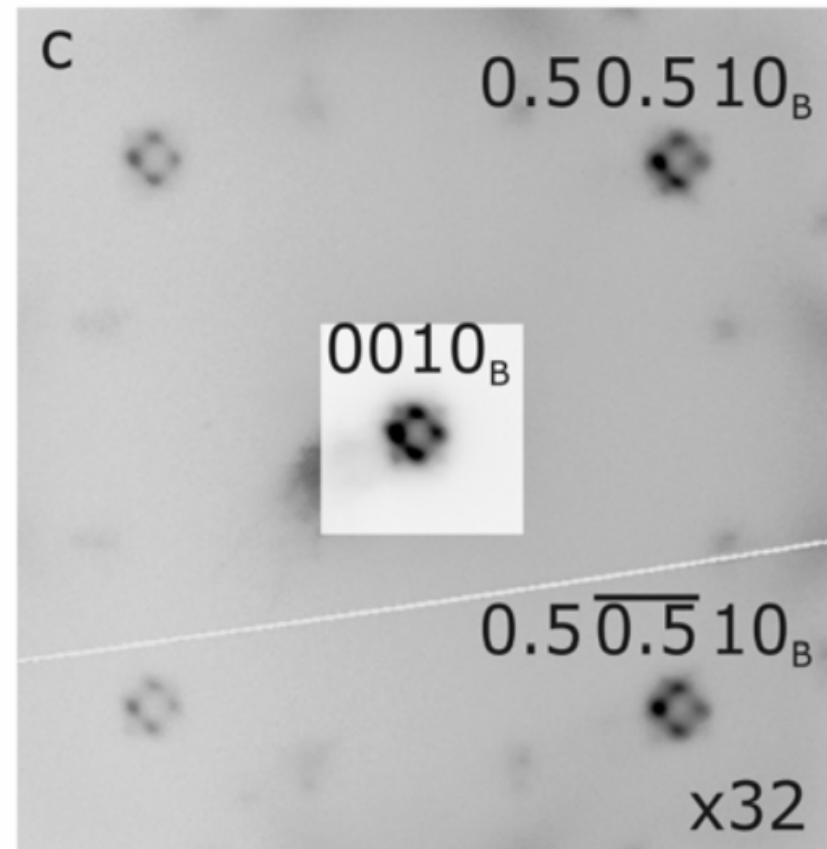
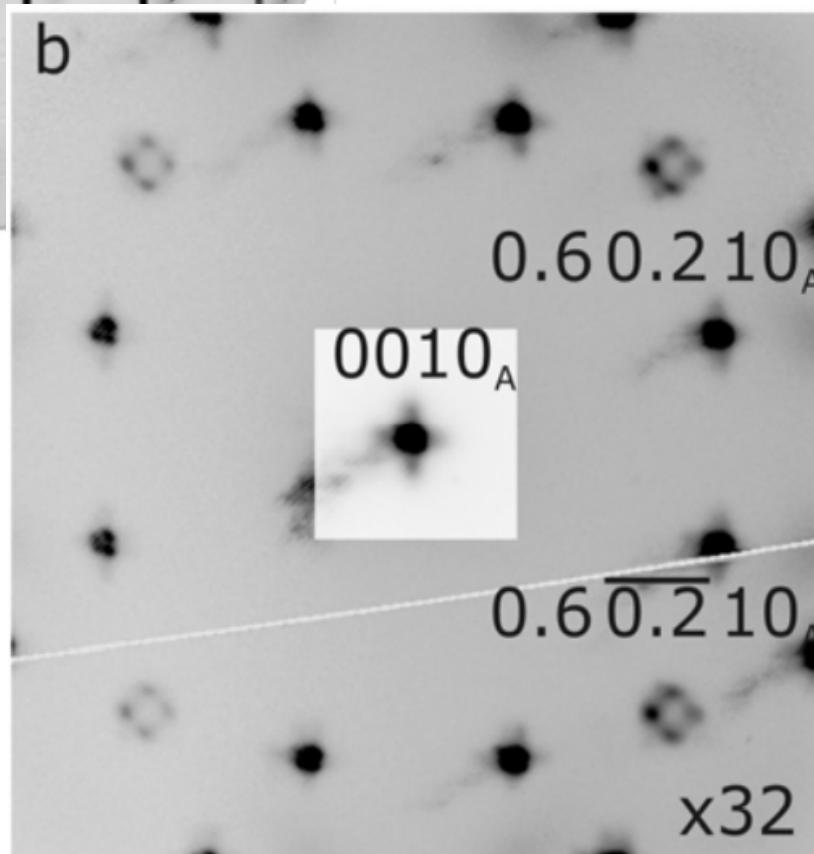
# Вторая фаза не имеет упорядоченных вакансий!



# Вторая фаза имеет разупорядоченные слои



*Стрерэжни в обратном пространстве – беспорядок слоев в прямом.*



# Вторая фаза - моноклинная

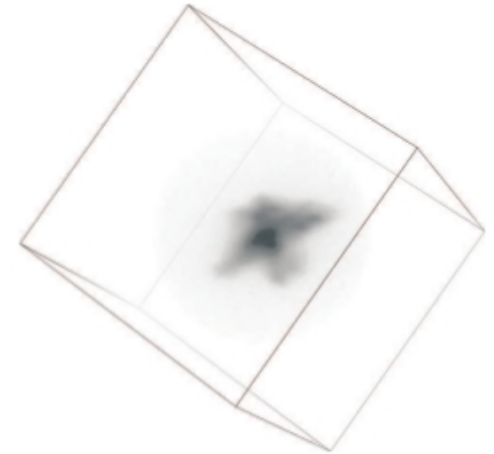
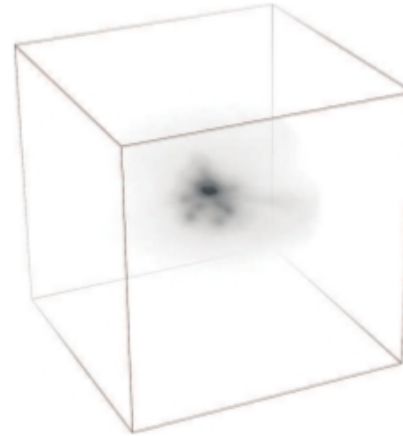
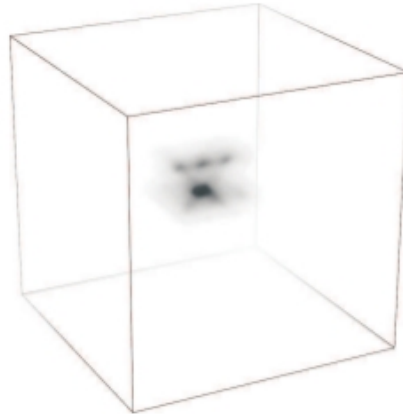
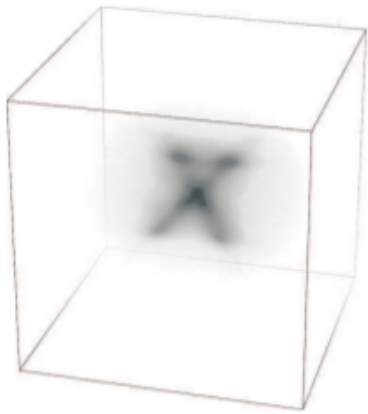
220

200

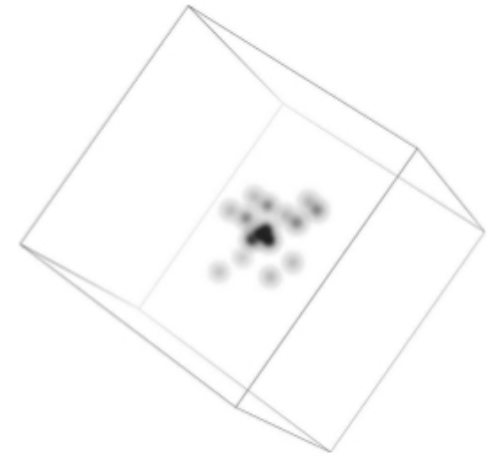
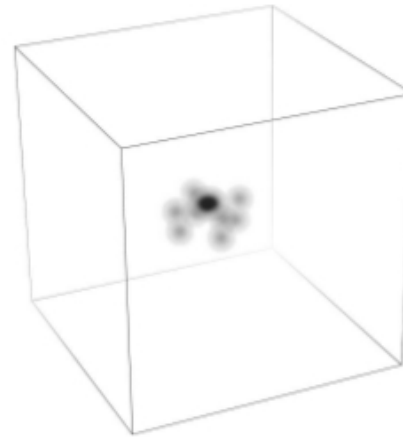
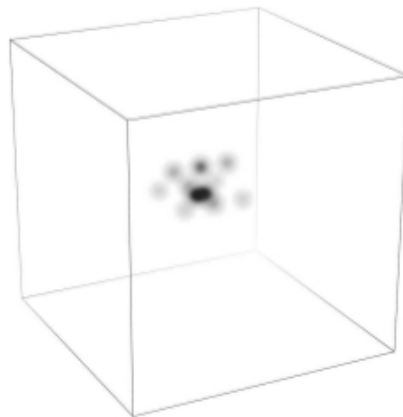
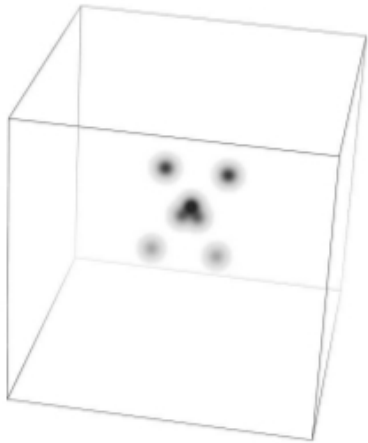
008

226

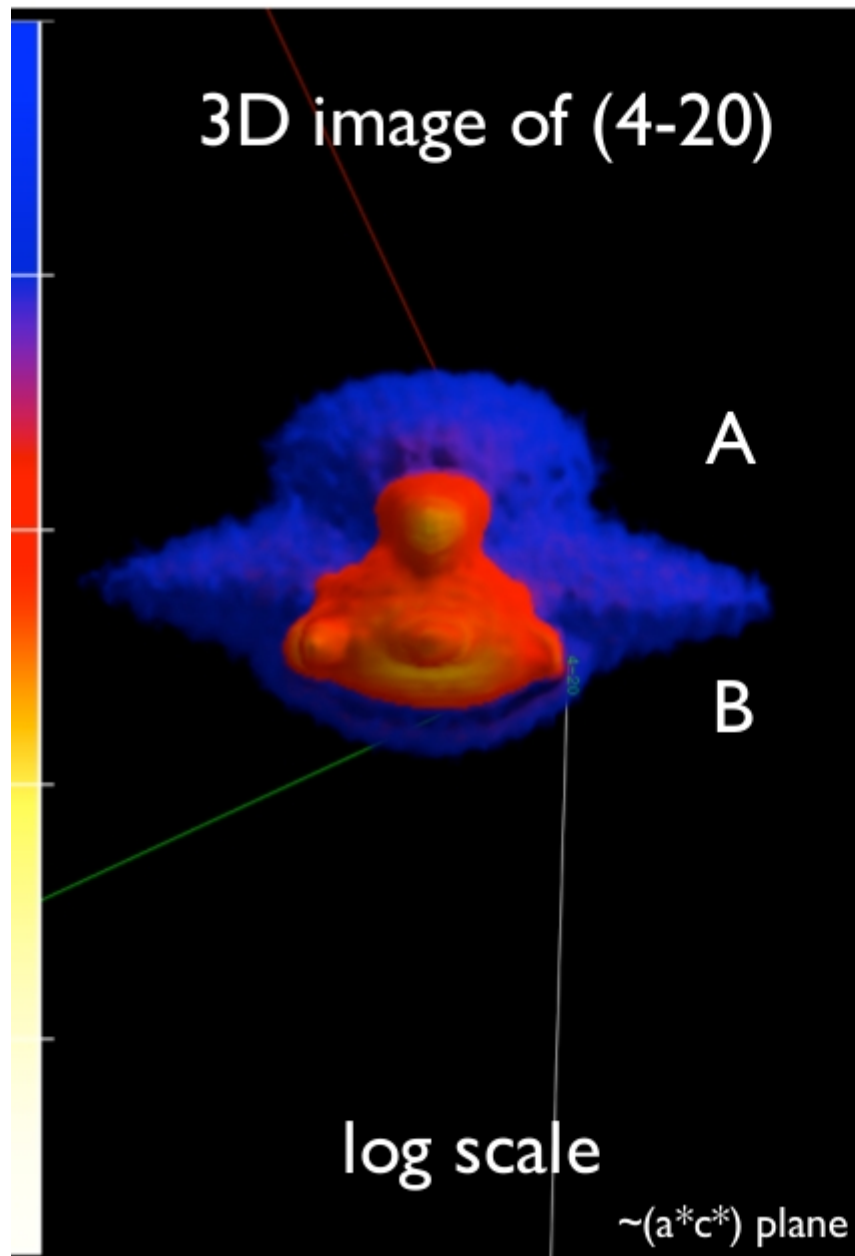
exp



model

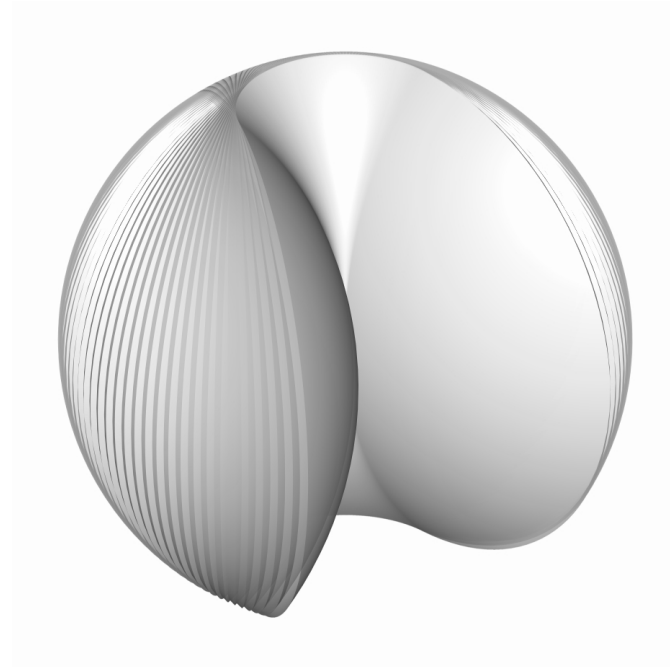
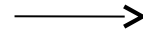
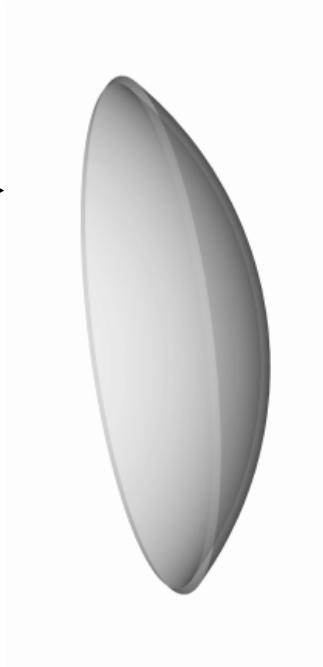
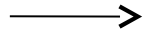


# ПИНГВИН

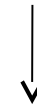


# диффузное рассеяние

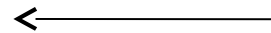
flat image  
MAR  
EDF  
CBF  
...



CCP4 map format



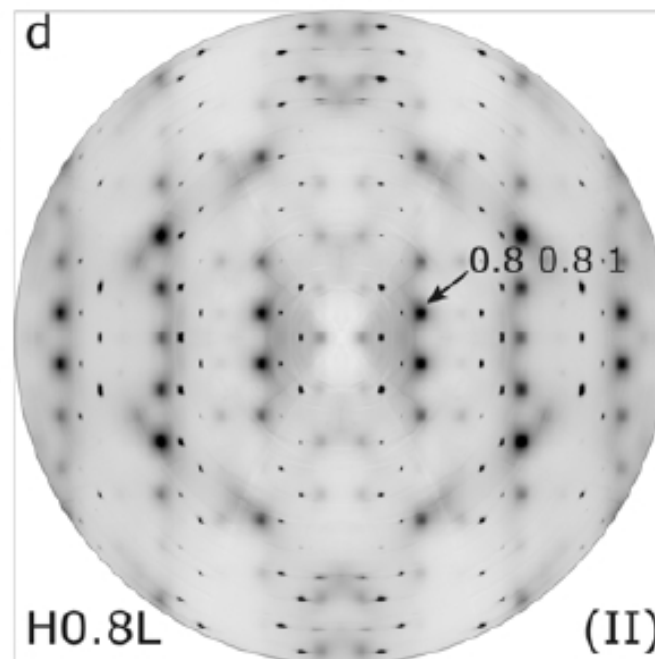
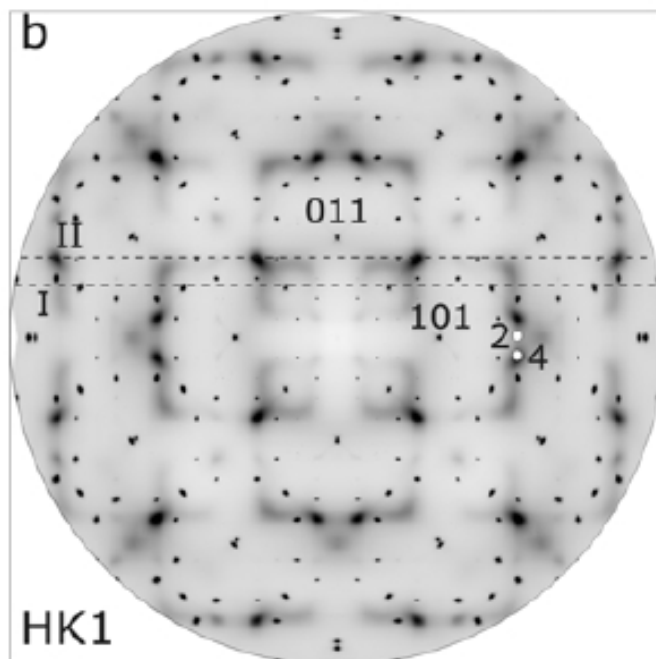
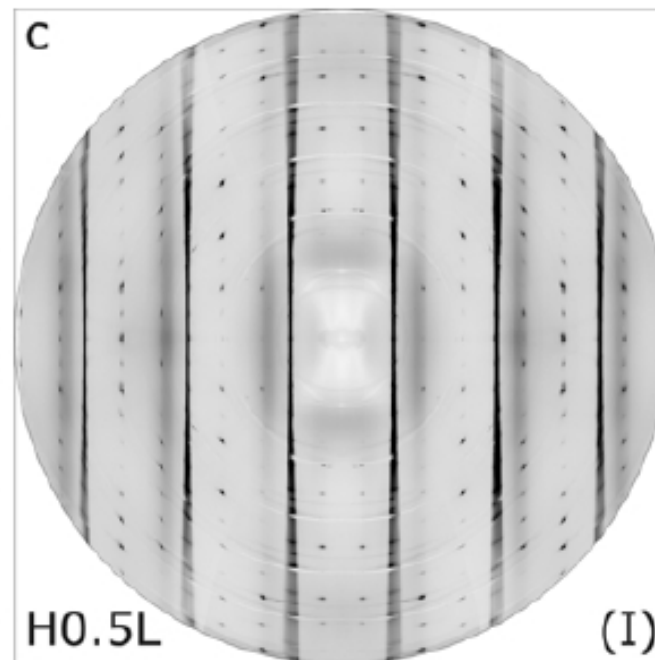
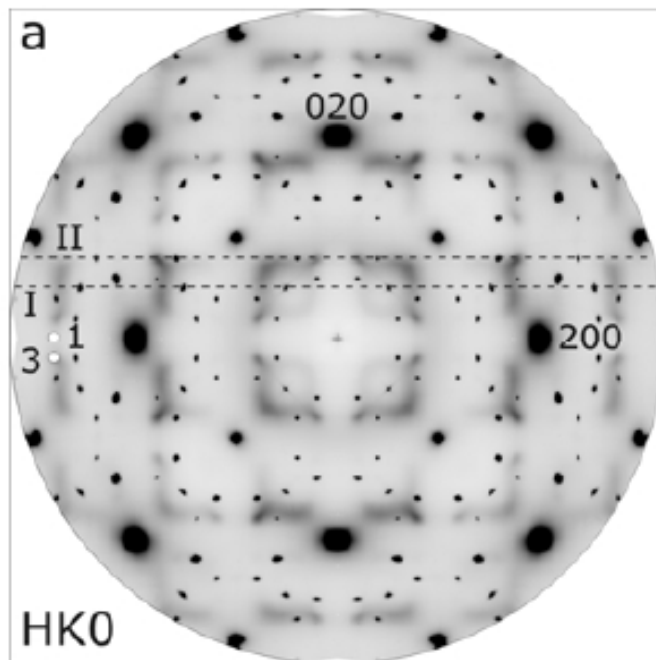
UCSF Chimera



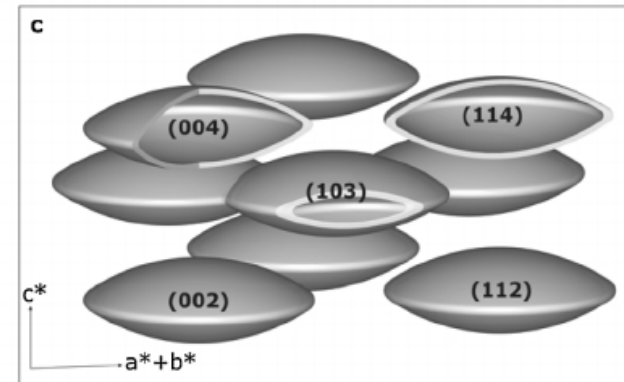
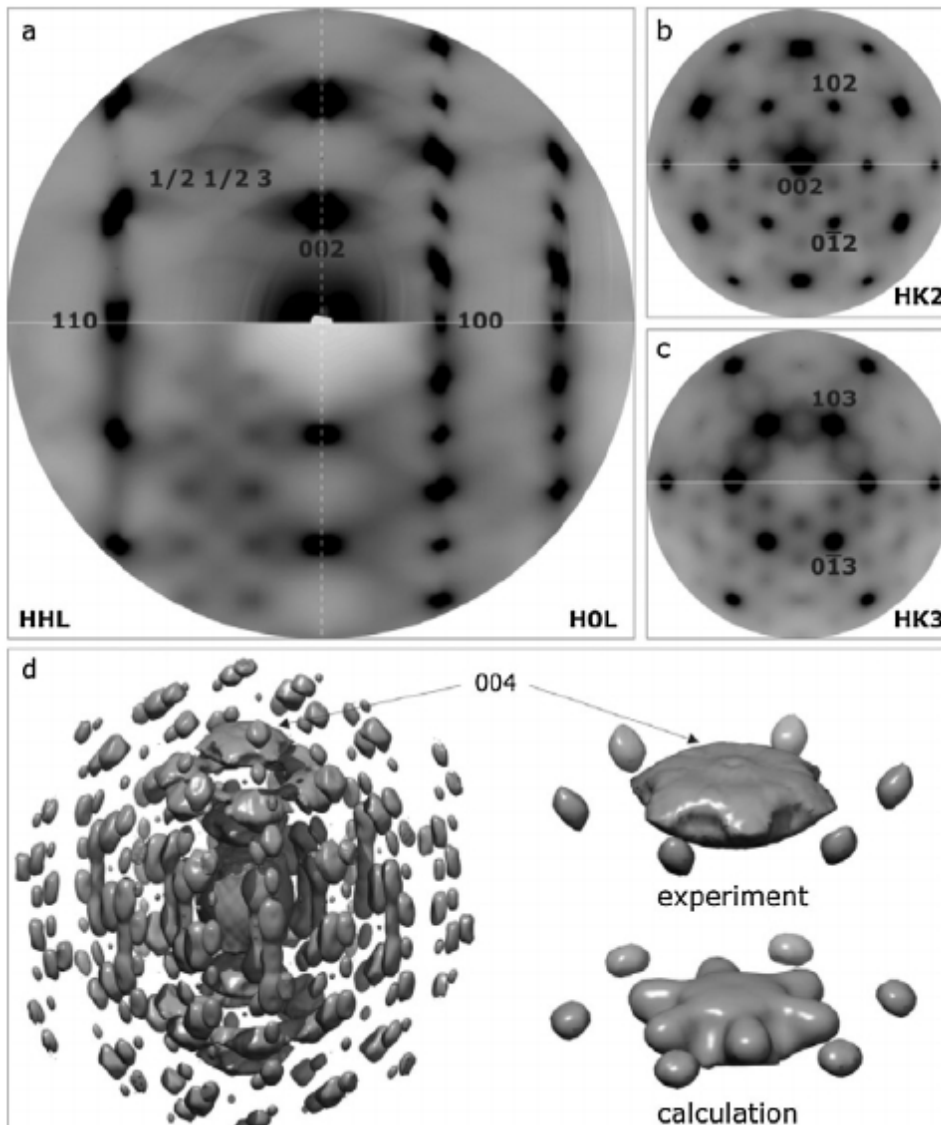
VRML  
X3D  
POV-Ray  
...

Alexei Bosak(ESRF), BosSoft software

# диффузное рассеяние



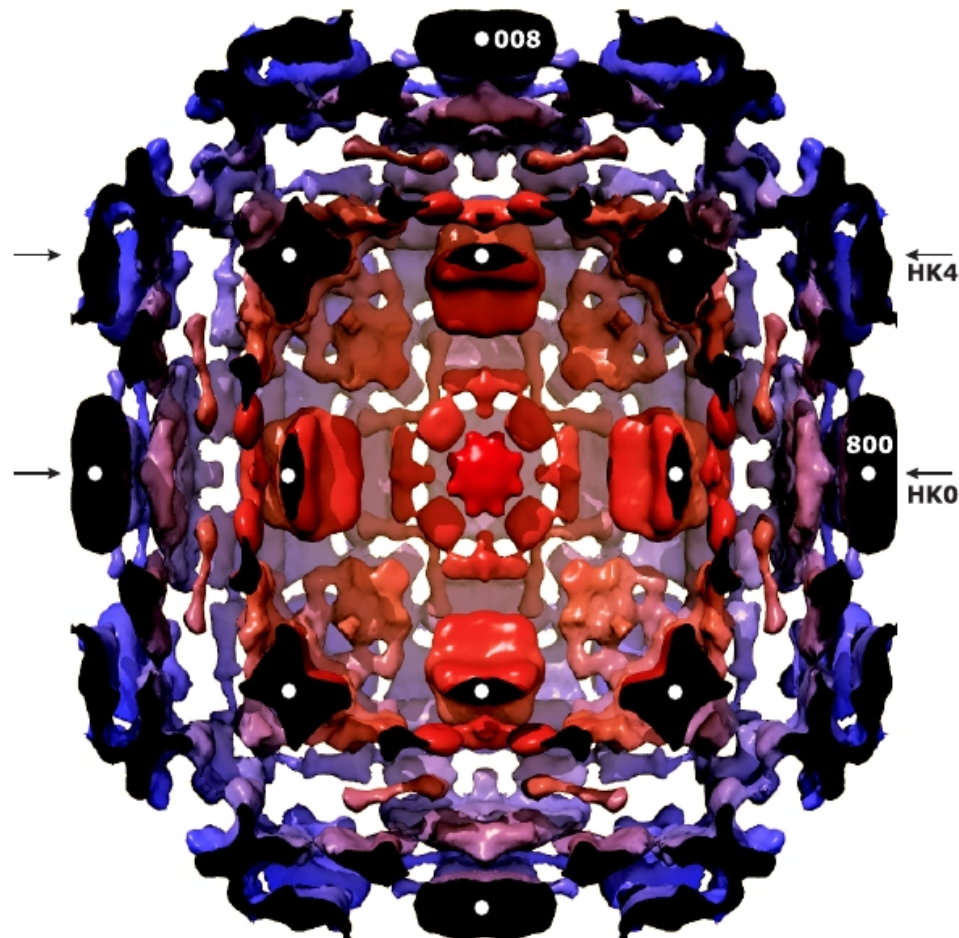
# Тепловое диффузное рассеяние - цинк



A. Bosak et.al. PRL 103, 076403 (2009)

$$I(\mathbf{Q}) \propto \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{q})} \coth \left[ \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2kT} \right] \left| \sum_{d=1}^N f_d(\mathbf{Q}) \exp[-W_d(\mathbf{Q}) + i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d] [\mathbf{Q} \cdot \sigma_d^j(\mathbf{q})] M_d^{-1/2} \right|^2,$$

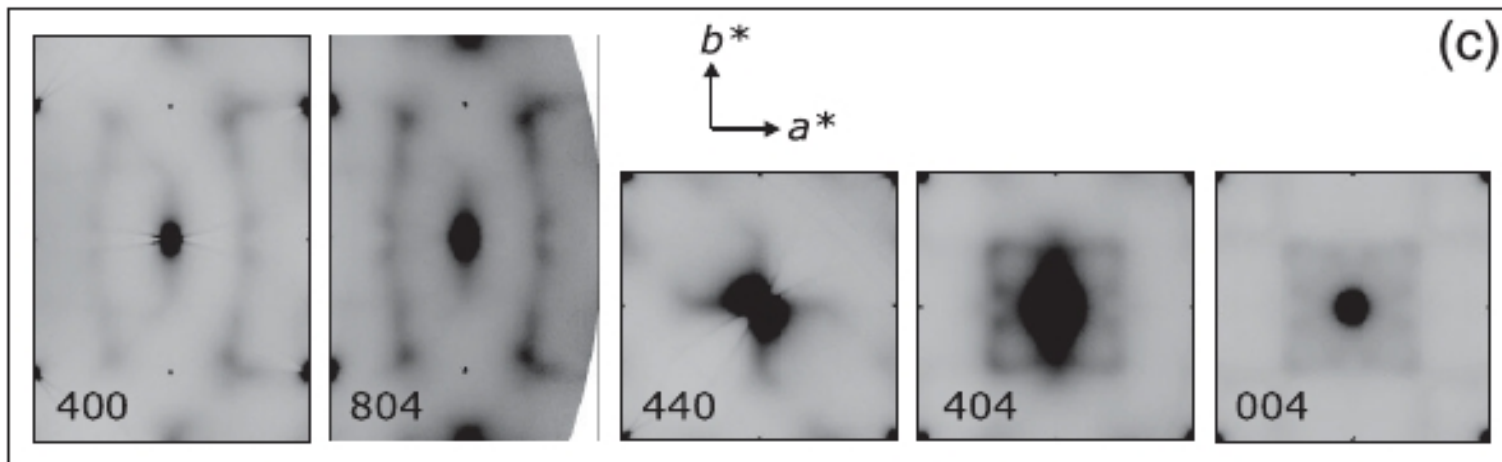
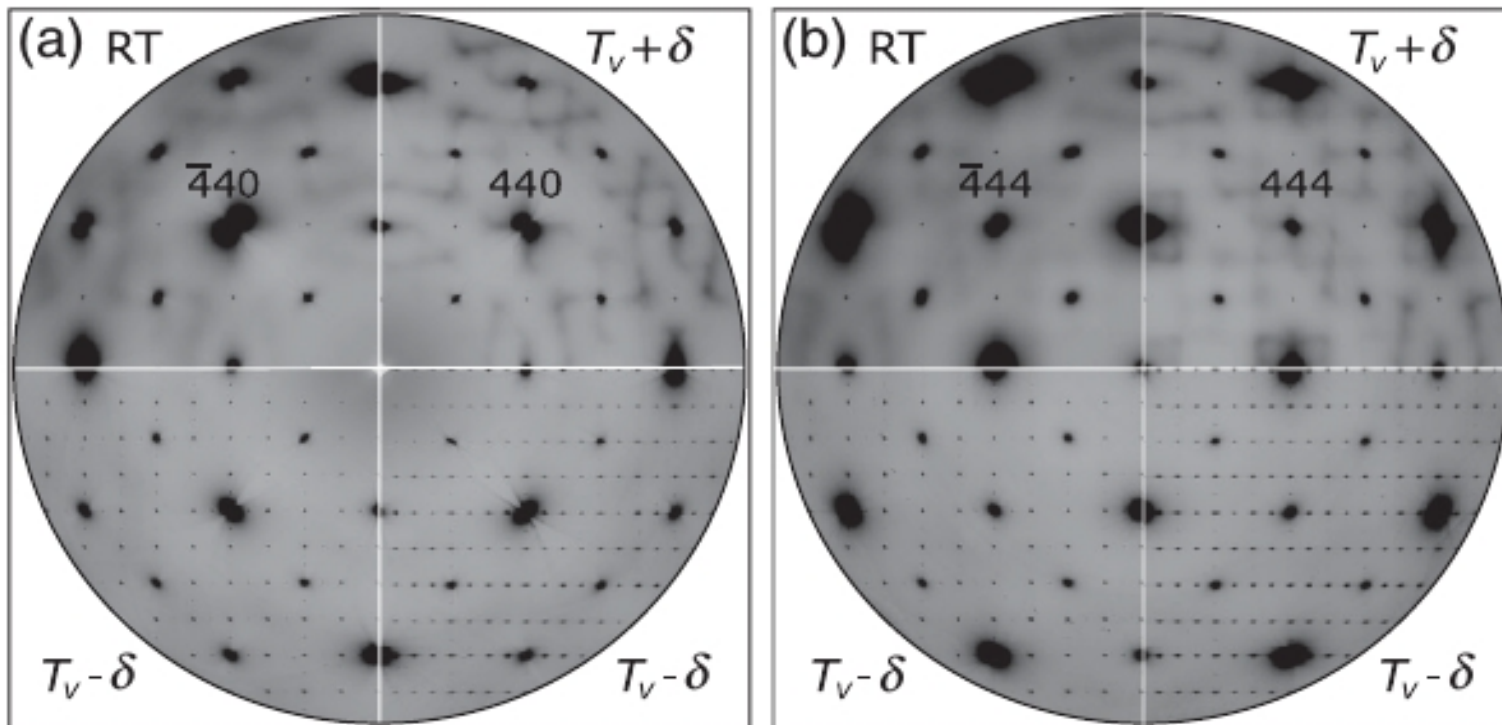




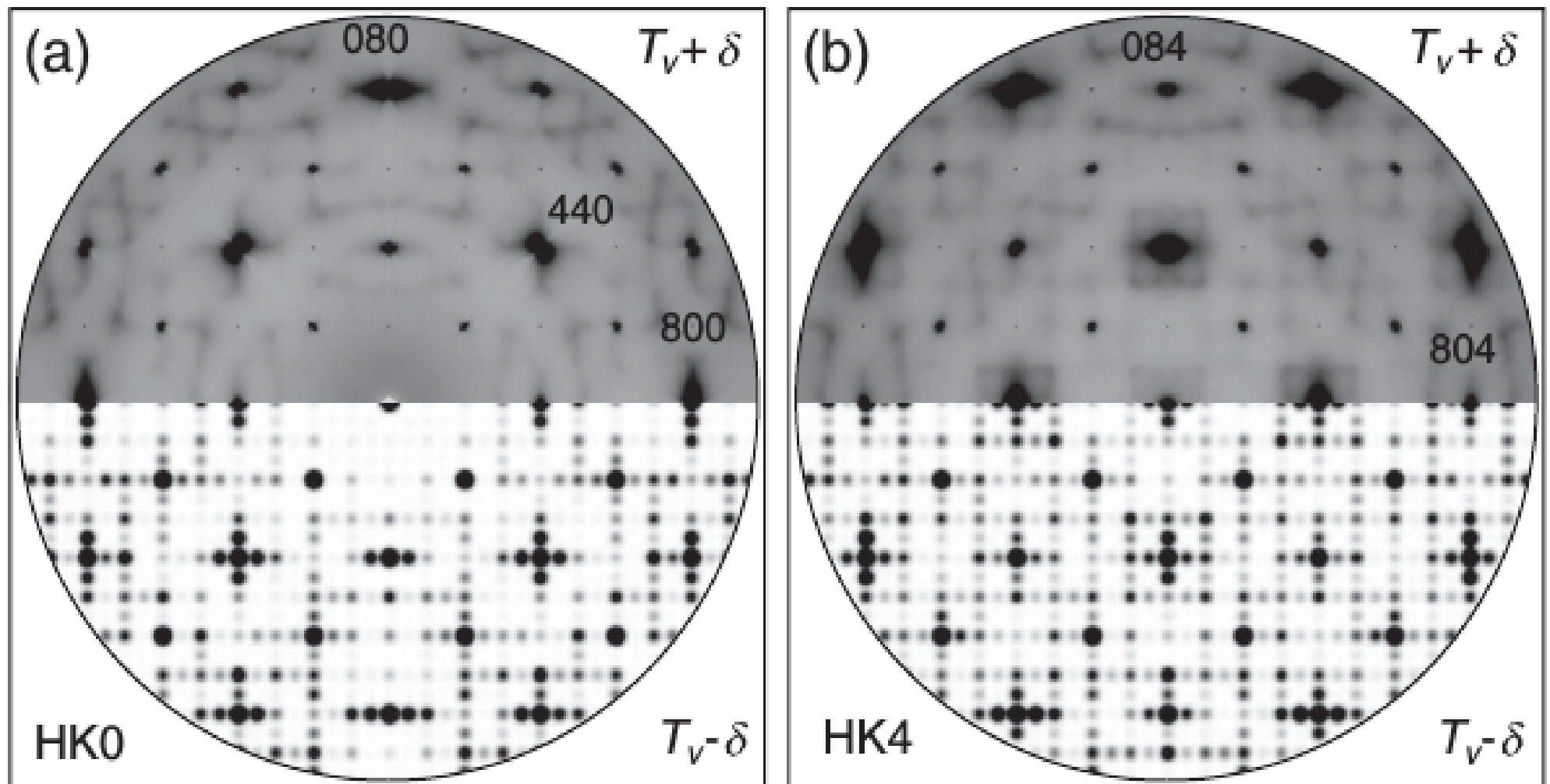
## Short-Range Correlations in Magnetite above the Verwey Temperature

Alexey Bosak,<sup>1</sup> Dmitry Chernyshov,<sup>2</sup> Moritz Hoesch,<sup>3</sup> Przemysław Piekarczyk,<sup>4</sup> Mathieu Le Tacon,<sup>5</sup>  
Michael Krisch,<sup>1</sup> Andrzej Kozłowski,<sup>6</sup> Andrzej M. Oleś,<sup>5,7</sup> and Krzysztof Parlinski<sup>4</sup>

# Время измерения - 15 мин на температуру



# Тримероны



M. S. Senn, J. P. Wright, and J. P. Attfield, *Charge Order and Three-Site Distortions in the Verwey Structure of Magnetite*, *Nature (London)* **481**, 173 (2012).

Спасибо за терпение.

