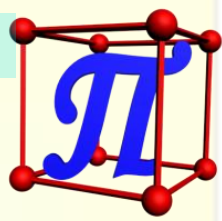


ИЗОТОПИЧЕСКИЙ КОНТРАСТ В НЕУПРУГОМ РАССЕЯНИИ НЕЙТРОНОВ

П.П. Паршин

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»



Неупругое рассеяние нейтронов на тепловых колебаниях атомов

в кристаллах

Когерентное
(Монокристалл)

Закон дисперсии для фононов

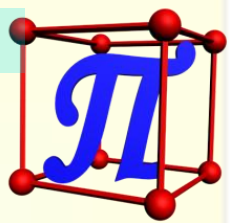
$$\omega_s(\mathbf{q})$$

Некогерентное
(одноатомный
поликристалл)

Фононный спектр

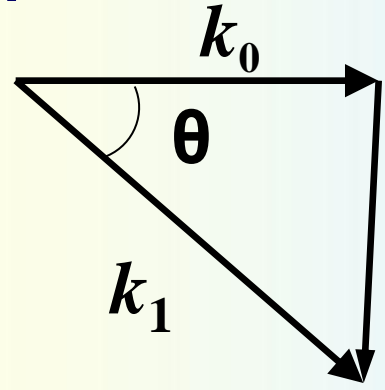
$$g(\omega)$$

Некогерентное + когерентное
многоатомный поликристалл



Некогерентное рассеяние на одноатомном кристалле

1. Поликристаллический образец.
2. Случай рассеяния с поглощением кванта колебаний кристаллической решетки $E_1 > E_0$.



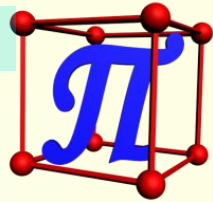
$$Q = k_1 - k_0$$

$$E = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 - k_0^2)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega dE} \approx \frac{k_1 \sigma_{inc}}{k_0} \frac{Q^2}{M} \exp(-2W) \frac{g(E)}{E(\exp(E/kT) - 1)}$$

$g(E)$ - **Фононный спектр кристалла**

$$2W = Q^2 \langle u^2 \rangle \approx \frac{Q^2 E_{max}}{M} \int_0^E \frac{g(E) \cdot \text{cth}(E/2kT) dE}{E}$$



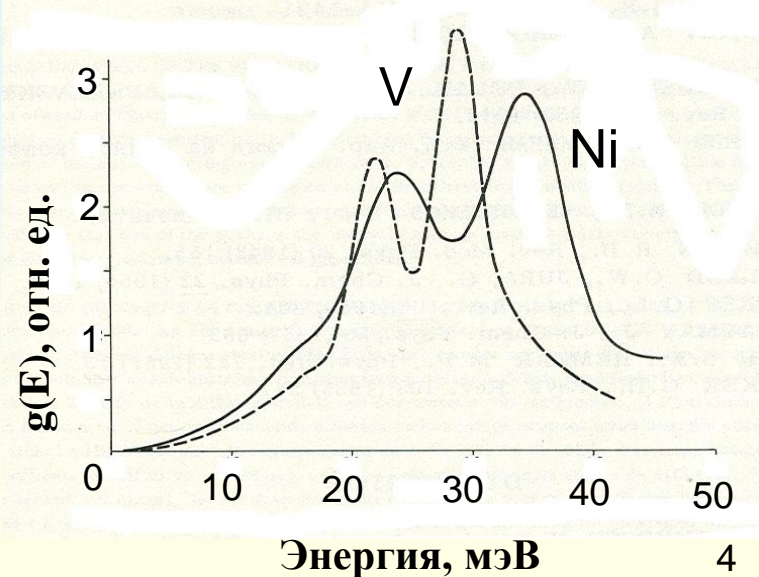
Для одноатомного изотропного поликристалла, ядра которого рассеивают нейтроны как некогерентно, так и когерентно существуют две возможности получить фонный спектр

1. Изотопное замещение

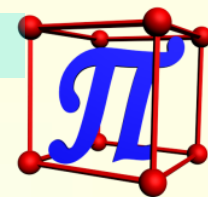
Если хим. элемент имеет изотоп с отрицательной амплитудой когерентного рассеяния, то можно так подобрать изотопный состав образца, чтобы его суммарная амплитуда когерентного рассеяния стала равна нулю.

Пример первого использования изотопного замещения при неупругом рассеянии нейтронов: измерение фонного спектра никеля

Образец, состоял на 46% из естественной смеси изотопов ($a_{coh} = 1.03 \cdot 10^{-12}$ см) и на 56% из изотопа Ni^{62} ($a_{coh} = -0.87 \cdot 10^{-12}$ см). Амплитуда когерентного рассеяния такого образца $a_{coh} = 4 \cdot 10^{-15}$ см, а сечение $\sigma_{coh} = 0.0002$ барн $\ll \sigma_{inc} = 5.2$ барн.



Н.А. Черноплеков, М.Г. Землянов, Е.Г. Бровман и др.
Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids,
IAEA, Vienna, 1963, Vol. II, p. 173.

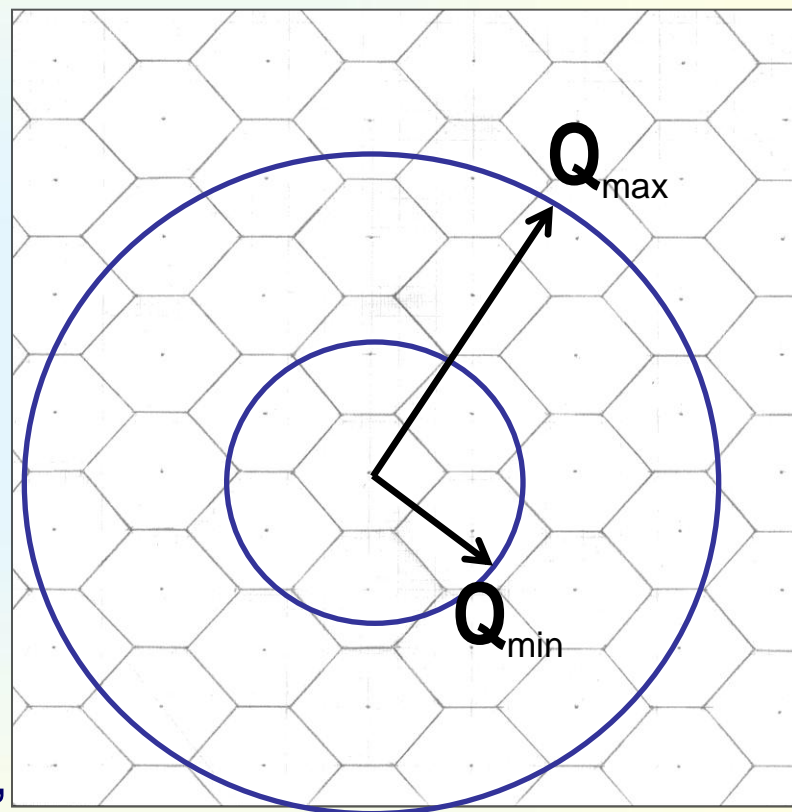


2. Некогерентное приближение

В рамках этого приближения устранение когерентных эффектов достигается за счет усреднения данных в импульсном пространстве.

Чем больше фазовый объем $V=4\pi(Q_{\max}^3-Q_{\min}^3)/3$, охватываемый в эксперименте, по сравнению с объемом зоны Бриллюэна $V_{\text{ЗБ}}$, тем лучше усреднение и тем ближе спектр, восстановленный по результатам эксперимента, к реальному фононному спектру $g(E)$.

Указанное усреднение обычно выполняют суммированием спектров, измеренных в широком интервале углов рассеяния.



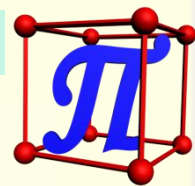
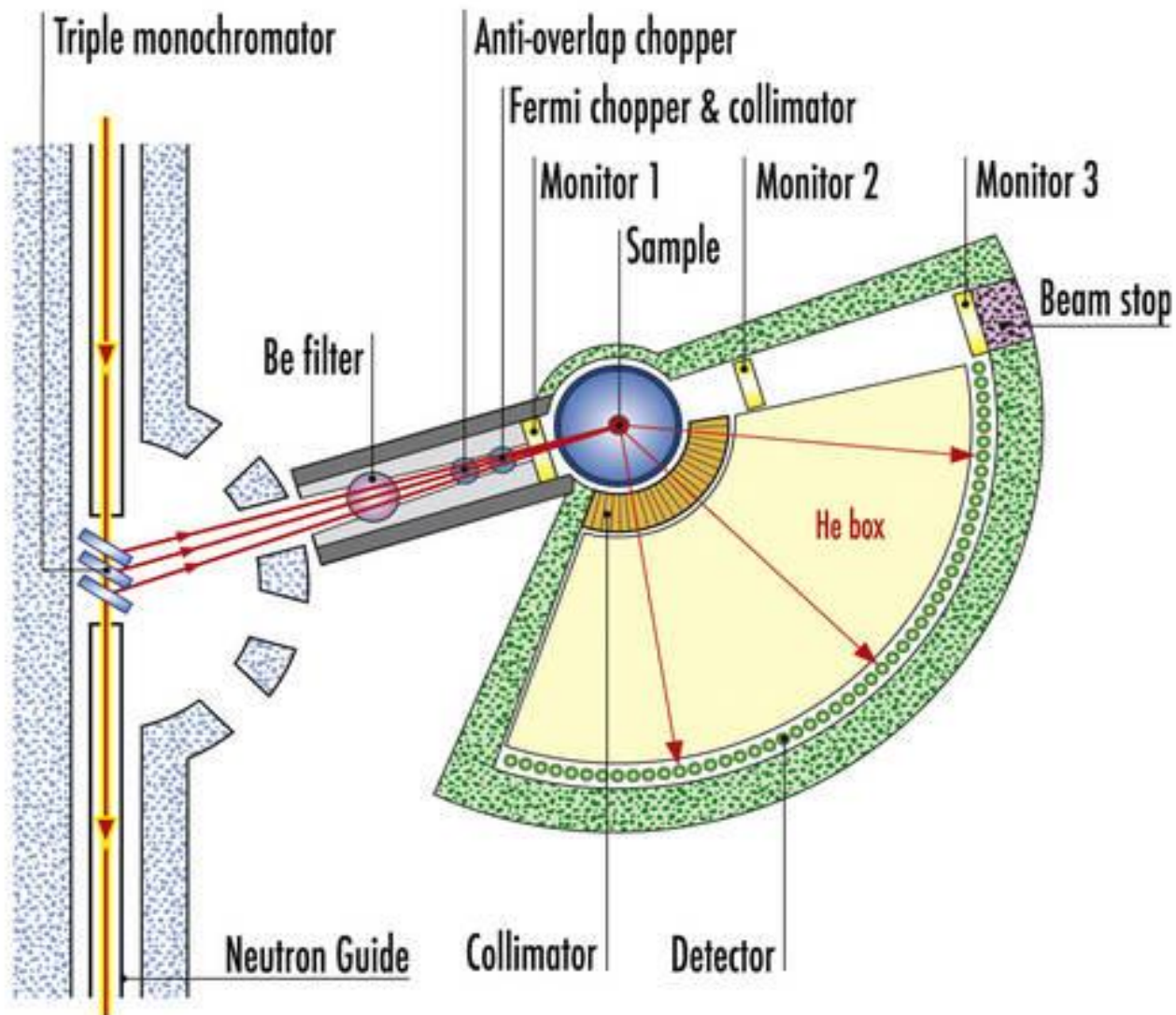


Схема спектрометра по времени пролета IN6 (ИЛЛ, Гренобль, Франция)



Incident
wavelength (Å):
4.1; 4.6; 5.1; 5.9

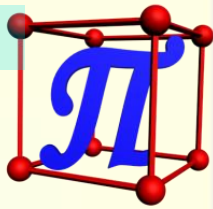
Sample-to-detector
Distance: 248 cm

Angular range:
10° ... 115°

Elastic energy
resolution:
at 4.1 Å 170 μeV
at 5.9 Å 50 μeV

Beam size at
the sample:
3 x 5 cm²

Flux at
the sample (4.1 Å):
8.9 x 10⁴ n cm⁻² s⁻¹



Некогерентное рассеяние на многоатомном соединении

1. Поликристалл упорядоченного соединения с r атомами в элементарной ячейке

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc}}}{d\Omega dE} \approx \frac{k_1}{k_0} \frac{Q^2}{E(\exp(E/kT)-1)} \sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j^{\text{inc}}}{M_j} e^{-2W_j} \sum_{i=1}^{C_j} g(E) \langle |\xi_i(E)|^2 \rangle$$

$$g_j(E) = \sum_{i=1}^{C_j} g(E) \langle |\xi_i(E)|^2 \rangle$$

$$\int g_j(E) dE = \frac{C_j}{r} = b_j;$$

$$g(E) = \sum_{j=1}^s g_j(E); \int g(E) dE = 1$$

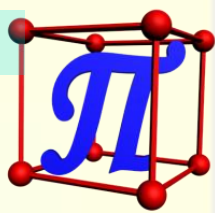
C_j – число атомов j -го элемента и $\sum_{j=1}^s C_j = r$

парциальный спектр тепловых колебаний (парциальный фононный спектр, парциальная плотность колебательных состояний) атомов j -го хим. элемента

В.Ф. Турчин, Медленные нейтроны.
М.: Госатомиздат, 1963, 372с.

Н.А. Черноплеков, М.Г. Землянов, Е.Г. Бровман и др.
Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids,
IAEA, Vienna, 1963, Vol. II, p. 173.

$$G(E) = \sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j^{\text{inc}}}{M_j} e^{-2W_j} g_j(E)$$



2. Разупорядоченный сплав, состоящий из P химических элементов с концентрацией атомов k -ой компоненты A_k .

$$g_k(E) = g(E) \overline{|\xi_k(E)|^2}$$

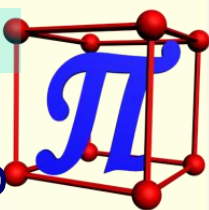
$$\int g_k(E) dE = A_k ;$$

парциальный спектр тепловых колебаний (парциальный фононный спектр, парциальная плотность колебательных состояний) атомов k -го хим. элемента

$$G(E) = \sum_{k=1}^P \frac{\sigma_k^{\text{inc}}}{M_k} e^{-2W_k} g_k(E) ; \quad \sum_{k=1}^P A_k = 1 ; \quad g(E) = \sum_{k=1}^P g_k(E)$$

Выражение для дважды дифференциального сечения неупругого некогерентного рассеяния нейтронов:

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc}}}{d\Omega dE} \approx \frac{k_1}{k_0} \frac{Q^2}{E(\exp(E/kT) - 1)} G(E)$$



И так, в случае поликристаллического образца многокомпонентного соединения или неупорядоченного сплава, при условии полностью некогерентного рассеяния, из эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов можно получить не фононный спектр соединения $g(E) = \sum g_j(E)$ [1/мэВ]

$$G(E) = \sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j^{\text{inc}}}{M_j} e^{-2W_j} g_j(E) \text{ [барн/мэВ/аем]}$$

а функцию

в которую

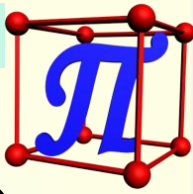
парциальные спектры колебаний различных атомов входят со специфическим «нейтронным» множителем:

$$\frac{\sigma_j^{\text{inc}}}{M_j} e^{-2W_j}$$

Отсюда и название этой функции:

Нейтронно-взвешенный спектр атомных тепловых колебаний
(Neutron-weighted phonon DOS).

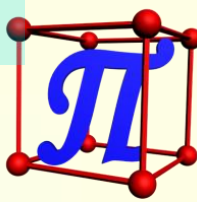
Для поликристаллического многоатомного соединения, ядра которого рассеивают нейтроны как некогерентно, так и когерентно, необходимо, в рамках некогерентного приближения, проводить усреднение данных в импульсном пространстве и брать $\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}$.



Свойства функции

$$G(E) = \sum_{j=1}^S \frac{\sigma_j}{M_j} e^{-2W_j} g_j(E)$$

1. Это, конечно, не фононный спектр, но в силу гладкости зависимостей $\langle |\xi_i(E)|^2 \rangle$ от энергии, качественные выводы о виде фононного спектра можно сделать.
2. Вполне очевидно, что наибольший вклад в $G(E)$ дает тот компонент соединения, для которого «нейтронный множитель» больше. Из-за этого возникают перекосы $G(E)$ по сравнению с фононным спектром.
3. Поскольку сечение рассеяния нейтронов может заметно различаться для изотопов одного и того же хим. элемента, возникает возможность усиливать или ослаблять вклад этого элемента в функцию $G(E)$ (изотопический контраст).



4. Можно показать, что в случае упорядоченного соединения, площадь под $G(E)$:

$$\int G(E) dE = \sum_{j=1}^S \frac{\sigma_j}{M_j} \int g_j(E) e^{-2\overline{W}_j} dE$$

а в неупорядоченном сплаве:

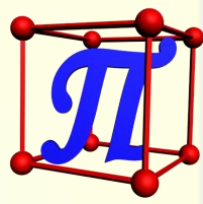
$$\int G(E) dE = \sum_{k=1}^P \frac{\sigma_k}{M_k} \int g_k(E) e^{-2\overline{W}_k} dE$$

Если в первом приближении считать, что $e^{-2\overline{W}_j} = e^{-2\overline{W}_k} = 1$,

то $\int G(E) dE = \sum_{j=1}^S \frac{\sigma_j}{M_j} b_j$ и $\int G(E) dE = \sum_{k=1}^P \frac{\sigma_k}{M_k} A_k$ [барн/а.е.м.]

для упорядоченных и неупорядоченных соединений, соответственно.

Величины, стоящие в правой части этих выражений, характеризуют рассеивающую способность соединения в неупругом процессе и дают удобный способ взаимной нормировки функций $G(E)$.



Экспериментальные возможности, которые следуют из свойств функции $G(E)$.

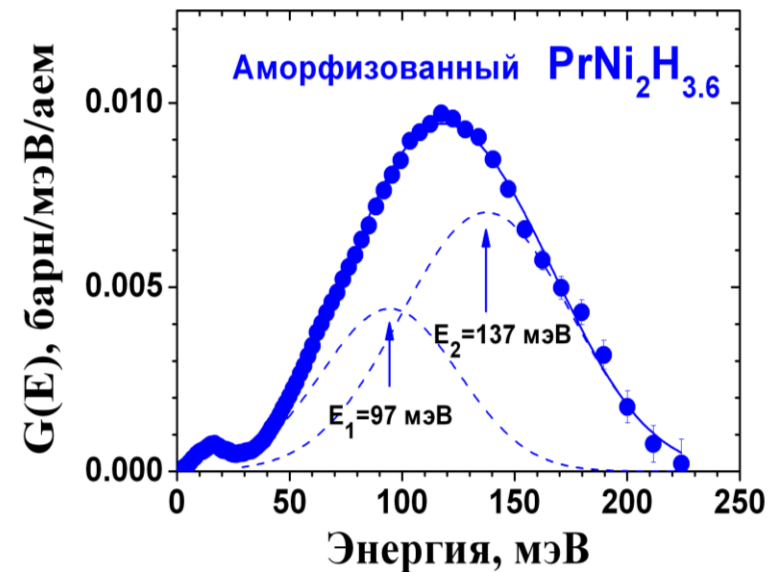
1. Можно, путем подбора изотопного состава многоатомного соединения, добиться того, чтобы отношения σ/M для всех элементов стали одинаковыми, тогда, с точностью до теплового фактора, $G(E) \sim g(E)$.

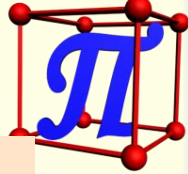
$$G(E) = \sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j}{M_j} e^{-2W_j} g_j(E)$$

2. Так подобрать изотопный состав, чтобы вклад в $G(E)$ одного какого-либо хим. элемента существенно превосходил сумму вкладов остальных компонент, тогда для этого элемента получим сразу парциальный фононный спектр $g_j(E)$.

В случае гидридов металлов, например $G(E)$ фактически является парциальным спектром тепловых колебаний атомов водорода $g_H(E)$, поскольку

$$\sigma_H/M_H \gg \sigma_{Me}/M_{Me} .$$





3. Идея техники изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов

$$G(E) = \sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j}{M_j} e^{-2W_j} g_j(E)$$

Пусть соединение **ABC**: $\sigma_{A1} > \sigma_{A2}$, $\sigma_{B1} > \sigma_{B2}$, а хим. элемент C не имеет подходящих изотопов и представлен природной смесью. В первом приближении будем считать, что $e^{-2W} = 1$ и процессов многофононного рассеяния нет. Необходимо иметь три (по числу компонент) образца с различными изотопными составами:

1) **A₂B₂C** – слабо рассеивающий образец

$$G_1(E) \sim \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{A_2} g_A(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{B_2} g_B(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_C g_C(E)$$

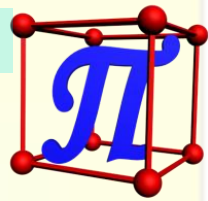
2) **A₁B₂C** – образец, в котором сильно рассеивает элемент A

$$G_2(E) \sim \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{A_1} g_A(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{B_2} g_B(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_C g_C(E) \quad \mathbf{g_A(E) \sim G_2(E) - G_1(E)}$$

3) **A₂B₁C** – образец, в котором сильно рассеивает элемент B

$$G_3(E) \sim \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{A_2} g_A(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{B_1} g_B(E) + \left(\frac{\sigma}{M}\right)_C g_C(E) \quad \mathbf{g_B(E) \sim G_3(E) - G_1(E)}$$

$$\mathbf{g_C(E) \sim G_1(E) - f_A g_A(E) - f_B g_B(E)}$$



Условия и способы реализации метода

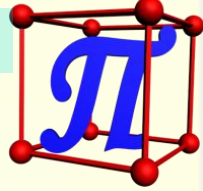
1. Предполагается, что $g_j(\mathbf{E})$ не зависит от массы изотопа, что справедливо, если различие масс не превышает нескольких процентов.
2. Предполагается, что для устранения эффектов когерентного рассеяния, проведено усреднение по импульсному пространству. Тепловой фактор рассчитывается на средний угол рассеяния.

3. Парциальные спектры атомных колебаний рассчитываются в итерационной процедуре. На первой итерации предполагается, что тепловой фактор $e^{-2W}=1$.

При этом площадь под $\mathbf{G}(\mathbf{E})$ равна $\sum_{j=1}^s \frac{\sigma_j}{M_j} b_j$ (взаимная нормировка функций $\mathbf{G}(\mathbf{E})$, полученных для образцов с различными изотопными составами). Кроме того, предполагается, что происходит только однофононное рассеяние.

4. Парциальные спектры атомных тепловых колебаний $g_j(\mathbf{E})$ получаются как разности соответствующих $\mathbf{G}(\mathbf{E})$, что и было показано на предыдущем слайде. В результате получаем

первое приближение для $g_j(\mathbf{E})$.



5. Теперь, зная в первом приближении все $g_j(E)$, можно рассчитать парциальные тепловые факторы:

$$2W_j = Q^2 \langle u_j^2 \rangle \quad ; \quad \langle u_j^2 \rangle \sim \int g_j(E) \text{ch}(E/2kT) E dE$$

и парциальные вклады многофононного рассеяния нейтронов, которые, для двух- и трехфононных процессов определяются свертками:

$$f_{2,j}(E) = \int f_{1,j}(E) f_{1,j}(E - E') dE' \quad ; \quad f_{3,j}(E) = \int f_{2,j}(E) f_{1,j}(E - E') dE'$$

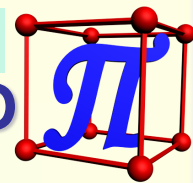
$$f_{1,j}(E) = \frac{g_j(E)}{E(1 - \exp(E/kT))}$$

В.Ф. Турчин, Медленные нейтроны.
М.: Госатомиздат, 1963, 372с.

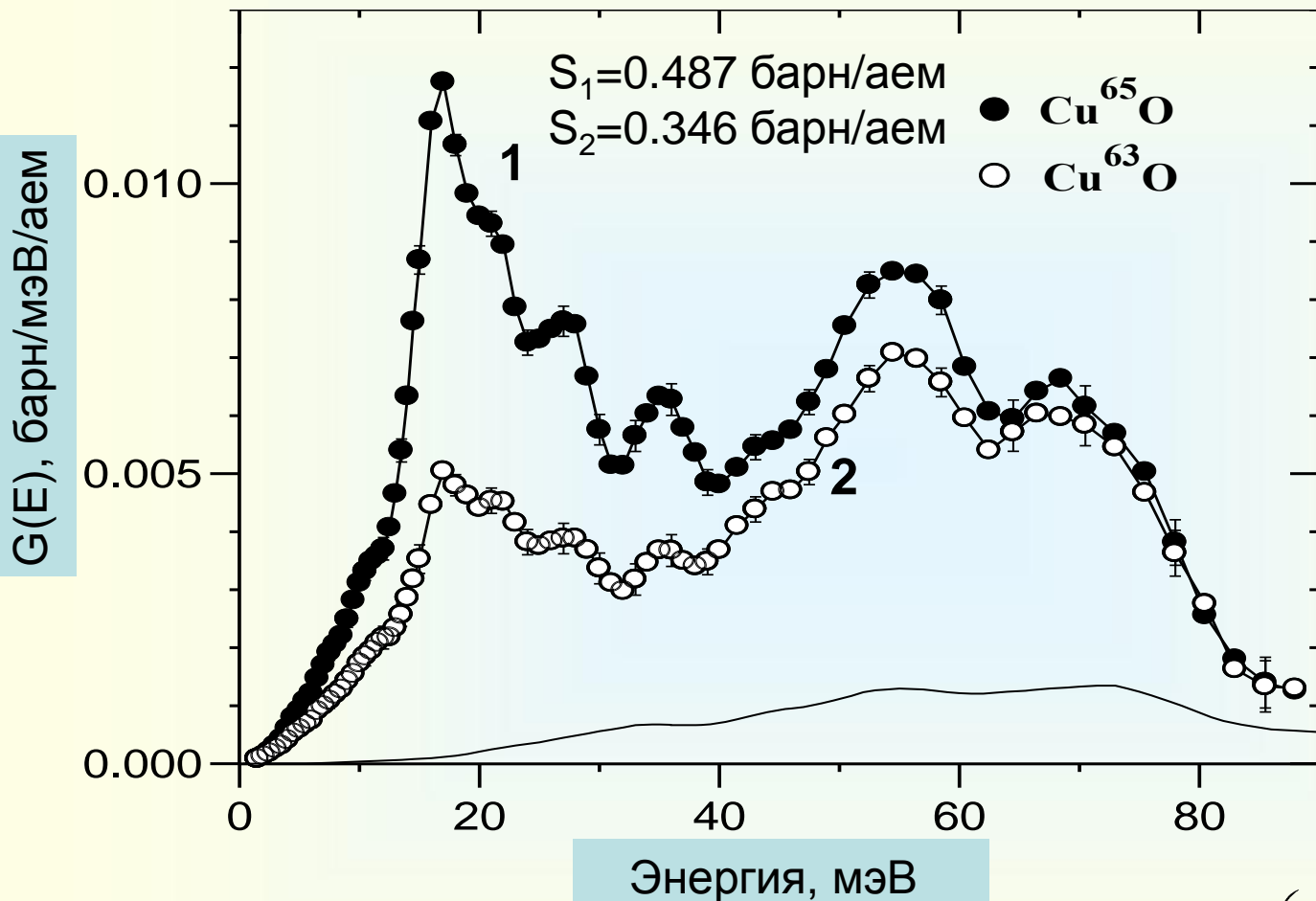
6. Рассчитанные вклады многофононного рассеяния вычитаются из исходных функций $G(E)$ и весь процесс повторяется во второй итерации с той разницей, что теперь для взаимной нормировки однофононных $G(E)$

вместо $\int G(E) dE = \sum \frac{\sigma_j}{M_j} b_j$ используется более строгое соотношение:

$$\int G(E) dE = \sum \frac{\sigma_j}{M_j} \int g_j(E) e^{-2W_j} dE$$



Нейтронно-взвешенные спектры колебаний CuO с различным изотопным составом меди

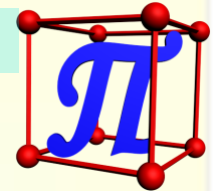


$$\left(\frac{\sigma}{M}\right)_{\text{Cu}^{65}} = \frac{14.5}{65} = 0.223 \text{ барн/аеи}$$

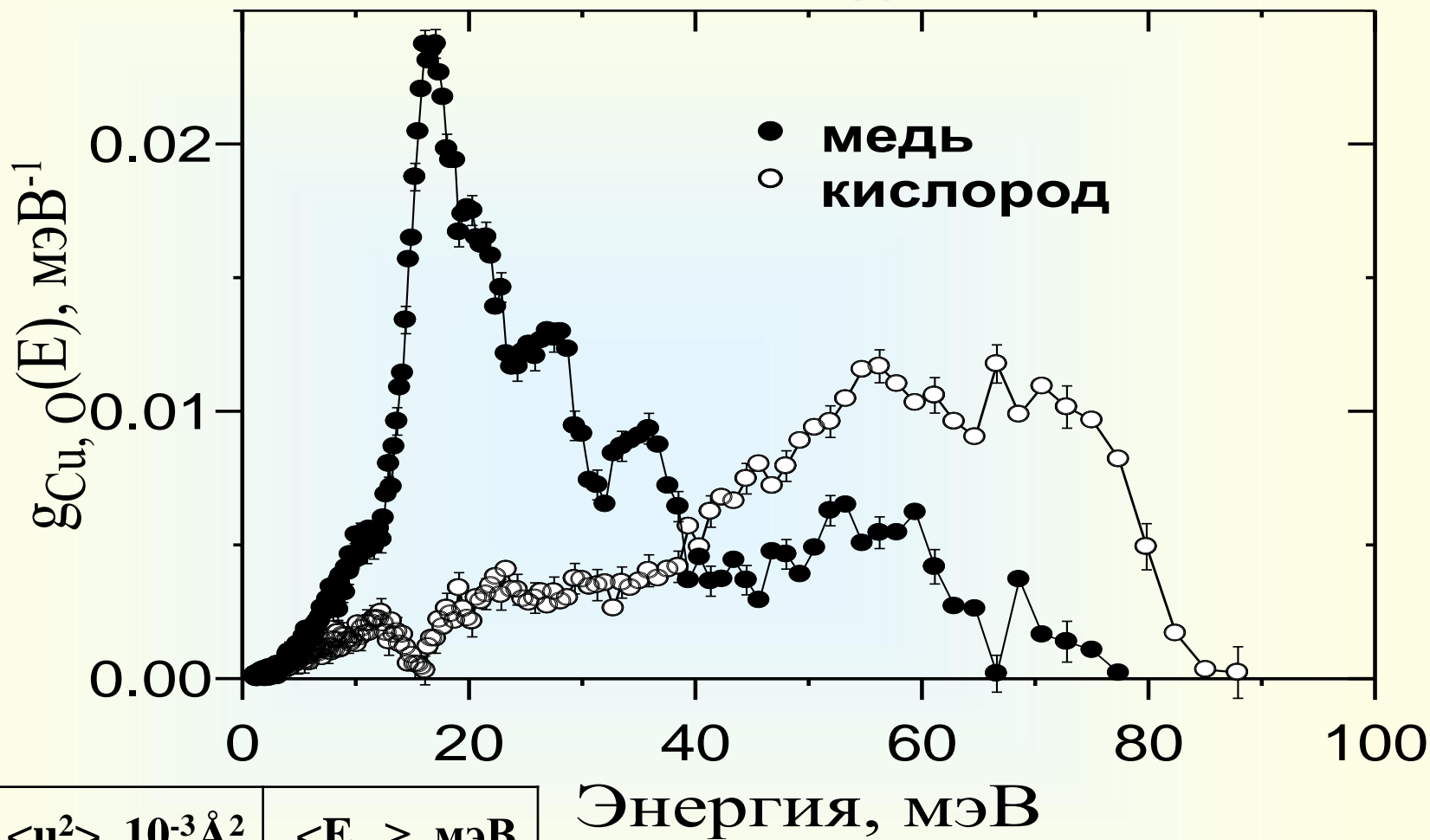
$$\left(\frac{\sigma}{M}\right)_{\text{Cu}^{63}} = \frac{5.2}{63} = 0.082 \text{ барн/аеи}$$

$$\left(\frac{\sigma}{M}\right)_{\text{O}} = \frac{4.232}{16} = 0.264 \text{ барн/аеи}$$

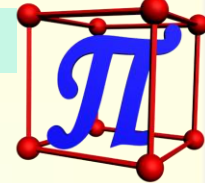
$$g_{\text{Cu}}(E) \sim G_1(E) - G_2(E); \quad g_{\text{O}}(E) \sim G_2(E) - \left(\frac{\sigma}{M}\right)_{\text{Cu}^{63}} g_{\text{Cu}}(E)$$



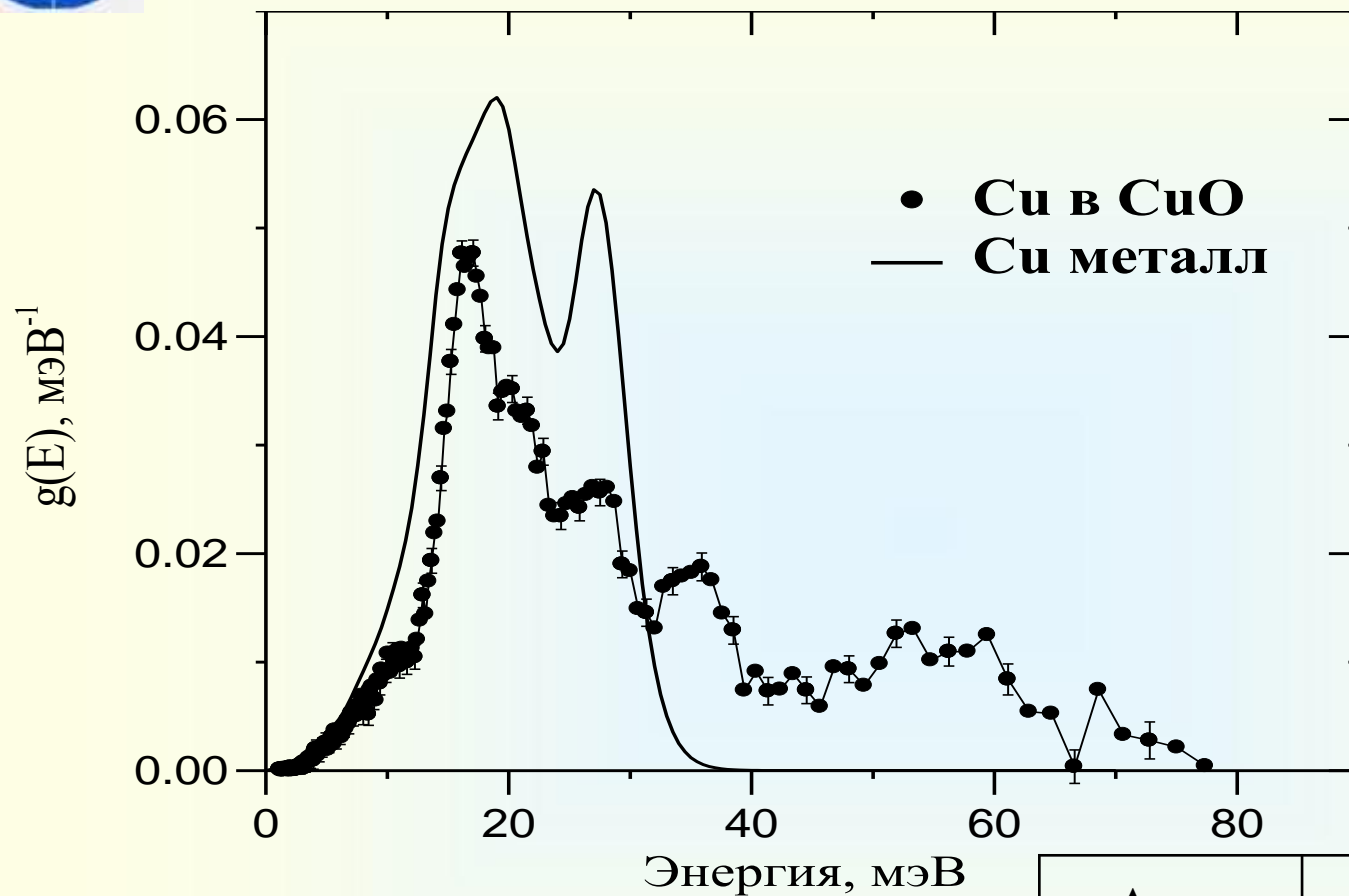
Парциальные спектры колебаний атомов Cu и O в окиси меди.



Атом	$\langle u^2 \rangle, 10^{-3} \text{Å}^2$	$\langle E_{\text{ср}} \rangle, \text{мЭВ}$
Cu	4.4 ± 1.1	31.8 ± 2.9
O	8.7 ± 1.5	55.7 ± 3.4



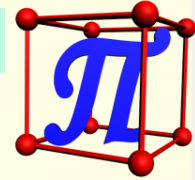
Спектры тепловых колебаний атомов меди



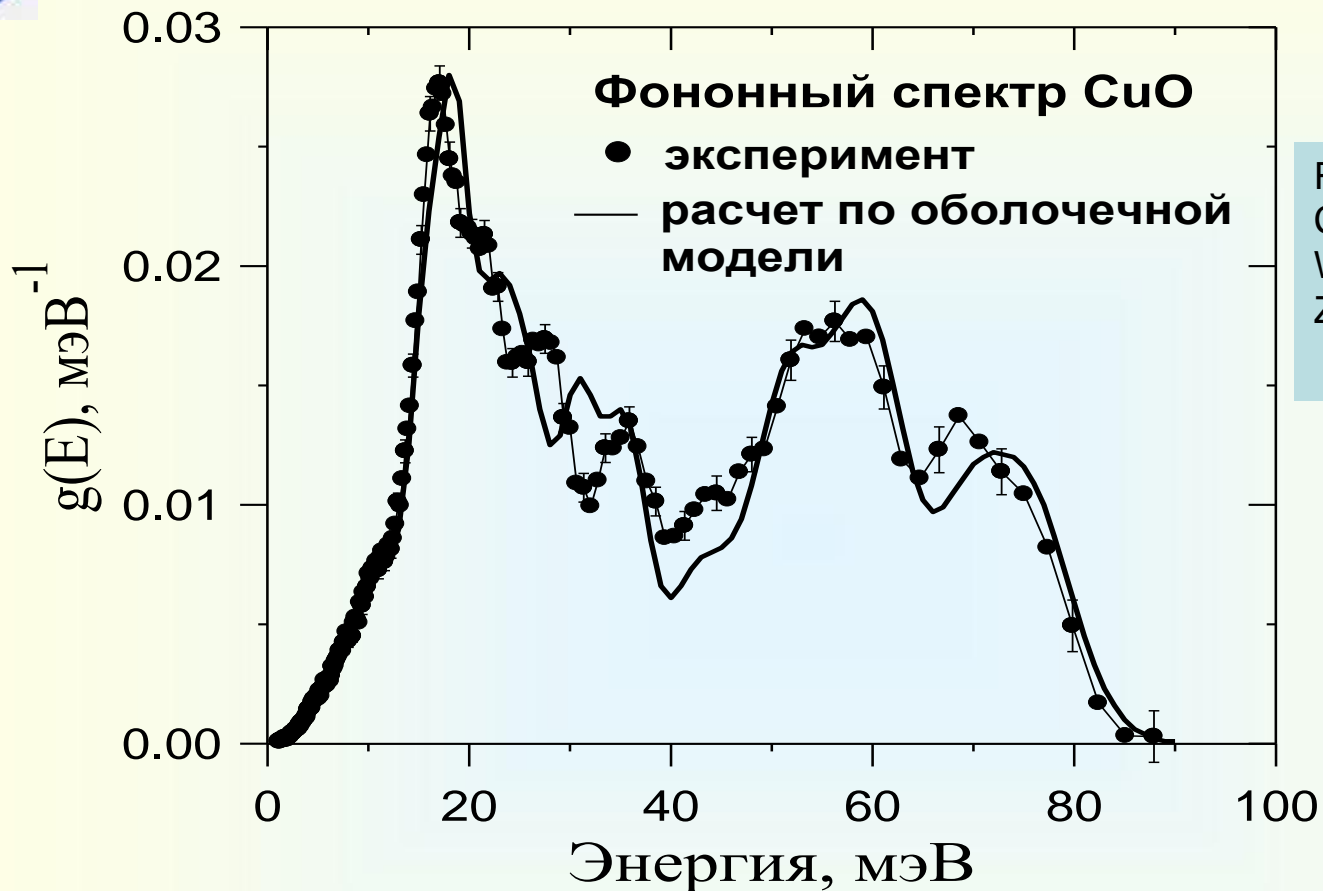
Svensson E.C.,
Brockhouse B.N.,
Rowe J.M.,
Phys. Rev., 1967,
v.155, p.619-632.

Наличие в случае СuO жестких медь - кислородных связей, приводит к существенному увеличению как средней по спектру, так и максимальной энергии колебаний атомов Сu

Атом	$\langle u^2 \rangle, 10^{-3} \text{Å}^2$	$\langle E_{\text{сш}} \rangle, \text{мЭВ}$
Сu в СuO	4.4 ± 1.1	31.8 ± 2.9
Сu-мет.	7.7	20.2

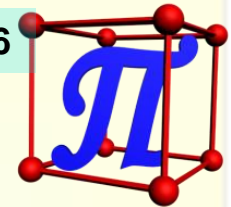


Фононный спектр окиси меди CuO

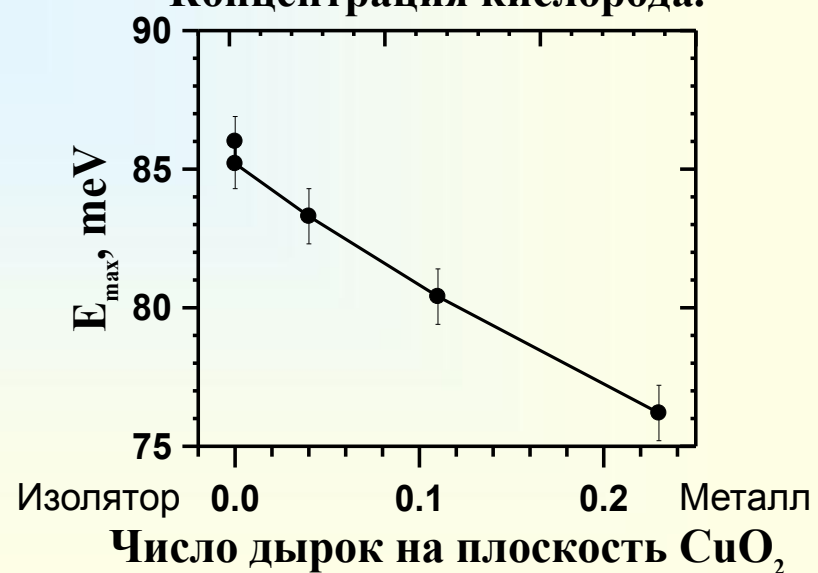
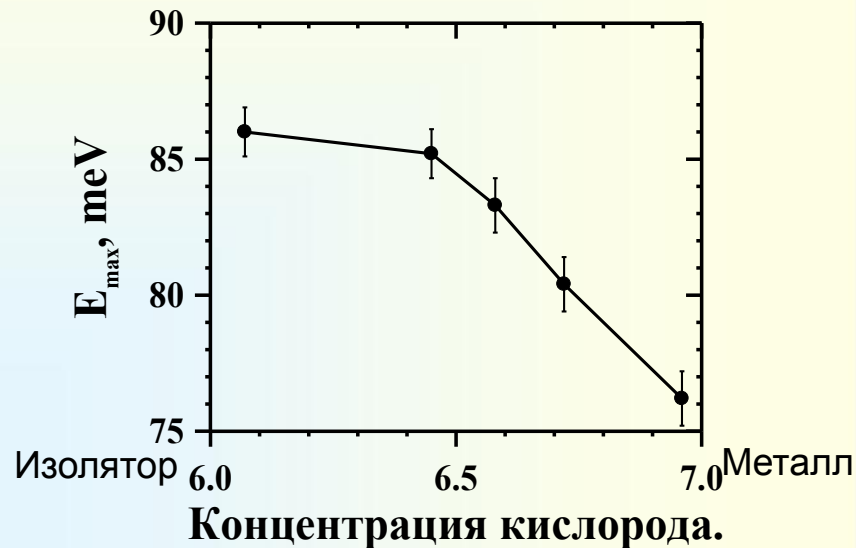
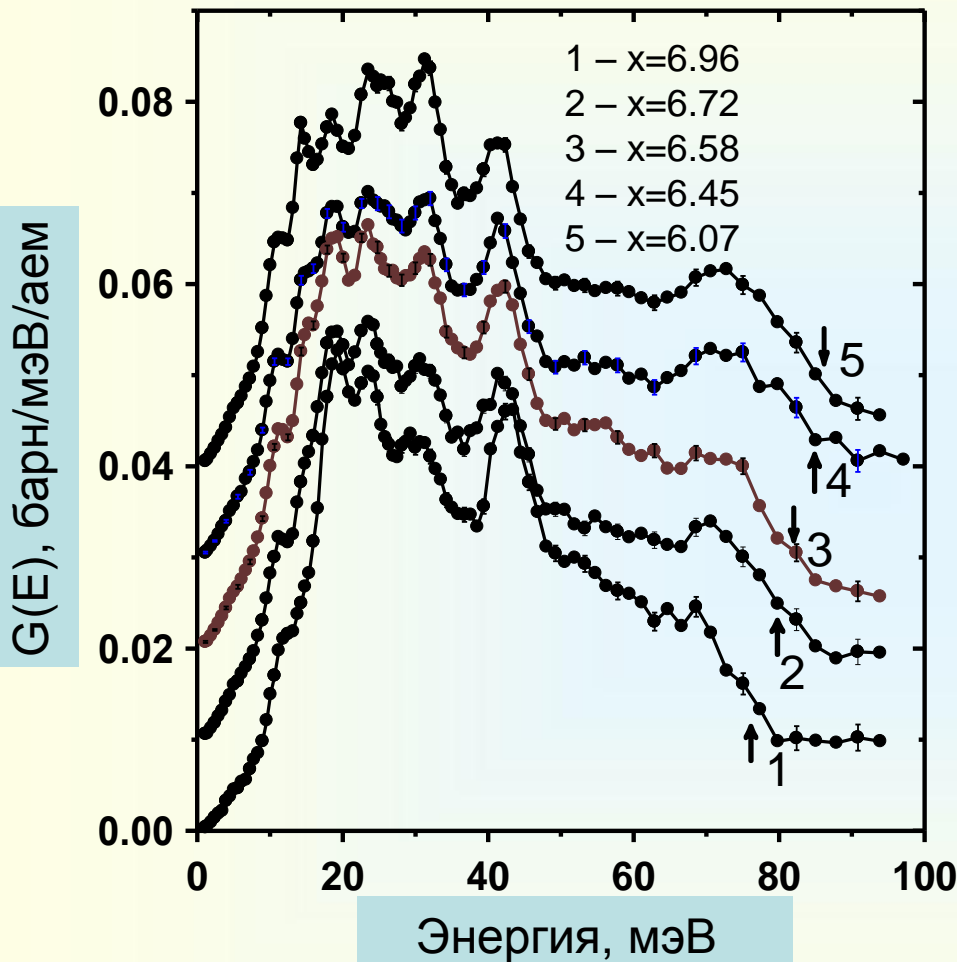


Reichardt W.,
Compf F. M.,
Wanklyn B.M.
Z.Phys.B – Cond. Matter,
v.81, p.19 (1990).

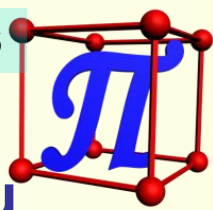
Расчет основан на применении оболочечной модели к описанию дисперсионных кривых, измеренных авторами. В качестве подгоночных параметров использовались 21 силовая константа и величины эффективных зарядов ионов Cu и O .



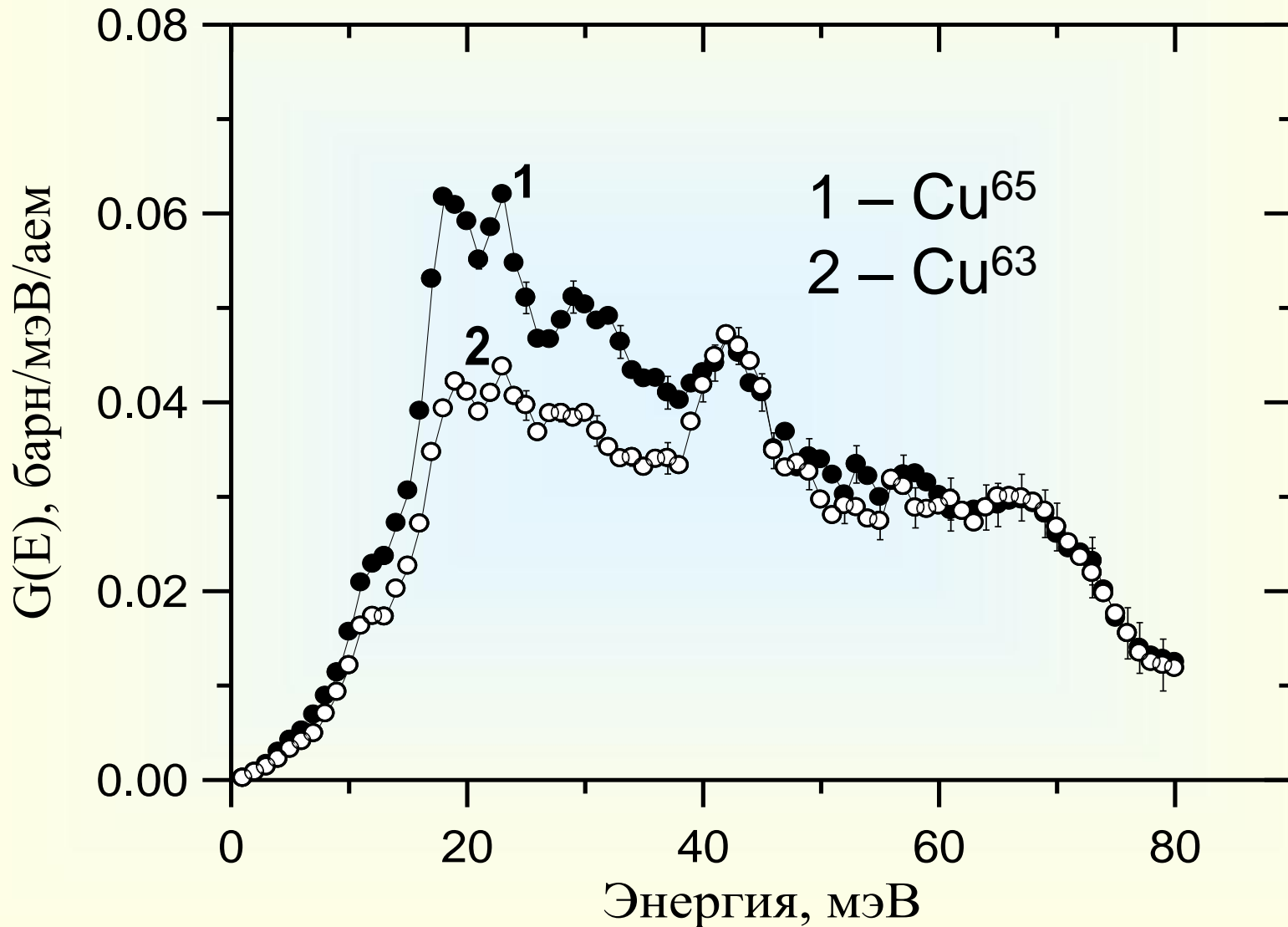
Нейтронно-взвешенные спектры тепловых колебаний ВТСП соединения $YBa_2Cu_3O_x$

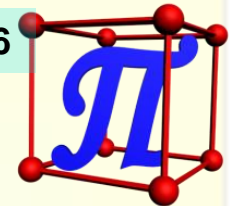


Максимальная энергия спектра колебаний атомов кислорода весьма чувствительна к концентрации свободных носителей заряда.

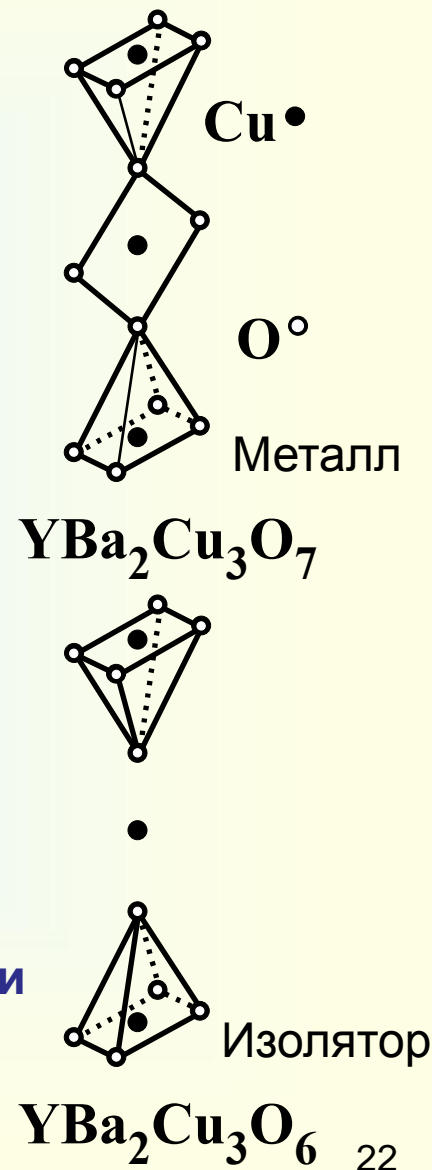
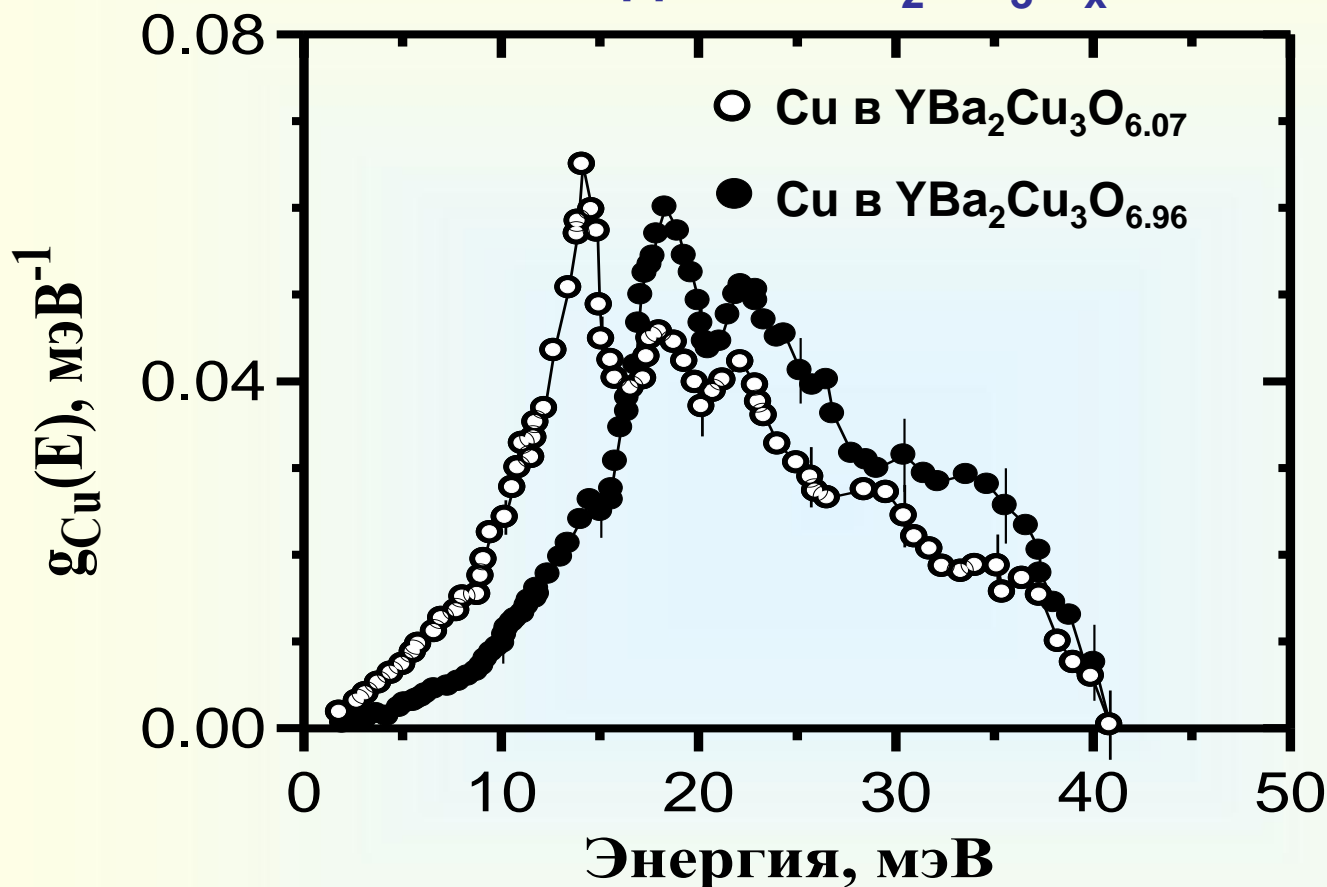


Нейтронно-взвешенные спектры тепловых колебаний $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ с разными изотопами Cu

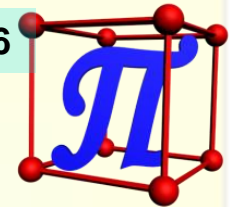




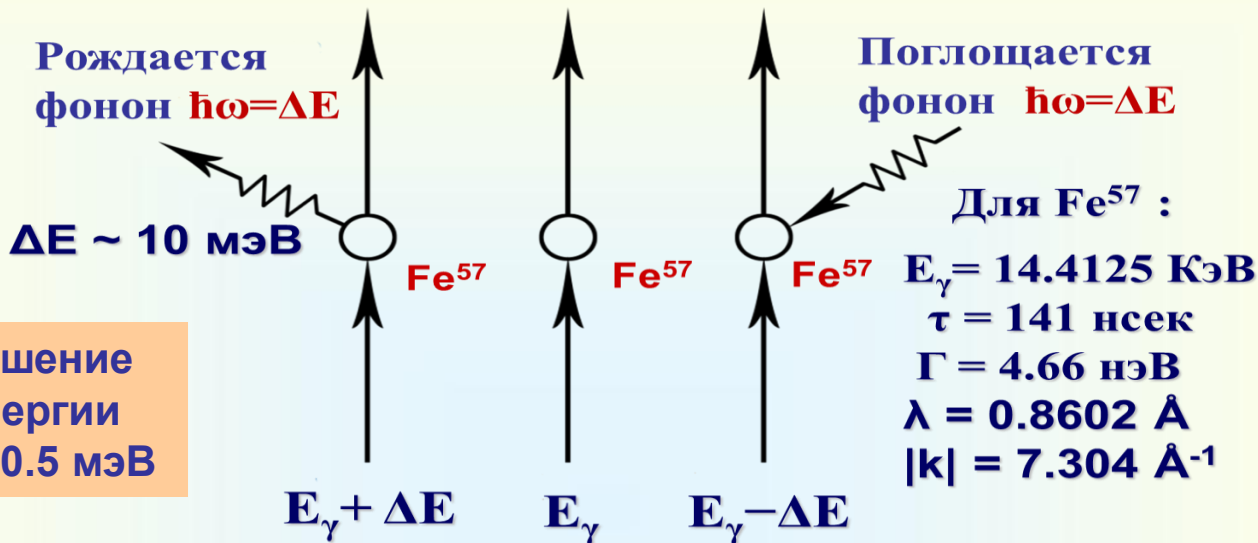
Парциальные спектры колебаний атомов меди в $YBa_2Cu_3O_x$



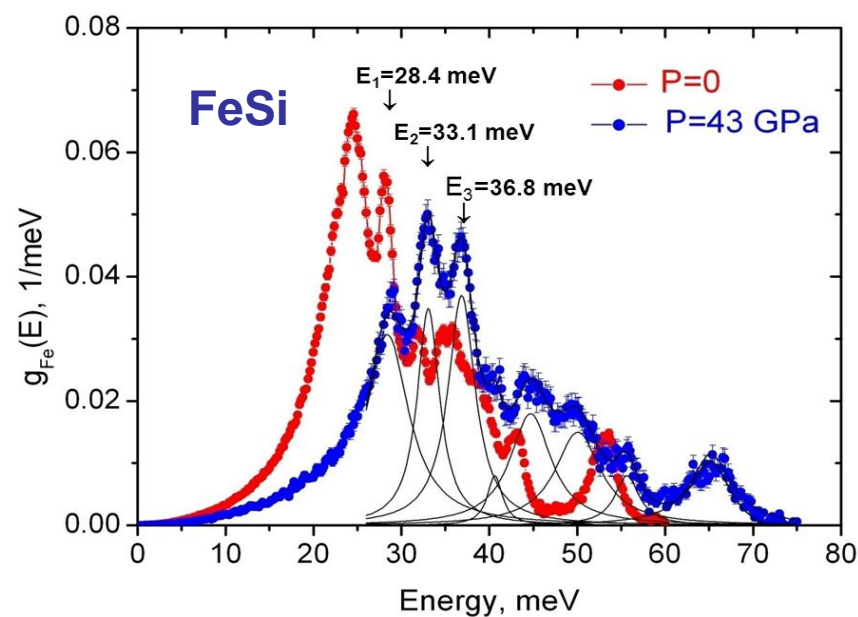
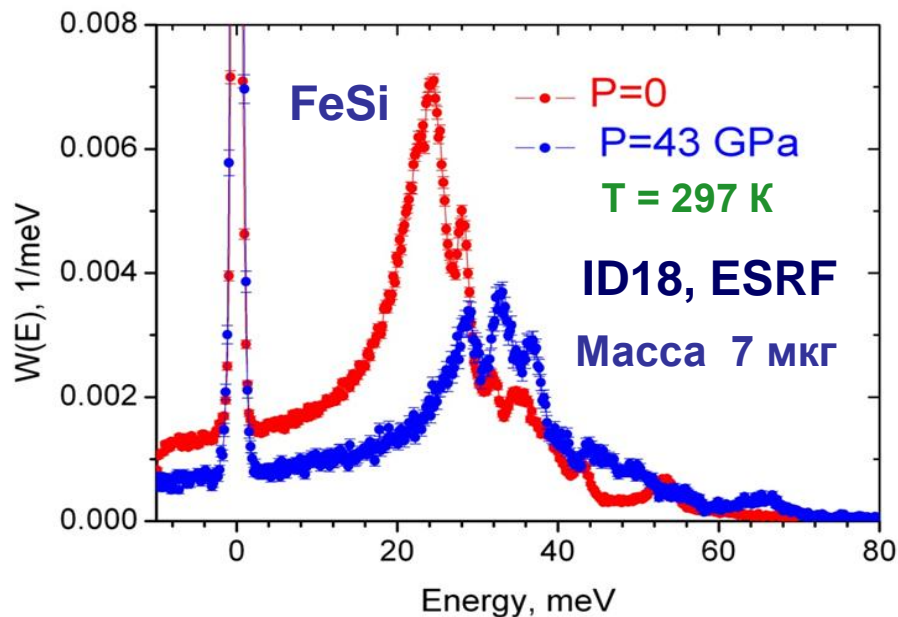
Максимальная энергия спектра колебаний атомов Cu не зависит от состава по кислороду, а значит и от концентрации свободных носителей заряда. Следовательно, колебания атомов Cu слабо участвуют в электрон-фононном взаимодействии.

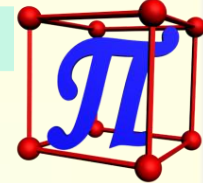


Изотопический контраст в неупругом рассеянии синхротронного излучения



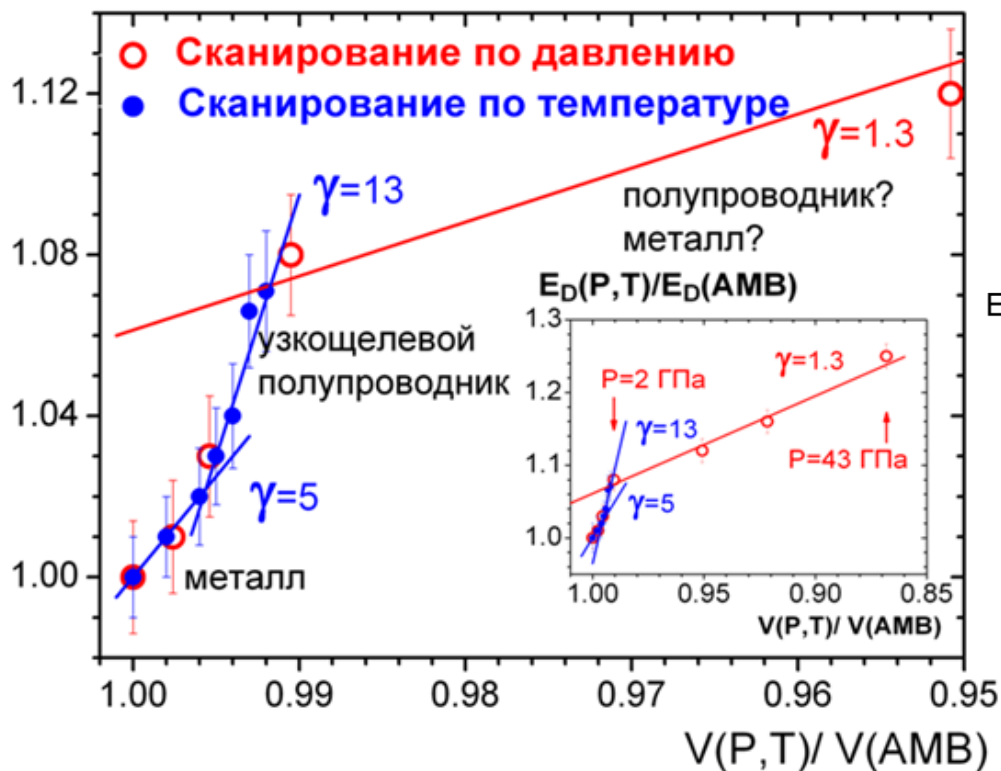
Разрешение по энергии $\Delta E_0 = 0.5$ мэВ



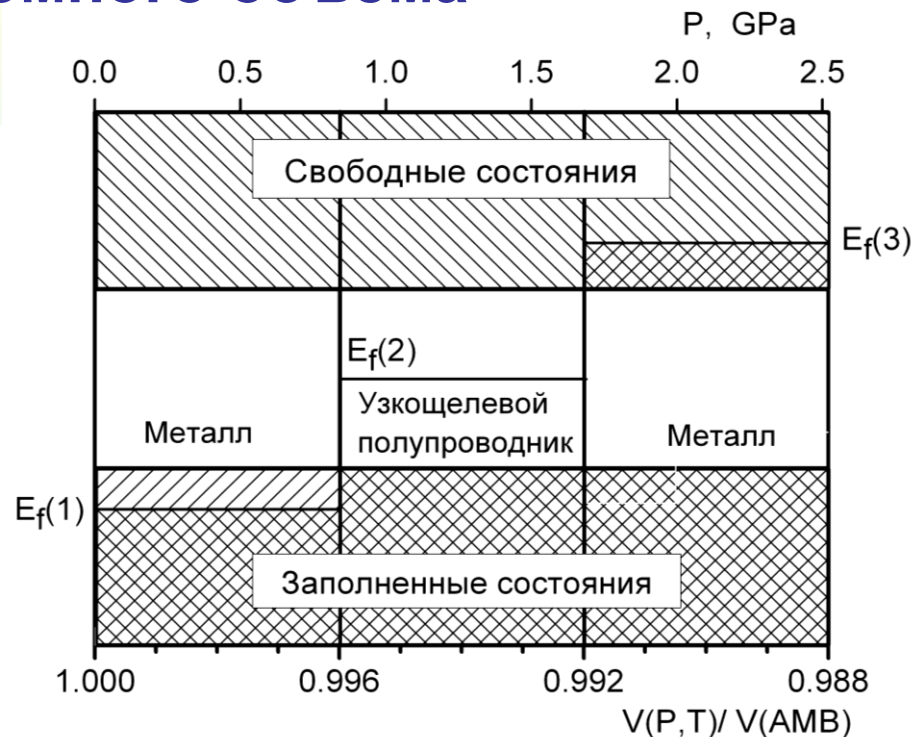


Особенности фононного спектра FeSi при изменении атомного объема

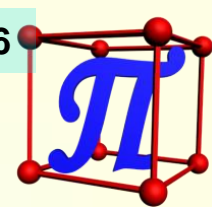
$E_D(P,T)/E_D(AMB)$



Изменение энергии Дебая с температурой и давлением как функция атомного объема.



Модельное представление изменения зонной структуры FeSi в зависимости от атомного объема: $E_f(1)$, $E_f(2)$, $E_f(3)$ – последовательные положения уровня Ферми при уменьшении атомного объема.



Благодарю за внимание!

