

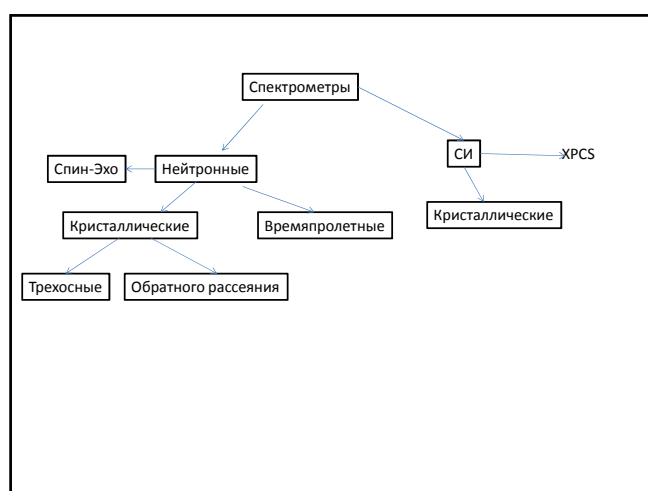
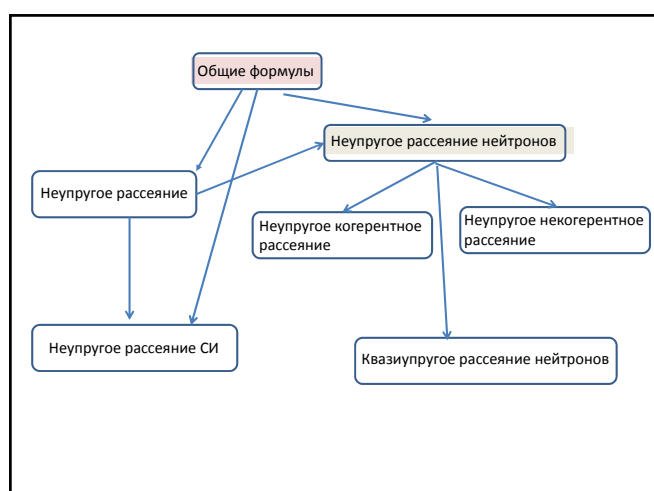
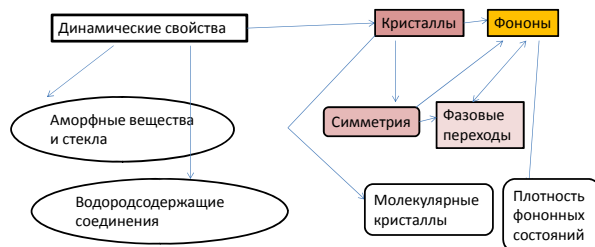
Атомная и молекулярная динамика и неупругое рассеяние нейтронов и СИ

Вахрушев Сергей Борисович

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

s.vakhrushev@gmail.com

+7-911-247-1444



Геометрия рассеяния

Incident Radiation:

k - Vector: \vec{k}_i

$|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$

Energy: E_i

Polarization: \vec{p}_i

Scattered Radiation:

k - Vector: \vec{k}_f

Energy: E_f

Polarization: \vec{p}_f

Wavevector Transfer:

$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$

Energy Transfer:

$\Delta E = E_f - E_i = \hbar\omega$

Polarization:

$\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_f$

For X - Rays:

$\Delta E \ll E_i, E_f$

$\Rightarrow |\vec{q}| = 2k \sin(2\theta/2)$

Дифференциальное и дважды дифференциальное сечения рассеяния

Φ = number of incident neutrons per cm^2 per second

σ = total number of neutrons scattered per second / Φ

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ = number of neutrons scattered per second into $d\Omega$

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ = number of neutrons scattered per second into $d\Omega$ & dE

cross section

The effective area presented by a nucleus to an incident neutron. One unit for cross section is the barn, as in "can't hit the side of a barn!"

σ measured in barns:
1 barn = 10^{-24}cm^2

Attenuation = $\exp(-N\sigma t)$
N = # of atoms/unit volume
t = thickness

Рассеяние на одиночном ФИКСИРОВАННОМ ядре

Число рассеянных нейтронов проходящих через площадь dS

$v_f dS |\Psi_f|^2 = v_f dS \left(\frac{b^2}{r^2}\right) = v_f b^2$

$v_i = \frac{\hbar k_i}{m_n} = \frac{h}{\lambda_i m_n}$

$v_f = \frac{\hbar k_f}{m_n} = \frac{h}{\lambda_f m_n}$

Падающий поток = $\Phi = v_i |\Psi_i|^2 = v_i$

Неупругий случай

$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{v_f b^2 d\Omega}{v_i d\Omega} = b^2$

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_i}{k_f} \dots$

В самом общем виде сечение рассеяния мы можем записать в виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \sum_{\lambda} p_{\lambda} \sum_{\lambda'} |\langle \lambda' | \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{r}) \hat{V}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) | \lambda \rangle|^2 \delta(\omega + E_{\lambda} + E_{\lambda'})$$

Здесь λ и λ' обозначают начальное и конечное состояние рассеивателя.

Для ядерного взаимодействия

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{m} b \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

Сечение рассеяния можем переписать в виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda\lambda'} | \langle \lambda' | \sum_j \hat{V}(\mathbf{Q})_j | \lambda \rangle |^2 \delta(\omega + E_{\lambda'} - E_{\lambda})$$

$$\hat{V}(\mathbf{Q}) = \int d\mathbf{r} \cdot V_j(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$$

Отсюда мы можем перейти к

$$\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_{ij} \langle \hat{V}_j^+(\mathbf{Q}, 0) \hat{V}_j(\mathbf{Q}, t) \rangle$$

9

Введем корреляционную функцию вида

$$Y_{ij}(\mathbf{Q}, t) = \langle \exp[-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(0)] \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_c + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_{ic}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_c = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_{ij} \bar{b}_i^+ \bar{b}_j Y_{ij}(\mathbf{Q}, t)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_{ic} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \sum_i \sigma_{ic} Y_{ii}(\mathbf{Q}, t)$$

10

В случае атомов одного типа можно записать:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_c = b^2 \frac{k'}{k} N S(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_{ic} = \sigma_{ic} \frac{k'}{k} N S_s(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - \exp(-\beta\omega)} \chi''(\mathbf{Q}, i\omega)$$

11

Мы уже отмечали, что в кристалле

$$R_j(t) \equiv R_{nk}(t) = R_n^0 + r_k + u_k(t)$$

$$S_{kl}(\mathbf{Q}, \omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \mathbf{u}_k(0) \mathbf{u}_l(t) \rangle$$

12

Однофононное когерентное рассеяние

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Sigma d\Omega}\right)_c^\pm = \frac{k' (2\pi)^2}{k 2v_0} \sum_{\tau} \sum_{\mathbf{q}} |F_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q})|^2 \times \frac{n_j(\mathbf{q}) + 1/2 \pm 1/2}{\omega_j(\mathbf{q})} \delta(\omega \mp \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} \mp \mathbf{q} - \tau)$$

Неупругий структурный фактор:

$$F_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_k \frac{b_k}{M_k^{1/2}} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) \exp(-W_k(\mathbf{Q})) [Q \cdot \mathbf{e}_k^j(\mathbf{q})]$$

13

Динамика кристаллической решетки

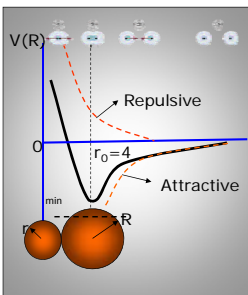
Определим координаты атома l с массой m_l в элементарной ячейке n

$$\vec{r}_n^l = \vec{R}_l + \vec{r}^k + \vec{u}_l^k(t)$$

Будем считать, что все атомы в среднем находятся в положении равновесия

Lattice vibrations of 1D crystal
Chain of identical atoms

- Atoms interact with a potential V(r) which can be written in Taylor's series.



$$V(r) = V(a) + \frac{(r-a)^2}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=a} + \dots$$

This equation looks like as the potential energy associated of a spring with a spring constant :

$$K = \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=a}$$

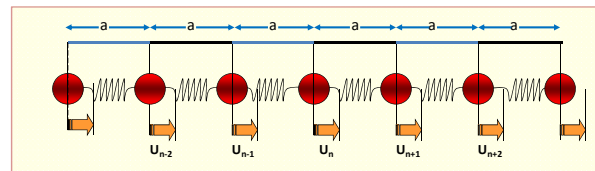
We should relate K with elastic modulus C:

$$Force = C \times \frac{(r-a)}{a} \quad Force = K(r-a)$$

$$C = Ka$$

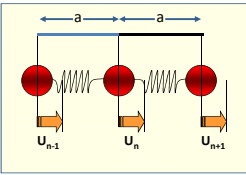
Monoatomic Chain

- The simplest crystal is the one dimensional chain of identical atoms.
- Chain consists of a very large number of identical atoms with identical masses.
- Atoms are separated by a distance of "a".
- Atoms move only in a direction parallel to the chain.
- Only nearest neighbours interact (short-range forces).



Monoatomic Chain

- Start with the simplest case of monoatomic linear chain with only nearest neighbour interaction



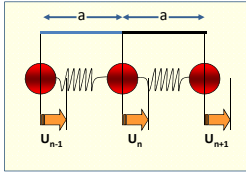
- If one expands the energy near the equilibrium point for the n^{th} atom and use elastic approximation, Newton's equation becomes

$$m \ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

Monoatomic Chain

The force on the n^{th} atom:

- The force to the right;
 $K(u_{n+1} - u_n)$
- The force to the left;
 $K(u_n - u_{n-1})$



- The total force = Force to the right - Force to the left

$$m \ddot{u}_n + K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0$$

Eqn's of motion of all atoms are of this form, only the value of 'n' varies

Monoatomic Chain

- All atoms oscillate with a same amplitude A and frequency ω . Then we can offer a solution;

$$u_n = A \exp[i(kx_n^0 - \omega t)]$$

$$\dot{u}_n = \frac{du_n}{dt} = -i\omega A \exp[i(kx_n^0 - \omega t)]$$

$$\ddot{u}_n = \frac{d^2u_n}{dt^2} = (i)^2 \omega^2 A \exp[i(kx_n^0 - \omega t)] \quad \ddot{u}_n = -\omega^2 u_n$$

$x_n^0 = na$ Undisplaced position $x_n = na + u_n$ Displaced position

Monoatomic Chain Equation of motion for n^{th} atom

$$m \ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

$$-m\omega^2 A e^{i(kx_n^0 - \omega t)} = K \left(A e^{i(kx_{n+1}^0 - \omega t)} - 2A e^{i(kx_n^0 - \omega t)} + A e^{i(kx_{n-1}^0 - \omega t)} \right)$$

kna $k(n+1)a$ kna $k(n-1)a$

$$-m\omega^2 A e^{i(kna - \omega t)} = K \left(A e^{i(kna + ka - \omega t)} - 2A e^{i(kna - \omega t)} + A e^{i(kna - ka - \omega t)} \right)$$

$$-m\omega^2 A e^{i(kna - \omega t)} = K \left(A e^{i(kna - \omega t)} e^{ika} - 2A e^{i(kna - \omega t)} + A e^{i(kna - \omega t)} e^{-ika} \right)$$

Cancel Common terms

$$-m\omega^2 = K(e^{ika} - 2 + e^{-ika})$$

Monoatomic Chain

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$$

$$e^{ika} + e^{-ika} = 2 \cos ka$$

$$-m\omega^2 = K(e^{ika} - 2 + e^{-ika})$$

$$-m\omega^2 = K(2 \cos ka - 2)$$

$$= -2K(1 - \cos ka)$$

$$m\omega^2 = 4K \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4K}{m}}$$

Maximum value of it is 1

Monoatomic Chain

- ω versus k relation;

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$V_s = \omega/k$$

- **Normal mode frequencies of a 1D chain**
 The points **A**, **B** and **C** correspond to the same frequency, therefore they all have the same instantaneous atomic displacements.
 The dispersion relation is periodic with a period of $2\pi/a$.

Monoatomic Chain

Note that:

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}} \sin \frac{ka}{2}$$

- In above equation **n is cancelled out**, this means that the eqn. of motion of all atoms leads to the same algebraic eqn. This shows that our trial function U_n is indeed a solution of the eqn. of motion of n-th atom.
- We started from the eqn. of motion of **N coupled harmonic oscillators**. If one atom starts vibrating it does not continue with constant amplitude, but transfer energy to the others in a complicated way; the vibrations of individual atoms are not simple harmonic because of this **exchange energy among them**.
- Our wavelike solutions on the other hand are **uncoupled oscillations** called **normal modes**; each **k has a definite ω** given by above eqn. and **oscillates independently of the other modes**.
- So the **number of modes is expected to be the same as the number of equations N**. Let's see whether this is the case;

Establish **which wavenumbers are possible** for our one dimensional chain. Not all values are allowed because **nth atom is the same as the (N+n)th** as the chain is joined on itself. This means that the wave eqn. of

$$u_n = A \exp[i(kx_n^0 - \omega t)]$$

must satisfy the periodic boundary condition

$$u_n = u_{N+n}$$

which requires that **there should be an integral number of wavelengths** in the length of our ring of atoms

$$Na = p\lambda$$

Thus, in a range of $2\pi/a$ of k , **there are N allowed values of k** .

$$Na = p\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{Na}{p} = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow Nk = \frac{2\pi}{a} p$$

Monoatomic Chain

What is the physical significance of wave numbers outside the range of $2\pi/a$?

Monoatomic Chain

$\lambda = 2a; k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$

This value of k corresponds to the maximum frequency; alternate atoms oscillate in antiphase and the waves at this value of k are standing waves.

White line : $4\lambda = 7a \Rightarrow \lambda = \frac{7a}{4} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{7a/4} = \frac{8\pi}{7a} = 1.14 \frac{\pi}{a}$

Green line : $3\lambda = 7a \Rightarrow \lambda = \frac{7a}{3} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{7a/3} = \frac{6\pi}{7a} = 0.85 \frac{\pi}{a}$

ω -k relation

Monoatomic Chain

- The points A and C both have same frequency and same atomic displacements
- They are waves moving to the left.
- The green line corresponds to the point B in dispersion diagram.
- The point B has the same frequency and displacement with that of the points A and C with a difference.
- The point B represents a wave moving to the right since its group velocity $(d\omega/dk) > 0$.

$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$
 $V_g = \omega / K$

ω -k relation (dispersion diagram)

- The points A and C are exactly equivalent; adding any multiple of $2\pi/a$ to k does not change the frequency and its group velocity, so point A has no physical significance.
- $k = \pm\pi/a$ has special significance
- $\theta = 90^\circ$

Bragg reflection can be obtained at $\omega^2 m = 4K \sin^2 \frac{k a}{2}$
 $k = \pm \pi/a$

For the whole range of $k = \pm \pi/a$

At the beginning of the chapter, in the long wavelength limit, the velocity of sound waves has been derived as

$V_s = \sqrt{c/\rho}$

$\frac{c}{\rho} = \frac{Ka}{\rho}$

$\rho = \frac{m}{a}$

$\frac{K}{m} a^2$

Using elastic properties, let's see whether the dispersion relation leads to the same equation in the long λ limit.

If λ is very long; $ka \ll \pi$ $\sin ka \approx ka$

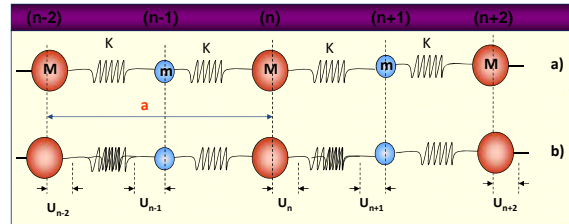
$\omega^2 m = 4K \frac{k^2 a^2}{4} \Rightarrow V_s = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{K}{m}} a$

Monoatomic Chain

- Since there is only one possible propagation direction and one polarization direction, the 1D crystal has only one sound velocity.
- In this calculation we only take nearest neighbor interaction although this is a good approximation for the inert-gas solids, its not a good assumption for many solids.
- If we use a model in which each atom is attached by springs of different spring constant to neighbors at different distances many of the features in above calculation are preserved.
 - Wave equation solution still satisfies.
 - The detailed form of the dispersion relation is changed but ω is still periodic function of k with period $2\pi/a$
 - Group velocity vanishes at $k=(\pm)\pi/a$
 - There are still N distinct normal modes
 - Furthermore the motion at long wavelengths corresponds to sound waves with a velocity given by (velocity formulü)

Chain of two types of atom

- Two different types of atoms of masses M and m are connected by identical springs of spring constant K ;



- This is the simplest possible model of an ionic crystal.
- Since a is the repeat distance, the nearest neighbors separations is $a/2$

Chain of two types of atom

- We will consider only the first neighbour interaction although it is a poor approximation in ionic crystals because there is a long range interaction between the ions.
- The model is complicated due to the presence of two different types of atoms which move in opposite directions.

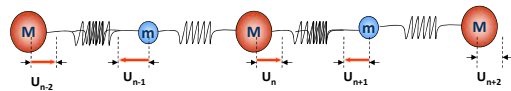
Our aim is to obtain ω - k relation for diatomic lattice



Two equations of motion must be written;

One for mass M , and
One for mass m .

Chain of two types of atom



Equation of motion for mass M (n^{th}):

mass x acceleration = restoring force

$$M \ddot{u}_n = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1})$$

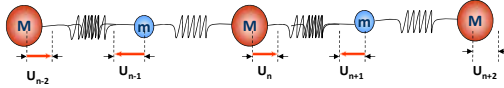
$$= K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

Equation of motion for mass m ($(n-1)^{\text{th}}$):

$$m \ddot{u}_n = K(u_n - u_{n-1}) - K(u_{n-1} - u_{n-2})$$

$$m \ddot{u}_n = K(u_n - 2u_{n-1} + u_{n-2})$$

Chain of two types of atom



Offer a solution for the mass M

$$u_n = A \exp \left[i \left(kx_n^0 - \omega t \right) \right] \quad x_n^0 = na / 2$$

For the mass m;

$$u_{n+1} = \alpha A \exp \left[i \left(kx_n^0 - \omega t \right) \right]$$

α : complex number which determines the relative amplitude and phase of the vibrational wave.

$$-\omega^2 M = -\omega^2 A \exp \left[i \left(kx_n^0 - \omega t \right) \right]$$

Chain of two types of atom

For n^{th} atom (M):

$$M \ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

$$-\omega^2 M A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} = K \left(\alpha A e^{i \left(\frac{k(n+1)a}{2} - \omega t \right)} - 2A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} + A e^{i \left(\frac{k(n-1)a}{2} - \omega t \right)} \right)$$

$$-\omega^2 M A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} = K \left(\alpha A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} e^{i \frac{ka}{2}} - 2A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} + A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} e^{-i \frac{ka}{2}} \right)$$

Cancel common terms

$$-\omega^2 M = K \left(\alpha e^{i \frac{ka}{2}} - 2 + \alpha e^{-i \frac{ka}{2}} \right) \quad e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$$

$$\omega^2 M = 2K \left(1 - \alpha \cos \frac{ka}{2} \right)$$

Chain of two types of atom

For the $(n-1)^{\text{th}}$ atom (m)

$$m \ddot{u}_{n-1} = K(u_n - 2u_{n-1} + u_{n-2})$$

$$-\alpha A \omega^2 m e^{i \left(\frac{k(n-1)a}{2} - \omega t \right)} = K \left(A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} - 2\alpha A e^{i \left(\frac{k(n-1)a}{2} - \omega t \right)} + A e^{i \left(\frac{k(n-2)a}{2} - \omega t \right)} \right)$$

$$-\alpha \omega^2 m A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} e^{-i \frac{ka}{2}} = K \left(A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} - 2\alpha A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} e^{-i \frac{ka}{2}} + A e^{i \left(\frac{kna}{2} - \omega t \right)} e^{-i \frac{2ka}{2}} \right)$$

Cancel common terms

$$-\alpha \omega^2 m e^{-i \frac{ka}{2}} = K \left(1 - 2\alpha e^{-i \frac{ka}{2}} + e^{-ika} \right)$$

$$-\alpha \omega^2 m = K \left(e^{i \frac{ka}{2}} - 2\alpha + e^{-i \frac{ka}{2}} \right)$$

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$$

$$-\alpha \omega^2 m = 2K \left(\cos \frac{ka}{2} - \alpha \right)$$

Chain of two types of atom

$$\omega^2 M = 2K \left(1 - \alpha \cos \frac{ka}{2} \right) \quad \text{for M}$$

$$\alpha \omega^2 m = K \left(\alpha - \cos \frac{ka}{2} \right) \quad \text{for m}$$

- Now we have a pair of algebraic equations for α and ω as a function of k . α can be found as

$$\alpha = \frac{2K \cos(ka/2)}{2K - \omega^2 m} = \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(ka/2)}$$

- A quadratic equation for ω^2 can be obtained by cross-multiplication

Chain of two types of atom

$$\alpha = \frac{2K \cos(ka/2)}{2K - \omega^2 m} \rightarrow \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(ka/2)}$$

$$4K^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 4K^2 - 2K\omega^2(M + m) + \omega^4 Mm$$

$$4K^2(1 - \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)) - 2K\omega^2(m + M) + \omega^4 Mm = 0$$

$$\omega^4 - 2K\left(\frac{m + M}{mM}\right)\omega^2 + 4K^2 \frac{\sin^2(ka/2)}{mM} = 0$$

The two roots are;

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{K(m + M)}{mM} \mp K\left[\left(\frac{m + M}{mM}\right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka/2)}{mM}\right]^{1/2}$$

Chain of two types of atom

- ω versus k relation for diatomic chain;

- **Normal mode frequencies of a chain of two types of atoms**
 If the crystal contains N unit cells we would expect to find $2N$ normal modes of vibrations and this is the total number of atoms and hence the total number of equations of motion for mass M and m .
 At **A**, the two atoms are oscillating in antiphase with their centre of mass at rest;
 at **B**, the lighter mass m is oscillating and M is at rest;
 at **C**, M is oscillating and m is at rest.

Chain of two types of atom

- As there are two values of ω for each value of k , the dispersion relation is said to have two branches;

- The dispersion relation is periodic in k with a period $2\pi/a = 2\pi / (\text{unit cell length})$.
- This result remains valid for a chain of containing an arbitrary number of atoms per unit cell.

Chain of two types of atom

- Let's examine the limiting solutions at 0, A, B and C.
- In long wavelength region ($ka \ll 1$); $\sin(ka/2) \approx ka/2$ in ω - k .

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{K(m + M)}{mM} \mp K\left[\left(\frac{m + M}{mM}\right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka/2)}{mM}\right]^{1/2}$$

$$\omega^2 \approx \frac{K(m + M)}{mM} \pm K\left[\left(\frac{m + M}{mM}\right)^2 - \frac{4 k^2 a^2}{mM}\right]^{1/2}$$

$$= \frac{K(m + M)}{mM} \left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{(m + M)^2} k^2 a^2\right)^{1/2}\right]$$

Use Taylor expansion: $(1 - x)^{1/2} \approx 1 - x/2$ for small x

$$\omega^2 \approx \frac{K(m + M)}{mM} \left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{2(m + M)^2} k^2 a^2\right)\right]$$

Chain of two types of atom

Taking +ve root; $\sin ka \ll 1$ (max value of optical branch)

$$\omega_{\max opt}^2 \approx \frac{2K(m+M)}{mM}$$

Taking -ve root; (min value of acoustical branch)

$$\omega_{\min acous}^2 \approx \frac{K(m+M)}{mM} \left[\frac{mMk^2 a^2}{2(m+M)^2} \right] \approx \frac{Kk^2 a^2}{2(m+M)}$$

By substituting these values of ω in α (relative amplitude) equation and using $\cos(ka/2) \approx 1$ for $ka \ll 1$ we find the corresponding values of α as;

$$\alpha = \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(ka/2)}$$

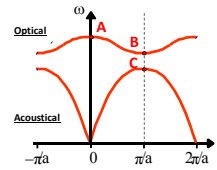
$$\alpha \approx 1 \text{ OR } \alpha \approx -\frac{M}{m}$$

Chain of two types of atom

Substitute $\omega_{\min ac}^2$ into relative amplitude α

$$\omega_{\min ac}^2 \approx \frac{K(k^2 a^2)}{2(m+M)} \Rightarrow \alpha = \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(ka/2)} \Rightarrow \alpha \approx 1$$

This solution represents long-wavelength sound waves in the neighborhood of point 0 in the graph; the two types of atoms oscillate with same amplitude and phase, and the velocity of sound is

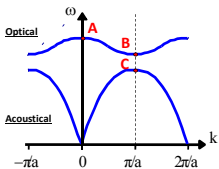


$$v_s = \frac{\omega}{k} = a \left(\frac{K}{2(m+M)} \right)^{1/2}$$

Chain of two types of atom

Substitute $\omega_{\max opt}^2$ into relative amplitude we obtain,

$$\omega_{\max opt}^2 \approx \frac{2K(m+M)}{mM} \Rightarrow \alpha = \frac{2K - \omega^2 M}{2K \cos(ka/2)} \Rightarrow \alpha \approx -\frac{M}{m}$$



This solution corresponds to point A in dispersion graph. This value of α shows that the two atoms oscillate in antiphase with their center of mass at rest.

Chain of two types of atom

- The other limiting solutions of equation ω^2 are for $ka = \pi$, i.e. $\sin(ka/2) = 1$. In this case

$$\omega_{\max ac}^2 = \frac{K(m+M)}{Mm} \mp K \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \right]^{1/2}$$

$$= \frac{K(m+M) \mp K(M-m)}{Mm}$$

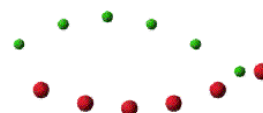
$$\omega_{\max ac}^2 = \frac{2K}{M} \text{ (C) OR } \omega_{\min op}^2 = \frac{2K}{m} \text{ (B)}$$

- At max.acoustical point C, M oscillates and m is at rest.
- At min.optical point B, m oscillates and M is at rest.

Acoustic/Optical Branches

- The acoustic branch has this name because it gives rise to long wavelength vibrations - speed of sound.
- The optical branch is a higher energy vibration (the frequency is higher, and you need a certain amount of energy to excite this mode). The term "optical" comes from how these were discovered - notice that if atom 1 is +ve and atom 2 is -ve, that the charges are moving in opposite directions. You can excite these modes with electromagnetic radiation (ie. The oscillating electric fields generated by EM radiation)

Transverse optical mode for diatomic chain

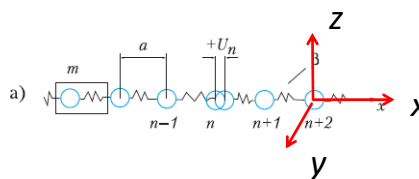


Amplitude of vibration is strongly exaggerated!

Transverse acoustical mode for diatomic chain



Вектора поляризации



$$e(q_x | j=1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad e(q_x | j=2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad e(q_x | j=3) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

альтернативный вариант:

$$e(q_x | j=1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad e(q_x | j=2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad e(q_x | j=3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Общий случай, динамическая матрица

$$V(\vec{u}) = V_0 + \sum_n \sum_\alpha \Phi_\alpha^n u_\alpha^n + \frac{1}{2!} \sum_{n,m} \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{nm} u_\alpha^n u_\beta^m + \dots$$

$$\Phi_\alpha^n = \frac{dV}{du_\alpha^n}; \quad \Phi_{\alpha\beta}^{nm} = \frac{d^2V}{du_\alpha^n du_\beta^m}$$

n и m составные индексы $n \rightarrow l, k; m \rightarrow l', k'$

Уравнение движения

$$m^k \ddot{u}_\alpha^k(l, t) = \sum_{l', k', \beta} \Phi_{\alpha\beta}^{k, k'}(l - l') u_\beta^{k'}(l', t)$$

Избавимся от масс:

$$w^k(l, t) = \sqrt{m^k} u^k(l, t); \quad D^{k, k'}(l - l') = \frac{\Phi_{\alpha\beta}^{k, k'}(l - l')}{\sqrt{m^k m^{k'}}$$

$$\dot{w}_\alpha^k(l, t) = -D_{\alpha\beta}^{kk'}(l - l') w_\beta^{k'}(l', t)$$

$$w_\alpha^k(l, t) = \sum_q \sum_{j=1}^{3n} Q(\vec{q}, j) e_\alpha^k(\vec{q}, j) \exp(-i[\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega(\vec{q}, j)t])$$

$$\sum_q \sum_{j=1}^{3n} Q(\vec{q}, j) \exp(-i\omega(\vec{q}, j)t) \times$$

$$\left\{ \sum_{\beta k'} [D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\vec{q}, j)] e_\beta^{k'}(\vec{q}, j) \right\}$$

$$D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \sum_{l'} D_{\alpha\beta}^{kk'}(l - l') \exp[-i\vec{q}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})]$$

$Q(\vec{q}, j)$ – Нормальные координаты

Симметричные соображения

(следуя книге Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков «Нейтронная спектроскопия»)

При $\mathbf{q} \neq 0$ симметрия колебаний определяется группой волнового вектора.

1. Неприводимое представление $D^{(q)\nu}$ пространственной группы G задается звездой волнового вектора $\{\mathbf{q}\}$ и номером ν представления.

3. Элементы g из группы G , которые оставляют вектор \mathbf{q} неизменным или переводят его в эквивалентный, образуют подгруппу G_q группы G , называемую группой волнового вектора. Условием включения элемента g в группу G_q является соотношение

$$g\mathbf{q} = \mathbf{q} + \mathbf{b}, \quad (4.2)$$

\mathbf{b} не равно нулю только для векторов \mathbf{q} на границе ЗВ

5. Элементы g пространственной группы могут быть заданы в обозначениях Зейтца: $g = \{h | \tau_h + \mathbf{t}\}$, где h – поворотная операция; τ_h – сопровождающая его нетривиальная трансляция,

6. Для матрицы $d_k^{q\nu}(g)$ произвольного элемента группы G_q , отвечающей неприводимому представлению $d^{q\nu}$, имеет место [67] соотношение

$$d_k^{q\nu}(\{h | \tau_h + \mathbf{t}\}) = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}} d_k^{q\nu}(\{h | \tau_h\}), \quad (4.7)$$

выражающее матрицы представления любого элемента $\{h | \tau_h + \mathbf{t}\}$ через матрицы элементов $\{h | \tau_h\}$, не содержащих целых трансляций. Совокупность всех таких элементов называется нулевым блоком

В дальнейшем будем использовать совокупный индекс J включающий номер представления ν и номер базисной функции λ (для многомерных представлений).

Механическое представление

$3\sigma N$ -компонентный вектор-столбец, составленный из величин ψ_{ni}^{α} (N — число ячеек в кристалле, σ — число атомов в ячейке), будет под действием элемента g группы G преобразовываться в другой $3\sigma N$ -мерный вектор. Такое линейное преобразование определяет матрицу размера $3\sigma N \times 3\sigma N$, осуществляющую представление группы G , называемое механическим. Ясно, что это представление включает всю информацию не только о пространственной группе кристалла, но и о его структуре, поскольку содержит в себе равновесные положения R_{ni}^{α} всех его атомов. По этой причине оно и является отправной точкой для построения классификации фононов и вычисления векторов поляризации.

Для фактического построения механического представления удобно ввести систему базисных векторов в $3\sigma N$ -мерном пространстве. В качестве таковых выберем функции

$$\psi_{j\beta}^{\alpha} = \sum_n \epsilon_{j\beta}^{\alpha} e^{iqn}, \quad (4.9)$$

характеризуемые некоторым волновым вектором q . Прямая сумма по примитивным ячейкам кристалла означает, что имеется N -компонентный вектор-столбец, состоящий из величин $\epsilon_{j\beta}^{\alpha}$, повторенных в каждой ячейке кристалла; $\epsilon_{j\beta}^{\alpha}$ представляет 3σ -мерный столбец, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной (равной 1), отвечающей смещению атома номера j в β -направлении.

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \dots \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Посмотрим, как трансформируются функции $\psi_{j\beta}^{\alpha}$ под действием элемента $g = \{h | \tau_h\}$ группы волнового вектора G_q . Пусть атом с номером j и координатой x_j из нулевой ячейки переходит в общем случае в атом с номером i другой ячейки:

$$gx_j = hx_j + \tau_h \equiv x_i + a_p(g, j), \quad (4.11)$$

где $a_p(g, j)$ — трансляция, связывающая нулевую ячейку с этой новой ячейкой, что символически можно записать еще и так:

$$g(j0) \rightarrow (ia_p). \quad (4.12)$$

В дополнение к этому вектор атомного смещения повернется под действием поворотной операции h , содержащейся в элементе g , так что результат действия оператора $\hat{T}(g)$ на функцию $\psi_{j\beta}^{\alpha}$ можно записать в виде

$$\hat{T}(g)\psi_{j\beta}^{\alpha} = e^{-iq \cdot a_p(g, j)} \sum_{\alpha'} R_{\alpha\beta}^h \psi_{i\alpha'}^{\alpha}, \quad (4.13)$$

Разложение по неприводимым представлениям

Явный вид матриц механического представления:

$$(d_m^{\alpha}(g))_{i\alpha, j\beta} = e^{-iq \cdot a_p(g, j)} \delta_{i, g_j} R_{\alpha\beta}^h.$$

Размерность механического представления, очевидно, $3\sigma \times 3\sigma$, и в общем случае оно может быть разложено на неприводимые представления d^{ν} группы G_q . Разложение производится по стандартным формулам теории групп [14, 67]:

$$d_m^{\alpha} = \sum_{\nu} n_{\nu} d^{\nu}; \quad (4.16)$$

$$n_{\nu} = \frac{1}{n(G_q)} \sum_{g \in G_q} \chi_m^{\alpha}(g) \chi^{\nu}(g); \quad (4.17)$$

$$\chi_m^{\alpha}(g) = \sum_l e^{-iq \cdot a_p(g, l)} \delta_{l, g_l} \text{Sp } R^h.$$

U+H University of Hamburg, Department of Earth Sciences


Applications of representations theory in solid-state physics and chemistry

Vibrations in molecules and solids

Boriana Mihailova

Nancy-Université Summer Schools on Mathematical Crystallography

Nancy, France, 21 June - 2 July 2010





U+H Normal modes in Crystals. Bhagavantam-Venkatrayudu Method

Working example: The perovskite structure type ABO_3

$Pm\bar{3}m \quad O_h^h$

A: (1b): 0.5 0.5 0.5
 B: (1a): 0 0 0
 O: (3d): 0.5 0 0

Magic formula

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_R g_R \chi_R^{(\gamma)} \chi_{crystal}(R)$$

$n^{(\gamma)}$ – number of modes for each symmetry species γ
 $g = \sum_R g_R$ – order of the point group G
 g_R – number of elements for each class R

$\chi_R^{(\gamma)}$ – the character for R and irreducible representation Γ_γ

$\chi_{crystal}(R) = w_R(\pm 1 + 2 \cos \varphi)$ – character for a certain crystal

- + for proper rotation at $\varphi = 360/n$
- for improper rotation (rotation + reflection in σ_h)

$$R = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$


(E is proper rot. at 0° , I improper rot at 180° , σ_h improper rot. at 0°)

w_R – number of atoms remaining invariant under operation R

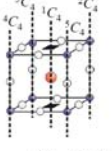
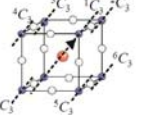
U+H Normal modes in Crystals. Bhagavantam-Venkatrayudu Method

1. Determine w_R (number of atoms invariant under R) and $\chi_{crystal}(R)$

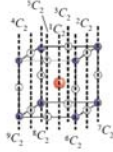
ABO_3



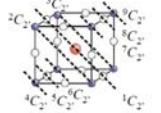
- Number of atoms per unit cell:
A: 1; B: $8 \cdot 1/8 = 1$; O: $12 \cdot 1/4 = 3$; total = 5; Z = 1
- Identity E (1), $g_R = 1$:
 $w_R = 5$, $\chi_{cr} = 5(+1+2\cos 0^\circ) = 5(1+2) = 5 \cdot 3 = 15$
- four-fold axis C_4 (4), $g_R = 6$:
N.B. we consider only one axis from all 6 equivalent as well as all axes parallel to this certain axis, which go through the unit cell
 $w_R = 1 \cdot 1A + 4(2 \cdot 1/8 B + 1 \cdot 1/4 O) = 3$
 $\chi_{cr} = 3(+1+2\cos 90^\circ) = 3(1+2 \cdot 0) = 3 \cdot 1 = 3$
- three-fold axis C_3 (3), $g_R = 8$:
 $w_R = 1 \cdot 1A + 2 \cdot 1/8 B + 6 \cdot 1/8 B = 1 + 1 = 2$
 $\chi_{cr} = 2(+1+2\cos 120^\circ) = 3(1-2 \cdot 1/2) = 3 \cdot 0 = 0$

U+H Normal modes in Crystals. Bhagavantam-Venkatrayudu Method



- two-fold axis C_2 (2), $g_R = 3$:
 $w_R = 1 \cdot 1A + 4(2 \cdot 1/8 B + 1 \cdot 1/4 O) + 4(2 \cdot 1/4 O) = 1+2+2=5$
 $\chi_{cr} = 5(+1+2\cos 180^\circ) = 5(1-2 \cdot 1) = 5(-1) = -5$
- two-fold axis C_2 (2'), $g_R = 8$:
 $w_R = (1 \cdot 1A + 2 \cdot 1/4 O) + 2(2 \cdot 1/8 B) + 4(1 \cdot 1/8 B) + 2(1 \cdot 1/4 O) = 1+1/2+1/2+1/2+1/2=3$
 $\chi_{cr} = 3(+1+2\cos 180^\circ) = 3(1-2 \cdot 1) = 3(-1) = -3$
- centre of inversion I ($\bar{1}$), $g_R = 1$:
 $w_R = 5$ (the same as for identity operation)
 $\chi_{cr} = 5(-1+2\cos 180^\circ) = 5(-1-2) = 5(-3) = -15$



Normal modes in Crystals. Bhagavantam-Venkatrayudu Method

- improper four-fold axis $S_4 (\bar{4})$, $g_R = 6$:
 $w_R = 3$ (the same as for proper four-fold rotation C_4)
 $\chi_{cr} = 3(-1+2\cos 90^\circ) = 3(-1+0) = 3(-1) = -3$
- improper three-fold axis $S_6 (\bar{3})$, $g_R = 8$:
 $w_R = 2$ (the same as for proper three-fold rotation C_3)
 $\chi_{cr} = 2(-1+2\cos 60^\circ) = 2(-1+1) = 2 \cdot 0 = 0$
- mirror plane $\sigma_h (m)$, $g_R = 3$:
 $w_R = 3(1 \cdot 1A + 8 \cdot 1/8B + 12 \cdot 1/4O) = 5$ (all atoms invariant)
 $\chi_{cr} = 5(-1+2\cos 0^\circ) = 5(-1+2) = 5 \cdot 1 = 5$
- mirror plane $\sigma_d (m')$, $g_R = 6$:
 $w_R = 1 \cdot 1A + 8 \cdot 1/8B + 4 \cdot 1/4O = 3$
 $\chi_{cr} = 3(-1+2\cos 0^\circ) = 3(-1+2) = 3 \cdot 1 = 3$

Normal modes in Crystals. Bhagavantam-Venkatrayudu Method

2. Apply the magic formula

O_h ($m\bar{3}m$)	E (1)	C_4 (4)	C_2 (2)	C_3 (3)	C_2' (2')	I ($\bar{1}$)	S_4 ($\bar{4}$)	S_6 ($\bar{3}$)	σ_h (m)	σ_d (m')
g_R	1	6	3	8	6	1	6	8	3	6
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1

$n^{(g)} = \frac{1}{g} \sum_{R \in G} g_R \chi_{cr}^{(g)}(R)$
 $g = 48 \sum$

ABO₃ → $\chi_{cr}(R)$

$\chi_{cr}(R)$	15	3	-5	0	-3	-15	-3	0	5	3
----------------	----	---	----	---	----	-----	----	---	---	---

$A_{1g}: n = (15 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 3 \cdot 15 + 0 \cdot 18 - 15 \cdot 18 + 0 + 15 + 18) / 48 = 0$ **no such mode**
 $A_{1u}: n = (15 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 3 \cdot 15 + 0 \cdot 18 + 15 + 18 + 0 - 15 \cdot 18) / 48 = 0$ **no such mode**
 likewise $A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u, T_{1g}, T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}: n^{(g)} = 0$ **no such modes** $T_{1u}: n = 4$ $T_{2u}: n = 1$

$\Gamma_{\text{latt.vibr}}(\text{ABO}_3) = 4T_{1u} + T_{2u}$ $\Gamma_{\text{opt.vibr}}(\text{ABO}_3) = 3T_{1u} + T_{2u}$

Normal modes in Crystals. Bilbao Server: SAM

$A(B''B''')O_3$ $Pm\bar{3}m$ (221) O_h^1

A: (1b): T_{1u} → acoustic
 B: (1a): T_{1u}
 O: (3d): $2T_{1u} + T_{2u}$
 Total: $5T = 15 \Leftrightarrow 3N$ (5 atoms)
 $\Gamma_{\text{opt}} = 3T_{1u}(\text{IR}) + T_{2u}(\text{ina})$

Mechanical Representation

WP	A_1	A_2	A_3	E_1	E_2	T_1	T_2	Modes
3d				1	2			
1b						1		
1a							1	

Note: Click in the [Show] option to obtain the symmetry adapted modes for a given unit

Irrep: T_{1u}

M	3d	T_{1u}	T_{2u}
X_1		1	
Y_1	(1/2, 0, 0)		1
Z_1			1
X_2			1
Y_2	(0, 1/2, 0)		1
Z_2			1
X_3			1
Y_3	(0, 0, 1/2)		1
Z_3		1	

Irrep: T_{2u}

M	1b	T_{2u}
X_1		1
Y_1	(0, 0, 0)	1
Z_1		1

BO₆ stretching (3 sets)
 BO₆ bending (3 sets)
 B-O transl. (3 sets)

Продолжаем следуя ИЧ
Построение базисных функций

Для построения базисных функций ψ_{λ}^{qv} неприводимого представления d^{qv} группы G_q можно воспользоваться общей формулой, известной в теории групп [67]:

$$\psi_{\lambda}^{qv} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_q} d_{\lambda\mu}^{qv}(g) \widehat{T}(g) \psi, \quad (4.19)$$

где ψ — некоторая стартовая функция, а $d_{\lambda\mu}^{qv}$ — матрицы выбранного представления. Если фиксировать индекс μ , то формула (4.19) определит I_{ν} базисных функций I_{ν} -мерного неприводимого представления d^{qv} . Чтобы построить базис, способный описывать смещения атомов кристалла, возьмем в качестве старта $\psi_{j\beta}^a$ базисный вектор механического представления [формула (4.9)]. Учитывая действие элемента группы G_q на $\psi_{j\beta}^a$ по формуле (4.13), запишем выражение для ψ_{λ}^{qv} в виде

$$\psi_{\lambda}^{qv} = \sum_{g \in G_q} d_{\lambda\mu}^{qv}(g) \sum_{i\alpha} e^{-iq \cdot r} \delta_{i,j} R_{\alpha\beta}^h \psi_{i\alpha}^a. \quad (4.20)$$

Принимая во внимание структуру (4.9) функции $\psi_{i\alpha}^q$, представим выражение (4.20) в такой же форме:

$$\psi_{i\alpha}^{qv} = \sum_n \oplus E_{i\alpha}^{qv} e^{iqn}, \quad (4.21)$$

т. е. в виде прямой суммы 3σ-мерных столбцов:

$$E_{i\alpha}^{qv} = \sum_{g \in G_q} d_{i\alpha}^{qv}(g) \sum_{i\alpha} e^{-iqn_p(g, l)} \delta_{i, g} R_{\alpha\beta}^h e_{i\alpha}^{\vec{n}}.$$

В свою очередь такой многомерный вектор удобно представить в виде прямой суммы σ трехмерных векторов $e(\lambda^{qv} | i)$:

$$E_{i\alpha}^{qv} = \sum_{i=1}^{\sigma} \oplus e(\lambda^{qv} | i),$$

где

$$e(\lambda^{qv} | i) = \sum_{g \in G_q} d_{i\alpha}^{qv} [i](g) e^{-iqn_p(g, l)} \delta_{i, g} R_{\alpha\beta}^h. \quad (4.22)$$

что величины $e^{\alpha}(\lambda^{qv} | i)$ — атомные компоненты базисной функции неприводимого представления — и являются векторами поляризации соответствующей моды колебаний, если это представление входит один раз в механическое:

$$e_j^{\alpha}(\mathbf{q} | i) = e^{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) \text{ для } r_v = 1 (J = \nu\lambda). \quad (4.35)$$

В случае же, если некоторое представление d^{qv} входит в механическое r раз, векторы поляризации являются суперпозицией наборов базисных функций этого неприводимого представления, так что

$$e_j^{\alpha}(\mathbf{q} | i) = \sum_{s\lambda} U_{s\lambda, n} e_s^{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right), \quad (4.36)$$

где $U_{s\lambda, n}$ — матрица размерности $r l_v \times r l_v$, удовлетворяющая обычным условиям унитарности:

$$\left. \begin{aligned} \sum_n U_{s\lambda, n} U_{s'\lambda', n} &= \delta_{ss'} \delta_{\lambda\lambda'}; \\ \sum_{s\lambda} U_{s\lambda, n} U_{s\lambda, n'} &= \delta_{nn'}. \end{aligned} \right\} \quad (4.37)$$

В этом случае возникает $r l_v$ векторов поляризации $e_{i\alpha}^{\alpha}(\mathbf{q} | i)$, отвечающих r собственным частотам $\omega_{vp}(\mathbf{q})$ ($p = 1, \dots, r$) с кратностью вырождения l_v .

$$U_{s\lambda}^q \equiv U_{i\alpha, \nu\lambda}^q = e^{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{q}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right), \quad (4.33)$$

где величины $e^{\alpha}(\lambda^{qv} | i)$ задаются формулой (4.24) при условии, что все эти величины, принадлежащие одному столбцу $U_{s\lambda}^q$, нормированы на единицу.

Матрица

$$\Phi'(\mathbf{q}) = \hat{U}^q \Phi(\mathbf{q}) U^q \quad (4.34)$$

должна иметь диагонально-блочную структуру. Каждый блок соответствует неприводимому представлению, содержащемуся в механическом. Если неприводимое представление входит один раз в состав механического, то соответствующий блок в (4.34) диагональный и его кратность совпадает с размерностью неприводимого представления. Если некоторое представление содержится r раз ($r > 1$) в d_m^q , то соответствующий блок недиагонален и имеет размеры $l_v r \times l_v r$. Приведение его к диагональному виду уже не может быть осуществлено на основе теории симметрии и должно выполняться дополнительно.

UH Dynamical matrix in a diagonal form

$D_{ij\alpha\beta} \propto \frac{\partial^2 U}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}}$

$u_{i\alpha} \propto w_{i\alpha}$ (eigenvectors)

$\omega^2 = \lambda_{\nu}$ (eigenvalues)

single	$\lambda_1^1 \rightarrow$	$(u_{1x} \ u_{1y} \ u_{1z})$	$(u_{2x} \ u_{2y} \ u_{2z})$	$(\dots)^1$	$(u_m \ u_n \ u_{m'})$	\rightarrow 1 symmetry-allowed set of a.d.v. another symmetry-allowed set
single	$\lambda_2^1 \rightarrow$	$(u_{1x} \ u_{1y} \ u_{1z})$	$(u_{2x} \ u_{2y} \ u_{2z})$	$(\dots)^1$	$(u_{1x} \ u_{1y} \ u_{1z})$	
doubly degenerate	$\lambda_3^2 \rightarrow$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	
	$\lambda_4^2 \rightarrow$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	$(\dots)_2^1$	
triply degenerate	$\lambda_5^3 \rightarrow$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	\rightarrow 3 symmetry-equivalent sets of a.d.v.
	$\lambda_6^3 \rightarrow$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	
	$\lambda_7^3 \rightarrow$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	$(\dots)_3^1$	

atomic displacement vectors for a given normal mode (symmetry of irrep)

Точка Г. Ей отвечает однолучевая звезда $\kappa = 0$. Пользуясь таблицами Ковалева [50] представлений пространственных групп, находим, что группа O_h^3 для этой звезды имеет 10 неприводимых представлений: τ_1, \dots, τ_4 — одномерные, τ_5 и τ_6 — двумерные и τ_7, \dots, τ_{10} — трехмерные (здесь и всюду в дальнейшем пользуемся обозначениями Ковалева). С помощью формул (4.15) — (4.18) и таблиц

$$d_m^{\kappa}(1a) = \tau_{10}, d_m^{\kappa}(1b) = \tau_{10}, d_m^{\kappa}(3c) = \tau_8 + 2\tau_{10}.$$

Таблица 1. Базисные функции механического представления для $\kappa=0$ группы O_h^3 для кристалла перовскита (в нижней части таблицы даны унитарно-эквивалентные базисные функции повторяющегося представления τ_{10} , в которых выделена акустическая мода)

Представления	Атомы					
	1 (a)		1 (b)		3 (c)	
	1	2	1	2	3	3
τ_8					100 010	100 010
τ_{10}	100 010 001	100 010 001	100	010		001
τ'_{10}			010 001	100 001	100 010	100 010
τ_{10}	100 010 001	100 010 001	100 010 001	100 010 001	100 010 001	100 010 001
τ'_{10}			200 010 001	100 020 001	100 010 001	100 010 001

Точка М принадлежит трехлучевой звезде $\{\kappa_{11}\}$ с волновыми векторами

$$\kappa_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \kappa_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \kappa_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3). \quad (4.44)$$

Группа волнового вектора G_{κ} содержит в нулевом блоке не 48, а 16 элементов и имеет 10 неприводимых представлений: τ_1, \dots, τ_8 — одномерных и τ_9, τ_{10} — двумерных. Состав механического представления группы G_{κ} :

$$\left. \begin{aligned} d_m^{\kappa}(1a) &= \tau_4 + \tau_{10}, d_m^{\kappa}(1b) = \tau_8 + \tau_{10}; \\ d_m^{\kappa}(3c) &= \tau_1 + \tau_3 + \tau_5 + \tau_6 + \tau_7 + \tau_8 + \tau_{10}. \end{aligned} \right\} \quad (4.45)$$

Таблица 3. Базисные функции механического представления для трехлучевой звезды $\{\kappa_{11}\}$ волнового вектора $\kappa = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$

Представления	Группы	Атомы						Представления	Группы	Атомы					
		1 (a)		1 (b)		3 (c)				1 (a)		1 (b)		3 (c)	
		1	2	1	2	3	3			1	2	3	1	2	3
τ_1	κ_1 κ_2 κ_3			010 001	100 001	100 010	τ_7	κ_1 κ_2 κ_3			100 100	010 010	001 001		
τ_2	κ_1 κ_2 κ_3			100 100	010 010	001 001	τ_9	κ_1 κ_2			001 010	001 010	001 010		
τ_4	κ_1 κ_2 κ_3	001 010 100					τ_{10}	κ_2			100 100	100 100			
τ_5	κ_1 κ_2 κ_3			010 001	100 001	100 010	κ_1	100 010 010	100 010			110 110			
τ_8	κ_1 κ_2 κ_3	001 010 100	100	010	001	001	κ_2	001 100 100	001 100		101 101				
							κ_3	010 001	010 001	011 011					

Лекция 2

Что мы уже знаем

- Колебания атомов в КРИСТАЛЛЕ в ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ можно представить, как суперпозицию НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ волн с волновыми векторами \mathbf{q} , ограниченными первой зоной бриллюэна.
- Каждому значению \mathbf{q} соответствуют $3m$ колебаний. Частоты колебаний для разных \mathbf{q} , принадлежащих одной и той же звезде волнового вектора имеют одинаковые частоты.
- Симметрия колебаний описывается малой группой волнового вектора. Вектора поляризации колебаний, описываемых различными лучами одной звезды вообще говоря различны

- Колебания классифицируются неприводимыми представлениями группы волнового вектора. Мода колебаний может быть охарактеризована совокупным индексом J , включающим номер неприводимого представления и номер базисной функции этого представления (в случае многомерных представлений)

– В литературе встречается несколько систем обозначений: А – невырожденная мода, четная относительно вращения вокруг главной оси; В – невырожденная мода, нечетная относительно вращения вокруг главной оси; Е – дважды вырожденная; F(T) – трижды вырожденная. Нижний индекс g (gerade) – четная мода относительно центра инверсии, u (ungerade) – нечетная мода относительно центра инверсии

- Число колебаний различной симметрии для выбранного приведенного волнового вектора \mathbf{q} определяется разложением механического представления по неприводимым представлениям группы волнового вектора.

Квантово-механический подход

Фононы в гармоническом приближении.

Рассмотрим кристалл, содержащий N примитивных ячеек с s атомами в каждой ячейке. Ячейки кристалла будем нумеровать индексом l , а атомы внутри ячейки—индексом i . Энергия такого кристалла в гармоническом приближении запишется в виде [ср. с (1.27)]

$$\mathcal{H} = \sum_{n\alpha} \frac{(p_{n\alpha}^{\alpha})^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{m\beta} \varphi_{n\alpha, m\beta}^{\alpha\beta} u_{n\alpha}^{\alpha} u_{m\beta}^{\beta}. \quad (2.1)$$

Введем систему собственных векторов и собственных значений для динамической матрицы:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_l M_j}} \varphi_{n\alpha, m\beta}^{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n^{\alpha} - \mathbf{R}_m^{\beta})}, \quad (2.2)$$

которые должны определяться из уравнения

$$\sum_{j\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_j^{\beta}(\mathbf{q} | l) = \omega_j^{\alpha}(\mathbf{q}) e_i^{\alpha}(\mathbf{q} | l), \quad (2.3)$$

В квантовом случае классические координаты и импульсы заменяются на операторы

$$\hat{Q}_{\bar{q}j} \text{ и } \hat{P}_{\bar{q}j}$$

основное свойство - правило коммутации :

$$\hat{P}_{\bar{q}j} \hat{Q}_{\bar{q}j} - \hat{Q}_{\bar{q}j} \hat{P}_{\bar{q}j} = -i\hbar$$

$$\omega_j(\bar{\mathbf{q}}) \hat{Q}_{\bar{q}j} \pm i \hat{P}_{\bar{q}j} \neq 0 \quad \text{Только при изменении чисел заполнения на } \pm 1$$

Операторы рождения и уничтожения фононов

$$\hat{c}_{qj} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\bar{q})}} \left[\omega_j(\bar{q}) \hat{Q}_{\bar{q}j} + i \hat{P}_{\bar{q}j} \right]$$

$$\hat{c}_{qj}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\bar{q})}} \left[\omega_j(\bar{q}) \hat{Q}_{\bar{q}j} - i \hat{P}_{\bar{q}j} \right]$$

$$\langle n_{qj} - 1 | \hat{c}_{qj} | n_{qj} \rangle = \langle n_{qj} | \hat{c}_{qj}^+ | n_{qj} - 1 \rangle = \sqrt{n_{qj}}$$

$$\hat{c}_{qj} \hat{c}_{qj}^+ - \hat{c}_{qj}^+ \hat{c}_{qj} = 1$$

$$u_{ni} = \sum_{qJ} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_i\omega_J(q)}} \left\{ e_J(q|i) e^{iqR_n^i} c_{qJ} + e_J^*(q|i) e^{-iqR_n^i} c_{qJ}^+ \right\}$$

$$P_{ni} = \sum_{qJ} \sqrt{\frac{\hbar m_i \omega_J(q)}{2N}} \left\{ e_J(q|i) e^{iqR_n^i} c_{qJ} - e_J^*(q|i) e^{-iqR_n^i} c_{qJ}^+ \right\}$$

Вернемся к прошлой лекции.

Мы можем записать:

$$\mathcal{H} = \sum_{n\alpha} \frac{(p_{n\alpha}^{\alpha})^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{m\beta} \varphi_{n\alpha, m\beta}^{\alpha\beta} u_{n\alpha}^{\alpha} u_{m\beta}^{\beta}. \quad (2.1)$$

Введем систему собственных векторов и собственных значений для динамической матрицы:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_l M_j}} \varphi_{n\alpha, m\beta}^{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n^{\alpha} - \mathbf{R}_m^{\beta})}, \quad (2.2)$$

которые должны определяться из уравнения

$$\sum_{j\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_j^{\beta}(\mathbf{q} | l) = \omega_j^{\alpha}(\mathbf{q}) e_i^{\alpha}(\mathbf{q} | l). \quad (2.3)$$

$$\sum_{n\alpha} \frac{(p_{n\alpha}^0)^2}{2M_1} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}J} \hbar\omega_J(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}J}^+ b_{\mathbf{q}J} + \frac{1}{2} \right) -$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}J} \hbar\omega_J(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}J} b_{-\mathbf{q}J} + b_{-\mathbf{q}J}^+ b_{\mathbf{q}J}^+);$$

$$\frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{m\beta} \varphi_{n\alpha}^{\alpha\beta} u_{n\alpha}^{\alpha} u_{m\beta}^{\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}J} \hbar\omega_J(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}J}^+ b_{\mathbf{q}J} + \frac{1}{2} \right) +$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}J} \hbar\omega_J(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}J} b_{-\mathbf{q}J} + b_{-\mathbf{q}J}^+ b_{\mathbf{q}J}^+),$$

ТАК ЧТО

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}J} \hbar\omega_J(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}J}^+ b_{\mathbf{q}J} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.8)$$

Функция плотности колебательных СОСТОЯНИЙ

$g(\omega)d\omega$ – число колебательных состояний в интервале от ω до $\omega+d\omega$

$$d\omega = d\vec{q} \nabla_{\vec{q}} \omega(\vec{q})$$

$df_{\vec{q}}$ – элемент изочастотной поверхности

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^3} \int \frac{df_{\vec{q}}}{|\nabla_{\vec{q}} \omega(\vec{q})|}$$

В области малых q – «Дебаевский» участок

$$g(\omega) = C\omega^2$$

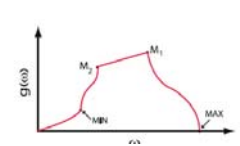
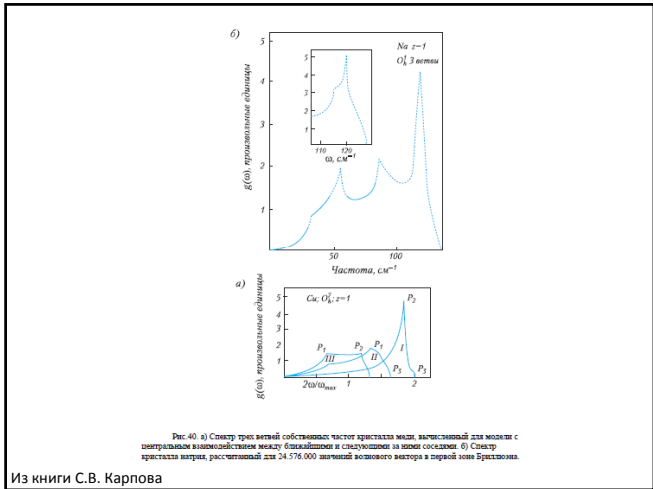
Ван-Хововские особенности (van Hove)

В пределах зоны Бриллюэна $\omega(\mathbf{q})$ имеет по крайней мере один минимум и один максимум. Вблизи экстремальной точки $\omega(\mathbf{q})$ можно разложить по q и ограничиться квадратичными членами:

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2} \gamma_x (q_x - q_x^0)(q_x - q_x^0)$$

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2} [\gamma_x (q_x - q_x^0)^2 + \gamma_y (q_y - q_y^0)^2 + \gamma_z (q_z - q_z^0)^2]$$

В точках минимума и максимума все коэффициенты имеют один знак. Перейдя к новым переменным $\kappa_i = (\gamma_i)^{1/2} (q_i - q_i^0)$ получим окончательно:

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}} \sqrt{|\omega - \omega_0|}$$



TO/LO расщепление для 2-х атомного кристалла (следуя Карпову)

$$W = \left(\frac{\mu}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (U_+ - U_-) \quad \begin{aligned} \ddot{W} &= b_{11}W + b_{12}P \\ P &= b_{21}W + b_{22}E \end{aligned}$$

$$E = E_0 \exp i(\omega t + kr); \quad W = W_0 \exp i(\omega t + kr); \quad P = P_0 \exp i(\omega t + kr)$$

Из условий электронейтральности

$$\text{div} D = \text{div}(E + 4\pi P); \quad P = b_{21}W + b_{22}E; \quad \text{div} E = -\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 - 4\pi b_{22}} \cdot \text{div} W$$

$$\text{div} E + 4\pi b_{21} \text{div} W + 4\pi b_{22} \text{div} E = 0$$

$$W = W_1 \neq W_2; \quad \text{div}(W_1) = 0; \quad \text{rot}(W_1) = 0 \quad E = -\frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 - 4\pi b_{22}} \cdot W_1$$

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \omega_{TO}^2}{\epsilon_\infty}; \quad \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad \text{Соотношение Лиддена-Закса-Теллера}$$

$$\epsilon_0 = \epsilon \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\omega_{Li}^2}{\omega_{Ti}^2}$$

Далее по книге Дж. Рейсланд
Физика фононов

Взаимодействие между нейтральными атомами (благородные газы)

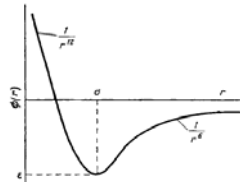
Притяжение

Если взять более высокие порядки возмущения, взаимодействие приобретает вид ряда

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r^6} - \frac{\beta}{r^8} - \frac{\gamma}{r^{10}}, \quad (2.46)$$

Отталкивание $V(r) \sim r^{-m}$ или e^{-ar} .

Потенциал Ленарда-Джонса



Модель Борна-Кармана

$$V(\kappa l, \kappa' l') = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ c & e & f \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} \text{Longitudinal Force Constant} & \quad L = \frac{d^2 V(\kappa l, \kappa' l')}{dr^2} \Big|_{r=|r_{\kappa l} - r_{\kappa' l'}|} \\ \text{Transverse Force Constant} & \quad T = \frac{1}{r} \frac{dV(\kappa l, \kappa' l')}{dr} \Big|_{r=|r_{\kappa l} - r_{\kappa' l'}|} \end{aligned}$$

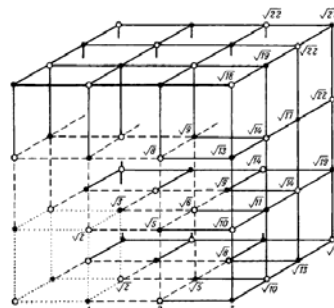
$$V_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') = - (L - T) \frac{\Gamma_\alpha \Gamma_\beta}{r^2} - T \delta_{\alpha\beta}$$

Ионные кристаллы

В 1910 г. Борн (см. работу [20]) и независимо Маделунг [24] выполнили расчеты энергии ионного кристалла. Они рассматривали решетку как систему положительных и отрицательных ионов. Кулоновский потенциал энергии иона в кристалле представляет собой ряд вида

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\pm \frac{z_1}{r_1} \pm \frac{z_2}{r_2} \pm \frac{z_3}{r_3} \pm \dots \right), \quad (2.52)$$

где z_i — число ионов на расстоянии r_i от соответствующего иона.



Фиг. 2.13. Структура NaCl.

Черные кружки — ионы натрия; белые кружки — ионы хлора. Точечные линии — овалы для куба $n=1$; пунктирные линии — овалы для куба $n=2$; сплошные линии — овалы для куба $n=3$. Числа в углах означают расстояния от начала координат до данного угла в единицах $a/2$.

$$E = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right).$$

Суммирование по «суперячейкам», постоянная Маделунга

Коэффициенты $w=1$, ион внутри СЯ, $1/2$, на поверхности, $1/4$ — на ребре, $1/8$ — в углу

Если $n=1$ (куб, изображенный точечными линиями на фиг. 2.13),

$$A = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 - 12 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,456.$$

Если $n=2$ (куб, изображенный пунктирными линиями на фиг. 2.13),

$$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \right) \cdot \frac{1}{4} - \left(\frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} \right) \cdot \frac{1}{8} + \left(-\frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{\sqrt{9}} \right) \cdot \frac{1}{4} - \frac{8}{\sqrt{12}} \cdot \frac{1}{8} = 1,751.$$

Если $n=3$ (куб, изображенный непрерывными линиями на фиг. 2.13),

$$A = 1,746.$$

Модель жестких ионов

Короткодействующим силам отталкивания соответствует член, который надо учесть лишь для ближайших соседних ионов; для потенциала иона, таким образом, будем иметь

$$\phi(r) = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + bV(r), \quad (2.55)$$

где $V(r)$ — функция, представляющая все другие вклады в энергию взаимодействия (самый большой вклад в этот член дает отталкивание), и A — постоянная величина для данной структуры, например $A_{NaCl} = 1,746$; $A_{ZnS} = 1,838$; $A_{CaF_2} = 1,881$. Подробные

Главное преимущество потенциала (2.55) состоит в том, что он определяется с помощью только двух параметров, которые можно найти следующим образом. В равновесии

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + 6 \frac{dV}{dr} \Big|_{r=r_0}, \quad (2.56)$$

далее имеем

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = V'(r) = -\frac{A}{6} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \left(= -1,165 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ для NaCl} \right). \quad (2.57)$$

Чтобы найти вторую производную, можно использовать скажимаемость $1/B$:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T, \quad (2.58)$$

так как $P = -\partial F/\partial V$, где F — свободная энергия. Теперь, если температура $T = 0$, свободная энергия на элементарную ячейку равна

$$F = \phi, \quad (2.59)$$

и, следовательно,

$$B = V \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_T. \quad (2.60)$$

Для NaCl функция $v = 2 b^3$, откуда сразу видно, что

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} = \frac{1}{18b^4} \frac{\partial \phi}{\partial b} + \frac{1}{36b^4} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} = \frac{1}{36b^4} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2}, \quad (2.61)$$

так как

$$\frac{\partial \phi}{\partial b} \Big|_{r=b} = 0.$$

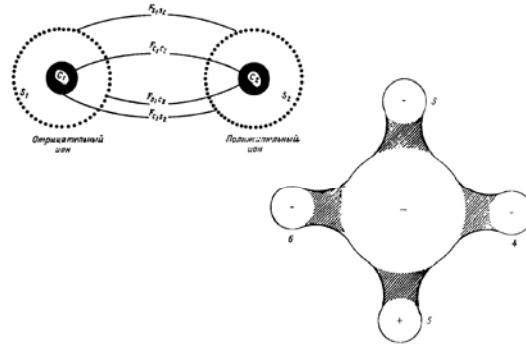
Таким образом, имеем

$$B = \frac{1}{18b} \frac{\partial^2 \phi}{\partial b^2} = \frac{1}{18b} \left[-\frac{2.1e^2}{4\pi\epsilon_0 b^3} + \left(\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} \right) \Big|_{r=b} \right], \quad (2.62)$$

или

$$\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} \Big|_{r=b} = 3bB + \frac{Ae^2}{3b^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(= 10,18 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ для NaCl} \right). \quad (2.63)$$

Оболочечная модель



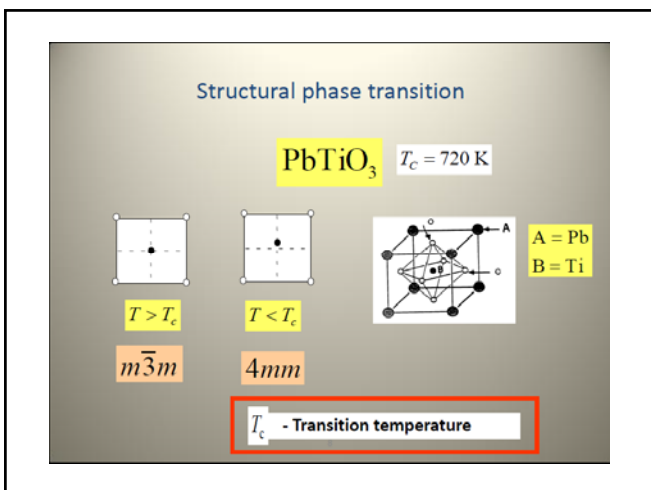
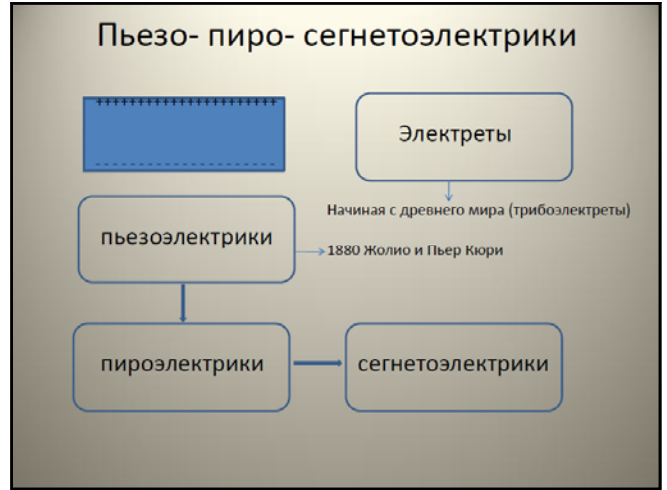
Фиг. 2.16. Распределение зарядов, окружающих отрицательный ион. Четыре из шести ближайших соседей расположены в одной плоскости (плоскости чертежа). Загнурованные области, в которых электронное распределение оказывается окруженным концами и, следовательно, область, в которой возникает дипольный момент. Ионы 3 и 4 не показаны, так как они расположены выше и ниже плоскости чертежа соответственно.

Фазовые переходы

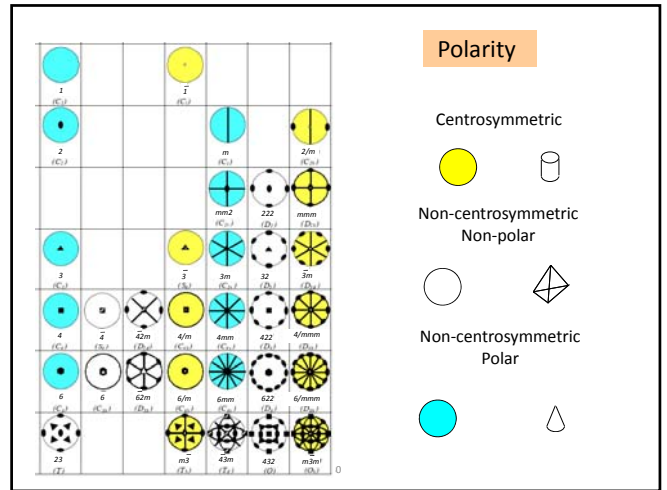
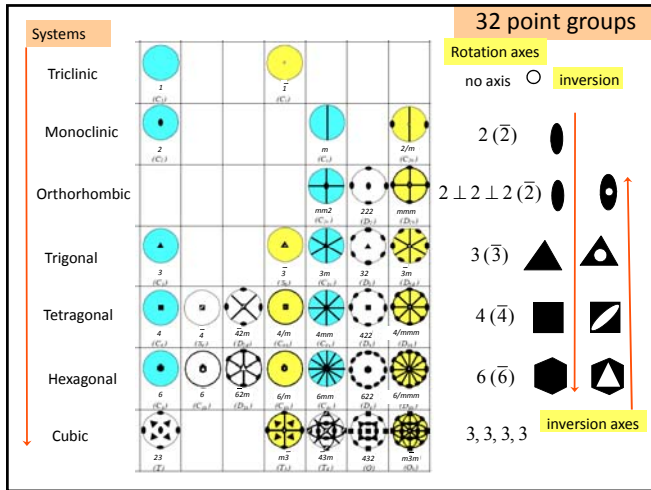
Главным образом сегнетоэлектрики

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ - кристаллические диэлектрики (полупроводники), обладающие в определённом диапазоне температур спонтанной поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Структуру сегнетоэлектриков можно представить как результат **фазового перехода кристалла** с искажением структуры (понижением симметрии) из неполярной структуры (параэлектрической фазы) в полярную (сегнетоэлектрическую фазу). В большинстве случаев это искажение структуры такое же, как и при воздействии электрического поля на кристалл в неполярной (параэлектрической) фазе.

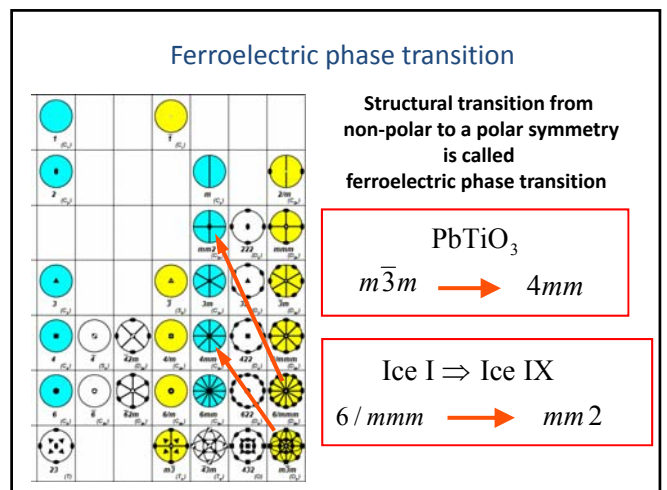
Физическая энциклопедия.



Симметрия



Phase Transitions



Ferroelectric phase transition

Structural transition from non-polar to a polar symmetry is called ferroelectric phase transition

SrTiO₃ non-ferroelectric

$m\bar{3}m$ \rightarrow $4/mmm$

33

Ferroelectric and paraelectric phases

PbTiO₃

34

Second order transitions

$$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha P^2 + 1/4\beta P^4 - EP$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c)$$

$$\alpha P + \beta P^3 = E$$

$T > T_c \rightarrow P_s = 0;$

$$T < T_c \rightarrow P_s = \sqrt{-\alpha_0/\beta(T - T_c)}$$

$$\chi = \frac{dP_s}{dE} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2};$$

$$T > T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c)};$$

$$T < T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{-2\alpha_0(T - T_c)};$$

Second order transitions

(a)

(b)

Second order transitions E-P

$$E = 0 \rightarrow \Phi_F = \Phi_0 - \frac{\alpha_0^2}{4\beta}(T - T_c)^2 - \quad \text{Same energy for both domains}$$

$$E \neq 0 \rightarrow \Phi^+ = \Phi_F - P_s E; \Phi^- = \Phi_F + P_s E$$

Stability limit from the condition $\chi = \infty$, $m.e. \frac{dE}{dP} = 0$.

$$E_{crit} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{\alpha_0^3}{\beta} \right)^{1/2} (T - T_c)^{3/2} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{P_s}{\chi}$$

Параметр порядка

$$\vec{r}_n^l = \vec{R}_l + \vec{r}^k + \vec{u}_l^k$$

$$G_0 \rightarrow G_1$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})$$

Подобно анализу фоновой симметрии мы можем разложить $\delta\rho(\vec{r})$

по неприводимым представлениям группы волнового вектора \mathbf{q}

$$\delta\rho_k^v = \frac{1}{v_L} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{r}} \sum_{\lambda} C_{\lambda v}(\vec{q}) \varphi_k(\vec{q}^v | \vec{r})$$

Здесь τ – это сумма!

Концепция одного неприводимого представления, однако могут одновременно работать несколько лучей звезды и несколько компонент многомерного неприводимого представления

Трансляционная инвариантность функций φ позволяет осуществить их Фурье разложение по векторам обратной решетки:

$$\varphi_k(\vec{q}^v | \vec{r}) = \sum_{\vec{\tau}} e^{i\vec{\tau}\vec{r}} \varphi_k(\vec{q}^v | \vec{\tau})$$

$$\delta\rho_k^v(Q) = N \sum_{\vec{q}} \delta(\vec{Q} - (\vec{\tau} + \vec{q})) \sum_{\lambda} C_{\lambda v}(\vec{q}) \varphi_k(\vec{q}^v | \vec{\tau})$$

$$\eta^2 = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}^2 = \sum_{\vec{q}, \lambda} C_{\lambda v}(\vec{q}) \quad \text{Параметр порядка}$$

Переходы типа смещения

$$\vec{r}_n^l = \vec{R}_l + \vec{r}^k + \vec{u}_l^k(t) + \vec{\zeta}_l^k$$

$\vec{\zeta}_l^k$ - Смещения ионов в диссимметричной фазе

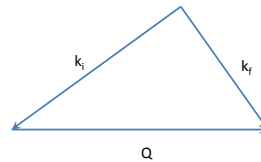
$$\xi_{lk}^v = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_l} \xi_k^v(\vec{q}) = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_l} \sum_{\lambda} C_{\lambda v}(\vec{q}) u_k(\vec{q}^v)$$

Полная аналогия с фононами

Неупругое рассеяние нейтронов

Более формально, чем в начале

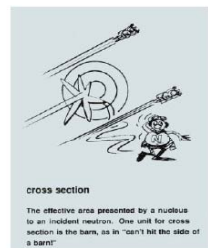
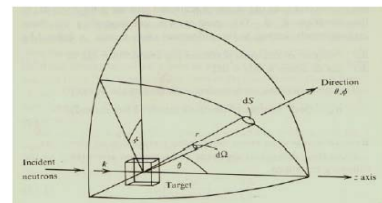
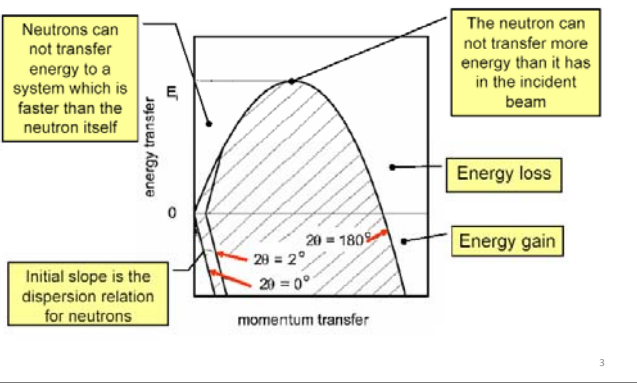
Треугольник рассеяния, кинематика



$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f; \theta \rightarrow 0 \quad Q = k_i - k_f$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \frac{\hbar^2 [(k_i + Q)^2 - k_i^2]}{2m} \approx \frac{2\hbar k_i Q}{2m}$$

Kinematically allowed region for inelastic neutron scattering



Φ = number of incident neutrons per cm^2 per second
 σ = total number of neutrons scattered per second / Φ
 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{number of neutrons scattered per second into } d\Omega}{\Phi d\Omega}$
 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\text{number of neutrons scattered per second into } d\Omega \text{ \& } dE}{\Phi d\Omega dE}$

cross section
 The effective area presented by a nucleus to an incident neutron. One unit for cross section is the barn, as in "can't hit the side of a barn!"
 σ measured in barns:
 1 barn = 10^{-24} cm^2
 Attenuation = $\exp(-N\sigma t)$
 N = # of atoms/unit volume
 t = thickness

Рассмотрим ситуацию, когда импульс нейтрона меняется из k_i в k_f , а система переходит из состояния λ_i в λ_f . Тогда сечение рассеяния для таких переходов мы можем записать как

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{k_f \text{ in } d\Omega} W_{k_i \lambda_i \rightarrow k_f \lambda_f}$$

$W_{k_i \lambda_i \rightarrow k_f \lambda_f}$ - число переходов из состояния $k_i \lambda_i$ в состояние $k_f \lambda_f$.

$$W_{k_i \lambda_i \rightarrow k_f \lambda_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{k_f} |\langle k_f \lambda_f | V | k_i \lambda_i \rangle|^2$$

После нормировок получаем:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) |\langle k_f \lambda_f | V | k_i \lambda_i \rangle|^2$$

при рассмотрении дважды дифференциального сечения необходимо учесть закон сохранения энергии:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) |\langle k_f \lambda_f | V | k_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)$$

Потенциал взаимодействия нейтрона в точке r с j -м ядром в точке R_j имеет вид $V_j(r - R_j)$. Для всей системы рассеивающих ядер запишем:

$$V = \sum_j V_j(r - R_j)$$

Пройдем поэтапно: Введем величину $x_j = r - R_j$ - отклонение от положения ядра. Далее

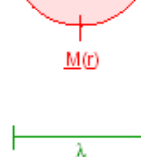
$$\begin{aligned} & \langle k_f \lambda_f | V | k_i \lambda_i \rangle \\ &= \sum_j \int \chi_{\lambda_f}^* \exp(-ik_f \cdot r) V_j(r - R_j) \chi_{\lambda_i} \exp(ik_i \cdot r) dR dr \\ &= \sum_j \int \chi_{\lambda_f}^* \exp(-ik_f \cdot (x_j + R_j)) V_j(x_j) \chi_{\lambda_i} \exp(ik_i \cdot (x_j + R_j)) dR dx_j \\ &= \sum_j V_j(Q) \langle \lambda_f | \exp(iQ \cdot R_j) | \lambda_i \rangle \end{aligned}$$

$$V_j(Q) = \int V_j(x_j) \exp(iQ \cdot x_j) dx_j$$

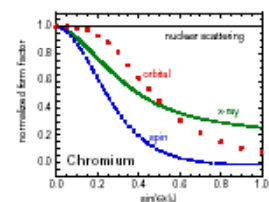
Для нейтронов потенциал ядра можно считать дельта-функцией. При правильной нормировке получим:

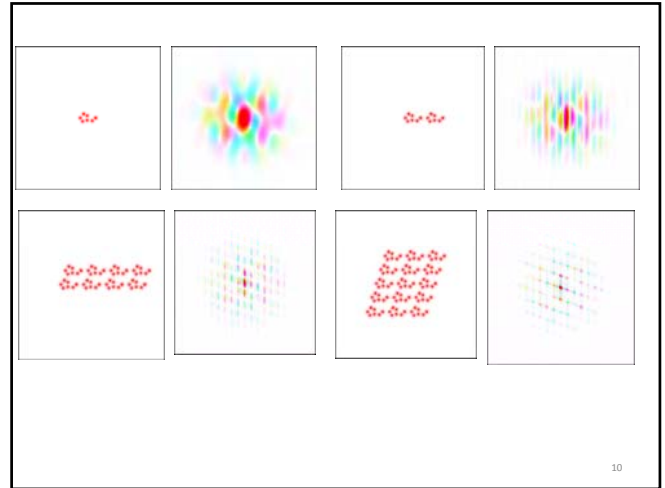
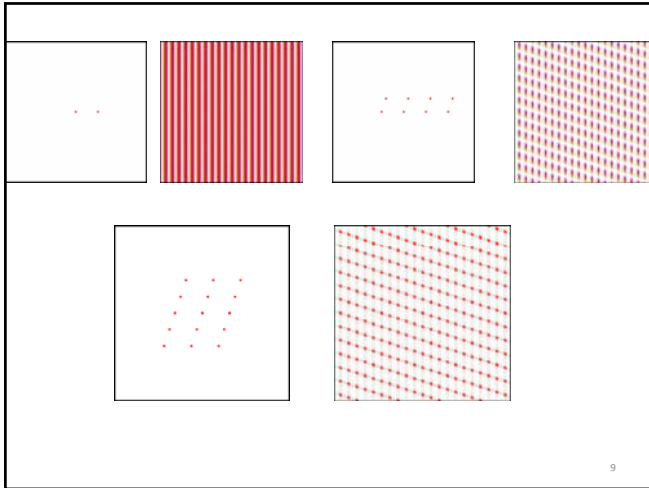
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left| \sum_j b_j \langle \lambda_f | \exp(iQ \cdot R_j) | \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)$$

Form factor



normalised scattering amplitude





Перейдем к интегральному представлению дельта-функции в законе сохранения энергии:

$$\delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)t/\hbar\} \exp(-i\omega t) dt$$

$\hbar\omega = (E_i - E_f)$
 Еще немного алгебры:
 Сумма на предыдущей странице состоит из N^2 членов вида:

$$b_{j'} * b_j \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}) | \lambda_i \rangle^* \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) | \lambda_i \rangle$$

$$= b_{j'} * b_j \langle \lambda_i | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}) | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) | \lambda_i \rangle$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f}$$

$$= \frac{k_f}{k_i} \sum_{j,j'} b_{j'} * b_j \langle \lambda_i | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}) | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) | \lambda_i \rangle$$

$$* \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)t/\hbar\} \exp(-i\omega t) dt$$

В реальном эксперименте мы имеем реализацию всех возможных конечных состояний. Т.о. чтобы получить дважды дифференциальное сечение мы должны просуммировать парциальные сечения по всем конечным состояниям и, затем усреднить по начальным. При суммировании мы учитываем правило:

$$\sum_{\lambda'} \langle \lambda | A | \lambda' \rangle \langle \lambda' | B | \lambda \rangle = \langle \lambda | AB | \lambda \rangle$$

Усреднение осуществляется умножением на вероятность состояния λ с последующим суммированием по этим состояниям:

$$p_\lambda = \frac{1}{Z} \exp(-E_\lambda \beta),$$

$$Z = \sum_{\lambda} \exp(-E_\lambda \beta),$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Введем зависящие от времени Гейзенберговские операторы:

$$R_i(t) = \exp(iHt/\hbar) R_i \exp(-iHt/\hbar)$$

$$\exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) = \exp(iHt/\hbar) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j) \exp(-iHt/\hbar)$$

Определим тепловое среднее как:

$$\langle A \rangle = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | A | \lambda \rangle$$

Получим основную формулу ядерного рассеяния:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_{j'} \approx b_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt$$

Ограничим себя на некоторое время системой состоящей из атомов (ядер) одного элемента. Разделим наше сечение на когерентный и некогерентный вклады:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} (\bar{b})^2 \sum_{j \neq j'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt + \\ &+ \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \bar{b}^2 \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_j(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} (\bar{b})^2 \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt + \\ &+ \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} (\bar{b}^2 - (\bar{b})^2) \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_j(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

Рассеяние на кристаллах

Ограничимся для начала решеткой Браве.
Для упрощения формул запишем:

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{l} + \mathbf{u}_j(t)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{j'} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_j(t)) \rangle = \\ &= N \sum_l \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_l(t)) \rangle \\ &\sum_l \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot R_l(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot R_l(t)) \rangle = \\ &= N \langle \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(t)) \rangle = \end{aligned}$$

Из предыдущей лекции:

$$u_l = \left(\frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \sum_s \frac{e_s}{\sqrt{\omega_s}} \{ c_s \exp(i\mathbf{Q} \cdot l) + c_s^+ \exp(-i\mathbf{Q} \cdot l) \}$$

Введем зависящие от времени операторы c_s и c_s^+ .

$$\begin{aligned} c_s &= \exp(iHt/\hbar) c_s \exp(-iHt/\hbar) = c_s \exp(-i\omega_s t) \\ c_s^+ &= \exp(iHt/\hbar) c_s^+ \exp(-iHt/\hbar) = c_s^+ \exp(-i\omega_s t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_l &= \left(\frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} * \\ &* \sum_s \frac{e_s}{\sqrt{\omega_s}} \{ c_s \exp(i\mathbf{Q} \cdot l - \omega_s t) + c_s^+ \exp(-i\mathbf{Q} \cdot l - \omega_s t) \} \\ \mathbf{Q} \cdot u_l &= \\ &= \left(\frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} * \\ &* \sum_s \frac{\mathbf{Q} \cdot e_s}{\sqrt{\omega_s}} \{ c_s \exp(i\mathbf{Q} \cdot l - \omega_s t) + c_s^+ \exp(-i\mathbf{Q} \cdot l - \omega_s t) \} \end{aligned}$$

Еще алгебра:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh} &= \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} b_{coh}^2 \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot l) * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} (\exp(-i\mathbf{Q} \cdot u_0(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot u_l(t))) \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} b_{coh}^2 \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot l) * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} (\exp(U) \exp(V)) \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= -i\mathbf{Q} \cdot u_0(0) = -i \sum_s g_s c_s + g_s^* c_s^+ \\ V &= i\mathbf{Q} \cdot u_l(t) = -i \sum_s h_s c_s + h_s^* c_s^+ \\ g_s &= \left(\frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{Q} \cdot e_s}{\sqrt{\omega_s}} \\ h_s &= \left(\frac{\hbar}{2MN} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{Q} \cdot e_s}{\sqrt{\omega_s}} \exp(i\mathbf{q} \cdot l - \omega_s t) \end{aligned}$$

В случае, когда коммутатор двух операторов является с-числом, то выполняется соотношение:

$$\exp A \exp B = \exp(A + B) \exp \left\{ \frac{1}{2}(AB - BA) \right\}.$$

Можно показать, что $(UV - VU)$ - с-число. Т.о.

$$\langle \exp(U) \exp(V) \rangle = \langle \exp(U + V) \rangle \exp \left\{ \frac{1}{2}(UV - VU) \right\}.$$

Второй член - это число.

Величина $(U + V)$ представляет собой комбинацию гармонических смещений. Каждое смещение имеет Гауссову функцию плотности вероятности. Можно показать, что

$$\langle \exp(U + V) \rangle = \exp \left\{ \frac{1}{2}(U + V)^2 \right\}$$

$$\begin{aligned} \langle \exp(U) \exp(V) \rangle &= \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle (U + V)^2 \rangle \right\} \exp \left\{ \frac{1}{2}(UV - VU) \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle U^2 + V^2 + UV + VU + UV - VU \rangle \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle U^2 + V^2 \rangle \right\} \exp \langle UV \rangle \end{aligned}$$

Поскольку начало координат во временной шкале произвольно, а все узлы решетки Браве эквивалентны, то очевидно

$$\langle U^2 \rangle = \langle V^2 \rangle$$

$$\langle \exp(U) \exp(V) \rangle = \exp \langle U^2 \rangle \exp \langle UV \rangle$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh} &= \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} b_{coh}^2 \exp \langle U^2 \rangle \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} \exp \langle (UV) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

Фононное Разложение

Начальное состояние кристалла λ характеризуется набором $3N$ квантовых чисел $n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}$, соответствующих $3N$ фононным состояниям.

Конечное состояние кристалла λ' характеризуется другим набором $3N$ квантовых чисел $n'_1, n'_2, n'_3, \dots, n'_{3N}$, соответствующих $3N$ фононным состояниям.

Упругие процессы: $\lambda = \lambda', n_i \equiv n'_i$

Однофононные процессы - меняется только одно $n'_\alpha = n_\alpha \pm 1$

Двухфононные ...

Трехфононные ...

....

Многофононные.

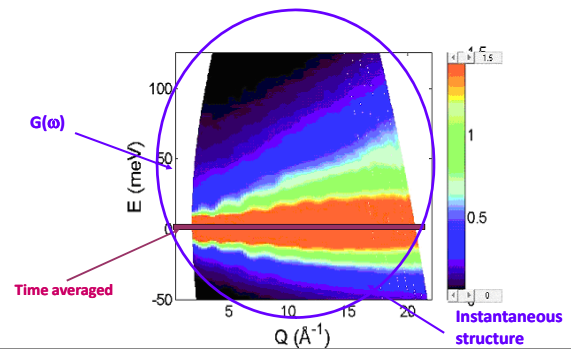
$$\exp \langle UV \rangle = 1 + \langle UV \rangle + \frac{1}{2!} \langle UV \rangle^2 + \dots + \frac{1}{p!} \langle UV \rangle^p$$

Упругие процессы - дифракция

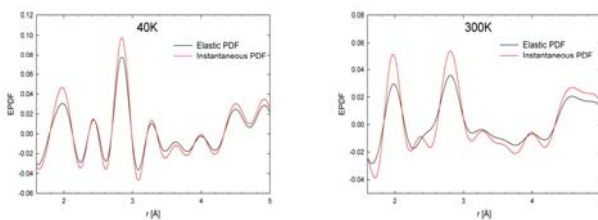
$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{coh} &= \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} b_{coh}^2 \exp\langle U^2 \rangle \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \\ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt &= 2\pi\delta\omega \\ \langle U^2 \rangle &= \langle [\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)]^2 \rangle \end{aligned}$$

S(Q,w) PMN, T = 450 K

Usually it is implicitly supposed that time-averaged and instantaneous structures are equivalent



Elastic (average) and energy-integrated (instantaneous) pair distribution functions for Pb in PMN



Неупругое однофоновое когерентное рассеяние

$$\begin{aligned} \langle \lambda | UV | \lambda \rangle &= \sum_{ss'} \langle \lambda | (g_s c_s + g_s c_s^\dagger) (h_{s'} c_{s'} + h_{s'}^\dagger a_{s'}^\dagger) | \lambda \rangle . \\ \langle \lambda | a_s a_s^\dagger | \lambda \rangle &= n_s + 1; \quad \langle \lambda | a_s^\dagger a_s | \lambda \rangle = n_s . \\ \langle \lambda | UV | \lambda \rangle &= \sum_s g_s h_s^* \langle n_s + 1 \rangle + g_s h_s n_s \\ \langle UV \rangle &= \sum_s g_s h_s^* \langle n_s + 1 \rangle + g_s h_s \langle n_s \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2MN} \sum_s \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega_s} \\ &[\exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega_s t)\} \langle n_s + 1 \rangle + \\ &+ \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega_s t)\} \langle n_s \rangle] \end{aligned}$$

И, наконец, напишем полные выражения для дважды дифференциального сечения неупругого однофононного когерентного рассеяния:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh1ph} = \\ & = \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{2\pi\hbar} b_{coh}^2 \exp\langle -2W \rangle \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) * \\ & \quad * \int_{-\infty}^{\infty} \langle UV \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ & = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{4\pi M} b_{coh}^2 \exp\langle -2W \rangle \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) \sum_s \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega_s} * \\ & \quad * \int_{-\infty}^{\infty} [\exp\{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l} - \omega_s t)\} (n_s + 1) + \\ & \quad + \exp\{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l} - \omega_s t)\} (n_s)] \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(\omega_s - \omega)t\} dt = 2\pi\delta(\omega_s - \omega)$$

$$\sum_l \exp\{i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{l}\} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \tau)$$

Т.о в случае рождения фонона:

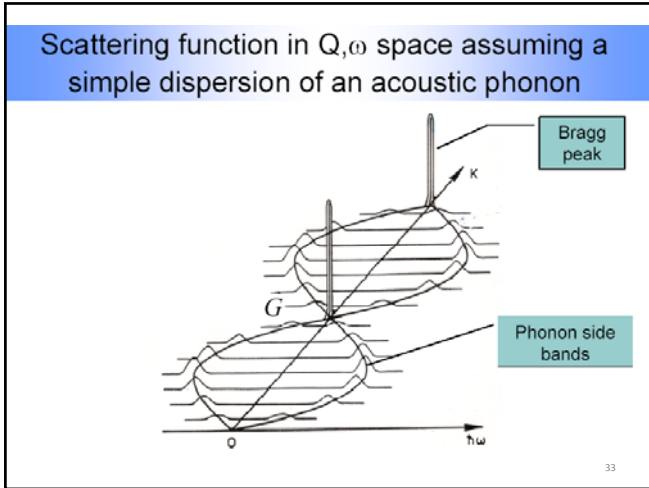
$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh1ph\ creation} = \\ & = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2M} b_{coh}^2 \exp\langle -2W \rangle \sum_s \sum_{\tau} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega_s} (n_s + 1) * \\ & \quad \delta(\omega - \omega_s) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \tau) \end{aligned}$$

В случае уничтожения фонона:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh1ph\ creation} = \\ & = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2M} b_{coh}^2 \exp\langle -2W \rangle \sum_s \sum_{\tau} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega_s} (n_s + 1) * \\ & \quad \delta(\omega + \omega_s) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \tau) \end{aligned}$$

В случае многоатомной решетки суть дела не меняется и добавляется дополнительная сумма:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh1ph\ creation} = \\ & = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_s \sum_{\tau} \frac{1}{\omega_s} \\ & \quad \left| \sum_d \frac{b_d^{coh}}{\sqrt{M_d}} \exp(-W_d) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{ds}) \right|^2 \\ & \quad (n_s + 1) \delta(\omega - \omega_s) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \tau) \end{aligned}$$



Stokes and anti-Stokes transitions

Phonon creation = Stokes

Phonon creation is always possible at any temperature.

Thus, Stokes transition is always stronger than anti-Stokes transition.

Phonon annihilation = Anti-Stokes

For phonon annihilation, phonons must be thermally excited.

Thus, anti-Stokes transition is zero at T=0

34

Principle of detailed balance for a two state system

$$S(-\vec{Q}, -\omega) = \exp\left[\frac{-\hbar\omega}{k_B T}\right] S(\vec{Q}, \omega)$$

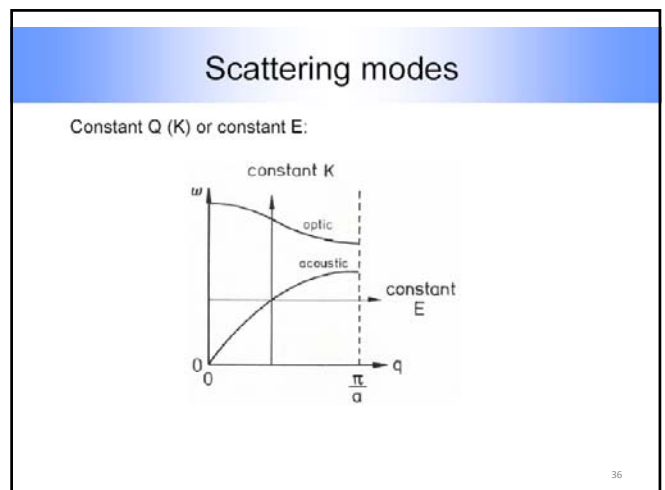
neutron energy gain neutron energy loss

\uparrow f
 $\hbar\omega$
 \downarrow i

a. in momentum space:

b. in energy space:

35



Different scattering modes

Fixed initial energy:

up scattering: $|k_i| \geq |k_f|$ down scattering: $|k_i| \leq |k_f|$

Fixed final energy:

37

Determination of the Polarisation:

Neutron scattering requires the 'selection rule': $\vec{Q} \parallel \vec{u}_q$

For longitudinal phonons: $\vec{Q} \parallel \vec{u}_q \parallel \vec{q}$

For transverse phonons: $\vec{Q} \parallel \vec{u}_q \perp \vec{q}$

38

Неупругий структурный фактор

$$\left| \sum_d \frac{b_d^{coh}}{\sqrt{M_d}} \exp(-W_d) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{ds}) \right|^2$$

Определяет наблюдаемость и интенсивность фоновых резонансов. Зависимость от зоны Бриллюэна входит только сюда!!!

Неупругое некогерентное рассеяние

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{incoh} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \sum_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}) * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{N}{2\pi\hbar} * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(U) \exp(V_0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

И теперь $U = -i\mathbf{Q} \cdot u_0(0)$, $V_0 = i\mathbf{Q} \cdot u_0(t)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{incoh} &= \\ &= \frac{\sigma_{inc} k_f N}{4\pi k_j 2\pi\hbar} \exp \langle U^2 \rangle * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(UV_0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

Упругое некогерентное рассеяние

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{inc\ el} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} N \exp(-2W).$$

Однофононное некогерентное рассеяние

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{inc\ 1ph} &= \\ &= \frac{\sigma_{inc} k_f}{4\pi k_j} \frac{1}{2M} \exp \langle -2W \rangle \sum_s \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s}{\omega_s} * \\ &\{ \langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) + \langle n_s \rangle \delta(\omega + \omega_s) \} \end{aligned}$$

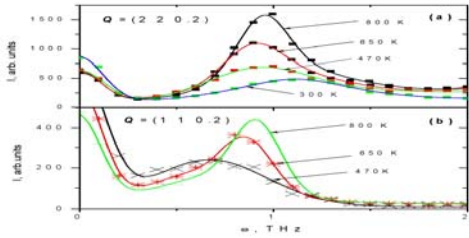
В случае решетки Браве

$\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s \rangle^2$ проще написать, чем сделать усреднение.
Усреднение проводится по всем модам с частотой ω .
В случае кубического одноатомного кристалла такое усреднение выполнимо строго и дает $\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s \rangle^2 = \frac{1}{3} Q^2$
В случае многоатомного кристалла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{inc\ 1ph} &= \\ &= \frac{k_f}{k_j} \sum_d \frac{b_d^2}{2M_d} \exp \langle -2W_d \rangle \sum_s \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{ds}}{\omega_s} \\ &\{ \langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) + \langle n_s \rangle \delta(\omega + \omega_s) \} \end{aligned}$$

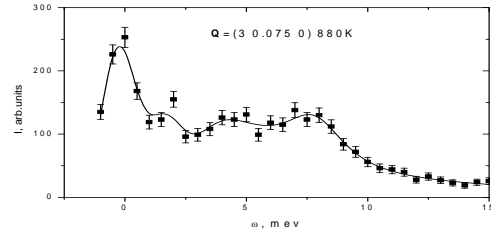
НЕМНОГО? ПРИМЕРОВ

Lattice Dynamic of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric



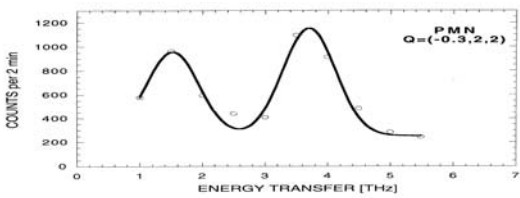
- Temperature evolution of TA phonon signal in PMN near (220) and (110) points

Lattice Dynamic of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric



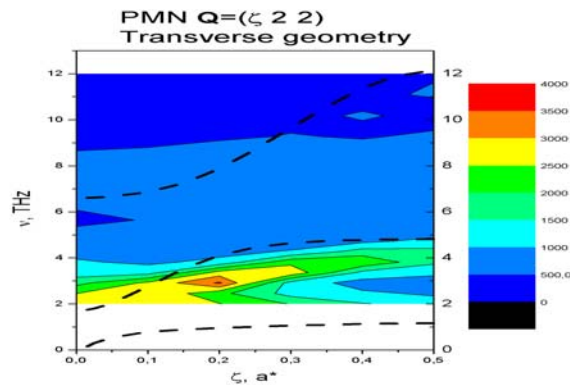
- Direct observation of the additional low-energy mode

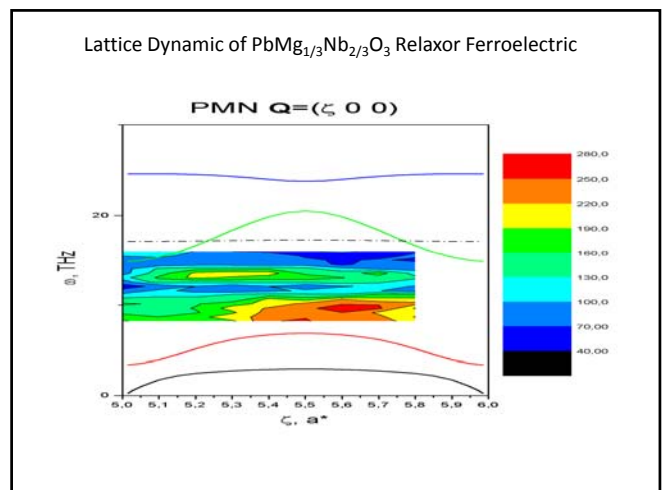
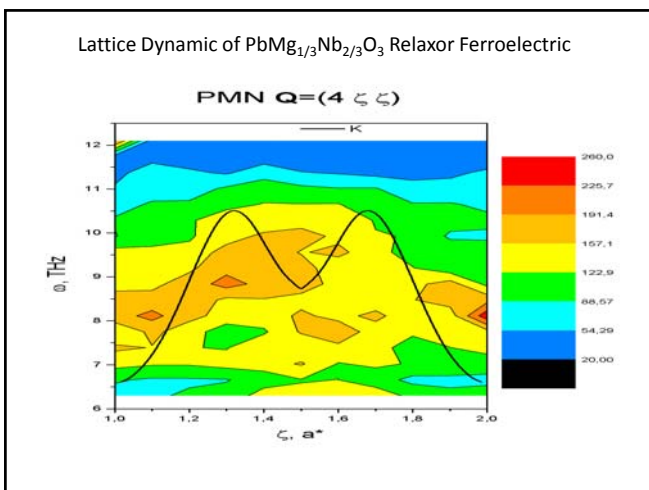
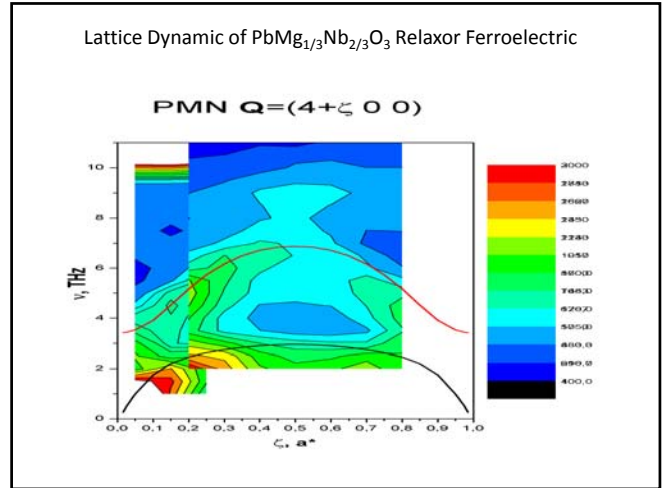
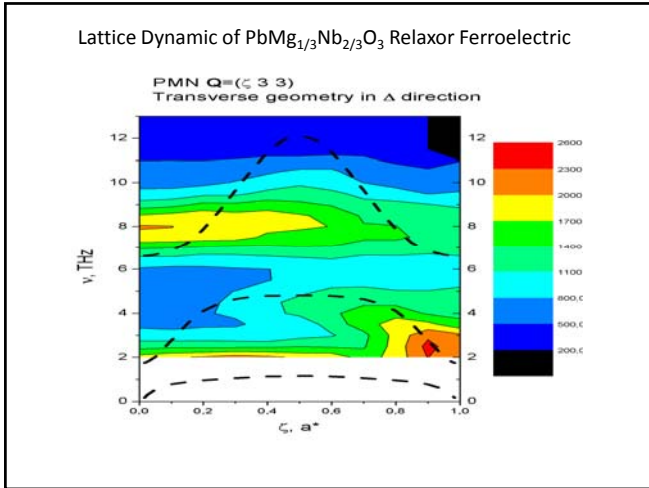
Lattice Dynamic of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric

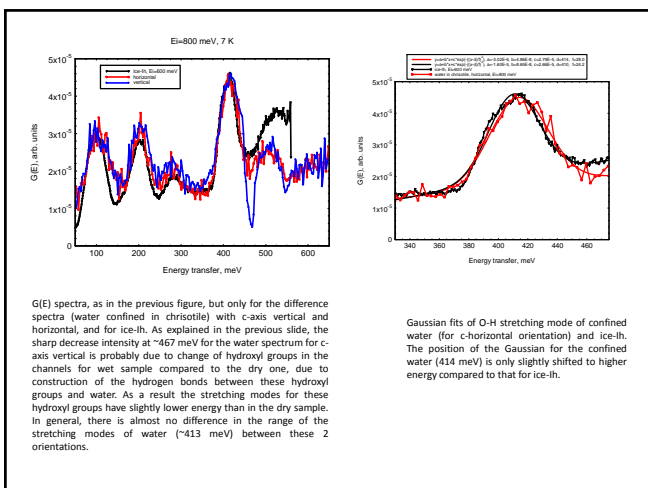
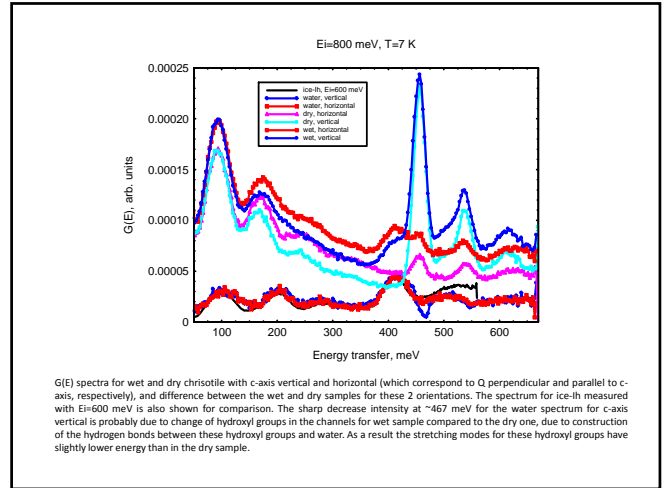
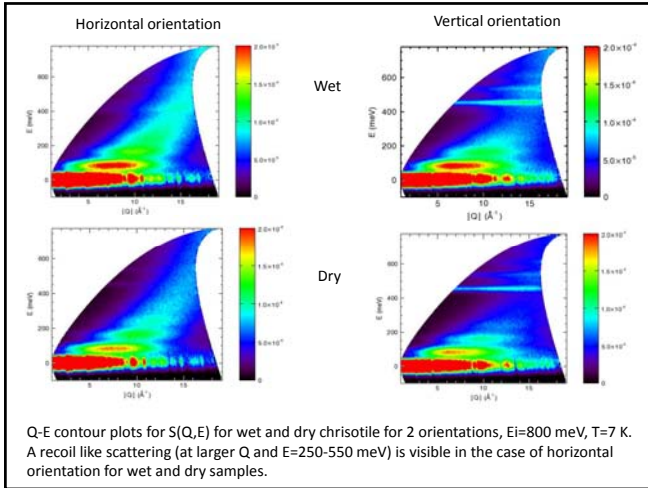


- Lineshapes of low-energy phonons in PMN at T=12K

Lattice Dynamic of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric







Лекция 4 Корреляционные функции

21 марта 2013 г.

An Alternative Approach

Peter Debye: *Ann. Phys.* **351**, 809 (1915)

- X-ray diffraction intensity

$$|\mathbb{E}|^2 = \frac{e^4}{\mu^2 c^4} \frac{N^2}{R^2} \{ \alpha^2 y^2 + \beta^2 y^2 + (1 - \gamma^2)^2 \}$$

$$\left| \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}_j + \tau \mathbf{r}_j)} \right|^2$$

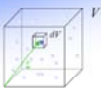
$$(1) \quad \nu = \frac{e^4}{\mu^2 c^4} \frac{1 + \alpha^2}{2} \frac{1}{R^2} \sum_j \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_k - \delta \mathbf{r}_j + \tau(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j))}$$

F. Zernike and J. A. Prins: *Z. Phys.* **41**, 184 (1927).

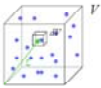
$$I(\varphi) = \frac{1}{2} N A^2 \left[1 + \int_0^\infty dr \frac{4\pi r g_0(r)}{r} \sin(sr) \right] = \frac{1}{2} N A^2 [1 + G(s)]. \quad (12)$$

$$r g_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty ds s i(s) \sin(rs).$$

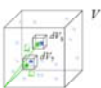
Probability densities (definitions)



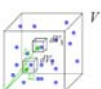
Probability for **specified** particle to be in dV :
 $P(\mathbf{r})dV$
 homogenous: $P(\mathbf{r}) = 1/V$



Probability for **any** particle to be in dV :
 $\rho(\mathbf{r})dV = NP(\mathbf{r})dV$
 homogenous: $P(\mathbf{r}) = N/V = \rho_0$



Probability for **specified** two particles to be in dV_1 and dV_2 :
 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$
 uncorrelated: $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1/V^2$



Probability for **any** two particles to be in dV_1 and dV_2 :
 $N(N-1)P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$
 Pair distribution function:
 $n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1)P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$
 uncorrelated: $n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2$

Pair correlation function

Deviation from uncorrelated value:

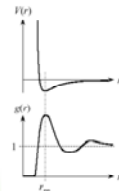
$$\frac{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2)}$$

Homogenous liquid:
 • depends only on $L_{12} = L_2 - L_1$
 • constant density

$$g(L_{12}) = \frac{n(L_{12})}{\rho_0^2}$$

Properties of $g(r)$:

- volume exclusion: $r < r_0 \Rightarrow g(r) = 0$
- long distance limit: $r \rightarrow \infty \Rightarrow g(r) = 1$
- peak at „optimal distance“:
 $V(r_{min}) = \min.$
 $g(r_{min}) = \max.$
 $r_{min} \approx r_m$



Scattering cross section

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = |\bar{\rho}|^2 \left(\sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{L}_j)) \right)$$

(monisotropic liquid, no incoherent scattering)

Formulation with pair correlation function:

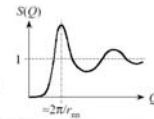
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = |\bar{\rho}|^2 N \left(1 + \rho_0 \int_V d^3r g(r) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \right) = S(\mathbf{Q})$$

$S(\mathbf{Q})$: structure factor; isotropy of liquid \Rightarrow

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = |\bar{\rho}|^2 N \left(1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2 dr g(r) \frac{\sin Qr}{Qr} \right)$$

Properties of $S(\mathbf{Q})$:

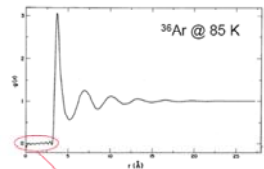
- high Q limit: $Q \rightarrow \infty \Rightarrow S(\mathbf{Q}) = 1$
- low Q limit: $Q \rightarrow 0 \Rightarrow S(\mathbf{Q}) = \rho_0 k_B T \kappa_T$
- structure factor peak: $Q_{max} \approx 2\pi/r_m$



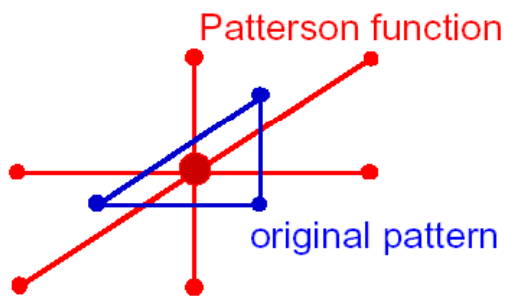
Experiment 1: liquid Argon

Inverse Fourier transform of $S(\mathbf{Q})$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^\infty Q^2 dQ (S(\mathbf{Q}) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr}$$



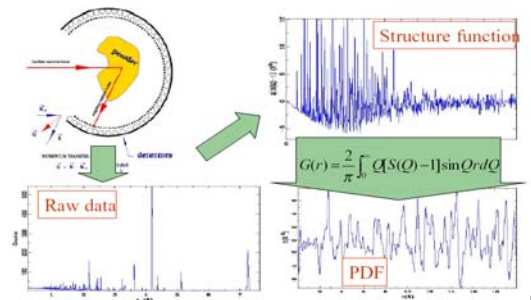
Пример PDF



5

Функция Патерсона
(Парная корреляционная функция)

Obtaining the Pair Distribution Function*



6

Начнем с того, что было:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_{j'}^* b_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt$$

Определим промежуточную функцию как:

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)) \rangle$$

Эта функция теперь никак не связана с рассеянием, а отражает взаимное расположение атомов j и j' в моменты разнесенные на интервал времени t .

В качестве следующего шага определим функции $G(\mathbf{r}, t)$ и $G(\mathbf{Q}, \omega)$

Зависящая от времени парная корреляционная функция.

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{Q}$$

Функция рассеяния

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt$$

далее

$$I(\mathbf{Q}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$I(\mathbf{Q}, t) = \hbar \int S(\mathbf{Q}, \omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2\pi^3} \int S(\mathbf{Q}, \omega) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) d\mathbf{Q} d\omega$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\hbar}{2\pi^3} \int G(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) d\mathbf{r} dt$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \quad \longrightarrow \quad I(\mathbf{Q}, t)$$



$$g(\mathbf{r}, \omega) \quad \longrightarrow \quad G(\mathbf{r}, t)$$



Вернемся к рассеянию:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{j,j'} b_{j'} * b_j S(\mathbf{Q}, \omega)_{jj'}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{j'} \frac{\sigma_j}{4\pi} S(\mathbf{Q}, \omega)$$

После формальных преобразований мы получим для $G(\mathbf{r}, t)$ выражение:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \int \langle \delta\{\mathbf{r}' - R_{j'}(0)\} \delta\{\mathbf{r}' + \mathbf{r} - R_j(t)\} \rangle d\mathbf{r}'$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int \langle \delta\{\mathbf{r}' - R_j(0)\} \delta\{\mathbf{r}' + \mathbf{r} - R_j(t)\} \rangle d\mathbf{r}'$$

Операторы $R_{j'}(0)$ и $R_j(t)$ не коммутируют, за исключением случая $t = 0$, что не позволяет упростить формулу. В классическом приближении

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \langle \delta\{\mathbf{r} - R_j(t) + R_{j'}(t)\} \rangle$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \delta\{\mathbf{r} - R_0(t) + R_0(t)\} \rangle$$

Мы уже вводили раньше оператор ядерной плотности:

$$\rho(r, t) = \sum_j \delta\{r - R_j(t)\}$$

Перепишем его через его Фурье-образ:

$$\rho(r, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int \rho_Q(t) \exp\{iQ \cdot r\} dQ$$

$$\rho_Q(t) = \sum_j \exp\{-iQ \cdot R_j(t)\}$$

Учитывая Эрмитовость операторов $R_j(t)$:

$$\rho^+(r, t) = \rho(r, t); \quad \rho_Q^+(t) = \rho_{-Q}(t)$$

$$I(Q, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_Q(0) \rho_{-Q}(t) \rangle$$

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(r', 0) \rho(r, t) \rangle dr'$$

Мы не будем анализировать все свойства перечисленных функций. Отметим только
Принцип детального равновесия

$$S(Q, \omega) = \exp(\hbar\omega\beta) S(-Q, -\omega)$$

Упругое рассеяние:

$$I(Q, t) = I(Q, \infty) + I'(Q, t)$$

$$\begin{aligned} S(Q, \omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \{I(Q, \infty) + I'(Q, t)\} \exp(-i\omega t) dt \\ &= \frac{1}{\hbar} \delta(\omega) I(Q, \infty) + \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} I'(Q, t) \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

Ограничившись системой атомов одного элемента в конечном итоге получим:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} = \frac{N\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} I(Q, \infty)$$

В реальных системах возбуждения имеют конечную ширину. В квазигармоническом приближении мы можем записать:

$$\omega_0 = \omega_s(q) + \Delta_s(q, \omega) + i\Gamma_s(q, \omega)$$

Считая, что $\Delta_s(q, \omega)$ и $\Gamma_s(q, \omega)$ малы заменим $\delta(\omega \pm \omega_s(q))$ на

$$\frac{\mp \Gamma_s(q, \omega)}{\{\omega \pm \omega_s(q) \pm \Delta_s(q, \omega)\}^2 + \Gamma_s^2(q, \omega)}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh\ 1ph} &= \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_s \sum_\tau \frac{1}{\omega_s} \\ &\left| \sum_d \frac{b_d^{coh}}{\sqrt{M_d}} \exp(-W_d) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{ds}) \right|^2 \\ &(n_s + 1/2 \pm 1/2) \frac{\mp \Gamma_s(q, \omega)}{\{\omega \pm \omega_s(q) \pm \Delta_s(q, \omega)\}^2 + \Gamma_s^2(q, \omega)} \delta(\mathbf{Q} \mp \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \end{aligned}$$

Довольно часто используется формально корректная запись

$$S(Q, \omega) = n(-\omega) \text{Im}(\chi(Q, \omega))$$

Несмотря на корректность она абсолютно бессмысленна. Вместо этого мы запишем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh\ 1ph} &= \\ &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_s \sum_\tau |F_s(Q)|^2 n(-\omega) \text{Im}(\chi_s(\omega)) \end{aligned}$$

Рассеяние на мягкой моде

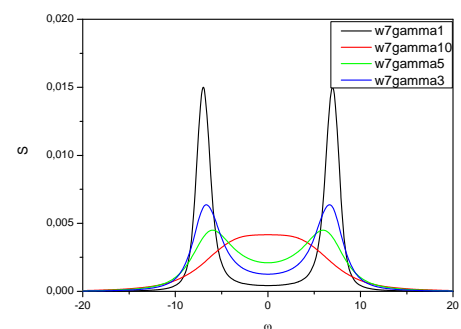
Пренебрежем перенормировкой частоты:
 $\chi_j(\mathbf{q}, \omega) = (\omega^2 - \omega_j^2 + i\Gamma\omega)^{-1}$

Разложим Бозе фактор и запишем

$$S_j(\mathbf{q}, \omega) = (n_j(\mathbf{q}) + 1/2 \pm 1/2) \text{Im}(\chi_j(\mathbf{q}, \omega)) = \frac{kT}{\pi\hbar} \cdot \frac{\Gamma}{[\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})]^2 + \Gamma^2\omega^2}$$

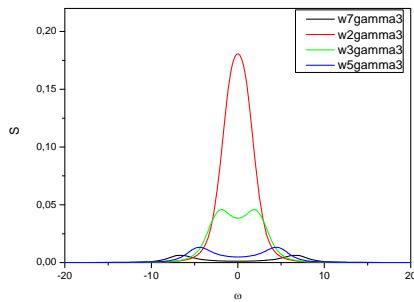
19

Рассеяние с затуханием



20

Мягкая мода



21

Критическое рассеяние

$$G(q) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \text{Im} \chi_j(q, \omega) = \chi_j^0(q)$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 + Dq^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{q^2}{\kappa^2} \right)$$

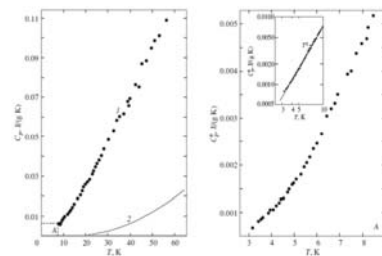
$$I(Q) = |F(\vec{Q}, \vec{q}_j)|^2 \frac{k_B T}{q^2 + \kappa^2}$$

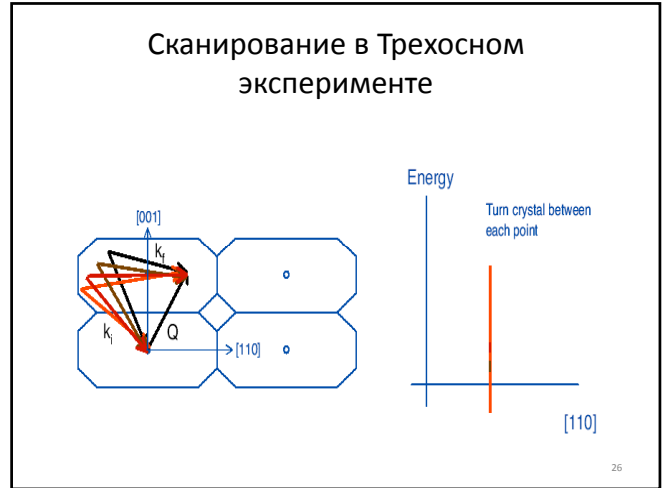
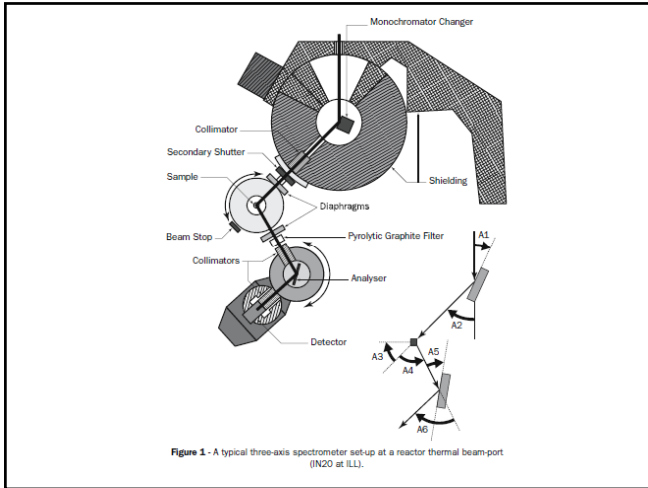
22

Биоморфный карбид кремния



- Рисунок 1 Схематическое изображение мезоскопической структуры дерева. ML - срединная ламель, P - первичная стенка, S1, S2, S3 - вторичные стенки





The intensity in the detector, for a given spectrometer configuration (corresponding to nominal values (Q_0, ω_0) of momentum and energy transfer) is written as **[12]**

$$I(Q_0, \omega_0) = N \int J(k_i, k_f) dk_i dk_f \quad \{3\}$$

with

$$J(k_i, k_f) = A(k_i) p_i(k_i) S(Q, \omega) p_f(k_f) \quad \{4\}$$

where $A(k_i)$ describes the spectrum of the source, and $p_i(k_i)$ [$p_f(k_f)$] refers to the transmission of the monochromator (analyser) for each incident (scattered) neutron wave-vector. N is the number of scattering particles in the sample volume. The variables (k_i, k_f) and (Q, ω) are related through the energy and momentum conservation equations **[1]**.

$$I(Q_0, \omega_0) = N \int S(Q, \omega) dQ d\omega$$

$$\times \int A(k_i) p_i(k_i) p_f(k_f) \delta[Q + k_i - k_f] \delta[\hbar\omega - \hbar^2(k_i^2 - k_f^2)/2M_s] dk_i dk_f \quad \{5\}$$

or

$$I(Q_0, \omega_0) = N(A(k_i)) \int R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) S(Q, \omega) dQ d\omega$$

which defines the instrumental resolution function $R(Q - Q_0, \omega - \omega_0)$ as

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = \int p_i(k_i) p_f(k_f) \delta[Q + k_i - k_f] \delta[\hbar\omega - \hbar^2(k_i^2 - k_f^2)/2M_s] dk_i dk_f \quad \{6\}$$

Equation **{6}** may be used to obtain the norm of the resolution function

$$\int R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) dQ d\omega = \int p_i(k_i) p_f(k_f) dk_i dk_f = V_i V_f \quad \{7\}$$

with

$$V_i = \int p_i(k_i) dk_i \text{ and } V_f = \int p_f(k_f) dk_f \quad \{8\}$$

- ◆ The resolution function **{6}** is the *convolution product* of the two reciprocal space distributions $p_i(k_i)$ and $p_f(k_f)$.
- ◆ The norm of the resolution function is the *product* of the two integrated distributions $V_i V_f$ and is independent of the scattering angle.

For a flat (i.e. *non-focussing*) mosaic crystal in the Gaussian approximation, one gets [12]

$$V_I = P_m(k_I) k_I^3 \cot \theta_m (2\pi)^{3/2} \frac{\beta_0 \beta_1}{\sqrt{4 \sin^2(\theta_m) \eta_m^2 + \beta_0^2 + \beta_1^2}} \frac{\eta_m \alpha_0 \alpha_1}{\sqrt{4 \eta_m^2 + \alpha_0^2 + \alpha_1^2}} \quad \{9\}$$

where k_I is the average incident neutron wavevector

$$k_I = V_I^{-1} \int k_I p_I(k_I) dk_I \quad \{10\}$$

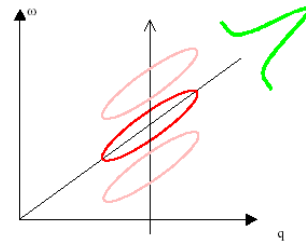
In the Gaussian approximation [13]

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = R_0(Q_0, \omega_0) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 M_{kl}(Q_0, \omega_0) X_k X_l \right\} \quad \{11\}$$

where the matrix M_{kl} defines the resolution ellipsoid and the 4 coordinates X_k are linear combinations of the components of $Q - Q_0$ and of $\omega - \omega_0$.

Фокусировка в трехосном эксперименте

TAS phonon-focusing:
in const-Q scan match resolution
ellipsoid to slope of dispersion



30

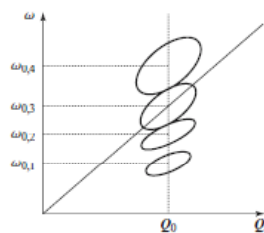


Figure 7 - Constant- Q scan across a dispersion curve in a focussed configuration. The ellipsoids correspond to the (Q, ω) projection of the instrumental resolution function at each scan point (Q_0, ω_0) , $\pi = 1, 4$.

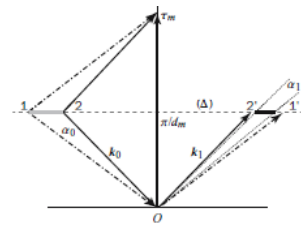


Figure 8 - k -space distribution delivered by a perfect monochromator. The segment 1-2 is transformed into 1'-2'. The length of the segment 1'-2' is further reduced by the outgoing collimation α_1 ($\alpha_1 < \alpha_0$).

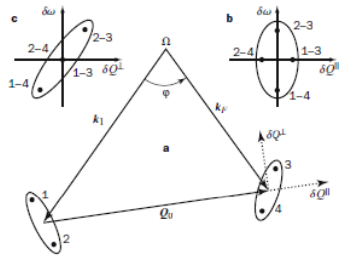


Figure 10 - Convolution of the distributions $p_1(k_1)$ and $p_2(k_2)$ showing the strong $(\delta Q^1, \delta\omega)$ correlation.

- Nothing as general can be said about the correlation between δQ^1 and $\delta\omega$, which is weak in the case of figure 10 but could become significant for different configurations, different scattering angles and different energy transfers.
- The fourth dimension of the ellipsoid δQ^2 is decoupled from the other three, in first order. Hence the vertical axis is always a principal direction of the ellipsoid.

Вертикальная фокусировка

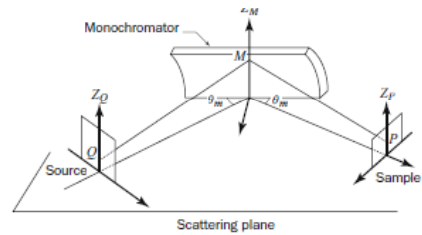


Figure 11 - Vertically-focusing bent monochromator.

Горизонтальная Фокусировка

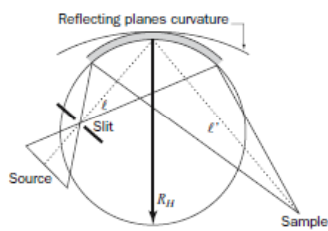


Figure 13 - Horizontally focusing monochromator. The focussed beam is monochromatic when both slit and sample lie on the circle of diameter R_H (Rowland circle).

Достижимое разрешение

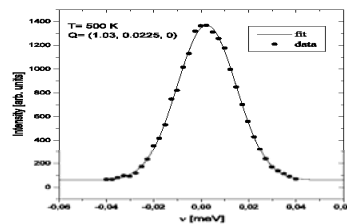


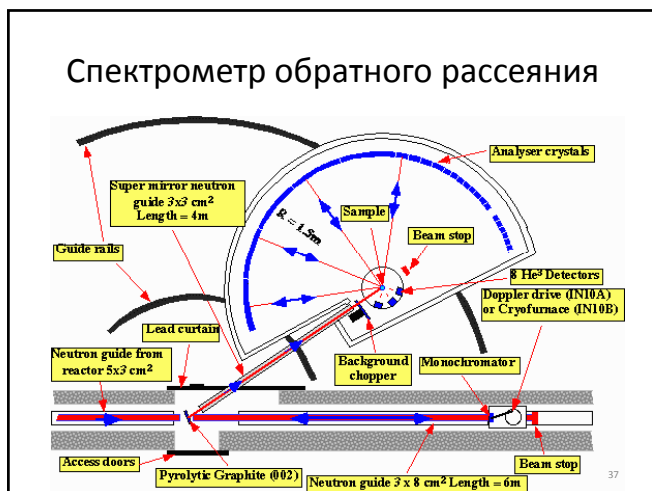
Figure 4. Constant-Q scan at $Q = (1.03, 0.0225, 0)$ showing that ENE in FeN-20 (Fe at 540 K) appears as elastic. The full curve is a Gaussian fit with FWHM corresponding to 30 μ eV instrumental resolution.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d\lambda/\lambda = (\Delta d/d) + \text{ctg}(\theta) \Delta \theta;$$

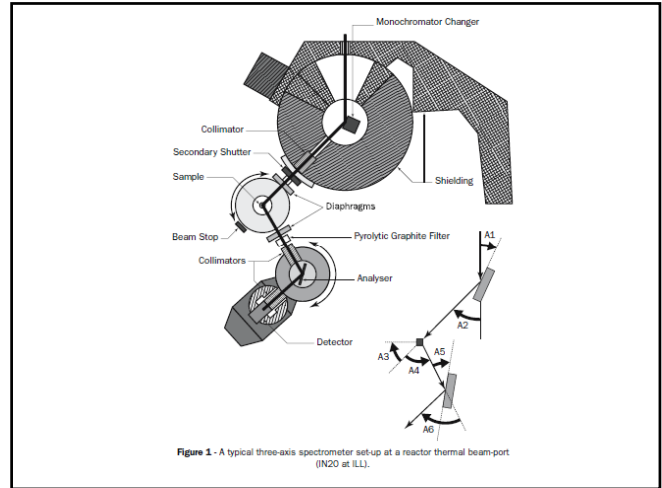
в случае обратного рассеяния $\Delta d/d$

Спектрометр обратного рассеяния

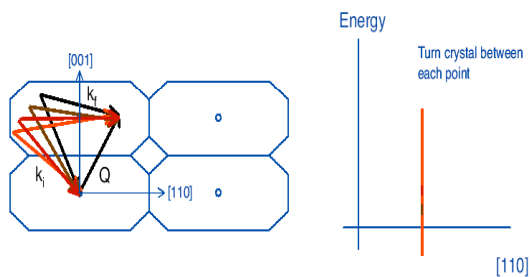


Лекция 5

Кристаллические спектрометры



Сканирование в Трехосном эксперименте



3

Общий подход к разрешению любого спектрометра

The intensity in the detector, for a given spectrometer configuration (corresponding to nominal values (Q_0, ω_0) of momentum and energy transfer) is written as [12]

$$I(Q_0, \omega_0) = N \int J(k_i, k_f) dk_i dk_f \quad [3]$$

with

$$J(k_i, k_f) = A(k_i) p_i(k_i) S(Q, \omega) p_f(k_f) \quad [4]$$

where $A(k_i)$ describes the spectrum of the source, and $p_i(k_i)$ [$p_f(k_f)$] refers to the transmission of the monochromator (analyser) for each incident (scattered) neutron wave-vector. N is the number of scattering particles in the sample volume. The variables (k_i, k_f) and (Q, ω) are related through the energy and momentum conservation equations [1].

$$I(Q_0, \omega_0) = N \int S(Q, \omega) dQ d\omega$$

$$\times \int A(k_i) p_i(k_i) p_f(k_f) \delta[Q + k_i - k_f] \delta[\hbar\omega - \hbar^2(k_i^2 - k_f^2)/2M_s] dk_i dk_f \quad \{5\}$$

or $I(Q_0, \omega_0) = N(A(k_i)) \int R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) S(Q, \omega) dQ d\omega$

which defines the instrumental resolution function $R(Q - Q_0, \omega - \omega_0)$ as

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = \int p_i(k_i) p_f(k_f) \delta[Q + k_i - k_f] \delta[\hbar\omega - \hbar^2(k_i^2 - k_f^2)/2M_s] dk_i dk_f \quad \{6\}$$

Equation {6} may be used to obtain the norm of the resolution function

$$\int R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) dQ d\omega = \int p_i(k_i) p_f(k_f) dk_i dk_f = V_i V_f \quad \{7\}$$

with $V_i = \int p_i(k_i) dk_i$ and $V_f = \int p_f(k_f) dk_f \quad \{8\}$

- ◆ The resolution function {6} is the *convolution product* of the two reciprocal space distributions $p_i(k_i)$ and $p_f(k_f)$.
- ◆ The norm of the resolution function is the *product* of the two integrated distributions $V_i V_f$ and is independent of the scattering angle.

Нормировка Спектра

- Выражения для объемов фазового пространства имеют простой вид:

$$V_i = C_M k_i^3 \text{ctg}(\theta_M) \quad V_f = C_A k_f^3 \text{ctg}(\theta_A)$$

В первом приближении

$$C_M = \frac{\alpha_0 \alpha_1 \eta_M}{\sqrt{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2}} \quad C_A = \frac{\alpha_2 \alpha_3 \eta_A}{\sqrt{\alpha_2^2 + \alpha_3^2 + 4\eta_A^2}}$$

Нормировка спектра I.

- В реальном эксперименте мы измеряем не закон рассеяния а дважды дифференциальное сечение рассеяния. Потоки на выходе монохроматора и входе детектора естественно пропорциональны скорости, т.е. волновому вектору. Это и приводит к множителю k_f/k_i . При проведении измерений длительность измерения одной точки определяется заданным счетом мониторингового детектора, эффективность которого пропорциональна длине волны. Т.о. измерение в режиме $kf=\text{const}$ позволяют устранить необходимость корректировки на k_f/k_i .

For a flat (i.e. *non-focussing*) mosaic crystal in the Gaussian approximation, one gets [12]

$$V_f = P_m(k_f) k_f^2 \cot \theta_m (2\pi)^{3/2} \frac{\beta_0 \beta_1}{\sqrt{4 \sin^2(\theta_m) \eta_m^2 + \beta_0^2 + \beta_1^2}} \frac{\eta_m \alpha_0 \alpha_1}{\sqrt{4 \eta_m^2 + \alpha_0^2 + \alpha_1^2}} \quad \{9\}$$

where k_f is the average incident neutron wavevector

$$k_f = V_f^{-1} \int k_i p_i(k_i) dk_i \quad \{10\}$$

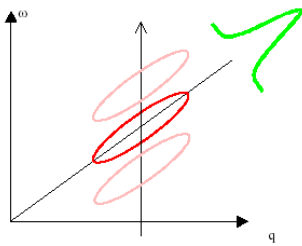
In the Gaussian approximation [13]

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = R_0(Q_0, \omega_0) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 M_{kl}(Q_0, \omega_0) X_k X_l \right] \quad \{11\}$$

where the matrix M_{kl} defines the resolution ellipsoid and the 4 coordinates X_k are *linear combinations* of the components of $Q - Q_0$ and of $\omega - \omega_0$.

Фокусировка в трехосном эксперименте

TAS phonon-focusing:
in const-Q scan match resolution
ellipsoid to slope of dispersion



9

Фокусировка в трехосном эксперименте

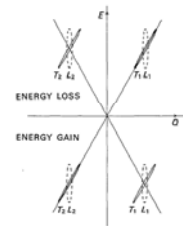


Fig. 7. Illustration of "gradient" focusing, showing the intersection of the dispersion surface and the resolution ellipsoid on the $E-Q$ plane for longitudinal (L_1, L_2 ; $dQ \parallel 2\pi r$) and transverse (T_1, T_2 ; $dQ \perp 2\pi r$) phonons.

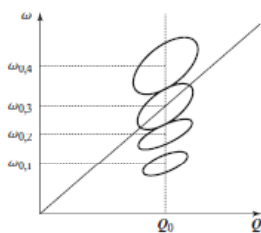


Figure 7 - Constant- Q scan across a dispersion curve in a focussed configuration. The ellipsoids correspond to the (Q, ω) projection of the instrumental resolution function at each scan point (Q_0, ω_0) , $n=1, 4$.

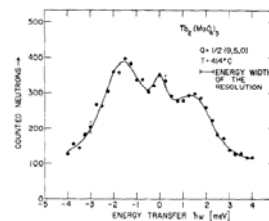


Fig. 7. Constant Q scan through the soft mode at the M point 255°C above the phase transformation (159°C). The soft mode is heavily damped but not overdamped. The line is a least-squares fit of (25), which is symmetric in energy gain and loss. The apparent asymmetry arises exclusively from the variation of the instrumental transmission and was accounted for by including a resolution normalization factor (16) in the fit. The little maximum at zero energy transfer is background only (DORNER et al., 1972)

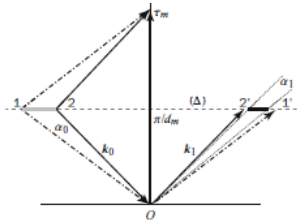


Figure 8 - k -space distribution delivered by a perfect monochromator. The segment 1-2 is transformed into 1'-2'. The length of the segment 1'-2' is further reduced by the outgoing collimation α_1 ($\alpha_1 < \alpha_0$).

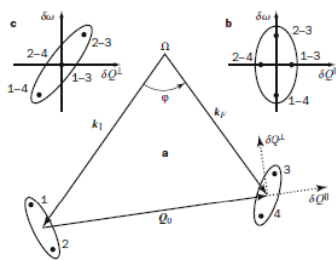
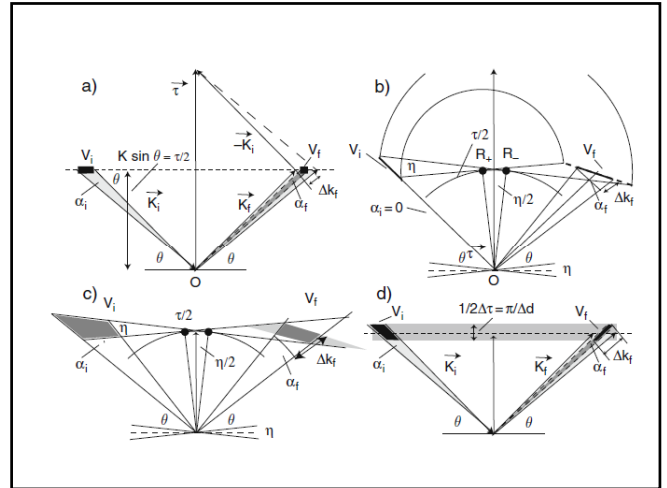
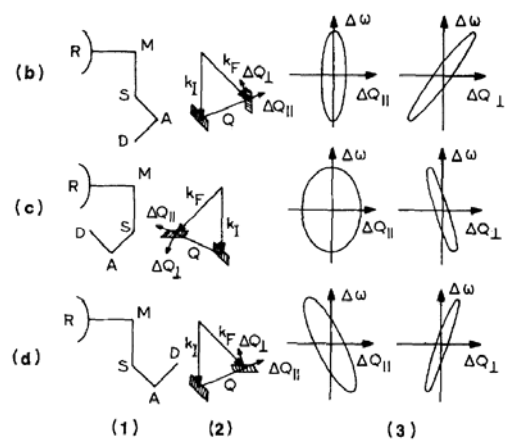


Figure 10 - Convolution of the distributions $p_1(k_1)$ and $p_2(k_2)$ showing the strong $(\delta Q^2, \delta\omega)$ correlation.

- Nothing in general can be said about the correlation between δQ^2 and $\delta\omega$, which is weak in the case of figure 10 but could become significant for different configurations, different scattering angles and different energy transfers.
- The fourth dimension of the ellipsoid δQ^2 is decoupled from the other three, in first order. Hence the vertical axis is always a principal direction of the ellipsoid.



Вертикальная фокусировка

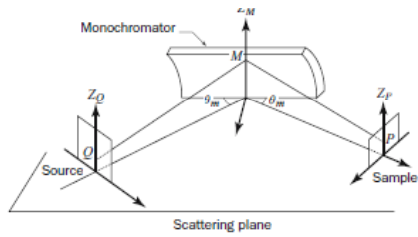


Figure 11 - Vertically-focusing bent monochromator.

Горизонтальная Фокусировка

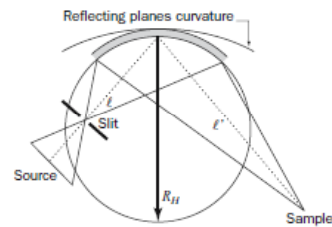


Figure 13 - Horizontally focusing monochromator. The focussed beam is monochromatic when both slit and sample lie on the circle of diameter R_H (Rowland circle).

Разрешение в случае плоской дисперсионной кривой

$$\hbar\Delta\omega = \sqrt{\Delta E_i^2 + \Delta E_f^2};$$

$$\Delta E_i = 2E_i \text{ctg}(\theta_M) \sqrt{\frac{\alpha_0^2 \alpha_1^2 + \alpha_0^2 \eta_M^2 + \alpha_1 \eta_M^2}{\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2}}$$

Достижимое разрешение

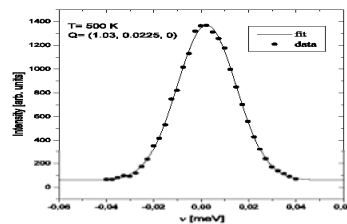


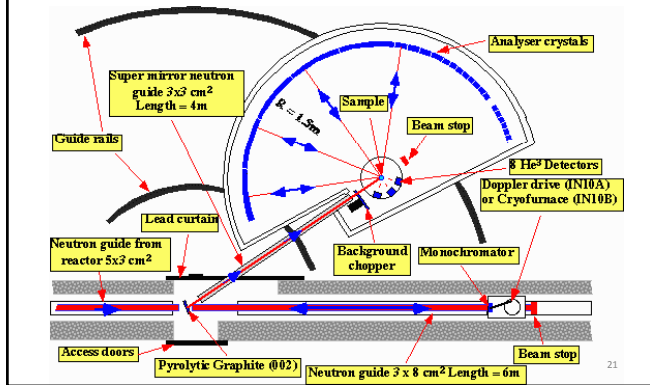
Figure 4. Constant-Q scan at $Q = (1.03, 0.0225, 0)$ showing that Fe in FeN-20 PF at 600 K appears as elastic. The full curve is a Gaussian fit with FWHM corresponding to 30 μeV instrumental resolution.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d\lambda/\lambda = (\Delta d/d) + \text{ctg}(\theta)\Delta\theta;$$

в случае обратного рассеяния $\Delta d/d$

Спектрометр обратного рассеяния



Понемногу о многом и коротко о разном

Несоразмерные структуры

- Действительные параметры порядка реализуются для волновых векторов, для которых выполняется условие

$$\nabla_{\vec{k}}(\omega)(q_s + k)|_{k=0} = 0$$

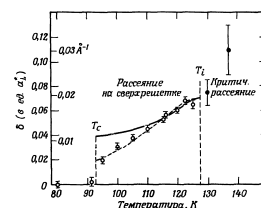
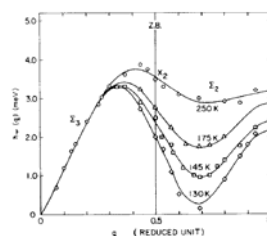
Или, иначе говоря в дисперсионной зависимости присутствует минимум, в окрестности которого дисперсия имеет параболический вид.

- Это условие с необходимостью при $q=0$, или при q на границе зоны в симморфных группах.

- Условие может в принципе выполняться в произвольной точке ЗБ, однако в этом случае:
 - Параметры порядка перестают быть действительными
 - Точка q_s перестает быть фиксированной и ее положение может зависеть от температуры (в более общем виде от внешних условий)
- Учитывая комплексность параметра порядка и для обеспечения действительных смещений должны одновременно присутствовать параметры $Q_1(q_s)$ и $Q_2(-q_s)$, причем $Q_2=Q_1^*$

Пример K2SeO4

Iizumi et al. PRB 15, 4392 (1977)



$$Q_1 = (1/\sqrt{2})A \exp(i\varphi); Q_2 = (1/\sqrt{2})A \exp(-i\varphi)$$

Альтернативно:

$$P_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_1 + Q_2) = A \cos \varphi$$

$$P_2 = \frac{i}{\sqrt{2}}(Q_1 - Q_2) = -A \sin \varphi$$

Свободная энергия

$$G = G_0 + a(T - T_c) Q_1 Q_2 + 4u Q_1^2 Q_2^2,$$

$$G = G_0 + (1/2) a (T - T_c) A^2 + u A^4$$

$$A_0^2 = (a/4u) (T_c - T), \quad T < T_c$$

Фаза выпала из рассмотрения и м.б. выбрана произвольно. Можно переписать уравнение для свободной энергии

$$G = G_0 + (1/2) a (T - T_c) (P_1^2 + P_2^2) + u (P_1^2 + P_2^2)^2$$

Теперь оно соответствует хорошо известному случаю двухкомпонентного параметра порядка с нулевым коэффициентом v перед $[(P_1)^4 + (P_2)^4]$.

Можно выбрать $\varphi=0$. Решение хорошо известно:

$$\chi_L = \chi_1 = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P_1^2} \right]^{-1}; \quad \chi_T = \chi_2 = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P_2^2} \right]^{-1}$$

Выше температуры перехода:

$$\chi_L = \chi_T = [a(T - T_c)]^{-1}$$

Ниже температуры перехода:

$$\chi_L = [2a(T_c - T)]^{-1}$$

$$\chi_T = \infty$$

Амплитудоны и фазоны

- При анализе критической динамики оказывается удобно определить перенормированные частоты как:

$$\omega^2(k) = \chi^{-1}(k).$$

Далее для учета флуктуаций мы разложим свободную энергию по k

$$G = G_0 + \frac{1}{2N} \sum_k R(\vec{k}) Q(\vec{k}) Q(-\vec{k}) +$$

$$\frac{1}{N^2} \sum_{k_1 k_2 k_3} u(k_1, k_2, k_3) Q(k_1) Q(k_2) Q(k_3) Q(-k_1 - k_2 - k_3) + \dots$$

- Мы пренебрежем последним членом, т.к. он неособенный и $\omega(0,0,0)$ не равен нулю при $T=T_c$. Т.о. К-зависимость восприимчивости (частоты) полностью определяется членом $R_{ij}(\mathbf{k})$. В случае многокомпонентного параметра порядка запишем:

$$R_{ij}(\mathbf{k}) = a(T - T_c)\delta_{ij} + f_{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta$$

- В случае несоразмерного перехода зафиксируем направление Z вдоль q_z

$$R_{ij}(\vec{k}) = a(T - T_c)\delta_{ij} + f_1(k_x^2 + k_y^2) + f_2k_z^2$$

- Выше перехода ответ очевиден:

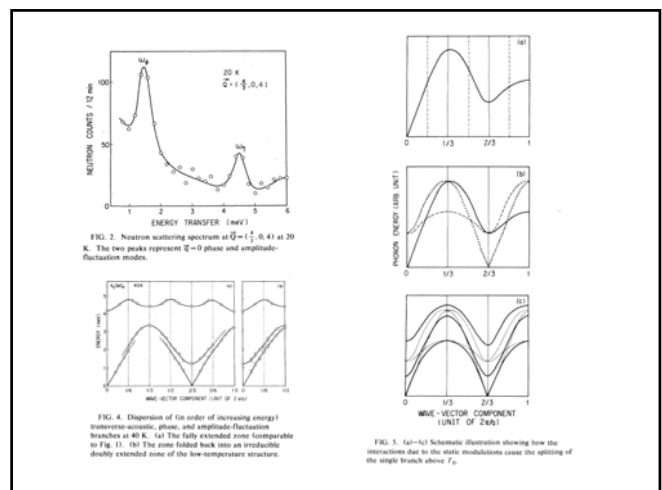
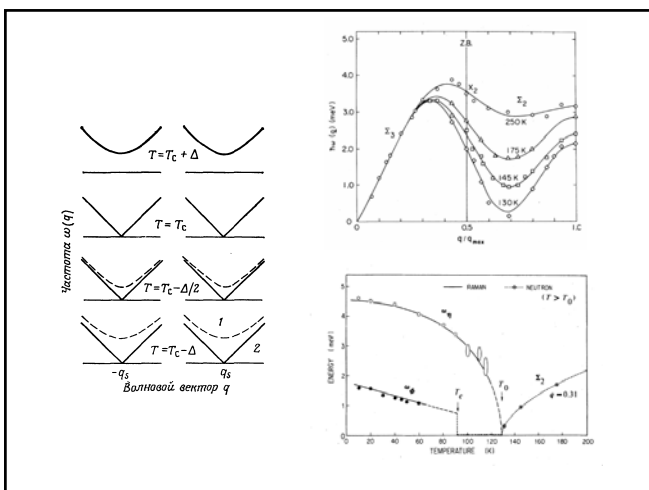
$$\omega_1^2(k) = \omega_2^2(k) = R_{11}(k) = \omega^2(0) + f_1(k_x^2 + k_y^2) + f_2k_z^2$$

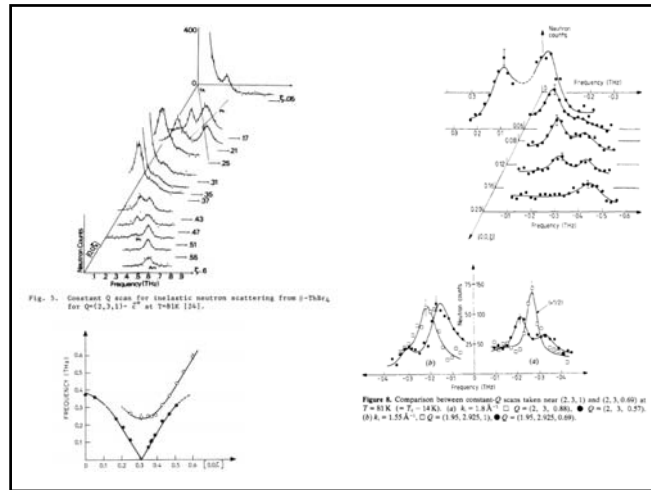
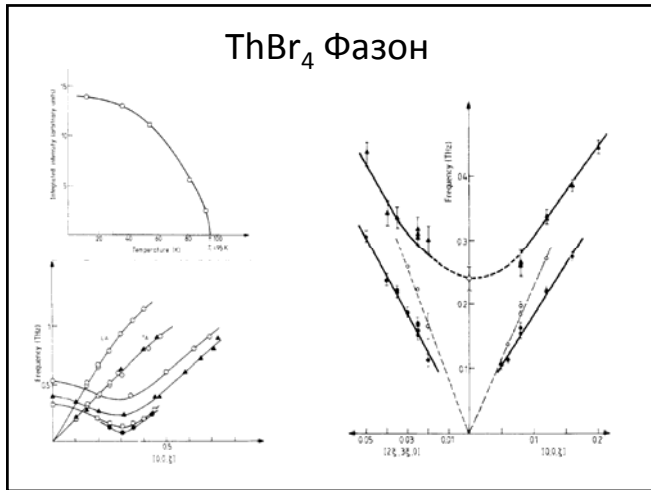
- В несоразмерной фазе:

$$\omega_L^2 = 2a(T_c - T) + f_1(k_x^2 + k_y^2) + f_2k_z^2$$

$$\omega_T^2 = f_1(k_x^2 + k_y^2) + f_2k_z^2$$

- Т.о. в несоразмерной фазе мы имеем амплитудную («оптическую») и фазовую («акустическую») моды





Эффект Яна-Теллера

Рассмотрим вначале ЭЯТ для изолированного центра, например для ЯТ примеси в кристалле. Пусть в симметричной фазе основное состояние двукратно вырождено. Понижение симметрии, характеризуемое деформацией δ , вызывает расщепление электронных уровней, линейное по δ , выигрыш же в упругой энергии $\sim \delta^2$. В результате симметричная конфигурация всегда оказывается неустойчивой и происходит снятие вырождения с понижением симметрии. Физически оно обусловлено, как видно из сказанного, взаимодействием между электронами вырожденного уровня и деформацией окружения, или, что то же самое, взаимодействием с колебаниями окружающих данный ион лигандов. В простейшем случае энергию системы можно записать в виде

$$E(\delta) = \frac{C}{2} \delta^2 \pm g\delta, \tag{1}$$

где δ — параметр, характеризующий деформацию, C — модуль упругости, g — константа взаимодействия электронной подсистемы с деформацией δ ; второй член в (1) описывает изменение энергии электронных уровней. Равновесная конфигурация определяется минимизацией (1) и соответствует $\delta_{\pm} = \pm g/C$.

Рассмотрим теперь, как будет выглядеть волновая функция системы. Если искажения отсутствуют, то волновая функция в адиабатическом приближении представляется в виде произведения электронной (являющейся суперпозицией двух вырожденных состояний) $\psi_{1,2}(\mathbf{r})$ и ядерной $\varphi(\mathbf{R})$, $\Phi_{1,2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{R}) \psi_{1,2}(\mathbf{r})$. При этом ядерная волновая функция описывает состояние окружающих ионов с равновесным положением, отвечающим симметричной конфигурации ($\delta = 0$), с малыми колебаниями около этого положения равновесия.

Благодаря электрон-решеточному взаимодействию вырождение снимается, и новому положению равновесия будет отвечать деформация $\delta_{\pm} = \pm g/C$; при этом в положении δ_{+} , скажем, нижним является уровень 1, а в положении δ_{-} — уровень 2. Разным электронным волновым функциям ψ_1, ψ_2 будут отвечать и разные ядерные φ_1, φ_2 с положениями равновесия δ_{\pm} :

$$\Phi_1(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{R}) \psi_1(\mathbf{r}), \quad \Phi_2(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_2(\mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}); \tag{2}$$

Φ_1, Φ_2 — это волновые функции двух эквивалентных основных состояний системы; соответствующая им энергия равна

$$E_{ЯТ} = \frac{C}{2} (\delta_{\pm})^2 \mp g\delta_{\pm} = -\frac{g^2}{2C}. \tag{3}$$

Волновые функции Φ_1, Φ_2 принято называть вибронными функциями. На рис. 3 изображена зависимость энергии от δ для двух указанных типов

Несколько более общий случай

$$W(Q) \equiv U(Q) + E(Q) = kQ^2/2 - VQ = k \left(Q - \frac{V}{k} \right)^2 - \frac{V^2}{2k}$$

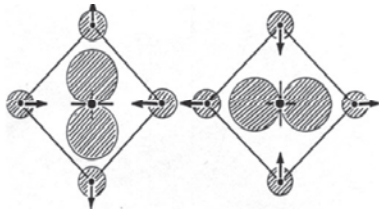


Figure 1.1. Occurrence of nontotally symmetric force in twofold electronic degeneracy (arrows show displacements of nuclei.)

$$U(Q_1, Q_2) = k_1 Q_1^2/2 + k_2 Q_2^2/2.$$

$$H_{\text{vib}} = V_1 Q_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + V_2 Q_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.1.3)$$

where V_i are the vibronic coupling constants. Solving the secular equation (1.1.3)

$$\begin{vmatrix} -E + V_1 Q_1 & V_2 Q_2 \\ V_2 Q_2 & -E - V_1 Q_1 \end{vmatrix} = 0,$$

we find the electronic energies

$$E_{\pm}(Q_1, Q_2) = \pm [V_1^2 Q_1^2 + V_2^2 Q_2^2]^{1/2}.$$

We assume initially that the coupling with the b_2 mode vanishes ($E \otimes b_1$ problem). Then the eigenvalues of (1.1.3) have the simple form $E_{\pm}(Q) = \pm V_1 Q_1$. The corresponding eigenfunctions ψ_{\pm} are φ_+ and φ_- . It should be noted that they are independent of Q_1 . The adiabatic potential in the space of the single active B_{1g} mode is

$$W_{\pm}(Q_1) = \frac{1}{2} k_1 Q_1^2 \pm V_1 Q_1 = \frac{1}{2} k_1 (Q_1 \pm V_1/k_1)^2 - V_1^2/2k_1. \quad (1.1.5)$$

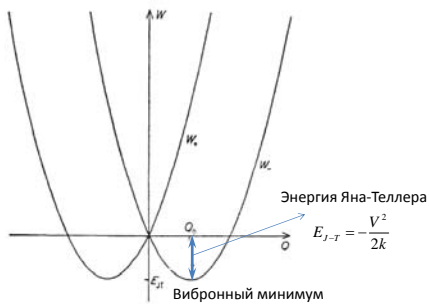


Figure 1.2. Adiabatic potential surface for the $E \otimes b_1$ problem.

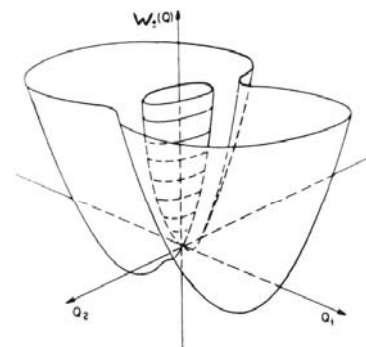


Figure 1.3. Adiabatic potential surface for the $E \otimes (b_1 + b_2)$ problem.

Теорема Яна-Теллера

- Геометрическая конфигурация атомов, которой соответствует вырожденное электронное состояние не может быть устойчивой (только в силу симметрии). Исключение составляют случаи, когда:
 - Конфигурация линейна
 - Вырождение есть двукратное **спиновое вырождение** для молекулы с нечетным числом электронов

Р. Нокс, А. Голд Симметрия в твердом теле М., «Наука» 1970

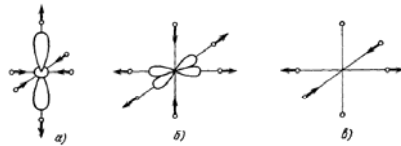


Рис. 4. Смещения анионов, отвечающие связям d_{z^2} (а) и $d_{x^2-y^2}$ (б) орбиталей (мода колебаний Q_2) (в) мода колебаний Q_3 (стабилизирует определенную суперпозицию орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$).

При математическом описании e_g -уровней двумя волновыми функциями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ можно сопоставить значения некоторой фиктивной спина, или исчислить значение значения волновой функции (↑, ↓) (рис. 5) баниями можн

Здесь Q_3 стрелками на | которая также бания ионов в Полный гамма имеет вид

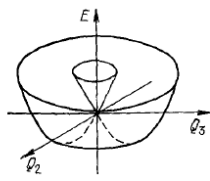


Рис. 6. Вид энергетической поверхности для e_g -термов, взаимодействующих с двукратно вырожденными E_g -колебаниями.

Без учета ангармонизма по углу имеет осесимметричную форму (или «мексиканская шляпа», или «сомбреро»). При учете ангармонизма (который

Учет эффектов ангармонизма приводит к «гофрировке» (появлению трех минимумов) на дне желоба.

колебаний, показанной в колебательной моде, а на рис. 4, в. Колебание в моде $Q_2 - x^2 - y^2$ ющего с колебаниями,

ангармонизма. (5) не оказывается вырожденным в отличие от рис. 3, (так называемая «мексиканская шляпа», или «сомбреро»).

Концентрированная система центров

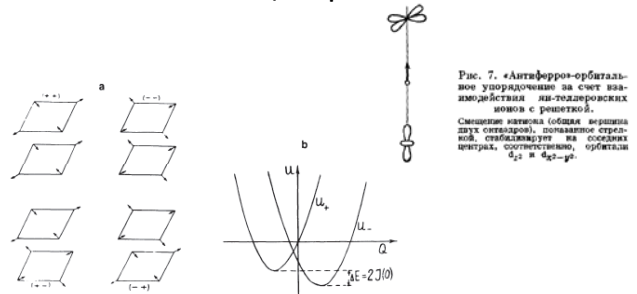


Figure 7.8. Types of packing of local distortions (a) for a pair of Jahn-Teller centers and their adiabatic potentials (b) [47].

Рис. 7. «Антиферро»-орбитальное упорядочение за счет взаимодействия на-тетраэдровских ионов с решеткой. Смещение аниона (облака вершин двух октаэдров), показанное стрелкой, стабилизирует на соседних центрах, соответственно, орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$.

Электрон-колебательное взаимодействие

$$H = \frac{\hbar\omega_s}{2} \sum_s (P_s^* P_s + Q_s^* Q_s) -$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ij} e^{ikR_j} (g_s^{(z)} Q_s \tau_j^{(z)} + g_s^{(x)} Q_s \tau_j^{(x)}) -$$

$$\frac{1}{N} \sum_j (g_0^{(z)} \tau_j^{(z)} \epsilon^{(z)} + g_0^{(x)} \tau_j^{(x)} \epsilon^{(x)}) + \frac{C}{2} [(\epsilon^{(z)})^2 + (\epsilon^{(x)})^2]$$

$$H = \sum_{ij} (J_{ij}^{(z)} \tau_i^{(z)} \tau_j^{(z)} + J_{ij}^{(x)} \tau_i^{(x)} \tau_j^{(x)})$$

$$J_{ij}^{(z)} = -\frac{(g_0^{(z)})^2}{C} - \sum_s \frac{g_s^{(z)} g_s^{(z)}}{\omega_s} e^{ik(R_i - R_j)}$$

$$J_{ij}^{(x)} = -\frac{(g_0^{(x)})^2}{C} - \sum_s \frac{g_s^{(x)} g_s^{(x)}}{\omega_s} e^{ik(R_i - R_j)}$$

• Выделим случай, когда у нас в искажении участвует только одна мода

$$H = \sum_{ij} (J_{ij} \tau_i \tau_j)$$

• Если обмен идет через оптические фононы, то

$$J(k) = \frac{2A^2}{\omega^2(k)} - \frac{1}{N} \sum_s \frac{2A^2}{\omega_s^2(k)}$$

• Т.о. Взаимодействие исчезает в случае бездисперсионной моды

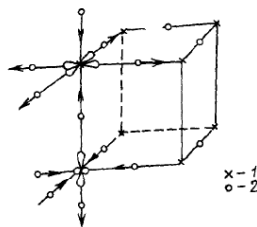


Рис. 8. Структура перовскита, демонстрирующая выгоду деформаций и орбитального упорядочения «антиферро» типа. J — динтеллеровские фононы, z — анионы; стрелками показаны возможные смещения анионов при динтеллеровском упорядочении (ср. рис. 13).

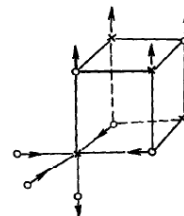


Рис. 9. Структура шпинели, демонстрирующая выгоду деформации «ферро» типа.

Обозначения те же, что и на рис. 8. Изображена часть элементарной ячейки с ЯТ-ионами в октаэдрических (B) узлах.

Возникновение мягкой моды в Ян-теллеровских системах

В отсутствие межмодового взаимодействия

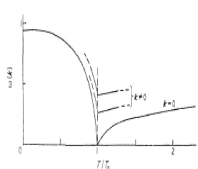


Figure 12. The temperature dependence of the normal mode frequencies. From Brout et al (1966).

При наличии межмодового взаимодействия

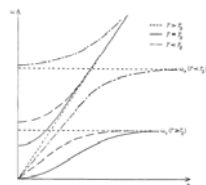


Figure 13. Schematic diagram of the coupled vibron-phonon modes in DyVO4. From Khachat et al (1972).

PrAlO₃

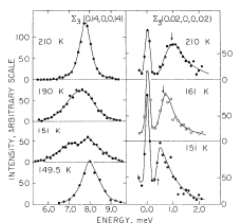


FIG. 2. Typical constant-Q scans in PrAlO₃ as a function of temperature. The left- and right-hand scans were carried out with incoming neutron energies of 41 meV (to achieve focusing) and 8.4 meV (to achieve a combination of large intensity with fine resolution), respectively. The solid lines are guides for the eye.

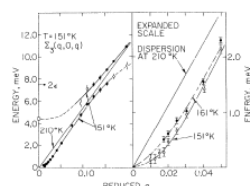


FIG. 3. Coupled quadrupole-exciton-T[101] acoustic-phonon dispersion relations in PrAlO₃. The open circles indicate weak peaks which manifest themselves as shoulders on the dominant peak. All lines are guides for the eye except for that at 161 K, which is a theoretical curve as described in the text.

TmVO₄

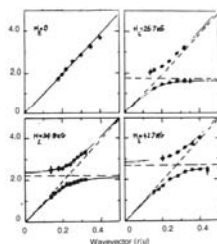


Figure 6.3 Spectra of coupled electron-phonon modes for $H, p=0$ in $TmVO_4$ according to neutron scattering data.

Одномерные электронные системы Пайерлсовский переход

с двумерным или трехмерным движением. Следующие три утверждения характеризуют в достаточной степени всю специфику одномерных систем.

а) Одномерная металлическая система без учета кулоновского взаимодействия электронов неустойчива относительно такого изменения периода кристаллической решетки, которое расщепляет частично заполненную зону на полностью заполненную подзону и пустые подзоны (Пайерлс²). Другими словами, при понижении температуры в одномерном металле должны появиться искажения решетки с волновым числом, равным удвоенному фермиевскому импульсу.

б) В одномерной системе электронов с наполовину заполненной зоной одноэлектронные возбужденные состояния отделены от основного состояния щелью при сколь угодно слабом отталкивании электронов³. Это утверждение доказано для случая, когда взаимодействие электронов описывается в рамках гамильтониана Хаббарда. Однако нет оснований считать это утверждение справедливым для реального кулоновского взаимодействия электронов. Таким образом, и кулоновское взаимодействие электронов приводит к диэлектрическому переходу при понижении температуры.

в) Одноэлектронные состояния в одномерной системе локализованы при сколь угодно слабом хаотическом потенциале. Поэтому при низких температурах проводимость одномерной системы электронов в решетке с дефектами не может быть металлической^{4, 5}.

Общие соображения

а. Если две части поверхности Ферми обладают общей касательной плоскостью, но различной кривизной, как это имеет место в $[3d^1]$ -системе свободных электронов, то $I(q)$ принимает вид

$$I(q) = K_1 + K_2 \rho \ln |\rho|, \quad (1.5.31)$$

где K_1 и K_2 — константы, а $q \parallel K_F$ и $\rho = |q - K_F|$. Это показывает, что производная от $I(q)$ бесконечно велика [87], когда $q = K_F$, и, следовательно, $I(q)$ не может иметь максимум при этих волновых векторах. В таких веществах не может возникать волна зарядовой плотности с $q = K_F$.

б. Если два участка поверхности Ферми имеют общую касательную и одну общую кривизну, то

$$I(q) = K_1 + K_2 / (K_3 + \rho^2). \quad (1.5.32)$$

Такого типа выражения получаются для $[2d]$ -системы свободных электронов. Оно показывает, что $I(q)$ может иметь максимум при $q = K_F$. Это говорит о том, что возможна неустойчивость волны зарядовой плотности с $1_s = K_F$.

в. Если участки поверхности Ферми имеют общую касательную и две общие кривизны, то

$$I(q) = K_1 + K_2 \ln |\rho|. \quad (1.5.33)$$

Это выражение стремится к бесконечности при $\rho \rightarrow 0$, что характерно для электронных $[1d]$ систем [58, 125]. Отсюда следует, что при пренебрежении электрон-электронными взаимодействиями в рассматриваемом случае всегда будет возникать структурный фазовый переход, а поведение системы характерно для металла с конгруэнтными участками поверхности Ферми.



K₂Pt(CN)₄

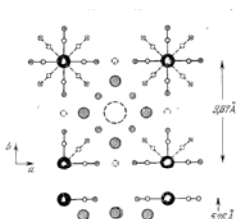
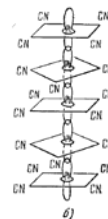
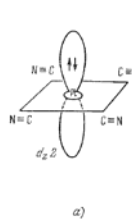
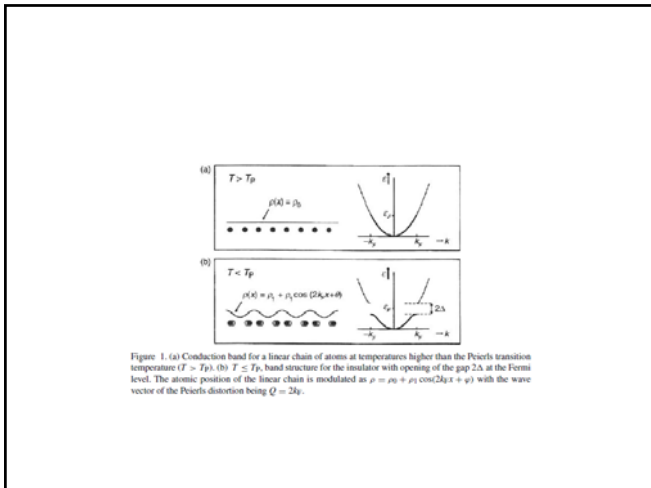


Рис. 1. Пространственное расположение атома Pt и групп CN в комплексе $K_2Pt(CN)_4$ и цепочка из этих комплексов в кристалле.

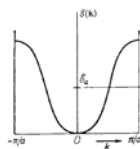
При полном заполнении узлов формула $K_4Pt(CN)4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$

Рис. 2. Элементарная ячейка КСР пространственной группы $cm - b - 2/m$.



Теоретические соображения

следующий Л.Н. Булаевский УФН 115, 263 (1975)



$$E(k) = 2b \cos k, \quad k = \frac{2\pi n}{N} \quad \left(n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2}\right), \quad (3)$$

где N — число узлов в решетке.

Рассмотрим простейший случай, когда в решетке имеется один внешний электрон на атом. Тогда ниже температуры T_p период решетки должен удвоиться. При удвоении смещение атома с номером n определяется зависимостью

При малом искажении ($\Delta = |b_1 - b_2| \ll b$, $2b = b_1 + b_2$) выражение (5) можно записать в виде

$$E_{1,2}(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k}, \quad k = \frac{2\pi n}{N} \quad \left(n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{4}\right). \quad (6)$$

Для зоны, заполненной наполовину, химический потенциал равен нулю, так как подзоны (5), (6) симметричны относительно энергии $E = 0$, и половина состояний лежит в области $E < 0$. Тогда свободная энергия (на один атом) электронов и решетки выражается через параметр u с помощью соотношения

$$F(u, T) = -T \sum_{i=1,2; k} \ln(1 + e^{-E_i(k)/T}) + \frac{1}{2} \kappa u^2, \quad (7)$$

где κ — коэффициент упругости решетки относительно смещения (4), найденный без учета переходов электронов с центра на центр (вклад переходов электронов в упругость решетки определяется первым членом (7)). Покажем, что ниже температуры пайерлсовского перехода T_p минимум свободной энергии достигается при $u \neq 0$. Ясно, что T_p есть та температура, при которой впервые появляется нетривиальное решение $u \neq 0$ уравнения

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial F(u, T)}{\partial u} = 0. \quad (8)$$

$$\kappa u^2 = \Delta^2 / 2\pi b g^2.$$

$$g^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{1 - (\varepsilon/2b)^2}} \cdot \frac{\text{th}(\varepsilon/2T)}{\varepsilon} = 1.$$

$$T_p = \frac{8\gamma b}{\pi} e^{-1/g^2}$$

Перенормировка фоновых частот

$$D(\omega, q) = D_0(\omega, q) - D_0(\omega, q) \Pi(\omega, q) D(\omega, q),$$

$$\Pi(\omega, q) = 2i \int_0^{2\pi} dk \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{(2\pi)^2} |g(k, q)|^2 G_0(\varepsilon, k) G_0(\varepsilon - \omega, k - q), \quad (33)$$

$$D_0(\omega, q) = \frac{\omega q}{2} \left(\frac{1}{\omega - \omega_q + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\delta} \right),$$

$$G_0(\omega, k) = \frac{n_k}{\omega - E(k) + i\delta} + \frac{1 - n_k}{\omega - E(k) - i\delta}, \quad n_k = \frac{1}{1 + \exp[(E(k) - \varepsilon_p)/T]}.$$

Из (21) получаем для поляризационного оператора

$$\text{Re} \Pi(\omega, q) = \frac{\sin^2(q/2)}{2\pi b M \omega_q} \int_0^{2\pi} \frac{n_k - n_{k+q}}{E(k) - E(k+q) + \omega} dk, \quad (34)$$

$$\text{Im} \Pi(\omega, q) = \frac{\sin^2(q/2)}{2b M \omega_q} \int_0^{2\pi} dk n_k (1 - n_{k+q}) [\delta(E_k - E_{k+q} + \omega) + \delta(E_k - E_{k+q} - \omega)].$$

Поляризационный оператор определяет перенормированные частоты $\Omega(q)$ согласно соотношению

$$\Omega^2 = \omega_0^2 [1 - \Pi(\Omega, q)]. \quad (35)$$

Схема изменения спектра

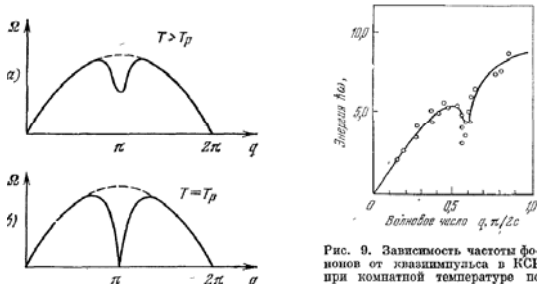


Рис. 9. Зависимость частоты фононов от квазиимпульса в КСР при комнатной температуре по данным неупругого рассеяния нейтронов Ω_1 . (энергия — в мэВ).

Опять амплитудоны и фазоны

двух мод $\Omega_{\pm}(q)$, соответствующих колебаниям амплитуды и фазы волны зарядовой плотности. Мода $\Omega_-(q)$ в пределе $q \rightarrow 0$ соответствует скольжению волны зарядовой плотности вдоль спиной. Поскольку фаза этой волны в модели «желе» не закреплена в пространстве, то $\Omega_-(0) \rightarrow 0$ при всех температурах ниже T_p , и при $T = 0$

$$\Omega_{\pm}^2(q) = \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2, \quad \Omega_{\pm}^2 = g^2 \omega^2 (2k_F) + \frac{4}{3} \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2, \quad \frac{m^*}{m} = 1 + \frac{4\Delta^2}{g^2 \omega^2 (2k_F)^2}, \quad (39)$$

где v_F — фермиевская скорость и g — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия в гамильтониане Фрѐлиха. В модели «желе» мода $\Omega_-(q)$ является голдстоуновской, т. е. появление ее является следствием нарушения симметрии исходной системы относительно непрерывной группы трансляций на произвольное расстояние (выше T_p система является однородной, ниже T_p появляется волна зарядовой плотности с периодом $2k_F$). Естественно, что частота этой волны при $q \neq 0$ в (39) определяется характеристиками как волновой, так и электронной системы, так как при распространении этой волны смещаются ионы и перераспределяется электронная плотность.

КСР

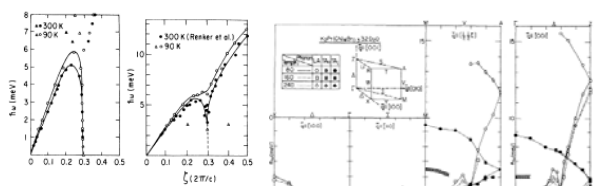


FIG. 1. Previous inelastic neutron scattering results, obtained from KCP, for phonons with propagation vector $\vec{q} = 2\pi^*$. The left-hand side shows the results of Lynn et al. (Ref. 8), and the right-hand side those of Comins et al. (Ref. 13), where the high-temperature data were taken from the original work of Renker et al. (Ref. 10). Circles indicate the distorted [001]LA phonon (Λ_1), and triangles show other observed maxima in the scattering. Note the different energy scales.

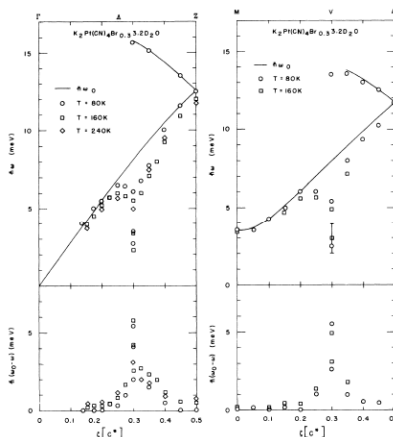


FIG. 4. Maxima observed in constant-Q scans. The left-hand side shows the [001]LA phonon branch with propagation vector $\vec{q} = (0, 0, 2\pi^*) (\Lambda_1)$, and the right-hand side shows that propagating with $\vec{q} = (0, 2\pi^*, 0) (\Gamma_2)$. The solid line corresponds to the estimated unperturbed phonon frequency $\omega_0(q)$, derived as described in the text. The bottom part shows the renormalization $\omega(q) = \omega(q)$.

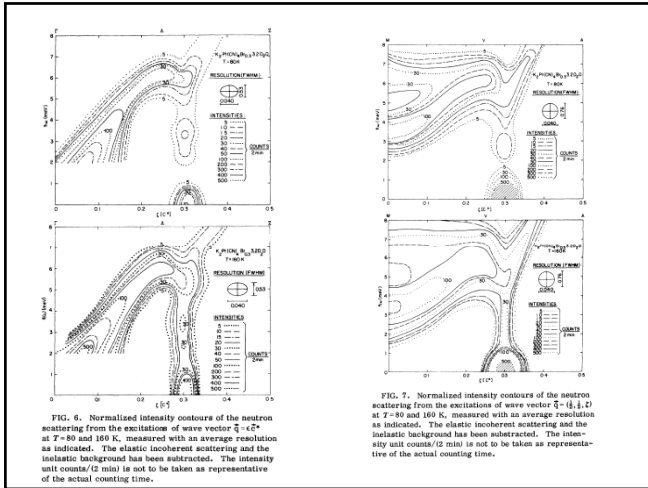


FIG. 6. Normalized intensity contours of the neutron scattering from the excitations of wave vector $\vec{q} = (q_x, q_y, 0)$ at $T = 80$ and 180 K, measured with an average resolution as indicated. The elastic incoherent scattering and the inelastic background has been subtracted. The intensity unit counts/(2 min) is not to be taken as representative of the actual counting time.



Figure 32. LA and TA phonon branches of NbSe₄ propagating along q^* in the metallic phase ($T > T_N$). IXS data, $T = 295$ K. (□): TA; (▲): LA. The dotted lines are guides to the eye (from Ref. [183]). For comparison, triple-axis neutron scattering data: (•): LA; (•): TA; $T = 200$ K. Reprinted figure with permission from P. Monceau et al., Synthetic Metals 19, p. 419, 1987 [182]. Copyright (1987) by the Elsevier.

Figure 31. LA and TA dispersions in NbSe₄. Left side: LA and TA modes along [100] direction at room temperature. Right side: LA and TA modes along [110] direction. LA dispersion at 300K; TA dispersion at different temperatures (in K): filled circle, 300; open circle, 280; filled square, 270; open square, 260; filled triangle, 200; open triangle, 100. Reprinted figure with permission from P. Monceau et al., Physica B 156-157, p. 20, 1989 [174]. Copyright (1989) by the Elsevier.

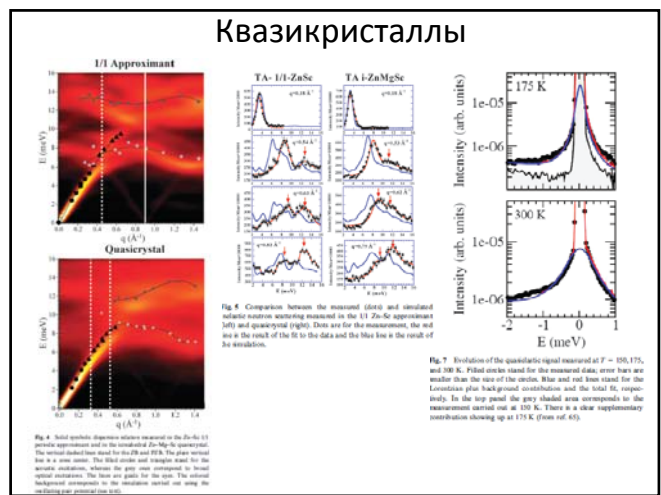
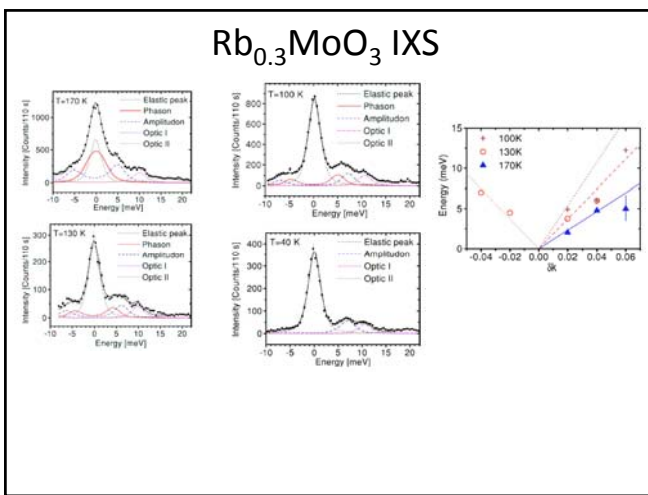


Fig. 4. Solid quasicrystal dispersion relations measured on the Rb_{0.3}MoO₃ periodic approximant and on the simulated 2D-MoO₃ quasicrystal. The vertical dashed lines stand for the TA and IPh. The grey vertical line is a zone center. The filled circles and triangles stand for the acoustic excitations, whereas the grey ones correspond to local optical excitations. The lines are guides for the eyes. The vertical background corresponds to the resolution marked out using the multislit gas-ventilated slit.

Fig. 5. Comparison between the measured (dots) and simulated (solid line) neutron scattering measured on the I/I 2D-MoO₃ approximant (left) and quasicrystal (right). Dots are for the measurement, the red line is the result of the fit to the data and the blue line is the result of the simulation.

Fig. 6. Evolution of the quasicrystal signal measured at $T = 100, 175,$ and 200 K. Filled circles stand for the measured data, error bars are smaller than the size of the circles. Blue and red lines stand for the Lorentzian plus background contribution and the total fit, respectively. In the top panel the grey shaded area corresponds to the measurement carried out at 100 K. There is a slow supplementary contribution showing up at 175 K (from ref. [6]).

Лекция 7

Дефекты, локальные моды, двухмодовое поведение

Первое наблюдение локальной моды

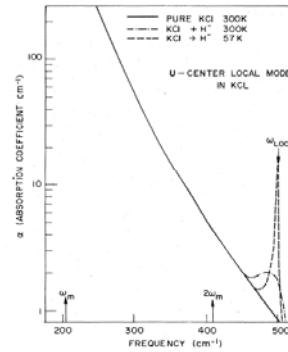


FIG. 1. Absorption spectrum of KCl at frequencies above the maximum phonon frequency ω_m . The addition of H^+ (D centers) causes a sharp localized mode in the region of very low absorption near 500 cm^{-1} . ω_m peak taken from Schlier (1969).

Простейшая модель - цепочка

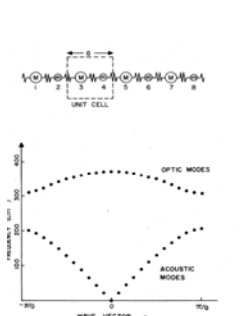


FIG. 1. Diatomic linear chain with nearest-neighbor force constants. The dispersion curves are shown in the lower part of the figure. These modes arise from a diatomic chain with periodic boundary conditions (see Table II.1 under Q17 for parameters). The 48 modes fall into acoustic and optic bands separated by a frequency gap. Here 48 of the modes occur as doubly degenerate pairs which are plotted here as left and right (+ and -) traveling waves.

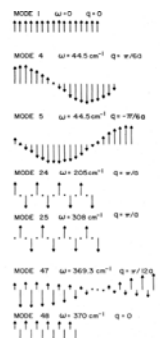


FIG. 3. Mode diagrams for the diatomic chain described in the preceding figure. Positions along the chain is plotted horizontally and the displacement vertically. Modes 24 and 25 occur on either side of the gap between the acoustic and optic bands.

ИК и Раман

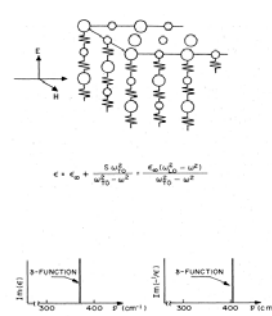


FIG. 5. A three-dimensional diatomic solid composed of chains. The chains are taken to lie along the direction of the electric vector of the infrared beam. Below are shown the dielectric function and the transverse and longitudinal mode spectra when the atoms are taken to be charged. The spectra are drawn for the Q17 model parameters in Table II.1.

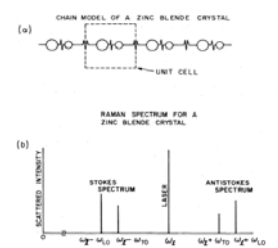
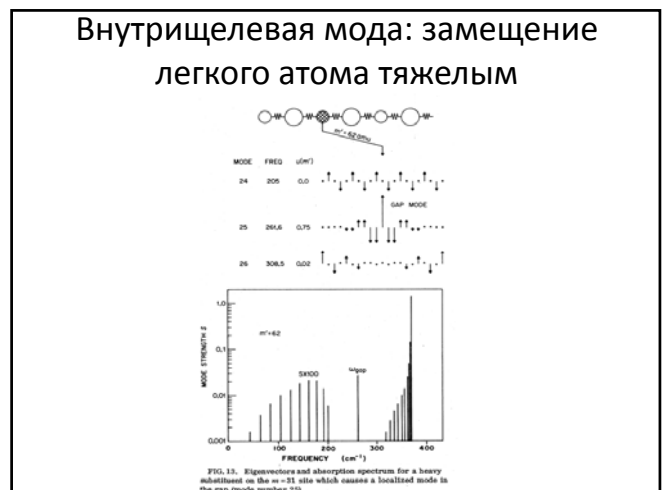
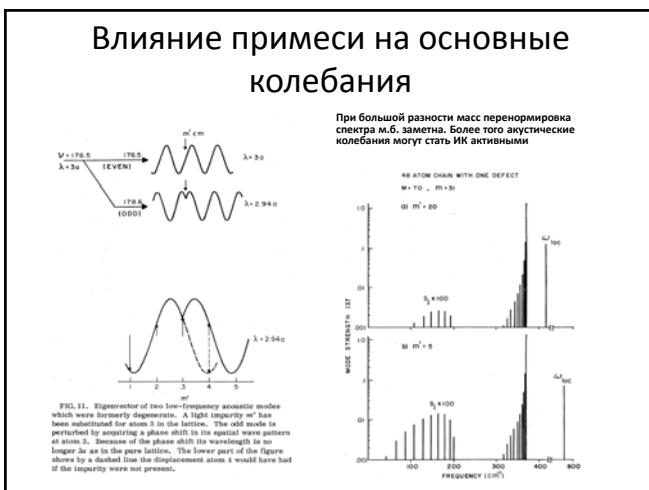
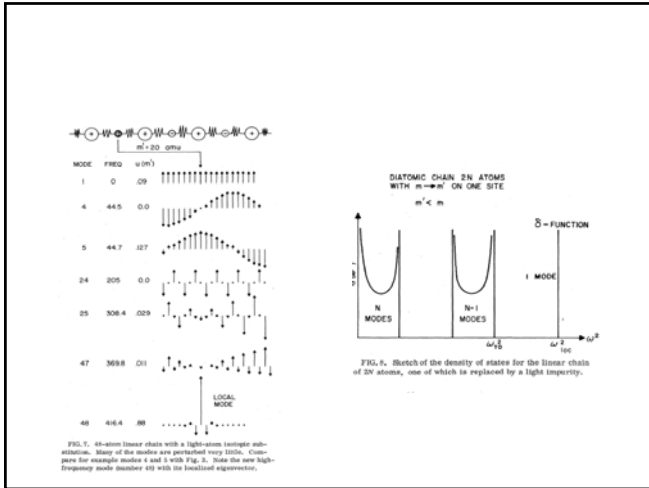


FIG. 6. (a) Diatomic chain with unequal spacing which leads to piezoelectricity and the Raman effect. (b) Increase of the polarizability being modulated by TO and LO optic modes a laser beam of frequency ω_l is modulated and acquires side bands on passing through the crystal as shown.



Внутрищелевая и локальная моды в случае замещения тяжелого атома

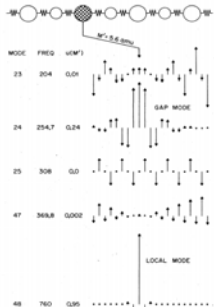


FIG. 15. Eigenvectors for the two kinds of localized modes for a light-atom substitution on the $M=70$ site. $M'=0.8$ corresponds to $\gamma=0.8$ of the preceding figure. The localized mode which occurs in the gap is about four times less well localized than the high-frequency local mode. Reducing M' further does not increase the localization of the gap mode—its eigenvector and eigenfrequency change very little even in the limit $M' \rightarrow 1$.

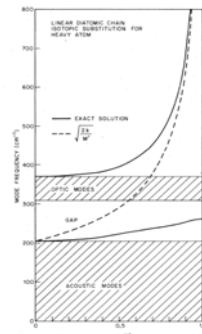


FIG. 14. Localized modes for substitution on the $M=70$ site of the CuP linear chain (7200 G.U.). For this case the localized modes occur at once. The approximate solution is only useful for giving the higher-frequency mode near $k=1$.

«Дефект» силовых констант – резонансная мода

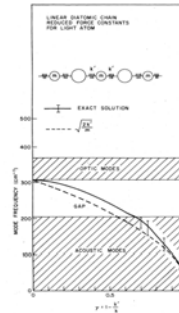


FIG. 16. The defect modes for a force constant defect on the $n=13$ atom. As γ increases, a gap mode is formed which disappears in frequency, then changes its character and enters the acoustic band. Once within the acoustic band, there is a group of eigenmodes of modes which have large amplitudes near the impurity. The width in frequency of this group is given in the vertical bars. Such a group of modes is called a 'resonant mode'.



FIG. 17. Eigenvectors for several modes in the resonance region for $\gamma=0.50$ from preceding figures. Modes with even and with odd symmetry are perturbed from the pure chain eigenmodes. Note the relative amplitude reversal near the peak of the resonance as one passes from the strength to the thirteenth mode.

Резонансная мода, продолжение

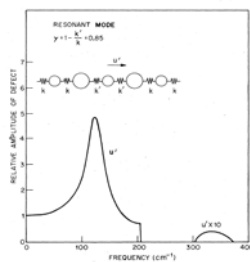


FIG. 18. Amplitude of defect mode relative to amplitude of atoms far removed for the case $\gamma=0.85$. This function is only defined for even-symmetry modes. Note that finite amplitude exists in both the acoustic and optical band regions but there is a strong peak near 130 cm⁻¹ connected with the resonant mode.

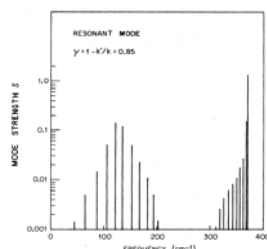


FIG. 19. Absorption spectrum for the resonant mode shown in preceding figures.

Концентрированные системы

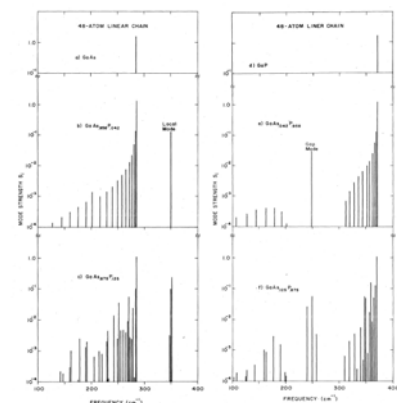


FIG. 20. Transmission mode frequencies and strengths for concentrated systems calculated from chain model. (a) Pure CuP exhibits one mode. (b), (c) Increasing amounts of P mass: local modes, gap modes, and band absorption. (d) Pure CuP with one 70 mode. (e), (f) Increasing amounts of a mass gap mode and band absorption.

Двухмодовое поведение

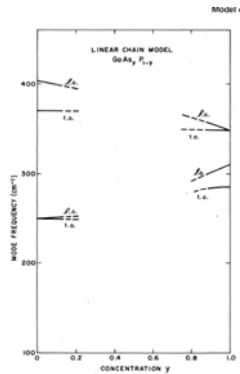


FIG. 25. Transverse and longitudinal mode frequencies near each end of the concentration range for the mixed chain of the preceding figure. Only the positions of the very strongest modes are plotted. This plot illustrates two-mode behavior.

Модели виртуального иона и равных смещений

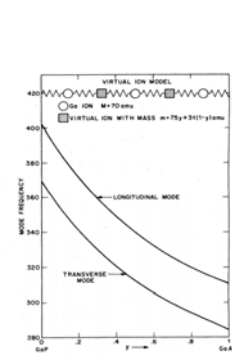


FIG. 26. Linear chain virtual-ion model of the mixed crystal GeAs₂P₂. The masses are given in the figure and force constants and charges in Table II.1.

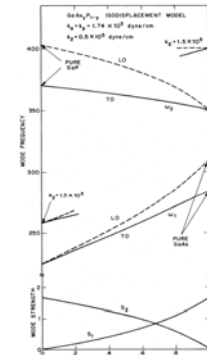


FIG. 30. Transverse and longitudinal mode frequencies of GeAs₂P₂ calculated with a three-constant isodisplacement model. In the simple weight-to-diameter model the mass at the values shown in the figure. Independence of concentration then that a longer radius (R₂) yields the end group ("dead end") of the spring but not the main body of pure GeAs₂ or pure PAs₂. The lower part of the figure gives the transverse mode oscillator strengths of each band.

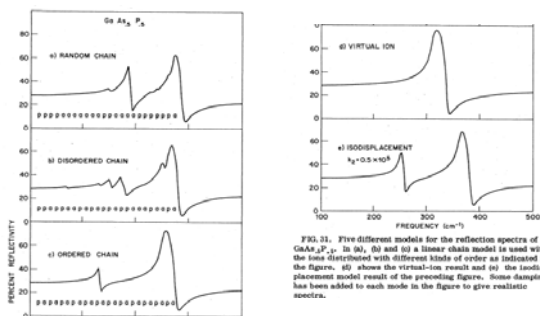


FIG. 21. Five different models for the reflection spectra of GeAs₂P₂. In (a), (b) and (c) a linear chain model is used with the ions distributed with different kinds of order as indicated in the figure. (d) shows the virtual-ion result and (e) the isodisplacement model result of the preceding figure. Some damping has been added to each mode in the figure to give realistic spectra.

Пример CuAu Резонансная мода

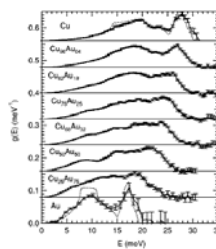


FIG. 1. Neutron-weighted phonon DOS of disordered Cu_{1-x}Au_x alloys. Thin dashed curves for elemental Cu and Au were calculated using force constants of Ref. 34 and 15.

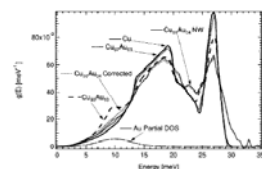


FIG. 5. Phonon DOS curves for Cu-Au alloys of dilute Au concentration. The experimental curves include the neutron-weighted DOS. Au partial DOS, and corrected DOS of Cu_{1-x}Au_x alloy with the resonance peak approximation. The phonon DOS of 5% and 10% Cu-Au alloys were calculated by Elliott and Taylor (Ref. 33). The Cu curve was calculated using force constants of Ref. 18.

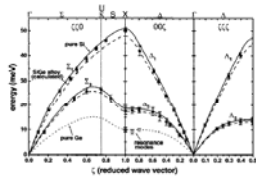


FIG. 3. Acoustic phonon dispersion of the $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ alloy in the (110) plane. The high-symmetry directions, with the exception of the X_1 mode, are indicated by the solid circles. The dispersion of pure Si is given by the solid line and that of pure Ge by the dotted line. The dashed line shows the calculated dispersion of the alloy using Eq. (10). The open circles indicated resonance modes observed in the alloy.

Варианты поведения смешанных кристаллов

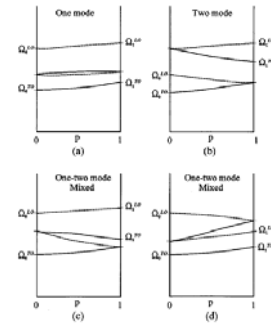
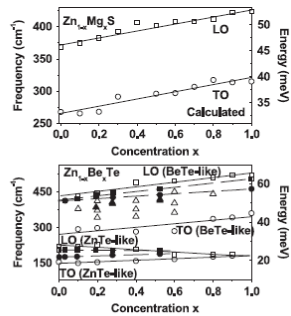
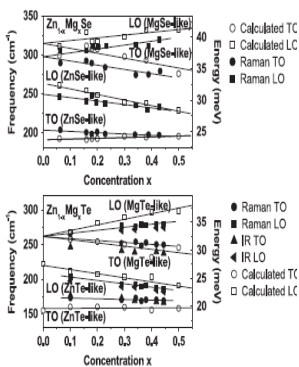
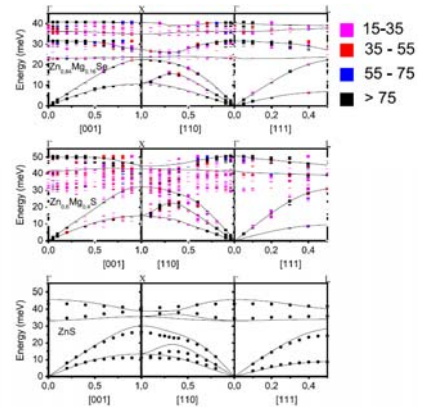


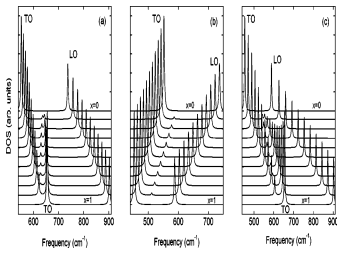
FIG. 2. Four different types of the evolution of the transverse (solid lines) and longitudinal (dashed lines) optic mode frequencies of the mixed polar crystals with composition parameter. The left-most and rightmost composition parameters correspond to pure end crystals.



ZnS, ZnMgSe, ZnMgS



Одно- и двухмодовое поведение в смешанных кристаллах



Одномодовое (b) и смешанное (a и c) поведение в смешанных нитридах $\text{Al}_x\text{Ga}_{12-x}\text{N}$ - a, $\text{In}_x\text{Ga}_{12-x}\text{N}$ - b and $\text{Al}_x\text{In}_{12-x}\text{N}$ - c

(Из H. Grille et al. *Phys.Rev.B* 61, 6091 (2000))

Двухмодовое поведение в твердом растворе $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

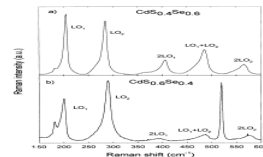
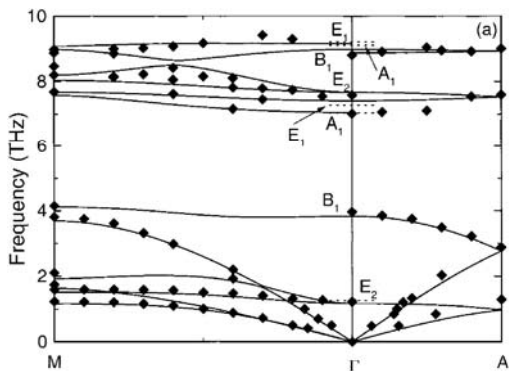
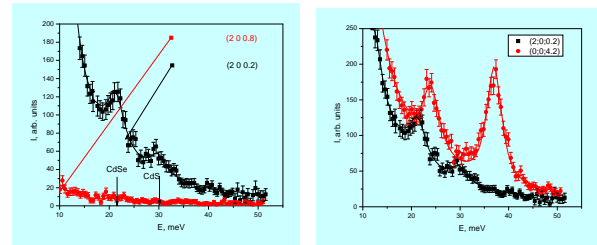


Fig. 1. Raman spectra of two mixed II-VI alloys deposited by the same technique (temperature: 200 °C) on Si(100) and CdTe(100). The x-axis represents the Raman scattering geometry. The second position of the spectrograph is a zoom.

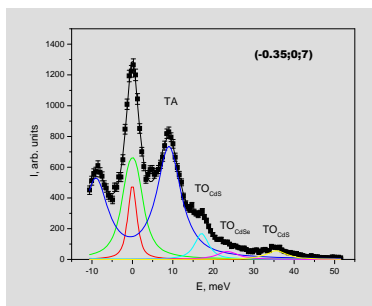
Фононные дисперсионные кривые CdS



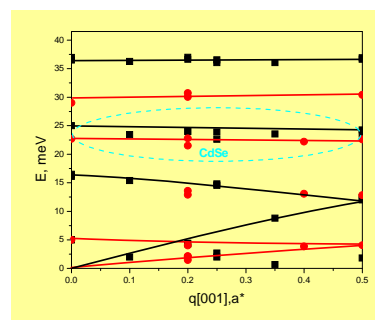
Фононные резонансы в CdS/CdSe



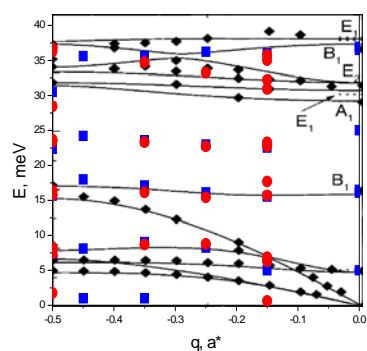
Дополнительное рассеяние в области малых энергий



Дисперсионные кривые в направлении (001)



Дисперсионные кривые в направлении (1 0 0)



Неупругое рассеяние Синхротронного излучения

How a Synchrotron Works

4 Storage Ring
The booster ring feeds electrons into the storage ring, a many-sided donut-shaped tube. The tube is maintained under vacuum, as free as possible of air or other stray atoms that could deflect the electron beam. Computer-controlled magnets keep the beam absolutely true. Synchrotron light is produced when the bending magnets deflect the electron beam; each set of bending magnets is connected to an experimental station or beamline. Machines filter, intensify, or otherwise manipulate the light at each beamline to get the right characteristics for experiments.

5 Focusing the Beam
Keeping the electron beam absolutely true is vital when the material you're studying is measured in billionths of a metre. This precise control is accomplished with computer-controlled quadrupole (four pole) and sextupole (six pole) magnets. Small adjustments with these magnets act to focus the electron beam.

1 Ready Aim...
Synchrotron light starts with an electron gun. A heated element or cathode produces free electrons which are pulled through a hole in the end of the gun by a powerful electric field. This produces an electron stream about the width of a human hair.

2 Catch the Wave
The electron stream is fed into a linear accelerator or linac. High energy microwaves and radio waves chop the stream into bunches, or pulses. The electrons also pick up speed by "catching" the microwaves and radio waves. When they exit the linac, the electrons are traveling at 99,999% per cent of the speed of light and carry about 300 million electron volts.

3 An Energy Boost
The linac feeds into the booster ring which uses magnetic fields to force the electrons to travel in a circle. Radio waves are used to add even more speed. The booster ring ramps up the energy in the electron stream to between 1.5 and 2.5 gigaelectron volts (GeV). This is enough energy to produce synchrotron light in the infrared to hard X-ray range.

Source: University of Southampton / Paradigm Media Group Inc.

Modern Synchrotron Radiation Facility

Older Synchrotron Radiation Facility

Circular electron motion

Continuous e^- trajectory bending

Photons

"X-ray light bulb"

"Bending magnet radiation"

$h\nu$

Modern Synchrotron Radiation Facility

- Many straight sections containing periodic magnetic structures
- Tightly controlled electron beam

Photons

X-ray

UV

"Undulator and wiggler radiation"

P

$h\nu$

- Partially coherent
- Tunable

Professor David Allwood
AST 210/600 213
UCR, California, Germany
CHW_F090404

Three Forms of Synchrotron Radiation

Bending magnet radiation

F

$h\nu$

$\frac{1}{\gamma}$

λ

Wiggler radiation

F

$h\nu$

$\gg \frac{1}{\gamma}$

λ

T

Undulator radiation

F

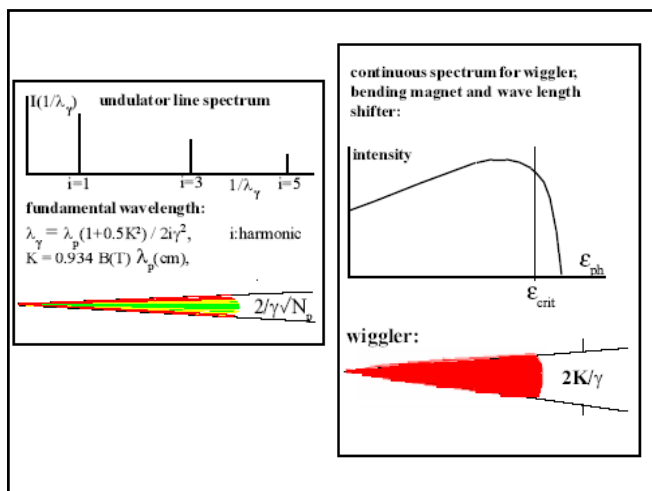
$h\nu$

$\frac{1}{\gamma^2 N}$

λ

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Professor David Allwood
AST 210/600 213
UCR, California, Germany
CHW_F09_090404



Принципы неупругого рассеяния СИ

Подобно неупругому рассеянию нейтронов мы можем представить сечение Неупругого рассеяния синхротронного излучения в виде:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{k\alpha \rightarrow k'\beta} = (k'/k) \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |\epsilon_\alpha^* \cdot \epsilon_\beta| S(q, \omega)$$

$$S(q, \omega) = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{ii'} p_\lambda \langle \lambda | e^{-iq \cdot r_i} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{iq \cdot r_j} | \lambda \rangle \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega).$$

И далее

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho(q, 0) \rho^+(q, t) \rangle$$

$$\langle \rho(q, 0) \rangle \rho^+(q, t) = \int dr e^{-q \cdot r_i} G(r, t)$$

$$G(r, t) = \sum_{i,j} \int dr' \langle \delta(r - r' - r_i(0)) \delta(r' + r_j(t)) \rangle.$$

Существенно, что сумма берется по всем ЭЛЕКТРОНАМ

Флуктуационно-диссипационная теорема

$$S(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''_{\rho^+(q)\rho(q)}(\omega)$$

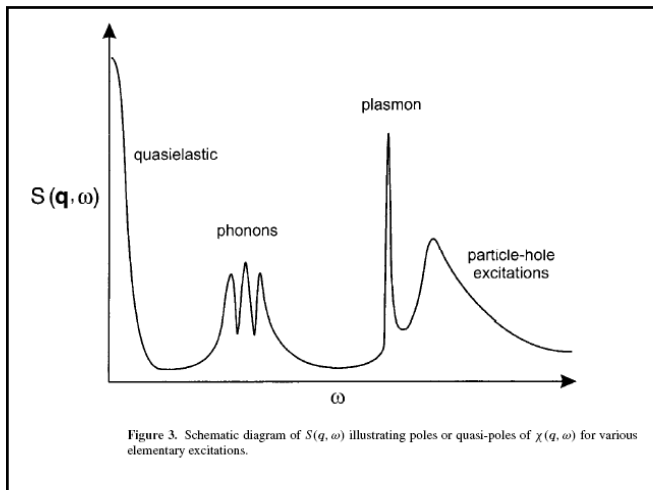


Figure 3. Schematic diagram of $S(\mathbf{q}, \omega)$ illustrating poles or quasi-poles of $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ for various elementary excitations.

Неупругое рассеяние СИ в алмазе

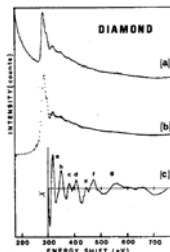


FIG. 3. (a) Part of the new inelastic-scattering spectrum from diamond (solid) and the expected spectrum (dashed) observed at 67°. (b) Raman spectrum obtained from (a) by removing the Compton tail and the extended smooth background. (c) Extracted oscillation from (b). Features (a)-(g) correspond to those in Fig. 4.

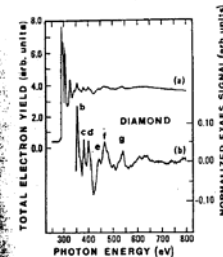


FIG. 4. (a) X-ray-absorption spectrum of diamond, and (b) the extracted oscillation reproduced with permission from Ref. [29].

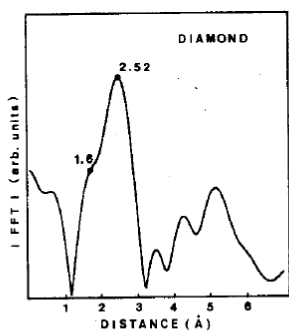


FIG. 5. Fourier transform of the extracted oscillation of diamond.

Переход к атомным форм-факторам

If electrons are bound to atoms centered on nuclei at \mathbf{R}_i

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \sum_i f_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

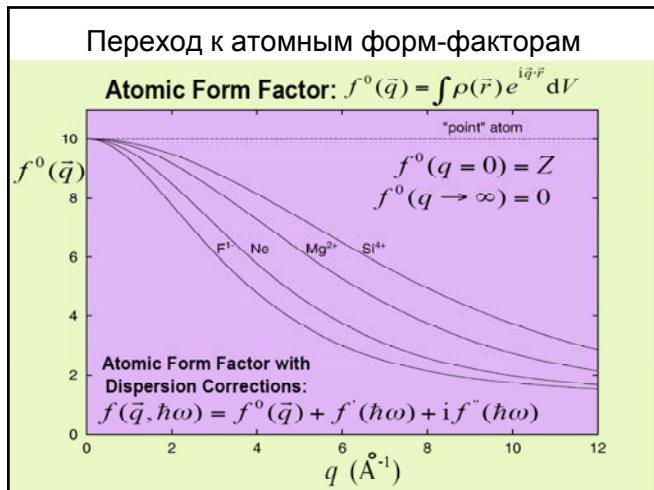
$$\rho_{el}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}] \sum_i f_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

$$= \sum_i \left\{ \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] f_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i]$$

$$= f(\mathbf{q}) \sum_i \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i]$$

$$= f(\mathbf{q}) \rho_N(\mathbf{q})$$

$f(\mathbf{q})$ is called the Atomic Form Factor



Адиабатическое приближение

При смещении ядра атома все электроны движутся вместе с ним составляя одно целое

$$\rho(q) = \sum_i e^{-iq \cdot r_i} = \sum_\ell e^{-iq \cdot R_\ell} \left[\sum_{i(\ell)} e^{-iq \cdot (r_i - R_\ell)} \right]$$

$$\rho(q, t) = Z f(q) \sum_\ell e^{-iq \cdot R_\ell(t)} = Z f(q) \sum_\ell e^{-iq(\ell + u_\ell(t))}$$

В случае рассеяния синхротронного излучения запишем:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{1ph} = \frac{(2\pi)^3}{2V_0} (\epsilon_i \cdot \epsilon_f)^2 \sum_s \sum_\tau |F_s(Q)|^2 (n(q) + 1/2 \pm 1/2) \text{Im}(\chi_s(\omega))$$

Неупругий структурный фактор в этом случае приобретает вид:

$$\left| \sum_d \frac{f(Q)_d}{\sqrt{M_d}} \exp(-W_d) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{ds}) \right|^2$$

I(Q) (пренебрегая фактором D-W)

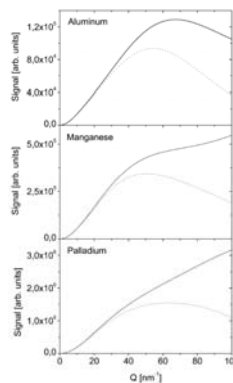
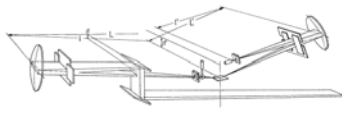


Fig. 2. The product $(f(Q) \cdot Q)^2$ (solid line) and $(f(Q) \cdot Q)^2 \cos^2(R_s)$ (dashed line) as a function of the momentum transfer Q at 22 keV. (from [10])

Неупругое рассеяние нейтронов (НРН) и НРПИ



Brockhouse (1955)



The instrument INELAX at the HARWI trigger line of HASYLAB

Burkel, Dörner and Peisl (1987)

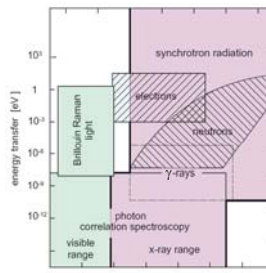
Тепловые нейтроны:

$E_i = 25$ мэВ
 $k_i = 38.5$ нм⁻¹
 $\Delta E/E = 0.01 - 0.1$
 широкие пучки: неск. мм и более

Жесткий рентген:

$E_i = 18$ кэВ
 $k_i = 91.2$ нм⁻¹
 $\Delta E/E \leq 1 \times 10^{-7}$
 узкие пучки: 100 мкм и менее

Взаимодополнительность НРН и НРПИ



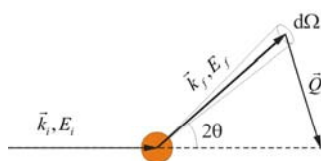
E. Burkel, Rep. Prog. Phys. 63 (2000) 171-232

Разупорядоченные системы с высокой скоростью звука ($V = E/Q$)
 кинематические ограничения НРН

Образцы малых размеров
 - новые/экзотические материалы
 - экстремальные условия

«Неудобные» элементы
 - некогерентные рассеиватели
 - аномально поглощающие

Кинематика НРПИ



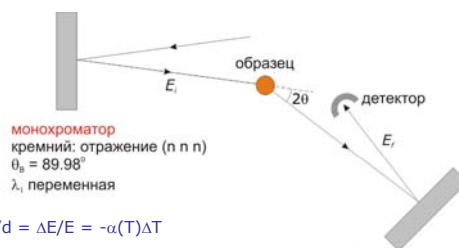
$E = E_i - E_f$
 сохранение энергии
 $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$
 сохранение момента
 $\Delta k/k \sim 10^{-7}$
 $|\vec{Q}| = 2|\vec{k}_i| \sin(\theta)$

переданный момент и переданная энергия практически не связаны

NB: для нейтронов $E = E_i - \frac{\hbar^2}{2m_n} (\vec{k}_i - \vec{Q})^2$

Нет ограничений на передачу энергии

Экспериментальная реализация НРПИ



монохроматор
 кремний: отражение (n n)
 $\theta_b = 89.98^\circ$
 λ_i переменная

$\Delta d/d = \Delta E/E = -\alpha(T)\Delta T$
 $\alpha = 2.58 \times 10^{-6}$ @ 300 K

анализатор
 кремний: отражение (n n)
 $\theta_b = 89.98^\circ$
 λ_s фиксирована

ESRF: ID16 и ID28

Базовые идеи

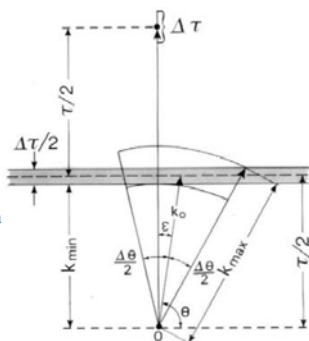
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \text{ctg} \theta \Delta \theta \quad (2)$$

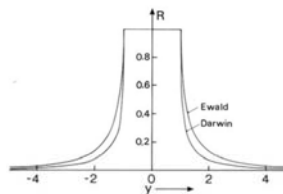
$$\frac{\Delta k}{k} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \theta}{2} + \varepsilon \right)^2 + \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

For exact backscattering we obtain

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{(\Delta \theta)^2}{8} + \frac{\Delta \tau}{\tau}$$



«Дарвиновский столик»



$$R = \begin{cases} 1 & |y| \leq 1 \\ 1 - \frac{\sqrt{y^2 - 1}}{|y|} & |y| \geq 1 \end{cases} \quad \text{(Ewald) (7)}$$

$$R = \begin{cases} 1 & |y| \leq 1 \\ \left(|y| - \sqrt{y^2 - 1} \right)^2 & |y| \geq 1 \end{cases} \quad \text{(Darwin) (8)}$$

Fig. 2. Ewald and Darwin curves for perfect crystals.

$$\Delta E = 2E \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

$$\Delta y = \frac{16\pi F_{\tau} N_c}{\tau^2} \equiv \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

$$E_x = \hbar k c$$

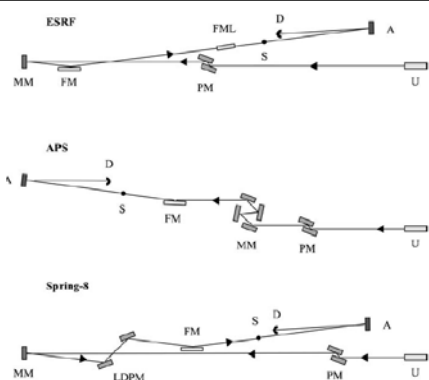
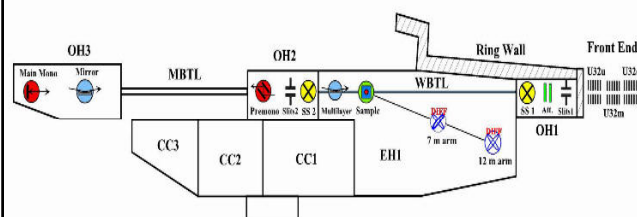


Fig. 4. Schematic optical setup of the IXS instruments at ESRF, APS and Spring-8. U: undulator, PM: high heat load premonochromator, MM: high-resolution main monochromator, LDPM: large vertical deflection Si (111) monochromator, FM: focusing mirror, FML: focusing multilayer, S: sample, A: analyzer crystal(s), D: detector. Sizes, lengths, and angles are not to scale

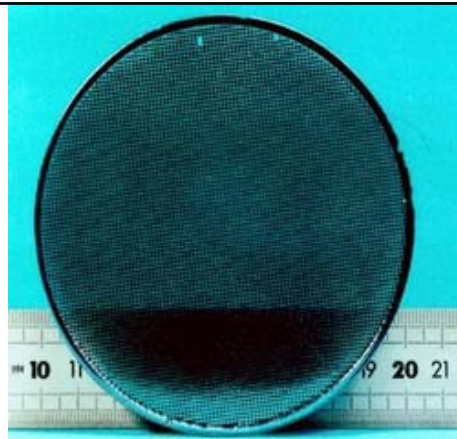
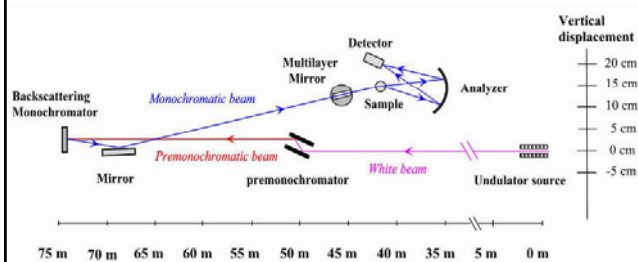
ID28 Spectrometer (ESRF)



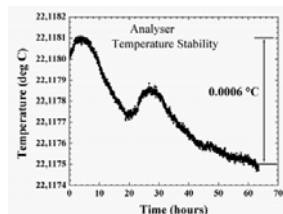
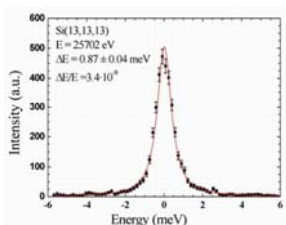
Высокое разрешение достигается за счет геометрии обратного рассеяния $\lambda = 2d \sin(\theta)$; $\Delta \lambda / \lambda = \Delta d / d + \Delta \theta \text{ctg}(\theta)$

Тепловое сканирование

ID28 Spectrometer (ESRF)



Сферический кристалл анализатор



The main characteristics of the ID28 Beamline with the 7-m arm:

Reflection	Energy [keV]	E [meV]	Q_{max} [nm ⁻¹]	Q_{min} [nm ⁻¹]	ΔQ [nm ⁻¹]	Flux [ph./s/200 mA]
Si(7,7,7)	13.840	7.6 ± .2	64	1	1.89	10.5 · 10 ¹⁰
Si(8,8,8)	15.817	5.5 ± .2	74	1	2.16	9.00 · 10 ¹⁰
Si(9,9,9)	17.794	3.0 ± .2	83	1	2.43	2.70 · 10 ¹⁰
Si(11,11,11)	21.747	1.5 ± .1	101	1	3.00	6.60 · 10 ⁹
Si(12,12,12)	23.725	1.3 ± .1	111	1	3.24	5.85 · 10 ⁹
Si(13,13,13)	25.704	1.0 ± .1	120	1	3.50	1.47 · 10 ⁹

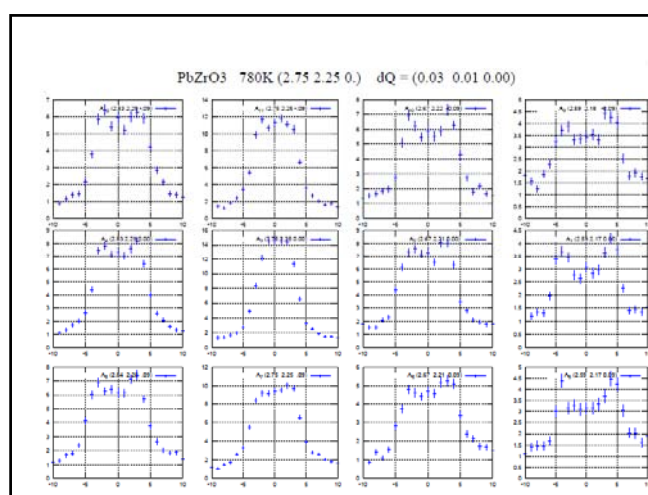
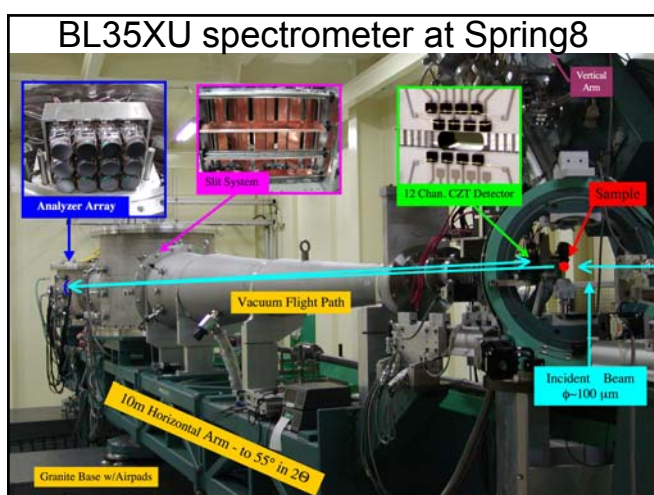
Photon Flux values are measured at the sample goniometer with the following experimental conditions: two 1.6 m U32 undulators; ring current: 200 mA; primary slits aperture: 1.6 mm (horizontal) x 0.7 mm (vertical); secondary slits aperture: 2.4 mm (horizontal) x 1.0 mm (vertical). The Q_{min} depends strongly from the beam divergence (40 μ rad hor. x 20 μ rad ver.) and from the aperture of the slits in front of the first analyser. The focal spot size at the sample is 250 μ m hor. x 80 μ m ver. using the toroidal part of the focussing mirror and 25 μ m hor. x 60 μ m ver. using the cylindrical part of the mirror for the vertical focussing and the multilayer mirror for the horizontal focussing

Сходства и различия неупругого рассеяния нейтронов и СИ

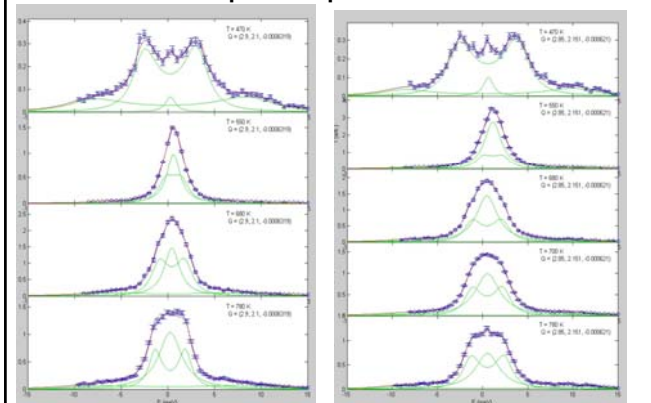
- СИ: малый размер пучка
- СИ: Отсутствие кинематических ограничений
- Величины атомных амплитуд рассеяния СИ порядка длин когерентного рассеяния нейтронов
- СИ спад атомного форм фактора при больших Q

Сходства и различия неупругого рассеяния нейтронов и СИ (2)

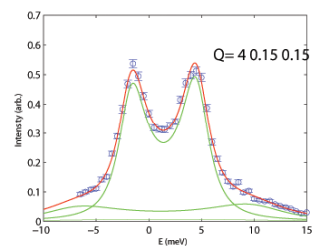
- СИ: Большое сечение поглощения для атомов с большим Z ограничивает размеры образца и геометрию рассеяния
- СИ: Разрешение имеет Лоренцеву а не Гауссову форму
- СИ: практически отсутствует некогерентное рассеяние
- СИ: не может применяться для изучения магнитных возбуждений



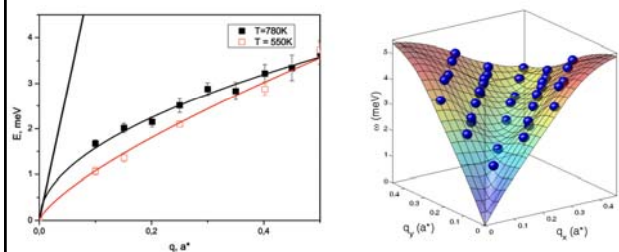
Phonon resonances q along (110), in-plane polarized



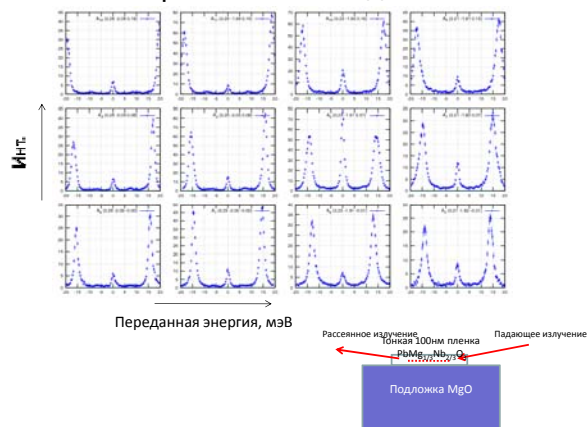
Phonon resonances q along (110), out-of-plane polarized



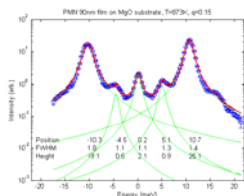
Phonon dispersion in PZ



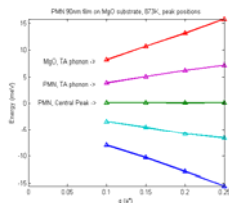
Экспериментальные данные



Фононы и центральный пик

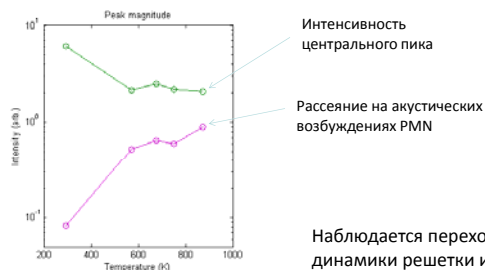


Картина рассеяния на СИ на тонкой пленке PMN. T=873K.



Дисперсия TA фононов в подложке и пленке

Физические результаты



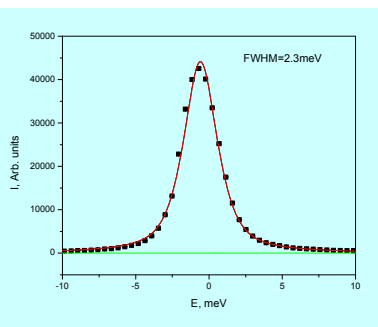
Интенсивность центрального пика

Рассеяние на акустических возбуждениях PMN

Наблюдается переход динамики решетки из режима с мягкой модой в режим центрального пика

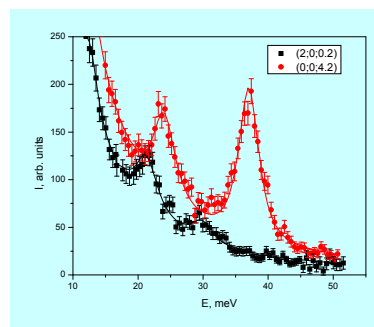
Температурная зависимость интенсивности рассеяния на акустических фононах и центрального пика

Эксперимент твердый раствор CdS/CdSe

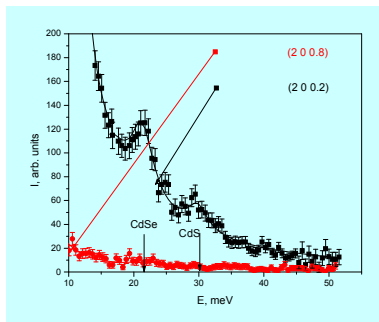


- Монохроматор: Si(999)
- E=17.8keV
- ΔE=2.3meV
- Room temperature

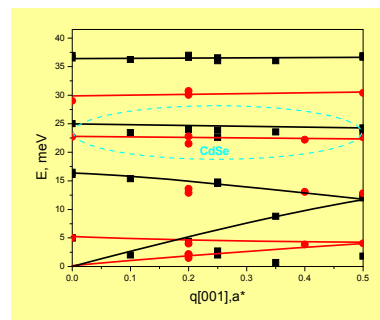
Рассеяние на продольных и поперечных фононах



Зависимость от вектора обратной решетки



Дисперсионные кривые в направлении (001)



Немного о СИ

What is Coherence?

Ideal Young's double slit experiment

Intensity varies as

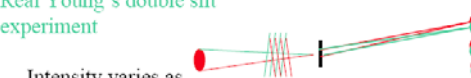
$$I = 2I_0 [1 + \cos(2\pi d \sin(\theta) / \lambda)]$$



Real Young's double slit experiment

Intensity varies as


$$I = 2I_0 [1 + \beta \cos(2\pi d \sin(\theta) / \lambda)]$$



β is the contrast, determined by the angular size of the source

Coherence Length and Contrast

It is generally convenient to assume the source has a Gaussian intensity profile

$$I(x) = \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}\xi} \exp\left[-(x-x_0)^2 / 2\sigma^2\right]$$


One can then define a coherence length

$$\xi = \frac{\lambda R}{2\sigma\sqrt{\pi}}$$

This characterizes the distance over which two slits would produce an interference pattern, or more generally the length scale over which any sample will produce interference effects.

Longitudinal coherence



$$\Lambda \approx \lambda(E / \Delta E)$$

e.g. the number of wavelengths that can be added before the uncertainty adds up to a full wavelength.

How Practical is it to Make X-rays Coherent?

Consider a point 65 meters downstream of an APS

Undulator A $\lambda = 0.2\text{nm}$, $\Delta\lambda/\lambda = 3 \times 10^{-4}$

$$\sigma_x = 254\mu\text{m}, \sigma_y = 12\mu\text{m}$$

Ge 111

$$\xi_x = \frac{\lambda R}{2\sigma_x\sqrt{\pi}} = 14\mu\text{m}$$

$$\xi_y = \frac{\lambda R}{2\sigma_y\sqrt{\pi}} = 306\mu\text{m}$$

$$\Lambda = 0.66\mu\text{m}$$

$$\sim 3 \times 10^{10} \text{ Photons/Coherence Area}$$

Scattering of Coherent X-rays

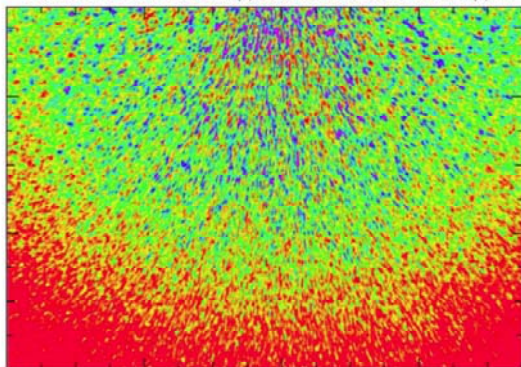
$$I(Q) \propto \iint e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rho_e(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}-\vec{r}^{\prime}) d\vec{r} d\vec{r}^{\prime}$$

For incoherent x-rays the actual scattering represents a statistical average over many incoherent regions within the sample and one obtains:

$$\rho_e(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}-\vec{r}^{\prime}) \approx \langle \rho_e(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}-\vec{r}^{\prime}) \rangle \equiv g(\vec{r})$$

For coherent x-rays one measures the Fourier transform of the exact density distribution, not the average. What one observes is a speckle pattern superposed on the average scattering pattern.

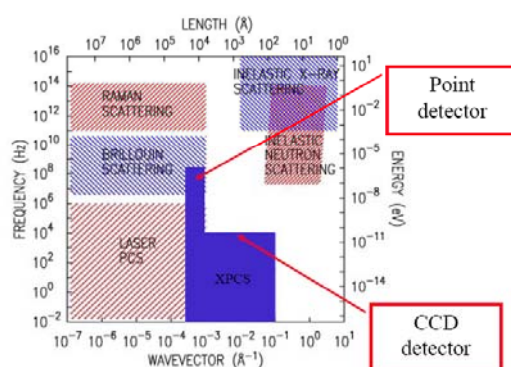
Coherent Scattering from a Silica Aerogel



What to do with coherent x-rays?

- Try to invert the speckle to get information about the exact structure factor. (e.g I. K. Robinson et. al., PRL, 87, 195505)
- Ignore the details of the exact structure factor, but use the time fluctuations of the pattern to study dynamics of the material (XPCS)

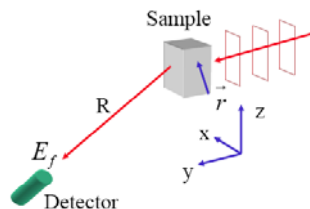
Phase space for XPCS



Why XPCS rather than PCS?

- Can measure smaller length scales
- Can measure structures associated with crystalline or semi-crystalline order
- Can measure opaque samples
- Multiple scattering not a serious problem
- Stray scattering much less of a problem

The Intensity-Intensity Correlation Function



$$g_2(Q, \tau) \equiv \frac{\langle I(Q, t) I(Q, t + \tau) \rangle}{\langle I \rangle^2}$$

Final Result

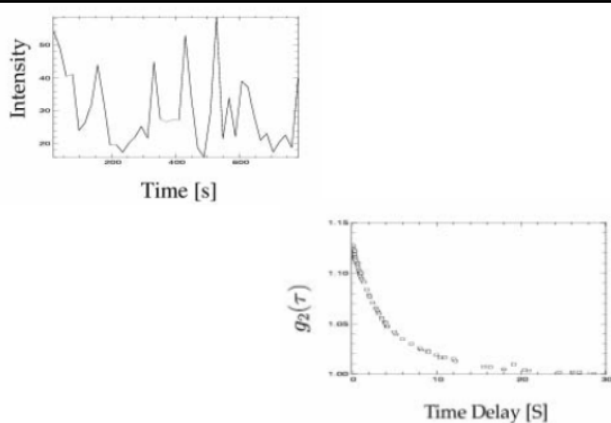
$$G_2(\vec{Q}, \tau) = \langle I \rangle^2 \left[1 + \beta f(Q, \tau)^2 \right]$$

β is a contrast factor related to the beam coherence (varies from 0 to 1)

$$f(\vec{Q}, \tau) = S(\vec{Q}, \tau) / S(\vec{Q}, 0)$$

$$S(\vec{Q}, \tau) = \left\langle \int e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rho_e(0, 0) \rho_e(\vec{r}, \tau) d\vec{r} \right\rangle$$

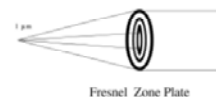
Intensity – intensity correlation function yields the dynamic structure factor of the material



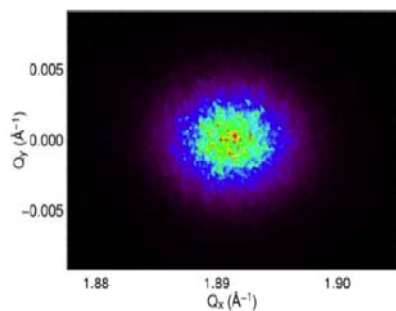
Example 2: Equilibrium atomic fluctuations in Fe₃Al

Khalid, Laaziri, M. Sutton, *et al.*

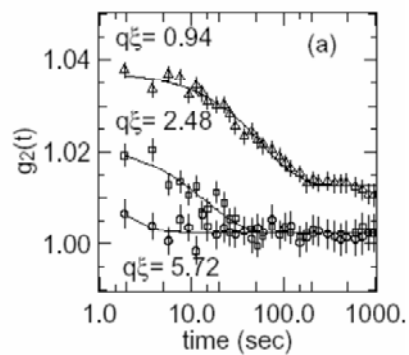
- Look at scattering about a Bragg peak rather than small angle scattering
- Longitudinal coherence length is now important
- Two relevant length scales
- Use of Focusing Optics



Scattering around the Fe_3Al (1/2,1/2,1/2) superlattice peak at 555C



Results



Нанофокусировка

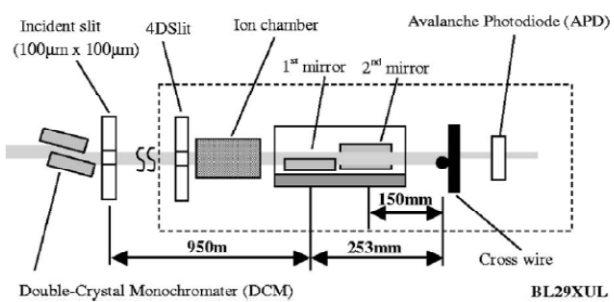


FIG. 8. Experimental setup for focusing tests.

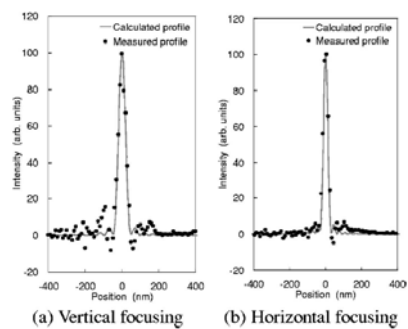


FIG. 9. Two-dimensional intensity profiles experimentally obtained, where scanning pitch is 10 nm. (a) Vertical focusing. (b) Horizontal focusing.

Фазовые переходы

Second order transitions

$$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha P^2 + 1/4\beta P^4 - EP$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c)$$

$$\alpha P + \beta P^3 = E$$

$$T > T_c \rightarrow P_s = 0;$$

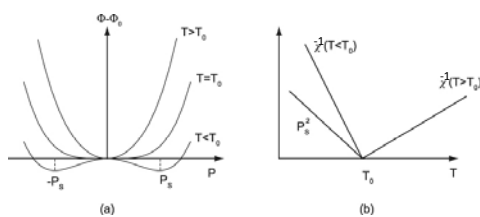
$$T < T_c \rightarrow P_s = \sqrt{-\alpha/\beta(T - T_c)}$$

$$\chi = \frac{dP_s}{dE} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2};$$

$$T > T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c)};$$

$$T < T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{-2\alpha_0(T - T_c)};$$

Second order transitions



Second order transitions E-P

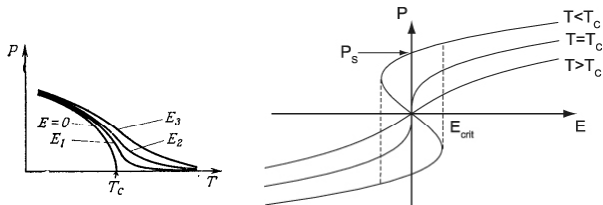
$$E = 0 \rightarrow \Phi_F = \Phi_0 - \frac{\alpha_0^2}{4\beta}(T - T_c)^2 - \quad \text{Same energy for both domains}$$

$$E \neq 0 \rightarrow \Phi^+ = \Phi_F - P_s E; \Phi^- = \Phi_F + P_s E$$

Stability limit from the condition $\chi = \infty$, $m.e. \frac{dE}{dP} = 0$.

$$E_{crit} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{\alpha_0^3}{\beta} \right)^{1/2} (T - T_c)^{3/2} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{P_s}{\chi}$$

Hysteresis loops



First order phase transitions

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - EP$$

$$\alpha \sim (T - T_c); \beta < 0; \gamma > 0$$

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = E$$

1) $P_s = 0$; Corresponds to minimum $T > T_c$

Favorable for all $T > T_1$

$$T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}$$

2) $P_s^2 = \frac{\sqrt{\beta_2 - 4\alpha\gamma} - \beta}{2\gamma}$; Favorable for all $T < T_c$

Stable up to $T = T_2$

$$T_2 = T_c + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\gamma}$$

First order PT

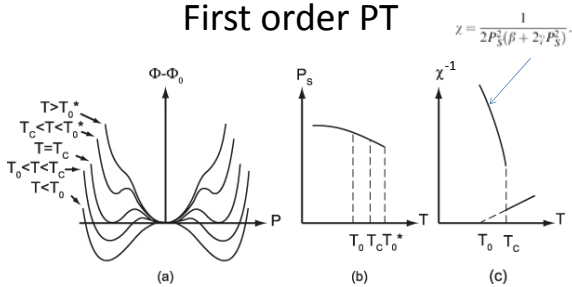


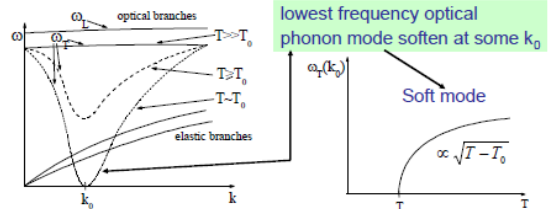
Figure from A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek "Domains in ferroic crystals and thin films", Springer 2010
 In respect to previous slide: $T_0 - T_c$; $T_c - T_1$; $T_0^* - T_2$

Lyddane-Sachs-Teller relation:

(i) In case of resonance process: $\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}$ — high frequency ϵ
 — static ϵ

$$\epsilon(0) = \frac{C}{T - T_0} \rightarrow \omega_T^2 \propto (T - T_0) \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow T_0$$

Transverse optical phonon frequency decreases as $T \rightarrow T_0$



Single ion model

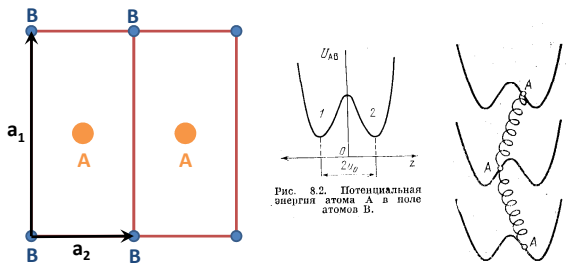


Рис. 8.2. Потенциальная энергия атома А в поле атома В.

Б.А Струков, А.П. Леванюк «Физические основы пьезоэлектрических явлений в кристаллах»

Single-ion model

$$H = \sum_{\mathbf{R}} U_{AB}(u_{\mathbf{R}}) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} U_{AA}(u_{\mathbf{R}} u_{\mathbf{R}'}) = \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{2} a u_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{4} b u_{\mathbf{R}}^4 \right) + \frac{1}{2} c \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (u_{\mathbf{R}}^2 - u_{\mathbf{R}'}^2)$$

$a < 0, b > 0; c$ – spring's force constant

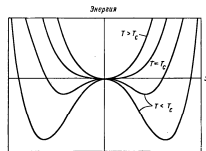
Displacive PT

Consider high temperature and $a \ll c$. It is obvious, that at high temperatures all the ions A surrounding any selected ion in average are in centrosymmetric position. $u_{\mathbf{R}}=0$ for $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0$

$$U = \frac{1}{2} (a + 6c) u_{R_0}^2 + \frac{1}{4} b u_{R_0}^4$$

$$a + \frac{3b}{8\pi} \frac{k_B T}{c} = \frac{3b}{8\pi} \frac{k_B}{c} (T - T_c)$$

$$T_c = \frac{-8a\pi c}{3bk_B}$$



Фиг. 8.8. Зависимость энергии сегнетоэлектрика от смещения ядра (слева) и оболочки (справа). Энергия выражается в произвольных единицах, так же как и температуры, обозначены в виде для каждой оболочки. В фазовых точках (температурах) ядра кристаллов. Для ячеек при T < Tc, ядра и оболочки являются взаимными партнерами, составляя по существу единый дипольный момент, выходящий в определенном направлении.

Cochran illustrates his lattice dynamical theory with a cubic diatomic crystal (see the discussion of GeTe and SnTe in Sec. II of this review). Using the shell model (Dick and Overhauser, 1958), he writes the equations of motion for the crystal as

$$m_1 \ddot{u}_1 = R_0(v_2 - u_1) + (4\pi/3)PZe, \quad (I.12a)$$

$$m_2 \ddot{u}_2 = k(v_2 - u_2) + (4\pi/3)PXe, \quad (I.12b)$$

$$0 = k(u_2 - v_2) + R_0(u_1 - v_2) + (4\pi/3)PYe, \quad (I.12c)$$

where $u_1, u_2,$ and v_2 are the displacements from equilibrium of the positive ions and the cores and shells, respectively, of the negative ions; $Ze, Xe,$ and Ye are the corresponding charges in each case, so that $X + Y + Z = 0$ is required for the crystal to be macroscopically uncharged. Here P is the polarization, and R_0 is a short-range force; k is the intraion (shell-core) force constant for the negative ion. Sinusoidal substitutions for $u_1, u_2, v_2,$

$$m_1 \omega^2 U_1 = R'_0(U_1 - U_2) - (4\pi/3)pZ'e, \quad (\text{I.13a})$$

$$m_2 \omega^2 U_2 = R'_0(U_2 - U_1) + (4\pi/3)pZ'e, \quad (\text{I.13b})$$

$$p(1 - [4\pi(Ye)^2/3v(k + R_0)]) = (Z'e/V)(u_1 - u_2), \quad (\text{I.13c})$$

where $u_1 = U_1 \exp(-i\omega t)$; $u_2 = U_2 \exp(-i\omega t)$; V is the unit cell volume; $P = p \exp(i\omega t)$; $R'_0 = kR_0/(k + R_0)$; $Z' = Z + YR_0/(k + R_0)$; and the definition of polarization

$$p = (e/V)(Zu_1 + Xu_2 + YV_2) \quad (\text{I.13d})$$

has been employed.

Now when an effective field $E = E_0 e(-i\omega t)$ is applied to the crystal at a sufficiently high frequency ω_1 that the cores do not move appreciably, the equilibrium of the shell is determined by

$$E_0 Y e = (k + R_0)V_2 \quad (\text{I.14})$$

and the polarization is

$$p = Y e V_2 / V. \quad (\text{I.15})$$

Thus the electronic polarizability of the negative ion is

$$\alpha_{\infty} = pV/E_0 = (Ye)^2/(k + R_0). \quad (\text{I.16})$$

This polarizability is related to the high-frequency dielectric constant via the Clausius-Mossotti formula

$$4\pi\alpha_{\infty}/3V = (\epsilon_{\infty} - 1)/(\epsilon_{\infty} + 2) \quad (\text{I.17})$$

$$p = Z'e(\epsilon_{\infty} + 2)(u_1 - u_2)/3V \quad (\text{I.18})$$

so that Eqs. I.13ab become, eliminating U_1 and U_2 ,

$$\mu\omega_T^2 = R'_0 - \frac{4\pi(\epsilon_{\infty} + 2)(Z'e)^2}{3V}, \quad (\text{I.19a})$$

where μ is the reduced mass, and the subscript T denotes transverse. The longitudinal mode frequency is derived in the same way, with the addition of the Lorentz field $4\pi P/3$, yielding

$$\mu\omega_L^2 = R'_0 + 8\pi(\epsilon_{\infty} + 2)(Z'e)^2/9V\epsilon_{\infty}. \quad (\text{I.19b})$$

From Eqs. (I.19ab) we see that ω_L can never be zero, since two positive quantities are added

$$[R'_0 = kR_0/(k + R_0) \text{ with } k_1 R_0 > 0].$$

However, ω_T can be zero. In fact, for this to occur, it is not even necessary that $R'_0 \rightarrow 0$. All that is required is for

$$R'_0 = 4\pi(\epsilon_{\infty} + 2)(Z'e)^2/9V. \quad (\text{I.20})$$

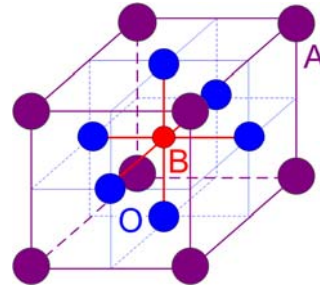
Study of Ferroelectrics by X-ray and neutron scattering

Sergey Vakhrushev

Simple perovskites

Lecture 2

Perovskite structure



In an idealised cubic perovskite constructed of rigid spheres, each cation is the perfect size to be in contact with an oxygen anion; the radii of the ions can then be related:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

To allow for the distortion, a constant, t , is introduced

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

KTaO3 Dielectric and hyper-Raman

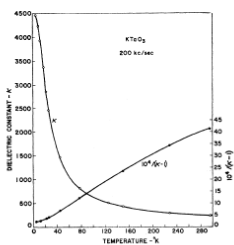


Fig. 1. Dielectric constant and reciprocal susceptibility of KTaO₃ as a function of temperature. Test frequency is 200 kHz.

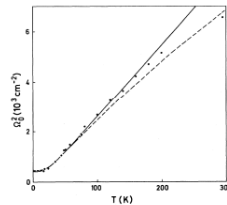


FIG. 6. Square of the soft-mode frequency as a function of temperature. [Dots, hyper-Raman values; dashed line, calculated from the dielectric data of Ref. 23 with the use of the Lyddane-Sachs-Teller relation; solid line, least-squares fit to Barrett's formula for $\epsilon(0)$ to the hyper-Raman values of Ω_s^2 .]

KTaO3 Inelastic neutron scattering

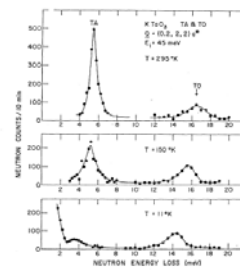
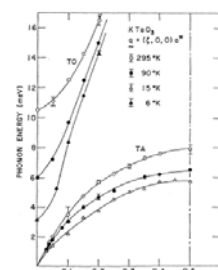
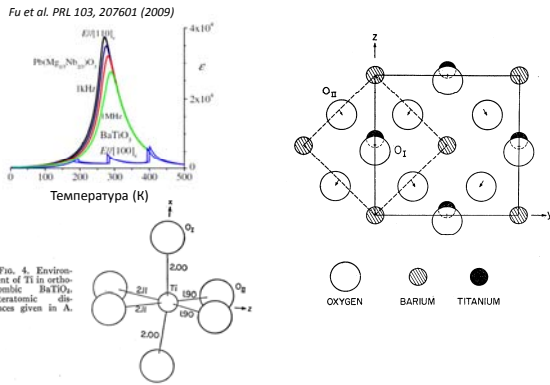


Fig. 1. Examples of inelastically scattered neutron groups in KTaO₃ illustrating the temperature-dependent frequencies and scattering cross sections for the TA and lowest-frequency TO modes with $q = (0, 0, 0)^T$. Due to finite resolution elastic Bragg scattering is seen below about $\Delta E = 3$ meV.



2. Summary of the temperature-dependence dispersion curves for $(\Gamma, 0, 0)$ TA and soft TO phonons in KTaO₃.

BaTiO3 structure



BaTiO₃ INS

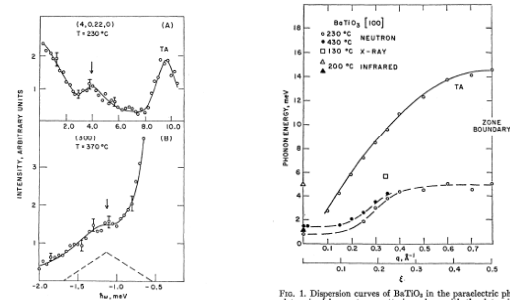
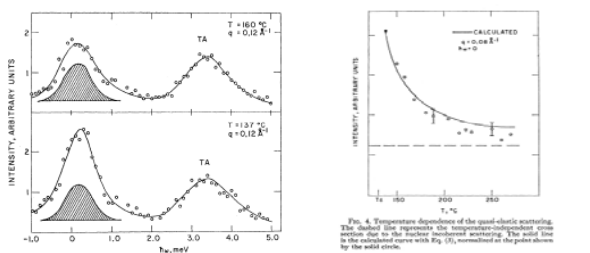


Fig. 2. Energy spectrum of neutron scattering at higher temperatures. Peaks indicated by arrows correspond to excitation of the low frequency mode. Positive values of $\hbar\omega$ correspond to neutron energy loss.

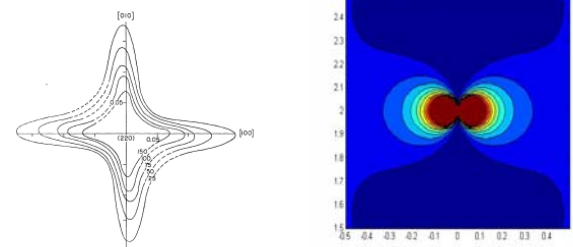
BaTiO₃ – critical scattering



$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \text{const} \frac{1}{A(T-T_0) + q^2 \omega^2 + \gamma^2}$$

Fig. 4. Temperature dependence of the quasi-elastic scattering. The dotted line represents the temperature-independent cross section due to the nuclear incoherent scattering. The solid line in the subplotted figure with Fig. (3), normalized as the peak shown by the solid circle.

BaTiO3 – anisotropic DS



Expected shape for isotropic ferroelectric mode

KNbO₃ (cubic) TA(left) and TO (right) phonons resonances

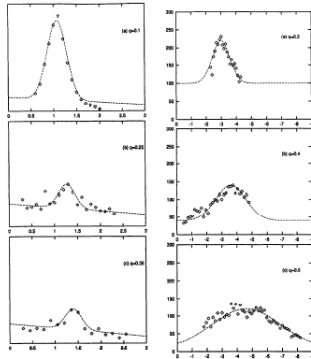


Fig. 4. Peak width of the acoustic mode for various wave vectors $Q = (1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ and $(0, 0, 1)$ at $T = 1030$ K, 727 K and 727 K.

Fig. 5. Peak width of the transverse optic mode for various wave vectors $Q = (1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ and $(0, 0, 1)$ at $T = 1030$ K, 727 K and 727 K.

KNbO₃ (cubic) Phonon dispersion in [100] direction

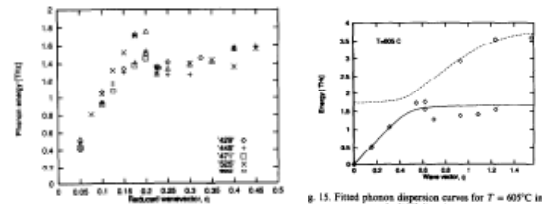


Fig. 9. Temperature dependence of the lowest energy phonon modes.

Fig. 15. Fitted phonon dispersion curves for $T = 695^\circ\text{C}$ in the [100] direction.

KNbO₃ cubic phase

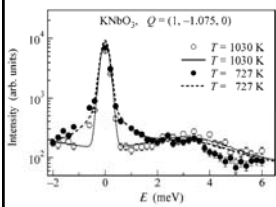


Fig. 3. Neutron scattering spectrum from KNbO₃ at $T = 1030$ and 727 K, respectively. The solid and dashed lines are the results of fit as described in the text. To emphasize the QE component, the intensity is given in a logarithmic scale. Note the pronounced change in the phonon line-shape at lower temperature.

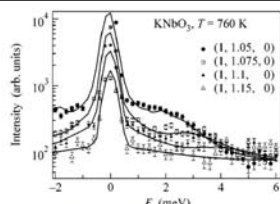


Fig. 5. Observed and fitted inelastic neutron intensities taken in the $(1, 1, 0)$ BZ at $T = 760$ K. Fitted curves were obtained with Eq. (10). Intensity is given in a logarithmic scale.

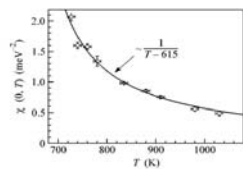
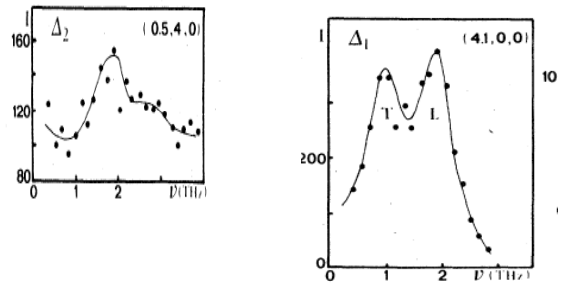


Fig. 6. Temperature dependence of the susceptibility of the QE component. The solid line is a fit to the data as explained in the text.

KNbO₃ (tetragonal) phonon resonances



KNbO₃ (tetragonal)

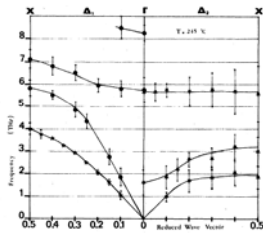


FIG. 3. Dispersion curves of Δ_1 and Δ_2 symmetry in tetragonal KNbO₃.

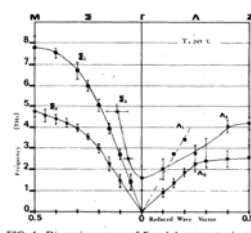


FIG. 4. Dispersion curves of Σ and A symmetry in tetragonal KNbO₃.

KNbO₃ (orthorhombic)

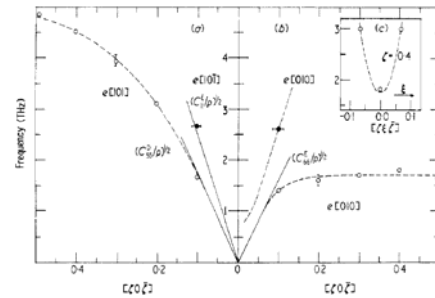
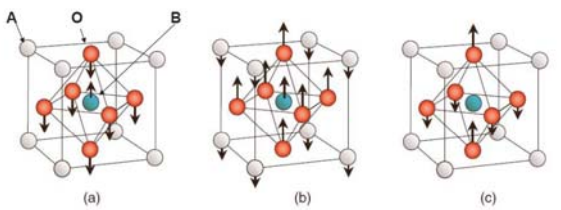


Figure 7. Dispersion curves in the [101] direction.

IR active normal modes in simple cubic perovskites ABO₃



- (a) Slater mode
Ferroelectric soft mode in non-Pb perovskites
- (b) Last mode
Ferroelectric soft mode in Pb-containing perovskites
- (c) Axe mode
Highest frequency

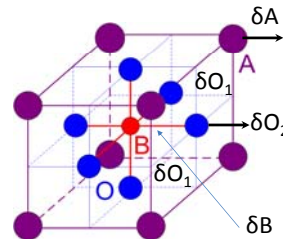
KNbO₃ eigenvectors

$$F_j(\vec{q}, \vec{Q}) = \sum_k \frac{b_k}{m_k} e^{-i\vec{w}_k \cdot \vec{r}_k} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k} (\vec{Q} \vec{u}_k^j(\vec{q}))$$

Q=0.13, TO

$w_{Nb} = 0.007$ $w_K = 0.136$
 $w_{O_1} = 0.080$ $w_{O_2} = 0.070$

From R. Currat et al. J.Phys.C 7, 2521 (1974)



At $q=0$ we expect TO to be Slater mode, i.e. $\delta K \approx 0$

Mode coupling in perovskites

Coupled damped harmonic oscillators

Что мы уже видели и увидим:

Фононные резонансы в системах с мягкими модами, в частности в перовскитоподобных

- ▶ Фононные резонансы в системах с мягкими модами, в частности в перовскитоподобных кристаллах как правило сильно уширены
- ▶ В разных зонах Бриллюэна фононные резонансы имеют различный вид
- ▶ Наряду с неупругим откликом наблюдается квазиупругая компонента - центральный пик (CP).
- ▶ Динамический структурный анализ дает картину смещений, не соответствующую результатам структурного анализа.

Весь комплекс данных указывает на то, что системы сильно ангармонические.

$$\begin{aligned} \ddot{y}_1 + \Gamma_1 \dot{y}_1 + k_1 y_1 &= e_1 E \\ \ddot{y}_1 + \Gamma_1 \dot{y}_1 + (k_1 + k_{12}) y_1 - k_{12} y_2 &= e_1 E, \\ \ddot{y}_2 + \Gamma_2 \dot{y}_2 + (k_2 + k_{12}) y_2 - k_{12} y_1 &= e_2 E, \\ P &= y_1 e_1 + y_2 e_2. \end{aligned}$$

Можем переписать уравнение в эквивалентной форме. Смещения x_i представляют собой линейную комбинацию старых смещений y_i

$$\begin{aligned} \ddot{x}_1 + (\gamma_1 + \gamma_{12}) \dot{x}_1 - \gamma_{12} \dot{x}_2 + \omega_1^2 x_1 &= z_1 E, \\ \ddot{x}_2 + (\gamma_2 + \gamma_{12}) \dot{x}_2 - \gamma_{12} \dot{x}_1 + \omega_2^2 x_2 &= z_2 E, \\ P &= z_1 x_1 + z_2 x_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u &= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} \gamma_1 + \gamma_{12} & \gamma_{12} \\ y_{12} & \gamma_2 + \gamma_{12} \end{pmatrix} &= u \begin{pmatrix} \Gamma_1 & 0 \\ 0 & \Gamma_2 \end{pmatrix} u^{-1}, \\ \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} &= u \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} &= u \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 \end{pmatrix} &= u \begin{pmatrix} k_1 + k_{12} & k_{12} \\ k_{12} & k_2 + k_{12} \end{pmatrix} u^{-1}. \end{aligned}$$

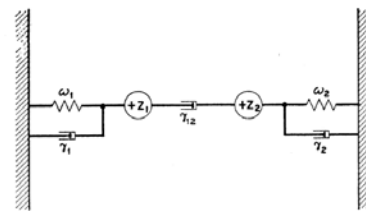


Fig. 2. Mechanical model of two optic mode oscillators with interaction damping. The dashpots γ_1 , γ_2 , and γ_{12} provide damping forces proportional to velocity.

$$\epsilon_1 = \frac{4\pi z_1^2 + i4\pi z_1 z_2 \omega \gamma_{12} / [\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})]}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) + \omega^2 \gamma_{12}^2 / [\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})]} \quad (7)$$

Довольно часто используется формально корректная запись

$$S(Q, \omega) = n(-\omega) \text{Im}(\chi(Q, \omega))$$

Несмотря на корректность она абсолютно бессмысленна. Вместо этого мы запишем:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{coh \ 1ph} = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_s \sum_\tau |F_s(Q)|^2 n(-\omega) \text{Im}(\chi_s(\omega))$$

Пренебрегая межмодовым взаимодействием мы отождествим обобщенную восприимчивость $\chi_m(\omega)$ и запаздывающую функцию Грина $G_{m,m}(\omega)$. В чисто гармоническом пределе запишем для набора мод $(m,n)=1..3N$

$$G_{m,n}^0(\omega) = G_m^0(\omega) \delta_{m,n}$$

$$G_m^0(\omega) = \frac{2\omega_m}{\omega_m^2 - (\omega + i\epsilon)^2}$$

В ангармоническом случае мы можем записать систему самосогласованных уравнений:

$$G_{m,n} = G_{m,n}^0 - \sum_{k,p} G_{m,k}^0 \Pi_{k,p} G_{p,n}$$

Собственная энергия (массовый оператор) м.б. представлена в виде:

$$\Pi_{m,n}(\omega) = \Delta_{m,n}(\omega) - i\Gamma_{m,n}(\omega)$$

Ограничимся случаем явного учета взаимодействия 2-х мод. Разделим матрицу $\Pi_{m,n}$ на диагональную и недиагональную части: $\Pi_{m,n} = \Pi_{m,m} \delta_{m,n} + \Pi_{m,n}^{nd}$. При этом можем записать

$$G_{mn} = G_{mn}^1 - \sum_{k \neq p} G_{m,k}^1 \Pi_{k,p} G_{p,n}; \quad G_m^1 = G_m^1 \delta_{mn}$$

$$G_m^1 = \frac{G_m^0 - G_m^0 \Pi_{mm} G_m^1}{2\omega_m}$$

$$= \frac{2\omega_m}{\omega_m^2 - \omega^2 + 2\omega_m \Pi_{mm}}$$

Продолжим:

$$G_{mm} = \frac{2\omega_m}{\omega_m^2 - \omega^2 + 2\omega_m [\Pi_{mm} - \Pi_{mn} G_{nn}^1 \Pi_{nm}]}$$

$$G_{mn} = -G_{mm}^1 \Pi_{mn} G_{nn} = -G_{mm}^1 \Pi_{mn} G_{nn}^1$$

Пренебрегая недиагональными элементами получаем в качестве первого приближения:

$$G_m^1 = \frac{2\omega_m}{\omega_m^2 - \omega^2 + 2\omega_m [\Delta_{mm}(\omega) - i\Gamma_{mm}(\omega)]}$$

И, полагая $\Delta_{mm}(\omega) = 0$; $\Gamma_{mm}(\omega) = \frac{\omega}{\omega_{mm}} \gamma_{mm}$ получим:

$$G_m^1 = \frac{2\omega_m}{\omega_m^2 - \omega^2 - i2\omega\gamma_m}$$

Важным случаем является переторможенная мода, $\gamma_m \gg \omega_m$ неотличимая от релаксационного возбуждения. Вводя время релаксации $\tau_m = 2\gamma_m/\omega_m^2$ и, пренебрегая в этом случае членом ω^2 можем записать:

$$G_m^1(\omega) = G_m^0 \frac{1}{1 - i\omega\tau_m}$$

С сечением рассеяния

$$\frac{\omega\tau_m}{1 + \omega^2\tau_m^2}$$

Ситуация существенно упрощается в линейном приближении. В этом случае можем записать Π в виде:

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 - i\frac{\omega}{\omega_1}\gamma_1 & \Delta_{12} - i\frac{\omega}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}\gamma_{12} \\ \Delta_{12} - i\frac{\omega}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}\gamma_{12} & \Delta_2 - i\frac{\omega}{\omega_2}\gamma_2 \end{pmatrix} \text{ И, наконец:}$$

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \sum_{m,n=1,2} F_m(\mathbf{Q})F_n(\mathbf{Q})\text{Im}(G_{mn}(\mathbf{q},\omega))$$

KNO DHO fit of phonon resonances

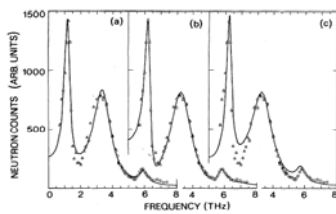


FIG. 4. Damped harmonic oscillator analysis of constant-Q data ($\zeta = 0.12$): (a) independent oscillator fit; (b) coupled oscillator fit with imaginary coupling; and (c) effect of mode interactions. The solid line is calculated with the same values as in (b) for the free-mode parameters and with coupling parameters set to zero.

PbTiO₃

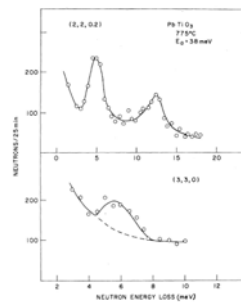


FIG. 2. Representative neutron groups. Data are collected on a small single crystal ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) using pyrolytic graphite monochromator.

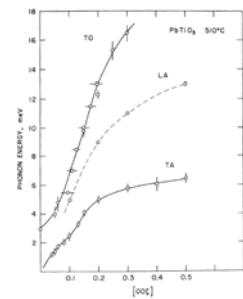


FIG. 1. Three lowest phonon branches in PbTiO₃ at 510 °C. Vertical error flags indicate constant Q scans. The dip in the acoustic branch is due to the mode coupling as explained in the text.

PbTiO₃ continued

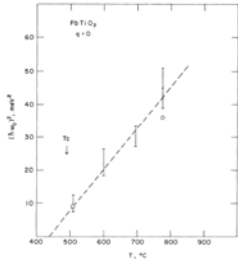


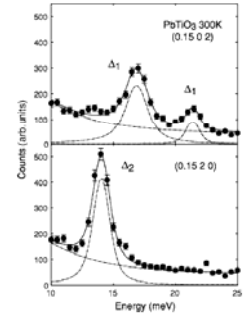
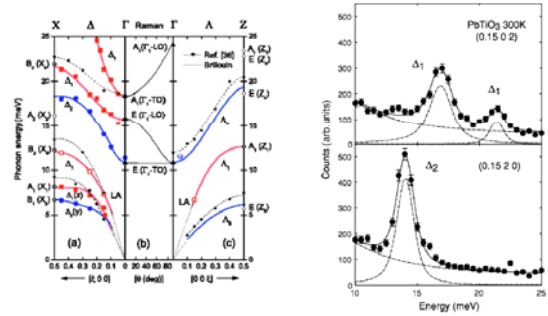
FIG. 3. Soft-mode energy $E_{1/2}$ as a function of temperature. Vertical lines represent extrapolation from flat q values as described in the text. Open circles are direct measurements of partially damped mode at $q=0$.

TABLE I. Atomic shifts in tetragonal PbTiO₃ in units of c . Model (D) assumes that the center of mass is not displaced. The notations, S_1 and S_2 , are used here in a somewhat different way from those in Ref. 11.

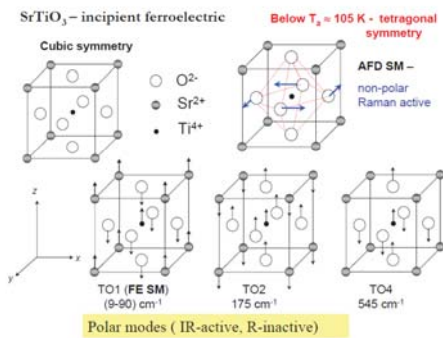
	(D)	(D) = $S_1 + S_2$	S_1	S_2
Pb	0	-0.024	0	-0.024
Ti	0.040	0.016	-0.036	0.052
O	0.112	0.088	0.036	0.052

In PbTiO₃ eigenvectors – combination of Slater (S_1) and Last modes

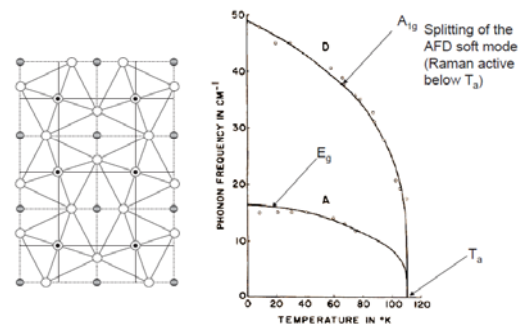
PbTiO₃ Tetragonal phase



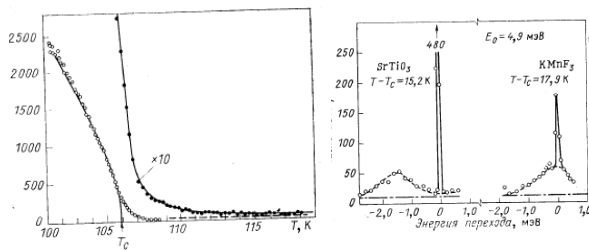
Центральный пик



Antiferrodistortive (AFD) transition in SrTiO₃ in R-point of the Brillouin zone



Интенсивность сверхструктуры и СР



In the quasiharmonic approximation we can write the following expression for the spectral correlation function A_λ , where λ is a composite index including reduced wavevector and mode "number":

$$A_\lambda(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} [\Omega_\lambda^2 - \omega^2 + \Pi_\lambda^{an}(\omega)]^{-1}$$

Here Ω_λ - undisturbed harmonic frequency and $\Pi_\lambda^{an}(\omega)$ - self-energy function.

$$\Pi_\lambda^{an}(\omega) = \Delta_\lambda^0 + i\omega\Gamma_\lambda^0,$$

Δ_λ^0 and $\omega\Gamma_\lambda^0$ are frequency independent constants. This formula corresponds to the classical damped harmonic oscillator with a characteristic "quasiharmonic" frequency (we omit in the following formulas index λ):

$$\omega_\infty^2 = \Omega^2 + \Delta^2.$$

Arising of the central peak can be accounted for by introducing of the frequency dependence of the parameters Δ and Γ . This dependence can be introduced in the form:

$$\Delta(\omega) = \Delta^0 - \delta^2 \left[\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \right]$$

$$\Gamma(\omega) = \Gamma^0 + \delta^2 \left[\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \right]$$

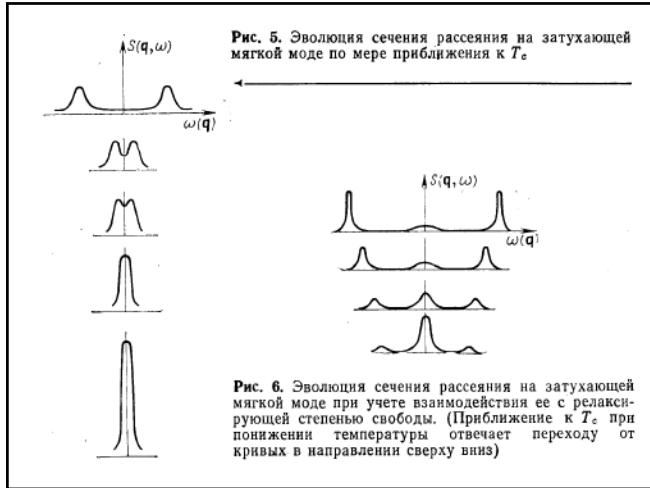
Introducing of such dependence results in the creation of the results in the 2-component response. There is a double-peak damped harmonic oscillator component:

$$S_{DHO} = \frac{\Gamma^0}{(\omega_\infty^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma^0)^2}$$

and central peak component

$$S_{CP} = \left(\frac{\delta^2}{\omega_0^2 \omega_\infty^2} \right) \frac{\gamma'}{\omega^2 + \gamma'^2}.$$

Here $\omega_0^2 = \omega_\infty^2 - \delta^2$ and $\gamma' = \gamma(\omega_0/\omega_\infty)^2$



Relaxors

Lecture 5

Relaxors

- Cubic:
 1. $\text{PbB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$
 $\text{B}'=\text{Mg, Zn}; \text{B}''=\text{Nb, Ta}$ **$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)**
 2. $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$
 $\text{B}'=\text{In, Sc}; \text{B}''=\text{Nb, Ta}$
 3. $\text{A}'_{1/2}\text{A}''_{1/2}\text{BO}_3$
 $\text{Na}'_{1/2}\text{Bi}''_{1/2}\text{TiO}_3$
 4. Lead-Free Relaxors
- Uniaxial
 $\text{Sr}'_{1-x}\text{Ba}'_x\text{Nb}_2\text{O}_6$
- Polymeric Relaxors

Dielectric susceptibility

Figure 1. The temperature dependences of real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric permittivity of PMN measured at different frequencies. The inset represents the frequency dependences of ϵ'' and ϵ'' maxima.

- $\epsilon > 25000$
- Dielectric dispersion down to mHz
- No apparent lattice distortions at low temperatures

Burns temperature

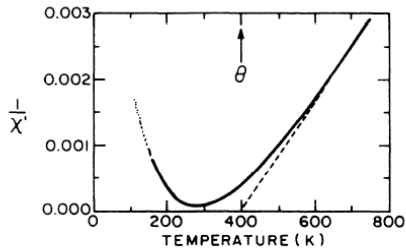


FIG. 2. The inverse of the 100-KHz susceptibility ($1/\chi'$) as a function of temperature. The dashed line is the Curie-Weiss behavior determined from high temperature and θ is the determined Curie temperature.

From Viehland et al. *Phys.Rev. B.* **46**, 8003 (1992) $T_c=398K$, $T_d=630K$

Dielectric Susceptibility (I)

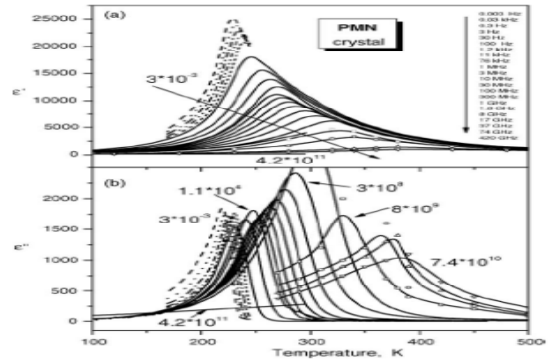
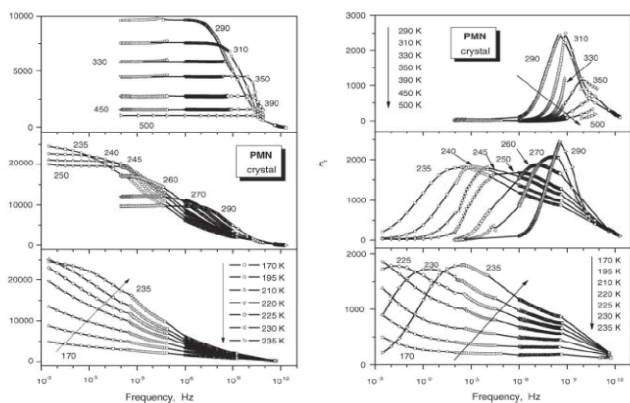
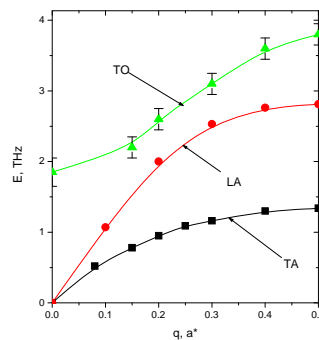


Fig. 1. Temperature dependences of dielectric permittivity ϵ' and loss ϵ'' of PMN single crystal at various frequencies. The numbers near curves denote the frequency in Hz.

Dielectric Susceptibility (I)

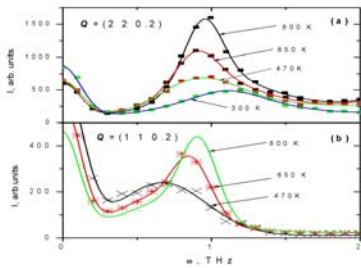


Apparent dispersion curves



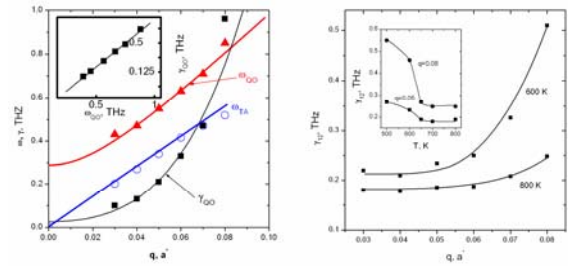
- Exact positions of the neutron resonances depend on the reciprocal lattice vector
- TO mode has very weak temperature dependence at high temperatures

TA Phonons

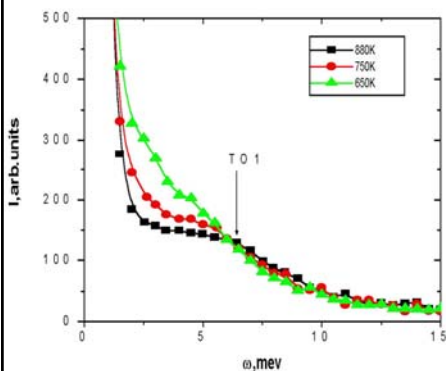


- Temperature evolution of TA phonon signal in PMN near (220) and (110) points

Calculated dispersion curves

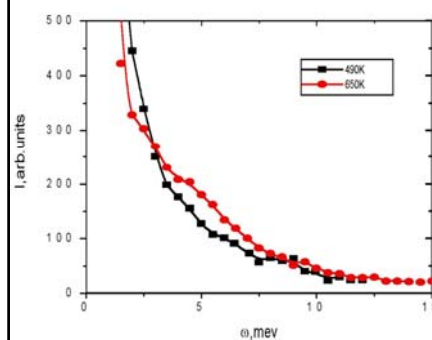


Mode Softening Above T_d

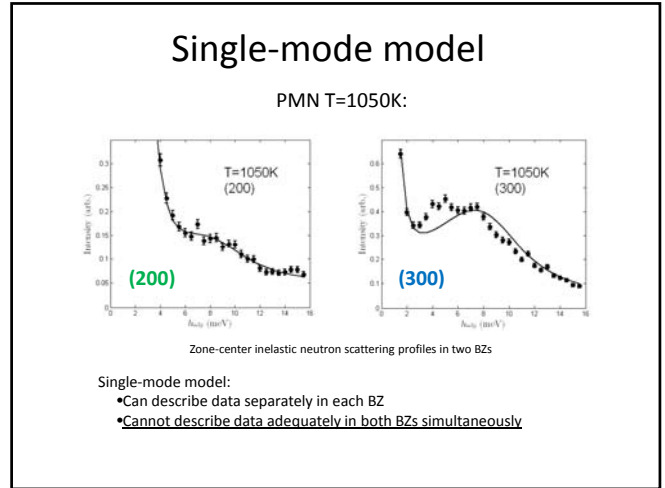
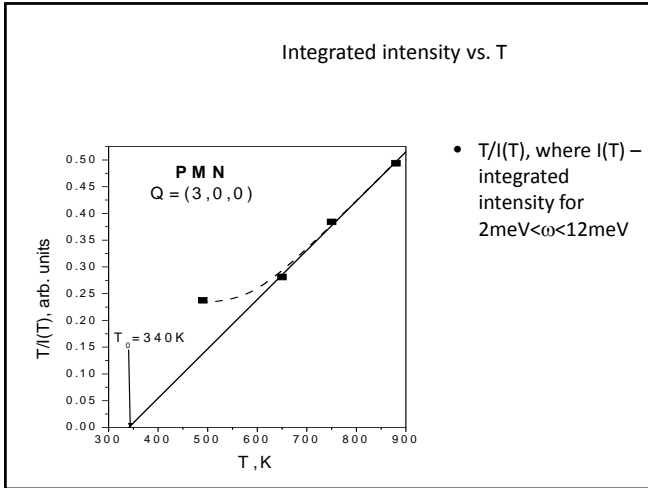


- Temperature evolution of Inelastic neutron scattering pattern at Γ point at $T > T_d$

Mode Hardening Below T_d



- Temperature evolution of Inelastic neutron scattering pattern at Γ point at $T < T_d$



Data treatment

Mode coupling formalism:
Scott JF, Rev. Mod. Phys., 46, 1 (1974)

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \propto n(\omega) \sum_{i,j=1,n} F_i(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{q}) F_j(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{q}) S_{ij}(\omega)$$

$$S_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_i^2 - \omega^2 + i\Gamma_i \omega & \dots & \Delta_{in}^2 + i\Gamma_n \omega \\ \dots & \dots & \dots \\ \Delta_{in}^2 + i\Gamma_n \omega & \dots & \omega_n^2 - \omega^2 + i\Gamma_n \omega \end{pmatrix}$$

Simple q-dependent laws for each mode:

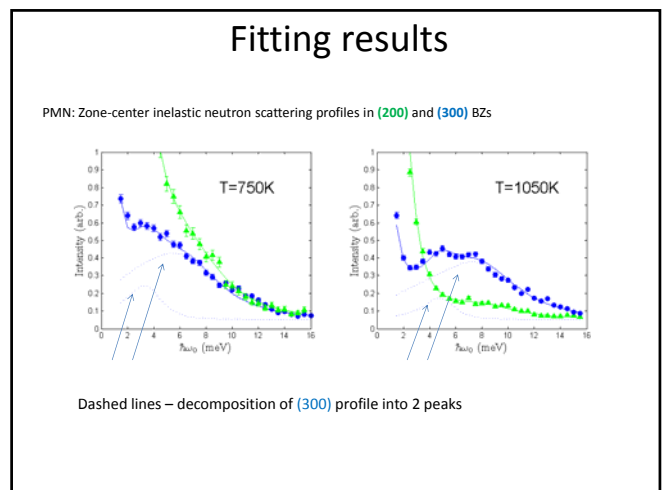
$$\omega_{TA} = A \cdot \sin \pi q$$

$$\omega_{TO} = B + C \cdot \sin^2 \pi q$$

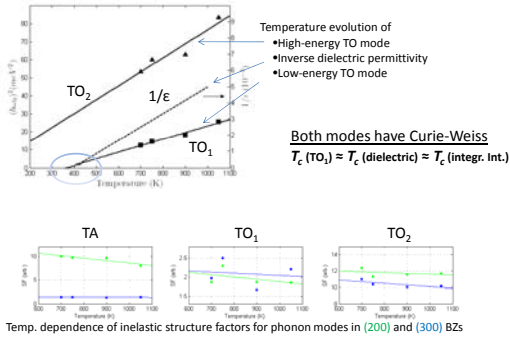
$$\gamma_i = \gamma_{i0} + M \cdot q^2$$

$$F_i = F_{i0} + G \cdot q$$

Simultaneous fitting of data from (200) and (300) BZs



Temperature evolution

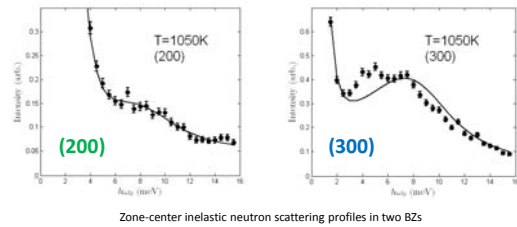


IMF-ISAF-2009, Xi'an, China, 23-28 August 2009

69

Single-mode model

PMN T=1050K:



Single-mode model:

- Can describe data separately in each BZ
- Cannot describe data adequately in both BZs simultaneously

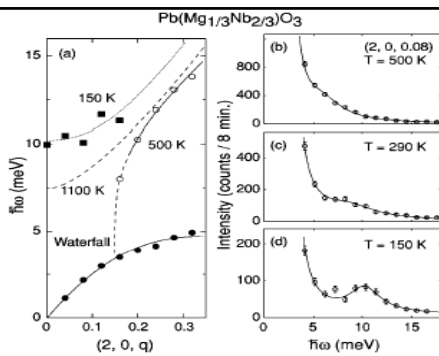


FIG. 1. (a) TO-phonon dispersion at 150 K (solid squares), 500 K (open circles), and 1100 K [dashed line (Ref. 11)]. Solid circles show the TA-phonon dispersion at 500 K. Constant- Q scan profiles at $(2, 0, 0.08)$ are shown at (b) 500 K, (c) 290 K, and (d) 150 K. Solid lines in (b), (c), and (d) are fits of the data to a resolution-convoluted Lorentzian function. When compared to those at $(2, 0, 0)$, these profiles suggest that higher- q TO modes recover before those at lower- q upon cooling below T_c .

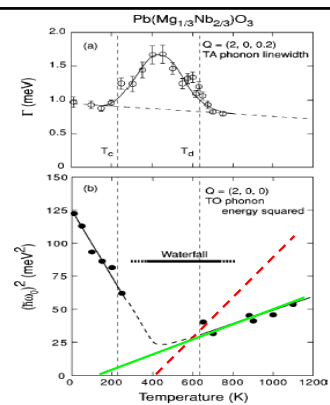
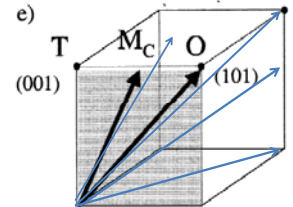
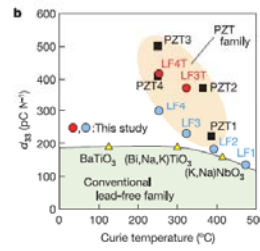


FIG. 2. (a) TA-phonon linewidth Γ at $(2, 0, 0.2)$ obtained from resolution-corrected fits to a Lorentzian function. (b) Temperature dependence of the TO-soft-phonon energy squared. Vertical dashed lines correspond to $T_c=213$ K and $T_d=620$ K. The temperature range where the waterfall feature appears is indicated by the thick horizontal line. The other dashed and solid lines are guides to the eye.

KNN and 5-modes model

d33 vs T

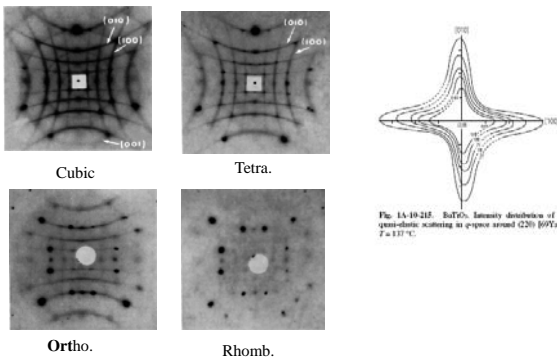
LF – Li-doped KNaNbO₃ based compounds



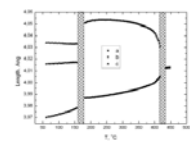
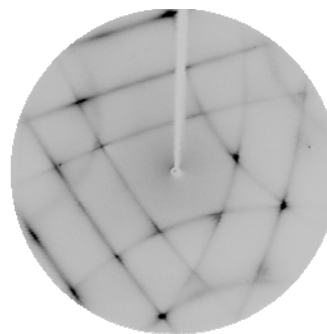
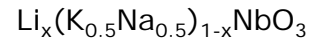
One of the major questions – polarization rotation path

Y. Saito et al., Nature, 432, 84 (2004)

KNbO3 and BaTiO3

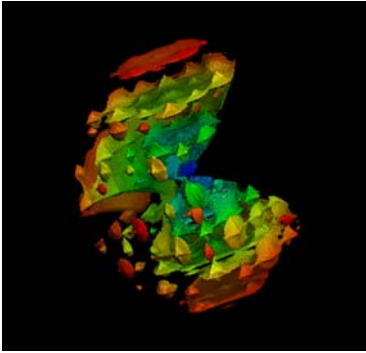


Diffuse scattering in perovskite Piezoelectrics



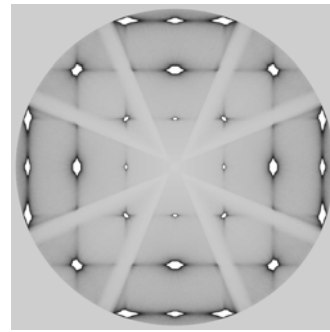
High temperature: cubic phase, three families of diffuse planes normal to <100>, <010>, <001>

Diffuse scattering in perovskite Piezoelectrics
 $\text{Li}_x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{NbO}_3$

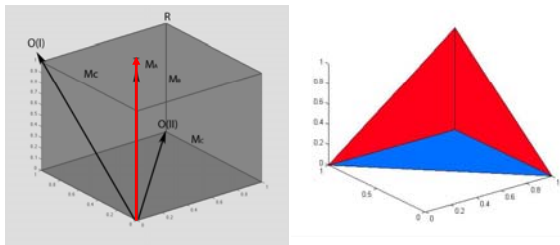


High temperature:
 cubic phase, three families of
 diffuse planes normal to
 $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$

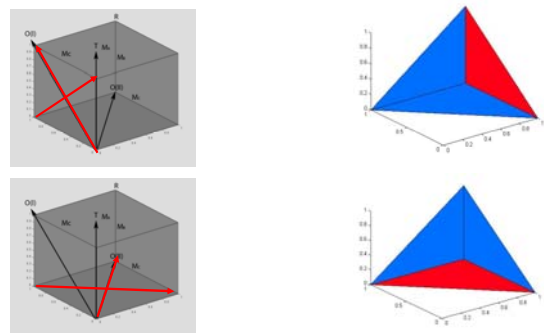
KNN (hk0) crosssection



Schematic picture of DS in tetragonal phase

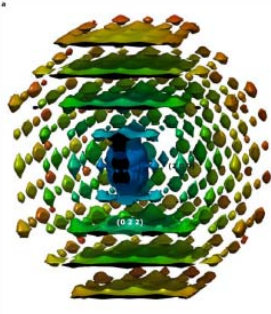


Schematic picture of DS in orthorhombic phase



Diffuse scattering in perovskite Piezoelectrics

$\text{Li}_x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{NbO}_3$



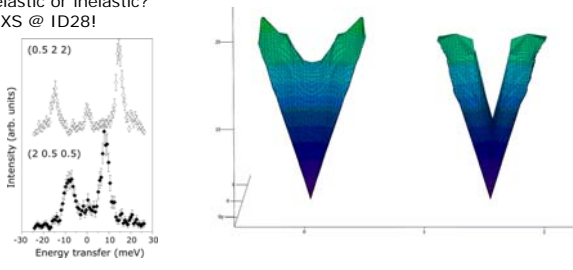
In LKNN both Polarization Rotation Paths are realized

Room temperature: orthorhombic phase one family of diffuse planes normal to $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$

Phonons only: no static disorder

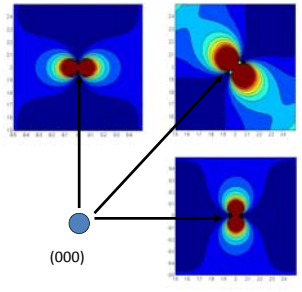
Ambient temperature:
orthorhombic phase, only one family of diffuse planes normal to $\langle 100 \rangle$ survives

elastic or inelastic?
IXS @ ID28!



sharp diffuse features correspond to strong phonon anisotropy

Anisotropy of the DS in cubic perovskites. (I) - isotropic dispersion



Anisotropy of the dispersion (hk0) plane without coupling

Starting point

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,\mathbf{q}} m_i |\dot{\mathbf{u}}_i(\mathbf{q})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2, \mathbf{q}} \mathbf{u}_{i_1}(\mathbf{q}) \hat{\Phi}_{i_1, i_2}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{i_2}(-\mathbf{q}) - \sum_{i,\mathbf{q}} e_i \mathbf{u}_i(\mathbf{q}) \mathbf{E}(-\mathbf{q}) + \frac{\epsilon_\infty}{2} \sum_{\mathbf{q}} |E(\mathbf{q})|^2,$$

$q \rightarrow 0$ limit
separate Acoustic \mathbf{u} and Optic \mathbf{x} degrees of freedom
 b - enumerates modes

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} [\dot{\mathbf{u}}(-\mathbf{q}) \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{q}) + \mathbf{u}(-\mathbf{q}) \hat{A}(\mathbf{q}) \mathbf{u}(\mathbf{q}) + \sum_b \{ \hat{\mathbf{x}}_b(-\mathbf{q}) \hat{\mathbf{x}}_b(\mathbf{q}) + \lambda_b \mathbf{x}_b(-\mathbf{q}) \mathbf{x}_b(\mathbf{q}) + 2\mathbf{u}(-\mathbf{q}) \hat{V}_b^0(\mathbf{q}) \mathbf{x}_b(\mathbf{q}) \} + \sum_{b,b'} \mathbf{x}_b(-\mathbf{q}) \{ \hat{S}_{b,b'}(\mathbf{q}) + \hat{\Phi}_{b,b'}^E(\mathbf{q}) \} \mathbf{x}_{b'}(\mathbf{q})],$$

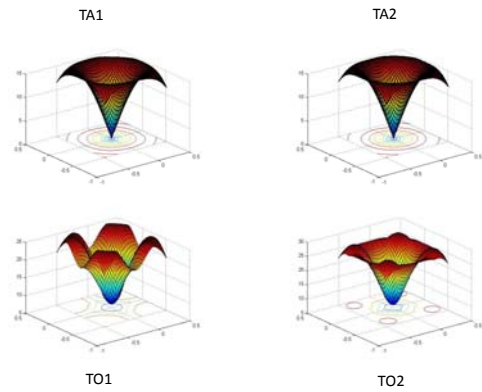
5 modes (2*TA+LA*2*TO) model

$$\mathcal{H}^{(5)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} [\dot{\mathbf{u}}_{-\mathbf{q}} \dot{\mathbf{u}}_{\mathbf{q}} + \mathbf{u}_{-\mathbf{q}} \hat{A}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{x}}_{-\mathbf{q}} \dot{\mathbf{x}}_{\mathbf{q}} + \lambda \mathbf{x}_{-\mathbf{q}} \mathbf{x}_{\mathbf{q}} + \mathbf{x}_{-\mathbf{q}} \hat{S}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_{\mathbf{q}} + 2\mathbf{u}_{-\mathbf{q}} \hat{V}(\mathbf{q}) \mathbf{x}_{\mathbf{q}}] \quad (11)$$

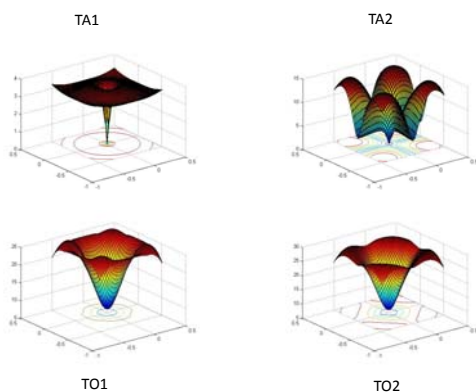
The components of the tensors \hat{A} , \hat{S} and \hat{V} that give non-vanishing contributions in the subspace $(x_1, x_2, u_1, u_2, u_3)$ in the small- q limit are

$$\begin{aligned} \hat{A} &= q^2 (A_t g^t + A_a g^a), \\ \hat{S} &= q^2 (S_t g^t + S_a g^a), \\ \hat{V} &= q^2 (V_t g^t + V_a g^a), \end{aligned} \quad (12)$$

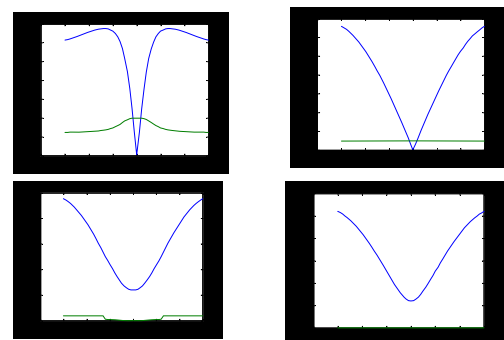
KNN uncoupled modes



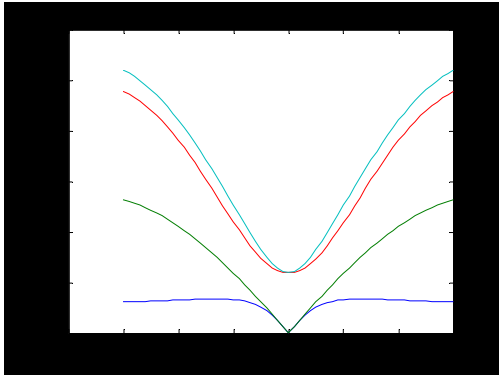
KNN coupled modes



1-d along (110)



1-d along (110) (transverse modes only)



Imitation of KNN and similar

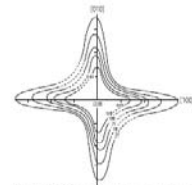
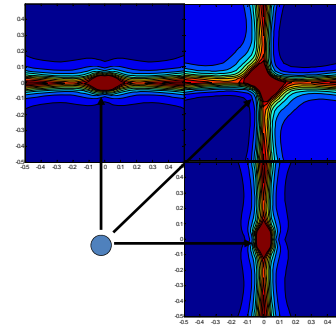
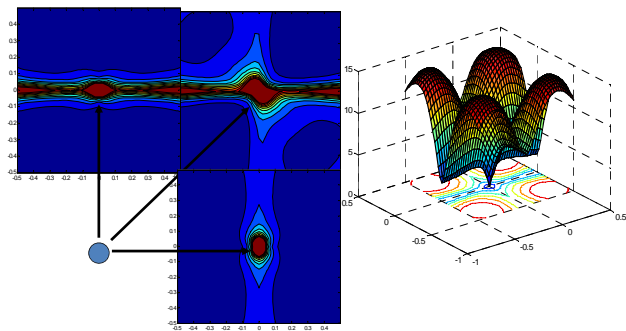


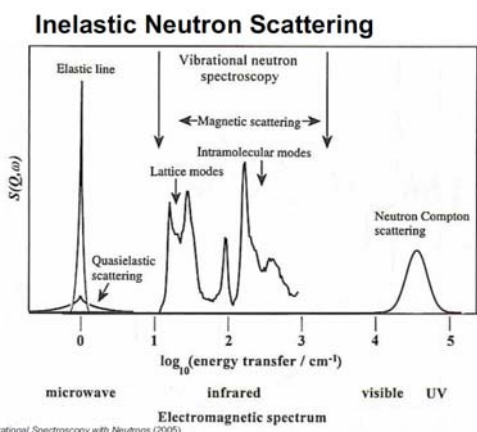
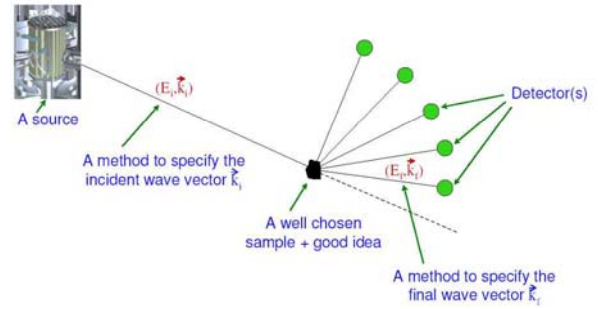
Fig. 1A-19-211. BaTiO_3 . Intensity distribution of the quasi-elastic scattering in q -space around (220) $(00\bar{1})$ at $T = 117^\circ\text{C}$.

Imitation of KNN and similar Tetragonal phase



Техника нейтронной спектроскопии

Принципиальная схема



Методы монохроматизации нейтронов

- 1. Bragg Diffraction**
 TAS, Backscattering
- 2. Time-of-Flight (TOF)**
 DCS, Backscattering (?)
- 3. Larmor Precession**
 Spin Echo

Нейтронные спектрометры: кристаллические и времяпролетные

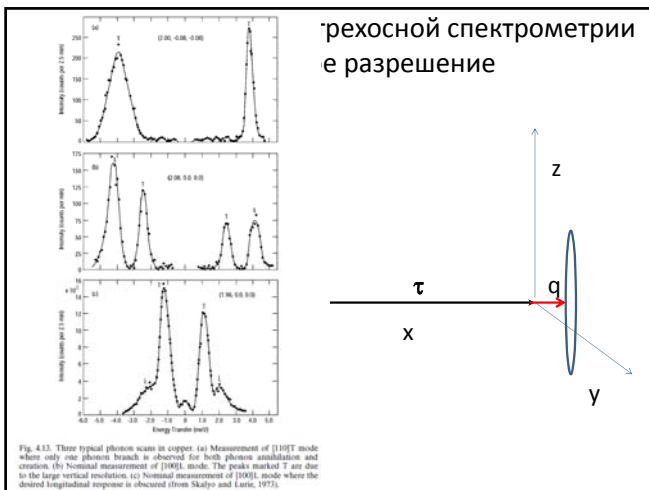
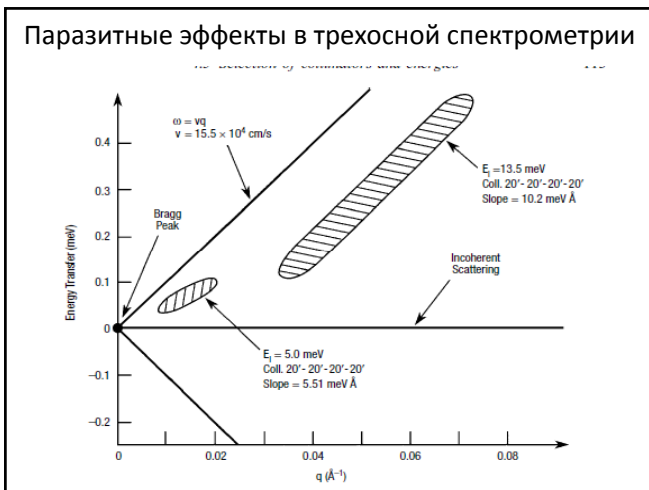
Монохроматор
Образец
Анализатор
Детектор

Прерыватели
Образец
Детектор

Сменные фокусирующие монохроматоры и анализаторы

Наиболее распространенные – Cu (111), PG(002), Si(111)

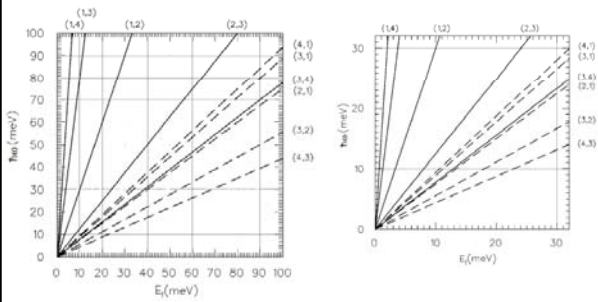
Для работы с поляризованными нейтронами
– Heusler alloy (Cu₂MnAl (111)), d=3.437Å



Паразитные эффекты в трехосной спектрометрии

Высшие порядки

$$E_f - E_i = \hbar\omega \neq 0; n_A^2 E_f - n_M^2 E_i = 0$$



Фильтры. 1 – фильтры быстрых нейтронов

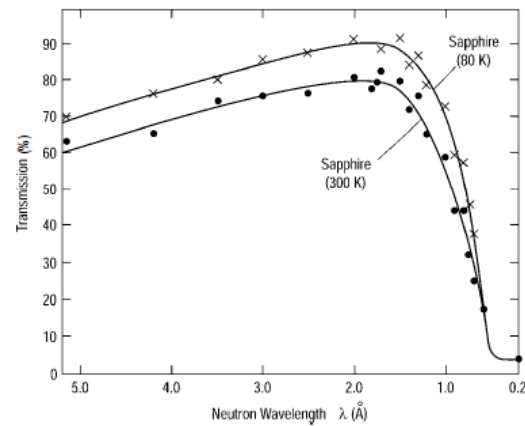
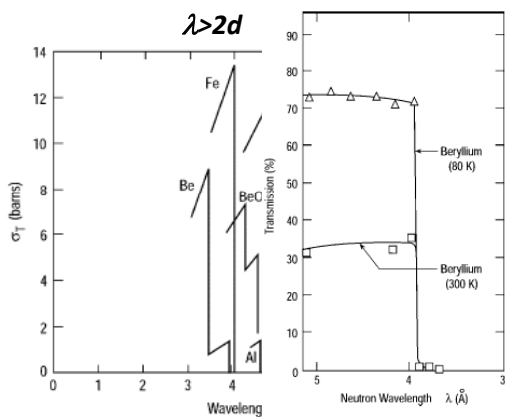
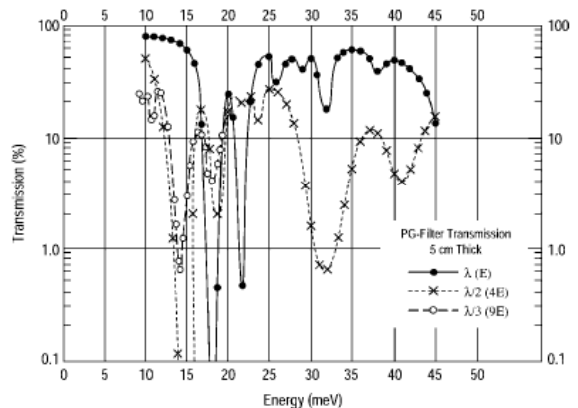


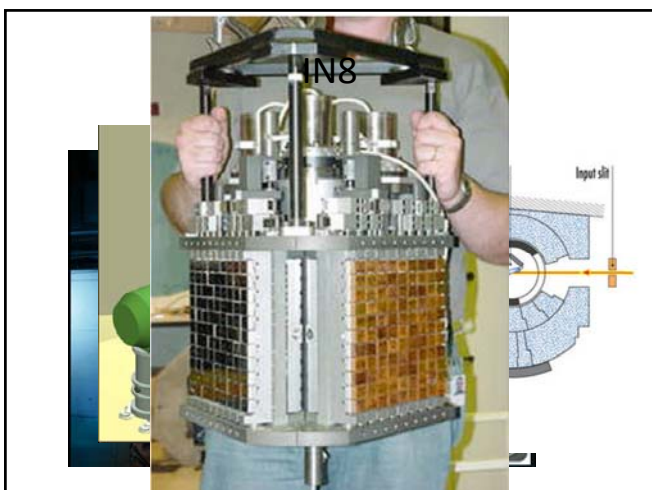
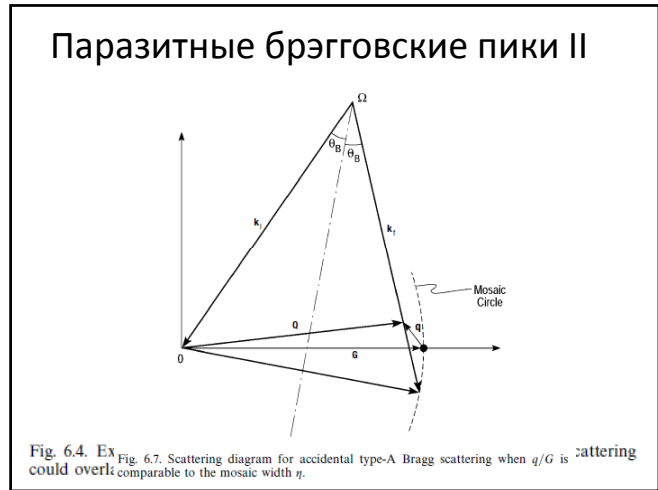
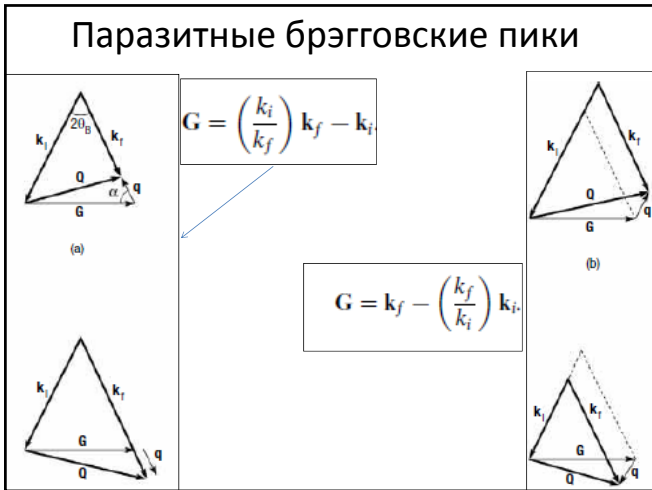
Fig. 2
Dollji

2- Брэгговские поликристаллические фильтры



Пиролитический графит





СПЕКТРОМЕТРЫ НА ГОРЯЧЕМ ИСТОЧНИКЕ



IN1-TAS

classical 3-axis scheme
variable incident and
scattered neutron energy

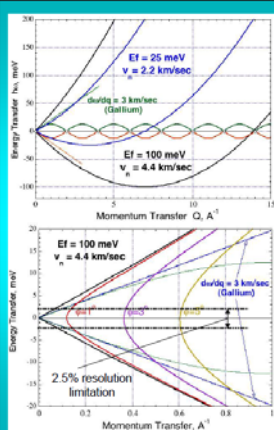
collective excitations
in single crystals

atomic dynamics in
liquids and glasses

IN1-BeF

fixed scattered energy

molecular dynamics
H-containing
compounds
Phonon DOS



For periodic structures (single crystals)
neutron energy can be of the order of
typical excitation energies $E_c \sim h\omega_{max}$;
one can choose BZ ($Q = G + q$ with $G \neq 0$)

For liquids $G = 0$ and $Q = q$ is unavoidable

Brillouin scattering = life at
small scattering angles: $\sim 1 - 10$ degrees

$V_s > V_{sound}$
is necessarily required

$V_s \sim 1.5 V_{sound}$ is a reasonable minimum
as a result E_i (or E_f) $\gg h\omega_{max}$ (at BZ2)

Small scattering angles:

Need in fine beam collimation (α)
before and after the sample

This demand is favorable as well for the
energy resolution and maximization of the
accessible energy transfer range

But severe decrease in luminosity: count rate $\sim \alpha^4$

A typical experiment $\sim 10-12$ days
(5-7 Q-values, 1-2 temperature points)

Instrument background is a key issue.



Molecular vibrations in complex compounds studied with Beryllium filter-analyser IN1-BeF

Almost infinite list of materials which can be investigated because
polycrystals are sufficient to obtain integral characteristics of
vibration spectra such as Phonon DOS

however a few experiments with single crystal or oriented (textured)
samples brought in an important insight to their lattice dynamics

Recent examples include: metal hydrides, hydrogen absorbers, compounds
with hydrogen bonds, catalysts (Pt-based, Raney Co), molecular sieves
(zeolites), nanocrystalline oxides, biological matter, minerals (kaolinite),
water in hydrates, amorphous materials etc.

10 publications in the year 2009

Beryllium-Filter analyser
 (fixed energy window for scattered neutrons)
 Constant scattered energy $E_s = 3.5$ meV
 Constant resolution $\Delta E_s = 3$ meV
 Incident energy E_i varies "step-by-step"
 ($E_i = 14 - 1000$ meV)
 Monochromatic line resolution
 $\Delta E_i = 1$ meV \rightarrow (20-40 meV)
 as a function of incident energy,
 selected monochromator plane
 and beam collimation

Flexible variation of the energy resolution
 permits gains in intensity for small or
 poorly scattering samples

The full energy resolution
 is a combination of
 variable ΔE_i and
 constant ΔE_s

Relative resolution (1/%)
 Energy transfer from $E_i=3.5$ meV

Neutron scattering for studies of condensed matter

Neutron sources:

- nuclear reactors (steady-state)
- spallation sources (pulsed, driven by proton accelerators)

Neutron beams are extracted from moderators
 where they are slowed down from Mega-volt (MeV, nuclear energies)
 to milli-volt (meV, condensed matter range)

"white" spectrum: (quasi-) Maxwellian distribution
 similar to ideal gases
 average energy \sim temperature of the moderator

Typical moderator - water ("light" H_2O or "heavy" D_2O)
 $T \sim 300K$ (30 meV)
 "Neutron gas" with densities $< 10^{12}/cm^3$
 (the highest, as at ILL)

Neutrons interact weakly with condensed matter:
 relatively big samples are required: typically $\sim 1cm^3$ (mass 1gram) and
 always need in more intense beams for research

Neutron scattering for studies of condensed matter

"cold" and "hot" neutron sources:
 locally modifying the moderator temperature

"cold": a few liters of liquid D_2 ($T \sim 26$ K)
 cooled by liquid He circuit

"hot": a few kilograms of Graphite (as at ILL) or $BeO...$
 heated up to 2500K mostly by reactor gamma-radiation

A hot source:
 schema
 and
 Installation
 (FRM-2)

"Hot Source": graphite at 2200 °C (heated by radiation from working fuel element)

$3 \cdot 10^{10}$ n/cm²sec

Spectrum enriched with
 neutron energies 100-500 meV

Crystal monochromator: Cu (focusing) or Si (bent ideal)

Single crystal samples: three-axes set-up (phonon and magnon dispersion)
 Powder samples: fixed scattered energy (two-axes) set-up (phonon DOS)

Two-axes (fixed scattered energy) set-up

powder samples:
scattering intensity is practically not sensitive to the scattering angle

instrument luminosity can be increased through opening of the solid angle for scattered neutrons

Such improvements are requested because samples of novel materials appear first in small quantities

In order to improve the instrument capabilities for the Phonon DOS studies we have initiated construction of the new spectrometer called

INI-LAGRANGE

(Large GRaphite ANalyzer for Genuine Excitations)

with a different principle of analyzing scattered neutron energy

In order to improve the capabilities for the Phonon DOS studies we have designed and built the new spectrometer called

INI-LAGRANGE

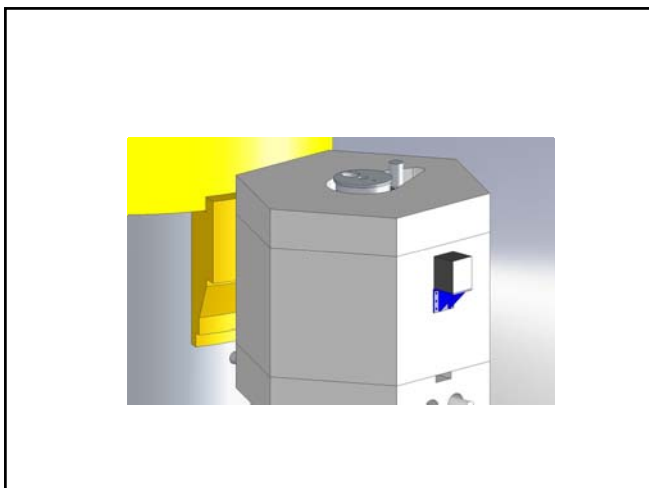
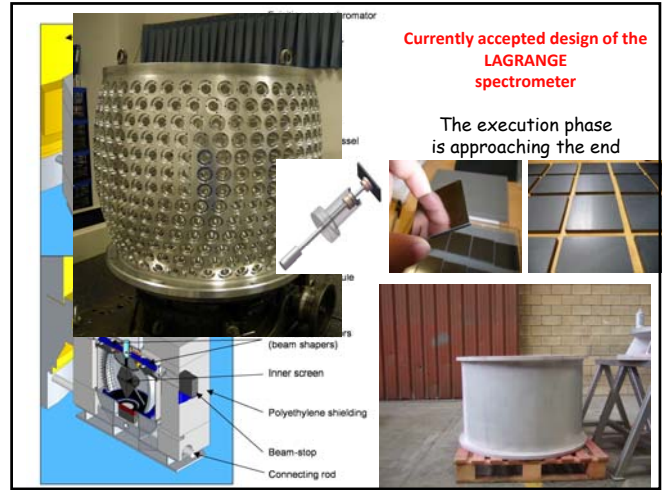
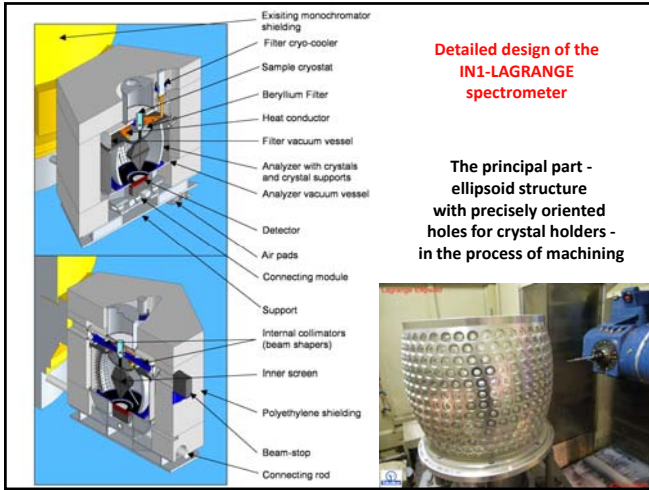
(Large GRaphite ANalyzer for Genuine Excitations)

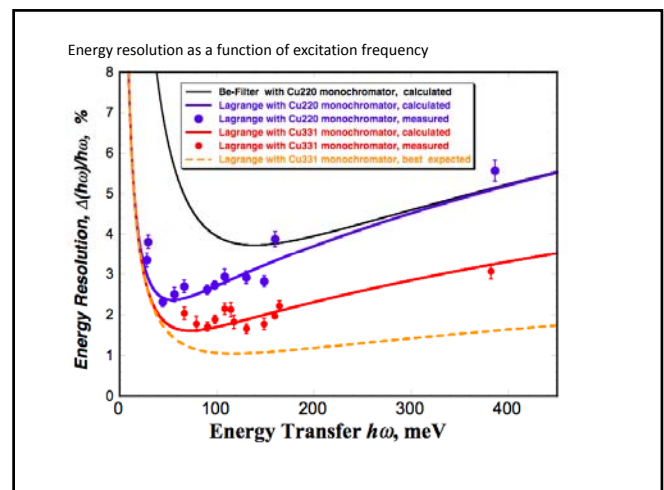
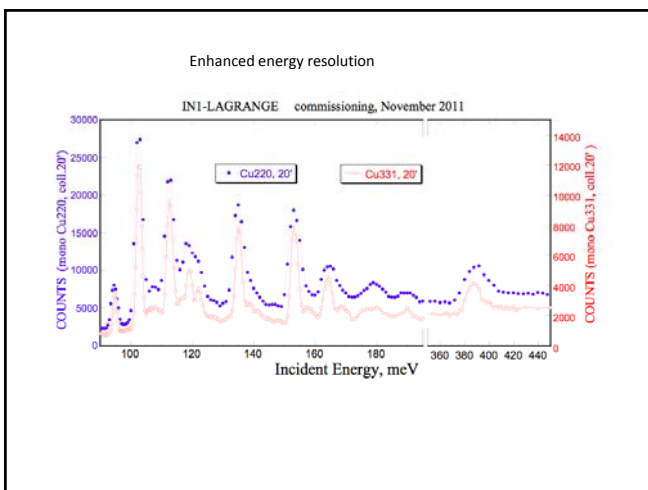
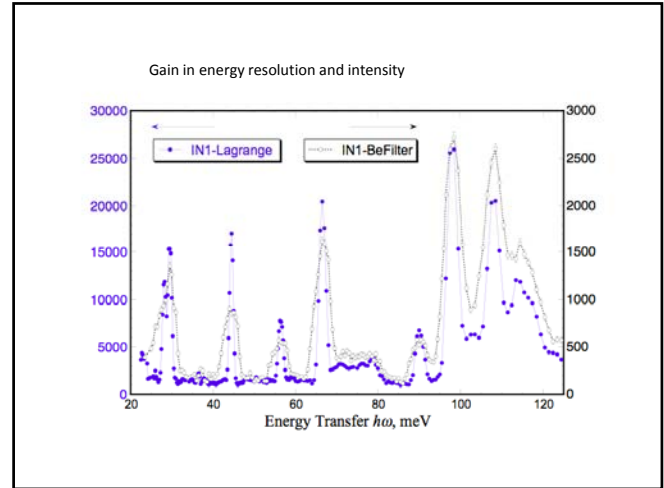
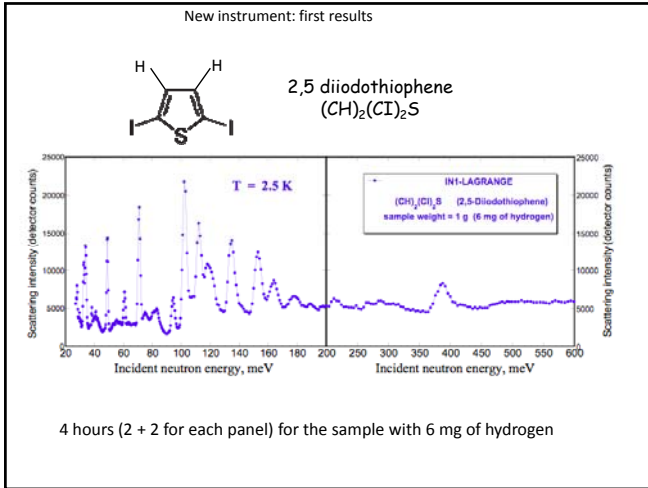
Collecting scattered neutrons in a very large solid angle using space focussing

using space focussing:
a small single counter - increase in solid angle (2.5 Sterad or 20% of 4π) without multiplying counting volume

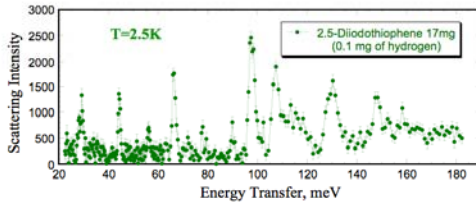
characteristic instrument volume $\sim 1 \text{ m}^3$

low and sample-independent BG: protection on the sample-counter path





A sample with 0.1 mg of hydrogen
 15 hours for both sample and empty container runs

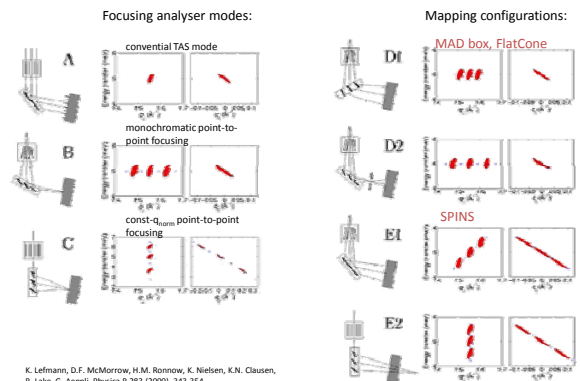


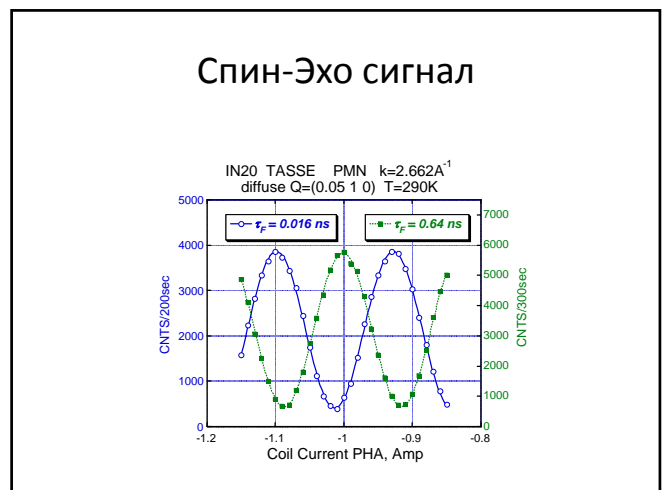
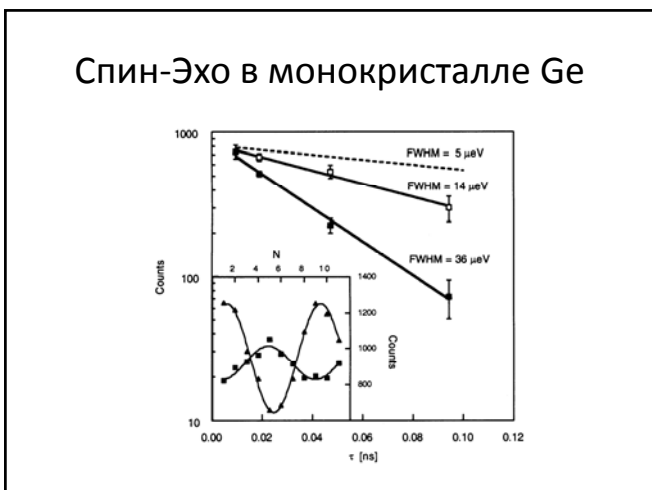
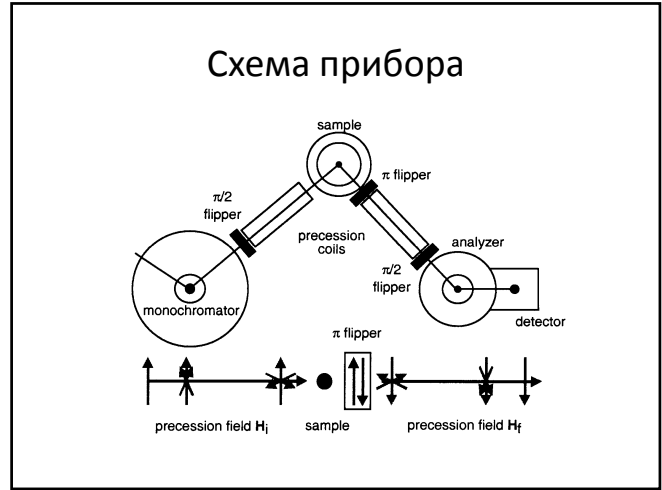
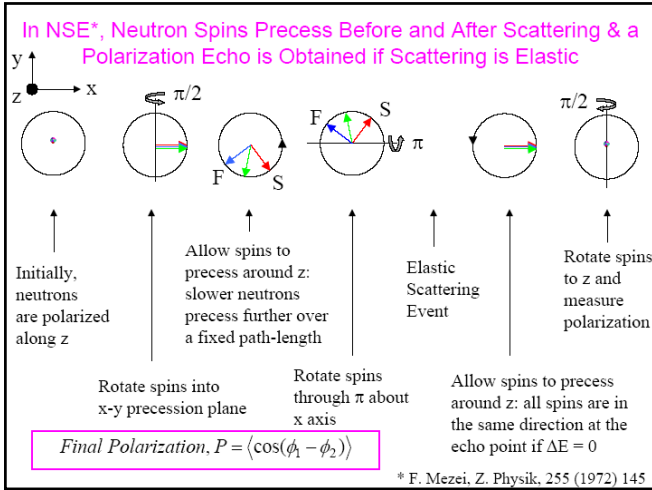
МУЛЬТИАНАЛИЗАТОРНЫЕ СИСТЕМЫ

FLATCONE

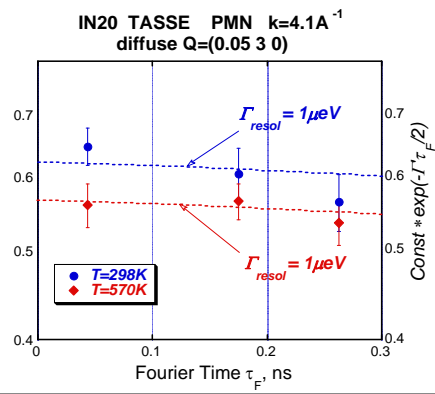
- [Kulda](#)

RITA - Re-invented Three Axis Spectrometer





Центральный пик в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$



СПЕКТРОМЕТР ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

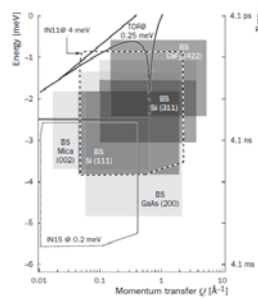


Figure 1 - Region in energy momentum transfer or (Q,ω) range which is accessible to neutron backscattering instruments. The lowest accessible energy is limited by the instrumental resolution. Regions for existing reactor-BS instruments are presented by the dark areas, their possible extensions by grey areas. NSE and TOF spectrometers are compared at certain incident energies (IN11 at 4 meV, IN15 at 0.2 meV and a typical chopper TOF instrument at 0.25 meV) and the lines show the limits of the accessible range. BS instruments on spallation sources are not shown. Their energy resolution is somewhat better (typically 2-4 μeV) than for TOF spectrometers, but worse than for reactor-BS instruments. The main advantage of BS over TOF is that the excellent energy resolution can also be achieved at high Q values.

Базовые идеи

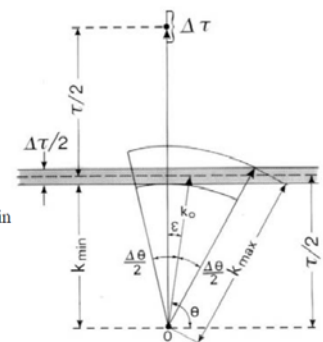
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \text{ctg} \theta \Delta \theta \quad (2)$$

$$\frac{\Delta k}{k} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \theta}{2} + \varepsilon \right)^2 + \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

For exact backscattering we obtain

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{(\Delta \theta)^2}{8} + \frac{\Delta \tau}{\tau}$$



«Дарвиновский столик»

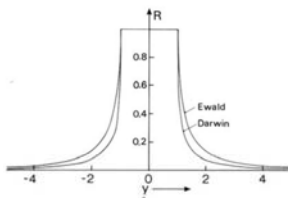


Fig. 2. Ewald and Darwin curves for perfect crystals.

$$R = \begin{cases} 1 & |y| \leq 1 \\ 1 - \frac{\sqrt{y^2 - 1}}{|y|} & |y| \geq 1 \end{cases} \quad \text{(Ewald) (7)}$$

$$R = \begin{cases} 1 & |y| \leq 1 \\ \left(|y| - \sqrt{y^2 - 1} \right)^2 & |y| \geq 1 \end{cases} \quad \text{(Darwin) (8)}$$

$$\Delta y = \frac{16\pi F_r N_c}{\tau^2} \equiv \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

$$\Delta E_{ext} = 2E \frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\hbar^2}{m} 4\pi F_r N_c$$

$$E = \frac{\hbar^2 (\tau^2 / 4)}{2m}$$

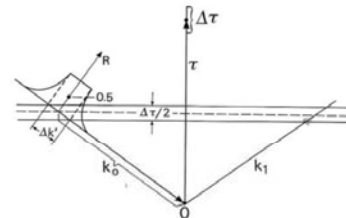


Fig. 3. Effect of primary extinction on the Bragg reflection shown in reciprocal space

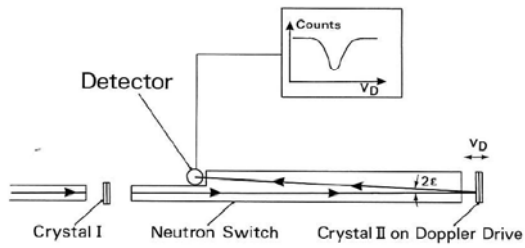
Table 1

Crystal plane	$\frac{\Delta \tau}{\tau}$	ΔE_{ext} (meV)	λ (Å) for $\Theta = 90^\circ$
Si (111)	$1.86 \cdot 10^{-5}$	0.077	6.2708
Si (311)	$0.51 \cdot 10^{-5}$	0.077	3.2748
Ca F ₂ (111)	$1.52 \cdot 10^{-5}$	0.063	6.307
Ca F ₂ (422)	$0.54 \cdot 10^{-5}$	0.177	2.23
Ga As (400)	$0.75 \cdot 10^{-5}$	0.153	2.8269
Ga As (200)	$0.157 \cdot 10^{-5}$	0.008	5.6537
Graphite (002)	$12.10 \cdot 10^{-5}$	0.44	6.70

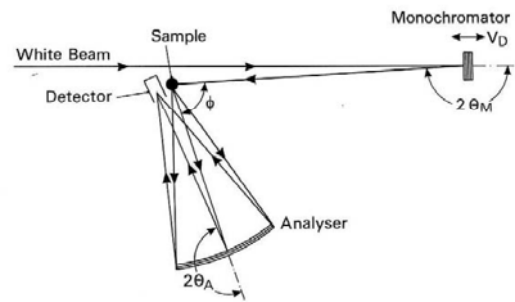
at the end of the guide is $\Delta \theta = \sqrt{\frac{16\pi b_g N_g}{k^2}}$

$$\Delta E = 2E \frac{\Delta k}{k} = \frac{\hbar^2}{m} 4\pi \left(\frac{1}{2} b_g N_g + F_r N_c \right)$$

Принципиальная схема нейтронного дифрактометра ОП



Принципиальная схема нейтронного спектрометра ОП



IN10

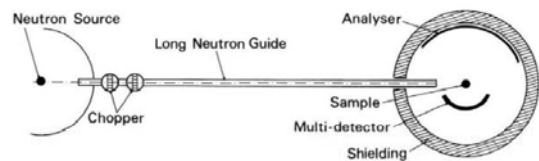
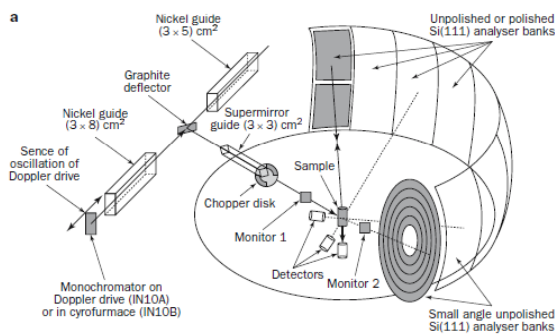


Fig. 7

Principal layout of a TOF-X-backscattering spectrometer.

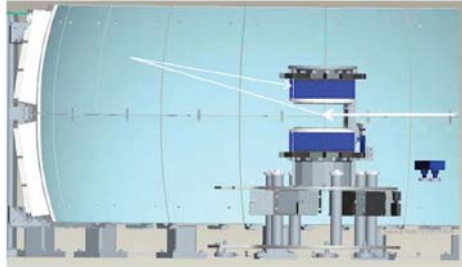
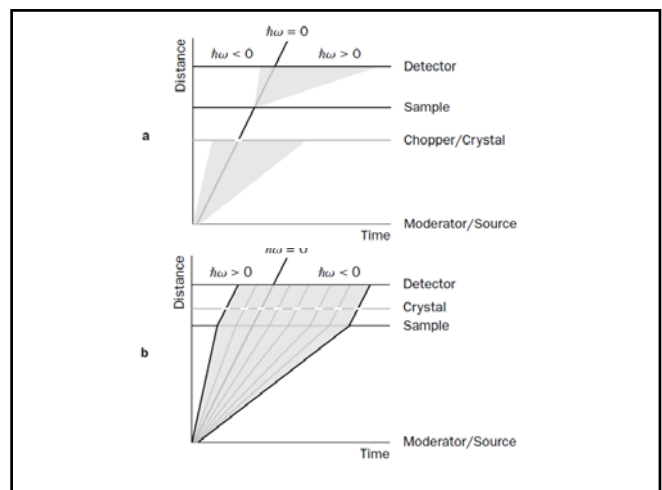
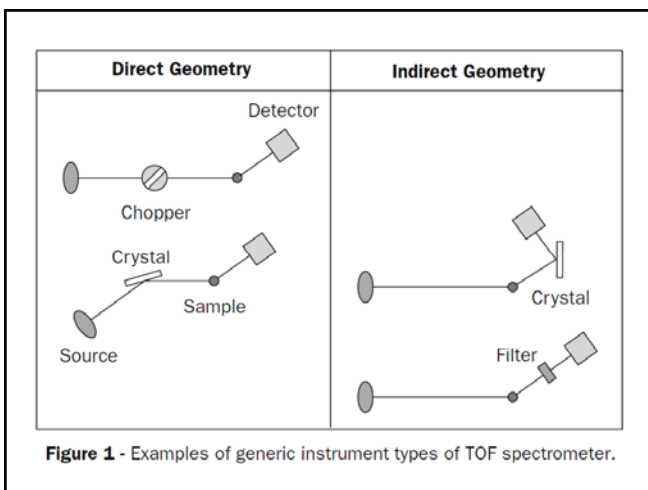
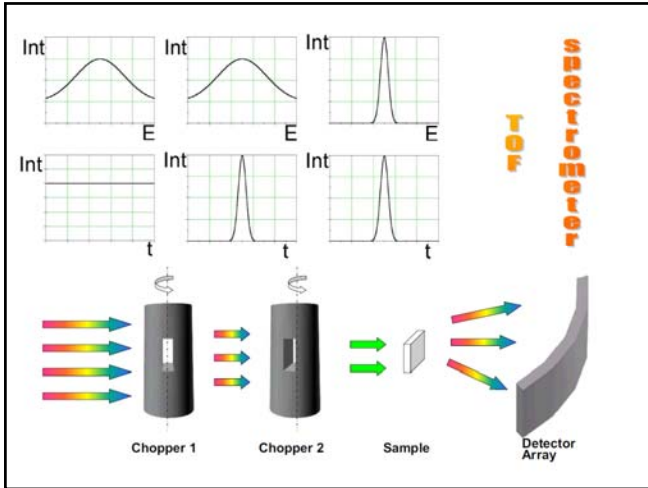


FIG. 4. (Color online) Schematic picture of the BASIS tank and the trajectory of a neutron (white arrows) that is scattered by the sample at the center, then Bragg-reflected by Si(111) analyzer crystals, and finally intercepted by a detector array. Neutrons reflected by the top and bottom sets of analyzer panels are detected in the top and bottom circles of the He-3 tubes, respectively. Not shown for clarity are the radial collimator, neutron guide, and background shielding.

ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ





Факторы, определяющие разрешение TOF спектров

Прямая геометрия

- Расстояние между прерывателями (TOF-TOF) или мозаичность кристалла-монокроматора (TOF-Cryst).
- Длительность «вспышки» на прерывателе (частота, щели) и расстояние до образца.
- Масштаб пролетной базы вторичного спектрометра и ее неопределенность (размеры образца, элемента детектора).

Обратная геометрия

- Соотношение между длительностью вспышки источника и первой пролетной базой.
- Угловой размер системы детектор-образец по отношению к мозаичности анализатора.

The diagrams show two configurations: 'Direct geometry' (top) with a Neutron source, Choppers, Sample, and Detector; and 'Inverse geometry' (bottom) with a Neutron source, Monochromator, Chopper, Sample, and Detector. A third diagram shows a detector array with a crystal and filter.

