

ЭПР И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{CsSrCl}_3 : \text{Gd}^{3+}$

М. В. Черницкий, В. А. Важенин, А. Е. Никифоров, А. Е. Усачев,
А. И. Кроткий, М. Ю. Артемов

В кристалле CsSrCl_3 имеет место каскад структурных фазовых переходов. Структура трех низкосимметричных фаз до сих пор надежно не установлена. В работе исследован спектр ЭПР кубического центра Gd^{3+} в четырех фазах CsSrCl_3 , проведен симметричный анализ спектров ЭПР высокоспинового иона, замещающего узел В в решетке ABX_3 . В результате установлена структура низкосимметричных фаз.

1. В кристаллах со структурой перовскита в зависимости от соотношения радиусов составляющих кристалл ионов наблюдаются структурные фазовые переходы [1], соответствующие сдвигам ионов или вращению лигандных октаэдров. Радиусы ионов в кристалле CsSrCl_3 таковы, что разрешают вращение октаэдров SrCl_6 . Действительно, в кристалле CsSrCl_3 имеет место последовательность фазовых переходов типа смещения при температурах 93, 106, 117 °С, связанных с конденсацией ротационных мягких мод R_{25} ($\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$) и M_3 ($\psi_1 \psi_2 \psi_3$) (используются обозначения [2]); φ_i и ψ_i — углы разворота октаэдров вокруг соответствующих главных кристаллографических осей псевдофазы, которые выступают в роли параметра порядка. Для кристаллов семейства ABX_3 структурные искажения в R и M точках зоны Бриллюэна являются наиболее распространенными. При одновременной конденсации нескольких компонент мод R_{25} и M_3 возникают проблемы по установлению структуры низкосимметричной фазы. Это связано с большим многообразием возможных суперпозиций названных искажений, с наличием у исследуемых образцов произвольной доменной структуры, а в ряде случаев — с дополнительными искажениями кристаллической решетки, возникающими за счет вторичных или сопутствующих параметров порядка [3].

Комплексное изучение структурных превращений в CsSrCl_3 методом рассеяния рентгеновских лучей [2], оптических и ультразвуковых исследований [2, 4], а также методом магнитного резонанса [5, 6] позволило однозначно определить только группы кристаллического класса диссимметричных фаз, что привело к нескольким возможным последовательностям структурных искажений

$$\begin{aligned}
 1) & O_h^1 \xrightarrow{[00\varphi]} D_{4h}^{18} \xrightarrow{[0\psi\varphi]} D_{2h}^{17} \xrightarrow{[\psi\Delta\varphi]} C_{2h}^2 [2, 4], \\
 2) & O_h^1 \xrightarrow{[00\varphi]} D_{4h}^{18} \xrightarrow{[\psi\psi\varphi]} D_{4h}^{15} \xrightarrow{[\psi\Delta\varphi]} C_{2h}^2 [2, 5, 6], \\
 3) & O_h^1 \xrightarrow{[00\psi]} D_{4h}^5 \xrightarrow{[0\varphi\psi]} D_{2h}^{17} \xrightarrow{[\varphi_2\varphi_1\psi]} C_{2h}^2 [2, 4], \\
 4) & O_h^1 \xrightarrow{[00\psi]} D_{4h}^5 \xrightarrow{[\psi_1\psi_1\psi_2]} D_{2h}^{25} \xrightarrow{[\psi]} C_{2h}^2 [2, 6],
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $\Delta = \psi \pm \varphi$. Пространственная группа фазы $[\psi\psi\varphi]$ в [2, 5, 6] ошибочно определена как D_{2h}^{13} .

Целью настоящей работы явилось исследование спектров ЭПР иона Gd^{3+} , замещающего ион Sr^{2+} в монокристалле CsSrCl_3 , в условиях фазовых

переходов и установление трансляционных групп трех дисимметричных фаз. Для интерпретации полученных результатов привлекался анализ всевозможных спектров ЭПР кубического парамагнитного центра ($S > 2$) в произвольных низкосимметричных фазах, связанных с конденсацией M_3 и R_{25} мягких мод.

2. Монокристаллы CsSrCl_3 с примесью Gd^{3+} выращивали методом Бриджмена из шихты эквимольного состава предварительно обезвоженных хлоридов цезия и стронция в запаянных кварцевых ампулах. Спектры ЭПР исследовались на 3-сантиметровом радиоспектрометре с использованием системы термостатирования образца в температурном интервале от 24 до 130 °С. Температуру измеряли термопарой хромель—копель с опорной точкой при 0 °С.

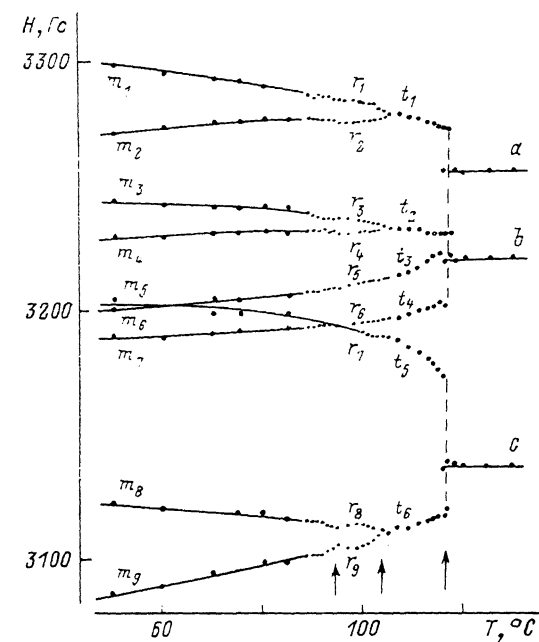


Рис. 1. Температурная зависимость резонансных положений низкополевых переходов кубического центра Gd^{3+} в CsSrCl_3 при $H \parallel C_4$.

a — переход $|3/2\rangle - |5/2\rangle$, b — $|1/2\rangle - |3/2\rangle$, c — $|5/2\rangle - |7/2\rangle$. Стрелками показаны температуры фазовых превращений, определенные с учетом поведения тетрагонального центра.

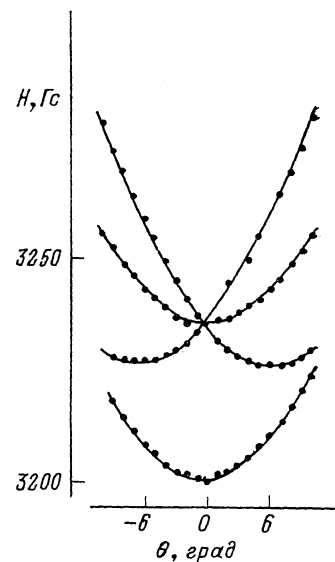


Рис. 2. Угловая зависимость положений компонент сигналов t_3 и t_4 в плоскости (XZ) при 111 °С.

а) Кубическая фаза. $T > 117$ °С. При температуре 120 °С в спектре ЭПР $\text{CsSrCl}_3 : \text{Gd}^{3+}$ присутствуют сигналы по крайней мере трех типов центров Gd^{3+} : кубического и двух тетрагональных. Спектр ЭПР кубического примесного центра Gd^{3+} (с нелокальной компенсацией избыточного заряда) описывается спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta HS + \frac{1}{60} b_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + \frac{1}{1260} b_{60} (O_{60} - 21O_{66}), \quad (2)$$

где $b_{40} = \pm 32.5$ (3) МГц, $b_{60} = \mp 1.1$ (3) МГц, $g = 1.993$ (3), как и в [5].

На рис. 1 приведена температурная зависимость положений низкополевых сигналов $|7/2\rangle - |5/2\rangle$, $|3/2\rangle - |1/2\rangle$, $|5/2\rangle - |3/2\rangle$ спектра ЭПР кубического центра Gd^{3+} при направлении магнитного поля $H \parallel C_4$. Система координат выбрана таким образом, что ось Z совпадает с выделенной осью симметрии четвертого порядка.

б) Тетрагональная фаза G_1 . 106 °С $< T < 117$ °С. В дисимметричной фазе G_1 трем сигналам названных ЭПР переходов соответ-

ствують шесть сигналов, обозначенных t_1, t_2, \dots, t_6 . Относительная интенсивность сигналов менялась в зависимости от исследуемого образца и выбора главной кристаллографической оси, что говорит о наличии в исследуемых образцах нескольких ориентационных доменов с различными объемами.

На рис. 2 приведена угловая зависимость сигналов t_2 и t_4 при вращении магнитного поля в плоскости (XZ) вблизи оси Z. При произвольном направлении магнитного поля сигналы t_2 и t_4 расщепляются на 4 и 2 компоненты соответственно.

в) Р о м б и ч е с к а я ф а з а G_2 . $93^\circ\text{C} < T < 106^\circ\text{C}$. В диссимметричной фазе G_2 трем сигналам ЭПР переходов парафазы отвечают девять сигналов, обозначенных r_1, r_2, \dots, r_9 (рис. 1). При вращении магнитного поля в плоскости (XZ) каждый сигнал расщепляется на 4 компоненты

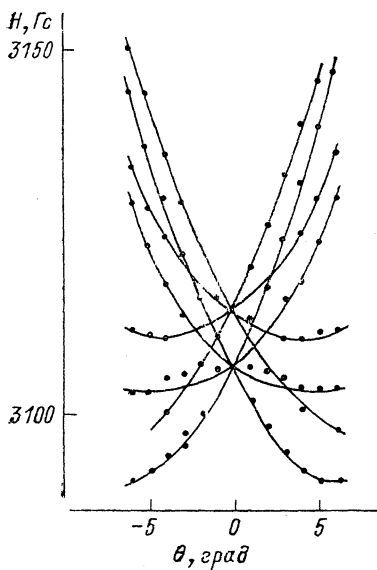


Рис. 3. Угловая зависимость положений компонент сигналов r_8 и r_9 в плоскости (XZ) при 99°C .

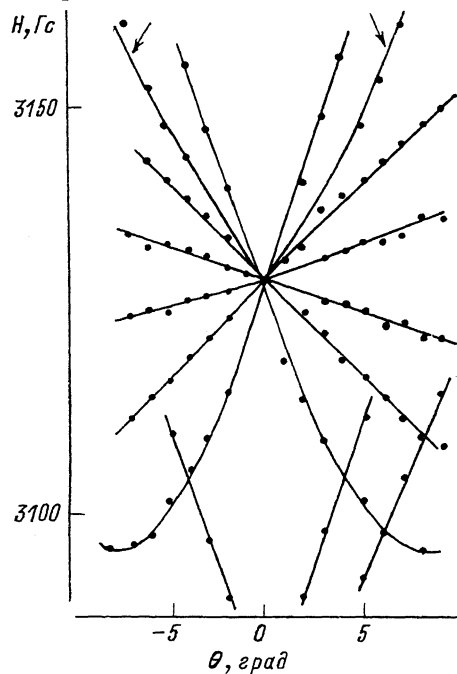


Рис. 4. Угловая зависимость положений компонент сигнала m_8 в плоскости (XZ) при комнатной температуре.

В нижней части рисунка видны компоненты сигнала m_8 .

(рис. 3). При выходе магнитного поля из плоскости симметрии происходит дополнительное расщепление. Но из-за слабой интенсивности получающихся сигналов и их большого числа при произвольном направлении магнитного поля их число определить не удалось.

г) М о н о к л и н н а я ф а з а G_3 . $T < 93^\circ\text{C}$. В диссимметричной фазе G_3 при $H \parallel C_4$ в спектре ЭПР Gd^{3+} дополнительных расщеплений не наблюдается. Происходит слабое скачкообразное изменение положения линий r_i (рис. 1). Наиболее хорошо заметно, что все три фазовых перехода в $CsSrCl_3$ являются фазовыми переходами первого рода при исследовании температурной зависимости при произвольном направлении магнитного поля. Расщепления в спектре ЭПР иона Gd^{3+} , вызванные структурными искажениями, возникают скачком, и в критических областях фазовых переходов, которые составляют $> 1^\circ$, наблюдается одновременное сосуществование спектров фаз G_i и G_{i+1} .

При измерении угловых зависимостей резонансного поля в третьей низкосимметричной фазе было обнаружено, что сигналы m_i (рис. 1) расщепляются на большее, чем 4, число компонент слабой интенсивности.

При комнатной температуре нами было исследовано несколько образцов с различным выбором главной кристаллографической оси C_4 . При вращении магнитного поля в плоскости (XZ) число компонент, на которые расщеплялись сигналы m_i , во всех образцах и при наложении картин угловых зависимостей для разных образцов не превышало 8. На рис. 4 приводится угловая зависимость сигнала m_8 для одного из исследованных образцов. При вращении магнитного поля в плоскости (XZ) сигнал m_8 расщепляется на 8 компонент. У двух кривых, помеченных на рис. 4 стрелками, из-за слабой интенсивности не удалось записать нижнюю часть.

В моноклинной низкосимметричной фазе в спектре Gd^{3+} нами наблюдался следующий эффект. Как видно из рис. 2—4, получающиеся картины угловых зависимостей симметричны относительно плоскости (YZ) или относительно оси, проходящей через $\theta=0^\circ$. Это является проявлением принципа Кюри: полный спектр ЭПР кубического примесного центра Gd^{3+} в полидоменном $CsSrCl_3$ должен иметь группу симметрии прафазы O_h . Парно симметричные кривые на рис. 2—4 отвечают различным центрам Gd^{3+} , октаэдры $GdCl_6$ которых повернуты на противоположные углы относительно соответствующих кристаллографических осей. Если такие центры связаны друг с другом утраченными при фазовом переходе трансляциями, т. е. находятся в одном ориентационном домене, их концентрации в произвольном образце должны быть одинаковыми. Мы считаем что Gd^{3+} с равной вероятностью занимает всевозможные магнитонеквивалентные позиции при низких температурах, так как при высоких температурах все позиции Sr^{2+} эквивалентны. Тем не менее в фазе G_3 в различных исследованных образцах мы наблюдали парно симметричные сигналы, но с заметно отличающимися интенсивностями.

3. Для интерпретации полученных результатов будем следовать подходу [7, 8], где авторами настоящей работы был развит метод симметричной классификации спектров магнитного резонанса при структурных фазовых переходах. Метод заключается в способе построения спинового гамильтониана \hat{H} в диссимметричной фазе кристалла, претерпевающего структурное фазовое превращение. При фазовом переходе параметры \hat{H}_0 симметричной фазы меняются и появляются новые параметры. $\Delta\hat{H}$ раскладывается в ряд по параметру порядка $\{\eta_i\}$ или записывается как совокупность инвариантов из операторов спина и $\{\eta_i\}$ в точечной группе производного узла L решетки прафазы. Для этого строятся комбинации η_i^L ($\Gamma_{\alpha\mu_\alpha}$) из компонент параметра порядка, имеющие ясные трансформационные свойства в точечной группе узла $L-G^L$. Член начального расщепления в нулевом магнитном поле запишется как

$$\Delta\hat{H} = \sum_{i^k, \Gamma_\alpha, \Gamma_\beta, \mu_\alpha, \mu_\beta} B_m (\Gamma_{\alpha\mu_\alpha} \Gamma_{\beta\mu_\beta} | m \Gamma_1) \eta_i^L (\Gamma_{\alpha\mu_\alpha}) S_{\mu_\beta}^{k, \Gamma_\beta}, \quad (3)$$

где Γ — неприводимые представления группы G^L ; $S_{\mu_\beta}^{k, \Gamma_\beta}$ — комбинация из спиновых тензорных операторов ранга k , преобразующаяся по строке m_β неприводимого представления Γ_β ; в круглых скобках — коэффициент Клебша—Гордана для точечной группы G^L [9]; m нумерует инварианты; B_m — некоторые феноменологические константы. Выражение (3) учитывает только линейную зависимость от $\{\eta_i\}$. Чтобы учесть квадратичные члены разложения, достаточно в (3) вместо η_i^L ($\Gamma_{\alpha\mu_\alpha}$) подставить следующую комбинацию:

$$P_{\mu_\alpha}^{\Gamma_\alpha} = \sum_{\mu_i, \mu_j} (\Gamma_{i\mu_i} \Gamma_{j\mu_j} | \Gamma_{\alpha\mu_\alpha}) \eta_i^L (\Gamma_{i\mu_i}) \eta_j^L (\Gamma_{j\mu_j}) \quad (4)$$

Таким же образом могут быть включены в разложение (3) и комбинации более высоких степеней $\{\eta_i\}$. Отметим, что спиновые гамильтонианы всевозможных центров, полученные с помощью (3), записаны в единой системе координат. Для кристаллов семейства ABX_3 оси такой системы коор-

динат выберем совпадающими с главными кристаллическими осями пра-
фазы.

Компоненты φ_i и ψ_i в точечной группе O_h (в качестве узла L рассматри-
ваем узел B решетки ABX_3) преобразуются как базис неприводимого пред-
ставления T_{1g} . Комбинации $\gamma_1^B(\Gamma_{2g})$ и $P_{1g}^{\Gamma_{2g}}$ для представления R_{25} приведены
в [8]. Для представления M_3 аналогичные комбинации получаются заме-
ной в соответствующих выражениях φ на ψ . Для рассмотрения суперпози-
ции структурных искажений, отвечающих мягким модам R_{25} и M_3 , не-
обходимо добавочно учесть комбинации

$$\begin{aligned} P_{1g}^{A_1g} &= \varphi_x \psi_x + \varphi_y \psi_y + \varphi_z \psi_z, \\ P_{1g}^{E_g} &= 2\varphi_x \psi_x - \varphi_x \psi_x - \varphi_y \psi_y, \\ P_{2g}^{E_g} &= \sqrt{3}(\varphi_x \psi_x - \varphi_y \psi_y), \\ P_{1g}^{T_{1g}} &= \varphi_y \psi_x - \varphi_x \psi_y, & P_{1g}^{T_{2g}} &= \varphi_y \psi_x, \\ P_{2g}^{T_{1g}} &= \varphi_x \psi_x - \varphi_x \psi_x, & P_{2g}^{T_{2g}} &= \varphi_x \psi_x, \\ P_{3g}^{T_{1g}} &= \varphi_x \psi_y - \varphi_y \psi_x, & P_{3g}^{T_{2g}} &= \varphi_x \psi_y. \end{aligned} \quad (5)$$

Комбинации $S_{\mu_b}^{k, \Gamma_b}$ для $k=2$ приведены в [8], для $k=4$ — в табл. 1
(в $\text{CsSrCl}_3 : \text{Gd}^{3+}$ Δb_{kq} с $k=6$ малы; $\Delta \hat{H}$, полученный из (3), не приведен
из-за недостатка места.

Полученные нами спектры ЭПР хорошо описываются в рамках при-
ближения сильного магнитного поля ($g\beta H \gg b_{kq}$). Поэтому, пользуясь
первым порядком теории возмущений, получим выражение для положен-
ия резонансного поля ЭПР сигнала $|7/2\rangle - |5/2\rangle$

$$H = \frac{1}{g\beta} [h\nu - 6b'_{20} - 20b'_{40} - 6b'_{60}] + \dots \quad (6)$$

Штрихи у параметров b_{kq} означают, что спиновые гамильтонианы записаны
в системе координат, где $z' \parallel \mathbf{H}$.

Таким образом, для анализа спектров магнитного резонанса в диссим-
метричных фазах можно получить общие выражения для положения ре-
зонансного поля с явной зависимостью от компонент параметра порядка.
Например, для случая $\mathbf{H} \parallel Z$ изменение положения сигнала ниже точки
фазового перехода может быть записано как

$$\begin{aligned} \Delta H(0^\circ) &= a_1(\psi_x^2 + \psi_y^2 + \psi_z^2) + a_2(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) + a_3(\psi_x \varphi_x + \psi_y \varphi_y + \psi_z \varphi_z) + \\ &+ a_4(2\psi_x^2 - \psi_x^2 - \psi_y^2) + a_5(2\varphi_x^2 - \varphi_x^2 - \varphi_y^2) + a_6(2\psi_x \varphi_x - \psi_x \varphi_x - \psi_y \varphi_y), \end{aligned} \quad (7)$$

феноменологические параметры a_i выражаются через B_m из (3); $\Delta H(0^\circ)$
в (7) зависит от всевозможных степеней свободы параметров порядка $\{\psi\}$
и $\{\varphi\}$. Поэтому с помощью полученного выражения для величины отклоне-
ния от положения резонансного поля, бывшего в прафазе, можно предска-
зать и описать ЭПР спектр системы $ABX_3 : \text{Gd}^{3+}$ в произвольной низкосим-
метричной фазе, связанной с конденсацией мягких мод M_3 и R_{25} . Для по-
лучения положения резонансного поля соответствующего ЭПР перехода
некоторого примесного центра в произвольном домене и низкосимметрич-
ной фазе достаточно в (7) приравнять нулю соответствующие компоненты
мягких мод. Действуя на полученное выражение утраченными при фазо-
вом переходе операциями симметрии, можно предсказать положения ре-
зонансных полей для примесных центров других ориентационных (дей-
ствие утраченных поворотных элементов) и антифазных (действие утрачен-
ных трансляций) доменов.

Трансляционные свойства $\{\psi\}$ и $\{\varphi\}$ известны [2]

$$\begin{aligned} \hat{t}_i \varphi_j &= -\varphi_j \quad (\text{для любых } i, j), \\ \hat{t}_i \psi_j &= \begin{cases} \psi_j & (i=j), \\ -\psi_j & (i \neq j). \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

Зная преобразования операторов Стивенса при поворотах на углы Эйлера [10], можно выразить b'_{kq} через b_{kq} . Таким образом, для случая **H** в плоскости (XZ), $\theta \neq 0$ имеем

$$\Delta H(\theta) = \Delta H(0^\circ) + \sin 2\theta [\alpha_1 \psi_y + \alpha_2 \varphi_y + \beta_1 \psi_x \psi_z + \beta_2 \varphi_x \varphi_z + \beta_3 (\psi_x \varphi_z + \psi_z \varphi_x) + \gamma (\psi_z \varphi_x - \psi_x \varphi_z)] + \sin^2 \theta [\zeta_1 (\psi_x^2 - \psi_y^2) + \zeta_2 (\varphi_x^2 - \varphi_y^2) + \zeta_3 (\psi_x \varphi_x - \psi_y \varphi_y)] + \dots \quad (9)$$

Феноменологические константы $\alpha_i, \beta_i, \gamma, \zeta_i$ подобны a_i (7). Учет в (9) зависимостей, пропорциональных более высоким степеням $\sin \theta$, не меняет зависимости $\Delta H(\theta)$ от параметра порядка.

Следует отметить, что учет в (6) второго порядка теории возмущений в (7) и (9) добавляет новые зависимости от параметра порядка. Но, как показывает оценка для CsSrCl₃, величина поправки второго порядка составляет $\sim 10^{-2}$ Гс, что может не выполняться для других кристаллов со структурой перовскита, где спектры ЭПР описываются более сложными выражениями.

Базисные функции S^4, Γ_β , построенные из операторов O_{kq} [10], преобразующиеся по строкам неприводимых представлений группы O_h . $D^{(4)} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

4. С помощью формул (7) и (9) можно интерпретировать картины расщеплений в температурной и угловых зависимостях (рис. 1—4).

Первый фазовый переход может быть отождествлен с конденсацией компоненты либо моды M_3 , либо моды R_{25} . Парамагнитный ион с нелокальной компенсацией избыточного заряда, замещающий узел В в решетке АВХ₃, не различает две такие ситуации [8, 11]. Поэтому в случае Gd³⁺, замещающего Sr²⁺ в CsSrCl₃, из полученных нами спектров ЭПР невоз-

можно сделать выбор между фазами [0 0 φ] и [0 0 ψ]. Отметим, что в пользу [0 0 ψ] говорят результаты ультразвуковых исследований [2], поэтому примем, что первый фазовый переход связан с конденсацией одной компоненты моды M_3 .

В низкосимметричной фазе $\{\eta\} = [0 0 \psi]$ имеются три ориентационных и шесть антифазных доменов: $(\pm \psi 0 0)$, $(0 \pm \psi 0)$ и $(0 0 \pm \psi)$. Из структуры выражения (7) видно, что расщепления в спектре кубического центра Gd³⁺ при **H** || C_4 могут быть объяснены только наличием в исследуемом образце нескольких ориентационных доменов. В (7) отличны от нуля вклады, квадратичные по параметру порядка, пропорциональные константам a_1 и a_4 и не меняющие знака при действии на них утраченными трансляциями.

При первом фазовом переходе в полидоменном образце сигнал произвольного ЭПР перехода расщепится на два: от центров в домене (0 0 ψ), величина скачка резонансного поля $2a_4 \psi^2$; от центров доменов X и Y, величина скачка $-a_4 \psi^2$ (знак и величина параметра a_4 зависят от ЭПР перехода). Исходя из полученных величин сдвига резонансных полей, легко интерпретировать температурную зависимость рис. 1: ЭПР переходу $|7/2\rangle - |5/2\rangle$ соответствуют сигналы t_5 (Z домен) и t_6 (X, Y домены); переходу $|3/2\rangle - |1/2\rangle$ — сигналы t_4 (Z домен) и t_2 (X, Y домены); переходу $|5/2\rangle - |3/2\rangle$ — сигналы t_3 (Z домен) и t_1 (X, Y домены). Такая интерпретация подтверждается тем, что интенсивности сигналов t_3, t_4 и t_5 (Z домены) соотносятся так же, как интенсивности соответствующих ЭПР переходов, и угловые зависимости не противоречат таким выводам. Как видно из (9), дополнительные расщепления в угловой зависимости могут возникать от центров, находящихся в Y доменах (в фазе [0 0 ψ] в (9) от-

личен от нуля только вклад, пропорциональный α_i , т. е. у сигналов t_1 , t_2 и t_6 , как на рис. 2.

Для фазы G_2 были предложены 4 варианта структурных искажений: $[0 \varphi \psi]$, $[\psi \psi \varphi]$, $[\psi_2 \psi_2 \psi_1]$, $[\varphi \varphi \psi]$. Температурная зависимость спектра на рис. 1 согласуется только с низкосимметричной фазой $[0 \varphi \psi]$. Как следует из (7), в этой фазе любому ЭПР переходу прафазы соответствуют три сигнала. Например, для ЭПР перехода $|7/2\rangle - |5/2\rangle$ сигнал r_7 с $\Delta H(0^\circ) = 2a_4\psi^2 - a_5\varphi^2$ отвечает центрам Gd^{3+} в ориентационных доменах $(0 \varphi \psi)$, $(\varphi 0 \psi)$, сигнал r_8 с $\Delta H(0^\circ) = 2a_5\varphi^2 - a_4\psi^2$ отвечает доменам $(0 \psi \varphi)$, $(\psi 0 \varphi)$, сигнал r_9 с $\Delta H(0^\circ) = -a_4\psi^2 - a_5\varphi^2$ отвечает центрам в доменах $(\varphi \psi 0)$ и $(\psi \varphi 0)$. Для трех других фаз любому ЭПР переходу прафазы соответствуют 2 сигнала. Например, для фазы $[\psi \psi \varphi]$ — это сигналы с $\Delta H(0^\circ) = a_4\psi^2 - a_5\varphi^2$ и $\Delta H(0^\circ) = 2a_5\varphi^2 - 2a_4\psi^2$.

Угловые зависимости рис. 3 также согласуются с фазой $[0 \varphi \psi]$.

Из двух предложенных искажений для фазы G_3 (1) с температурной зависимостью рис. 1 согласуются предсказываемые спектры для фазы $[\varphi_2 \varphi_1 \psi]$. Для фазы $[\psi \Delta \varphi]$ для каждого ЭПР перехода прафазы должно наблюдаться 6 сигналов m . Три значения $\Delta H(0^\circ)$ по аналогии с фазой G_2 возникают за счет того, что для 12 возможных ориентационных доменов магнитное поле направлено либо вдоль искажения φ , либо вдоль искажения Δ , либо вдоль искажения ψ . Кроме того, при одновременной конденсации двух одинаковых компонент ψ_x и ψ_y (искажение Δ) в выражении (7) отличны от нуля вклады, пропорциональные феноменологическим константам a_3 и a_6 , за счет которых в спектре появляются добавочные расщепления. Например, в ориентационном домене $(\varphi \Delta \psi)$ существуют центры, связанные трансляциями типа t_y , для которых

$$\Delta H(0^\circ) = (a_2 - a_5)(\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + a_1(\psi_y^2 + \psi_z^2) + a_4(2\psi_x^2 - \psi_y^2) + (a_3 - a_6)\psi_y\varphi_y. \quad (10)$$

Величина константы a_6 , как показывает микроскопическая оценка [8], по порядку такая же, как a_4 и a_5 . Угловая зависимость рис. 4 также согласуется с фазой $[\varphi_2 \varphi_1 \psi]$. Покажем это.

Сигнал m_8 с $\Delta H(0^\circ) = a_5(2\varphi_1^2 - \varphi_2^2) - a_4\psi^2$ ($|\varphi_1| > |\varphi_2|$, величины a_1 , a_2 пренебрежимо малы) отвечает четырем ориентационным доменам: $(\psi \varphi_2 \bar{\varphi}_1)$, $(\psi \varphi_2 \varphi_1)$, $(\bar{\varphi}_2 \psi \varphi_1)$, $(\varphi_2 \psi \varphi_1)$. Перепишем (9) с теми членами, которые отличны от нуля для центров в перечисленных доменах

$$\Delta H(\theta) = \Delta H(0^\circ) + \sin 2\theta[\alpha_1\psi_y + \alpha_2\varphi_y \pm \beta_2\varphi_x\varphi_z + (\beta_3 - \gamma)\psi_x\varphi_x] + \dots \quad (11)$$

Знак перед слагаемым с β_2 зависит от выбора ориентационного домена и не меняется при действии на слагаемое любой трансляцией прафазы. $\Delta H(\theta)$ из (11) может принимать 8 различных значений, соответствующих четырем магнитонееквивалентным центрам в доменах $(\psi \varphi_2 \bar{\varphi}_1)$, $(\psi \varphi_2 \varphi_1)$, связанных различными трансляциями (табл. 2), и двум магнитонееквивалентным центрам в каждом из двух доменов: $(\varphi_2 \psi \bar{\varphi}_1)$, где $|\beta_2| |\varphi_1\varphi_2| < 0$, и $(\varphi_2 \psi \psi_1)$, где $|\beta_2| |\varphi_1\varphi_2| > 0$.

Таким образом, 8 кривых на рис. 4 можно объяснить в рамках (9), (11) в предположении низкосимметричной фазы $[\varphi_2 \varphi_1 \psi]$. При этом сигналы спектров, симметричных относительно оси $\theta=0^\circ$, могут иметь заметно различ-

Таблица 2

Знаки феноменологических параметров для центров, связ. нных друг с другом различными трансляциями

	0	t_x	t_y	t_z	$t_y + t_x$	$t_x + t_z$	$t_x + t_y$	$t_x + t_y + t_z$
$\alpha_2\varphi_2$	+	-	-	-	+	+	+	-
$(\beta_3 - \gamma)\psi\varphi_1$	+	-	+	+	+	-	-	-

ные интенсивности. Слагаемые с β_2 в (11) для таких пар сигналов имеют противоположные знаки, а значит, они соответствуют примесным центрам различных ориентационных доменов, объемы которых могут не совпадать. Наблюдение такого эффекта возможно только в случае одновременной конденсации двух различных компонент моды R_{25} .

Сказанное выше позволяет утверждать, что в CsSrCl_3 имеет место последовательность № 3 из (1).

В заключение отметим еще раз достоинства описанного в п. 3 метода симметричной классификации спектров магнитного резонанса при структурных фазовых переходах. Метод заключается в способе построения спиновых гамильтонианов, константы которых явно зависят от параметра порядка, что позволяет предсказать характерное поведение спектра ЭПР в произвольной низкосимметричной фазе. В результате оказалось возможным определение пространственной группы кристалла с помощью парамагнитного зонда, локализованного на некотором узле кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] Kassar-Ogly F. A., Naish V. E. // Acta Cryst. 1986. V. 42. P. 307—313.
- [2] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных комплексов ABX_3 . Новосибирск: Наука, 1981.
- [3] Darlington C. N. W. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 76. N 1. P. 231—239.
- [4] Поздняков Л. А., Безносиков Б. В., Коков И. Т., Александров К. С. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 12. С. 3586—3588.
- [5] Усачев А. Е., Яблоков Ю. В., Позднякова Л. А., Александров К. С. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2156—2160.
- [6] Усачев А. Е., Яблоков Ю. В., Львов С. Г. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1439—1443.
- [7] Никифоров А. Е., Кроткий А. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1513—1515.
- [8] Chernitskii M. V., Nikiforov A. E., Krotkii A. I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 145. P. 425—434.
- [9] Koster G. F., Dimmock J. O., Wheller R. G., Statz H. Properties of thirty-two point groups. MIT Press, Cambridge (Mass.), 1963.
- [10] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединенных элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [11] Быков И. П., Гейфман И. Н. и др. // ФТТ. 1978. Т. 2. № 2. С. 622—623.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
25 января 1991 г.
В окончательной редакции
16 июля 1991 г.