УДК 537.226

НЕСТАЦИОНАРНОЕ НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В. М. Бурлаков, А. Г. Митько

Предлагается способ описания обнаруженного ранее эффекта аномального поведения параметров полосы $\omega=318$ см$^{-1}$ (в частности, параметра формы) в спектре $\varepsilon''(\omega)$ в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле $TlInS_2$. Описание экспериментальных зависимостей основано на взаимодействии соответствующей нормальной моды с мягкой модой. В результате численного расчета эффекта определены величины ряда микроскопических параметров, характеризующих взаимодействие, а также частота мягкой моды.

При исследовании температурной зависимости спектров ИК отражения $TlInS_2$ было обнаружено аномальное поведение параметров полосы $\omega=318$ см$^{-1}$ ($T=84$ K) в спектре $\varepsilon''(\omega)$ [1] в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП, $T_c \simeq 200$ K). Особенно необычным оказалось поведение формы полосы: при температурах ниже 150 и выше 200 K форма полосы близка к лоренцевой, а внутри указанного интервала резко изменяется до гауссовой и обратно. В [1] предложено качественное объяснение экспериментальных зависимостей, основанное на взаимодействии соответствующей нормальной моды с мягкой модой.

Нам представлялось полезным провести численный расчет наблюдавшихся эффектов, в результате которого определены величины ряда микроскопических параметров, характеризующих упомянутое взаимодействие, и количественные характеристики мягкой моды в сегнетоэлектрической фазе. Последнее особенно важно, поскольку прямыми методами мягкую моду в сегнетофазе изучить пока не удалось. Изменение параметров спектра при структурных ФП связано, как известно, с взаимодействием колебаний с мягкой модой (ММ) [2]. Для собственного сегнетоэлектрика достаточно ограничиться взаимодействием вида

$$H_{\text{вз}} = \gamma Q_1 Q_2 \eta, \tag{1}$$

где Q_1, Q_2 — жесткие моды, параметры которых исследуются; η — мягкая мода; γ — константа взаимодействия.

В низкотемпературной фазе появляется параметр порядка (ПП) $\eta_0=\langle\eta\rangle$, в результате чего к частотам и интенсивностям колебаний Q_1 и Q_2 появляются соответствующие добавки [1]. Для описания изменения формы жестких колебаний необходимо наряду с η_0 учесть еще динамику ПП, точнее, критическое замедление динамики при $T \to T_c - 0$. Нетрудно убедиться, что критическое замедление флуктуаций ПП приводит к изменению характера взаимодействия с ними жестких колебаний. Действительно, если флуктуации быстрые, т. е. $\omega_м \tau_ф \gg 1$ ($\omega_м$ — частота мягкой моды, $\tau_ф^{-1}=\tau_1^{-1}+\tau_2^{-1}$ — время корреляции фазы колебаний Q_1 и Q_2), то взаимодействие (1) приводит к распаду возбуждений Q_1 и Q_2, т. е. к уменьшению их времени жизни и, следовательно, к однородному уширению соответствующих уровней энергии. В пределе очень медленных флуктуаций $\omega_м \tau_ф \ll 1$ переменную η можно считать квазистационарной случайной величиной. Тогда гамильтониан, содержащий взаимодействие (1), можно диагонализировать, в результате чего частоты колебаний Q_1 и Q_2 получают соответствующие случайные добавки [1]. Контур полосы поглощения будет определяться усреднением соответствующей случайной восприимчивости по полю флуктуаций η. Такая процедура приводит к неоднородному уширению. Поскольку величина η все же зависит от времени на временных масштабах $T \gg \tau_ф$, где T — время взаимодействия с электромагнитным полем, это неоднородное уширение оказывается нестационарным.

Для описания температурного поведения параметров полосы жесткой моды (для определенности Q_1) при любых значениях $\omega_м\tau_ф$ выделим в η квазистационарную и динамическую составляющие[1]

$$\eta = \langle\eta\rangle_\tau + \tilde{\eta}, \quad \langle\tilde{\eta}\rangle_\tau \equiv 0, \tag{2}$$

где знак $\langle\ \rangle_\tau$ означает усреднение по времени в течение интервала $\tau_ф$. Подставляя (2) в (1), получаем

$$H_{вз} = \gamma Q_1 Q_2 \langle\eta\rangle_\tau + \gamma Q_1 Q_2 \tilde{\eta}. \tag{2а}$$

Первый член в правой части (2а) определяет неоднородное уширение, а второй приводит к уменьшению времени жизни. Полное время жизни возбуждения Q_1 может быть представлено в виде

$$\tilde{\tau}_1 = (\gamma_1 + W_a)^{-1}, \tag{3}$$

где W_a — затухание, связанное с переходами между состояниями Q_1 и Q_2 под действием возмущения $\gamma\tilde{\eta}\,(t)$; γ_1 — затухание, связанное со всеми другими диссипативными взаимодействиями.

Вероятность перехода W_a в общем виде определяется выражением

$$W_a = \gamma^2 \int\int \rho_1(E)\,\rho_2(E+\omega)\,|V_{12}(\omega)|^2\,dE d\omega, \tag{4}$$

где $V_{12}(\omega) = \tilde{\eta}(\omega)$ — Фурье-компоненты матричного элемента перехода; $\rho_1(E)$, $\rho_2(E)$ — спектральные плотности состояний Q_1 и Q_2 соответственно. В общем случае функции ρ_1 и ρ_2 представляют собой лоренцианы. Без ограничения общности можно считать спектр флуктуаций ПП δ-образным[2]

$$\tilde{\eta}(\omega) = \tilde{\eta}\delta(\omega - \omega_м). \tag{5}$$

Хотя это приближение является заведомо грубым вблизи T_c, однако, как будет видно из дальнейшего, конечный результат существенно зависит от характерной частоты спектра флуктуаций ПП и почти не зависит от его формы и ширины.

При сделанных предположениях получаем

$$W_a = (\gamma\tilde{\eta})^2 \frac{A}{(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 - \omega_м)^2 + (2\tau_ф)^{-1}}, \tag{5а}$$

$$\bar{\omega}_{1,2} = \omega_{1,2} \pm \frac{\gamma^2\langle\eta\rangle_\tau^2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)\cdot 2\omega_{1,2}}, \tag{5б}$$

$$\langle\eta\rangle_\tau = \eta_0 + (\eta - \eta_0)\frac{\sin\omega_м\tau_ф}{\omega_м\tau_ф}, \tag{5в}$$

$$\eta_0 = \begin{cases} [\alpha/\beta]^{1/2}, & T < T_c, \\ 0, & T \geqslant T_c, \end{cases} \tag{5г}$$

$$\omega_м = C(T_c - T)^{1/2}.$$

Здесь $\alpha = \alpha'(T_c - T)$ и β — параметры разложения термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка

[1] По отношению к временному интервалу $\tau_ф$.

[2] Подразумевается, что флуктуации являются колебательными.

$$\Phi(\eta) = -\alpha\eta^2 + \frac{\beta}{2}\eta^4. \quad (6)$$

Интенсивность колебания Q_1 в ИК спектре определяется выражением

$$I(\omega) = f_1 \int \left\{ \frac{\omega_1(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + \gamma^2 \langle\eta\rangle_\tau^2} \right\} \left[\frac{(\tau_1^{-1} + W_a)/2}{(\bar{\omega}_1 - \omega)^2 + (\tau_1^{-1} + W_a)^2/4} \right] P(\eta)\, d\eta, \quad (7)$$

где f_1 — сила осциллятора колебания Q_1, равная 0.3,

$$P(\eta) = Z^{-1} \exp\{-\Phi(\eta)/kT\}, \quad Z = \int \exp\{-\Phi(\eta)/kT\}\, d\eta.$$

Множитель в фигурных скобках (7) определяет изменение силы осциллятора колебания Q_1 (активного в ИК и выше T_c) в результате подмешивания колебания Q_2, причем коэффициент смешивания флуктуирует, так что этот множитель определяет неоднородное уширение. Множитель в квадратных скобках представляет собой мнимую часть восприимчивости осциллятора, время жизни которого зависит от температуры за счет W_a (см. (5а)). Этот множитель описывает однородный контур.

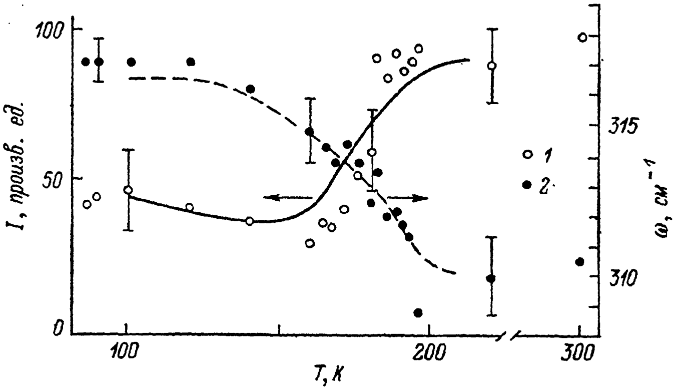

Рис. 1. Температурные зависимости интегральной интенсивности I (*1*) и частоты ω_1 колебания Q_1 (*2*).
Сплошные кривые — расчет по формуле (7).

Заметим, что выражение (7) правильно описывает оба предельных случая.

1. Случай быстрых флуктуаций, $\omega_м\tau_ф \gg 1$. При этом в соответствии с (5в) $\langle\eta\rangle_\tau \simeq \eta_0$ и случайный разброс ω_1, связанный с флуктуациями η, практически исчезает (см. (7)). Следовательно, форма полосы является лоренцевой с полушириной $\gamma_1 = \tau_1^{-1} + W_a$.

2. В случае квазистатических флуктуаций ($\omega_м\tau_ф \ll 1$) $\langle\eta\rangle_\tau \simeq \eta$, следовательно, $\tilde{\eta} = \eta - \langle\eta\rangle_\tau \simeq 0$ и однородное уширение исчезает ($W_a \simeq 0$), а контур полосы определяется главным образом флуктуациями η.

Здесь уместно сказать о влиянии ширины спектра флуктуаций ПП на точность определения искомых параметров. Рассмотрим выражения (5а) и (5в). В первом введен подгоночный параметр A, который позволяет грубо учесть ширину спектра $\tilde{\eta}(\omega)$. Например, если спектр лоренцевский и очень широкий ($\gamma_\eta \gg \gamma_1$), то $A \simeq 1/\gamma_\eta$.

Выражение (5в) можно переписать в виде

$$\langle\eta\rangle_\tau = \eta_0 + \int \eta(\omega) \frac{\sin \omega\tau_ф}{\omega\tau_ф}\, d\omega.$$

Если флуктуации быстрые, т. е. $\omega\tau_ф \gg 1$ для всех $\eta(\omega) \neq 0$, то интегралом в правой части можно пренебречь. В случае медленных флуктуаций $\omega\tau_ф \ll 1$ имеем $\langle\eta\rangle_\tau = \eta_0 + \int \eta(\omega)\, d\omega = \eta$, т. е. спектр в этом случае не важен. Более чувствительной к виду спектра оказывается промежуточная область $\omega\varphi_ф \sim 1$. Однако используемый подход в промежуточной области носит интерполяционный характер, так что учет ширины и формы спектра флуктуаций ПП представляется превышением точности.

Расчет параметров полосы в спектре $\varepsilon''(\omega)$ проводился поэтапно. Сначала при помощи (7) для $\langle\eta\rangle_\tau=\eta_0$ определялись величины ω_1, ω_2 и γ из подгонки экспериментальных кривых $I(T)$ и $\omega_1(T)$ (с учетом того, что $\bar{\omega}_2$ $(T=84$ К$)=288$ см$^{-1}$ [1]). Затем полученные значения параметров использовались при подгонке $S(T)$ и $N(T)$, в которой варьировались A, α', и C. При этом предполагалось, что $\tau_1=\tau_ф/2=2$ см$^{-1}$. Следующее

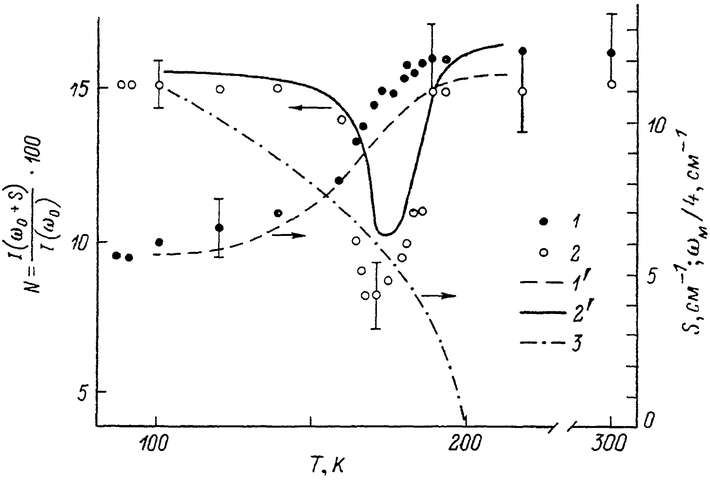

Рис. 2. Температурные зависимости полуширины (*1*), параметра формы (*2*), частоты мягкой моды $\omega_м$ (*3*).

Кривые *1'*, *2'*, *3* — расчет. $N=20$ (лоренц) и $N=6.3$ (гаусс).

приближение получалось повторением процедуры с учетом $\langle\eta\rangle_\tau\neq\eta_0$. Расчетные кривые (рис. 1, 2) удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные зависимости при значениях параметров: $\omega_1=305$ см$^{-1}$, $\omega_2=300$ см$^{-1}$, $\gamma=6\cdot10^3$ см$^{-2}$, $A=0.1$, $\alpha'/k_Б=1$, $C=4.9$ см$^{-1}\cdot$град$^{-1/2}$.

Таким образом, изучая форму контура полосы, взаимодействующего с ПП колебаниями в окрестности структурного ФП, можно получить дополнительную информацию о динамике ПП.

Авторы выражают признательность И. В. Лернеру за ряд полезных замечаний при подготовке настоящего варианта статьи.

Литература

[1] *Бурлаков В. М., Виноградов Е. А., Нуров Ш., Гасанлы Н. М.* ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3365—3368.

[2] *Petzelt J., Dvorak V.* J. Phys. C., 1976, vol. 9, N 7, p. 1571—1586.

Институт спектроскопии АН СССР
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
6 октября 1987 г.
В окончательной редакции
26 апреля 1988 г.