Взаимодействие ядерных спинов с переменным электрическим полем в сегнетоэлектрике $KNbO_3$

© А.С. Юрков

644076 Омск, Россия

E-mail: fitec@omskcity.com

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2007 г.)

Теоретически исследуется влияние переходов в ядерной спин-системе на движение электрической поляризации сегнетоэлектрического ниобата калия. Получены уравнения движения поляризации, учитывающие взаимодействие поляризации и ядерных спинов, которые применяются для вычисления вклада ядерных переходов в диэлектрическую восприимчивость кристалла. Этот вклад, имеющий резонансные максимумы на частотах ядерных переходов, пропорционален квадрату фоновой диэлектрической восприимчивости кристалла и для сегнетоэлектрика оказывается значительно бо́льшим, чем для ранее исследованных диэлектриков, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Численные оценки показывают, что в ниобате калия вклад ядер в диэлектрическую восприимчивость имеет тот же порядок величины, что и вклад ядер в магнитную восприимчивость.

PACS: 76.60.-k, 76.60.Gv, 77.80.-e

1. Введение

Тот факт, что спины ядер, обладающих квадрупольным моментом и находящихся в диэлектрическом кристалле, могут взаимодействовать с внешним электрическим полем, известен достаточно давно. Это взаимодействие является довольно слабым и в основном интерес представляет случай, когда оно имеется уже в линейном по электрическому полю приближении. Экспериментально такое взаимодействие может проявляться как линейный штарк-эффект в ядерном магнитном (ЯМР) и квадрупольном (ЯКР) резонансах, если поле постоянно, а также в эффекте возбуждения переходов в ядерной спин-системе переменным электрическим полем подходящей частоты.

В настоящей работе мы не будем рассматривать эффекты статического поля. Отметим лишь обзор [1], где эти эффекты детально рассмотрены для диэлектрических кристаллов, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, и работу [2], в которой наблюдалось сильное влияние постоянного электрического поля на ЯКР в сегнетоэлектрике $NaNO_2$. Здесь же сосредоточимся на круге явлений, связанных с действием переменного электрического поля.

Еще в 1961 г. Бломберген заметил [3], что линейное взаимодействие внешнего электрического поля со спином ядра, обладающего квадрупольным моментом, возможно в том случае, когда локальная симметрия окружения этого ядра не имеет центра инверсии. В этой ситуации ядерные спины могут быть возбуждены переменным электрическим полем.

Вскоре после публикации работы Бломбергена эффекты, связанные с таким возбуждением ориентационных ядерных переходов, экспериментально наблюдались в GaAs [4], $NaClO_3$ [5], Al_2O_3 [6]. Несколько позже методика, основанная на возбуждении ядерных переходов электрическим полем, была применена при изучении примесного центра Ag^+ в NaCl [7]. Во всех этих экспериментах переходы, вызванные электрическим полем, регистрировались по их влиянию на сигнал, возбуждаемый и наблюдаемый общепринятыми магнитными методами.

В то же время вполне ясно, что если есть связь электрического поля с ядерными спинами, то возбуждение ядерных спинов также вызывает и электрическую поляризацию кристалла. Поэтому в принципе возможны также ЯКР- и ЯМР-эксперименты „электрического“ типа, в которых возбуждение и регистрация ядерной прецессии осуществляются не с помощью катушки, а с помощью конденсатора, содержащего исследуемый образец. Возможны и „смешанные“ эксперименты, в которых возбуждение спинов производится магнитным полем, а регистрация — по электрическому отклику, или наоборот.

Возможность экспериментов по электрическому возбуждению ядерных спинов и исследованию соответствующего поляризационного отклика осложняется, однако, тем, что обычно связь ядер с электрическим полем на несколько порядков слабее, чем с магнитным, и впервые такая электрическая поляризация наблюдалась лишь в более поздней работе [8]. В этой работе наблюдать электрический сигнал удалось лишь при гелиевых температурах и с помощью высокочувствительного усилителя на основе сквида.

В то же время необходимо заметить, что все упомянутые выше эксперименты проводились на кристаллах, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. При этом представляется естественным предположить, что в сегнетоэлектриках связь ядерных спинов с электрическим полем должна значительно усиливаться. Здесь можно предполагать определенную аналогию с ЯМР в магнитно-упорядоченных кристаллах, где, как хорошо известно [9], существует эффект усиления сигнала ЯМР.

Обсуждая ЯМР в магнитно-упорядоченных кристаллах, нельзя не отметить, что в последнее время в литературе (см., обзор [10] и ссылки в нем) рассматривается возможность ядерного магнетоэлектрического резонанса (ЯМЭР) в магнитно-упорядоченных кристаллах. На феноменологическом уровне этот эффект родствен обсуждаемым здесь явлениям, однако микроскопическая природа такого резонанса в магнитно-упорядоченных кристаллах существенно отличается от того, что рассматривается нами.

В магнитно-упорядоченных кристаллах существенную роль играет взаимодействие электрического поля с электронными спинами, возникающее за счет спин-орбитальной связи. Возбуждение же ядерных спинов при этом в основном является следствием сверхтонкого взаимодействия, благодаря которому происходит перенос возбуждения с электронных спинов на ядерные спины. Если же магнитная упорядоченность в кристалле отсутствует, то основной механизм возбуждения ядерных спинов электрическим полем связан с взаимодействием квадрупольного момента ядер с кристаллическим полем, которое также может быть возмущено внешним электрическим полем.

Целью настоящей работы является теоретическое изучение взаимодействия ядерных спинов с переменным электрическим полем в сегнетоэлектриках. При этом мы не рассматриваем возможность магнитного упорядочения электронной подсистемы кристалла, ограничившись лишь квадрупольным механизмом взаимодействия ядерных спинов с электрическим полем. Для конкретности рассмотрение проводится применительно к сегнетоэлектрику со структурой перовскита $KNbO_3$.

Выбор ниобата калия обусловлен тем, что, во-первых, данный сегнетоэлектрик содержит подходящие ядра ниобия, а во-вторых, он достаточно хорошо экспериментально исследован. Поэтому численные оценки удается сделать на феноменологическом уровне, определяя параметры из экспериментов, непосредственно не связанных с изучаемыми явлениями. Отметим также, что высокая кубическая симметрия парафазы этого кристалла позволяет существенно сократить число необходимых параметров.

Ниобат калия также удобен тем, что это сегнетоэлектрик типа смещения или по меньшей мере сегнетоэлектрик, близкий к этому типу. В случае сегнетоэлетриков типа порядок–беспорядок зачастую также можно применять теорию, подобную рассматриваемой далее. Эта возможность определяется частотой перескоков упорядочивающихся атомов между состояниями равновесия, и если она много большо частоты ЯМР/ЯКР, на ядерный спин фактически действует только среднее поле. В такой ситуации феноменологическая теория для сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок не отличается от теории для сегнетоэлектриков типа смещения. Однако в более общем случае теория для сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок сложнее.

Отметим, что здесь мы рассматриваем исключительно случай однодоменного образца. Случай многодоменного образца также интересен, но он существенно сложнее с точки зрения теоретического получения конкретных чисел, так как здесь кроме всего прочего необходимо знать количественные характеристики доменных стенок и их динамику. Заметим лишь, что из аналогии со случаем ЯМР в магнитно-упорядоченных кристаллах ясно, что при наличии доменов с помощью электрического поля можно возбуждать преимущественно ядра в доменных стенках, оставляя ядра в самих доменах невозбужденными. Это может быть интересно для экспериментального изучения структуры и динамики доменных стенок, причем обычными магнитными методами ЯМР и ЯКР производить такое селективное возбуждение ядер вряд ли возможно. Ограничившись этими краткими замечаниями насчет многодоменного образца, перейдем к конкретному рассмотрению однодоменного случая, который будет подразумеваться везде в дальнейшем.

2. Энергия взаимодействия ядерных спинов с поляризацией кристалла и связь движения ядерных спинов и поляризации

В работе [11] вклад в тензор градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, вызванный поляризацией кристалла внешним электрическим полем, записывался в виде $\delta V_{ij} = R_{ijk}E_k$ (здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам). В то же время более оправдано связать изменение ГЭП на ядре не с электрическим полем, а с поляризацией: $\delta V_{ij} = W_{ijk}P_k$. Действительно, само по себе однородное электрическое поле никак не взаимодействует с ядерным квадрупольным моментом. Физический механизм взаимодействия в данном случае заключается в том, что под действием внешнего электрического поля происходит деформация электронных оболочек атомов, окружающих ядро, а также смещение этих атомов. Именно эти деформации и смещения приводят к изменению ГЭП на ядре, но они представляют собой не что иное, как поляризацию кристалла.

Для обычных диэлектриков по существу нет разницы, записывать ли изменение ГЭП на ядре через поляризацию или через электрическое поле. Поляризация связана с электрическим полем через слабо зависящий от температуры тензор диэлектрической восприимчивости, и в итоге все сводится лишь к очевидным соотношениям между компонентами тензоров R_{ijk} и W_{ijk}.

Однако в случае сегнетоэлектриков ситуация другая: здесь предпочтительна запись именно через поляризацию. Дело в том, что диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков сильно зависит от температуры, она разная для разных фаз кристалла; кроме того, есть еще и спонтанная поляризация. Конечно, формально разложение из работы [11] вполне справедливо и для сегнетоэлектриков, однако при его использовании связь между величинами R_{ijk}, относящимися к разным температурам и фазам кристалла, теряется.

В настоящей работе мы будем выражать ГЭП на ядре через поляризацию. Такая форма записи позволяет в приближении теории Ландау рассмотреть сразу все фазы кристалла и при этом существенно уменьшить число феноменологических параметров. В соответствии с этим при симметрийном анализе будем исходить из наиболее симметричной парафазы. Также следует иметь в виду, что любой сегнетоэлектрик является пьезоэлектриком. Поэтому необходимо учесть взаимодействие ядерных спинов не только с поляризацией, но и с упругими деформациями, возникающими под действием внешнего электрического поля.

$KNbO_3$ принадлежит к числу сегнетоэлектриков со структурой перовскита; следовательно, симметрия окружения ядра ниобия в парафезе соответствует центросимметричной группе O_h. Поэтому в данной фазе тензор ГЭП V_{ij} на ядре ниобия равен нулю, и его разложение по степеням макроскопической деформации U_{ij} начинается с линейных членов, а разложение по степеням компонент поляризации P_i — с квадратичных. На основе теории групп, учитывая, что шпур V_{ij} равен нулю в силу уравнения Лапласа, запишем

$$V_{zz}(U_{ij},P_k)=\alpha_U(2U_{zz}-U_{xx}-U_{yy})+\alpha_P(2P_z^2-P_x^2-P_y^2),$$

$$V_{yy}(U_{ij},P_k)=\alpha_U(2U_{yy}-U_{zz}-U_{xx})+\alpha_P(2P_y^2-P_z^2-P_x^2),$$

$$V_{xx}(U_{ij},P_k)=\alpha_U(2U_{xx}-U_{yy}-U_{zz})+\alpha_P(2P_x^2-P_y^2-P_z^2),$$

$$V_{ij}(U_{ij},P_k)=\beta_U U_{ij}+\beta_P P_i P_j \quad \text{при} \quad i\neq j. \qquad (1)$$

Эти выражения позволяют записать систему уравнений, описывающих связанные движения поляризации, ядерного спина и смещений, соответствующих макроскопической упругой деформации. Для ядерного спина это обычное уравнение движения матрицы плотности ρ

$$i\hbar\dot{\rho}=[H,\rho], \qquad (2)$$

где вид гамильтониана H при заданных компонентах V_{ij} стандартен. Заметим, что в этом уравнении можно обычным образом учесть также и магнитное поле — как постоянное, так и переменное.

Для того, чтобы получить уравнение движения поляризации, необходимо к обычному потенциалу Ландау Φ_0, который будем нормировать на объем кристалла, приходящийся на один ядерный спин, добавить квантовомеханически усредненную энергию ядерного спина. Таким образом, разложение Ландау примет вид

$$\Phi=\Phi_0-\Omega E_i P_i+\frac{eQ}{4I(2I-1)}\,\mathrm{Sp}\big(\rho\{I_i,I_j\}\big)V_{ij}, \qquad (3)$$

где Ω — нормировочный объем, равный объему кристалла, приходящемуся на один ядерный спин, e — заряд электрона, Q — квадрупольный момент ядра, I_i — оператор соответствующей проекции ядерного спина I, фигурные скобки означают антикоммутатор. Отметим, что энергию взаимодействия макроскопического электрического поля E_i с поляризацией кристалла P_i мы не включаем в определение Φ_0, а выделяем в виде отдельного слагаемого. Термодинамический потенциал записан для случая, когда независимыми термодинамическими переменными считаются компоненты макроскопического электрического поля.

Поскольку нас интересуют колебания поляризации на частоте ЯМР или ЯКР, которая практически всегда намного меньше частоты мягкой фононной моды ω_{SM}, уравнение движения поляризации можно взять в релаксационной форме, записав

$$\tau\,\frac{dP_i}{dt}=-\frac{\partial\Phi}{\partial P_i}. \qquad (4)$$

Более того, частота ЯМР/ЯКР мала не только по сравнению с ω_{SM}, но и по сравнению с величиной, обратной времени релаксации параметра порядка (поляризации) τ. Поэтому можно использовать даже квазистатическое приближение, положив в уравнение (4) $\tau=0$. В этом случае уравнение движения поляризации вырождается в алгебраическое уравнение.

Аналогичным образом, но уже учитывая инерцию, можно записать и уравнение движения для вектора упругих смещений. При этом следует подчеркнуть, что для упругих смещений на частотах ЯМР/ЯКР релаксационное, и тем более квазистатическое, приближение, вообще говоря, неприменимо. Все фононные моды, кроме акустических, успевают отрелаксировать за время, малое по сравнению с характерным временем изменения поляризации. Поэтому на уровне феноменологической теории их можно не рассматривать явно, их действие феноменологически учтено в параметре взаимодействия ядерного спина с поляризацией. Акустическая же ветвь фононного спектра, которой соответствуют упругие деформации, это медленная подсистема, и в динамике для нее такой подход в общем случае несправедлив. Именно поэтому в уравнениях (1) мы выделили упругие деформации в качестве отдельных переменных.

Здесь мы, однако, не будем выписывать динамическое уравнение для упругих смещений, рассмотрев лишь два предельных случая, когда оно фактически не нужно. Первый предельный случай соответствует кристаллу достаточно малых размеров, когда основные частоты его механических резонансов много больше частоты ЯКР/ЯМР. В этом случае упругие деформации находятся в равновесии с поляризацией; воспользовавшись простыми симметрийными соображениями, можем записать

$$2U_{zz}-U_{xx}-U_{yy}=\gamma_E\big(2P_z^2-P_x^2-P_y^2\big),$$

$$2U_{xx}-U_{yy}-U_{zz}=\gamma_E\big(2P_x^2-P_y^2-P_z^2\big),$$

$$2U_{yy}-U_{zz}-U_{xx}=\gamma_E\big(2P_y^2-P_z^2-P_x^2\big),$$

$$U_{ij}=\gamma_T P_i P_j \quad \text{при} \quad i\neq j, \qquad (5)$$

где γ_E и γ_T — параметры, которые будем считать не зависящими от температуры.

Соотношения (5) позволяют в рассматриваемом случае переписать (1) в форме

$$V_{zz}(P_k) = \alpha\big(2P_z^2 - P_x^2 - P_y^2\big),$$

$$V_{yy}(P_k) = \alpha\big(2P_y^2 - P_z^2 - P_x^2\big),$$

$$V_{xx}(P_k) = \alpha\big(2P_x^2 - P_y^2 - P_z^2\big),$$

$$V_{ij}(P_k) = \beta P_i P_j \quad \text{при} \quad i \neq j, \tag{6}$$

где

$$\alpha = \alpha_P + \gamma_E \alpha_U,$$

$$\beta = \beta_P + \gamma_T \beta_U. \tag{7}$$

Таким образом, если частоты основных механических колебаний кристалла много больше частоты ЯМР/ЯКР, нет необходимости рассматривать взаимодействие ядерного спина с упругими деформациями. Достаточно рассмотреть лишь взаимодействие с поляризацией, используя при этом параметры (7). Ситуация здесь аналогична ситуации с неполярными оптическими модами, о которой говорилось выше. Также вполне ясно, что в качестве Φ_0 в этом случае необходимо использовать потенциал Ландау, минимизированный по упругим деформациям.

Второй предельный случай, когда нет необходимости рассматривать уравнение движения упругих смещений, противоположен первому. В этом случае основные частоты механических резонансов кристалла много меньше частоты ЯМР/ЯКР, и движение поляризации происходит при фиксированных деформациях, равных деформациям в отсутствие переменного электрического поля и взаимодействия с ядерными спинами. При этом ГЭП на ядрах также можно взять в форме (6), однако вместо параметров α и β необходимо использовать параметры α_P и β_P. Потенциал Φ_0 при этом надо взять при фиксированных статических деформациях.

Далее учтем, что нас интересуют колебания поляризации, малые по сравнению со спонтанной поляризацией. Поэтому запишем $P_i = P_i^{(0)} + \tilde{P}_i$, где $P_i^{(0)}$ — спонтанная поляризация, а $\tilde{P}_i$ — колебания поляризации, сохраним в Φ_0 только члены не выше второго порядка по $\tilde{P}_i$, а в выражении для V_{ij} ограничимся линейными членами. В итоге с учетом того, что $\partial\Phi_0/\partial P_i = 0$ в силу равновесности значения $P^{(0)}$, записываем линеаризованное уравнение

$$\tau \frac{d\tilde{P}_i}{dt} = -A_{ij}\tilde{P}_j + \Omega E_i - \frac{eQ}{4I(2I-1)} \operatorname{Sp}\big(\rho\{I_j, I_k\}\big) W_{jki}, \tag{8}$$

где

$$A_{ij} = \frac{\partial\Phi_0}{\partial P_i \partial P_j}\bigg|_{P_n = P_n^{(0)}}, \tag{9}$$

$$W_{jki} = \frac{\partial V_{jk}}{\partial P_i}\bigg|_{P_n = P_n^{(0)}}. \tag{10}$$

ГЭП на ядрах в уравнении движения матрицы плотности ядерных спинов также запишем в виде суммы статического $V_{ij}^{(0)}$ и динамического $\tilde{V}_{ij}$ слагаемых, причем динамический вклад возьмем в линейном приближении по $\tilde{P}_i$. Ясно, что $\tilde{V}_{ij}$ выражается через тот же самый тензор W_{jki}

$$\tilde{V}_{ij} = W_{ijk}\tilde{P}_k, \tag{11}$$

а $V_{ij}^{(0)}$ определяется формулами (6), в которых в качестве поляризации подставлена спонтанная поляризация.

В нашем случае кубической симметрии в парафазе тензор W_{jki} имеет следующие ненулевые компоненты:

$$W_{(iii)} = 4\alpha P_i^{(0)},$$

$$W_{(ii)j} = -2\alpha P_j^{(0)} \quad \text{при} \quad i \neq j,$$

$$W_{(i)j(i)} = W_{j(ii)} = \beta P_j^{(0)} \quad \text{при} \quad i \neq j, \tag{12}$$

где круглые скобки, в которые заключены некоторые индексы, означают, что по этим повторяющимся индексам суммирования нет. Кроме того, мы опустили индекс P у параметров α и β, который необходимо добавить, если частота ЯКР/ЯМР много выше частоты механических резонансов образца.

В квазистатическом приближении, которым мы будем далее пользоваться, элементарная выкладка позволяет связать тензор A_{ij} с тензором диэлектрической восприимчивости $\chi_{ij}^{(0)}$, вычисленным без учета связи поляризации с ядерными спинами. Этот тензор может быть определен из обычной теории Ландау, его также можно получить непосредственно из эксперимента. При этом следует имет в виду, что любой сегнетоэлектрик в сегнетофазе является пьезоэлектриком, а для пьезоэлектрика можно определить две различные диэлектрические восприимчивости: при фиксированных деформациях и при фиксированных (в нашем случае нулевых) механических напряжениях. Вполне очевидно, что восприимчивость при фиксированных механических напряжениях следует использовать в первом из рассмотренных выше предельных случаев, а восприимчивость при фиксированных деформациях — во втором. Далее будем записывать формулы только для первого случая, имея в виду, что во втором случае нужно лишь снабдить параметры α и β индексом P и взять соответствующую диэлектрическую восприимчивость.

В итоге получаем простое уравнение, выражающее переменную часть поляризации через макроскопическое электрическое поле и матрицу плотности ядерных спинов

$$\tilde{P}_i = \chi_{ij}^{(0)} E_j - \frac{eQ}{4I(2I-1)\Omega} \operatorname{Sp}\big(\rho\{I_k, I_l\}\big) W_{klj}\chi_{ji}^{(0)}. \tag{13}$$

Это уравнение совместно с уравнением движения матрицы плотности (2) полностью определяет движение поляризации и ядерных спинов в случае заданной напряженности поля.

Экспериментально ситуация заданного поля соответствует случаю, когда кристалл заполняет все пространство между пластинами конденсатора, подключенного к источнику заданного напряжения. С точки зрения экспериментального определения электрического отклика кристалла на движение ядерных спинов также представляет интерес другой случай, когда указанный конденсатор разомкнут (подключен к регистрирующему устройству с очень большим входным сопротивлением). В этом случае необходимо задать условие, связывающее компоненты векторов $\tilde{P}_i$ и E_i: $E_i + 4\pi\tilde{P}_i = 0$, и тогда легко найти E_i и, следовательно, индуцируемое на конденсаторе напряжение. Возможны, конечно, и более сложные варианты (например, когда кристалл занимает не все пространство между пластинами), но мы не будем их обсуждать. Заметим лишь, что все эти случаи сводятся к заданию определенного условия, связывающего компоненты векторов $\tilde{P}_i$ и E_i.

Таким образом, описание взаимодействия ядерных спинов с переменным внешним электрическим полем, а также определение электрического отклика кристалла на движение ядерных спинов сводится к решению уравнения (13) совместно с уравнением (2). В следующем разделе мы рассмотрим применение этих уравнений для вычисления вклада движения ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость кристалла.

3. Вклад движения ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость кристалла

При рассмотрении влияния ядерных спинов на диэлектрическую восприимчивость кристаллов необходимо прежде всего конкретизировать уравнения движения ядерных спинов. Как мы уже отмечали, эти уравнения представляют собой не что иное, как уравнение движения матрицы плотности, и осталось лишь выписать ядерный спин-гамильтониан. При этом следует иметь в виду, что, поскольку нас здесь интересует вклад, соответствующий линейной восприимчивости ядерной спинсистемы, гамильтониан естественно разбить на невозмущенную часть H_0 и гамильтониан взаимодействия с переменной частью поляризации H_I.

В соответствии с этим, опуская не зависящий от ориентации ядерного спина член, можем записать H_0

$$H_0 = -\hbar\gamma B_i^{(0)} I_i + \frac{eQ}{4I(2I-1)}\,\{I_i, I_j\}\,V_{ij}^{(0)}, \tag{14}$$

где первое слагаемое — зеемановское взаимодействие ядерного спина с постоянным внешним магнитным полем $B_i^{(0)}$, а второе слагаемое — квадрупольное взаимодействие ядерного спина со статической частью ГЭП. Заметим, что мы пишем гамильтониан лишь для одного спина, так как ранее приняли нормировку объема на один спин. При этом мы теряем эффекты взаимодействия ядерных спинов друг с другом; их учет не является предметом настоящей работы.

Гамильтониан взаимодействия с переменной частью поляризации записывается аналогично

$$H_I = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\,\{I_i, I_j\}\,W_{ijk}\tilde{P}_k, \tag{15}$$

где мы, однако, уже не учитываем зеемановского взаимодействия, так как переменная часть поля у нас чисто электрическая. Конечно, переменное электрическое поле всегда сопровождается переменным магнитным полем. Однако при размерах образца, много меньших длины электромагнитной волны, если при этом интенсивность взаимодействия ядер с электрическим полем того же порядка, что и с магнитным полем (далее увидим, что для ниобата калия это действительно так), это эффект высшего порядка, который мы учитывать не будем.

Следует также отметить, что к выписанным выше слагаемым полного гамильтониана необходимо добавить гамильтониан, описывающий процессы релаксации. Мы, однако, будем описывать релаксацию чисто феноменологически, добавляя к резонансным знаменателям соответствующую мнимую добавку. Поэтому члены гамильтониана, ответственные за релаксацию, не выписываем.

Дальнейшие вычисления совершенно стандартны. Вычислив поправку первого приближения к матрице плотности, усреднив $\{I_k, I_l\}$ и сделав циклическую перестановку под знаком шпура, получаем в линейном приближении

$$\mathrm{Sp}\big(\rho\{I_k, I_l\}\big)(t) = \int G_{kln}(t-t')\,\tilde{P}_n(t')dt', \tag{16}$$

где

$$G_{kln}(t) = -\frac{i}{\hbar}\,\Theta(t)\,\frac{eQ}{4I(2I-1)}\,W_{ijn} \times \mathrm{Sp}\Big(\rho_0\big[\{I_k, I_l\}(t), \{I_i, I_j\}(0)\big]\Big), \tag{17}$$

$\Theta(t)$ — функция Хевисайда, а операторы берутся в представлении взаимодействия с невозмущенным гамильтонианом H_0.

При известной запаздывающей функции Грина $G_{kln}(t)$ для поля, осциллирующего по закону $\sim \exp(-i\omega t)$, произведя итерацию уравнения (13), мы убеждаемся, что благодаря движению ядерных спинов диэлектрическая восприимчивость кристалла приобретает добавку

$$\delta\chi_{ij} = D_{nm}(\omega)\,\chi_{nj}^{(0)}\chi_{mi}^{(0)}, \tag{18}$$

где

$$D_{nm}(\omega) = \frac{e^2Q^2}{16I^2(2I-1)^2\Omega}\,W_{ijn}W_{klm}\,\frac{1}{i\hbar T(2I+1)} \times \int_0^\infty e^{i\omega t}\,\mathrm{Sp}\Big(H_0\big[\{I_k, I_l\}(t), \{I_i, I_j\}(0)\big]\Big)dt. \tag{19}$$

В последней формуле мы учли, что для ядерных спинов с высокой точностью справедливо равенство

$$\rho_0 = \frac{1 - H_0/T}{2I + 1}, \tag{20}$$

где T — температура в энергетических единицах, а также учтено то, что шпур любого коммутатора тождественно равен нулю.

Формула (19) неудобна для практических вычислений из-за присутствующего в ней интегрирования по времени. Однако, используя нормированный набор собственных функций $|a\rangle$ гамильтониана H_0, ее легко привести к виду

$$D_{nm}(\omega) = \frac{e^2Q^2}{16I^2(2I-1)^2(2I+1)\Omega T} W_{ijn}W_{klm} \times \sum_{a,b} \frac{(\omega_a - \omega_b)\langle a|\{I_k, I_l\}|b\rangle\langle b|\{I_i, I_j\}|a\rangle}{\omega + \omega_a - \omega_b + i\nu}, \tag{21}$$

где уже используются не дираковские, а шредингеровские операторы, частоты ω_a определяются равенством $H_0|a\rangle = \hbar\omega_a|a\rangle$, и мы ввели в соответствии с изложенным ранее феноменологический параметр релаксации ν, который следует считать величиной, зависящей от ω. Вблизи какой-либо резонасной линии вполне можно считать $\nu = \text{const}$.

Записанные выше формулы (18) и (21) позволяют вычислять вклад движения ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость. Поскольку спиновые операторы — конечномерные матрицы, принципиальных проблем здесь не возникает. Однако в общем случае вычисления становятся весьма громоздкими и требуют нахождения векторов $|a\rangle$ численными методами.

Существенное упрощение, позволяющее обойтись без нахождения $|a\rangle$ численными методами, может быть достигнуто, когда в какой-либо системе координат оператор I_z коммутирует с H_0. Применительно к кристаллу $KNbO_3$ такая ситуация соответствует тетрагональной и (после преобразования к соответствующей координатной системе) ромбоэдрическим фазам, если при этом магнитное поле (когда оно присутствует) параллельно вектору спонтанной поляризации. Именно этими двумя частными случаями мы далее и ограничимся, оставив случай орторомбической фазы $KNbO_3$ и случай другого направления магнитного поля за рамками настоящей работы.

Если оператор I_z коммутирует с H_0 и векторы $|a\rangle$ можно нумеровать магнитным квантовым числом m, являющимся собственным числом I_z, то легко видеть, что в числителе (21) может получиться ненулевой результат только для переходов $|a\rangle \leftrightarrow |b\rangle$ с $\Delta m = \pm 2$, если среди индексов i, j, k, l нет индекса z, и для переходов с $\Delta m = \pm 1$, если в каждой из пар индексов i, j и k, l один из индексов равен z.

Сначала рассмотрим случай тетрагональной фазы кристалла $KNbO_3$. В этой фазе $P_z^{(0)} = P_0$, остальные компоненты спонтанной поляризации равны нулю и в соответствии с (12) тензор W_{ijk} имеет следующие ненулевые компоненты: $W_{zzz} = 4\alpha P_0$, $W_{xxz} = W_{yyz} = -2\alpha P_0$, $W_{xzx} = W_{yzy} = W_{zxx} = W_{zyy} = \beta P_0$. В формуле (21) удобно свернуть антикоммутаторы спиновых операторов с тензорами W до взятия матричных элементов. Тогда получаем

$$W_{ijz}\{I_i, I_j\} = 4\alpha P_0\big(2I_z^2 - I_x^2 - I_y^2\big) = 4\alpha P_0\big(3I_z^2 - I(I+1)\big). \tag{22}$$

Этот оператор диагонален по m, и поэтому он не вносит вклада в диэлектрическую восприимчивость. Таким образом, если хотя бы один из индексов тензора D_{nm} равен z, то получается нуль. Далее,

$$W_{ijx}\{I_i, I_j\} = 2\beta P_0\{I_x, I_z\}, \tag{23}$$

$$W_{ijy}\{I_i, I_j\} = 2\beta P_0\{I_y, I_z\}. \tag{24}$$

Так что для остальных компонент тензора D_{nm} в тетрагональном случае получаем только переходы с $\Delta m = \pm 1$.

В результате, учитывая, что тензор $\chi_{ij}^{(0)}$ диагонален, и обозначая $\chi_{xx}^{(0)} = \chi_{yy}^{(0)} = \chi_\perp$, получим

$$\delta\chi_{xx} = \delta\chi_{yy} = \lambda_1\chi_\perp^2 \sum_{-I \le m \le I-1} \frac{(\omega_{m+1} - \omega_m)^2}{(\omega_{m+1} - \omega_m)^2 - (\omega + i\nu)^2} M_1(I, m), \tag{25}$$

$$\delta\chi_{xy} = -\delta\chi_{yx} = -i\lambda_1\chi_\perp^2 \times \sum_{-I \le m \le I-1} \frac{(\omega_{m+1} - \omega_m)(\omega + i\nu)}{(\omega_{m+1} - \omega_m)^2 - (\omega + i\nu)^2} M_1(I, m), \tag{26}$$

где

$$M_1(I, m) = \frac{(2m+1)^2(I+m+1)(I-m)}{8I^2(2I-1)^2(2I+1)}, \tag{27}$$

$$\lambda_1 = \frac{e^2Q^2\beta^2P_0^2}{\Omega T}. \tag{28}$$

Случай ромбоэдрической фазы кристалла $KNbO_3$ анализируется аналогично. В этой фазе все компоненты спонтанной поляризации равны $P_0/\sqrt{3}$. Снова воспользовавшись формулами (12) и преобразовав полученный тензор W к системе координат с осью z по направлению спонтанной поляризации с помощью матрицы

$$\begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \tag{29}$$

получим следующие ненулевые компоненты: $W_{zzz} = 4\beta P_0/3$, $W_{xxz} = W_{yyz} = -2\beta P_0/3$, $W_{xyx} = W_{yxx} = W_{xxy} = -W_{yyy} = \sqrt{2}P_0(\beta/3 - \alpha)$, $W_{xzx} = W_{zxx} = W_{yzy} = W_{zyy} = P_0(\beta/3 + 2\alpha)$.

По тем же причинам, что и в тетрагональном случае, свертка $W_{ijz}\{I_i, I_j\}$ не вносит вклада в диэлектрическую восприимчивость. Остальные свертки, вносящие такой вклад, в ромбоэдрическом случае имеют вид

$$W_{ijx}\{I_i, I_j\} = 2P_0(\beta/3 + 2\alpha)\{I_x, I_z\} + 2\sqrt{2}P_0(\beta/3 - \alpha)\{I_x, I_y\}, \tag{30}$$

$$W_{ijy}\{I_i, I_j\} = 2P_0(\beta/3 + 2\alpha)\{I_y, I_z\} + 2\sqrt{2}P_0(\beta/3 - \alpha)(I_x^2 - I_y^2). \tag{31}$$

Из этих формул ясно, что в ромбоэдрической фазе разрешены не только переходы с $\Delta m = \pm 1$, но и переходы с $\Delta m = \pm 2$. В соответствии с этим вклад ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость разбивается на два слагаемых: $\delta\chi = \delta\chi^{(\Delta m=\pm 1)} + \delta\chi^{(\Delta m=\pm 2)}$.

Для $\delta\chi^{(\Delta m=\pm 1)}$ можем сразу применить формулы (25) и (26), в них нужно лишь заменить параметр β на $\beta' = \beta/3 + 2\alpha$ и взять величину $\chi_\perp$, соответствующую ромбоэдрической фазе. Что же касается вклада $\delta\chi^{(\Delta m=\pm 2)}$, то он определяется формулами

$$\delta\chi_{xx}^{(\Delta m=\pm 2)} = \delta\chi_{yy}^{(\Delta m=\pm 2)} = \lambda_2\chi_\perp^2 \times \sum_{-I\le m\le I-2} \frac{(\omega_{m+2} - \omega_m)^2}{(\omega_{m+2} - \omega_m)^2 - (\omega + i\nu)^2} M_2(I, m), \tag{32}$$

$$\delta\chi_{xy}^{(\Delta m=\pm 2)} = -\delta\chi_{yx}^{(\Delta m=\pm 2)} = i\lambda_2\chi_\perp^2 \times \sum_{-I\le m\le I-2} \frac{(\omega_{m+2} - \omega_m)(\omega + i\nu)}{(\omega_{m+2} - \omega_m)^2 - (\omega + i\nu)^2} M_2(I, m), \tag{33}$$

где

$$\lambda_2 = \frac{e^2Q^2(\beta/3 - \alpha)^2P_0^2}{\Omega T}, \tag{34}$$

$$M_2(I, m) = \frac{(I + m + 2)(I + m + 1)(I - m)(I - m - 1)}{4I^2(2I - 1)^2(2I + 1)}. \tag{35}$$

Записанные выше формулы полностью решают задачу определения вклада ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость кристалла. Это вклад представляет собой набор резонансных линий с частотами, соответствующими переходам в ядерной спин-системе. Кроме того, видно, что вклад ядерных спинов оказывается квадратичным по „фоновой“ диэлектрической восприимчивости $\chi_\perp$, которая в случае сегнетоэлектриков намного больше, чем в случае обычных диэлектриков. Так что выведенные формулы согласуются с нашим первоначальным предположением о том, что в сегнетоэлектриках рассматриваемые эффекты должны усиливаться.

Интересно также отметить возникновение недиагональных элементов тензора χ_{ij}. Эти недиагональные элементы описывают эффект Фарадея, заключающийся в том, что под действием линейно поляризованного электрического поля в кристалле возникает эллиптическая поляризация. Как хорошо видно из приведенных формул, этот эффект растет вблизи резонансных линий, но в случае „чистого“ ЯКР (магнитное поле отсутствует) этот эффект исчезает в полном соответствии с инвариантностью относительно обращения времени. Исчезновение недиагональных компонент восприимчивости при отсутствии магнитного поля можно легко увидеть из приведенных выше формул, если заметить, что в этом случае совпадают частоты переходов с квантовыми числами m, различающимися только знаками. Так что при этом в суммах, определяющихся $\delta\chi_{xy}$, каждое слагаемое, соответствующее положительному m, компенсируется слагаемым с отрицательным m, имеющим ту же резонансную частоту.

4. Численные оценки

Для того чтобы сделать численные оценки рассчитанного выше вклада ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость, необходимо прежде всего определить параметры взаимодействия ядерного спина с поляризацией. Для параметров α и β, характеризующих взаимодействие при упругих деформациях, равновесных с поляризацией, оценки с точностью до знаков несложно сделать по частоте ЯКР и величине спонтанной поляризации в ромбоэдрической и тетрагональной фазах кристалла. При этом удобнее определять не сами величины α и β, а связанные с ними параметры $a = eQ\alpha P_N^2$ и $b = eQ\beta P_N^2$, где P_N — некое нормировочное значение поляризации, которое удобно (но совсем необязательно) выбрать равным спонтанной поляризации кристалла при некоторой температуре.

Частоты ЯКР во всех трех сегнетофазах $KNbO_3$ известны с весьма высокой точностью из работы [12]. Температурная же зависимость спонтанной поляризации $KNbO_3$ известна с меньшей точностью; более того, по этому поводу в литературе имеются некоторые расхождения. Нашей основной целью является оценка порядка величин, так что эти расхождения для нас не столь уж существенны и обсуждаться не будут. По этой же причине мы не будем учитывать флуктуационные поправки к частоте ЯКР.

В соответствии с работой [13] примем значения спонтанной поляризации, равные 0.42 и 0.32 C/m^2 в ромбоэдрической ($T = 230$ K) и тетрагональной ($T = 543$ K) фазах соответственно. Для этих температур значения величины $|eQV_{zz}/h|$, согласно [12], равны 15.5 MHz (230 K) и 25.5 MHz (543 K).

С помощью формул (6) нетрудно связать статическую часть ГЭП с параметрами α и β: $V_{zz} = (2\beta P_0^2)/3$ и $V_{zz} = 2\alpha P_0^2$ в ромбоэдрической и тетрагональной фазах соответственно. Отсюда, взяв в качестве P_N спонтанную поляризацию в тетрагональной фазе при 543 K, получаем $|a| = (h/2)|eQV_{zz}/h| = 0.84 \cdot 10^{-19}$ erg, $|b| = (3h/2)(P_N/P_0)^2|eQV_{zz}/h| = 0.89 \cdot 10^{-19}$ erg.

Полученные выше оценки параметров взаимодействия позволяют найти параметр λ_1, входящий в выражения (25) и (26). При температуре 543 K расчет дает величину $\lambda_1 = 1.8 \cdot 10^{-13}$. Параметр ν мы можем определить по известной из эксперимента [12] ширине резонансных ЯКР-линий, а величину „фоновой" диэлектрической восприимчивости $\chi_\perp$ в соответствии с [14] можно оценить по порядку величины как $\chi_\perp \sim 50$. Таким образом, у нас имеются все параметры, необходимые для оценки амплитуды резонансных пиков диэлектрической восприимчивости в тетрагональной фазе кристалла. Подчеркнем, что здесь речь идет о кристалле, размеры которого достаточно малы для того, чтобы упругие деформации можно было считать равновесными с поляризацией. При температуре $T = 543$ K получаем $\delta\chi_{xx}^{(\max)} \sim 5 \cdot 10^{-10}$ для перехода $9/2 \leftrightarrow 7/2$, $\delta\chi_{xx}^{(\max)} \sim 3 \cdot 10^{-10}$ для перехода $7/2 \leftrightarrow 5/2$ и $\delta\chi_{xx}^{(\max)} \sim 2 \cdot 10^{-10}$ для перехода $5/2 \leftrightarrow 3/2$. Для перехода $3/2 \leftrightarrow 1/2$ неизвестна ширина линии, так что амплитуду соответствующего пика мы определить не можем.

Видно, что вклад ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость $KNbO_3$ крайне мал.[1] Однако сама по себе величина $\delta\chi$ недостаточно наглядна; например, вклад ядерных спинов в магнитную восприимчивость также очень мал, но обычный ЯКР успешно наблюдается. Поэтому имеет смысл сравнить вклад ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость с их же вкладом в магнитную восприимчивость $\delta\chi^{(M)}$. Не останавливаясь на стандартном вычислении вклада ядерных спинов в $\delta\chi^{(M)}$, приведем только результат для тетрагональной фазы

$$\frac{\delta\chi_{xx}}{\delta\chi_{xx}^{(M)}} = \left(\frac{b\chi_\perp}{\gamma\hbar P_N} \frac{P_0}{P_N} \frac{2m+1}{2I(2I-1)} \right)^2. \qquad (36)$$

Подставив определенные выше параметры, мы убеждаемся, что вклад ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость оказывается сравнимым с их же вкладом в магнитную восприимчивость. Так, например, для перехода $7/2 \leftrightarrow 9/2$ величина $\delta\chi_{xx}/\delta\chi_{xx}^{(M)}$ оказывается порядка 0.5.

5. Заключение

Общие уравнения, описывающие взаимодействие ядерных спинов с переменным электрическим полем в сегнетоэлектрических перовскитах, полученные в настоящей работе, применимы к достаточно широкому кругу явлений, определяемых таким взаимодействием. Получив эти уравнения во втором разделе, в третьем и четвертом разделах мы детально рассмотрели их применение для расчета одного из эффектов рассматриваемого взаимодействия, а именно вклада ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость однодоменного кристалла ниобата калия. Соответствующие формулы дают резонансные максимумы диэлектрической восприимчивости кристалла на частотах ядерных переходов с $\Delta m = \pm 1$ в тетрагональной фазе и на частотах переходов с $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = \pm 2$ в ромбоэдрической фазе $KNbO_3$.

Существенно, что вклад ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость оказался квадратичным по фоновой диэлектрической восприимчивости, которая для сегнетоэлектриков значительно больше, чем в случае диэлектриков, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Тем самым подтверждается предположение о том, что в сегнетоэлектриках имеет место определенное усиление связи внешнего электрического поля и ядерной спин-системы.

Численные оценки показывают, что в случае тетрагонального ниобата калия вклад спинов ядер ниобия в диэлектрическую восприимчивость имеет тот же порядок величины, что и вклад спинов тех же ядер в магнитную восприимчивость кристалла. Таким образом, по крайней мере в тетрагональном $KNbO_3$ в отличие от ранее экспериментально исследованных диэлектриков, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, наблюдение электрического отклика ядерных спинов должно быть в техническом отношении ненамного сложнее, чем наблюдение обычного ЯКР/ЯМР.

Конечно, в рамках одной статьи не было возможности детально рассмотреть все эффекты взаимодействия ядерных спинов с переменным электрическим полем в сегнетоэлектриках. Здесь также необходимо кратко упомянуть эффекты, детальный анализ которых нам пришлось опустить с целью сохранения приемлемого объема работы. В частности, конечно, возможны электрическое ядерное спиновое эхо и резонансный магнетоэлектрический эффект (для кристаллов, не обладающих магнитным упорядочением, последний возможен только при наличии внешнего магнитного поля). Общее рассмотрение, проведенное во втором разделе, вполне применимо для анализа этих явлений. Отличие от вычисления вклада ядерных спинов в диэлектрическую восприимчивость заключается лишь в том, что нужно рассматривать другие решения по существу тех же самых уравнений.

Ранее уже указывалось, что в случае сегнетоэлектриков (и вообще пьезоэлектриков) при анализе взаимодействия ядерных спинов с переменным электрическим полем в общем случае необходимо учитывать не только движение поляризации, но и движение упругих деформаций. В настоящей работе мы ограничились лишь предельным случаем, когда упругие деформации равновесны с поляризацией, и противоположным случаем, когда движение происходит при фиксированных деформациях. Приближение равновесных упругих деформаций вполне уместно, если размеры образца достаточно малы, причем совсем необязательно должны быть малы все размеры образца. Например, для сегнетоэлектриков со структурой перовскита тонкая пластина, вырезанная

[1] Обратим внимание, что здесь мы используем гауссову систему единиц, так что вклад в относительную диэлектрическую проницаемость будет в 4π раз больше.

вдоль направления спонтанной поляризации и поляризуемая внешним полем перпендикулярно, также в этом смысле является малой. Конечно, представляет интерес и более общая по сравнению с настоящей работой постановка задачи, учитывающая механические резонансы образца, в рамках которой могут возникать специфические эффекты интерференции взаимодействия ядерных спинов с поляризацией и взаимодействия с движением упругих деформаций. Такая задача вполне может быть решена путем достаточно прямого обобщения результатов второго раздела настоящей работы.

Также весьма интересен не рассмотренный здесь случай многодоменного образца, когда под действием внешнего электрического поля в основном происходит движение доменных стенок. При этом переменным электрическим полем будут преимущественно возбуждаться ядра, находящиеся внутри и вблизи доменных стенок. Соответствующие эксперименты могут представлять интерес для изучения структуры и динамики доменных стенок, и поэтому теоретический анализ такой ситуации также необходим. Основой для такого анализа могут стать все те же уравнения из второго раздела, которые необходимо решать для пространственно неоднородной спонтанной поляризации.

Таким образом, настоящая работа не исчерпывает всех возможных эффектов взаимодействия ядерных спинов с переменным электрическим полем даже для частного случая ниобата калия, не говоря уже о других кристаллах. Тем не менее проведенный здесь анализ является необходимым этапом в изучении этих эффектов, а полученные общие уравнения могут быть довольно широко применены в дальнейших исследованиях. Что же касается полученных результатов по диэлектрической восприимчивости, то прежде всего необходимо было убедиться в том, что хотя бы одно из возможных проявлений взаимодействия ядерных спинов и электрической поляризации в сегнетоэлектриках достаточно велико, чтобы быть экспериментально наблюдаемым без тех сложностей, которые возникают при наблюдении поляризационного отклика ядерных спинов в кристаллах, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. И действительно, проведенные вычисления показали, что соответствующий вклад в диэлектрическую восприимчивость кристалла оказывается хотя и весьма малым, но в то же время вполне сравнимым с вкладом ядер в магнитную восприимчивость, без особых проблем наблюдаемым обычными непрерывными методами ЯМР и ЯКР.

Список литературы

[1] А.Б. Ройцин. УФН **105**, 677 (1971).
[2] S.H. Choh. J. Korean Phys. Soc. **32**, S 624 (1998).
[3] N. Bloembergen. Science **133**, 1363 (1961).
[4] E. Brun, R. Hann, W.L. Pierce, W.H. Tanttila. Phys. Rev. Lett. **8**, 365 (1962); E. Brun, R.J. Mahler, H. Mahon, W.L. Pierce. Phys. Rev. **129**, 1965 (1963).
[5] M. Luukkala. Phys. Lett. **10**, 20 (1964).
[6] T. Kushida, W.H. Silver. Phys. Rev. **130**, 1692 (1963).
[7] W.J. Meyer, D.V. Lang, C.P. Slichter. Phys. Rev. B **8**, 1924 (1973).
[8] T. Sleator, E.L. Hahn, M.B. Heaney, C. Hilbert, J. Clarke. Phys. Rev. Lett. **57**, 2756 (1986); T. Sleator, E.L. Hahn, M.B. Heaney, C. Hibert, J. Clarke. Phys. Rev. B **38**, 8609 (1988).
[9] Е.А. Туров, М.П. Петров. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. Наука, М. (1969). 260 с.
[10] Е.А. Туров, В.В. Николаев. УФН **175**, 457 (2005).
[11] R.W. Dixon, N. Bloembergen. Phys. Rev. **135**, A 1669 (1964).
[12] R.R. Hewitt. Phys. Rev. **121**, 45 (1961).
[13] A.W. Hewat. J. Phys. C **6**, 2559 (1973).
[14] M.D. Fontana, G. Metrat, J.L. Servoin, F. Gervais. J. Phys. C **16**, 483 (1984).