

КРИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДУЛЯЦИИ ФОРМЫ ЛИНИЙ ЭПР $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕСОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА—НОРМАЛЬНАЯ ФАЗА

А. М. Зиятдинов, В. Г. Курявый, Р. Л. Давидович

Кристаллы $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при понижении температуры при $T_{i1}=369$, $T_{i2}=344$ и $T_c=298$ К испытывают структурные фазовые переходы [1-3]. В низкотемпературной сегнетоэластической фазе ($T < T_c$) кристаллы принадлежат к пр. гр. симметрии $P2_1/c$ с $Z=2$ [1]. В высокотемпературной нормальной фазе ($T > T_{i1}$) кристаллы относятся к пр. гр. симметрии $R\bar{3}$ с $Z=1$ [2, 3]. По данным [2, 3], в температурном интервале между T_c и T_{i1} кристаллы имеют несоразмерное строение, а фазовый переход 1-го рода при T_{i2} связан с изменением характера модуляции решеточных смещений кристаллов. Поскольку параметры модуляции формы линий ЭПР в несоразмерной фазе кристаллов являются некоторыми функциями промодулированных по образцу искажений, выявление и изучение особенностей их изменений вблизи температуры перехода в нормальную фазу является важным шагом в понимании характера критического поведения кристаллов в предпереходной области температур. В настоящей работе сообщаются результаты исследований температурной зависимости параметров модуляции и формы линий ЭПР монокристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ вблизи T_{i1} .

Синтез монокристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащих 1 % Mn^{2+} , проводили по методике, описанной в [4]. Изучение ЭПР указанных соединений проводилось в X-диапазоне на радиоспектрометре ESR-231.

При $T > T_{i1}$ спектр ЭПР отвечает одному типу аксиальных центров Mn^{2+} с осью $z \parallel C_3$ (C_3 — тригональная ось кристаллов). При направлениях постоянного магнитного поля $\mathbf{H} \parallel$ и $\perp C_3$ спектр состоит из 6×5 линий сверхтонкой структуры (СТС). Угловая зависимость спектра хорошо описывается стандартным спиновым гамилтонианом аксиальной симметрии с $g=2.0009 \pm 0.0003$, $D=(-285 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $a=(+8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\parallel} \approx A_{\perp}=(-90 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Ниже T_{i1} направление осевой симметрии спектра сохраняется, однако по мере понижения температуры линии СТС испытывают плавное неоднородное уширение с постепенной трансформацией их формы, за исключением формы слегка асимметричных линий центральной пачки, к двухпиковому виду. Одновременно ниже T_{i1} при вращении монокристаллов вокруг C_3 (по углу φ), образующей некоторый угол $\theta \neq 0, 90^\circ$ с \mathbf{H} , наблюдается 120° -ная угловая зависимость формы линий, амплитуда которой растет при понижении температуры (рис. 1).

Параметры модуляции формы линий при $T \rightarrow T_{i1}$ определялись для низкочастотной линии СТС Mn^{2+} при $\mathbf{H} \parallel C_3$ путем подгонки экспериментальной формы линии к теоретической, вычисленной в приближении одномерной модуляции тригональных искажений комплексов, характеризующихся углом α между Mn^{2+} и двумя молекулами воды, лежащими в плоскости, перпендикулярной к тригональной оси, задаваемой

$$\Delta x = \Delta x_0 \cos(\varphi(x) + \varphi_0) = \Delta x_0 \cos \varphi. \quad (1)$$

В (1) через Δx_0 и φ обозначены соответственно амплитуда и фаза модуляции угла α ; φ — функция длины x в направлении модуляции. При расчетах полагалось, что резонансное поле $H(\Delta \alpha(x))$ можно представить в виде разложения по степеням

$$H = H_0 + h_1 \cos \varphi + h_2 \cos^2 \varphi + \dots, \quad (2)$$

H_0 — резонансное значение поля при отсутствии модуляции; h_1 ($\sim \Delta \alpha_0$), h_2 ($\sim \Delta \alpha_0^2$) — параметры модуляции. Форма неоднородно-уширенной ре-

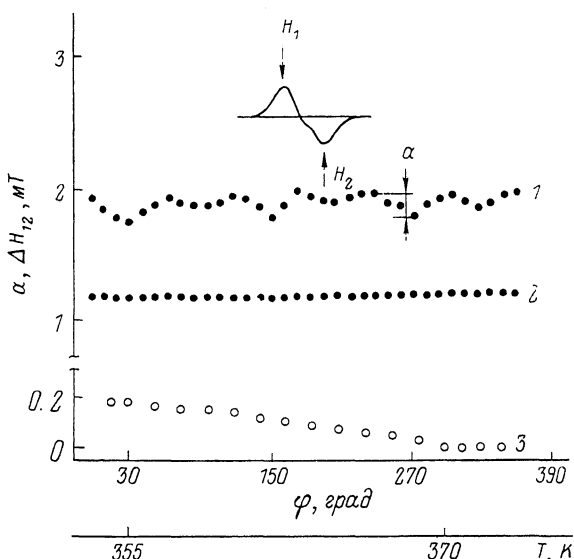


Рис. 1. Угловые зависимости $\Delta H_{12} = |H_1 - H_2|$ низкочастотной линии СТС спектра ЭПР $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ при вращении образца вокруг C_3 ($\theta = 50^\circ$) при 358 (1) и 375 К (2) и температурная зависимость $a = |\Delta H_{12}(\max) - \Delta H_{12}(\min)|$ (3). $\nu \approx 9.5$ ГГц.

зонансной линии $F(H)$ определялась интегрированием произведения функции частотного распределения

$$f(H) = 2\pi / (h_1 + 2h_2 \cos \varphi) \sin \varphi |d\varphi/dx$$

на функцию формы лоренцовой линии с шириной на полувысоте $\Delta W = 1$ мТ. Лоренциан был выбран в качестве функции формы индивидуаль-

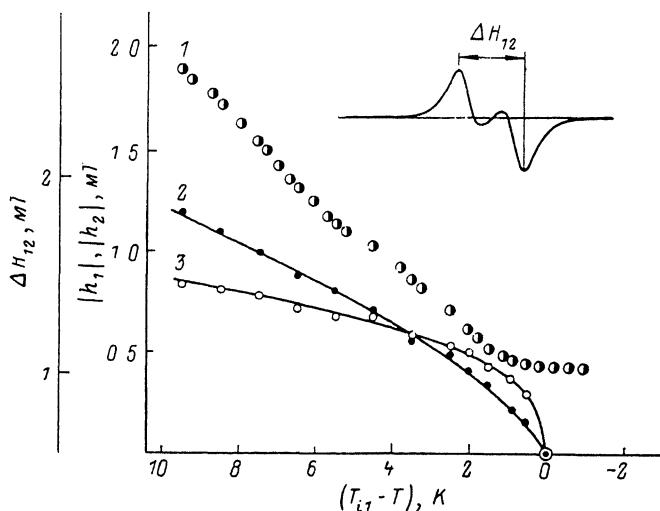


Рис. 2. Температурные зависимости расщепления ΔH_{12} низкочастотной линии СТС спектра ЭПР $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ (1) и параметров модуляции формы указанной линии h_2 (2) и h_1 (3). $\text{H} \parallel C_3$, $\nu \approx 9.5$ ГГц.

Точки соответствуют экспериментальным (ΔH_{12}) и вычисленным (h_1 , h_2) значениям параметров. Сплошные кривые 2 и 3 отвечают приведенным в тексте теоретическим кривым степенной зависимости соответственно для h_1 и h_2 .

ной линии с учетом формы линии ЭПР в нормальной фазе. Определенные указанным выше способом значения параметров модуляции хорошо описываются выражениями

$$|h_1| = 0.39 (T_{i1} - T)^\beta, \quad |h_2| = 0.25 (T_{i1} - T)^{2\beta}$$

(h_1, h_2 — в единицах мТ) с $\beta = 0.35 \pm 0.02$ (рис. 2).

Значение критической экспоненты β в несоразмерной фазе кристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ близко к его значениям, определенным ранее из анализа температурной зависимости форм линий ЭПР парамагнитных центров в несоразмерной фазе кристаллов $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ (0.35 ± 0.01 [5]), K_2SeO_4 (0.33 ± 0.03 [6]), Rb_2ZnCl_4 (0.36 ± 0.04 [7], 0.38 ± 0.04 [8]), $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (0.34 ± 0.02 [9]) и ThBr_4 (0.34 ± 0.02 [10]). В литературе распространено утверждение, что критическое поведение вблизи T_i в объектах с несоразмерной фазой соответствует $3d$ — XU модели Гейзенберга, для которой, по вычислениям [11], $\beta = 0.3455 \pm 0.0020$. Действительно, по крайней мере для K_2SeO_4 было экспериментально установлено [12], что структурный несоразмерный фазовый переход в нем обусловлен двукратно вырожденной мягкой модой, удовлетворяющей гамильтониану Ландау—Гинзбурга—Вильсона [13], обладающего теми же универсальными свойствами, что и $3d$ — XU модель Гейзенберга. Однако в Rb_2ZnCl_4 , по данным ЯКР ^{35}Cl [14], в интервале температур 1—3 К ниже T_i значение $\beta = 0.5 \pm 0.02$ и убывает при дальнейшем понижении температуры до 0.34 в насыщении. По мнению авторов, в этом соединении при T_i наблюдается фазовый переход второго рода, близкий к трикритической точке теории Ландау. В нашем случае значения параметров модуляции вплоть до T_{i1} укладываются в степенную зависимость с $\beta = 0.35 \pm 0.02$, что свидетельствует в пользу возможности рассмотрения критического поведения кристаллов фторосиликата магния вблизи T_{i1} в рамках $3d$ — XU модели Гейзенберга.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Suyama S., Osaki K.* Acta Crystallogr., 1972, vol. 288, N 8, p. 2626—2632.
- [2] *Зиаудинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л.* ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2152—2154.
- [3] *Зиаудинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л.* В сб.: Радиоспектроскопия. Пермь, 1987, с. 242—250.
- [4] *Тананаев И. В., Авдуческая К. А.* ЖНХ, 1960, т. 5, № 1, с. 63—68.
- [5] *Tsuchida K., Imaizumi S., Abe B., Suzuki I.* J. Phys. Soc. Jpn., 1982, vol. 51, N 7, p. 2199—2204.
- [6] *Dantas M. S., Chaves A. S., Gazzinelli R.* et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1984, vol. 53, N 7, p. 2395—2399.
- [7] *Pezeril M., Emery J., Fayet J. C.* J. Phys. (France), 1980, vol. 41, N 21, p. 499—502.
- [8] *Kaziba A., Fayet J. C.* J. Phys. (France), 1986, vol. 47, N 2, p. 239—248.
- [9] *Akishige Y., Kubota T., Ohi K.* J. Phys. Soc. Jpn., 1983, vol. 52, N 4, p. 1290—1297.
- [10] *Emery J., Hubert S., Fayet J. C.* J. Physique Lett., 1984, vol. 45, N 13, p. L693—L700.
- [11] *Le Guillon J. C., Zinn-Justin J.* Phys. Rev. B, 1980, vol. 21, N 8, p. 3976—3984.
- [12] *Iizumi M., Aze D. J., Shirane G., Shimaoka K.* Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 9, p. 4392—4398.
- [13] *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
- [14] *Aleksandrova I. P., Moskalev A. K., Belobrova I. A.* J. Phys. Soc. Jpn., 1980, vol. 49, N 1, Suppl., p. B86.

Институт химии ДВО АН СССР
Владивосток

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.
В окончательной редакции
10 июня 1988 г.