

Ядерный квадрупольный резонанс ^{35}Cl и макроскопическая сверхструктура в кристалле Hg_2Cl_2

© С.Н. Попов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1996 г.
В окончательной редакции 11 февраля 1997 г.)

Исследовались температурные зависимости частоты и ширины линии ЯКР хлора в кристалле каломели. В области сегнетоэластического фазового перехода зависимости показывают четкие аномалии. Обсуждаются динамические и статические факторы, определяющие характер этих зависимостей. В узком температурном интервале вблизи фазового перехода обнаружена тонкая структура спинового эха, имеющая вид биений. Показано, что этот эффект связан с возникновением в кристалле макроскопической гетерофазной сверхструктуры.

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) является удобным и информативным методом исследования фазовых переходов в твердых телах. Изменение кристаллической структуры и в первую очередь локальной симметрии в месте расположения резонансного ядра в результате фазового превращения сопровождается изменениями в спектре ЯКР. Это может быть скачок резонансной частоты или изменение наклона ее температурной зависимости, изменение ширины линий и скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Иногда фазовый переход может сопровождаться изменением мультиплетности спектра в результате возникновения неэквивалентных положений резонансного ядра в кристаллической решетке. Однако на практике изменения спектра часто не укладываются в рамки определенного стандарта, поскольку они отражают специфику протекания фазового перехода в конкретном данном веществе. Именно в таком ракурсе мы хотели бы представить данную работу, являющуюся продолжением более ранних исследований ЯКР в кристаллах каломели (Hg_2Cl_2) [1]. В [1] впервые сообщалось о наблюдении проявления в ЯКР эффекта сегнетоэластического фазового перехода в Hg_2Cl_2 . ЯКР ^{35}Cl в порошке Hg_2Cl_2 наблюдался ранее при комнатной температуре в работе [2].

Кристаллы каломели имеют своеобразную кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек линейных молекул Hg_2Cl_2 , которые относительно слабо связаны друг с другом [3]. При температуре $T = 186 \text{ K}$ в Hg_2Cl_2 происходит фазовый переход второго рода из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$). Переход индуцируется поперечной акустической мягкой модой и сопровождается возникновением при $T \leq T_c$ спонтанной упругой деформации (несобственный сегнетоэластик) [4].

1. Методика эксперимента

Эксперимент выполнен с помощью импульсного радиоспектрометра ИС-2. Используемая система автоматической термостабилизации обеспечивала поддержание температуры с точностью $\leq 0.1 \text{ K}$. Резонансные

измерения проводились на ориентированных монокристаллах Hg_2Cl_2 . Образцы были получены из одного и того же монокристалла, имевшего вытянутую вдоль оси c форму. Монокристалл был разрезан на равные части длиной по 9 мм. Боковые грани не подвергались обработке. В поперечном сечении размер образцов составлял примерно $6 \times 4 \text{ mm}$. Благодаря такой форме образцов их можно было располагать как параллельно, так и перпендикулярно оси катушки контура генератора радиочастотных импульсов. Статическая, или неоднородная, ширина линий спектра ЯКР определялась по ширине сигнала спинового эха с помощью соотношения

$$\Delta\nu_{1/2} = 0.88/\Delta t_{1/2},$$

где $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина линии на половине высоты, $\Delta t_{1/2}$ — ширина эха на половине высоты. Это равенство получено исходя из функций формы эха и линии как фурье-образов друг друга (для гауссовой линии)

$$f(t) \sim \exp\left[-\frac{1}{2}(\Delta \cdot \Delta t)^2\right],$$

$$g(\omega) \sim \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\omega}{\Delta}\right)^2\right].$$

Изображение сигнала эха получали в результате 96-кратного многоканального накопления. Радиоимпульсы имели мощность, достаточную для полного возбуждения широких линий (до 550 kHz), при этом полоса пропускания усилителя спектрометра составляла 100 kHz. Это обеспечивало хорошую передачу формы эха, тем более в случае узкой линии ЯКР хлора в каломели. Фиксированная температура образца поддерживалась путем интенсивного обдува катушки с образцом встречными потоками газообразного азота, подогретого до нужной температуры.

2. Результаты эксперимента

Были исследованы температурные зависимости единственной резонансной частоты ЯКР ^{35}Cl (спин $I = 3/2$), $\nu(T)$, и ширины линии, $\Delta\nu_{1/2}(T)$, а также формы

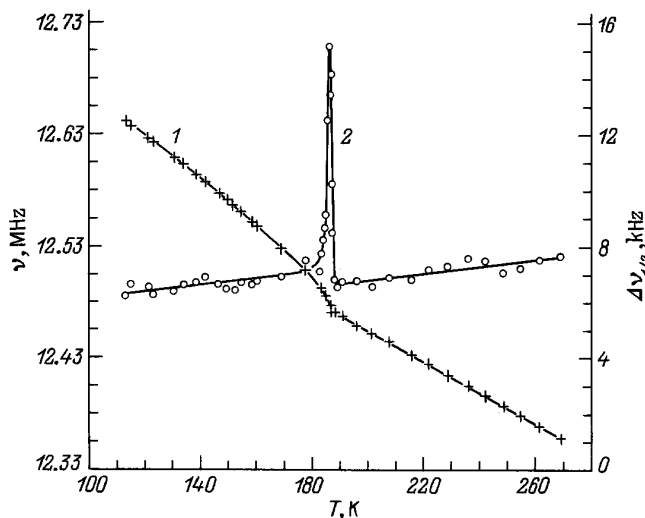


Рис. 1. Температурные зависимости частоты (1) и ширины линии (2) ЯКР ^{35}Cl в Hg_2Cl_2 .

линии в области фазового перехода в монокристалле Hg_2Cl_2 . Получены следующие результаты: 1) Сигналы спинового эха в Hg_2Cl_2 обнаруживались только тогда, когда тетрагональная ось c кристалла была направлена перпендикулярно радиочастотному полю H_1 (т.е. когда ось c была перпендикулярна оси катушки), при $c \parallel H_1$ эхо не наблюдалось во всем исследованном интервале температур; 2) экспериментальная зависимость $\nu(T)$ выше T_c линейна, причем ν растет при охлаждении кристалла (рис. 1), зависимость показывает четкую аномалию при $T = T_c$ (рис. 1, 2) и нелинейный ход ниже T_c ; 3) экспериментальная зависимость $\Delta\nu_{1/2}(T)$ практически линейна как выше, так и ниже T_c , а при $T = T_c$ испытывает резкую аномалию в виде узкого пика (рис. 1, 2); 4) вблизи $T = T_c$ в интервале температур от 185 до 187 К наблюдается тонкая структура формы спинового эха, имеющая вид биений (рис. 3).

3. Обсуждение результатов

Для ядер со спином $I = 3/2$ единственная резонансная частота равна

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где Q — квадрупольный момент ядра, $eq \equiv V_{zz}$ — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) в системе главных осей X, Y, Z , $\eta \equiv (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ — параметр асимметрии ГЭП.

В тетрагональной фазе Hg_2Cl_2 ($T > T_c$) точечная группа симметрии положения атомов хлора — аксиальная тетрагональная C_{4v} . Поэтому параметр асимметрии $\eta = 0$ в (1) и градиент V_{zz} направлен вдоль тетрагональной оси c . Это объясняет тот факт, что при $H_1 \parallel c$ эхо не наблюдалось. Действительно, переходы $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$

для $I = 3/2$, как известно, могут индуцироваться только составляющими поля H_1 , перпендикулярными V_{zz} .

Квадрупольный момент ядра ^{35}Cl $Q = -0.08249 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$. Из формулы (1) получаем величину ГЭП на ядре хлора $V_{zz} = -6.27 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$, которая соответствует наблюдаемой резонансной частоте $\nu = 12.5 \text{ MHz}$. Полагая, что фактор антиэкранирования γ_∞ для Cl^{-1} равен -53.9 , получаем величину локального градиента поля, создаваемого внешними зарядами в месте расположения ядра хлора, $V'_{zz} = V_{zz}/(1 - \gamma_\infty) = 1.14 \cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2$. Поскольку V_{zz} направлен вдоль оси c , можно полагать, что полученная величина ГЭП на ядрах хлора определяется главным образом природой химической связи в линейных молекулах Hg_2Cl_2 . Естественно предположить, что связь между хлором и ртутью имеет в основном ионный характер, а между ионами ртути — ковалентный. Действительно, малая величина резонансной частоты (12.5 MHz), а следовательно, и константы квадрупольной связи ($eV_{zz}Q$) по сравнению с большинством хлорсодержащих соединений, а также малая величина скорости спин-решеточной релаксации ($1/T_1 \approx 1.65 - 2.1 \text{ s}^{-1}$ в интервале температур 180–196 К [1]) позволяют сделать вывод о существенной ионности связей Cl-Hg . Предположение же о какой-либо значительной ковалентности связей Cl-Hg противоречило бы упомянутым экспериментальным данным, так как увеличение степени ковалентности, как известно, приводит к увеличению константы $eV_{zz}q$ и скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$.

Линейная температурная зависимость ν выше T_c обусловлена 1) динамическим байеровским механизмом действия вращательных движений связей Cl-Hg на ГЭП, 2) сильной анизотропией теплового расширения кристаллической решетки Hg_2Cl_2 [5], оказывающего влияние на величину градиента поля. Относительная роль этих двух факторов в настоящее время неясна.

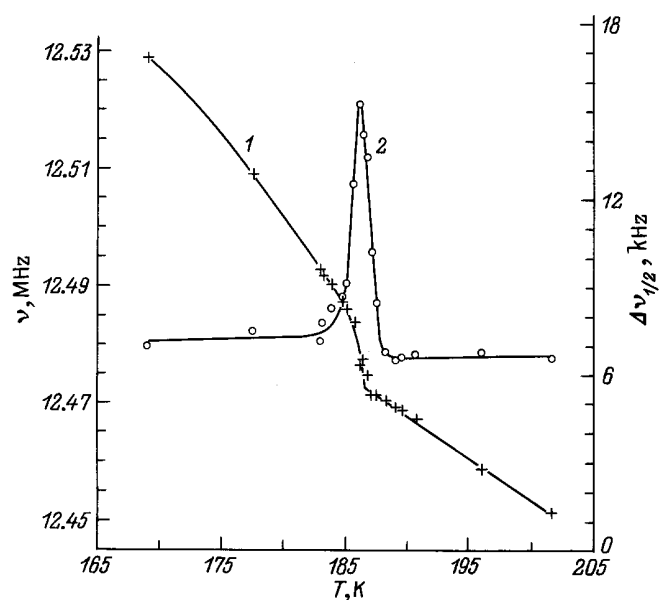


Рис. 2. Температурные зависимости частоты (1) и ширины линии (2) ЯКР ^{35}Cl в Hg_2Cl_2 в области фазового перехода.

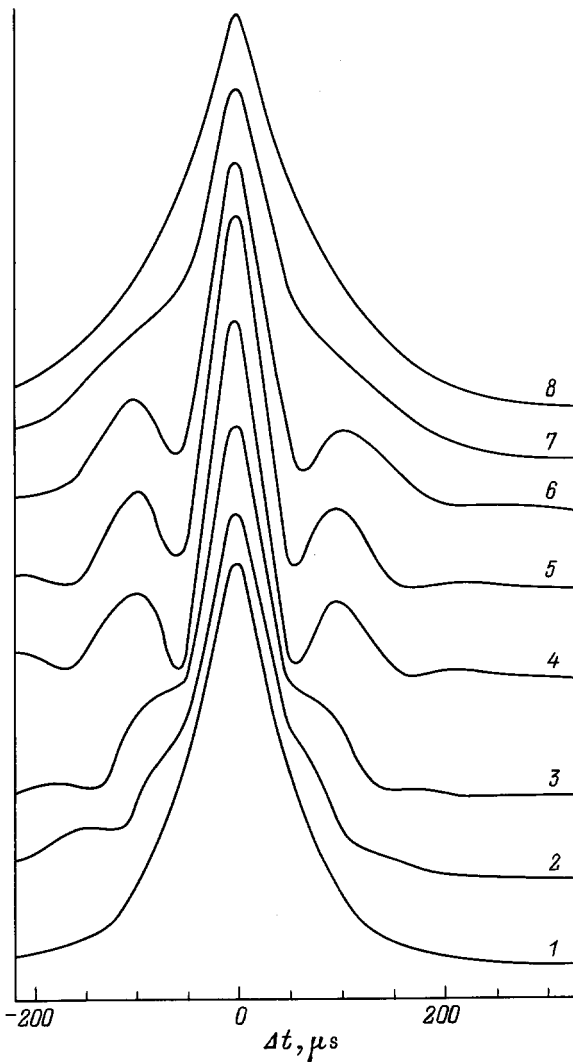


Рис. 3. Форма сигнала спинового эха ЯКР ^{35}Cl в Hg_2Cl_2 при разных температурах вблизи фазового перехода. 96-кратное накопление. T (К): 1 — 184.7, 2 — 185.1, 3 — 185.7, 4 — 186.2, 5 — 186.4, 6 — 186.8, 7 — 187.5, 8 — 188.3.

Резкая аномалия $\nu(T)$ вблизи T_c (рис. 1, 2), очевидно, связана с фазовым переходом. По нашему предположению, эта аномалия вызвана статическим искажением тетрагональной решетки при $T \leq T_c$. Это статическое искажение, зависящее от $|T_c - T|$, воздействует на величину q и приводит к появлению отличного от нуля параметра асимметрии η , так как при $T \leq T_c$ точечная симметрия положения ионов хлора понижается с аксиальной C_{4v} до моноклинной C_s .

В сегнетофазе ($T < T_c$) на величины q и η в (1) действуют: 1) непосредственно статические смещения атомов, вызванные нестабильностью кристаллической решетки по отношению к мягкой моде и определяемые амплитудой параметра порядка $\rho(T_c - T)$ [4], 2) спонтанная сегнетоэластическая деформация решетки $\varepsilon(T_c - T)$, возникающая при $T < T_c$ ($\varepsilon \propto \rho^2$) [4]. Из простых симметричных рассуждений следует, что при $T < T_c$

как изменение градиента поля δq , связанное с фазовым переходом, так и параметр асимметрии η пропорциональны ρ^2 и ε . Эти зависимости в сильной степени определяют характер кривой $\nu(T)$ ниже T_c . Другими факторами, влияющими на температурную зависимость ν , являются уже упоминавшиеся байеровский сдвиг и тепловое расширение решетки.

Резкая аномалия в виде острого пика в температурной зависимости ширины линии $\Delta\nu_{1/2}(T)$ вблизи T_c (рис. 1, 2), очевидно, связана с фазовым переходом. По нашему предположению, эта аномалия вызвана 1) неоднородным распределением в кристалле Hg_2Cl_2 статического искажения тетрагональной решетки при фазовом переходе, приводящим к пространственной неоднородности температуры фазового перехода, 2) возникновением состояния гетерофазности, т.е. одновременного существования областей парафазы и сегнетофазы. Статическая, или неоднородная, ширина линии ЯКР, как известно, определяется наличием в кристалле неупорядоченных искажений решетки из-за точечных дефектов, дислокаций или остаточных напряжений, приводящих к неупорядоченному распределению ГЭП в результате искажения внутримолекулярных взаимодействий. Поэтому естественно полагать, что неоднородность статической деформации решетки в окрестности T_c вызывает значительный дополнительный разброс значений ГЭП на ядрах хлора, что и приводит к резкому увеличению ширины линии. Следуя этой логике, можно считать, что уширение линии за счет гетерофазного состояния кристалла также является очевидным, если только такое состояние возникает при фазовом переходе в каломели. Эксперимент по наблюдению тонкой структуры спинового эха в Hg_2Cl_2 вблизи T_c , который будет обсуждаться далее, позволяет сделать вывод о возникновении такой структуры. Ширина линии $\Delta\nu_{1/2}$ вне аномалии, как видно из рис. 1, составляет 6–8 Hz. Столь малая ширина в значительной степени обусловлена высоким качеством кристаллов Hg_2Cl_2 .

Тонкая структура формы эха в виде биений в интервале температур от 185.1 до 187.5 К (рис. 3), очевидно, указывает на возникновение мультиплетной структуры линии ЯКР хлора. Дискретное фурье-преобразование формы эха, выполненное для $T = 186.2$ К, дает две близкорасположенные, значительно перекрывающиеся линии. Это указывает на появление в указанном интервале температур двух неэквивалентных кристаллографических положений атомов хлора в Hg_2Cl_2 . Мы полагаем, что появление неэквивалентных положений связано с возникновением так называемой крупномасштабной гетерофазной сверхструктуры при фазовом переходе в Hg_2Cl_2 . Впервые гетерофазная сверхструктура в Hg_2Cl_2 наблюдалась оптическими методами [6]. Макроскопические пространственно-неоднородные состояния наблюдались в области структурных фазовых переходов и в ряде других соединений, в частности в кварце [7,8], в NH_4Cl [8], в DKDP [8,9]. Теоретическое объяснение этого явления, основанное на учете упругих напряжений в гетерофазной

области при фазовых переходах первого рода, близких к трикритической точке, дано в работе [10].

Итак, в нашем случае эффект регулярной гетерофазности проявляется в изменении мультиплетности линии ЯКР хлора в температурном интервале сосуществования областей парафазы и сегнетофазы. Каждая из двух фаз имеет свою резонансную частоту: ν' и ν'' . Ввиду близости их значений происходит одновременное возбуждение обеих линий радиочастотными импульсами, и в результате гетеродинного эффекта в сигнале спинового эха возникают биения, для наблюдения которых должно выполняться известное соотношение $(\nu'' - \nu') > 1/T_2^*$ [11] (T_2^* — время релаксации спинового эха, пропорциональное ширине эха). Из рис. 3 видно, что всего один период биений наблюдается в пределах половины эха, т.е. действительно отличие частот минимально. Упомянутое выше фурье-преобразование формы эха для $T = 186.2$ К дает $(\nu'' - \nu) \approx 6$ kHz.

Таким образом, температурная зависимость частоты ЯКР хлора в каломели испытывает разрыв в области фазового перехода. При этом относительная разность частот $\delta\nu/\nu$ очень мала ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$), что свидетельствует о близости фазового перехода к трикритической точке при очень слабой степени его первородности. Это соответствует экспериментальным результатам, полученным другими методами [12], и для объяснения механизма образования крупномасштабной пространственно-периодической структуры в каломели, возможно, применима теория фазового перехода, представленная в [13]. Однако в случае фазового перехода непосредственно в трикритической точке должен был бы наблюдаться лишь излом в температурной зависимости частоты ЯКР. Наблюдаемая все же конечная величина $\delta\nu/\nu$ в нашем эксперименте, строго говоря, не позволяет рассматривать поведение Hg_2Cl_2 как чисто трикритическое, и вопрос о роде фазового перехода нуждается в дальнейших исследованиях.

Автор выражает благодарность В.В. Леманову и А.А. Каплянскому за полезное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-16893).

Список литературы

- [1] А.А. Капльанский, С.Н. Попов, Ч. Барта. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. of the XXth Congress AMPERE (Tallinn 1978) Ed. E. Kundla, E. Lippmaa, T. Saluvere. Springer-Verlag (1979). P. 383.
- [2] D.E. Scaife. Austral. J. Chem. **24**, 1753 (1971).
- [3] H. Mark, I. Steinbach. Zs. Kristallogr. **64**, 79 (1926).
- [4] Ч. Барта, А.А. Капльанский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 1429 (1976).
- [5] G. Rosasco, H. Parker, R. Roth, R. Forman, W. Brower. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. **11**, 35 (1978).
- [6] Ч. Барта, А.А. Капльанский, Ю.Ф. Марков, Ю.В. Минович. ФТТ **24**, 3, 875 (1982).
- [7] О.А. Шустин, Т.Г. Черневич, С.А. Иванов, И.А. Яковлев. Письма в ЖЭТФ **27**, 349 (1978).
- [8] P. Bastie, G. Bornarel, G. Dolino, M. Vallade. Ferroelectrics **26**, 789 (1980).
- [9] О.П. Алешко-Ожевский. Письма в ЖЭТФ **35**, 119 (1982).
- [10] А.Л. Корженевский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 1069 (1984).
- [11] E.L. Hahn. Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [12] Ч. Барта, В.П. Жигалов, Б.С. Задохин, Ю.Ф. Марков. ФТТ **33**, 9, 2739 (1991); М.Е. Воико, Ю.Ф. Марков, В.С. Викчинин, А.С. Юрков, Б.С. Задохин. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).
- [13] В.С. Вихнин. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 3 (1992).