

Спектр ЯКР и переход из несоизмерной в соизмерную фазу кристалла

© М.А. Попов

Красноярский государственный университет,
660041 Красноярск, Россия

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2001 г.)

В адиабатическом приближении получены соотношения для описания спектра ЯКР в окрестности перехода из несоизмерной в соизмерную фазу кристалла. Показана зависимость интенсивности пиков спектра от взаимной ориентации параметра порядка и градиента электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 9F0139).

В настоящее время широко исследуются кристаллы, обладающие несоизмерной фазой [1]. В такой фазе смещения атомов от их положений в высокотемпературной трансляционно-симметричной фазе образуют пространственную волну с волновым вектором, не совпадающим ни с одной из высокосимметричных (особых) точек зоны Бриллюэна. Потеря трансляционной симметрии приводит к характерной форме линии ЯКР (континуальное распределение на определяемом амплитудой решеточной волны частотном интервале с особенностями, по крайней мере на концах интервала), что открывает возможность радиоспектроскопического обнаружения несоизмерной фазы в исследуемом кристалле [1,2].

Для трактовки экспериментально наблюдавшихся резонансных линий довольно долго привлекалось представление о волне решеточных смещений как о „замороженной“. К учету влияния решеточной подвижности спинов приступили не сразу. В первых таких работах рассматривали проскальзывание волны решеточной модуляции по кристаллу [3] и тепловые флуктуации фазы волны с заданным гауссовским распределением [4]. Строгое исследование влияния тепловых флуктуаций на резонансную линию началось лишь недавно [5–8]. Результаты приведенных работ объединяет их применимость только к плосковолновой области несоизмерной фазы кристалла.

В настоящей работе анализ влияния тепловых флуктуаций решетки на форму резонансной линии распространен на область низкотемпературного перехода из несоизмерной в соизмерную фазу кристалла.

1. Переход из несоизмерной в соизмерную фазу кристалла

Для описания свойств решеточной подсистемы кристалла воспользуемся зависящим от двухкомпонентного параметра порядка (η_1, η_2) неполным термодинамиче-

ским потенциалом [9]

$$\Phi = \Phi_0 + \int \left\{ \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 + \frac{C}{n} \eta^n \cos(n\varphi) + \frac{D_1}{2} [(\nabla\eta)^2 + \eta^2(\nabla\varphi)^2] - D_2 \eta^2 \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right\} d\mathbf{r}, \quad (1)$$

$\eta = (\eta_1^2 + \eta_2^2)^{1/2}$, $\text{tg } \varphi = \eta_2/\eta_1$, $A = a(T - T_0)$, $a > 0$, $B > 0$, $D_1 > 0$; явная зависимость параметра порядка от пространственной координаты и времени в виде $\eta_1(\mathbf{r}, t)$ и $\eta_2(\mathbf{r}, t)$ не приводится. В отличие от [5–8] здесь учтен также инвариант анизотропии $C\eta^n \cos(n\varphi)/n$. Рассматриваемый переход обусловлен конкуренцией этого инварианта с инвариантом Лифшица $D_2\eta^2\partial\varphi/\partial z$ [9].

Отвечающие равновесному состоянию кристалла условия экстремума Φ по η и φ имеют вид [10]

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\eta} = A\eta + B\eta^3 + C\eta^{n-1} \cos(n\varphi) + D_1\eta(\nabla\varphi)^2 - 2D_2\eta \frac{\partial\varphi}{\partial z} - D_1\Delta\eta = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\varphi} = -C\eta^n \sin(n\varphi) - D_1\nabla(\eta^2\nabla\varphi) + D_2 \frac{\partial}{\partial z} \eta^2 = 0, \quad (3)$$

где Δ — оператор Лапласа. Поскольку возмущение однородного состояния кристалла инвариантом Лифшица одномерно и поперечные к оси Z отклонения в равновесном состоянии исключены условием $D_1 > 0$, условия (2) и (3) можно свести к соотношениям

$$\left[A\eta + B\eta^3 + D_1\eta\varphi'^2 - 2D_2\eta\varphi' - D_1\eta'' \right] + C\eta^{n-1} \cos(n\varphi) = 0, \quad (4)$$

$$\left[D_1(\eta^2\varphi')' - D_2(\eta^2)' \right] + C\eta^n \sin(n\varphi) = 0, \quad (5)$$

где $f' \equiv df/dz$, $f'' \equiv d^2f/dz^2$.

Решение уравнений (4) и (5) в общем случае затруднительно. В то же время в плосковолновой области, где вклад инварианта анизотропии пренебрежимо мал по сравнению с вкладом остальных инвариантов, амплитуда равновесной решеточной волны η не зависит

от z [9]. Распространение такого поведения решеточной волны на всю область несоизмерной фазы называется приближением постоянной амплитуды [2]. Условием его применимости является относительная малость не только инварианта анизотропии, но и конкурирующего с ним инварианта Лифшица. Согласно этому приближению, условия равновесия (4) и (5) принимают вид

$$A\eta + B\eta^3 = 0, \quad (6)$$

$$D_1\eta^2\varphi'' + C\eta^n \sin(n\varphi) = 0. \quad (7)$$

Решение уравнения (6) очевидно, решение уравнения (7) известно [2]

$$\begin{aligned} \varphi' &= c_1 \sqrt{1 - k_1^2 \sin^2(n\varphi/2)}, \\ \varphi &= 2 \operatorname{am}(nc_1 z/2, k_1)/n, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\operatorname{am}(x, y)$ — амплитудная функция Якоби, $c_1 = 2\eta^{n/2-1}[C/(nD_1)]^{1/2}/k_1$ (поворотом на угол $\Delta\varphi = \pi/n$ можно обеспечить неотрицательность коэффициента C). Параметр k_1 определяется минимизацией равновесного в несоизмерной фазе термодинамического потенциала после исключения из него равновесной фазы φ с помощью (8)

$$\frac{k_1}{E(k_1)} = \frac{4\eta^{n/2-1}}{\pi D_2} \sqrt{\frac{CD_1}{n}},$$

где $E(k_1)$ — полный эллиптический интеграл второго рода.

Для расчета формы спектра ЯКР в адиабатическом приближении необходимы выражения для временных парных корреляционных функций решетки, для нахождения которых обратимся к динамическим уравнениям [11]

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta\Phi}{\delta\dot{\eta}_m} = -\frac{\delta\Phi}{\delta\eta_m} \frac{\delta\Psi}{\delta\dot{\eta}_m},$$

где $\dot{f} \equiv df/dt$, $\Psi = \int \Gamma(\dot{\eta}_1^2 + \dot{\eta}_2^2) d\mathbf{r}/2 = \int \Gamma(\dot{\eta}^2 + \eta^2\dot{\varphi}^2) d\mathbf{r}/2$ — диссипативная функция; в термодинамическом потенциале учтены как кинетический вклад $\Delta\Phi_T = \int M(\dot{\eta}_1^2 + \dot{\eta}_2^2) d\mathbf{r}/2 = \int M(\dot{\eta}^2 + \eta^2\dot{\varphi}^2) d\mathbf{r}/2$, так и взаимодействие с сопряженными полями $\Delta\Phi_h = -\int [\eta_1 h_1(t) + \eta_2 h_2(t)] d\mathbf{r} = -\int [\eta h_\eta(t) + \varphi h_\varphi(t)] d\mathbf{r}$. Представим параметр порядка состоящим из двух частей: отвечающей условиям равновесия (6), (7) (далее отмечается индексом s) и отвечающей отклонению от равновесия (далее отмечается индексом d). Разлагая при малых переменных полях динамические уравнения вблизи равновесия, можно получить

$$\begin{aligned} M\dot{\eta}_d &= -\{A\eta_d + 3B\eta_s^2\eta_d + D_1\varphi_s^2\eta_d + 2D_1\eta_s\varphi_s'\varphi_d' \\ &\quad - 2D_2\varphi_s'\eta_d - 2D_2\eta_s\varphi_d' - D_1\Delta\eta_d \\ &\quad + (n-1)C\eta_s^{n-2} \cos(n\varphi_s)\eta_d \\ &\quad - nC\eta_s^{n-1} \sin(n\varphi_s)\varphi_d\} - \Gamma\dot{\eta}_d + h_\eta(t) \\ &\approx -\{A\eta_d + 3B\eta_s^2\eta_d - D_1\Delta\eta_d\} - \Gamma\dot{\eta}_d + h_\eta(t), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} M\eta_s^2\dot{\varphi}_d &= -\{-2D_1\eta_s\varphi_s'\eta_d' - D_1\eta_s^2\Delta\varphi_d - 2D_1\eta_s\varphi_s''\eta_d \\ &\quad + 2D_2\eta_s\eta_d' - nC\eta_s^{n-1} \sin(n\varphi_s)\eta_d \\ &\quad - nC\eta_s^n \cos(n\varphi_s)\varphi_d\} - \Gamma\eta_s^2\dot{\varphi}_d + h_\varphi(t) \\ &\approx -\{-D_1\eta_s^2\Delta\varphi_d\} - \Gamma\eta_s^2\dot{\varphi}_d + h_\varphi(t), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\dot{f} \equiv d^2f/dt^2$; в фигурных скобках приведено выражение для возвращающей силы; в конечной оценке отброшены слагаемые порядка D_2 и C (аналогично приближению постоянной амплитуды в статике), в то же время на крутизну неоднородности φ_d в уравнении (10) ограничений нет.

С помощью (9) и (10) можно рассчитать динамические восприимчивости решетки кристалла, а затем с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы [11] найти искомые выражения корреляционных функций. Из-за малости используемых в измерениях методом ЯКР частот по сравнению с частотами кристаллических мод левая часть уравнений (9) и (10) пренебрежимо мала, т.е. можно считать динамику решетки на этих частотах релаксационной. В результате

$$\langle \eta_d^2 \rangle_{\mathbf{k}\omega} = \frac{T\Gamma}{[(A_0 + D_1k^2)^2 + \Gamma^2\omega^2]},$$

$$\langle \varphi_d^2 \rangle_{\mathbf{k}\omega} = \frac{T\Gamma/\eta_s^2}{[D_1^2k^4 + \Gamma^2\omega^2]}, \quad \langle \eta_d\varphi_d \rangle = 0,$$

где $\langle f_1 f_2 \rangle_{\mathbf{k}\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \int \langle f_1(\mathbf{r}, t) f_2(0, 0) \rangle \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] d\mathbf{r} dt$, $A_0 = A + 3B\eta_s^2$, постоянная Больцмана принята за единицу.

2. Форма линии ЯКР

В адиабатическом приближении [11] с учетом неоднородности кристалла резонансную линию можно представить в виде

$$g(\omega) = V^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int \left\langle \exp\left\{i \int_0^t [\omega - \Omega(\mathbf{r}, t')] dt'\right\} \right\rangle dt d\mathbf{r}, \quad (11)$$

где $\Omega(\mathbf{r}, t)$ — резонансная частота спина, находящегося в точке \mathbf{r} в момент времени t . Пусть градиент электрического поля выделяет $\eta(t) \cos[\varphi(t) - \theta]$. Тогда флуктуации решетки приводят к вариации резонансной частоты

$$\Omega(\mathbf{r}, t) \approx \Omega_0 + \Omega_1\eta_\theta(t), \quad (12)$$

где

$$\Omega_0 = \Omega(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)), \quad \Omega_1 = \Omega'(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)),$$

$$\Omega'(\eta) \equiv d\Omega(\eta)/d\eta,$$

$$\eta_\theta(t) = \cos(\varphi_s - \theta)\eta_d(t) - \eta_s \sin(\varphi_s - \theta)\varphi_d(t).$$

С учетом (12) развитый в [11] подход позволяет представить резонансную линию (11) в несоизмерной фазе в виде

$$g_{icp}(\omega) = \lambda^{-1} \int_0^\lambda \int_{-\infty}^\infty \exp \left\{ i(\omega - \Omega_0)t - \Omega_1^2 \int_0^t (t-t') \langle \eta_\theta(t') \eta_\theta(0) \rangle dt' \right\} dt dz$$

$$= \lambda^{-1} \int_0^\lambda \int_{-\infty}^\infty \exp \left\{ i(\omega - \Omega_0)t - \Omega_1^2 \int_{-\infty}^\infty \langle \eta_\theta^2 \rangle_\varepsilon [(1 - \cos(\varepsilon t)) / (2\pi\varepsilon^2)] d\varepsilon \right\} dt dz,$$

где

$$\lambda = \int_0^\lambda dz = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{|\varphi'|} = \frac{4K(k_1)}{c_1} \quad —$$

длина решеточной волны, $K(k_1)$ — полный эллиптический интеграл первого рода [2],

$$\langle \eta_\theta^2 \rangle_\varepsilon = \int_{-\infty}^\infty \langle \eta_\theta(t) \eta_\theta(0) \rangle \cos(\varepsilon t) dt$$

$$= \frac{v}{8\pi^3} \int \left(\langle \eta_d^2 \rangle_{\mathbf{k}\varepsilon} \cos^2(\varphi_s - \theta) + \langle \varphi_d^2 \rangle_{\mathbf{k}\varepsilon} \eta_s^2 \sin^2(\varphi_s - \theta) \right) d\mathbf{k},$$

интегрирование по волновым векторам \mathbf{k} производится внутри первой зоны Бриллюэна, v — объем элементарной ячейки в высокотемпературной фазе.

Ввиду громоздкости полученных выражений ограничимся для интеграла в экспоненте оценкой. Основной вклад в него вносят низкочастотные фононы, и границей зоны Бриллюэна можно пренебречь, распространив интегрирование по волновым векторам до бесконечности. В результате

$$\langle \eta_\theta^2 \rangle_\varepsilon \approx \frac{vT\Gamma}{2\pi(2D_1)^{3/2}} \times \left\{ \frac{\cos^2(\varphi_s - \theta)}{[(A_0^2 + \Gamma^2\varepsilon^2)^{1/2} + A_0]^{1/2}} + \frac{\sin^2(\varphi_s - \theta)}{|\Gamma\varepsilon|^{1/2}} \right\}.$$

Последующий интеграл интерполируется с относительной погрешностью менее 11% выражением

$$\Omega_1^2 \int_{-\infty}^\infty \langle \eta_\theta^2 \rangle_\varepsilon [(1 - \cos(\varepsilon t)) / (2\pi\varepsilon^2)] d\varepsilon$$

$$= \gamma(A_0, t) \cos^2(\varphi_s - \theta) + \gamma(0, t) \sin^2(\varphi_s - \theta),$$

$$\gamma(\Delta, t) \approx \frac{\Omega_1^2 v T \Gamma^{1/2} t^{3/2}}{6(\pi D_1)^{3/2} \{1 + [64\Delta t / (9\pi\Gamma)]\}^{1/2}}.$$

Описываемая $\gamma(A_0, t)$ релаксация обусловлена тепловыми флуктуациями $\eta_d(t)$ амплитуды решеточной волны (амплитудонами), $\gamma(0, t)$ — флуктуациями $\varphi_d(t)$ ее фазы (фазонами).

В результате в несоизмерной фазе резонансная линия принимает вид

$$g_{icp}(\omega) \approx \lambda^{-1} \int_0^\lambda \int_0^\infty \cos[(\omega - \Omega_0)t] \exp[-\gamma(A_0, t) \cos^2(\varphi_s - \theta) - \gamma(0, t) \sin^2(\varphi_s - \theta)] dt dz. \quad (13)$$

Если пренебречь действием флуктуаций решетки: $\gamma(A_0, t) \approx \gamma(0, t) \approx 0$, то получаем известное для статической модели соотношение [1,2]

$$g_{icp}(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} \sum |\partial\Omega(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)) / \partial z|^{-1}, \quad (14)$$

где суммирование производится по всем решениям уравнения $\Omega(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)) = \omega$. На континуальном распределении резонансных частот (14) присутствуют пики, соответствующие его экстремумам

$$\partial\Omega(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)) / \partial z = -\Omega'(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)) \sin(\varphi_s - \theta) \varphi_s' = 0.$$

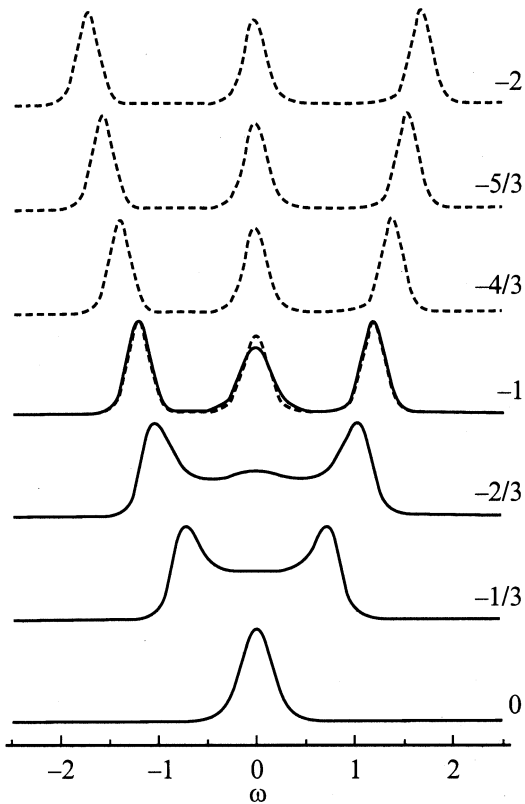
Частоты пиков, отвечающих $\Omega'(\eta_s \cos(\varphi_s - \theta)) = 0$, не изменяются с температурой, а отвечающих $\sin(\varphi_s - \theta) = 0$ изменяются согласно $\Omega(\pm\eta_s)$. При приближении к T_c в солитонной области на квазинепрерывном распределении появляются дополнительные пики, отвечающие $\varphi_s' \approx 0$ при $k_1 \approx 1$ и $|\sin(n\varphi_s/2)| = 1$ и переходящие в пики спектра в соизмерной фазе. Действие амплитудонов и фазонов на все присутствующие в плосковолновой области пики анализировалось в [6,8]. Действие же на дополнительные пики зависит от их положения на спектре.

В соизмерной фазе можно аналогично получить

$$g_{cp}(\omega) = \frac{1}{n} \sum_{\varphi_s} \int_{-\infty}^\infty \exp \left\{ i(\omega - \Omega_0)t - \Omega_1^2 \int_0^t \langle \eta_\theta^2 \rangle_\varepsilon [(1 - \cos(\varepsilon t)) / (2\pi\varepsilon^2)] d\varepsilon \right\} dt$$

$$\approx \frac{2}{n} \sum_{\varphi_s} \int_0^\infty \cos[(\omega - \Omega_0)t] \exp[-\gamma(A_0, t) \cos^2(\varphi_s - \theta) - \gamma(A_1, t) \sin^2(\varphi_s - \theta)] dt, \quad (15)$$

где суммирование производится по всем решениям уравнения $\cos(n\varphi_s) = -1$ в пределах $0 \leq \varphi_s < 2\pi$, $A_1 = (n-1)C\eta_s^{n-2}$. Здесь для соизмерной фазы учтено присутствие щели в спектре решеточных мод, поперечных к параметру порядка, связанное с нарушением инвариантом анизотропии непрерывной симметрии кристалла в однородном упорядоченном состоянии.



Нормированные по интенсивности смоделированные линии ЯКР для несоизмерной фазы (сплошные линии) и для соизмерной фазы (штриховые линии). Числа около кривых — значения параметра τ .

3. Обсуждение

Таким образом, в настоящей работе получены соотношения для описания спектра ЯКР в несоизмерной и соизмерной фазах кристалла. На рисунке приведены смоделированные с помощью соотношений (13) и (15) резонансные линии. При расчете была выполнена свертка с гауссовой формой $\exp(-\omega^2/2\gamma_g^2)/(2\pi\gamma_g^2)^{1/2}$, моделирующей вклад некритических степеней свободы кристалла. В качестве параметров задавались следующие величины: $n = 6$, $A = \tau(T_i - T_c)$, $B = D_1 = T = v = \Gamma = 1$, $C = 10^{-2}$, $D_2 = \gamma_g = 10^{-1}$, $\Omega(\eta) = \eta$, $\theta = 0$.

При понижении температуры к T_c континуальный вклад исчезает и проявляется различие в интенсивности пиков, связанное с выявленной выше зависимостью уширяющего действия тепловых флуктуаций критических степеней свободы кристалла от взаимной ориентации параметра порядка и градиента электрического поля. Резкое изменение соотношения интенсивностей пиков в окрестности T_c не изменяет их неравенства. И только спад этих флуктуаций с дальнейшим понижением температуры приводит к выравниванию интенсивности пиков, ширина которых определяется теперь некритическими степенями свободы кристалла.

Следует отметить, что полученное несоответствие интенсивностей линий в окрестности перехода в соизмерную фазу распространяется на самом деле и на переходы из неупорядоченной в соизмерную фазу, поскольку связано только с ориентацией параметра порядка относительно градиента электрического поля. Наблюдению этого эффекта препятствует недостаточное разрешение спектра сразу ниже перехода в отличие от уже разрешенного спектра при переходе из несоизмерной фазы.

Автор признателен А.В. Белохвостову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] H.Z. Cummins. Phys. Rep. **185**, 5–6, 211 (1990).
- [2] Incommensurate Phases in Dielectrics. Vol. 1 / Ed. R. Blinc and A. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1986).
- [3] R. Blinc, D.C. Ailion, P. Prelovsek, V. Rutar. Phys. Rev. Lett. **50**, 1, 67 (1983).
- [4] R. Blinc, F. Milia, B. Topic, S. Zumer. Phys. Rev. **B29**, 7, 4173 (1984).
- [5] A.M. Fajdiga, T. Apih, J. Dolinsek, R. Blinc, A.P. Levanyuk, S.A. Minyukov, D.C. Ailion. Phys. Rev. Lett. **69**, 18, 2721 (1992).
- [6] М.А. Попов, И.П. Александрова, С.В. Примак. Письма в ЖЭТФ **59**, 7, 464 (1994).
- [7] J. Dolinsek, A.M. Fajdiga-Bulat, T. Apih, R. Blinc, D.C. Ailion. Phys. Rev. **B50**, 14, 9729 (1994).
- [8] М.А. Попов. ЖЭТФ **110**, 1, 218 (1996).
- [9] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 2, 423 (1976).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976).
- [11] P.W. Anderson. J. Phys. Soc. Jap. **9**, 3, 316 (1954).