

КРИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЯКР ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ

В.А.Мокеева, И.В.Изместьев, И.А.Кюнцель,
Г.Б.Сойфер

Показана эффективность исследования ядерного квадрупольного взаимодействия для получения информации о критическом поведении молекулярного кристалла при непрерывном фазовом переходе. Из экспериментального изучения определены критические показатели для статической и динамической характеристик фазового перехода.

Градиент электрического поля и квадрупольная спин-решеточная релаксация в области фазового перехода второго рода обнаруживают аномальное поведение, которое может быть описано с помощью степенных функций термодинамических переменных. Определение критических показателей этих функций представляет интерес для исследования моделей фазовых переходов на основе гипотезы подобия [1]. При этом метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в отличие от ядерного магнитного резонанса [2] позволяет провести прямое совместное изучение как статического эффекта перестройки решетки, выражающегося в изменении резонансных частот, так и динамических особенностей, проявляющихся в релаксационном процессе.

Нами изучена температурная зависимость спектра ЯКР и времени T_1 спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в молекулярном кристалле $\text{CCl}_3\text{CONPCl}_3$ ($T_{\text{пл}} = 351^\circ\text{K}$), в котором обнаружен безгистерезисный фазовый переход при $T_c = 157,1^\circ\text{K}$, сопровождающийся непрерывным изменением структуры резонансного спектра (в пределах точности поддержания и измерения температуры в объеме образца $\pm 0,2^\circ\text{K}$ скачка частоты не обнаружено). Фазовый переход изучен с помощью спектра ядер хлора PCl_3 -группы, дающей триплет при 77°K (30,895; 29,810 и 29,680 Мгц). Ядра хлора группы CCl_3 не могут быть использованы для этой цели, так как их резонансные сигналы становятся недетектируемыми выше 95°K вследствие реориентации этих групп (потенциальный барьер, найденный из релаксационных измерений, равен 3,5 ккал/моль).

Изучение триплетного спектра группы PCl_3 показывает, что в точке перехода две низкочастотные линии ЯКР сливаются в одну, а у третьей изменяется температурный коэффициент частоты. Температурная зависимость расщепления сливающегося дублета представлена на рис. 1. Считая, что не связанный с фазовым переходом вклад в температурное изменение частот ЯКР одинаков для обеих линий дублета, можно принять разность частот ЯКР в дублете, которая обращается в нуль при $T = T_c$, за характеристику параметра порядка. Для степенного закона температурного изменения параметра порядка [1] $p(T) \sim (-\epsilon)^\beta$, где $\epsilon \equiv (T - T_c)/T_c$, обработка экспериментальных данных с использо-

ванием метода наименьших квадратов (сплошная линия на рис. 1) дает значение критического показателя $\beta = 0,28$ и $T_c = 157,1^\circ\text{K}$ для $0,002 \leq \epsilon \leq 0,2$.

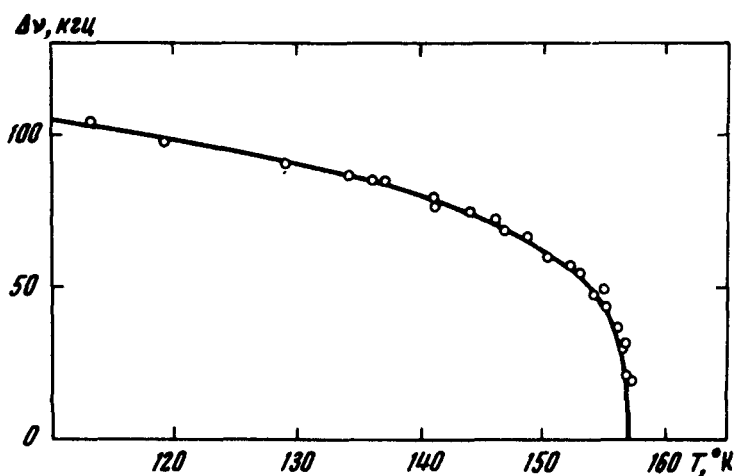


Рис. 1. Температурная зависимость расщепления в низкочастотном дублете спектра PCl_3 -группы для ядер ^{35}Cl

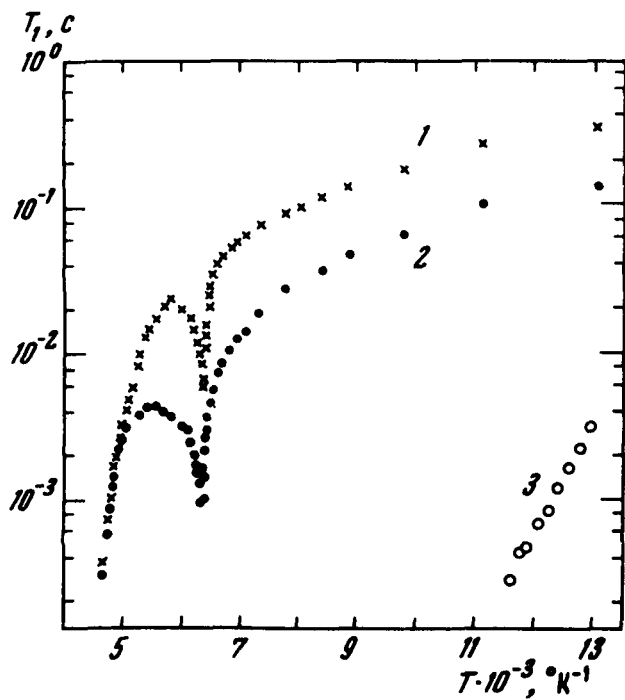


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl : 1 – синглет PCl_3 ; 2 – дублет PCl_3 ; 3 – CCl_3

Плавное изменение мультиплетности спектра ЯКР группы PCl_3 сопровождается острым минимумом в кривых $T_1(T)$, совпадающим по температуре с $T_c = 157,1 \pm 0,2^\circ\text{K}$ (рис. 2). Такое поведение T_1 характерно для фазовых переходов второго или первого рода, близких к критической точке [2 – 4]. При этом особенность релаксационного процесса в области перехода обусловлена флуктуациями градиента электрического поля, величина которых достигает максимума в T_c .

В целом зависимость скорости релаксации $T_1^{-1}(T)$ для $T < T_c$ определяется двумя механизмами, действующими аддитивно: молекулярными либрациями и критическими флуктуациями. Либрационный вклад можно найти, используя низкотемпературные участки релаксационных кривых (вдали от перехода), где он является практически единственным, что позволяет определить и закон изменения флуктуационного вклада в скорость релаксации. Для высокотемпературной области $T > T_c$ подобное выделение $(T_1^{-1})_{\text{флукт}}$ произвести труднее вследствие более сложной картины релаксационного процесса (рис. 2).

Известно, что сингулярность релаксационной кривой вблизи T_c может быть теоретически описана либо степенным, либо логарифмическим законами [3]. Результаты данного эксперимента для низкотемпературной области наилучшим образом согласуются со степенным законом $(T_1^{-1})_{\text{флукт}} \sim (-\epsilon)^{-n}$. Критический показатель n определен равным 1,01 и 0,90 соответственно для дублета и синглета группы PCl_3 в области $0,004 \leq \epsilon \leq 0,1$.

Таким образом, из анализа особенности ядерного квадрупольного взаимодействия вблизи T_c для исследованного молекулярного кристалла получено значение критического показателя, связанного со статическим параметром порядка, близкое по величине к 0,3, и значение динамического критического показателя для скорости релаксации, равное приблизительно минус единице.

Пермский
государственный университет
им. А.М.Горького

Поступила в редакцию
2 апреля 1974 г.

Литература

- [1] Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. М., изд. Мир, 1973.
- [2] I.Tatsuzaki, K.Sakata, I.Todo, M.Takunaga. J. Phys. Soc., Jap., 33, 438, 1972.
- [3] G.Bonera, F.Borsa, A.Rigamonti. Phys. Rev., B2, 2784, 1970.
- [4] P.A.Speight, K.R.Jeffrey. J.Magnet Reson, 10, 195, 1973.