

19. Казанский В. Б., Литвиненко Л. Н., Шапиро Р. В., Шестопалов В. П. // Журн. техн. физики.— 1970.— 40, № 3.— С. 631—641.
20. Борисов А. Ю., Бубнов Г. Г., Шапиро Р. В. // Изв. вузов, Радиофизика.— 1979.— 22, № 8.— С. 1002—1011.
21. Скурта Е. А., Хижняк И. А. Дисперсионные свойства искусственных анизотропных диэлектриков — Харьков, 1982.— 39 с.— (Препр. АН УССР Ин-т радиофизики и электроники; № 186).
22. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц.— М.: Мир, 1969.— 607 с.
23. Кляцкин В. И., Татарский В. И. // Изв. вузов, Радиофизика.— 1972.— 15, № 10.— С. 1433—1455.
24. Барабаненков Ю. Н. // Успехи физ. наук.— 1975.— 11, № 1.— С. 49—78.
25. Финкельберг В. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1964.— 46, № 2.— С. 725—731.
26. Фокин А. Г. // Журн. техн. физики.— 1971.— 41, № 16.— С. 1073—1079.
27. Татарский В. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1964.— 46, № 2.— С. 1399—1411.
28. Финкельберг В. М. // Там же.— 1967.— 53, № 7.— С. 401—416.
29. Иванов А. П., Лойко В. А., Дик В. П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах.— Минск: Наука и техника, 1988.— 191 с.
30. Бункин Ф. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1957.— 32, № 2.— С. 338—346.
31. Гельфанд И. М., Шилев Г. Е. Обобщенные функции и действие над ними. М.: Физматгиз, 1959.— Вып. 1.— 421 с.
32. Финкельберг В. М. // Журн. техн. физики.— 1964.— 34, № 3.— С. 509—518.
33. Osborn I. A. // Phys. Rev.— 1945.— 67.— P. 351—357.
34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.— Ч. 1.— 583 с.
35. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Г. Статистическая физика.— М.: Мир, 1980.— 544 с.
36. Варшавович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента.— Л.: Наука, 1975.— 440 с.
37. Bruggeman D. A. G. // Ann. Phys.— 1935.— 24, N 7.— S. 636—664; N 8.— S. 666—679.
38. Оделевский В. И. // Журн. техн. физики.— 1951.— 21, № 5.— С. 667—677.
39. Немошкеленко В. В., Кучеренко Ю. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела.— Киев: Наук. думка, 1986.— 295 с.
40. Джексон Дж. Классическая электродинамика.— М.: Мир, 1965.— 702 с.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 12.03.91

УДК 536.3:535.342+536.758:541.183

В. М. Розенбаум, В. М. Огенко, А. А. Чуйко

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Обсуждено современное состояние теоретических исследований двумерных дипольных систем, среди которых экспериментально наиболее изучены системы гидроксильных групп поверхностей оксидов. Рассмотрены ориентационные состояния изолированных радикалов в локальных потенциалах заторможенного вращения, различные типы ориентационного упорядочения диполей на двумерных решетках и появление фазы дипольного стекла в системе со случайными заполнениями частицами узлов решетки. Приведено доказательство существования дальнего порядка в двумерных дипольных системах и оценены температуры фазовых переходов. Обсуждена теория колебательных спектров упорядоченных и разупорядоченных систем дипольных радикалов в различных ориентационных фазах. Известные экспериментальные данные по ИК-спектроскопии поверхностных гидроксильных групп хорошо согласуются с теоретическими результатами. Обозначены нерешенные проблемы и перспективы дальнейших исследований двумерных дипольных систем.

Физико-химические свойства поверхностей оксидов во многом определяются содержащимися на них в нормальных условиях гидроксильными группами. Во-первых, они являются химически активными центрами в реакции электрофильного замещения водорода галогенидами различных элементов, хлор- и алкоксисиланами и нуклеофильного замещения ОН-группы, например в реакциях со спиртами и другими химическими соединениями [1—8]. В таких реакциях могут быть получены вещества с функциональными группами заданного регулируемого состава, что позволяет решать многие задачи по разработке новых перспективных адсорбентов, наполнителей и загустителей дисперсных сред.

© В. М. Розенбаум, В. М. Огенко, А. А. Чуйко, 1993

Химия, физика и технология поверхности. 1993.— Вып. 1.

Во-вторых, поверхностные ОН-группы имеют поворотную (переориентационную) степень свободы вокруг связи атома кислорода (ОН-группы) с атомом, образующим оксид, и достаточно большие значения дипольных моментов. Наличие поворотной степени свободы и диполь-дипольного взаимодействия экспериментально проявляется в специфическом термоактивационном уширении спектральных линий инфракрасного (ИК) поглощения валентных О—Н-колебаний в области высоких температур [9], появлении дополнительных спектральных линий составных частот [10—12], обусловленных низкоэнергетическим спектром заторможенного вращения [13], и может приводить к ориентационным кооперативным эффектам [14]. Скоррелированные ориентации дипольных моментов являются источниками сильных электрических полей, которые могут влиять на адсорбную способность поверхности [15, 16].

Вопросы, связанные с переориентациями поверхностных ОН-групп, рассматривались в обзорах [17, 18] и привели к ряду задач о локальных и квазилокальных колебаниях структурно упорядоченной или неупорядоченной системы дипольных радикалов, ориентационных фазовых переходах в двумерных дипольных системах с полным учетом дальнедействующего и анизотропного диполь-дипольного взаимодействия. В данном обзоре приводятся экспериментальные характеристики колебательных и ориентационных состояний поверхностных ОН-групп и обсуждаются основные результаты теории колебаний и ориентационных фазовых переходов в двумерных дипольных системах.

Инфракрасная спектроскопия поверхностных гидроксильных групп с поворотными степенями свободы

Инфракрасная спектроскопия позволяет достаточно легко фиксировать ОН-группы на поверхности твердого тела (особенно полосы валентных колебаний О—Н-связей). По этим объектам имеется обширный экспериментальный материал, представленный в монографиях [2, 4]. Тем не менее основное внимание исследователей привлекали вопросы классификации ОН-групп по размещению на атомах оксидов с различной координацией, по устойчивости относительно условий термовакуумной обработки, по способности вступать в те или иные химические реакции или изменять частоту колебаний под воздействием адсорбированных веществ. В большинстве работ спектры снимались только при комнатных температурах и с таким разрешением, которое позволяло решать перечисленные выше вопросы, но оказывалось недостаточным для анализа ориентационных состояний. Необходимые экспериментальные сведения о вращательной подвижности поверхностных ОН-групп можно найти в нескольких статьях, на результатах которых и остановимся.

В работе [9] впервые с хорошим разрешением снимались спектры ИК-поглощения на валентных колебаниях ОН-групп дегидратированной поверхности SiO_2 в интервале температур $T = 100\text{--}1000$ К. Установлено, что частота максимума полосы ω_{\max} (см^{-1}) с хорошей точностью описывается линейным законом

$$\omega_{\max} = 3753,3 \pm 0,2 - (1,74 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} T, \quad (1)$$

а температурная зависимость полуширины полосы $\Delta\omega_{1/2}$ (измеренной от перпендикуляра из максимума к тангенциальному фону до высокочастотной ветви) удовлетворяет закону Аррениуса при $T > 400$ К

$$\ln \Delta\omega_{1/2} = 2,10 \pm 0,08 - (442 \pm 35)/T, \quad (2)$$

откуда получалось значение энергии активации вращения $\Delta\epsilon_{\text{rot}} \approx 39$ МэВ. При $T < 400$ К величина $\Delta\omega_{1/2}$ выходила на константу $\Delta\omega_{1/2} \approx 2$ см^{-1} . Количество температурных точек снятия спектров в [9] было порядка 10.

Аналогичные измерения с большим числом температурных точек (от 15 до 31 для различных образцов) в интервале 300—800 К для ОН- и OD-групп дегидратированной поверхности SiO_2 , описанные в [17, 19], дают

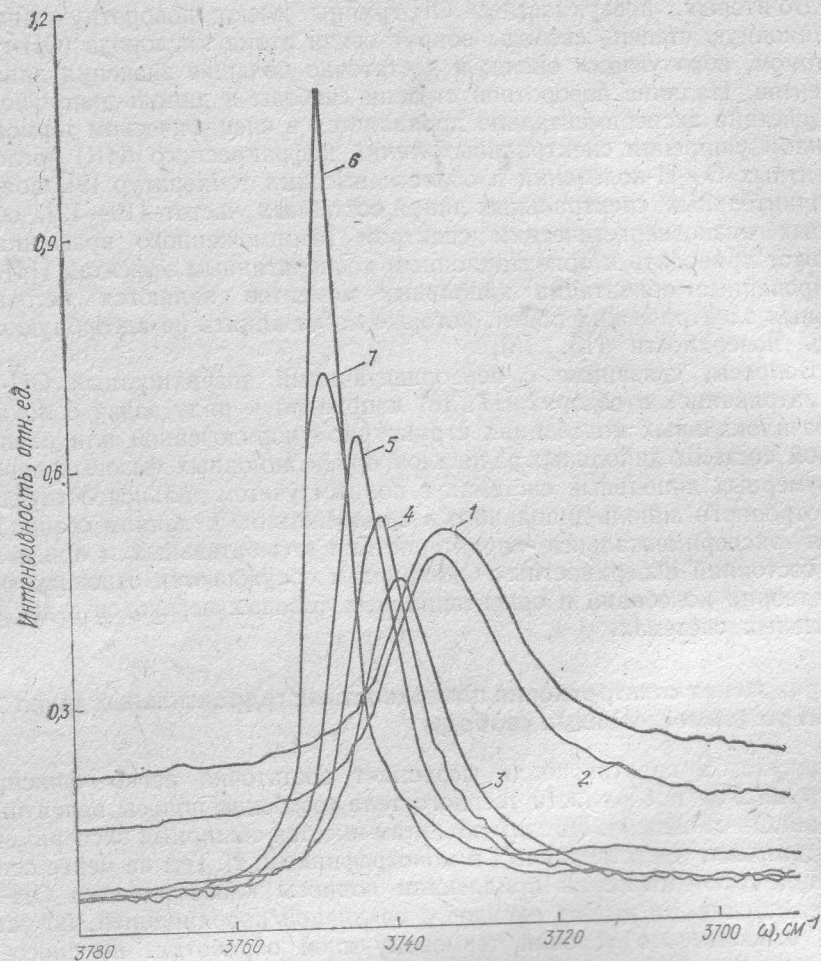


Рис. 1. Температурные и релаксационные изменения спектра ИК-поглощения OH-групп на дегидратированной поверхности высокодисперсного кремнезема:
1 — 780; 2 — 720; 3 — 470; 4 — 360; 5 — 140; 6 — 25; 7 — 20 °С через 50 ч в вакууме (10 Па)

следующие результаты:

$$\omega_{\max}^{\text{OH}} = 3753,93 \pm 0,15 - (1,56 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}T, \quad (3)$$

$$\omega_{\max}^{\text{OD}} = 2768,82 \pm 0,04 - (1,70 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}T,$$

$$\ln \Delta\omega_{1/2}^{\text{OH}} = 2,10 \pm 0,06 - (477 \pm 34)/T, \quad (4)$$

$$\ln \Delta\omega_{1/2}^{\text{OD}} = 2,35 \pm 0,03 - (618 \pm 18)/T.$$

Зависимости (4) имели место при $T > 400$ К, причем при $T > 600$ К те же экспериментальные значения $\Delta\omega_{1/2}$ для OH- и OD-групп хорошо описываются линейной зависимостью

$$\Delta\omega_{1/2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{-3}T^{1,00 \pm 0,05}. \quad (5)$$

В качестве примера приведем один из недавно полученных на Фурье-спектрометре JFS-113V фирмы «Bruker» спектр OH-групп дегидратированной поверхности SiO_2 , на котором удалось зафиксировать релаксацию интенсивности полосы при комнатной температуре после 50 ч выдержки образца в вакууме (кривые 6 и 7, рис. 1).

Кроме основного валентного колебания поверхностных OH- и OD-групп наблюдаются также их обертоны. В [20] приведены значения соответствующих частот переходов из основного в первое (ω_{01}) и второе (ω_{02}) возбужденные состояния осциллятора. В случае поверхности SiO_2 эти значения

составляют

$$\begin{aligned} \omega_{01}^{\text{OH}} &= 3749 \text{ см}^{-1}, & \omega_{02}^{\text{OH}} &= 7326 \text{ см}^{-1}, \\ \omega_{01}^{\text{OD}} &= 2761 \text{ см}^{-1}, & \omega_{02}^{\text{OD}} &= 5431 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

В ряде работ вблизи интенсивной полосы поглощения на валентных О—Н (D)-колебаниях наблюдались дополнительные широкие полосы. В [10, 11] для образцов кремнезема зафиксированы полосы при 3650 и 3850 см^{-1} , отстоящие примерно на 100 см^{-1} от центральной при 3750 см^{-1} , а также при 2690 и 2830 см^{-1} , отстоящие на 70 см^{-1} от центральной при 2760 см^{-1} , соответственно для ОН- и OD-групп. При этом интенсивность высокочастотных боковых полос превышала интенсивность низкочастотных. Эти же вы-

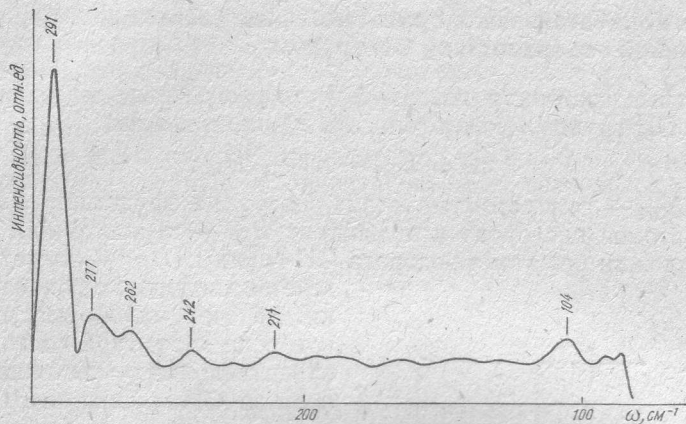


Рис. 2. Длинноволновый спектр ИК-поглощения дегидратированного высокодисперсного кремнезема относительно тангенциального фона (температура — 20 °С, вакуум — 10 Па)

сокочастотные составляющие наблюдались и в [12] с анализом их возмущения различными факторами: адсорбция СО и погружение образца в жидкие кислород и азот. Оказалось, что эти возмущения уменьшают частоту валентных колебаний на несколько десятков обратных сантиметров, но увеличивают зазор между высокочастотной и центральной полосами в 1,5—3,5 раза. Для невозмущенного образца полоса 3850 см^{-1} при понижении температуры до 77 К практически не смещается, а при охлаждении жидким гелием кюветы с образцом SiO_2 , находящимся в смеси гелия и водорода, смещается на 30 см^{-1} в сторону высоких частот [12]. В случае адсорбции воды на низкочастотном плече полосы 3750 см^{-1} наблюдается дополнительный малый пик 3740 см^{-1} [21, 22].

Практически во всех наблюдаемых спектрах полоса 3750 см^{-1} асимметрична, причем асимметрия возрастает с понижением температуры снятия спектра и проявляется в пологости низкочастотного плеча полосы (см., например, спектры в [9] или на рис. 1). В [23—25] форма обсуждаемой полосы хорошо описывалась искусственным ее разделением на три составляющие лоренцевы линии.

Спектры ИК-поглощения высокодисперсного кремнезема с поверхностными ОН-группами содержат набор пиков в длинноволновой области 100—300 см^{-1} (рис. 2). В [26] наблюдался пик при 150 см^{-1} . В спектрах неупругого рассеяния нейтронов на силикагелях также наблюдались полосы с центрами 300, 200 и 80 см^{-1} [27].

Распределение ОН-групп на поверхности SiO_2 определяется их способностью связываться только с каждым вторым атомом кремния поверхности, которые отстоят друг от друга на 0,5 нм и образуют подобие двумерной треугольной решетки [28—30]. Если не каждый второй поверхностный атом Si содержит ОН-группу, то среднее расстояние между последними будут превышать значение 0,5 нм. Так, по данным работы [29] среднее расстояние между ОН-группами составляет 0,6—0,7 нм, что соответствует следующей вероятности c заполнения поверхностного атома Si : $c = 0,5—0,7$. Здесь

мы отвлекаемся от обсуждавшейся в [31] возможности существования двойных ОН-групп на одном атоме кремния, расстояние между которыми меньше 0,3 нм. Дипольный момент ОН-группы поверхности SiO₂ оценивался в [32] значением 2,5 Д.

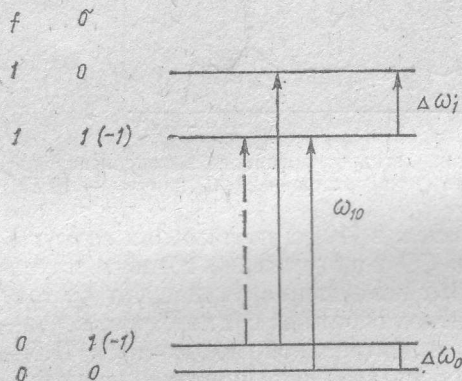
В спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний ОН- и ОD-групп поверхности Al₂O₃ наблюдается набор спектральных линий: 3700, 3733, 3744, 3780, 3800 см⁻¹ для ОН-групп и 2733, 2759, 2803 см⁻¹ для ОD-групп [33]. Сведения о дополнительных спектральных линиях, наблюдаемых в этих частотных областях, и их интерпретация, основанная на зависимости частот валентных О—Н (D)-колебаний от различной координации атомов алюминия и кислорода, содержатся в обзоре [34].

Структура колебательных и ориентационных состояний изолированной поверхностной ОН-группы

Колебательные состояния поверхности твердого тела, содержащей изолированную ОН-группу, можно описать гамильтонианом

$$H = h_{\text{OH}} + H_{\text{Ph}} + H_{\text{int}}, \quad (7)$$

в котором h_{OH} — гамильтониан атома водорода в эффективном поле фиксированных атомов кислорода и подложки; H_{Ph} — гамильтониан колебаний атомов подложки без атома водорода ОН-группы; H_{int} — оператор взаимодействия водорода с фононами подложки. За счет малой массы m_{H} атома водорода структура колебательных и ориентационных состояний поверхностной ОН-группы определяется одностичным гамильтонианом h_{OH} , который в гармоническом приближении валентных (переменная r) и деформационных (переменная θ) колебаний имеет вид [17, 18]



$$h_{\text{OH}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + U(\varphi), \quad (8)$$

Рис. 3. Схема расположения нижних энергетических уровней спектра заторможенного вращения и разрешенных дипольных переходов (дополнительные по отношению к случаю $n = 2$ значение $\sigma = -1$ и отмеченный штриховой стрелкой переход возникают при $n = 3$)

где Δ — оператор Лапласа; $m = m_{\text{H}}m_{\text{O}}/(m_{\text{H}} + m_{\text{O}})$ — приведенная масса ОН-системы; k_r, k_θ — соответствующие силовые постоянные; $r_0 \approx 0,1$ нм, $\theta_0 \approx 90^\circ$ — равновесные значения в сферической системе координат с осью z вдоль нормали к поверхности

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} \Delta U_\varphi [1 - \cos n(\varphi - \varphi_0)] \quad (9)$$

— потенциал заторможенного вращения с энергетическим барьером переориентаций ΔU_φ и равновесным значением азимутального угла φ_0 в силовом поле n симметрично расположенных ближайших атомов подложки. Спектр системы в рассматриваемом приближении состоит из набора эквидистантных энергетических уровней с зазорами $\hbar\omega_r, \hbar\omega_\theta$, где $\omega_r = (k_r/m)^{1/2}$, $\omega_\theta = (k_\theta/I)^{1/2}$ — частоты валентных и деформационных колебаний ($I = mr_0^2$ — момент инерции), и спектра заторможенного вращения $\epsilon_{f\sigma}$, характерный вид которого (рис. 3) определяется величиной приведенного барьера $p = \Delta U_\varphi / \hbar\omega_\varphi = (2I\Delta U_\varphi)^{1/2} / n\hbar$. При $p \geq 1$ уровни заторможенного вращения можно классифицировать квантовым числом $f = 0, 1, \dots$, которое в пределе $p \gg 1$ описывает уровни гармонического осциллятора $\epsilon_f = \hbar \times \omega_\varphi (f + 1/2)$ с частотой крутильных колебаний $\omega_\varphi = n (\Delta U_\varphi / 2I)^{1/2}$ и целочисленного трансляционного квантового числа σ с основной областью из n

значений: $-n/2 < \sigma \leq n/2$. Самые нижние энергетические уровни расщеплены на величину

$$\Delta \varepsilon_0 \simeq \kappa(n) \frac{n^2 \hbar^2}{\pi I} e^{1/2} 2^{5/2} p^{3/2} e^{-4p}, \quad (10)$$

$$\kappa(n) = \begin{cases} 1, & n - \text{четное,} \\ 3/4, & n = 3, \end{cases}$$

тогда как частота перехода с групп уровней $f = 0$ на $f = 1$ приближенно равна

$$\omega_{10} \simeq \omega_{\varphi} [1 - (4p)^{-1} - (4p)^{-2}]. \quad (11)$$

В противоположном предельном случае свободного вращения ($p \ll 1$) имеем спектр плоского ротатора $\varepsilon_{\alpha} = \hbar^2 \alpha^2 / 2I$, $\alpha = 0, \pm 1, \dots$. Первые расчеты спектра заторможенного вращения ОН-групп поверхности SiO_2 проводились в [13]. Энергетические уровни и термодинамические характеристики заторможенного вращения адсорбированных молекул рассматривались в [90].

Линейный коэффициент ИК-поглощения $\alpha(\omega)$ на частоте ω для системы N случайно распределенных и ориентированных поглощающих центров объемной концентрации $C_V = N/V$ определяется соотношением

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi C_V}{c_0 \varepsilon_{\omega}^{1/2}} \omega \text{Im} \overline{\chi^{\alpha\beta}} \quad (k = 0, \omega). \quad (12)$$

Здесь c_0 — скорость света в вакууме; ε_{ω} — реальная часть диэлектрической проницаемости на частоте ω , $\chi^{\alpha\beta}(k = 0, \omega)$ — нормированный на один центр тензор поляризуемости системы (усредненный в (12) по ориентациям

$\overline{\chi^{\alpha\beta}} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \chi^{\alpha\alpha}$), который в отсутствие их взаимодействия совпадает с тензором поляризуемости одного центра:

$$\chi^{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{\alpha\beta}(t) e^{i\omega t} dt, \quad \chi^{\alpha\beta}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\hat{\mu}^{\alpha}(t), \hat{\mu}^{\beta}(0)] \rangle, \quad (13)$$

где $\hat{\mu}(t)$ — оператор дипольного момента в представлении Гейзенберга.

Вектор дипольного момента $\vec{\mu}$ изолированной поверхностной ОН-группы можно представить как произведение эффективного заряда q на радиус-вектор \mathbf{r} , проведенный от атома кислорода к атому водорода. Тогда $\chi^{\alpha\beta}(t) = -q^2 g^{\alpha\beta}(t)$, где

$$g^{\alpha\beta}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\hat{r}^{\alpha}(t), \hat{r}^{\beta}(0)] \rangle \quad (14)$$

— функция Грина (ФГ) изолированной ОН-группы, определяющая ее спектральные характеристики. Воспользовавшись представлением (8), в котором переменные r , θ и φ разделяются, для упрощения выкладок удобно положить $\theta_0 = 90^\circ$ и записать вектор \mathbf{r} в виде

$$\mathbf{r} = (r_0 + \Delta r) \mathbf{e}_{\varphi} - (r_0 + \Delta r) \Delta \theta \mathbf{k}_z \quad (15)$$

($\mathbf{e}_{\varphi} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$, $\mathbf{k}_z = (0, 0, 1)$), а также ввести ФГ валентных, деформационных и заторможенно-вращательных состояний:

$$\left. \begin{aligned} g_r(t) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\Delta \hat{r}(t), \Delta \hat{r}(0)] \rangle \\ g_{\theta}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\Delta \hat{\theta}(t), \Delta \hat{\theta}(0)] \rangle \\ g_{\varphi}^{\alpha\beta}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\hat{e}_{\varphi}^{\alpha}(t), \hat{e}_{\varphi}^{\beta}(0)] \rangle \\ \alpha, \beta &= x, y \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

через которые выражается ФГ (14):

$$g^{\alpha\beta}(t) = r_0^2 g_\varphi^{\alpha\beta}(t) + \langle \hat{e}_\varphi^\beta(0) \hat{e}_\varphi^\alpha(t) \rangle g_r(t) + \langle \Delta \hat{r}(t) \Delta \hat{r}(0) \rangle g_\varphi^{\alpha\beta}(t), \quad (17)$$

$$g^{zz}(t) = r_0^2 g_\theta(t) + \langle \Delta \hat{\theta}(0) \Delta \hat{\theta}(t) \rangle g_r(t) + \langle \Delta \hat{r}(t) \Delta \hat{r}(0) \rangle g_\theta(t).$$

Переходя к частотному фурье-представлению и используя следующее тождество для двухвременных корреляционных функций $J_{AB}(t) = \langle \hat{A}(t) \times \hat{B}(0) \rangle$ [35] (\hat{A} , \hat{B} — операторы произвольных физических величин):

$$J_{AB}(\omega) = -\frac{2\hbar}{1 - e^{-\hbar\omega/T}} \text{Im} g_{AB}(\omega) = e^{\hbar\omega/T} J_{BA}(-\omega), \quad (18)$$

из (17) получаем

$$\begin{aligned} g^{\alpha\beta}(\omega) &= r_0^2 g_\varphi^{\alpha\beta}(\omega) + g_{r\varphi}^{\alpha\beta}(\omega), \\ g^{zz}(\omega) &= r_0^2 g_\theta(\omega) + g_{r\theta}(\omega), \end{aligned} \quad (19)$$

где $g_{r\varphi}^{\alpha\beta}(\omega)$ и $g_{r\theta}(\omega)$ — соответственно ФГ валентно-азимутальных и валентно-деформационных состояний, каждая из которых выражается через ФГ (16) с помощью соотношений:

$$g_{AB}(\omega) = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\frac{g_B(\omega') \text{Im} g_A(\omega - \omega')}{1 - e^{-\hbar(\omega - \omega')/T}} + \frac{g_A(\omega - \omega') \text{Im} g_B(\omega')}{e^{\hbar\omega'/T} - 1} \right]. \quad (20)$$

Здесь и ниже за исключением численных оценок температура T измеряется в энергетических единицах.

Согласно (12) спектр ИК-поглощения определяется мнимой частью ФГ (20):

$$\text{Im} g_{AB}(\omega) = -\frac{\hbar}{\pi} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im} g_A(\omega - \omega') \text{Im} g_B(\omega')}{(1 - e^{-\hbar\omega'/T})(1 - e^{-\hbar(\omega - \omega')/T})}. \quad (21)$$

Таким образом, в рассматриваемом здесь приближении разделения r , θ и φ переменных для анализа спектра ИК-поглощения достаточно рассчитать каждую из ФГ (16) отдельно, а затем воспользоваться соотношением (21).

Для гармонических валентных и деформационных колебаний при $\omega > 0$

$$\text{Im} g_r(\omega) = -\frac{\pi}{2m\omega_r} [\delta(\omega - \omega_r) - \delta(\omega + \omega_r)], \quad (22)$$

$$\text{Im} g_\theta(\omega) = -\frac{\pi}{2mr_0^2\omega_\theta} [\delta(\omega - \omega_\theta) - \delta(\omega + \omega_\theta)],$$

так что согласно (19), (21) при $\omega_r > \omega_\theta$ и $\omega > 0$

$$\begin{aligned} \text{Im} g^{zz}(\omega) &= -\frac{\pi}{2m\omega_\theta} \left\{ \delta(\omega - \omega_\theta) + \right. \\ &+ \left. \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_r} \frac{1 - e^{-\hbar\omega/T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_r/T})(1 - e^{-\hbar\omega_\theta/T})} [\delta(\omega - \omega_r - \omega_\theta) + e^{-\hbar\omega_\theta/T} \delta(\omega - \omega_r + \omega_\theta)] \right\} \end{aligned}$$

где $\omega_{\text{rot}} \equiv \hbar/(2mr_0^2)$ — квантовая частота свободного вращения.

Мнимую часть ФГ заторможенного вращения можно записать в базисе состояний $|f\sigma\rangle$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Im} g_\varphi^{\alpha\beta}(\omega) &= -\frac{\pi}{\hbar} \sum_{f\sigma, f'\sigma'} \rho_{f\sigma}(T) \langle f\sigma | \hat{e}_\varphi^\alpha | f'\sigma' \rangle \times \\ &\times \langle f'\sigma' | \hat{e}_\varphi^\beta | f\sigma \rangle (1 - e^{-\hbar\omega_{f'\sigma', f\sigma}/T}) \delta(\omega - \omega_{f'\sigma', f\sigma}), \\ \omega_{f'\sigma', f\sigma} &= (\varepsilon_{f'\sigma'} - \varepsilon_{f\sigma})/\hbar, \quad \rho_{f\sigma}(T) = e^{-\varepsilon_{f\sigma}/T} / \sum_{f\sigma} e^{-\varepsilon_{f\sigma}/T}. \end{aligned} \quad (24)$$

Она описывает длинноволновый спектр ИК-поглощения, содержащий наиболее интенсивные полосы с частотами порядка $\Delta\varepsilon_0/\hbar$ и ω_{10} , определя-

емыми формулами (10), (11). Абстрагируясь от тонкой структуры этих полос, вклады последних в выражение (24) можно приближенно представить в виде

$$\begin{aligned} \text{Im } g_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}(\omega) \simeq & - \lim_{\Delta\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{\pi}{\hbar} \frac{\Delta\varepsilon_0}{T} e^{\alpha} e^{\beta} \delta(\omega - \Delta\varepsilon_0/\hbar) - \\ & - \frac{\pi}{\hbar} \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_{\Phi}} e_{\perp}^{\alpha} e_{\perp}^{\beta} [\delta(\omega - \omega_{\Phi}) - \delta(\omega + \omega_{\Phi})], \end{aligned} \quad (25)$$

где орты e и e_{\perp} ориентированы вдоль и поперек связи О—Н. Второе слагаемое в (25) является мнимой частью ФГ гармонических крутильных колебаний. Подставляя (22) и (25) в (21), получаем при $\omega > 0$

$$\begin{aligned} \text{Im } g_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}(\omega) = & - \frac{\pi}{2m\omega_r} \{e^{\alpha} e^{\beta} \delta(\omega - \omega_r) + \\ & + \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_{\Phi}} e_{\perp}^{\alpha} e_{\perp}^{\beta} \frac{1 - e^{-\hbar\omega/T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_r/T})(1 - e^{-\hbar\omega_{\Phi}/T})} \times \\ & \times [\delta(\omega - \omega_r - \omega_{\Phi}) + e^{-\hbar\omega_{\Phi}/T} \delta(\omega - \omega_r + \omega_{\Phi})]\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Соотношения (23), (25), (26) определяют общую структуру полос ИК-поглощения поверхностной ОН-группы. Поскольку $\omega_r \simeq 3750 \text{ см}^{-1} > \omega_{\theta} \simeq 1000 \text{ см}^{-1} > \omega_{\Phi} \simeq 200 \text{ см}^{-1} \gg \omega_{\text{rot}} \sim 20 \text{ см}^{-1}$, причем при комнатных температурах $\hbar\omega_{\Phi} \sim T$, то кроме основных полос на частотах ω_r , ω_{θ} и ω_{Φ} должны наблюдаться менее интенсивные полосы на составных частотах $\omega_r + \omega_{\theta}$, $\omega_r + \omega_{\Phi}$, зафиксированные для ОН (D)-групп поверхности SiO_2 в [12], и на частоте $\omega_r - \omega_{\Phi}$ [10, 11] с сильно зависящей от температуры интенсивностью.

Используя неогрубленное соотношение (24) для спектра заторможенного вращения, можно убедиться, что полоса на частоте ω_r имеет тонкую структуру из спектральных линий, смещенных на величину туннельного расщепления $\Delta\varepsilon_0/\hbar$ (см. (10)). Разрешение этой тонкой структуры зависит от ширины соответствующих спектральных линий. То же самое относится и к составным частотам $\omega_r \pm \omega_{\Phi}$ за счет набора дипольных переходов, сгруппированных в спектре заторможенного вращения вблизи значения частоты ω_{Φ} .

В таблице приведены значения частот разрешенных переходов между нижними уровнями (см. рис. 3) для различных значений барьеров переориентаций ОН- и OD-групп при $n = 2$ и 3. Звездочками отмечены значения барьеров для подложек Al_2O_3 и SiO_2 , при которых получают наблюдаемые частоты переходов $3700, 3733, 3744, 3780, 3800 \text{ см}^{-1}$ для ОН-групп и $2733, 2759, 2803 \text{ см}^{-1}$ для OD-групп поверхности Al_2O_3 ($n = 2$), а также имеется совпадение с квантовохимическим расчетом барьера $\Delta U_{\Phi} = 54,7 \text{ мэВ}$ в [38] для поверхности SiO_2 ($n = 3$) и соответствие с энергией активации вращения $\Delta\varepsilon_{\text{rot}} \simeq \Delta U_{\Phi} - \hbar\omega_{\Phi}/2 \simeq 39 \text{ мэВ}$, найденной в [9]. Значению $\Delta U_{\Phi} \simeq 54,7 \text{ мэВ}$ соответствуют частоты крутильных колебаний $\omega_{11,01}^{\text{OH}} \simeq \simeq 208 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{11,01}^{\text{OD}} \simeq 171 \text{ см}^{-1}$, тогда как экспериментальные значения примерно равны 100 и 75 см^{-1} [11, 12]. Это расхождение снимается при учете сдвига частот, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием [39] (см. с. 57—62).

Следует учитывать также, что частоты ω_{Φ} крутильных колебаний поверхностных ОН (D)-групп попадают в область непрерывного спектра акустических колебаний атомов подложки. Поэтому эти крутильные колебания квазилокальны, а соответствующая им нормированная на единицу спектральная функция квадрата частоты имеет ненулевую ширину даже в гармоническом приближении [37]:

$$S(\omega^2) = \frac{M^2 \omega^4}{m(m+M)\omega_{\Phi}^4} \frac{\rho_s(\omega^2)}{\left[\frac{M}{m} \frac{\omega^2 - \omega_{\Phi}^2}{\omega_{\Phi}^2} - \omega^2 P_s(\omega^2) \right]^2 + [\pi \omega^2 \rho_s(\omega^2)]^2} \quad (27)$$

Значения энергетических барьеров переориентаций ΔU_{φ} и соответствующих им частот ω_{10} , $\Delta\omega_0$, $\Delta\omega_1$ разрешенных дипольных переходов (см. рис. 3) для ОН- и ОD-групп, находящихся в двухъямных ($n=2$) и трехъямных ($n=3$) азимутальных потенциалах (9) при $I_{ОН} = 1,48 \cdot 10^{-40}$ г·см², $I_{ОD} = 2,80 \cdot 10^{-40}$ г·см² [13, 36, 37]

P	ОН-группы				ОD-группы			
	ΔU_{φ} , мэВ	ω_{10} , см ⁻¹	$\Delta\omega_0$, см ⁻¹	$\Delta\omega_1$, см ⁻¹	ΔU_{φ} , мэВ	ω_{10} , см ⁻¹	$\Delta\omega_0$, см ⁻¹	$\Delta\omega_1$, см ⁻¹
$n=2$								
0	0	18,9	18,9	56,7	0	10,0	10,0	30,0
0,707	4,70	30,0	11,2	46,7	2,48	15,9	5,92	24,7
1,118	11,75*	51,1	4,99	34,9	6,21	27,0	2,64	18,4
1,541	22,4	83,6	1,96	21,2	11,78*	44,2	1,04	11,2
2,236	47,0	145	0,19	4,56	24,8	76,5	0,10	2,41
$n=3$								
0	0	75,6	18,9	94,5	0	40,0	10,0	50,0
0,745	11,7	88,9	14,9	—	6,2	47,0	7,9	—
1,246	32,8	146	5,9	—	17,3	77,3	3,1	—
1,610	54,7*	210	2,2	32,9	28,9	111	1,2	—
2,210	103,2	324	0,34	—	54,6*	171	0,18	4,4

Здесь M — эффективная масса элементарной ячейки кристалла, содержащей примесную группу с приведенной массой m ; $\rho_s(\omega^2)$ — функция распределения квадратов частот (плотность состояний) фононов подложки, а функция $P_s(\omega^2)$ выражается через $\rho_s(\omega^2)$ следующим образом:

$$P_s(\omega^2) = \int_0^{\infty} \frac{\rho(\omega'^2) d\omega'^2}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (28)$$

В дебаевском приближении

$$\rho_s(\omega^2) = \frac{3\omega}{2\omega_D^2} \theta(\omega_D - \omega), \quad P_s(\omega^2) = \frac{3}{\omega_D^2} \left[\frac{1}{2} \frac{\omega}{\omega_D} \ln \left| \frac{\omega_D + \omega}{\omega_D - \omega} \right| - 1 \right], \quad (29)$$

при $\omega_{\varphi} \ll \omega_D$ (ω_D — дебаевская частота) получаем следующие асимптотики для максимума и полуширины спектральной линии квазилокальных колебаний [37]:

$$\omega^2 \simeq \omega_{\varphi}^2 \left(1 - \frac{m}{M} \frac{\omega_{\varphi}^2}{\omega_D^2} \right), \quad \Delta\omega_{1/2} \simeq \frac{3\pi}{4} \frac{m(m+M)}{M^2} \left(\frac{\omega_{\varphi}}{\omega_D} \right)^3 \omega_{\varphi}, \quad (30)$$

т. е. спектральная линия имеет малую полуширину и находится вблизи значения ω_{φ} .

В области значений частот $0,2 < \omega/\omega_D < 1$ функция $P(\omega^2)$, например в кремнии, претерпевает ряд резких изломов достаточно большой амплитуды, за счет которых может возникнуть несколько квазилокальных частот колебаний [40]. Аналогичная ситуация может реализоваться и для реального спектра поверхностных колебаний в области частот, близких к дебаевским, что объясняет на рис. 2 набор хорошо различимых пиков в области 200—300 см⁻¹.

Уширение высокочастотных спектральных линий валентных колебаний изолированных ОН (D)-групп может быть связано с ангармоническим распадом высокочастотного возбуждения на 5—7 низкочастотных фононов подложки [41], однако расчетная величина этого уширения крайне мала и не может наблюдаться. Другой механизм уширения связан со стохастическим процессом переориентаций ОН (D)-групп, который с различным уровнем строгости рассматривался в [14, 17, 19, 42]. Приведем наиболее строгий результат работы [42], в которой показано, что основное воздействие на переориентации оказывают силы инерции Даламбера, обусловленные фононными толчками подложки, и искомая скорость переориентаций определяется

выражением

$$\omega \simeq \frac{m\omega_\phi^4}{4\pi\rho c^3} [\exp(\hbar\omega_\phi/T) - 1]^{-1}, \quad (31)$$

где для ОН-групп поверхности SiO_2 , $m \simeq 1,67 \cdot 10^{-24}$ г — масса переориентирующегося атома; $\omega_\phi \simeq 3,77 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ (200 см⁻¹) — частота крутильных колебаний; $\rho \simeq 2,2$ г/см³ — плотность материала подложки; $c \simeq 5,6 \times 10^5$ см/с — средняя скорость звука. отождествление со скоростью переориентаций вероятности перехода в первое возбужденное состояние крутильных колебаний, которая фактически и представлена формулой (31), объясняется тем, что для данной системы $\hbar\omega_\phi \sim \Delta U_\phi$ и рассматриваемый переход сопровождается переориентацией.

В области комнатных температур $\omega(T) \simeq \exp(-\hbar\omega_\phi/T)$, что согласуется с экспериментальными зависимостями (2), (4), причем при $T \gg \hbar\omega_\phi/k_B = 288$ К $\omega(T) \sim 10^{-2} T$, см⁻¹, и получаем экспериментальную зависимость (5). Для принятых в формуле (31) значений параметров и $T = 300$ К получаем теоретическое значение $\omega \simeq 4,4 \cdot 10^{11}$ с⁻¹ ($2,3$ см⁻¹), которое по порядку величины хорошо согласуется с экспериментальным значением $1,5 \pm 0,2$ см⁻¹.

В области низких температур ($k_B T \sim \Delta\epsilon_0 \ll \hbar\omega_\phi$) переориентации становятся квантовым (волновым) процессом, в котором основную роль играют переходы между нижними туннельно-расщепленными уровнями в фононном поле подложки (туннельная релаксация в фононном поле [91]). В [37] показано, что для рассматриваемых систем однофононная релаксация реализуется при $T < T^* \simeq 30$ К, двухфононная — при $T^* < T < T^{**} \simeq 170$ К, тогда как при $T > T^{**}$ начинает доминировать термоактивационный механизм (31). Уширение спектральных линий поверхностных ОН-групп за счет туннельной релаксации ($\sim 10^{-7}$ см⁻¹ при $T = T^*$) на много порядков меньше, чем $\Delta\epsilon_0/\hbar$, и этот механизм уширения оказывается пренебрежимо малым по сравнению с неоднородным уширением статистическими электрическими полями неупорядоченных систем диполей (см. с. 57—62).

Потенциал валентных ОН (D)-колебаний хорошо аппроксимируется моделью осциллятора Морзе [20], которая позволяет связать силовую постоянную k_r и коэффициенты ангармоничности α_r , β_r в разложении

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 - \frac{1}{3} \alpha_r (r - r_0)^3 + \frac{1}{4} \beta_r (r - r_0)^4 \quad (32)$$

с экспериментально измеряемыми частотами переходов (6) [43, 44]:

$$k_r = m(3\omega_{01} - \omega_{02})^2 \simeq 858 \text{ Н/м}, \quad \alpha_r = \frac{3}{2} k_r [m\hbar^{-1} (2\omega_{01} - \omega_{02})]^{1/2} \simeq 2,83 \cdot 10^{13} \text{ Н/м}^2, \quad (33)$$

$$\beta_r = \frac{7}{6} k_r m\hbar^{-1} (2\omega_{01} - \omega_{02}) \simeq 4,84 \cdot 10^{23} \text{ Н/м}^3,$$

$$U(r_0) = \frac{9}{8} \frac{k_r^3}{\alpha_r^2} = \frac{7}{12} \frac{k_r^2}{\beta_r} \simeq 5,55 \text{ эВ}.$$

За счет кубического ангармонизма α_r частота колебаний оказывается зависящей от внешнего электрического поля \vec{E} , в котором расположен осциллятор со статическим дипольным моментом $\vec{\mu}$ (колебательный эффект Штарка [83]):

$$\tilde{\omega}_r \simeq (1 - \alpha_r \vec{\mu} \vec{E} / r_0 k_r^2) \omega_r. \quad (34)$$

Если дипольный осциллятор имеет переориентационную степень свободы, то в возмущающем электрическом поле \vec{E} энергетически выгодна ориентация $\vec{\mu}$ вдоль вектора \vec{E} . Среднее значение косинуса угла φ между векторами $\vec{\mu}$ и \vec{E} при учете взаимодействия с термостатом подложки дается соотноше-

нием [14]

$$\overline{\cos \varphi} = I_1(z)/I_0(z), \quad z = \mu E/T, \quad (35)$$

где $I_0(z)$ и $I_1(z)$ — бesselевы функции мнимого аргумента первого рода. Значения $\overline{\cos \varphi}$ в (35) положительны, поэтому возмущение переориентирующей группы уменьшает (согласно (34)) частоту валентных колебаний. С другой стороны, то же самое возмущение должно увеличивать частоту крутильного колебания

$$\tilde{\omega}_\varphi \simeq (\omega_\varphi^2 + \mu E/I)^{1/2}. \quad (36)$$

Эти соображения, представленные в [43], объясняли наблюдавшиеся в [12] закономерности в смещениях полос ИК-поглощения ОН (D)-групп поверхности SiO_2 при различных возмущениях. Отметим, что по результатам работы [36] эти же возмущения сильно искажают боковые спектральные линии на частотах $\omega_r \pm \Delta \varepsilon_0/\hbar$ и могут приводить к спектральной неразрешимости тонкой структуры полосы на частоте ω_r .

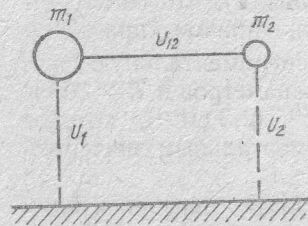


Рис. 4. Модель двухатомного осциллятора, связанного с подложкой

Для интерпретации линейных температурных зависимостей (1), (3) частот валентных ОН (D)-колебаний в [44, 45] рассматривалась модель двухатомного ангармонического осциллятора (с потенциалом (32) и массами атомов m_1, m_2), связанного потенциалами U_1, U_2 с подложкой (рис. 4). В предельном случае $U_1, U_2 \ll U, \omega_D \ll \omega_r$ и при $T \gtrsim \hbar \omega_D$ зависимость $\omega_r(T)$ оказывается линейной и определяется параметрами (33), массами m_1, m_2 , отношением энергий связи двух атомов с подложкой $\kappa \equiv U_2/U_1$ и содержит усреднение по обратным квадратам частот $\langle \omega_v^{-2}(\mathbf{q}) \rangle$ фононного спектра подложки:

$$\frac{d\omega_r}{dT} \simeq -\frac{9(k_T/m_1)^{1/2}}{8U(r_0)} \gamma \left(\gamma - \frac{7}{9} \right) \frac{\varepsilon^{-1/2}(\kappa + \varepsilon^2)}{(1 + \varepsilon)^{3/2}(1 + \kappa)}, \quad (37)$$

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m_1}, \quad \gamma \simeq \omega_D^2 \langle \omega_v^{-2}(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\omega_D^2}{3N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega_v^2(\mathbf{q})} \simeq 3.$$

Численная оценка параметра γ соответствует дебаевскому приближению для акустических колебаний кристалла.

В соотношении (37) присутствуют два вклада, пропорциональные $\kappa \varepsilon^{-1/2}$ и $\varepsilon^{3/2}$. Первый из них связан с непосредственным воздействием фононов подложки на атом m_2 и поэтому уменьшается с ростом m_2 . При $\varepsilon \ll 1$ и $\kappa \sim 1$ первый вклад доминирует. Второй вклад возникает за счет силы инерции Даламбера, действующей на атом m_2 в неинерциальной системе отсчета атома m_1 , подверженного фононным толчкам [42]. Его увеличение с ростом m_2 обусловлено соответствующим увеличением силы Даламбера, приводящим к усилению косвенного воздействия фононов на атом m_2 . Для ОН (D) системы, связанной с подложкой через атом кислорода, $\kappa \simeq 0,01 \ll 1$ ($U_1 \simeq 5$ эВ — энергия связи атомов в твердом теле, $U_2 \simeq 0,1$ эВ — вандерваальсовы взаимодействия) и вклады $\kappa \varepsilon^{-1/2}$, $\varepsilon^{3/2}$ примерно одинаковы, что дает слабую зависимость от ε в экспериментальных значениях $d\omega_r/dT$ (1), (3) при $\varepsilon = 1/16$ и $1/8$.

Размерный множитель в (37) при учете значений в (33) оказывается равным $-0,0166 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Два неизвестных параметра γ и κ можно теперь найти из экспериментальных данных (см. (1), (3)) при $\varepsilon = 1/16$ и $1/8$: $\gamma = 4,3 \pm 0,2$, $\kappa = 0,013 \pm 0,002$, что хорошо согласуется с проведенными порядковыми оценками. При значении $\varepsilon = 3/16$, соответствующем «тяжелой» гидроксильной группе с тритием, получаем предсказательную оценку: $d\omega_r/dT = -(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [44, 45].

В работе [46] рассматривалось снятие вырождения силовым полем подложки энергетических уровней двумерных деформационных колебаний

атома кислорода поверхностной ОН-группы, а также их взаимодействие с туннельно-расщепленными уровнями (10) заторможенного вращения атома водорода. Полученные результаты использовались для интерпретации наблюдаемого температурного проявления тонкой структуры спектральных линий ИК-поглощения высокодисперсного кремнезема в области частот 900—1000 см⁻¹.

Изложенные в данном разделе теоретические представления о колебательных и ориентационных состояниях изолированной поверхностной ОН(D)-группы дают вполне удовлетворительное описание имеющимся данным ИК-спектроскопии. Тем не менее поскольку среднее расстояние между соседними ОН-группами на поверхности SiO₂ составляет 0,6—0,7 нм, то энергия их дипольного взаимодействия $V = \mu^2/a^3 \approx 10$ мэВ оказывается примерно того же порядка, что барьер переориентаций ΔU_ϕ или энергия $k_B T$ при комнатных температурах, и учет дипольного взаимодействия в рассматриваемых системах необходим даже из общих соображений.

Ориентационное упорядочение в двумерных дипольных системах

Поверхностные гидроксильные группы образуют двумерную систему диполей с поворотными степенями свободы [14]. К рассматриваемым системам можно отнести и дипольные головки фосфолипидных молекул биомембран [47] или дипольные молекулы, внедренные в межслоевые промежутки интеркалированных соединений [48, 49]. Ориентационное упорядочение в таких системах, обусловленное анизотропным дипольным взаимодействием, существенно зависит от структуры расположения диполей, которую следует считать известной. Это обстоятельство порождает модельный характер описания, при котором диполи располагают в узлах какой-либо плоской решетки (пространственно-упорядоченные решеточные системы) или задают вероятность заполнения диполями узлов решетки адсорбционных центров (пространственно неупорядоченные системы). Выбор типа решетки зависит от кристаллической структуры подложки. Для аморфных подложек можно получить лишь чисто качественное описание при использовании модели со случайным заполнением решеточных адсорбционных центров.

Первый шаг в исследовании ориентационного упорядочения двумерных дипольных систем состоит в анализе основного состояния при температуре $T = 0$ К. Анизотропное взаимодействие может приводить к сложным конфигурациям дипольных моментов на двумерных решетках. Если ориентации жестких диполей описывать двумерными ортами e_r , то основное состояние соответствует минимуму гамильтониана системы

$$H = \frac{1}{2} \sum_{r, r'} V^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e_r^\alpha e_{r'}^\beta, \quad (38)$$

в котором $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ ($n_1, n_2 = 0, \pm 1, \dots, a_1 \leq a_2$) — узлы двумерной решетки Бравэ, а тензор $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ в случае диполь-дипольного взаимодействия определяется соотношением

$$V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = VD^{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{r}}{a_1}\right), \quad V = \frac{\mu^2}{a_1^3}, \quad D^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^5} \quad (39)$$

(μ — дипольный момент). Здесь и ниже по дважды повторяющимся греческим индексам $\alpha, \beta = x, y$ декартовых осей координат подразумевается суммирование. В [50] показано, что полная стратегия и периодическая структура ориентаций N диполей в основном состоянии определяется соотношениями

$$H = \frac{1}{2} N \tilde{V}_1, \quad e_r = \vec{\xi}_1(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^L C_{1l} \vec{\xi}(k_l) \exp(i\mathbf{k}_l \mathbf{r}), \quad (40)$$

$$\sum_{l=1}^L |C_{1l}|^2 = 1.$$

Здесь $\tilde{V}_1 = \min \tilde{V}_1(\mathbf{k})$, где $\tilde{V}_1(\mathbf{k}) \leq \tilde{V}_2(\mathbf{k})$ и $\tilde{\xi}_j(\mathbf{k})$ — собственные значения и векторы фурье-компоненты тензора дипольного взаимодействия:

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \cos \mathbf{k}\mathbf{r}, \quad (41)$$

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{\xi}_j^{\beta}(\mathbf{k}) = \tilde{V}_j(\mathbf{k}) \tilde{\xi}_j^{\alpha}(\mathbf{k}), \quad \tilde{\xi}_j(\mathbf{k}) \tilde{\xi}_{j'}(-\mathbf{k}) = \delta_{jj'}, \quad j = 1, 2. \quad (42)$$

«Звезда» из L волновых векторов \mathbf{k}_l соответствует вырожденному (при $L > 1$) минимальному собственному значению $\tilde{V}_1(\mathbf{k}_l)$.

Единичная длина всех векторов $\tilde{\xi}_1(\mathbf{r})$ для произвольного анизотропного взаимодействия приводит к невозможности существования периодических

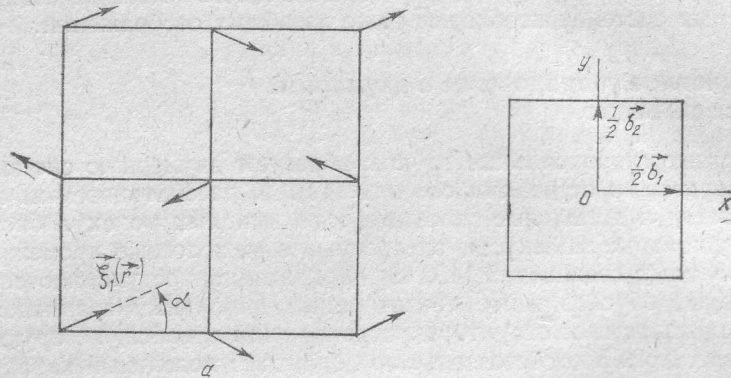


Рис. 5. Основное состояние на квадратной решетке диполей:

a — ориентации дипольных моментов; b — волновые векторы структуры в первой зоне Бриллюэна

структур основного состояния (и, в частности, периодических несоизмеримых структур) с $\mathbf{k}_l \neq \mathbf{h}/2$, где $\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2$ — произвольный вектор обратной решетки ($\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, $h_1, h_2 = 0, \pm 1, \dots$) [50]. Поэтому поиск конфигураций диполей в основном состоянии достаточно ограничить значениями $\mathbf{k} = 0, \mathbf{b}_1/2, \mathbf{b}_2/2, (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, что соответствует минимизации (38) по ориентациям \mathbf{e}_i в 4-х подрешетках двумерного аналога метода Латтинжера — Тиссы [51, 52]. Для реалистичных потенциалов типа (39) минимальной окажется величина $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ с одним из перечисленных значений \mathbf{k} или (для решетки с осями симметрии выше второго порядка) с двумя значениями $\mathbf{k} = \mathbf{b}_1/2$ и $\mathbf{k} = \mathbf{b}_2/2$. В этих случаях ориентации диполей основного состояния $\tilde{\xi}_1(\mathbf{r})$ и перпендикулярные им орты $\tilde{\xi}_2(\mathbf{r})$, в направлении которых совершаются ориентационные колебания (см. с. 57—62), определяются следующими общими соотношениями [50]:

$$\tilde{\xi}_j(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^2 C_{jl} \cos(\mathbf{h}_l\mathbf{r}/2) \tilde{\xi}_j(\mathbf{h}_l/2),$$

$$\tilde{\xi}_j(\mathbf{h}_l/2) \tilde{\xi}_{j'}(\mathbf{h}_{l'}/2) = \delta_{jj'}\delta_{ll'} + (1 - \delta_{jj'})(1 - \delta_{ll'}), \quad (43)$$

$$\sum_{l=1}^2 C_{jl}^2 = 1, \quad \sum_{l \neq l'} C_{jl} C_{j'l'} = 0 \text{ при } j \neq j'.$$

Отметим, что метод Латтинжера — Тиссы перегружен независимыми переменными минимизации, тогда как анализ значений фурье-компонент $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ позволяет сразу исключить не менее половины переменных и получить результат гораздо быстрее. Кроме этого, приведенное в [50] обоснование достаточности рассмотрения в методе Латтинжера — Тиссы только четырех подрешеток избавляет от необходимости проверять результаты на большем количестве подрешеток (например, проведенная в [53] проверка

результатов на 16-ти подрешетках подтвердила данные, полученные на четырех подрешетках).

Приведем характеристики основных состояний диполей (с дипольным взаимодействием (39)) на квадратной, треугольной, прямоугольной и ромбических решетках. Основное состояние квадратной решетки диполей впервые было установлено методом Латтинжера — Тиссы в [54] и минимизацией $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ в [55, 56]. Энергия этого состояния в расчете на один диполь равна: $H_0 = \frac{1}{2} \tilde{V}_1(\mathbf{b}_1/2) = \frac{1}{2} \tilde{V}_1(\mathbf{b}_2/2) = -2,5495 V$, что примерно на $\Delta H_0 = 0,291 V$ ниже энергии ферроэлектрического состояния. Соответствующие конфигурации диполей имеют микровихревую структуру с периодом $2a$ и с вырождением по углу α (рис. 5). Разложение фурье-компонент тензора дипольного взаимодействия вблизи минимальной точки на границе первой зоны Бриллюэна при выборе декартовых осей $0x$ и $0y$ соответственно вдоль \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{b}_1/2) = & \begin{pmatrix} 6,033 & 0 \\ 0 & -5,099 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1,170 & 0 \\ 0 & 0,145 \end{pmatrix} q_x^2 + \\ & + \begin{pmatrix} -1,333 & 0 \\ 0 & 1,786 \end{pmatrix} q_y^2 - 0,879 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} q_x q_y, \end{aligned} \quad (44)$$

где $q = ka \ll 1$, $a = a_1 = a_2$, а выражение для $\tilde{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{b}_2/2)$ следует из (44) при заменах $q_x \leftrightarrow q_y$ и $xx \leftrightarrow yy$ компонент матриц. Собственные векторы в уравнении (42) и коэффициенты $C_{\mu\nu}$ определены следующим образом:

$$\begin{aligned} \vec{\xi}_2(\mathbf{b}_1/2) = \vec{\xi}_1(\mathbf{b}_2/2) = (1, 0), \quad \vec{\xi}_1(\mathbf{b}_2/2) = \vec{\xi}_2(\mathbf{b}_1/2) = (0, 1), \\ C_{11} = -C_{21} = \sin \alpha, \quad C_{12} = C_{22} = \cos \alpha \end{aligned} \quad (45)$$

и удовлетворяют соотношениям (43). Бесконечно малое внешнее электрическое поле E под произвольным углом φ_E к оси $0x$ снимает вырождение основного состояния и приводит к слоистой (с периодом $2a$) структуре ориентаций диполей вдоль оси решетки, составляющей наибольший (т. е. в интервале $45-90^\circ$) угол с вектором поля [57]. В этой фазе энергия основного состояния квадратична по полю. При выполнении приближенного равенства

$$\mu E \simeq 2 \frac{1 - \sin \varphi_E}{\cos^2 \varphi_E} \Delta H_0, \quad 0 \leq \varphi_E \leq 45^\circ \quad (46)$$

система переходит в ферроэлектрическую фазу с ориентацией диполей по полю; при этом энергия основного состояния линейно уменьшается с ростом E . Метастабильные состояния этой системы исследовались в [58]. Таким образом, в отличие от обычной ситуации, когда внешнее поле ориентирует дипольные моменты вдоль своего направления (например, в сегнетоэлектриках), в рассмотренном случае возмущающее поле вызывает поперечные ориентации диполей вдоль осей решетки. Кроме того, достаточно слабыми полями ($E \sim \Delta H_0/\mu \ll H_0/\mu$ атомных полей) можно регулировать скачкообразное изменение структуры дипольных ориентаций.

Основное состояние ферроэлектрического типа на треугольной решетке с вырождением по углу наклона диполей к осям решетки установлено в [55, 56]. Характеристики этого состояния даются соотношениями (см. также [39])

$$H_0 = \frac{1}{2} \tilde{V}_1(0) = \frac{1}{2} \tilde{V}_2(0) = -2,7585 V,$$

$$\tilde{D}_1(k) \simeq -D_0 + 0,2633 q^2, \quad \tilde{D}_2(k) \simeq -D_0 + (4\pi/\sqrt{3}) q, \quad (47)$$

$$\begin{aligned} D_0 = 5,517; \quad \vec{\xi}_1(0) = (\cos \alpha, \sin \alpha), \quad \vec{\xi}_2(0) = (-\sin \alpha, \cos \alpha), \\ C_{11} = C_{21} = 1, \end{aligned}$$

где $q = ka \ll 1$. Полные зависимости $\tilde{D}_j(\mathbf{k})$ вдоль симметричных направлений первой зоны Бриллюэна для квадратной и треугольной решеток диполей вычислялись в [39] и представлены на рис. 6. В приближении круговой (радиуса $q_m = 3,733$) первой зоны Бриллюэна треугольной решетки в [39] получено следующее аналитическое представление:

$$\tilde{D}_1(q, \Phi) = -D_0 \left[1 - \frac{24}{35} \tilde{q}^2 - \frac{12}{35} \tilde{q}^4 \cos 6\Phi \right], \quad \tilde{q} = q/q_m, \quad \Phi = \angle \mathbf{q}, 0x, \quad (48)$$

$$\tilde{D}_2(q, \Phi) = -D_0 \left[1 - \frac{24}{5} \tilde{q} + \frac{108}{35} \tilde{q}^2 \left(1 + \frac{2}{9} \cos 6\Phi \right) \right],$$

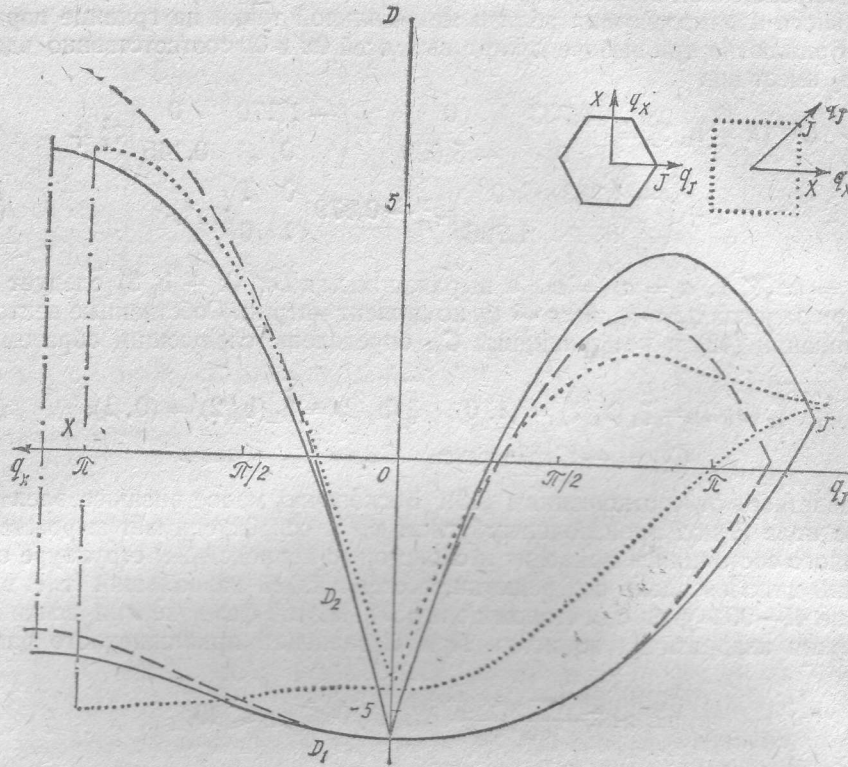


Рис. 6. Собственные значения фурье-компоненты тензора дипольного взаимодействия на плоских бесконечных решетках: линии сплошные — треугольная решетка; штриховые — аналитическая аппроксимация (48); пунктирные — квадратная решетка

которое правильно отражает топологию поверхностей $\tilde{D}_j(q)$ и обладает достаточной точностью в длинноволновой области $q \ll 1$ (ср. штриховые и сплошные кривые на рис. 6).

Совпадение минимальных значений $\tilde{V}_1(\mathbf{b}_1/2) = \tilde{V}_1(\mathbf{b}_2/2)$ для квадратной решетки и выполнение равенства $\tilde{V}_1(0) = \tilde{V}_2(0)$ для треугольной приводит к вырождению основных состояний и возникновению голдстоуновской моды в спектре ориентационных колебаний диполей [50]. Если в качестве одной из возможных конфигураций основного состояния выбрать конфигурацию ориентаций диполей вдоль какой-либо оси решетки, то окажется, что основной вклад в дипольную энергию вносят внутрицепочечные взаимодействия:

$$H_0^{\text{ch}} = -2V \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = -2V\zeta(3) \simeq -2,404V, \quad V = u^2/a^3. \quad (49)$$

тогда как межцепочечные экспоненциально спадают по мере увеличения межцепочечного расстояния z [39]:

$$H_0^{\text{int}} \approx \frac{8\pi^2 V}{(z/a)^{1/2}} \exp(-2\pi z/a) \cos(2\pi \Delta a/a), \quad z > a, \quad (50)$$

где a — расстояние между узлами цепочки; Δa — сдвиг узлов в соседних цепочках. Для треугольной решетки $z = (\sqrt{3}/2) a$, $\Delta a = a/2$ и отрицательное значение $H_0^{\text{int}} = -0,354V$ указывает на ферроэлектрическое упорядочение диполей в соседних цепочках.

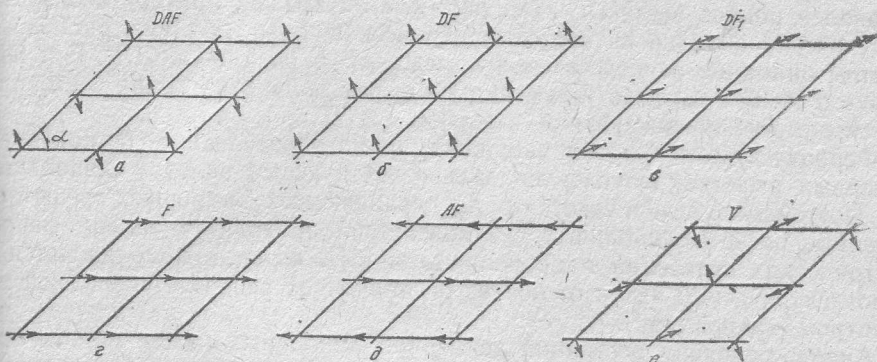


Рис. 7. Конфигурации дипольных моментов на двумерной ромбической решетке

дочение диполей в соседних цепочках. Для квадратной решетки $z = a$, $\Delta a = 0$ получаем положительное значение $H_0^{\text{int}} = 0,146V$, меняющее знак при антиферроэлектрическом упорядочении диполей в соседних цепочках, которое и соответствует основному состоянию.

Двумерные решетки Бравэ с осями симметрии не выше второго порядка характеризуются невырожденным основным состоянием диполей. На прямоугольной решетке диполи ориентированы вдоль цепочек с наименьшими межузельными расстояниями a_1 при антиферроэлектрическом упорядочении в соседних цепочках. Например, на рассмотренной в [59] прямоугольной решетке с $a_2 = \sqrt{3}a_1$ энергия основного состояния с точностью до 0,1% определяется внутрицепочечным взаимодействием (49), поскольку $H_0^{\text{int}} = 10^{-3} V$.

Основные состояния ромбических решеток с произвольным углом ромбичности α методом Латтинжера — Тиссы исследовались в [60]. Описание этих состояний, использующее цепочечное разделение взаимодействий (типа (49), (50)), проводилось в [37]. На рис. 7 приведены различные конфигурации диполей, удовлетворяющие вышеобсужденным условиям периодичности с $k = \pi/2$. Зависимости соответствующих дипольных энергий H_0/V от угла ромбичности α представлены на рис. 8. При $\alpha \leq 60^\circ$ основным состоянием явля-

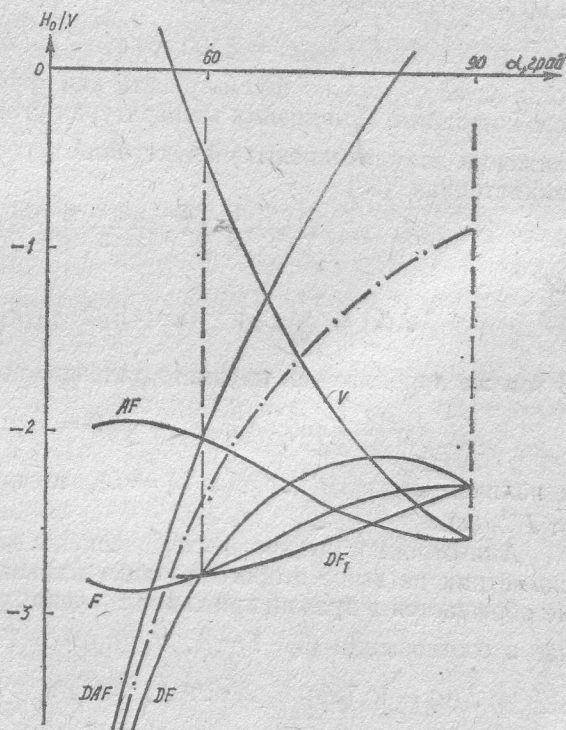


Рис. 8. Зависимости дипольных энергий различных ориентационных состояний (см. рис. 7) от угла ромбичности α

ется диагональная ферроэлектрическая фаза DF с ориентацией диполей вдоль малых диагоналей ромбов (рис. 7, б). Осева линия между кривыми фаз DF и DAF соответствует вкладу внутрицепочечных взаимодействий $-\zeta(3)/4 \sin^3(\alpha/2)$. Для треугольной решетки ($\alpha = 60^\circ$) значения энергий фаз DF, F и DF₁ совпадают, так как параллельные ориентации дипольных моментов могут иметь произвольный угол с осями решетки. В области значений $60^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$ основное состояние является также ферроэлектрическим, но с ориентацией дипольных моментов вдоль больших диагоналей ромбов (фаза DF₁, см. рис. 7, в). Наконец, при $80^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ энергетически выгодна антиферроэлектрическая фаза AF (см. рис. 7, д). Обратим внимание на пересечения кривых AF и V, а также DF, F и DF₁ в точке $\alpha = 90^\circ$, которые указывают на вырождение этих групп состояний для симметричной квадратной решетки.

Ферроэлектрический тип упорядочения на определенных бесконечных двумерных решетках обусловлен дальнедействующим вкладом дипольных сил. Поэтому неудивительно, что на ограниченных двумерных решетках численные расчеты дипольных взаимодействий приводят к замене ферроэлектрических состояний макровихревыми [61], которые приближаются к ферроэлектрическим вдали от центра ограниченной решетки (совпадающего с центром макровихря).

Анализ основных состояний двумерных дипольных систем мог бы оказаться чисто методической задачей, не имеющей практического значения, если бы возникающие при бесконечно малых (но ненулевых) температурах термодинамические флуктуации могли разрушать ориентационное упорядочение. Такая ситуация возникает, например, в одномерной модели Изинга с взаимодействием $V(r) \propto r^{-3}$ [62]. Доказательство устойчивости основного состояния и существования дальнего порядка при низких температурах в двумерных системах с дипольным взаимодействием и произвольными (вырожденными) ориентациями диполей в плоскости решетки проводилось в [63].

Разложим орты ориентаций диполей e_r по компонентам вдоль векторов $\vec{\xi}_1(\mathbf{r})$ и $\vec{\xi}_2(\mathbf{r})$ основного состояния, определенных соотношениями (43)

$$e_r = \vec{\xi}_1(\mathbf{r}) \cos \varphi_r + \vec{\xi}_2(\mathbf{r}) \sin \varphi_r. \quad (51)$$

Тогда углы φ_r можно рассматривать как флуктуации относительно основного состояния. При низких температурах углы φ_r малы и в гауссовом приближении длинноволновых флуктуаций угловых фурье-компонент $\tilde{\varphi}(\mathbf{k})$ гамильтониан (38)

$$H = \frac{1}{2} N \tilde{V}_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} J(\mathbf{k}) |\tilde{\varphi}(\mathbf{k})|^2, \quad (52)$$

где

$$J(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^2 C_{2l}^2 \tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{h}_l/2) \tilde{\xi}_2^\alpha(\mathbf{h}_l/2) \tilde{\xi}_2^\beta(\mathbf{h}_l/2) - \tilde{V}_1. \quad (53)$$

В том же приближении параметр дальнего порядка η принимает вид

$$\eta^2 = \lim_{r \rightarrow \infty} \langle \cos(\varphi_{\mathbf{r}+\mathbf{r}} - \varphi_{\mathbf{r}}) \rangle = \exp \left[-\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{J(\mathbf{k})} \right] \quad (54)$$

и наличие дальнего порядка ($\eta \neq 0$) зависит от сходимости суммы по \mathbf{k} от $J^{-1}(\mathbf{k})$.

Анизотропное взаимодействие диполей на двумерных решетках с осью симметрии не выше второго порядка приводит к тому, что функция $J(\mathbf{k})$ не обращается в нуль ни при каких значениях \mathbf{k} . Действительно, в этом случае в соотношении (53) $l = 1$, $\tilde{V}_2(\mathbf{h}_1/2) > \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2)$ и

$$J(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \sin^2 \alpha_{\mathbf{k}} + \tilde{V}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \cos^2 \alpha_{\mathbf{k}} - \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2), \quad (55)$$

где $\alpha_{\mathbf{k}}$ = угол между векторами $\vec{\xi}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2)$ и $\vec{\xi}_2(\mathbf{h}_1/2)$. При $\mathbf{k} = 0$, $\alpha_{\mathbf{k}} = 0$ и $J(0) = \tilde{V}_2(\mathbf{h}_1/2) - \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2) > 0$. При $\mathbf{k} \neq 0$ в силу неравенств

$\tilde{V}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \geq \tilde{V}_1(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) > \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2)$ также имеем $J(\mathbf{k}) > 0$. Таким образом, в узлах рассматриваемых решеток дипольное взаимодействие формирует локальные потенциалы (пропорциональные $\frac{1}{2} J_{\min} \Phi_r^2$ при малых Φ_r), которые стабилизируют дальний порядок. При этом можно не рассматривать термодинамику перебросов ориентаций диполей на большие углы между образовавшимися локальными положениями равновесия, поскольку из предельного случая точно решаемой двумерной модели Изинга с ближкодействием также следует наличие дальнего порядка.

Если основное состояние ферроэлектрического типа реализуется на двумерной решетке с осью симметрии выше второго порядка (что имеет место на треугольной решетке диполей), то длинноволновая асимптотика тензора $\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ может быть представлена в виде (см. (47)):

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(k) \delta_{\alpha\beta} + [\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1(k)] k_\alpha k_\beta / k^2 \quad (56)$$

и согласно (53)

$$J(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1 + [\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1(k)] (\mathbf{k}\xi_2(0))^2 / k^2. \quad (57)$$

В приближении круговой зоны Бриллюэна искомая сумма по \mathbf{k} в (54) после интегрирования по углу между \mathbf{k} и $\xi_2(0)$ принимает вид [63]

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{J(\mathbf{k})} \simeq \frac{S_0}{2\pi} \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\{[\tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1][\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1]\}^{1/2}} \quad (58)$$

(S_0 — площадь элементарной ячейки). Аналогичный интеграл возникал в [37] для поперечной внешнему электрическому полю E компоненты коррелятора

$$\langle \Phi_r^2 \rangle \propto \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\{[\mu E / \eta + \tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1][\mu E / \eta + \tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1]\}^{1/2}}. \quad (59)$$

Для изотропных ближкодействующих взаимодействий $V_1(k) = V_2(k) \simeq V_1 + \gamma k^2$ и формула (59) переходит в известное соотношение [64]

$$\langle \Phi_r^2 \rangle \propto \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\mu E / \eta + \gamma k^2}, \quad (60)$$

доказывающее отсутствие дальнего порядка в двумерной системе с ближкодействующим гейзенберговским взаимодействием [65] (так как только при $\eta \rightarrow 0$ можно устранить возникающую при $E \rightarrow 0$ расходимость интеграла в ограниченной по определению величине $\langle \Phi_r^2 \rangle$). При $E \rightarrow 0$, $\eta \neq 0$ интеграл в (59) совпадает с (58) и его сходимость означает наличие дальнего порядка.

Для треугольной решетки диполей длинноволновые асимптотики $\tilde{V}_1(k)$, $\tilde{V}_2(k)$ определяются соотношениями (47). Наличие линейной зависимости $\tilde{V}_2(k)$ после подстановки (47) в (58) приводит к тому, что знаменатель подынтегрального выражения пропорционален $k^{3/2}$, интеграл сходится и ферроэлектрическое основное состояние устойчиво ($\eta \neq 0$) [63].

В случае квадратной решетки диполей в общее соотношение (53) необходимо подставить выражения (44), (45):

$$J(\mathbf{k}) \simeq V [1,786 (q_x^2 \sin^2 \alpha + q_y^2 \cos^2 \alpha) + 0,145 (q_x^2 \cos^2 \alpha + q_y^2 \sin^2 \alpha)]. \quad (61)$$

Квадратичная асимптотика $J(\mathbf{k})$ приводит к логарифмической расходимости показателя экспоненты в (54). Поэтому дальний порядок в такой системе отсутствует ($\eta = 0$), а коррелятор $\langle \cos(\Phi_{\mathbf{r}+\mathbf{r}} - \Phi_{\mathbf{r}}) \rangle$ степенным образом зависит от r , причем при $\alpha = \pi/4$ (см. рис. 5) убывание корреляций углов

наименьшее. Степенное спадание коррелятора характерно для фазы с ближним порядком типа Березинского — Костерлица — Таулесса [66—68], которая должна реализоваться и на квадратной решетке с вырожденными ориентациями диполей [63].

Ферромагнитное упорядочение двумерных систем с диполь-дипольным и обменным взаимодействиями в приближении сферической модели рассматривалось в [69]. Основное упрощающее допущение сферической модели состоит в замене условия единичности векторов ориентаций $|\mathbf{e}_r| = 1$ менее сильным $\sum_r \mathbf{e}_r^2 = N$, которое приводит к неправильным выводам об отсутствии дальнего порядка в двумерных дипольных системах с непрерывно-вырожденным ферромагнитным основным состоянием (на что указано в [70]).

В [71] на основе рассмотрения статистической суммы по ориентациям диполей от функционала электрических полей, которое учитывает только длинноволновую асимптотику $k_\alpha k_\beta / k^2$ тензора дипольного взаимодействия на трехмерной решетке и соответствует континуальному приближению, делается ошибочный вывод об отсутствии дальнего порядка в произвольных двумерных дипольных системах. Во-первых, последние характеризуются другой длинноволновой асимптотикой вида $k_\alpha k_\beta / k$, а во-вторых, основное состояние в этих системах может соответствовать волновым векторам \mathbf{k} на границе первой зоны Бриллюэна, и при всей эlegantности формализма полевых функционалов для дипольных систем нельзя обойти дискретную природу решетки [70].

Наличие дополнительных к дипольному взаимодействию (38) локальных потенциалов типа заторможенного вращения (9) сразу стабилизирует дальний порядок [37, 63, 70]. Предельный случай двух или четырех дискретных ориентаций диполей в плоскости решетки с учетом дипольных взаимодействий только ближайших соседей позволяет свести задачу вычисления статистической суммы к точно решаемой двумерной модели Изинга [55, 72]. Например, для квадратной решетки при двух допустимых ориентациях диполей вдоль какой-то одной оси решетки или четырех ориентациях вдоль биссектрис углов между осями ($\alpha = 0$ и $\pi/4$ на рис. 5), значения температур переходов соответственно равны: $T_c = 3,282$ или $1,641V$ (различие в 2 раза этих значений отражает переход от одномерного к двумерному пространству ориентаций).

Описание фазовых переходов двумерной системы диполей при точном учете дальнедействующего дипольного взаимодействия и произвольных барьеров ΔU_ϕ локальных потенциалов (9) проводилось в [55, 56] в приближении самосогласованного поля. Характеристики этих переходов оказались зависящими от ΔU_ϕ и количества ям n локальных потенциалов. При $n = 2$ T_c изменяется от $|\tilde{V}_1|/2$ до $|\tilde{V}_1|$ при увеличении ΔU_ϕ от 0 до ∞ . При $n = 3$ переход в ферроэлектрическую фазу является переходом I рода (в отличие от всех других случаев с переходами II рода). Теплота q и температура T_c перехода изменяются в пределах $q = 0 - |\tilde{V}_1|/8$, $T_c = |\tilde{V}_1|/2 - 3|\tilde{V}_1|/(8 \ln 2)$ при увеличении ΔU_ϕ от 0 до ∞ . При $n \geq 4$ и произвольных ΔU_ϕ $T_c = |\tilde{V}_1|/2$, однако зависимость от ΔU_ϕ еще удерживается в коэффициенте при η^4 разложения Ландау, когда $n = 4$.

Известно, что приближение самосогласованного поля завышает значения температур переходов. В [63, 70] получена оценка нижней границы T_c для треугольной решетки диполей с вырожденными ориентациями ($\Delta U_\phi = 0$): $T_c > 0,6931V$, что примерно в 4 раза меньше оценки приближения самосогласованного поля $T_c = 2,7585V$. Низкие значения температур фазовых переходов в двумерных дипольных системах можно объяснить на основе цепочечного представления взаимодействий (49), (50). Поскольку сильное внутрицепочечное дипольное взаимодействие не может обеспечить дальний порядок в изолированной цепочке, то низкие температуры фазовых переходов обусловлены малостью межцепочечных взаимодействий. Хорошие оценки температур переходов T_c , учитывающие малость межцепочечного взаимодействия, можно провести с помощью обобщенного приближения меж-

цепочечного самосогласованного поля [73, 74], в котором используется точное решение для одномерной модели Изинга с ближдействием $H_0^{\text{ch}} = -2V$. Так как T_c для двумерных диполей в 2 раза ниже, чем для одномерных, то, согласно [73, 74],

$$T_c \approx \frac{2V}{\ln |H_0^{\text{ch}}/H_0^{\text{int}}|} \quad (62)$$

Подставляя сюда значения H_0^{int} , получаем действительно низкие $T_c \approx 1,15$ и $0,76V$ соответственно для треугольной и квадратной решеток [70]. В [53] методом Монте-Карло для квадратной решетки диполей установлена температура фазового перехода $T_c \approx 0,75V$. На рассмотренной в [59] прямоугольной решетке диполей с $a_2 = \sqrt{3}a_1$ фазовый переход согласно (50), (62) происходит при $T_c \approx 0,26V$. Для принятых в [59] значений параметров $\mu = 2,5$ Д, $a_1 = 0,5$ нм получаем оценку $T_c \approx 94$ К. Асимптотика T_c на решетках с большими межцепочечными расстояниями ($z \gg a$) непосредственно следует из соотношений (50), (62) [70]:

$$T_c \approx \frac{1}{\pi} \frac{\mu^2}{a^2 z} \quad (63)$$

Перейдем к описанию ориентационных состояний в пространственно-неупорядоченных двумерных системах диполей, которые могут занимать узлы треугольной решетки адсорбционных центров с вероятностью c . Фазовая $T-c$ диаграмма ориентационных состояний в простом приближении самосогласованного поля была рассчитана в [75] и представлена на рис. 9. Для ее построения термодинамическое среднее значение ориентации $\langle e_r \rangle_E = \langle \cos \varphi_2 \rangle (E/E)$ во внешнем электрическом поле E , которое определяется формулой (35), усреднялось по случайным полям, действующим на диполи со стороны их неупорядоченных соседей (как ближних, так и дальних):

$$\vec{\eta} \equiv \langle \langle e_r \rangle_E \rangle = \int dEP(E) \langle e_r \rangle_E, \quad (64)$$

где $P(E)$ — функция распределения случайных полей. Величина $\vec{\eta}$ является параметром дальнего порядка ферроэлектрической фазы (F). Аналогичное усреднение квадрата $\langle e_r \rangle_E$ определяет параметр порядка фазы дипольного стекла (G):

$$\lambda \equiv \langle \langle e_r \rangle_E^2 \rangle = \int dEP(E) \langle e_r \rangle_E^2, \quad (65)$$

в которой ориентации диполей «заморожены», но спонтанной поляризации может и не быть ($\eta = 0$). Температуры переходов из параэлектрической фазы (P) в ферроэлектрическую T_F и фазу дипольного стекла T_G соответствуют бесконечно малым значениям η и λ , которые связаны с первыми моментами $P(E)$ соотношениями

$$\mu \langle E \rangle = 5,517V\vec{\eta}c, \quad \mu^2 \langle \Delta E^2 \rangle = 15,94V^2 (\lambda^2 - c\eta^2) c. \quad (66)$$

При малых полях $\langle e_r \rangle_E \approx \mu E / (2T)$ и из (64) — (66) получаются уравнения температуры переходов, не зависящие от явного вида $P(E)$:

$$T_F = 2,759cV, \quad T_G = 1,996 \sqrt{c}V. \quad (67)$$

Критические вероятности заполнения c^* и температура T^* сосуществования трех фаз находятся из условия $T_F = T_G = T^*$:

$$c^* = 0,5237, \quad T^* = 1,445V. \quad (68)$$

Для вычисления диэлектрической восприимчивости системы $\chi(T)$ вблизи линии PG фазовых переходов необходимо учесть следующие члены

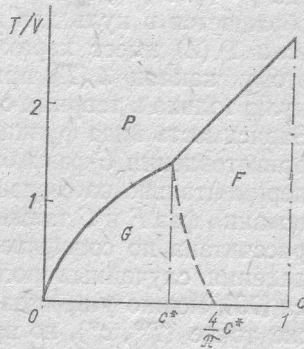


Рис. 9. Фазовая диаграмма ориентационных состояний диполей с вероятностью c заполняющих узлы треугольной решетки

разложения $\langle e_r \rangle_E$ по полю, за счет которых появится момент $\langle E^4 \rangle$, зависящий от вида распределения $P(E)$. В результате температурная зависимость $\chi(T)$ запишется следующим образом [75]:

$$\chi(T) = \frac{\mu^2}{2T_G} f(T), \quad (69)$$

$$f(T) \simeq \begin{cases} (T/T_G - \gamma)^{-1}, & T \geq T_G; \\ [1 - \gamma + \nu(T_G - T)/T_G]^{-1}, & T \leq T_G, \end{cases}$$

где $\gamma = (c/c^*)^{1/2}$, а численный коэффициент ν зависит от явного вида $P(E)$, обращается в нуль для двумерного гауссова распределения и положителен, если $P(E)$ имеет характерный «провал» при малых E ($P(0) = 0$ [76]). Поэтому наклон $\chi(T)$ при $T < T_G$ вблизи точки заострения $T = T_G$ равен нулю только в теориях с гауссовым распределением случайных переменных. Зависимость вида функции $P(E)$ от ориентационных корреляций и способа приготовления G -фазы будет сказываться и на виде функции $\chi(T)$ (что экспериментально наблюдается в спиновых стеклах [77, 78]). Линия сосуществования фаз F и G также зависит от вида $P(E)$. На рис. 9 штриховая линия рассчитана по соотношениям (64) — (66) для двумерного гауссова распределения случайных полей. Учитывая неустойчивость Альмида — Таулеса [79], можно утверждать, что реальная FG -кривая будет начинаться в той же точке (T^*, c^*) , но проходить несколько правее штриховой кривой, простираясь до точки $(0, 1)$.

Оценим характерные дипольные энергии и температуры фазовых переходов для системы ОН-групп поверхности SiO_2 . При $\mu = 2-2,5$ Д и $a = 0,5$ нм $V = \mu^2/a^3 = 20-31$ мэВ, $T_0 = V/k_B = 230-360$ К. Если учесть ослабление дипольных взаимодействий за счет статической диэлектрической проницаемости подложки $\epsilon_s \simeq 3,5$, то $V = [2/(1 + \epsilon_s)]\mu^2/a^3 = 9-14$ мэВ, $T_0 = 100-160$ К. При $c \simeq 0,5$, $T_F \simeq T_G \simeq T^* \simeq 1,4T_0 = 140-220$ К, однако за счет завышения примерно в 2 раза температур переходов в приближении самосогласованного поля $T^* \simeq 70-110$ К. Таким образом, нижняя граница оценок температур фазовых переходов в системе поверхностных ОН-групп все равно существенно превышает характерные температуры переходов (~ 1 К) в широко исследуемых сейчас дипольных стеклах [76]. Химически замещая ОН-группы на неполярные радикалы, можно легко изменять концентрационный параметр c . Это делает систему поверхностных ОН-групп удобным объектом экспериментальных исследований фазы дипольного стекла. Диэлектрическая восприимчивость (69) дает температурно-зависящий вклад от подсистемы поверхностных ОН-групп в полную диэлектрическую проницаемость образца, в качестве которого целесообразно использовать высокодисперсный кремнезем. Вводя отношения плотности кремнезема к плотности кварца ρ/ρ_0 и постоянной адсорбционной решетки к среднему радиусу глобул кремнезема a/R , легко получаем оценку этого вклада [75]: $\Delta\epsilon(T) \simeq 8,6 c^{1/2} (\rho/\rho_0) (a/R) f(T)$, которая при ρ/ρ_0 и $a/R \sim 0,1$ дает вполне достаточное для экспериментального наблюдения значение $\Delta\epsilon(T) \sim 0,05-0,1$.

Принимая для дипольной энергии, приходящейся на один диполь, $V \sim 10$ мэВ, получаем следующую порядковую оценку для вклада дипольных взаимодействий радикалов в поверхностную энергию: $\sigma_{\text{dip}} \sim V/a^2 \sim 10$ мДж/м². Характерные значения коэффициентов поверхностных натяжений твердых тел составляют $\sigma_s \sim 100$ мДж/м². Поэтому отношение $\sigma_{\text{dip}}/\sigma_s$ порядка 10 %, и ориентационные фазовые переходы в системе поверхностных радикалов можно фиксировать по температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения. Один из способов определения коэффициента поверхностного натяжения тонкой пластины из ультразвуковых измерений предложен в [80]. Динамика движения полярных молекул газа в сильных приповерхностных полях, источниками которых может быть ориентационно упорядоченная фаза поверхностных дипольных радикалов, рассматривалась в [15, 16].

Ориентационным упорядочением поверхностных радикалов можно объяснить и скачкообразное образование ассоциатов из частиц высокодисперсного кремнезема при определенных температурах. По мере сближения частиц кремнезема возрастает вклад дипольных взаимодействий между радикалами на поверхностях соседних частиц, так что характерная энергия V и температуры переходов могут возрасти в несколько раз. Ориентационная подвижность радикалов обеспечивает притягивающий характер дипольных сил. Поэтому происходящий при повышенной температуре переход в ориентационно-упорядоченную фазу может оказаться источником спонтанно появляющегося притяжения между частицами.

Колебательные спектры дипольных радикалов в различных ориентационных фазах

Рассмотрим валентные и крутильные колебания произвольной системы дипольно-взаимодействующих радикалов, характеризуемой гамильтонианом

$$H = \sum_j \left(\frac{p_{xj}^2}{2m} + \frac{1}{2} k_r x_j^2 - \frac{1}{3} \alpha_r x_j^3 \right) + \sum_j \left(\frac{p_{\varphi j}^2}{2I} + \frac{1}{2} I \omega_\varphi^2 \varphi_j^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{jj'}^3} - 3 \frac{r_{jj'}^\alpha r_{jj'}^\beta}{r_{jj'}^5} \right) \mu_j^\alpha \mu_{j'}^\beta, \quad (70)$$

где x_j и φ_j — радиальные и угловые смещения j -го радикала с приведенной массой m , моментом инерции $I = mr_0^2$, силовой постоянной k_r , коэффициентом кубического ангармонизма α_r , и частотой изолированных крутильных колебаний ω_φ ; p_{xj} и $p_{\varphi j}$ — соответствующие обобщенные импульсы. Дипольные моменты $\vec{\mu}_j$ можно разложить по малым x_j и φ_j следующим образом:

$$\vec{\mu}_j \simeq \mu \mathbf{e}_j + \frac{\partial \mu_j}{\partial x_j} x_j \simeq \mu \vec{\xi}_{1j} \left(1 - \frac{1}{2} \varphi_j^2 \right) + \mu \vec{\xi}_{2j} \varphi_j + q \vec{\xi}_{1j} x_j. \quad (71)$$

Здесь $q = \mu/r_0$ — эффективный заряд атомов радикала с равновесными длиной r_0 и дипольным моментом μ . Орты $\vec{\xi}_{1j}$ и $\vec{\xi}_{2j}$ задают равновесную ориентацию радикала и перпендикулярную к нему ориентацию, вдоль которой совершаются крутильные колебания. Для решеточной системы при низких температурах векторы $\vec{\xi}_{1j}$ и $\vec{\xi}_{2j}$ совпадают с векторами ориентаций $\vec{\xi}_1(\mathbf{r})$ и $\vec{\xi}_2(\mathbf{r})$ в основном состоянии и разложение \mathbf{e}_j по этим ортам в (71) аналогично (51). В общем случае, перпендикулярные друг другу орты $\vec{\xi}_{1j}$ и $\vec{\xi}_{2j}$ могут иметь хаотические ориентации, соответствующие для каждого диполя n эквивалентным минимумам локального потенциала заторможенного вращения (9).

В исходном гамильтониане (70) после подстановки в него разложения (71) можно выделить два независимых гамильтониана валентных и крутильных возбуждений, каждый из которых записывается в одинаковой форме (которая является стандартной при исследованиях спектров неупорядоченных систем [81]):

$$H_{ex} = \hbar \sum_j \omega_j b_j^\dagger b_j + \frac{\hbar}{4I\omega_0} \sum_{j \neq j'} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta (b_j^\dagger + b_j) (b_{j'}^\dagger + b_{j'}), \quad (72)$$

где $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'})$ — тензор диполь-дипольного взаимодействия, введенный в (39); b_j^\dagger , b_j — бозе-операторы рождения и уничтожения колебательных возбуждений j -го радикала.

Для валентных колебаний в гамильтониане вида (72) (полученном в [82])

$$\vec{\xi}_j = \vec{\xi}_{1j}, \quad \omega_0 = \left(\frac{k_r}{m} \right)^{1/2} - \frac{5}{6} \frac{\hbar \alpha_r^2}{mk_r^2}, \quad (73)$$

$$\omega_j^2 = \omega_0^2 + \frac{\kappa}{I} \sum_{j' (\neq j)} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta, \quad \kappa = \frac{2\alpha_r r_0}{k_r}.$$

Второе слагаемое в (72) ответственно за динамическую перенормировку частот дипольным взаимодействием, тогда как пропорциональное κ слагаемое приводит к статической перенормировке частот, обусловленной действием статических электрических полей соседних диполей (колебательный эффект Штарка [83]).

Отметим, что влияние подложки на статические и динамические взаимодействия диполей различно. Первые из них содержат экранирующий фактор типа $2/(1 + \epsilon_s)$ (ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость подложки), тогда как в динамических взаимодействиях такой фактор отсутствует. Тем не менее для упрощения обозначений мы не будем отмечать у величин $V^{\alpha\beta}$ (r_{ij}) наличие или отсутствие такого фактора и только в оценках для ОН-групп поверхности SiO_2 будем полагать $V \sim 10$ мэВ для статических взаимодействий и $V \sim 20$ мэВ для динамических. Обратная ситуация, в которой статические взаимодействия превышают динамические, наблюдается для СО-групп поверхности ZnO [84, 85]. Это объясняется как увеличением дипольного момента, самой молекулы СО при адсорбции на ZnO [86], так и увеличением эффективного дипольного момента фрагмента поверхности, возмущенного СО-группой, адсорбированной вдоль нормали к поверхности. В динамические взаимодействия атомы подложки не вовлекаются, поскольку колебания дипольных моментов происходят с частотами, превышающими фоновые частоты подложки [37].

В ориентационно-упорядоченном ферроэлектрическом состоянии диполей на треугольной решетке закон дисперсии фононов валентных колебаний определяется соотношением (см. (40), (43)):

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2 + \frac{1}{I} [\kappa \tilde{V}_1 + \tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{\xi}_1^\alpha(0) \tilde{\xi}_2^\beta(0)], \quad (74)$$

так что в спектре ИК-поглощения ($k \rightarrow 0$) будет наблюдаться полоса, частота которой в гайтлер-лондоновском приближении ($|\tilde{V}_1|/I \ll \omega_0^2$)

$$\omega(0) = \omega_0 + \frac{1}{2I\omega_0} (\kappa + 1) \tilde{V}_1. \quad (75)$$

Для ОН-групп поверхности SiO_2 на основе оценок (33) получаем $\kappa \simeq 6,6$, и статическая перенормировка является доминирующей. Тогда формула (75) фактически сводится к соотношению (34), в котором электрическое поле $E = -\tilde{V}_1/\mu$ создается соседними дипольными моментами, находящимися в основном ориентационном состоянии. При $\tilde{V}_1 = -5,517V \sim -50$ мэВ, $\omega_0 \simeq 7,07 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (3750 см^{-1}), $I = 1,48 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ из (75) получаем оценку смещения частоты относительно ω_0 : $\omega(0) - \omega_0 \sim -2(\kappa + 1) \text{ см}^{-1} \sim -15 \text{ см}^{-1}$.

В ориентационно-неупорядоченном состоянии спектральные характеристики системы в гайтлер-лондоновском приближении определяются следующей функцией Грина [39, 82, 87]:

$$G_{ij'}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t) \xi_j^\alpha(t) \xi_{j'}^\beta(0) \langle [b_j(t), b_{j'}^\dagger(0)] \rangle_{\text{ex}}, \quad (76)$$

которую следует усреднить по всем возможным ориентациям ортов $\vec{\xi}_j$. Если пространственную структуру радикалов характеризовать вероятностью заполнения s узлов решетки адсорбционных центров, то ориентационное усреднение надо дополнить усреднением по всем возможным конфигурациям радикалов на решетке. Тогда искомая спектральная функция и функция распределения частот будут равны:

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_{ij'} \langle G_{ij'}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle, \quad (77)$$

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_i \langle G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle, \quad (78)$$

где $G_{ij'}^{\alpha\beta}(\omega)$ — частотная фурье-компонента $G_{ij'}^{\alpha\beta}(t)$, которая при условии малых средних частот переориентаций ω_j (см. (31)) по сравнению с частотами

колебаний ω_j удовлетворяет уравнению

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\omega) = g_j^{\alpha\beta}(\omega) \delta_{jj'} + \frac{1}{2I\omega_0} g_j^{\alpha\beta}(\omega) \sum_{j''} V^{V_1 V_2}(\mathbf{r}_{jj''}) G_{jj''}^{\alpha\beta}(\omega), \quad (79)$$

$$g_j^{\alpha\beta}(\omega) = \xi_j^\alpha \xi_j^\beta g_j(\omega), \quad g_j(\omega) = (\omega - \omega_j + i\omega_j)^{-1}.$$

Моменты спектральной функции и функции распределения частот

$$M_{sp} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^p S(\omega) d\omega, \quad M_{op} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^p \rho(\omega) d\omega \quad (80)$$

определяются при $\omega_j \rightarrow +0$ соотношениями [82]

$$M_{sp} = N^{-1} \left\langle \sum_{jj'} \xi_j^\alpha (\hat{A}^p)_{jj'} \xi_{j'}^\alpha \right\rangle, \quad M_{op} = N^{-1} \left\langle \sum_j (\hat{A}^p)_{jj} \right\rangle, \quad (81)$$

$$A_{jj'} = \frac{1}{2I\omega_0} \left[\xi_j^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{j'}^\beta + \kappa \delta_{jj'} \xi_{j'}^\alpha \sum_{j''(\neq j)} V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj''}) \xi_{j''}^\beta \right].$$

Если орты $\vec{\xi}_j$ имеют случайные двумерные ориентации и отсутствует корреляция $\vec{\xi}_j$ на соседних радикалах:

$$\langle \vec{\xi}_j \rangle = 0, \quad \langle \xi_j^\alpha \xi_{j'}^\beta \rangle = \frac{1}{2} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta}, \quad (82)$$

то для треугольной решетки адсорбционных центров моменты спектральной функции оказываются равными [82]:

$$\begin{aligned} \omega_1 &\equiv \omega_0 + M_{s1} = \omega_0 + \\ &+ \frac{1}{4I\omega_0} c \bar{V}_1 = \omega_0 - 2,759c\lambda, \\ \hat{M}_{s2} &= \overline{(\omega - \omega_1)^2} = \\ &= 3,985c\lambda^2 (\kappa^2 c + 2 - c), \\ \lambda &\equiv V/(2I\omega_0), \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \hat{M}_{s3} &= \overline{(\omega - \omega_1)^3} = \\ &= 16,0c\lambda^3 [1,829\kappa^2 (c - 0,559) + \\ &+ (1,944 - c)(c - 0,176)]. \end{aligned}$$

Смещение «центра тяжести» спектральной функции относительно ω_0 является малой отрицательной величиной и связано исключительно с динамическим взаимодействием дипольных моментов (поскольку не содержит параметра κ). При $c = 1$ значение M_{s1} в (83) за счет ориентационной неупорядоченности в два раза меньше, чем в (75) при $\kappa = 0$, и составляет $\sim -1 \text{ см}^{-1}$. Благодаря наличию ориентационного беспорядка среднеквадратичная ширина $S(\omega)$ монотонно возрастает с увеличением параметра c и отлична от нуля даже при максимальном заполнении адсорбционных центров ($c = 1$). Асимметрия спектральной функции при $\kappa^2 \gg 1$ положительна (отрицательна), когда $c > 0,56$ ($c < 0,56$). В случае $\kappa = 0$ соотношения (83) переходят в полученные в работах [39, 87].

Спектральная функция неупорядоченной системы ангармонических осцилляторов с $\kappa^2 \gg 1$ и $\omega_j = \omega$ приближенно описывается асимметричной функцией Гаусса [82]:

$$S(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} (2\pi \hat{M}_{s2})^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \hat{M}_{s3} x (1 - x^2/3)/(2\hat{M}_{s2}^{3/2})}{x_\omega - x + i\omega} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx, \quad (84)$$

$$x_\omega = \hat{M}_{s2}^{-1/2} (\omega - \omega_0 - M_{s1}),$$

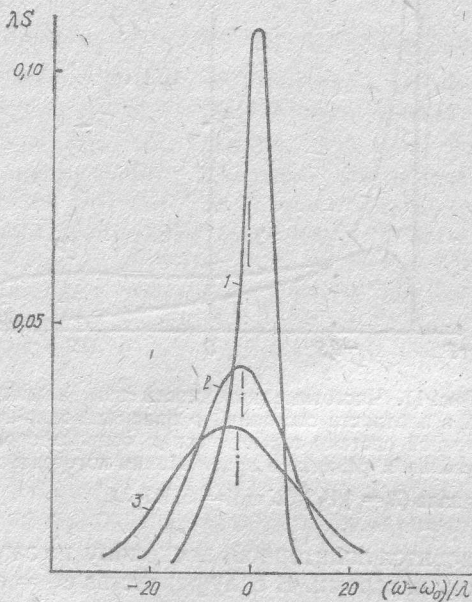


Рис. 10. Частотные зависимости спектральной функции ориентационно-неупорядоченной двумерной системы ангармонических осцилляторов при $c = 0,3$ (1); $0,7$ (2); 1 (3)

которая зависит от точных значений моментов (83). На рис. 10 представлены частотные зависимости $S(\omega)$ при $\omega \rightarrow +0$ для различных значений c . Формула (84) позволяет связать полуширину $\Delta\omega_{1/2}$ на половине высоты распределения $S(\omega)$ со вторым моментом \hat{M}_{s2} : при $\omega \rightarrow 0$ $\Delta\omega_{1/2} = (2\hat{M}_{s2} \ln 2)^{1/2} \simeq 2(2 \ln 2)^{1/2} \kappa c \lambda \sim 6 c, \text{ см}^{-1}$. Полученная оценка при $c \sim 0,3$ согласуется со значением $\Delta\omega_{1/2} \simeq 2 \text{ см}^{-1}$, экспериментально полученным в [9] при $T < 400 \text{ К}$ (см. обсуждение формулы (2)). Значение $c \sim 0,3 < 0,56$ и асимметрия спектральной функции отрицательна (рис. 10), что и наблюдается с

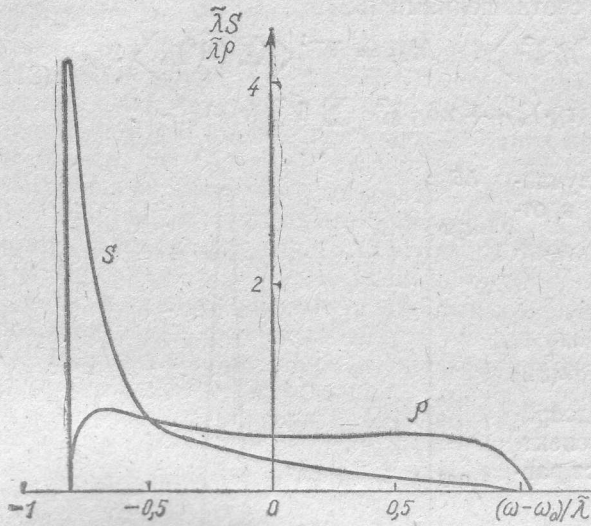


Рис. 11. Частотные зависимости спектральной функции S и плотности состояний ρ ориентационно-неупорядоченной системы гармонических осцилляторов на треугольной решетке в приближении когерентного потенциала ($\tilde{\lambda} = |\tilde{V}_1| / (2I\omega_0) = 5,517 \lambda$)

понижением температуры снятия спектров. Следует отметить, что отрицательную асимметрию спектральной функции могут давать и ОН-группы, расположенные вблизи стыков глобул высокодисперсного кремнезема, поскольку частота их валентных колебаний согласно (34) должна быть ниже за счет возмущающих электрических полей ОН-групп на соседней глобуле [43]. Оценки показывают, что для глобул радиуса $\sim 5 \text{ нм}$ число таких возмущенных групп по отношению к полному количеству составляет $\sim 1-2 \%$. Для системы случайно ориентированных гармонических осцилляторов $g_j(\omega) = g(\omega)$ и функция Грина $g_j^{\alpha\beta}(\omega)$ в уравнении (79) ста-

новится локаторной, поскольку не зависит от взаимодействий с другими осцилляторами. В силу равенства $\omega_j = \omega_0$ гамильтониан (72) содержит только недиагональный беспорядок мультипликативной структуры $\xi_j^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) \xi_j^\beta$, которая в отличие от [88] возникает из самой постановки задачи (а не как средство приближенного описания) и определяется случайными ортами $\vec{\xi}_j$. Это позволяет при $1 - c \ll 1$ использовать приближение когерентного потенциала (ПКП), приводящее к следующим результатам [39]:

$$\langle \hat{G}_{\text{ПКП}}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \left[\hat{\sigma}^{-1}(\omega) - \frac{1}{2I\omega_0} \hat{V}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (85)$$

где локатор эффективной среды $\hat{\sigma}^{\alpha\beta}(\omega)$ является корнем матричного уравнения:

$$\hat{G}_0 = \langle \hat{g} [\hat{1} - (\hat{\sigma}^{-1} - \hat{G}_0^{-1}) \hat{g}]^{-1} \rangle, \quad \hat{G}_0(\omega) = N_0^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{G}_{\text{ПКП}}(\mathbf{k}, \omega) \rangle \quad (86)$$

(N_0 — количество узлов решетки в основной области). Для равновероятных ориентаций $\vec{\xi}_j$ в d -мерном пространстве и изотропной эффективной среды, заполняющей пространство той же размерности d , уравнение на $\hat{\sigma}$ упрощается:

$$\sigma^{-1} = g^{-1} + (1 - c/d) G_0^{-1}. \quad (87)$$

Спектральная функция и функция распределения частот в рамках ПКП

$$S(\omega) = -(\pi c)^{-1} \text{Im} \langle G_{\text{ПКП}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k} = 0, \omega) \rangle, \quad (88)$$

$$\rho(\omega) = -(\pi c N_0)^{-1} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \langle G_{\text{ПКП}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \rangle$$

для треугольной решетки диполей ($c = 1$) рассчитывались в [39] на основе аналитической аппроксимации (48) и представлены на рис. 11. Аналогичные расчеты в рамках ПКП для более простой системы СО-групп с ориентационно-упорядоченными дипольными моментами перпендикулярно плоскости поверхности проводились в [89] для различных значений c . Однако, как показано в [82, 87], точность таких расчетов существенно снижается с увеличением параметра κ и уменьшением значений c , а при $c < (\kappa + 1)/(2\kappa + 8,31)$ в рамках ПКП получается даже неправильный знак асимметрии спектральной функции.

Перейдем к описанию спектра крутильных колебаний, гамильтониан которых дается выражением (72) с

$$\vec{\xi}_j = \vec{\xi}_{2j}, \quad \omega_0 = \omega_\phi, \quad \omega_j^2 = \omega_\phi^2 - \frac{1}{I} \sum_{j'(\neq j)} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta. \quad (89)$$

В отличие от (73) динамическая перенормировка частот определяется ортами $\vec{\xi}_{2j}$, тогда как статическая перенормировка (89) содержит орты $\vec{\xi}_{1j}$ (поэтому между (89) и (73) можно установить следующее формальное соответствие параметров: $\omega_0 = \omega_\phi$, $\kappa = -1$). Кроме того, теперь $|\tilde{V}_1|/I \sim \omega_\phi^2$ и гайтлер-лондоновское приближение неприменимо. Учитывая эти замечания, можно легко перейти от результатов (74) — (88) для валентных колебаний к аналогичным соотношениям для крутильных колебаний. Ориентационные колебания произвольных двумерных решеток диполей ($c = 0$) рассматривались в [50]. Приведем только два точных соотношения для первых моментов квадратов частот спектральной функции и плотности состояний (функции распределения квадратов частот):

$$\langle \omega^2 \rangle_s = \omega_\phi^2 - \frac{1}{NI} \sum_{j \neq j'} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta + \frac{1}{NI} \sum_{j \neq j'} \xi_{2j}^\gamma \xi_{2j'}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{2j'}^\beta \xi_{2j}^\gamma, \quad (90)$$

$$\langle \omega^2 \rangle_\rho = \omega_\phi^2 - \frac{1}{NI} \sum_{j \neq j'} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta, \quad (91)$$

которые еще не усреднены по пространственной и ориентационной неупорядоченностям, а потому зависят от произвольных ориентаций перпендикулярных друг другу ортов $\vec{\xi}_{1j}$ и $\vec{\xi}_{2j}$. Напомним, что согласно (25), (26) спектральная функция крутильных колебаний описывает спектральные линии ИК-поглощения в длинноволновой области $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, тогда как плотность состояний крутильных колебаний приближенно описывает спектральные линии составных частот $\omega \simeq \omega_r \pm \omega_\phi$ за счет «раскрытия» широкой зоны крутильных колебаний на фоне узкой зоны валентных в переходах с одновременным изменением двух квантовых чисел [37]:

$$S_{r\phi}(\omega^2) \propto \left| \frac{\theta(\omega - \omega_r)}{1 - e^{-\hbar(\omega - \omega_r)/T}} + \frac{\theta(\omega_r - \omega)}{e^{\hbar(\omega_r - \omega)/T} - 1} \right| \rho((\omega - \omega_r)^2). \quad (92)$$

Таким образом, соотношения (90) — (92) позволяют проанализировать спектральные проявления крутильных колебаний в различных ориентационных фазах.

Для высокотемпературной параэлектрической ориентационной фазы или для ориентационно-неупорядоченной фазы дипольного стекла орты в (90), (91) следует усреднить с помощью соотношений (82), что для треугольной решетки адсорбционных центров, заполненных с вероятностью c радикалами, дает

$$\langle \omega^2 \rangle_s = \omega_\phi^2 + \frac{1}{2I} c \tilde{V}_1, \quad \langle \omega^2 \rangle_\rho = \omega_\phi^2. \quad (93)$$

В случае ферроэлектрического ориентационно-упорядоченного состояния диполей на треугольной решетке ($c = 1$) из (90), (91) получаем

$$\omega_s^2 = \omega_\phi^2, \quad \langle \omega^2 \rangle_\rho = \omega_\phi^2 - \frac{1}{I} \tilde{V}_1. \quad (94)$$

Поскольку $\tilde{V}_1 < 0$, то ферроэлектрическое упорядочение приводит к увеличению эффективных частот крутильных колебаний на величину порядка

$|\tilde{V}_1|/(2I\omega_\phi) \simeq 40 \text{ см}^{-1}$ (при $I = 1,48 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $\omega_\phi = 200 \text{ см}^{-1}$ и энергии статических взаимодействий $\tilde{V}_1 = -50 \text{ мэВ}$) в соответствии с результатом (36) упрощенного рассмотрения. Ранее упоминался результат работ [12] об увеличении частоты наблюдаемой полосы $\omega_r + \omega_\phi \simeq \simeq 3850 \text{ см}^{-1}$ на 30 см^{-1} при охлаждении образца жидким гелием, что согласуется с приведенными оценками, учитывающими ориентационное упорядочение диполей.

Соотношения (93) и (94) для $\langle \omega^2 \rangle_\rho$ малоприспособлены для прямых количественных оценок частот максимумов спектральных линий, так как последние и соответствующие «центры тяжести» частотных распределений могут существенно различаться (см., например, рис. 11). Поэтому для этих оценок воспользуемся результатами численных расчетов для треугольной решетки диполей ($c = 1$) в рамках ПКП. Частоты максимумов функций $S(\omega)$ и $\rho(\omega)$ (см. рис. 11), которые определяются динамическими взаимодействиями дипольных моментов с $\tilde{V}_1 \simeq -100 \text{ мэВ}$, приближенно равны:

$$\omega_{\max}^{(S)} \simeq (\omega_\phi^2 - 0,80 |\tilde{V}_1|/I)^{1/2} \simeq 120 \text{ см}^{-1}, \quad (95)$$

$$\omega_{\max}^{(\rho)} \simeq (\omega_\phi^2 - 0,64 |\tilde{V}_1|/I)^{1/2} \simeq 140 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, экспериментальное значение $\omega_{\max}^{(\rho)} \sim 100 \text{ см}^{-1}$ (в [10–12] наблюдались широкие полосы при 3650 и 3850 см^{-1} , отстоящие от узкой полосы 3750 см^{-1} примерно на 100 см^{-1}), а также отчетливо различимый пик с $\omega_{\max}^{(S)} \simeq 104 \text{ см}^{-1}$ на рис. 2 можно согласовать со значением $\omega_\phi \simeq \simeq 200 \text{ см}^{-1}$ для изолированных крутильных колебаний при учете диполь-дипольных взаимодействий [39]. Поскольку ω_ϕ^2 и I пропорциональны m^{-1} , то $\omega_{\max}^{(S,\rho)} \propto m^{-1/2}$ и при $H \leftrightarrow D$ -обмене происходит наблюдаемое уменьшение $\omega_{\max}^{(\rho)}$ примерно в $\sqrt{2}$ раз.

Перспективы дальнейших исследований

Основные подходы в теории твердого тела принято относить к следующим двум уровням описания: 1) расчеты электронной зонной структуры, силовых постоянных и других характеристик кристаллов из первых принципов (использующих только фундаментальные физические постоянные, данные об электронном строении атомов и основные уравнения квантовой механики); 2) статистическое описание наблюдаемых макроскопических величин (электронные и колебательные спектры кристаллов), проводимое в терминах коллективных переменных (экситоны, фононы и другие квазичастицы) и использующее значения характеристик кристаллов, вычисленных из первых принципов или оцениваемых из данных экспериментов. В настоящее время аналогичная классификация может использоваться и в теории колебательных спектров поверхностных групп атомов. Квантовохимические расчеты электронной структуры и силовых постоянных поверхностных образований дают информацию из первых принципов, например, о частотах колебаний тех или иных изолированных групп атомов на различных подложках. В данном обзоре обсуждаются результаты, полученные в рамках второго уровня описания, который оперирует заданными значениями характеристик отдельных групп атомов и выясняет эффекты, учитывающие макроскопически большое число степеней свободы атомов подложки и взаимодействующих между собой поверхностных групп атомов. Такой учет особенно важен для низкоэнергетических ориентационных состояний, поскольку переходы между ними резонансно связаны с фононным спектром подложки и переориентации характеризуются температурной зависимостью, которую нельзя рассчитать без статистического описания.

Для достаточно полной интерпретации наблюдаемых спектров поверхностных ОН-групп необходимо использовать подходы двух уровней описания. Тем не менее в настоящее время преобладает интерпретация первого

уровня и она кажется самодостаточной, так как большинство экспериментальных данных относятся лишь к одной температурной точке — комнатной температуре. Например, в спектроскопии ОН-групп поверхности Al_2O_3 следовало бы проанализировать температурную зависимость каждой из наблюдаемых спектральных линий, что позволило бы отнести их то ли к ОН-группам на различных поверхностных центрах (не зависящие от температуры интенсивности линий), то ли к колебательно-ориентационным переходам (температурно-зависящие уширения и интенсивности). С другой стороны, в интерпретации экспериментальных спектров было бы неоправданно использовать результаты только второго уровня описания для идентичных поверхностных центров, хотя это и представляется заманчивым, так как наборы спектральных линий часто описываются колебательно-ориентационными переходами одного центра и не требуется дополнительных предположений об их различии. Поэтому с прикладной точки зрения дальнейшее развитие теории должно объединить два уровня описания, что делает ее более громоздкой, но и более адекватной природе рассматриваемых объектов.

Изучение ориентационных состояний взаимодействующих между собой дипольных групп атомов с поворотной степенью свободы привело к постановке ряда фундаментальных задач, имеющих общетеоретический интерес. А именно, к описанию термоактивационных переориентаций и туннельной релаксации ориентационных состояний примесных радикалов в фононном поле остова или подложки, возможности установления ориентационного дальнего порядка в двумерной решеточной системе с диполь-дипольным взаимодействием и описания ориентационных фазовых переходов, анализу ориентационных состояний и спектра колебаний системы диполей с неупорядоченным расположением на поверхности. Часть этих задач уже решена и отражена в данном обзоре. Наиболее подробное изложение обсуждаемых вопросов можно найти в монографии [37] и последних статьях [44, 45, 50, 57, 58, 63, 70].

Тем не менее, существует ряд не решенных фундаментальных проблем. К ним относятся: описание усредненных характеристик двумерной фазы дипольного стекла с точным учетом анизотропных диполь-дипольных взаимодействий, термодинамических характеристик ориентационных фазовых переходов на двумерных решетках диполей, анализ колебательных спектров вблизи точек фазовых переходов и релаксационных явлений в спектрах, происходящих в фазе дипольного стекла.

Перспективы дальнейших экспериментальных исследований рассматриваемых систем состоят в измерениях спектроскопических характеристик поверхностных ОН (D)-групп (или подобных им объектов) в широком интервале температур (включая предельно низкие) как в длинноволновой ИК-области ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$), так и в области составных частот в районе 3750 см^{-1} . Оценки показывают, что объемная концентрация поверхностных ОН-групп высокодисперсных веществ вполне достаточна для того, чтобы зафиксировать температурные аномалии теплоемкости и диэлектрической проницаемости, обусловленные ориентационными фазовыми переходами.

1. Киселев А. В. // Коллоид. журн. 1936. — 2, № 1. — С. 17—28.
2. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1969. — 379 с.
3. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1970. — 399 с.
4. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972. — 458 с.
5. Тертых В. А., Чуйко А. А., Павлов В. В., Огенко В. М. // Докл. ДАН СССР. 1972. — 206. — С. 898.
6. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1978. — 256 с.
7. Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1987. Т. 23, № 5. — С. 597—619.
8. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. — Киев: Наук. думка, 1992.
9. Ryason P. R., Russel B. G. // J. Phys. Chem. — 1975. — 79, N 13. — P. 1276—1279.
10. Low M. J. D., Ramasubramanian N. // Ibid. — 1966. — 70, N 9. — P. 2740—2746.
11. Peri J. B. // Ibid. — 1966. — 70, N 9. — P. 2937—2945.

12. Цыганенко А. А. // Журн. физ. химии.— 1982.— 56, № 9.— С. 2330—2332.
13. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Там же. 1981.— 55, № 7.— С. 1885—1887.
14. Огенко В. М., Розенбаум В. М. // Теорет. и эксперим. химия.— 1981.— 17, № 1.— С. 66—71.
15. Розенбаум В. М., Артамонова Е. В., Огенко В. М. // Укр. физ. журн.— 1985.— 30, № 10.— С. 1574—1578.
16. Розенбаум В. М., Артамонова Е. В., Огенко В. М. // Поверхность.— 1985.— № 2.— С. 14—18.
17. Чуйко А. А., Огенко В. М., Розенбаум В. М. // Вестн. АН УССР.— 1983.— № 11.— С. 21—34.
18. Огенко В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. // Оптические спектры в адсорбции и катализе.— Алма-Ата: Наука, 1984.— С. 149—164.
19. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Хим. физика.— 1983.— № 7.— С. 972—979.
20. Казанский В. Б. // Кинетика и катализ.— 1980.— 21, № 1.— С. 159—173.
21. Гаврилюк К. В., Горлов Ю. И., Конспля М. М. и др. Теорет. и эксперим. химия.— 1979.— 15, № 2.— С. 212—216.
22. Горлов Ю. И., Конопля М. М., Фурман В. И., Чуйко А. А. // Там же, 1979.— 15, № 4.— С. 446—450.
23. Hair M. L., Hertl W. // J. Phys. Chem.— 1969.— 73, N 4.— P. 2372—2378.
24. Van Sonwelaert F. M., Jacobs P. A., Vytierhoeven J. B. // Ibid.— 1972.— 76, N 10.— P. 1434—1439.
25. Morrow B. A., Cody I. A. // Ibid.— 1973.— 77, N 11.— P. 1465—1469.
26. Бродский И. А., Станевич А. Е., Ярославский Н. Г. // Журн. физ. химии.— 1970.— 44, № 7.— С. 1777—1779.
27. Сумин В. В., Соловьев С. П. // V Всесоюзная школа-семинар «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе» Тез. докл. Иркутск.— 1978.— С. 47.
28. McDonald R. S. // J. Phys. Chem.— 1958.— 62, N 10.— P. 1168—1178.
29. Чуйко А. А. Химия поверхности SiO₂, природа и роль активных центров кремнезема и адсорбционных и хемосорбционных процессах: Автореф. дис. д-ра хим. наук.— Киев, 1971.— 38 с.
30. Boksanij L., Lardon O., Kovats E. // Adv. Colloid and Interface Sci.— 1976.— 6, N 2.— P. 95—137.
31. Fink P., Muller B. // Naturwiss. R.— 1981.— 30, N 4.— S. 589—599.
32. Миронов С. Л., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. // Укр. физ. журн.— 1979.— 24, № 7.— С. 983—989.
33. Peri J. V. // J. Phys. Chem.— 1965.— 69, N 1.— P. 211—219.
34. Цыганенко А. А., Мардилович П. П., Лысенко Г. Н. // Успехи фотоники (Ленинград).— 1987.— № 9.— С. 28—68.
35. Зубарев Д. Н. // Успехи физ. наук.— 1960.— 71, № 1.— С. 71—116.
36. Розенбаум В. М., Огенко В. М., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1984.— 20, № 2.— С. 219—223.
37. Огенко В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов.— Киев: Наук. думка, 1991.— 349 с.
38. Гузикивич А. Г. // Теорет. и эксперим. химия.— 1985.— 21, № 5.— С. 513—531.
39. Розенбаум В. М., Артамонова Е. В., Огенко В. М. // Укр. физ. журн.— 1988.— 33, № 4.— С. 625—634.
40. Марадудин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов.— М.: Мир, 1968.— 431 с.
41. Дзиджоев М. С., Осипов А. И., Панченко В. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1978.— 74, № 84.— С. 1307—1317.
42. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Физика твердого тела.— 1984.— 26, № 12.— С. 3711—3713.
43. Огенко В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1988.— 24, № 6.— С. 723—731.
44. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Оптика и спектроскопия.— 1990.— 69, № 2.— С. 342—345.
45. Rozenbaum V. M., Ogenko V. M. // Phys. Lett. A.— 1990.— 151, N 1.— P. 189—173.
46. Огенко В. М., Розенбаум В. М., Скрипник Ю. В., Чуйко А. А. // Поверхность.— 1987.— № 1.— С. 117—122.
47. Goychuk J. A., Kukhtin V. V., Petrov E. G. // Phys. Status Solidi. B.— 1988.— 149, N 1.— P. 55—61.
48. Забродский Ю. Р., Корниенко В. А., Толмачев Д. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1986.— 91, № 5.— С. 1702—1707.
49. Забродский Ю. Р., Толмачев Д. В., Мильнер А. П. // Укр. физ. журн.— 1987.— 32, № 2.— С. 272—274.
50. Розенбаум В. М. // Там же.— 1991.— 36, № 6.— С. 724—727.
51. Luttinger J. M., Tisza L. // Phys. Rev.— 1946.— 70, N 11.— P. 954—964.
52. Luttinger J. M., Tisza L. // Ibid.— 1947.— 72, N 3.— P. 257.
53. Romano S. // Nuovo Cimento. D.— 1987.— 9, N 3.— P. 409—413.
54. Белобров П. И., Гехт Р. С., Игнатченко В. А.— Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1985.— 84, № 3.— С. 1097—1108.
55. Розенбаум В. М., Огенко В. М. Фазовые переходы в двумерных системах структурных поверхностных групп.— Киев, 1983.— 38 с.— Препр. УССР; Ин-т физики, № 20. Киев, 1983.— 38 с.
56. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Физика твердого тела.— 1984.— 26, № 5.— С. 1448—1451.

57. Клименко В. Е., Кухтин В. В., Огенко В. М., Розенбаум В. М. // Укр. физ.-журн.— 1990.— 35.— С. 1426.
58. Klimentko V. E., Kukhtin V. V., Ogenko V. M., Rozenbaum V. M. // Phys. Lett. A.— 1990.— 150, N 2.— P. 213—216.
59. Гойчук И. А., Кухтин В. В., Петров Э. Г.— Препр. № 87—20Е / ИТФ АН УССР.— Киев, 1987.— 20 с.
60. Brankov J. G., Danchev D. M. // Physica. A.— 1987.— 144, N 1.— P. 128—139.
61. Белобров П. И., Воеводин В. А., Игнатченко В. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1985.— 88, № 3.— С. 889—893.
62. Dyson F. J. // Commun. Math. Phys.— 1969.— 12, N 1.— P. 91—94.
63. Малозовский Ю. М., Розенбаум В. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1990.— 98, № 1.— С. 265—268.
64. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.— 382 с.
65. Mermin M. D., Wagner H. // Phys. Rev. Lett.— 1966.— 17, N 22.— P. 1133—1136.
66. Березинский В. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1970.— 59, № 3.— С. 907—920.
67. Березинский В. Л. // Там же.— 1971.— 61, № 4.— С. 1144—1151.
68. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. // J. Phys. C.— 1973.— 6, N 7.— P. 1181—1203.
69. Danchev D. M. // Physica. A.— 1990.— 163, N 3.— P. 835—844.
70. Malozovsky Yu. M., Rozenbaum V. M. // Physica A. 1991.— 175.— P. 127.
71. Sadreev A. F. // Phys. Lett. A.— 1986.— 115, N 2.— P. 193—201.
72. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Письма в журн. эксперим. и теорет. физики. 1982.— 35, № 1.— С. 151—154.
73. Scalapino D. J., Imry Y., Pincus P. // Phys. Rev. B.— 1975.— 11, N 7.— P. 2042—2056.
74. Takahashi M. // J. Phys. Soc. Jap.— 1981.— 50, N 7.— P. 1854—1860.
75. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Физика твердого тела.— 1988.— 30, № 10.— С. 3048—3052.
76. Вугмэйстер Б. Е., Глинчук М. Д. // Успехи физ. наук.— 1985.— 146, № 3.— С. 459—491.
77. Fischer K. H. // Phys. Status Solidi B.— 1983.— 116, N 2.— P. 357—414.
78. Гинзбург С. Л. Необратимые явления в спиновых стеклах.— М.: Наука, 1989.— 287 с.
79. De Almeida J. R. L., Thouless D. J. // J. Phys. A.— 1978.— 11, N 5.— P. 983—990.
80. Розенбаум В. М. // Укр. физ. журн. 1989.— 34, № 5.— С. 748—752.
81. Elliott R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L. // Rev. Mod. Phys.— 1974.— 46, N 3.— P. 465—543.
82. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Поверхность, 1989.— № 3.— С. 12—23.
83. Lambert D. K. // Solid State Commun.— 1984.— 51, N 5.— P. 297—300.
84. Зверев С. М., Денисенко Л. А., Цыганенко А. А. // Успехи фотоники (Ленинград).— 1987.— № 9.— С. 96—125.
85. Zsyganenko A. A., Zverev S. M. // React. Kinet. Catal. Lett.— 1988.— 36, N 3.— P. 269—275.
86. Gay R. P., Nadine M. H., Henrich V. E. // J. Amer. Chem. Soc.— 1980.— 102, N 22.— P. 6752—6771.
87. Розенбаум В. М., Скрипник Ю. В., Огенко В. М. // Оптика и спектроскопия.— 1988.— 64, № 4.— С. 757—765.
88. Shiba H. // Progr. Theor. Phys.— 1971.— 46, N 1.— P. 77—94.
89. Persson B. N. J., Ryberg R. // Phys. Rev. B.— 1981.— 24, N 12.— P. 6954—6970.
90. Allen V. M., Pacey P. D. // Surface Sci.— 1986.— 177, N 1.— P. 36—52.
91. Каган Ю., Максимов Л. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики.— 1980.— 79, № 4.— С. 1363—1375.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 19.11.90

УДК 541.183:535.342

А. А. Цыганенко, К. С. Смирнов, Е. П. Смирнов, А. Ю. Павлов

ИК-СПЕКТР ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований физических характеристик ОН-групп поверхности оксида кремния. Подробно рассмотрены такие параметры ИК-спектров, как интенсивность, полуширина и форма контура полос поглощения. Обсужден спектр деформационных колебаний, составных частот и одновременных колебательных переходов. Оценены перспективы компьютерного моделирования колебательных спектров гидроксильных групп поверхности оксида кремния.

Оксид кремния является одним из наиболее распространенных и используемых в практической деятельности человека материалов. Он широко

© А. А. Цыганенко, К. С. Смирнов, Е. П. Смирнов, А. Ю. Павлов, 1993

Земля, физика и технология поверхности. 1993.— Вып. 1.