

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ

На правах рукописи

РОЗЕНБАУМ ВИКТОР МИХАЙЛОВИЧ

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
ДВУМЕРНЫХ ДИПОЛЬНЫХ СИСТЕМ

02.00.18 - химия, физика и технология поверхности

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

КИЕВ - 1993

16.26.933
Работа выполнена в Институте химии поверхности АН Украины

Официальные оппоненты :

доктор физико-математических наук,
профессор

ЧАЛЫЙ А.В.

доктор физико-математических наук

БРАУН О.М.

доктор физико-математических наук,
профессор

ВАСИЛЬЕВ М.А.

Ведущая организация - Харьковский государственный
университет, физический факультет.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00826216 (P)

Защита состоится "13" мая 1993 г. в 14 час.

на заседании специализированного совета Д.016.62.01 в МНТК
"Химия поверхности" АН Украины, 252022, Киев-22, пр.Науки, 31.

Автореферат разослан "5" апреля 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.х.н.

ПРИХОДЬКО Г.П.

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тем. Интерес к исследованиям двумерных дипольных систем обусловлен как прикладными запросами, так и внутренними потребностями теории. Первые из них связаны с необходимостью изучения свойств двумерных дипольных образований, находящихся на поверхностях твердых тел или интеркалированных в ван-дер-ваальсовы плоские полости слоистой структуры неорганического вещества. К ним в первую очередь относятся полярные группы атомов, имеющие поворотную степень свободы вокруг связи, соединяющей их с подложкой, дипольные головки фосфолипидных молекул биологических мембран и дипольные органические молекулы типа хинолина или анилина, внедренные в матрицу слоистого кристалла PbI_2 . Так, важность изучения гидроксильных групп поверхностей оксидов обусловлена их особой химической активностью по отношению к реакциям нуклеофильного и электрофильного замещения, которые позволяют решать многие практические задачи модификации поверхности с целью получения новых перспективных адсорбентов, наполнителей и загустителей дисперсных сред. Колебательная спектроскопия двумерных дипольных систем является основным источником информации о ее физических состояниях, адекватная же расшифровка спектроскопической информации возможна лишь с привлечением соответствующей теории.

Теоретический интерес к двумерным дипольным системам определяется следующими обстоятельствами. Прежде всего отметим, что для дальнедействующего и анизотропного диполь-дипольного взаимодействия неправомерно использование приближения взаимодействия только ближайших соседей и необходима разработка методов расчетов, учитывающих все парные взаимодействия диполей системы. Результаты таких расчетов показали, что в основном состоянии структуры ориентаций диполей на двумерных решетках достаточно разнообразны и существенно зависят от типа решетки. Кроме того, в отличие от плоских вырожденных систем с короткодействующим гейзенберговским взаимодействием, для которых характерен переход в фазу с ближним порядком (фаза Березинского-Костерлица-Таулесса), двумерные решетки диполей при низких температурах находятся в фазе с дальним ориентационным порядком, а в неупорядоченной системе - в фазе дипольного стекла. Если в трехмерных дипольных системах типа $KCl:Li, NaBz:F$, $KCl:OH$, $RbCl:OH$ концентрации нецентральных ионов таковы, что температуры переходов в фазу дипольного стекла оказываются порядка $I K$, то в двумерных дипольных системах за счет высокой поверхност-

ной концентрации полярных радикалов температуры фазовых переходов достигают ~ 100 К, что указывает на перспективность экспериментальных исследований ориентационных фазовых переходов в этих системах. И наконец, для анализа спектроскопических данных актуально развитие теории ориентационных и колебательных возбуждений двумерных дипольных систем, которая включала бы описание локальных и квазилокальных колебаний как совершающего поворотные переориентации изолированного полярного радикала, так и всей упорядоченной или структурно и ориентационно неупорядоченной системы таких объектов.

Цель настоящей работы состояла в построении теории ориентационных и колебательных состояний двумерных дипольных систем, описывавшей структуры основных ориентационных состояний и низкотемпературных колебаний диполей на произвольных двумерных решетках Браве, характеристики ориентационных фазовых переходов и колебательных возбуждений таких систем в различных ориентационных фазах.

Научная новизна результатов, изложенных в диссертации, определяется тем, что впервые:

1. Предложена модель связанных валентно-деформационных локальных колебаний молекулярных систем в конденсированной фазе, учитывающая переориентационный и дефазировочный механизмы фононных уширений и сдвигов спектральных линий.
2. Найдены основные состояния диполей на произвольных двумерных решетках Браве.
3. Рассчитаны частоты низкотемпературных ориентационных колебаний диполей на произвольных двумерных решетках Браве и величины давидовских расщеплений спектральных линии в фазе с наклонными ориентациями диполей к плоскости прямоугольной решетки.
4. Доказано существование ориентационного дальнего порядка в системе диполей на произвольных двумерных решетках Браве и оценены температуры фазовых переходов.
5. На модели неупорядоченной системы с беспорядком заполнения диполями узлов двумерной решетки получена фазовая диаграмма "температура - концентрация" ориентационных состояний (параэлектрическая, ферроэлектрическая и фаза дипольного стекла) и рассчитаны основные характеристики спектров валентных и крутильных колебаний диполей в различных ориентационных фазах.

В работе даны качественные, а в ряде случаев и количественные объяснения таким спектроскопическим данным по наиболее полно изу-

ченной системе гидроксильных групп поверхностей оксидов:

- наличие боковых полос вблизи полосы валентных OH(D) -колебаний 3750 (2760) см^{-1} , а также полос в длинноволновой области инфракрасного диапазона в районе 100 см^{-1} ;

- температурной зависимости частоты максимума и ширины спектральной полосы валентных колебаний OH(D) -групп поверхности SiO_2 , а также температурному проявлению тонкой структуры спектральных линий;

- изменению частот валентных и крутильных колебаний OH(D) -групп поверхности кремнезема при различных возмущениях и понижении температуры до 4 К .

В диссертации также получило объяснение наблюдаемое для различных молекулярных комплексов с водородной связью резко выраженное одностороннее температурное уширение спектральных линий. Экспериментальные значения ширины линий валентных колебаний молекул CO в мостиковом положении на поверхности Ni(III) и Si-H -групп на поверхности Si(100) оказалось возможным согласовать с теоретическими оценками только при учете сильного ангармонизма крутильных колебаний этих поверхностных центров.

Низкотемпературный ориентационный дальний порядок в двумерной дипольной системе был недавно экспериментально подтвержден обнаружением давидовского расщепления колебательного спектра в системе CO/NaCl(100) при температурах $T < 25 \text{ К}$ (J. Heidberg et al., 1991). Особо подчеркнем, что структура ориентационной фазы и характеристики давидовского расщепления полностью совпадают с результатами расчетов.

Теоретические результаты диссертации предсказывают ориентационные фазовые переходы и в других системах поверхностных полярных групп атомов с поворотными степенями свободы, которые могут быть зафиксированы при достаточно точных диэлектрических и калориметрических измерениях.

Обобщенные в диссертации исследования составляют основу нового научного направления в физике поверхности твердого тела - ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОРИЕНТАЦИОННЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДВУМЕРНЫХ ДИПОЛЬНЫХ СИСТЕМ.

На защиту выносятся:

- развитие теории колебаний изолированной полярной молекулы с поворотной степенью свободы в фононном поле кристаллического остова (подложки);

- классификация основных состояний диполей на любых двумерных решетках Браве и доказательство термодинамической устойчивости этих состояний относительно длинноволновых флуктуаций;

- теория ориентационных фазовых переходов в двумерных дипольных системах;

- анализ колебательных спектров дипольно-взаимодействующих частиц в различных ориентационных фазах.

Достоверность результатов обеспечивалась использованием широко апробированных современных теоретических методов, сравнением (где это оказалось возможным) результатов применения разработанных моделей, совпадением соответствующих теоретических следствий с известными из литературы частными случаями и согласием с имеющимися экспериментальными данными.

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что, с одной стороны, многие принципиальные вопросы спектроскопии локальных и квазилокальных колебаний неупорядоченных систем и ориентационных фазовых переходов получили развитие для имеющей специфические свойства двумерной системы с дальнедействующим и анизотропным дипольным взаимодействием. С другой стороны, рассматриваемые системы представляет практический интерес, например, в связи с проблемами получения и изучения новых перспективных адсорбентов. Результаты диссертации могут быть использованы как для объяснения экспериментальных данных о структуре поверхностных групп атомов, их колебательных спектров, так и при постановке новых экспериментов, например, диэлектрических и калориметрических, которые могли бы дать ценную информацию о характеристиках ориентационных фазовых переходов и свойствах двумерной фазы дипольного стекла.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 19 Научно-технических конференциях молодых исследователей ИТК "ПИИИТ" АН УССР (Харьков, 1987, 1988), 8 и 9 Республиканских школах-семинарах "Спектроскопия молекул и кристаллов" (Полтава, 1987; Тернополь, 1989), 1 и 2 Всесоюзных школах-семинарах по химии поверхности дисперсных твердых тел (Славско, 1987, 1989), 10 Всесоюзном семинаре "Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе" (Ленинград, 1988); 3 Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Киевгород, 1988), Всесоюзной конференции "Поверхность-89" (Черноволонка, 1989), 12 Всесоюзном заседании "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соедине-

ний (Минск, 1989), 7 Международном советании "Свойства жидкостей в малых объемах" (Киев, 1989), Международной конференции по химии поверхности оксидов и механизмам реакций (Киев, 1992), а также на научных семинарах в ИХП АН Украины.

Публикации. Содержание диссертации опубликовано в 21 статье, обзоре и монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, включающих 21 параграф, и заключения, в котором формулируются основные результаты проведенных исследований. Первые параграфы каждой главы содержат обзор литературы о состоянии соответствующей проблемы. В них также кратко изложены и результаты ранних работ автора, включенные в кандидатскую диссертацию (1986). В последующих параграфах каждой главы представлены результаты, защищаемые уже в данной докторской диссертации. В заголовках к этим параграфам указаны ссылки на работы (после 1986 г.), в которых результаты автора были опубликованы.

Работа изложена на 236 страницах машинописного текста, содержит 3 таблицы, 31 рисунок и список литературы из 240 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные научные положения, защищаемые автором.

Глава I. Ориентационные состояния и связанные валентно-деформационные колебания группы атомов, внедренной в кристаллический остов или подложку

В § I.1 дается обзор экспериментальных данных и теоретических представлений о колебательных и ориентационных состояниях поверхностных групп атомов. Приводятся наблюдаемые температурные зависимости частот максимумов и полуширин спектральных линий инфракрасного (ИК) поглощения на валентных колебаниях OH- и OD-групп поверхности SiO_2 , значения частот обертонов и составных частот колебаний, спектроскопические данные в длинноволновой ИК области и данные о возмущении спектральных линий различными факторами. В теоретическом описании колебательных и ориентационных состояний адсорбированных молекул, независимо от природы адсорбционной связи, ис-

пользуется следующий гамильтониан системы:

$$H = H_0 + H_{ph} + H_{int}, \quad (1)$$

в котором H_0 соответствует ядерным степеням свободы адсорбированной молекулы, H_{ph} - колебаниям атомов подложки, а H_{int} - взаимодействие молекулы с фононами или стационарным силовым полем подложки. Вид гамильтониана H_0 конкретизируется для поверхностной OH (D)-группы и содержит n -ямыный потенциал заторможенного вращения в плоскости поверхности

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

с энергетическим барьером переориентаций $\Delta U_{\varphi} \sim 10 - 50$ мэВ. Приводятся выражения для запаздывающих функций Грина валентных, деформационных (по углам θ и φ сферической системы координат с осью Z , нормальной к плоскости поверхности) и составных валентно-деформационных колебаний. Отмечается, что спектральная линия крутильных (по углу φ) колебаний с частотой $\omega_{\varphi} = n(\Delta U_{\varphi}/2I)^{1/2}$ (I - момент инерции) имеет резонансный характер за счет взаимодействия с акустическими колебаниями подложки, которое определяет и среднюю частоту переориентаций при $\hbar\omega_{\varphi} \sim \Delta U_{\varphi}$. Расчеты валентно-деформационных переходов хорошо согласуются со спектроскопическими данными системы OH(D)-групп на поверхностях SiO_2 и Al_2O_3 . Большая часть из перечисленных теоретических результатов входила в кандидатскую диссертацию автора.

В § 1.2 рассматривается снятие вырождения энергетических уровней двумерных деформационных колебаний поверхностного центра силовым полем подложки и взаимодействие этих колебаний с туннельно-расщепленными уровнями заторможенного вращения. Оба механизма приводят к наблюдаемому температурному проявлению тонкой структуры спектральных линий с зазорами порядка 10 см^{-1} .

В § 1.3 на модели ангармонических колебаний двух взаимодействующих (U_{12}) примесных атомов с массами m_1 и m_2 , связанных с твердым остовом потенциалами U_1 и U_2 , при $U_1, U_2 \ll U_{12}$ и $\hbar\omega_s > T$, $\hbar\omega_s(\bar{q}) < T$ (ω_s - высокочастотная мода, $\omega_s(\bar{q})$ - низкочастотные моды, T - температура в энергетических единицах) получено следующее аналитическое выражение для температурной зависимости частоты ω_s :

$$\frac{d\omega_s}{dT} = - \frac{9(R_{12}/m_1)^{1/2}}{8U_{12}} \delta \left(\gamma - \frac{\gamma}{9} \frac{\varepsilon^{-1/2}(\alpha + \varepsilon^2)}{(1 + \varepsilon)^{3/2}(1 + \alpha)} \right), \quad (3)$$

$$\xi = \frac{m_2}{m_1}, \quad \alpha = \frac{U_2}{U_1}, \quad \gamma \approx \omega_D^2 \langle \omega_\nu^{-2}(\vec{q}) \rangle = \frac{\omega_D^2}{3N} \sum_{\vec{q}\nu} \omega_\nu^{-2}(\vec{q}) \approx 3.$$

Слагаемое $\alpha \xi^{-1/2}$ обусловлено непосредственным воздействием фононов подложки на атом m_2 (поэтому оно убывает с ростом m_2) и доминирует при $\xi \ll 1$, если атомы примерно одинаково связаны с подложкой ($\alpha \sim 1$). Слагаемое $\xi^{3/2}$ возникает за счет силы инерции Даламбера (пропорциональной m_2), действующей на атом m_2 в неинерциальной системе отсчета атома m_1 , подверженного фононным толчкам. В случае слабой связи легкого атома m_2 непосредственно с подложкой ($\xi \ll 1, \alpha \ll 1$) слагаемые $\alpha \xi^{-1/2}$ и $\xi^{3/2}$ могут оказаться одного порядка, что и реализуется для системы $\text{OH}(\text{D})/\text{SiO}_2$ с $\alpha \sim 0,01$. Потенциал O-H(D)-связи U_{12} хорошо аппроксимируется моделью осциллятора Морзе с $U_{12} = 9k_{12}^3/8\alpha_{12}^2 \approx 5,55$ эВ, силовой постоянной $k_{12} = 858$ Н/м и коэффициентом кубического ангармонизма $\alpha_{12} \approx 2,83 \cdot 10^{-3}$ Н/м². Порядковые оценки параметров α и γ согласуются с результатом пересчета экспериментальных значений $d\omega_s/dT$ для OH- и OD-групп: $\alpha = 0,013 \pm 0,002$, $\gamma = 4,3 \pm 0,2$, а для OT-группы (T - третий) соотношение (3) предсказывает значение $d\omega_s/dT = -(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ см⁻¹ К⁻¹.

Если различные возмущения поверхностных OH(D)-групп в дипольном приближении описывать электрическим полем \vec{E} , то учитывая переориентационную степень свободы этих объектов для возмущенных значений частот валентных и крутильных колебаний получаем:

$$\tilde{\omega}_2 \approx (1 - \alpha_{12} \mu E / \epsilon_0 k_{12}^2) \omega_2, \quad \tilde{\omega}_\nu \approx (\omega_\nu^2 + \mu E / I)^{1/2} \quad (4)$$

($\mu = qz_0$ - дипольный момент) в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными А.А. Цыганенко (1982).

§ 1.4 посвящен описанию термоактивационных переориентаций и туннельной релаксации ориентационных состояний в фононном поле. Спектральная линия валентных гармонических колебаний переориентирующейся двухатомной молекулы уширяется на величину ω , равную средней частоте переориентаций. При классическом описании

$$\omega = \pi^{-1} \omega_\nu \exp(-\Delta U_\nu / k_B T), \quad (5)$$

тогда как квантовое рассмотрение выделяет несколько температурных интервалов, соответствующих однофононной ($T < T^*$) и двухфононной ($T^* < T < T^{**}$) туннельной релаксации ориентационных состояний в фононном поле, а также термоактивационным переориентациям ($T > T^{**}$).

Для каждого из этих температурных интервалов рассчитана величина ω . Например, для OH-групп поверхности SiO_2 $T^* \sim 30$ К, $T^{**} \sim 170$ К и значение $\omega(T^*) \sim 10^{-7}$ см $^{-1}$ оказывается слишком малым, чтобы быть наблюдаемым на фоне неоднородного уширения той же спектральной линии. Только при $T \sim 300$ К значение термоактивационной средней частоты переориентаций $\omega \sim 2$ см $^{-1}$ сравнивается с величиной неоднородного уширения и с дальнейшим увеличением температуры однородное уширение доминирует.

При этом известный дефазировочный обменный механизм уширения, обусловленный ангармонической связью высокочастотного локального колебания (ω_2) с низкочастотным резонансным крутильным колебанием (ω_3), может не учитываться, поскольку для OH-групп поверхности SiO_2 имеется только одно подбарьерное состояние крутильного колебания (случай $N+1 \sim \Delta U_3 / \hbar \omega_3 \sim 1$ на рис. I и соотношения (10) при $N=0$). Рассмотрение этого механизма для других систем, наряду с

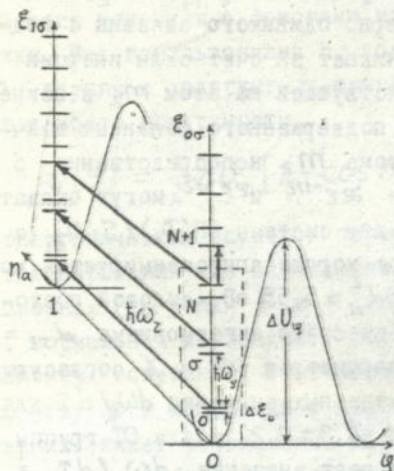


Рис. I. Переходы, обеспечивающие уход молекулы из подбарьерных состояний заторможенного вращения

переориентационным, проводится в § I.6.

В § I.5 получена справедливая в широком диапазоне температур аналитическая интерполяционная формула для теплоемкости двумерного заторможенного вращения

$$C = k_B (C_{rot} + \Delta C_{vib} + \Delta C_{tun}),$$

$$C_{rot} = \frac{1}{2} - x \frac{I_1(x)}{I_0(x)} + x^2 \left(1 - \frac{I_1^2(x)}{I_0^2(x)} \right), \quad x = \frac{\Delta U_3}{2k_B T}, \quad (6)$$

$$\Delta C_{vib} = y^2 \frac{\exp y}{[\exp y - 1]^2}, \quad y = \frac{\hbar \omega_3}{k_B T},$$

$$\Delta C_{tun} = \frac{(n-1)z^2 \exp(-z)}{[1 + (n-1)\exp(-z)]^2}, \quad z = \frac{\Delta \epsilon_0}{k_B T}, \quad n=2, 3,$$

которая учитывает классический термоактивационный процесс преодоления барьеров переориентаций (C_{rot}), квантовые крутильные колебания (ΔC_{vib}) и подбарьерное туннелирование (ΔC_{tun}). Вклады от перечисленных механизмов в формуле (6) с большой точностью разделяются при $\Delta U_3 / \hbar \omega_3 > 1,5$, когда величина туннельного расщепления низших уровней заторможенного вращения $\Delta \epsilon_0 \approx \exp(-4\Delta U_3 / \hbar \omega_3)$ много меньше кванта крутильного колебания $\hbar \omega_3$ (рис. I). Такое соотношение параметров характерно для поверхностных групп атомов и молекул и немонотонные температурные зависимости теплоемкости, получаемые из численных расчетов сложных спектров заторможенного вращения, хорошо аппроксимируются интерполяционной формулой (6). Например, для OH- и OD-групп поверхности SrO_2 , характеризующихся отношениями $\Delta U_3 / \hbar \omega_3 \approx 1,6$ и $2,2$ соответственно, относительная ошибка в положениях максимумов зависимостей $C(T)$ не превышает 10 %.

Многие из полученных ранее результатов, касающихся однородного уширения спектральных линий молекулярных подсистем в конденсированной фазе, обобщены в § 1.6 на основе марковского приближения для соответствующих функций Грина.

В § 1.6.1 для запаздывающей двухвременной функции Грина (ФГ) подсистемы $G(t) = -i \theta(t) \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(0)] \rangle$, определяющейся произвольными операторами подсистемы \hat{A} и \hat{B} в гейзенберговском представлении по полному гамильтониану системы \hat{H} , в марковском приближении получено следующее соотношение

$$G(t) = i \sum_{qq' \bar{q}\bar{q}'} A_{qq'} g_{qq' \bar{q}\bar{q}'}(t) B_{\bar{q}\bar{q}'} (\rho_{\bar{q}\bar{q}'} - \rho_{\bar{q}'\bar{q}}), \quad (7)$$

в котором матричные элементы представлены в базе собственных функций гамильтониана подсистемы, а $\rho_{\bar{q}\bar{q}'}$ - диагональные матричные элементы равновесного статистического оператора подсистемы. Четырехиндексные величины $g_{qq' \bar{q}\bar{q}'}(t)$ обозначают ФГ кинетического уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} g_{qq' \bar{q}\bar{q}'}(t) + \sum_{q_1 q_2} g_{q_1 q_2 \bar{q}\bar{q}'}(t) (i \hat{\Omega}_{q_1 q_2 qq'} + \Gamma_{q_1 q_2 qq'}) = \\ = -\delta(t) \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \delta_{q' \bar{q}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь матричные элементы интеграла столкновений $\Gamma_{q_1 q_2 qq'}$ и соответствующих частот переходов $\hat{\Omega}_{q_1 q_2 qq'}$ определяются стандартными выражениями.

Общее выражение (7) в § 1.6.2 конкретизируется для случаев ре-

зонансных колебаний и для локальных высокочастотных колебаний, ангармонически связанных с фононным резервуаром посредством нескольких низкочастотных обменных мод. Поскольку ФГ резонансных колебаний, обусловленных гармонической связью данной моды с квазинепрерывным спектром мод резервуара, может быть представлена в точной аналитической форме, то ее сопоставление с результатом марковского приближения позволяет судить об области применимости последнего и обосновать ряд упрощений, которые используются в обменной модели при рассмотрении локальных высокочастотных колебаний. В отличие от результатов А.А.Макарова, В.В.Тяхта (1988) и А.И.Волокитина (1989) в § I.6.2 учитывается несколько ($\ell > 1$) не взаимодействующих между собой обменных мод. В случае их вырождения общие соотношения для формы линии локального колебания (с частотой ω_2) упрощаются и при $k_B T \gg \hbar \omega_2$ (ω_2 - частоты обменных мод) приводят к простой формуле:

$$S(\omega) = \frac{\hbar \omega_2}{(\ell-1)! \delta k_B T} \theta(z) z^{\ell-1} e^{-z}, \quad z = \frac{\hbar \omega_2}{\delta k_B T} (\omega - \omega_2), \quad \eta \ll \delta, \quad (9)$$

описывающей сильное одностороннее температурное уширение спектральных полос молекулярных комплексов с водородной связью. Для этих объектов коэффициент ангармонической связи $\delta \sim 3 \text{ см}^{-1}$, частоты четырех ($\ell = 4$) либрационных колебаний $\omega_2 \sim 30 \text{ см}^{-1}$ много меньше дебаевской частоты ω_D (что приводит к малости ширины резонансного колебания η относительно δ) и формула (9) кроме линейного закона возрастания с температурой ширины полосы и сдвига ее максимума порядка 100 см^{-1} дает еще и экспериментально найденный А.В.Иогансенем и М.Ш.Розенбергом (1987, 1989) коэффициент пропорциональности между ними, равный 1,4 при $\ell = 4$.

В § I.6.3 показано, что задача определения формы линии молекулярного валентного колебания, ангармонически связанного с резонансным деформационным колебанием, которое описывается подбарьерными переходами в потенциале заторможенного вращения (рис.1), сводится к решению уравнения Паули с возмущенными скоростями переходов. Последние представляют собой сумму двух вкладов, возникших за счет ангармонической связи с деформационной модой и переходами из подбарьерных состояний в надбарьерные.

Теория возмущений уравнения Паули развита в § I.6.4. Результатами этого раздела являются соотношения для ширины спектральной линии и положения ее максимума, которые учитывают конечное число

подбарьерных деформационных состояний и потому одновременно учитывают не только обменный дефазировочный, но и термоактивационный переориентационный механизмы уширения:

$$\Gamma = (N+1)\eta \frac{\xi^{N+1}}{1-\xi^{N+1}} A_N(\xi) + \frac{\delta^2}{\eta} \frac{\xi}{(1-\xi)^2} B_N(\xi), \quad (10)$$

$$\delta \ll \eta, \quad \xi^{N+1} \ll 1,$$

$$\xi = \exp(-\hbar\omega_s/k_B T), \quad \delta = \frac{\hbar\omega_s}{2m\alpha_0^2\omega_2}, \quad \eta = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{M} \left(\frac{\omega_q}{\omega_D}\right)^3 \omega_s.$$

$$A_0 = 1, \quad B_0 = 0; \quad A_\infty = 1 - \xi/(1-\xi), \quad B_\infty = 1.$$

Второй порядок теории возмущений позволил обобщить и уточнить известные выражения для скорости термоактивационного ухода частицы из потенциальной ямы для классического (Н.А.Крамера, 1940) и низкотемпературного (В.Неллинг, 1985) пределов, а также для случая одного подбарьерного уровня (В.М.Розенбаум, В.М.Огенко, 1984).

В § 1.6.5 обсуждаются вопросы применимости полученных соотношений к конкретным экспериментально изученным системам (мостиковые CO/Ni (III), $\text{OH}(\text{D})/\text{SiO}_2$) и перспективы использования развитого подхода для решения других задач.

Глава 2. Основные состояния двумерных решеток диполей

В § 2.1 приводятся примеры двумерных дипольных систем с описанием их характеристик. Типичные значения энергии дипольных взаимодействий в расчете на один диполь, например, для системы OH -групп на поверхности SiO_2 ($V = \mu^2/\alpha^3 \sim 10$ мэВ) оказываются того же порядка, что и барьеры переориентации ΔU_q или энергия $k_B T$ при комнатных температурах, и учет дипольного взаимодействия необходим даже из общих соображений. Такая же ситуация реализуется в системе $\text{P} \dots \text{N}^+$ диполей фосфорилхолина с дипольными моментами μ около 3 Д, ориентированных параллельно плоскости двумерной решетки (ламельлярной плоскости). В этой плоскости происходит заторможенное вращение диполей с временем корреляции вращения, оцениваемым на основе эффекта Оверхаузера в $1,4 \cdot 10^{-9}$ с. Дипольные взаимодействия могут ограничивать эту вращательную подвижность, приводя к ориентационному упорядочению системы. В интеркалированных соединениях PvI_2 -хиолин и PvI_2 -анилин наблюдались фазовые переходы, которые могли быть связаны с ориентационным упорядочением дипольных моментов внедренных органи-

ческих молекул (К.Р.Забродский и др., 1986, 1987).

В § 2.1 также представлен обзор теоретических методов исследования основных состояний решеточных систем с диполь-дипольными взаимодействиями:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{z}, \vec{z}'} V^{\alpha\beta}(\vec{z} - \vec{z}') e_{\vec{z}}^{\alpha} e_{\vec{z}'}^{\beta} \quad (II)$$

Здесь $\vec{e}_{\vec{z}}$ - единичные векторы ориентаций жестких диполей, находящихся в узлах $\vec{z} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$ ($n_1, n_2 = 0, \pm 1, \dots, a_1 \ll a_2$) двумерной решетки Браве, $V^{\alpha\beta}(\vec{z})$ - тензор диполь-дипольного взаимодействия:

$$V^{\alpha\beta}(\vec{z}) = V D^{\alpha\beta}(\frac{\vec{z}}{a_1}), \quad V = \frac{\mu^2}{a_1^3}, \quad D^{\alpha\beta}(\vec{z}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{z^3} - 3 \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{z^5} \quad (I2)$$

(по дважды повторяющимся греческим индексам декартовых осей координат подразумевается суммирование). Обсуждается метод "нормальных координат" (J.M.Luttinger, L.Tisza, 1946) и его распространение на двумерные решетки диполей, методы анализа Фурье-компоненты тензора взаимодействия

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{z}} V^{\alpha\beta}(\vec{z}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{z}}, \quad (I3)$$

развитые П.Эвальдом (1921) для вычисления постоянной Маделунга и Ван-дер-Хоффом и Бенсоном (1953) для вычисления решеточных сумм в цепочечном представлении.

Основные состояния определяются наименьшим и минимальным по \vec{k} собственным значением $\tilde{V}_1(\vec{k})$ и соответствующими ему собственными векторами $\tilde{\vec{F}}_1(\vec{k})$ тензора (I3):

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\vec{k}) \tilde{\vec{F}}_j^{\beta}(\vec{k}) = \tilde{V}_j(\vec{k}) \tilde{\vec{F}}_j^{\alpha}(\vec{k}), \quad \tilde{V}_1 \leq \tilde{V}_2 \leq \tilde{V}_3 \quad (I4)$$

Так, микровихревая структура ориентаций диполей с удвоенным периодом квадратной решетки была установлена независимо методом Латтинжера-Тиссы (П.И.Белобров, Р.С.Гехт, В.А.Игнатченко, 1982) и минимизацией $\tilde{V}_1(\vec{k})$ (В.М.Розенбаум, В.М.Огненко, 1983), причем минимальное значение $\tilde{V}_1 \approx -5,099 V$ в этом основном состоянии оказалось примерно на $\Delta \tilde{V} \approx 0,582 V$ ниже значения $\tilde{V}_1(0)$ в ферроэлектрическом состоянии. Треугольная решетка диполей характеризуется ферроэлектрическим основным состоянием с $\tilde{V}_1(0) \approx -5,517 V$ (В.М.Розенбаум, В.М.Огненко, 1983). За счет высокой симметрии этих решеток основные состояния являются однопараметрически вырожденными по углу наклона диполей к осям решетки.

В § 2.2 выводятся основные соотношения цепочечного представления дипольных взаимодействий. Для линейной цепочки диполей, ориентированной вдоль оси X , длинноволновая асимптотика ($q = k_x a \ll 1$) Фурье-компоненты тензора диполь-дипольных взаимодействий (12) оказывается равной

$$\tilde{D}^{\alpha\beta}(k_x) = 2(\delta_{\alpha\beta} - 3\delta_{\alpha x}\delta_{\beta x})\left[\zeta(3) - \frac{1}{2}q^2\left(\frac{3}{2} - \ln q\right)\right], \quad \zeta(3) = 1,202. \quad (15)$$

В случае слабо искривленной цепочки дипольная энергия (15) возрастает на величину, пропорциональную квадрату кривизны цепочки. Энергия взаимодействия двух параллельных цепочек диполей, ориентированных вдоль их осей, экспоненциально убывает с увеличением междупочечного расстояния и осциллирует при сдвиге узлов соседних цепочек (см. ниже соотношения (18)). При отклонениях ориентаций диполей относительно осей решеток к дипольной энергии взаимодействия добавляется вклад, обратный пропорциональный квадрату междупочечного расстояния. Аналогичные соотношения найдены и для случая антиферроэлектрического упорядочения дипольных моментов в каждой цепочке.

С помощью цепочечного представления взаимодействий рассчитаны энергии шести ориентационных структур диполей на плоских ромбических решетках с произвольным углом ромбичности, которые уточняют расчеты основных состояний в рамках метода Латтинжера-Тиссы для ограниченных ромбических решеток (П.И.Белобров, В.А.Воеводин, В.А.Игнатченко, 1985) и согласуются с результатами того же метода для бесконечных ромбических решеток (J.G.Brankov, D.M.Danchev, 1987). Показано, что основной вклад в дипольную энергию различных систем вносят внутривцепочечные взаимодействия. Вследствие этого, например, диполи в ограниченных системах стремятся образовывать замкнутые вихревые конфигурации.

В § 2.3 рассматриваются основные состояния квадратной решетки диполей во внешних однородных электрических полях, параллельных плоскости решетки. При добавлении к гамильтониану (II) энергии взаимодействия $-\mathcal{M}\vec{E} \cdot \vec{E}(0)$ с внешним полем $\vec{E}(\vec{k})$ (Фурье-компонента векторов \vec{E}_z ориентаций диполей) вырождение микровихревого основного состояния системы по углу α (рис. 2 а) снимается. В бесконечно малых полях диполи образуют антиферроэлектрическую слоистую структуру, ориентированную вдоль той оси решетки, которая составляет наибольший угол (в пределах от 45° до 90°) с вектором поля (рис. 2 б). С ростом напряженности поля дипольные моменты постепенно наклоняются в сторону вектора поля, а энергия основного состояния убывает

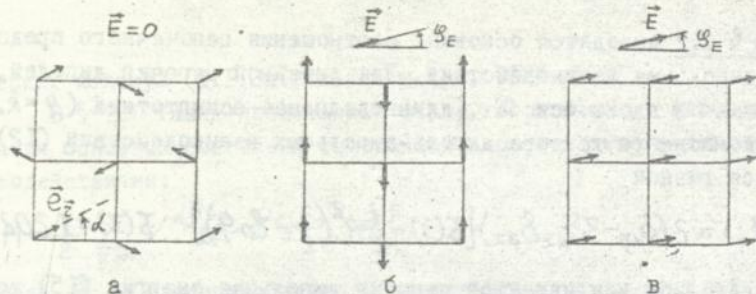


Рис. 2. Структура основных состояний диполей на квадратной решетке: а, б, в - ориентации диполей в отсутствие поля, в бесконечно малом и большом полях соответственно

пропорционально квадрату напряженности поля. При достижении определенных значений поля система переходит в ферроэлектрическое состояние с ориентациями диполей по вектору поля (рис. 2 в), причем этот переход происходит непрерывно, если угол ориентации поля к оси решетки $\varphi_E < 1,5^\circ$. При $\varphi_E > 1,5^\circ$ структура ориентаций изменяется скачкообразно (фазовый переход I рода по полю). В ферроэлектрической фазе энергия основного состояния убывает пропорционально уже первой степени напряженности поля. Значение поля в точке обсуждаемого фазового перехода пропорционально разности Фурье-компонент минимальных собственных значений в ферроэлектрической и антиферроэлектрической фазах $\Delta \tilde{V} \approx 0,582 V$ и с точностью определения углов φ_E до малого значения $\varphi_0 < 1,5^\circ$ дается соотношением:

$$\mu E_c \approx \frac{1 - \sin \varphi_E}{\cos^2 \varphi_E} \Delta \tilde{V}, \quad 0 \leq \varphi_E \leq 45^\circ \quad (16)$$

За счет малости величины $\Delta \tilde{V}$ достаточно слабыми полями можно регулировать скачкообразное изменение структуры дипольных ориентаций.

Кроме найденных стабильных основных состояний в рассматриваемой системе возможны и метастабильные. Так, метастабильная ферроэлектрическая фаза может существовать и при $E < E_c$, если угол ориентации поля $\varphi_E > 13,22^\circ$.

В § 2.4 анализируются возможные типы структур ориентаций решеточной системы двумерных ортов с произвольным взаимодействием. Для того чтобы полная энергия системы (II) равнялась наименьшему значению $\frac{1}{2} N \tilde{V}_1(\vec{R}_0)$ (где $\tilde{V}_1(\vec{R}_0)$ - минимальное значение наименьшего

собственного значения в (I4)), необходимо обеспечить выполнение равенства $|\vec{e}_z|=1$ в каждом узле решетки только двумя гармониками $\vec{e}(\vec{k}_0)$ и $\vec{e}(-\vec{k}_0)$:

$$\vec{e}^2(\vec{k}_0) \exp(2i\vec{k}_0 \cdot \vec{z}) + \vec{e}^2(-\vec{k}_0) \exp(-2i\vec{k}_0 \cdot \vec{z}) = 0. \quad (I7)$$

При $\vec{k}_0 = \vec{h}/2$, $\vec{h}/4$, где $\vec{h} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2$ ($h_1, h_2 = 0, \pm 1, \dots$, \vec{b}_1, \vec{b}_2 - векторы обратной решетки), уравнение (I7) сводится к условию $\text{Re } \vec{e}^2(\pm \vec{k}_0) = 0$, которое легко удовлетворяется, например, подстановкой $\vec{e}(\pm \vec{k}_0) = 2^{-1/2} \exp(\pm i\pi/4) \vec{F}_1(\vec{k}_0)$. Здесь $\vec{F}_1(\vec{k}_0)$ - вещественный собственный вектор вещественного (для решеток Браве) тензора $\hat{V}^{AB}(\vec{k})$. В случае $\vec{k}_0 \neq \vec{h}/2$, $\vec{h}/4$ условие (I7) удовлетворяется только при $\vec{e}^2(\pm \vec{k}_0) = \vec{F}_1^2(\pm \vec{k}_0) = 0$ (т.е. при $\vec{F}_1^x(\pm \vec{k}_0) = i \vec{F}_1^y(\pm \vec{k}_0)$ для двумерных векторов), что несовместимо с уравнением (I4), за исключением особого случая изотропии тензора $\hat{V}^{AB}(\vec{k})$ в точке $\vec{k} = \pm \vec{k}_0$. В рассмотренном случае структура основного состояния будет включать дополнительные гармоники, повышающие полную энергию системы (т.к. дополнительные гармоники соответствуют $\hat{V}_1(\vec{k}) > \hat{V}_1(\vec{k}_0)$), и характеризоваться периодической полидоменной структурой с резкими изменениями ориентаций \vec{e}_z на границах доменов. С повышением температуры запрещенные в основном состоянии гармоники с $\vec{k}_0 \neq \vec{h}/2$, $\vec{h}/4$ могут возникнуть в виде промежуточной фазы, т.к. сильное условие единичности $|\vec{e}_z|=1$ в основном состоянии заменяется неравенством $|\langle \vec{e}_z \rangle| < 1$ для термодинамических средних значений.

Возникновение минимумов $\hat{V}_1(\vec{k})$ в точках $\vec{k} \neq \vec{h}/2$ (называемых случайными минимумами) характерно для систем с различными конкурирующими взаимодействиями. Для систем с одним видом взаимодействия - диполь-дипольным - возможны только два случая, когда из четырех допустимых значений $\hat{V}_1(0)$, $\hat{V}_1(\vec{b}_1/2)$, $\hat{V}_1(\vec{b}_2/2)$, $\hat{V}_1((\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/2)$ минимальным окажется только одно или (для решеток с осями симметрии выше второго порядка) два равных значения $\hat{V}_1(\vec{b}_1/2) = \hat{V}_1(\vec{b}_2/2)$. Вырождение основного состояния может происходить и вследствие равенства $\hat{V}_1(\vec{k}) = \hat{V}_2(\vec{k})$ в одной и той же точке $\vec{k} = \vec{h}/2$ первой зоны Бриллюэна. Естественным следствием вырождения основного состояния является наличие голдстоуновской моды в спектре ориентационных колебаний. Проведенное рассмотрение, в частности, показывает, что метод Латтинжера-Тисси перегружен независимыми переменными минимизации, которые можно существенно сократить путем анализа значений фурье-компонент $\hat{V}_1(\vec{k})$.

В § 2.5 дается классификация основных состояний диполей на произвольных двумерных решетках Браве. Поскольку наибольший вклад в энергию основного состояния дадут взаимодействия между параллельными дипольными моментами цепочки с наименьшими межузельными расстояниями, то параметры элементарной ячейки двумерной решетки Браве можно выбрать следующим образом: $1 = a_1 < a_2 \leq |\vec{a}_1 - \vec{a}_2| \leq |\vec{a}_1 + \vec{a}_2|$. Тогда однородные конфигурации ориентаций диполей реализуются внутри цепочек, параллельных \vec{a}_1 , в то время как в соседних цепочках могут возникать как однородные конфигурации ($\vec{k}_o = 0$), так и чередующиеся ($\vec{k}_o = \vec{b}_2/2$, $\vec{b}_2 \perp \vec{a}_1$). Воспользовавшись результатами § 2.2, можно записать следующие выражения для Фурье-компоненты безразмерного тензора дипольного взаимодействия $\tilde{D}^{\alpha\beta}(\nu\vec{b}_2/2)$ ($\nu=0, 1$) произвольной двумерной решетки Браве:

$$\tilde{D}^{xx}(\nu\vec{b}_2/2) = \tilde{D}_{ch} + (-1)^\nu \tilde{D}_{ch}^{int}, \quad \tilde{D}_{ch} = -45(3),$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{ch}^{int} &= 32\pi^2 \sum_{n,h=1}^{\infty} (-1)^{(n-1)\nu} h^2 K_0(2\pi n h y_o) \cos(2\pi n h x_o) = \\ &\approx 16\pi^2 y_o^{-1/2} \exp(-2\pi y_o) \cos(2\pi x_o), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}^{yy}(\nu\vec{b}_2/2) &\approx 25(3) - [1 + 3(-1)^\nu] y_o^{-2} 5(2) - (-1)^\nu [1 + (2\pi y_o)^2] \tilde{D}_{ch}^{int}, \\ \tilde{D}^{xy}(\nu\vec{b}_2/2) &= -(-1)^\nu 16\pi^2 y_o^{-1/2} \exp(-2\pi y_o) \sin(2\pi x_o), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\tilde{D}_j = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{D}^{xx} + \tilde{D}^{yy} + (-1)^j [(\tilde{D}^{xx} - \tilde{D}^{yy})^2 + 4(\tilde{D}^{xy})^2]^{1/2} \right\}, \quad j=1, 2,$$

$$\theta = \arctg [\tilde{D}^{xy} / (\tilde{D}_1 - \tilde{D}^{yy})],$$

$$0 \leq x_o = a_2 \cos \alpha \leq 1/2, \quad y_o = a_2 \sin \alpha \geq (1 - x_o^2)^{1/2} \geq \sqrt{3}/2,$$

$$60^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ.$$

Здесь x_o - сдвиг узлов решетки в соседних цепочках, y_o - межузельное расстояние, α - угол между векторами \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , θ - угол наклона диполей к оси решетки \vec{a}_1 , а приближенные равенства являются асимптотически точными при $2\pi y_o \gg 1$ за счет экспоненциальной малости функций Макдональда $K_p(2\pi n h y_o)$, входящих в суммы по номерам соседних цепочек (n) и векторов одномерной обратной решетки (h) рассматриваемых дипольных цепочек. Для наименьшего межузельного расстояния $y_o = \sqrt{3}/2$ ($x_o = 1/2$, $a_2 = a_1 = 1$, $\alpha = 60^\circ$ -

треугольная решетка) наибольшая относительная погрешность приближенных равенств в (18) не превышает 0,5 % и они могут использоваться в дальнейших расчетах.

Прежде всего отметим, что при $x_0=0$ и $1/2$ имеем: $\tilde{D}^{xy}=0, \theta=0$ и $\tilde{D}_1(\sqrt{y_0}/2) = \tilde{D}_{ch} + (-1)^y \tilde{D}_{ch}^{int}$. Случай $x_0=0$ ($y_0 > 1$) соответствует классу прямоугольных решеток, для которых $\tilde{D}_{ch}^{int} > 0$, $\tilde{D}_1(\bar{\theta}_2/2) < \tilde{D}_1(0)$ и реализуется антиферроэлектрическое основное состояние с параллельными \vec{a}_1 ориентациями диполей, чередующихся в соседних цепочках. Для квадратной решетки ($y_0=1$) $\tilde{D}_1(\bar{\theta}_2/2) = \tilde{D}_2(\bar{\theta}_2/2)$ и указанная структура является одной из возможных микровихревых структур ($\alpha=0$ на рис. 2 а) вырожденного основного состояния. Случай $x_0=1/2$ ($y_0 > \sqrt{3}/2$) соответствует классу ромбических решеток с углом ромбичности (между равными сторонами a_2) $\gamma=180^\circ - 2\alpha < 60^\circ$, для которых $\tilde{D}_{ch}^{int} < 0$, $\tilde{D}_1(0) < \tilde{D}_1(\bar{\theta}_2/2)$ и реализуется ферроэлектрическое основное состояние с ориентациями диполей вдоль вектора \vec{a}_1 (т.е. вдоль малых диагоналей ромбов). Для треугольной решетки $\tilde{D}_1(0) = \tilde{D}_2(0)$ и имеем вырожденное ферроэлектрическое основное состояние с произвольными ориентациями диполей.

Анализ соотношений (18) в общем случае $0 \leq x_0 \leq 1/2$ показывает, что при $x_0 \geq 0,22 - 0,25$ реализуются ферроэлектрические основные состояния с положительными углами ориентаций диполей θ_F относительно вектора \vec{a}_1 . В области значений $\sqrt{3}/2 < y_0 < 1$ содержатся решения, соответствующие при $x_0 = (1-y_0^2)^{1/2}$ ромбическим решеткам со сторонами $a_1 = a_2$ и углами ромбичности $60^\circ < \alpha < 90^\circ$, для которых ферроэлектрическое состояние с ориентациями диполей вдоль больших диагоналей ромбов $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ ($\theta_F = \alpha/2$) реализуется при $60^\circ < \alpha \leq 80^\circ$, тогда как при $80^\circ \leq \alpha < 90^\circ$ имеет место антиферроэлектрическое состояние с $\theta_A \sim -2^\circ$. Грубые оценки значений параметров решетки, соответствующих переходу из ферроэлектрического в антиферроэлектрическое основное состояние, могут быть получены из условия $\tilde{D}_{ch}^{int} = 0$, которое дает $x_0 = 1/4$, что для ромбических решеток приводит к значению $\alpha = \arctg[(x_0^2 - 1)^{1/2}] = \arctg \sqrt{15} \approx 76^\circ$. Значения θ_F для произвольных решеток Браве с $\sqrt{3}/2 < y_0 < 1$, $(1-y_0^2)^{1/2} < x_0 < 1/2$ изменяются от $\alpha/2$ до 0, а углы θ_A отрицательны и малы по модулю. При $y_0 > 1$ диполи в основном состоянии ориентированы под малыми углами к вектору \vec{a}_1 и в энергии основного состояния доминирует вклад внутривязочечных взаимодействий.

Глава 3. Дальний порядок и ориентационные фазовые переходы в двумерных дипольных системах

В § 3.1 дается обзор современного состояния теории ориентационных фазовых переходов в двумерных системах и ее приложения к системам полярных молекул на поверхности твердого тела. Отмечается, что в последние годы резко возрос интерес к ориентационным состояниям адсорбированных молекул, хотя сама идея о возможности ориентационных фазовых переходов в системе переориентирующихся адсорбированных молекул с диполь-дипольными латеральными взаимодействиями высказывалась автором диссертации гораздо раньше (В.М.Розенбаум, В.М.Огенко, 1980). Обсуждается характерная особенность плоских выроджденных систем с близкодествующим гейзенберговским изотропным взаимодействием - возникновение при низких температурах ориентационной фазы Березинского-Костерлица-Таулесса (В.Л.Березинский, 1970; J.M.Kosterlitz, D.J.Thouless, 1973) с ближним порядком. Приводятся выводы о стабилизации дальнего порядка слабыми дипольными взаимодействиями (С.В.Малеев, 1976; В.Л.Покровский, М.В.Фейгельман, 1977), а также о существовании дальнего порядка в таких системах с взаимодействием $V(r) \sim r^{-3}$ (Н.Kunz, С.Е.Pfister, 1976). Наиболее изученной системой с дискретной группой симметрии является двумерная модель Изинга, для которой после ее точного решения в случае квадратной решетки (L.Onsager, 1944) были получены обобщения на треугольную и шестиугольную решетки (R.M.F.Houtappel, G.M.Waquier, 1950), и на сложную двумерную решетку (Л.И.Глазман, В.М.Цукерник, 1980). Елизкодествующее диполь-дипольное взаимодействие на квадратной решетке с четырьмя симметричными ориентациями диполей в плоскости решетки также допускает точное вычисление соответствующей статистической суммы (В.М.Розенбаум, В.М.Огенко, 1982). При учете дальнедействия дипольных сил и локальных потенциалов заторможенного вращения температуры и основные характеристики фазовых переходов приходится оценивать в приближении самосогласованного поля (В.М.Розенбаум, В.М.Огенко, 1983).

В § 3.2 рассматриваются вопросы термодинамической устойчивости ориентационного упорядочения в двумерных системах с дальнедействием.

§ 3.2.1 посвящен изучению угловых гауссовских флуктуаций в системе с произвольным изотропным взаимодействием $V(\vec{r})$ моментов,

ориентированных вдоль ортов $\vec{e}_{\vec{z}} = (\cos \varphi_{\vec{z}}, \sin \varphi_{\vec{z}})$:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{z}, \vec{z}'} V(\vec{z} - \vec{z}') \vec{e}_{\vec{z}} \cdot \vec{e}_{\vec{z}'} - \sum_{\vec{z}} h_p \cos \varphi_{\vec{z}}, \quad V(\vec{z}) > 0 \quad (19)$$

Используя известное неравенство Фейнмана

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad F_0 = -T \ln \text{Sp} \exp(-H_0/T) \quad (20)$$

об вспомогательным гамильтонианом

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) \tilde{\varphi}_{\vec{k}} \tilde{\varphi}_{-\vec{k}}, \quad (21)$$

представляющим собой квадратичную форму Фурье-компонент углов $\varphi_{\vec{z}}$, для варьируемой функции $J(\vec{k})$ получено уравнение

$$J(\vec{k}) = \sum_{\vec{z}} V(\vec{z}) (1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{z}) \exp \left[-\frac{T}{N} \sum_{\vec{k}'} \frac{1 - \cos \vec{k}' \cdot \vec{z}}{J(\vec{k}')} \right] + \\ + \rho^2 h_p \exp \left[-\frac{\rho^2 T}{2N} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{J(\vec{k}')} \right], \quad (22)$$

минимизирующее правую часть неравенства Фейнмана (здесь и ниже температура T измеряется в энергетических единицах). Коррелятор

$$K(\vec{z}) = \langle \cos(\varphi_{\vec{z}_1} - \varphi_{\vec{z}_1 + \vec{z}}) \rangle_0 = \exp \left[-\frac{T}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1 - \cos \vec{k} \cdot \vec{z}}{J(\vec{k})} \right] \quad (23)$$

и квадрат параметра дальнего порядка

$$\rho^2 = \lim_{|\vec{z}| \rightarrow \infty} K(\vec{z}) = \exp \left[-\frac{T}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{J(\vec{k})} \right] \quad (24)$$

выражаются через функцию $J(\vec{k})$.

Анализ соотношений (22)-(24) позволил с единых позиций воспроизвести и в отдельных случаях уточнить известные представления о наличии ближнего порядка в двумерной вырожденной системе моментов с короткодействующими взаимодействиями и промежуточной (по температуре) фазы с ближним порядком в случае локальных потенциалов с $\nu \geq 3$ (В.Л.Покровский, Г.В.Умин, 1973), а также о существовании дальнего порядка в двумерной системе с взаимодействием $V(\vec{z}) \propto z^{-\nu}$ при $2 < \nu < 4$. Получена нижняя граница температуры перехода в фазу с дальним порядком:

$$T_0 = \frac{1}{e} \left[\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{J(\vec{k})} \right]^{-1}, \quad J(\vec{k}) \approx \tilde{V}(0) - \tilde{V}(\vec{k}) \quad (25)$$

которая оказывается действительно ниже известных выражений подхода Н.Н.Боголюбова и С.В.Тябликова (1959) и, тем более, приближения самосогласованного поля. Сопоставление результатов, полученных в вариационном приближении (22), с точным решением задачи для взаимодействий бесконечного радиуса, не зависящих от расстояния между моментами, показывает, что предлагаемый подход является асимптотически точным в области предельно низких температур и дает хорошую экстраполяцию в области температур $T < T_0$. При $T \approx T_0$ вариационное приближение приводит к скачку параметра порядка до нулевого значения, что отражает ограниченность приближения, а не переход первого рода.

В § 3.2.2 результаты, полученные для изотропных взаимодействий, обобщаются на анизотропные с гамильтонианом (II). В низкотемпературном пределе

$$J(\vec{k}) = \tilde{V}_1(\vec{k} + \vec{k}_0) - \tilde{V}_1(\vec{k}_0) + [\tilde{V}_2(\vec{k} + \vec{k}_0) - \tilde{V}_1(\vec{k} + \vec{k}_0)] \cos^2 \alpha_{\vec{k}}, \quad (26)$$

где $\tilde{V}_j(\vec{k})$ - собственные значения, определяемые уравнением (I4), а $\alpha_{\vec{k}}$ - угол между собственными векторами $\vec{F}_2^+(\vec{k} + \vec{k}_0)$ и $\vec{F}_2^+(\vec{k}_0)$. Для двумерных решеток с осью симметрии не выше второго порядка $\tilde{V}_2(\vec{k}_0) > \tilde{V}_1(\vec{k}_0)$ при $\vec{k}_0 = 0$ и $\tilde{V}_2(\vec{k} + \vec{k}_0) \geq \tilde{V}_1(\vec{k} + \vec{k}_0) > \tilde{V}_1(\vec{k}_0)$ при $\vec{k}_0 \neq 0$, поэтому для любых \vec{k} $J(\vec{k}) > 0$, сумма по \vec{k} в (24) принимает ограниченные значения и дальний порядок на таких решетках существует ($\eta \neq 0$). Для треугольной решетки $\tilde{V}_2(0) = \tilde{V}_1(0)$ и $J(\vec{k}) \rightarrow 0$ при $\vec{k} \rightarrow 0$. Заменяя в длинноволновом пределе сумму по \vec{k} в (24) интегралом и проводя интегрирование по угловой переменной $\alpha_{\vec{k}}$, получаем:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{J(\vec{k})} \approx \frac{S_0}{2\pi} \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\{[\tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1(0)][\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1(0)]\}^{1/2}} \quad (27)$$

Длинноволновые асимптотики $\tilde{V}_j(\vec{k})$ для диполь-дипольных взаимодействий на треугольной решетке таковы, что $\tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1(0) \approx (4\pi/\sqrt{3})Va k$, $\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1(0) \approx 0,2633 V\alpha^2 k^2$. Подынтегральная функция пропорциональна $k^{-1/2}$, интеграл не расходится и, согласно (24), существует дальний порядок ($\eta \neq 0$). При этом формула (25) дает оценку нижней границы температуры фазового перехода $T_0 \approx 0,6931 V$.

Обратим внимание, что "перемешивание" собственных значений $\tilde{V}_1(\vec{k})$ и $\tilde{V}_2(\vec{k})$ в подынтегральной функции (27) (которое и привело к наличию дальнего порядка) произошло вследствие условия постоянства модулей дипольных моментов в каждом узле решетки. Рассмотрение

сферической модели, в которой данное условие не выполняется, приводит к ошибочному выводу об отсутствии дальнего порядка на треугольной решетке диполей (D.M.Danchev, 1990). Аналогичный анализ для квадратной решетки вырожденных диполей показывает наличие только ближнего порядка вихревого типа, однако дальний порядок легко стабилизируется сколь угодно малыми локальными потенциалами или мультипольными поправками.

В § 3.3 рассчитываются гауссовские флуктуации параметра порядка на треугольной решетке диполей. В отличие от вариационной процедуры, использованной в § 3.2 и справедливой в области низких температур, анализ гауссовских флуктуаций именно параметра порядка (а не угловых флуктуаций, как в § 3.2) позволяет исследовать поведение термодинамических величин вблизи температуры фазового перехода. Здесь для коррелятора смещений, поперечных вектору внешнего электрического поля \vec{E} , получено выражение вида (27), в котором в каждой квадратной скобке появляется дополнительное слагаемое $\mu E/\gamma$. Это выражение обобщает известное соотношение Мермина и Вагнера (N.D.Mermin, H.Wagner, 1966) на случай анизотропного взаимодействия. Только в отличие от вывода Мермина и Вагнера об отсутствии дальнего порядка в двумерной системе с близкодествующим гейзенберговским взаимодействием, обобщенное соотношение снова доказывает наличие дальнего порядка на треугольной решетке диполей (при $E \rightarrow 0$ и $\gamma \neq 0$ нет расходимости интеграла). Рассчитана флуктуационная поправка к теплоемкости вблизи точки фазового перехода T_c

$$C_{\text{фл}} = \begin{cases} 0,413 |\tau|^{-3/4}, & \tau < 0, \\ 0,722 \tau^{-1}, & \tau > 0, \end{cases} \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (28)$$

которая расходится со стороны низких температур по более слабому закону, чем со стороны высоких температур.

В § 3.4 в обобщенном приближении межпочечного самосогласованного поля оцениваются температуры фазовых переходов системы диполей на произвольных двумерных решетках Браве. Здесь также используется вариационная процедура, основанная на неравенстве Фейнмана (20), однако в отличие от вспомогательного гамильтониана (21) берется гамильтониан точно решаемой одномерной модели Изинга

$$H_0 = -J \sum_{pn} \sigma_n(p) \sigma_n(p+1) - h \sum_{pn} \sigma_n(p) \quad (29)$$

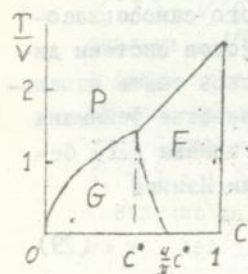
с варьируемыми параметрами J и h ($e_{\frac{x}{2}}^{\sigma} = \sigma_n(p) = \pm 1$, p - номер

узла в цепочке, n - номер цепочки). После минимизации правой части неравенства Фейнмана получается выражение для свободной энергии, обобщающее известный результат (М. Takahashi, 1981) на случай взаимодействующих между собой изинговских цепочек с дальнедействующим внутривцепочечным произвольным взаимодействием. Для диполь-дипольных взаимодействий благодаря неравенству $|\tilde{D}_{ch}^{int}| \ll |\tilde{D}_{ch}|$ (см. (18)) соответствующие выражения упрощаются и приводят к следующему соотношению для температур ориентационных фазовых переходов изинговской системы дипольных моментов:

$$T_{c1} \approx \frac{4V \zeta(2)}{\ln |\tilde{D}_{ch} / \tilde{D}_{ch}^{int}|} \xrightarrow{y_0 > 3} \frac{2V \zeta(2)}{\pi y_0}, \quad \zeta(2) = 1,645. \quad (30)$$

Сопоставление известных результатов для температур переходов в изинговских системах и соответствующих им системах с вырожденными двумерными ориентациями дипольных моментов показывает, что температуры переходов вырожденных систем T_c в 2 или примерно в 2 раза ниже температур T_c . Обычное приближение самосогласованного поля для квадратной и треугольной решеток диполей дает: $T_c = 2,550 V$ и $2,759 V$ (В.И. Розенбаум, В.М. Огенько, 1983), тогда как в обобщенном приближении межцепочечного самосогласованного поля из формулы (30) для тех же решеток следует: $T_c = 1,059 V$ и $1,501 V$. Полученные значения гораздо меньше превышают результаты соответствующих численных экспериментов методом Монте-Карло: $T_c = 0,75 V$ (S. Romano, 1987) и $T_c \approx 1,1 V$ (А.Н. Морозов и др., 1992), чем в случае обычного приближения самосогласованного поля.

В § 3.5 дается обзор основных результатов теории спиновых (дипольных) стекол и рассматривается фаза дипольного стекла в системе с беспорядком заполнения диполями (с вероятностью C) узлов двумерной решетки. Показано, что для двумерных дипольных систем



(в отличие от трехмерных) фаза с дальним порядком может реализоваться и при $C < 1$; так, для треугольной решетки ферроэлектрическая фаза существует при $C > C^*$, где $C^* \approx 0,5237$ (рис.3). При учете неустойчивости Альмида -

Рис.3. Фазовая диаграмма ориентационных состояний диполей: P и F - параэлектрическая и ферроэлектрическая фазы, G - фаза дипольного стекла

Таулесса (J.R.L. de Almeida, D.J.Thouless, 1978) линия раздела фаз F и G будет начинаться в той же точке сосуществования трех фаз (T^* , c^*), но проходить несколько правее штриховой линии, простираясь до точки (0, T). Наклон графика температурной зависимости диэлектрической восприимчивости фазы дипольного стекла вблизи критической точки (точки "заострения"), как правило, положителен и равен нулю только в теориях с гауссовским распределением случайных переменных.

В § 3.6 рассматриваются приложения теории к системам полярных групп атомов на поверхностях твердых тел. Здесь оцениваются температуры ориентационных фазовых переходов для систем OH/SiO_2 ($T_c \sim 70$ К) и CO/NaCl (100) ($T_c \sim 10$ К), которые согласуются с имеющимися экспериментальными данными, а также вклад дипольной энергии поверхностных радикалов в коэффициент поверхностного натяжения твердого тела ($\sim 10\%$). Отмечается, что система поверхностных OH-групп - удобный объект экспериментальных исследований фазы дипольного стекла, т.к. она характеризуется температурами переходов, на два порядка большими по сравнению с широко исследуемыми трехмерными дипольными стеклами, причем концентрационный параметр C можно легко изменять, химически замещая OH-группы на неполярные радикалы. Объемная концентрация OH-групп на поверхности высокодисперсного кремнезема может достигать значений порядка 10^{20} см^{-3} , что дает вполне достаточные для экспериментального наблюдения значения соответствующих вкладов в диэлектрическую проницаемость ($\Delta \epsilon(T) \sim 0,05 - 0,1$) и теплоемкость образца. Остаточная поляризация в такой системе при $T \sim 300$ К, созданная электрическим полем порядка 30 кВ/см, составляет примерно 3 мкКл/м^2 , что сравнимо со значениями остаточной поляризации в дипольном стекле с нецентральными ионами $\text{KCl}:\text{Li}$. Время релаксации остаточной поляризации в неравновесной фазе дипольного стекла оценивается выражением $\tau_0 \sim \Gamma^{-1} \exp(2T_c/T)$ (Γ определено в (10), а T_c - температура перехода в G-фазу на рис. 3), из которых следует, что при $T \ll T_c$ время τ_0 может принимать астрономически большие значения (например, при $T=4,2$ К $\tau_0 \sim 10^{50}$ с, тогда как время жизни Вселенной составляет $\sim 10^{18}$ с).

Ориентационным упорядочением поверхностных радикалов можно объяснить и скачкообразное образование ассоциатов из частиц высокодисперсного кремнезема при определенных температурах, поскольку соответствующий фазовый переход сопровождается спонтанно появляющимся притяжением между частицами.

Глава 4. Колебания двумерных дипольных систем в различных ориентационных фазах

В обзорном § 4.1 отмечается, что диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул с поворотными степенями свободы не только формирует ориентационные фазы дипольных моментов, но и коллективизирует колебательные состояния отдельных молекул. Начиная с пионерских работ Эйзенца, Френсиса и Плискина (R.P.Eischens , S.A.Francis and W.A.Pliskin, 1956), обнаруживших зависимость частоты валентных колебаний молекул CO от степени заполнения поверхности платины, в настоящее время получено большое число примеров влияния диполь-дипольных взаимодействий на колебательные спектры адсорбированных молекул. В отсутствие ориентационного упорядочения дипольных моментов, а также при случайном заполнении молекулами узлов решетки адсорбционных центров описание колебательного спектра системы наталкивается на трудности, характерные для теории неупорядоченных систем. Дополнительное усложнение связано с необходимостью учета ангармонизма колебаний, дающего существенный вклад в частотные сдвиги и неоднородное уширение спектральных линий. При этом анализ формы спектральных линий вблизи температур ориентационных фазовых переходов на сегодняшний день остается все еще слишком сложной задачей.

В § 4.2 на модели дипольно-взаимодействующих осцилляторов с кубическим ангармонизмом рассматриваются валентные и крутильные колебания полярных групп атомов в плоскости поверхности. Показано, что для обоих типов колебаний гамильтониан можно представить в одной и той же форме

$$H_{ex} = \hbar \sum_j \omega_j b_j^+ b_j + \frac{\hbar}{4I\omega_0} \sum_{j \neq j'} \xi_j^\alpha V^{\alpha\beta}(\vec{z}_{jj'}) \xi_{j'}^\beta (b_j^+ + b_j)(b_{j'}^+ + b_{j'}), \quad (31)$$

стандартной при исследованиях спектров неупорядоченных систем. Для валентных колебаний

$$\vec{\xi}_j = \vec{\xi}_{1j}, \quad \omega_c = \left(\frac{k_c}{m}\right)^{1/2} - \frac{5}{6} \frac{\hbar \alpha_2^2}{m k_c^2}, \quad (32)$$

$$\omega_j^2 = \omega_0^2 + \frac{\alpha}{I} \sum_{j'(\neq j)} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\vec{z}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta, \quad \alpha = \frac{2\alpha_2 z_0}{k_2},$$

$\vec{\xi}_{1j}$ - единичный вектор ориентации валентного колебания (век-

тора дипольного момента) j -й молекулы; $m, I = m r_0^2, k_2$ и α_2 - приведенная масса, момент инерции, силовая постоянная и коэффициент кубического ангармонизма соответственно. Второе слагаемое в (31) ответственно за динамическую перенормировку частот дипольным взаимодействием, тогда как пропорциональное α слагаемое приводит к статической перенормировке частот, обусловленной действием статических электрических полей соседних диполей. Так, например, в ориентационно-упорядоченном ферроэлектрическом состоянии диполей на треугольной решетке закон дисперсии фононов валентных колебаний принимает вид:

$$\omega^2(\vec{k}) = \omega_0^2 + \frac{1}{I} \left[\alpha \tilde{V}_1(0) + \tilde{V}^{\alpha\beta}(\vec{k}) \tilde{F}_1^\alpha(0) \tilde{F}_2^\beta(0) \right]. \quad (35)$$

Если диполи с вероятностью C заполняют узлы треугольной решетки адсорбционных центров и имеют случайные двумерные ориентации \vec{F}_{1j} , то моменты спектральной функции валентных колебаний в гайтлер-лондоновском приближении определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} \omega_1 &\equiv \omega_0 + M_{S1} = \omega_0 + \frac{1}{4I\omega_0} C \tilde{V}_1(0) = \omega_0 - 2,759 C \lambda, \\ \hat{M}_{S2} &= \overline{(\omega - \omega_1)^2} = 3,985 C \lambda^2 (\alpha^2 C + 2 - C), \quad \lambda \equiv V / (2I\omega_0), \\ \hat{M}_{S3} &= \overline{(\omega - \omega_1)^3} = 16,0 C \lambda^3 [1,829 \alpha^2 (C - 0,559) + (1,944 - C)(C - 0,176)]. \end{aligned} \quad (34)$$

Смещение "центра тяжести" спектральной функции относительно ω_0 является малой отрицательной величиной и связано исключительно с динамическим взаимодействием дипольных моментов. Благодаря наличию ориентационного беспорядка среднеквадратичная ширина спектральной функции монотонно возрастает с увеличением параметра C и отлична от нуля даже при максимальном заполнении адсорбционных центров ($C=1$). Асимметрия спектральной функции при $\alpha^2 \gg 1$ положительна (отрицательна), когда $C > 0,559$ ($C < 0,559$). В случае $\alpha=0$ граничное значение C (соответствующее отсутствию асимметрии) равно 0,176, а в приближении когерентного потенциала равно нулю. Для OH-групп поверхности SrO_2 $\lambda \approx 0,4 \text{ см}^{-1}$, $\alpha \approx 6,6$, $C \sim 0,3 < 0,559$ и имеем отрицательную асимметрию спектральной функции с неоднородным уширением примерно 4 см^{-1} , что и наблюдается при $T < 400 \text{ K}$ (при $T > 400 \text{ K}$ начинает доминировать однородное уширение (10)).

Для описания спектра крутильных колебаний снова используется гамильтониан (31) с

$$\vec{F}_j = \vec{F}_{2j}, \quad \omega_0 = \omega_g, \quad \omega_j^2 = \omega_g^2 - \frac{1}{I} \sum_{j'(\neq j)} F_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\vec{r}_{jj'}) F_{1j'}^\beta, \quad (35)$$

где единичные векторы \vec{F}_{2j} в плоскости решетки задают ориентацию крутильных колебаний и перпендикулярны векторам \vec{F}_{1j} . Теперь, в отличие от (32), динамическая перенормировка частот определяется ортами \vec{F}_{2j} , тогда как статическая перенормировка в (35) снова содержит орты \vec{F}_{1j} (поэтому между (35) и (32) имеется следующее формальное соответствие параметров: $\omega_0 = \omega_g$, $\alpha = -1$). Спектральная функция крутильных колебаний описывает спектральные линии ИК-поглощения в длинноволновой области $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, тогда как плотность состояний $\rho(\omega^2)$ крутильных колебаний приближенно описывает спектральные линии составных частот $\omega_2 \pm \omega_g$ за счет "раскрытия" широкой зоны крутильных колебаний на фоне узкой зоны валентных в переходах с одновременным изменением двух квантовых чисел:

$$S_{2g}(\omega^2) \propto \left[\frac{\theta(\omega - \omega_2)}{1 - e^{-\hbar(\omega - \omega_2)/T}} + \frac{\theta(\omega_2 - \omega)}{e^{\hbar(\omega_2 - \omega)/T} - 1} \right] \rho((\omega - \omega_2)^2). \quad (36)$$

В § 4.3 представлена теория низкотемпературных ориентационных колебаний двумерных вырожденных систем диполей на произвольных плоских решетках Браве. Здесь получены общие соотношения для законов дисперсий соответствующих фононов, из которых для квадратов частот ориентационных колебаний диполей, активных в спектрах ИК-поглощения ($\vec{k} \rightarrow 0$), следуют соотношения:

$$\omega^2(0) = \frac{V}{I} [\tilde{D}_2(0) - \tilde{D}_1(0)], \quad (37)$$

$$\omega^2(0) = \frac{V}{I} \left\{ \tilde{D}_1(0) - \tilde{D}_1(\theta_2/2) + [\tilde{D}_2(0) - \tilde{D}_1(0)] \cos^2(\theta_F - \theta_A) \right\},$$

относящиеся к ферроэлектрическим и антиферроэлектрическим основным состояниям произвольной двумерной решетки Браве. При фиксированных значениях y_0 частоты колебаний в антиферроэлектрической фазе ниже частот колебаний в ферроэлектрической за счет изменения знака \tilde{D}_{ch}^{inc} в (18). Например, для прямоугольных и ромбических решеток с одним и тем же значением y_0 разность величин $\Gamma \omega^2(0)/V$ в этих фазах, согласно (18), равна $2[1 - (2\pi y_0)^2] |\tilde{D}_{ch}^{inc}|$.

Только для треугольной решетки диполей значение $\omega^2(0)$ обращается в нуль и возникающая голдстоуновская мода характеризуется следующими низкочастотной асимптотикой функции распределения частот и низкотемпературной асимптотикой теплоемкости:

$$g(\omega) \approx 0,1062 (I/V)^{5/4} \omega^{3/2}, \quad c(T) \approx 0,6176 (I/\hbar^2 V)^{5/4} T^{5/2} \quad (38)$$

Среднеквадратичные флуктуации углов, определяемые видом функции $g(\omega)$; конечны, что лишний раз доказывает устойчивость ферроэлектрического основного состояния диполей на треугольной решетке. При $\gamma_0 \gg I$ значения $\Gamma \omega^2(0)/V$ выходят на константу $6 \zeta(3)$, соответствующую ориентационным колебаниям диполей в изолированной цепочке, которые в приближении ближайших соседей рассматривались А.И. Ансельмом и Н.Н. Порфирьевой (1949).

§ 4.4 посвящен описанию давидовского расщепления колебательного спектра прямоугольной решетки диполей с наклонными ориентациями к плоскости решетки. Возникновение наклонных ориентаций диполей моделируется воздействием поперечного к плоскости решетки электрического поля, так что основные состояния определяются соотношениями:

$$\vec{e}_z = (\vec{F}_1(\vec{z}) \sin \theta_0, \cos \theta_0), \quad \vec{F}_1(\vec{z}) = \sum_{\vec{k}_0} \vec{F}_1(\vec{k}_0) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{z}}, \quad \cos \theta_0 = \frac{\mathcal{M} E}{\tilde{V}_3(0) - \tilde{V}_4(\vec{k}_0)}, \quad (39)$$

в которых θ_0 - равновесный угол наклона диполей к нормали к плоскости решетки и используются формулы (14). Вектор \vec{k}_0 равен половине вектора обратной решетки (см. результаты § 2.5 для класса прямоугольных решеток) и реализуется структура (2×1) с двумя неколлинеарными ориентациями молекул в элементарной ячейке, что и приводит к давидовскому расщеплению спектра валентных колебаний в продольной и поперечной поляризациях на величину

$$\Delta \omega_{D_{av}}^2(\theta_0) = \frac{1}{I} \left\{ [\tilde{V}_1(0) - \tilde{V}_1(\vec{k}_0)] \sin^2 \theta_0 - [\tilde{V}_3(0) - \tilde{V}_3(\vec{k}_0)] \cos^2 \theta_0 \right\}. \quad (40)$$

Для ориентационных по углу θ колебаний с моментом инерции I_θ получается подобное соотношение, выражающееся через (40):

$$\Delta \omega_{\theta z}^2(\theta_0) = (I/I_\theta) \Delta \omega_{D_{av}}^2(90^\circ - \theta_0). \quad (41)$$

Обратим внимание, что давидовское расщепление возникает только при $\vec{k}_0 \neq 0$ и зависит от угла наклона θ_0 , который легко определяется из отношения интенсивностей спектральных линий в этом состоянии.

ризациях при учете ориентации падения ИК излучения на плоскость поверхности кристалла. Поэтому результаты (40), (41) не зависят от модели адсорбционного потенциала, а сам факт наблюдения давидовского расщепления доказывает существование дальнего порядка с антиферроэлектрической структурой проекций дипольных моментов на плоскость решетки. Подставляя в (40) значения $\tilde{V}_j(\vec{k})$ для квадратной решетки и вводя колебательную поляризуемость молекул $\chi_V = q^2/(m\omega_2^2)$ ($q = \mu/2a$) при $|\Delta\omega_{Dav}^2| \ll \omega_2^2$ получаем:

$$\Delta\omega_{Dav} = -4,985 (\omega_2 \chi_V / \alpha^3) (1 - 1,058 \sin^2 \theta_0), \quad (42)$$

откуда для значений параметров, соответствующих системе CO/NaCl (100) ($\omega_2 = 2155 \text{ см}^{-1}$, $\alpha \approx 5,64/\sqrt{2} \text{ \AA}$, $\theta_0 = 25^\circ$, $\chi_V = 0,057 \text{ \AA}^3$ в газовой фазе), следует значение $\Delta\omega_{Dav} \approx -7,8 \text{ см}^{-1}$, согласующееся с наблюдаемой величиной давидовского расщепления $\Delta\omega_{Dav} \approx -6 \text{ см}^{-1}$ (J.Heidberg et. al., 1992).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИSSERTАЦИИ

1. В марковском приближении получено общее соотношение для запаздывающей функции Грина подсистемы, взаимодействующей с термодинамическим резервуаром, которое используется для описания спектров ангармонически связанных валентных и резонансных деформационных колебаний молекулярных подсистем в конденсированной фазе. Развита теория возмущений уравнения Гаули, с помощью которой рассчитаны поправки второго порядка к скорости ухода подсистемы из заданной группы состояний.

2. Найдена простая частотная зависимость формы спектральной полосы локальных колебаний для молекулярных комплексов с водородными связями, которая при учете характерного для этих объектов вырождения либрационных резонансных мод описывает все характеристики наблюдаемого сильного одностороннего температурного уширения соответствующей спектральной полосы.

3. Показано, что из дефазировочной модели локальных колебаний, учитывающей сильный ангармонизм крутильных колебаний в терминах энергетического барьера переориентаций, следует хорошо согласующиеся с экспериментом значения однородных уширений спектральных линий валентных колебаний поверхностных центров.

4. Выявлены два вклада в угловой коэффициент линейной температурной зависимости (при достаточно высоких температурах) частоты локального валентного колебания адсорбированной двухатомной молекулы, которые обусловлены различным воздействием фононов подложки на атомы молекулы за счет в общем случае неодинаковой связи этих атомов с подложкой.

5. Предложена простая модель электростатического возмущения поверхностных OH(D) -групп различными воздействиями, которая объясняет наблюдаемые увеличения частот крутильных и уменьшения частот валентных колебаний.

6. Построена теория взаимодействия решеточных систем дипольных моментов, которая, отражая тенденции к упорядочению дипольных моментов вдоль осей цепочек с малым отношением межцепочечных взаимодействий к внутрицепочечным, позволяет с высокой точностью оперировать аналитическими выражениями, суммирующими взаимодействия всех диполей решетки, и является обоснованием использования обобщенного приближения межцепочечного самосогласованного поля для описания ориентационных фазовых переходов.

7. Обнаружено, что постоянство модулей двумерных векторов на произвольных плоских решетках Браве с произвольным анизотропным взаимодействием существенно ограничивает возможные периодические конфигурации их ориентаций в основном состоянии (однородные, с удвоенным или учетверенным периодом решетки, а также периодические полидоменные структуры), объясняет возникновение в отдельных случаях промежуточных по температуре и несоизмерных периоду решетки ориентационных структур и играет важную роль при анализе устойчивости основных состояний относительно термодинамических флуктуаций.

8. Рассчитаны энергии и структуры основных состояний двумерных векторов на произвольных решетках Браве с диполь-дипольным взаимодействием. Показано, что характер ориентационного упорядочения диполей зависит от смещений узлов соседних цепочек, образующих решетку.

9. Установлено, что внешнее электрическое поле снимает вырождение основных состояний диполей на треугольной и квадратной решетках, причем если для треугольной решетки имеет место тривиальная ситуация ориентациями диполей вдоль вектора поля, то для

квадратной решетки бесконечно малое поле приводит к слоистой структуре ориентаций диполей вдоль одной из осей решетки, составляющей наибольший угол (в пределах $45 - 90^\circ$) с вектором поля (т.е. приводит к поперечным ориентациям диполей). В этой фазе энергия основного состояния квадратична по полю, тогда как при достижении определенной величины напряженности поля система (непрерывно или скачкообразно) переходит в ферроэлектрическую фазу с ориентацией диполей по полю и линейным уменьшением энергии с ростом поля.

10. Предложен приближенный вариационный метод вычисления гауссовских флуктуаций ориентаций двумерных моментов в решеточных системах с произвольным анизотропным взаимодействием, являющийся асимптотически точным в области предельно низких температур и дающий хорошую экстраполяцию в определенной области низких температур. На этой основе получены общие соотношения, позволяющие с единых позиций воспроизвести и в отдельных случаях уточнить известные результаты о ближнем и дальнем порядке в двумерной системе с изотропными взаимодействиями, а также доказать существование дальнего порядка в системах с анизотропным дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием на произвольных двумерных решетках Браве, за исключением квадратной, для которой реализуется фаза с ближним порядком (введение локальных потенциалов или мультипольных поправок стабилизирует дальний порядок и на этой решетке).

11. В обобщенном приближении мецепочечного самосогласованного поля рассчитаны температуры ориентационных фазовых переходов двумерных решеток диполей (с диполь-дипольным взаимодействием), согласующиеся с результатами моделирования методом Монте-Карло. Низкие значения температур переходов в дипольных системах объяснены малостью мецепочечных взаимодействий, ответственных за формирование дальнего ориентационного упорядочения. Установлено, что температуры ориентационных фазовых переходов в квазиодномерных дипольных системах убывает обратно пропорционально мецепочечному расстоянию.

12. Построена общая теория низкотемпературных ориентационных колебаний двумерных единичных векторов на произвольных плоских решетках Браве с произвольным анизотропным взаимодействием. В частном случае в диполь-дипольных взаимодействиях рассчитаны частоты колебаний, активных в спектрах инфракрасного поглощения. Показано, что наличие голдстоуновской моды в спектре ориентационных колеба-

ний двумерных вырожденных диполей на треугольной решетке приводит к нетривиальному поведению низкочастотной асимптотики функции распределения частот ($\omega \omega^{3/2}$) и низкотемпературной асимптотики теплоемкости ($\omega T^{5/2}$).

13. Рассчитана величина давидовского расщепления колебательного спектра и температура ориентационного фазового перехода для двумерной решетки диполей, находящихся в поперечном к плоскости решетки электрическом поле, которым можно моделировать ориентационную зависимость локальных потенциалов адсорбированных полярных молекул. С помощью предложенной теории объяснены наблюдаемые свойства системы CO/NaCl (100).

14. В приближении среднего самосогласованного поля по конфигурациям заполнения узлов решетки n -мерными вырожденными диполями рассчитана фазовая диаграмма "температура - концентрация" ориентационных переходов из параэлектрической фазы в ферроэлектрическую и фазу дипольного стекла, а также диэлектрическая восприимчивость фазы дипольного стекла вблизи температуры перехода.

15. На модели дипольно-взаимодействующих осцилляторов с кубическим ангармонизмом, случайно заполняющих узлы плоской треугольной решетки адсорбционных центров и имеющих упорядоченные или неупорядоченные ориентации дипольных моментов, исследованы характеристики колебательных спектров ("центры тяжести", неоднородные уширения и знаки асимметрии спектральных линий). Показано, что известное приближение когерентного потенциала может использоваться только для дипольных систем с малой степенью пространственной неупорядоченности и малым ангармонизмом.

16. Для системы CH(D)-групп поверхности кремнезема рассчитаны статические и динамические перенормировки частот валентных, крутильных и составных колебаний в ориентационно упорядоченной и неупорядоченной фазах.

Основные результаты диссертации опубликованы в монографии

Огенко В.И., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентация поверхностных групп атомов. - Киев, Наукова думка, 1991. - 350 с.,

обзоре

Розенбаум В.М., Огенко В.И., Чуйко А.А. Колебательные и ориентаци-

онные состояния поверхностных групп атомов // Успехи физ. наук.
- 1991. - Т.161, № 10. - С.79-119.

и следующих оригинальных статьях:

1. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Скрипник Ю.В., Чуйко А.А. Температурное проявление тонкой структуры спектральных линий поверхностных центров//Поверхность. - 1987. - № 1. - С.117-121.
2. Розенбаум В.М., Артамонова Е.В., Огенко В.М. Колебательные экситоны в двумерных дипольных системах//Укр. физ. журн. - 1988. - Т.33, № 4. - С.625-634.
3. Розенбаум В.М., Скрипник Ю.В., Огенко В.М. Асимметрия спектральной функции неупорядоченной системы гармонических осцилляторов со случайными ориентациями колебаний//Опт. и спектр. - 1988. - Т.64, № 4. - С.757-763.
4. Розенбаум В.М., Огенко В.М. Дипольное стекло в системе поверхностных гидроксильных групп//Физ. тверд. тела. - 1988. - Т.30, № 10. - С.3048-3052.
5. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Влияние ангармонизма колебаний и неоднородностей подложки на смещения и асимметрию полос ИК-поглощения переориентирующихся поверхностных центров//Теор. и эксперим. химия. - 1988. - Т.24, № 6. - С.723-726.
6. Розенбаум В.М., Огенко В.М. Теория спектров валентных колебаний неупорядоченных систем адсорбированных молекул//Поверхность. - 1989. - № 3. - С.12-23.
7. Малозовский Ю.М., Розенбаум В.М. Ориентационное упорядочение в двумерных системах с дальним действием//Журн. эксперим. и теор. физ. - 1990. - Т.98, № 1. - С.265-277.
8. Розенбаум В.М., Огенко В.М. Температурная зависимость частоты локального колебания поверхностной $\text{OH}(\text{D})$ -группы//Опт. и спектр. - 1990. - Т.69, № 2. - С.342-347.
9. Клименко В.Е., Кухтин В.В., Огенко В.М., Розенбаум В.М. Основное состояние квадратной решетки диполей во внешнем поле//Укр. физ. журн. - 1990. - Т.35, № 9. - С.1426-1430.
10. Klumenko V.E., Kukhtin V.V., Ogenko V.M., Rozenbaum V.M. Steady configurations of a square dipole lattice in an external field//Phys. Lett. A. - 1990. - V.150, N 3,4. - P.213-215.

11. Rozenbaum V.M., Ogenko V.M. Frequency-temperature relation for a quantum oscillator bound to a phonon thermostat//Phys. Lett. A. - 1990. - V.151, N 3,4. - P.169-171.
12. Rozenbaum V.M. Orientation vibrations in two-dimensional dipole systems//J. Electr. Spectr. - 1991. - V.56. - P.373-380.
13. Rozenbaum V.M., Ogenko V.M. Vibration spectra of surface hydroxyl groups in various phases including dipole glass// J. Electr. Spectr. - 1991. - V.57. - P.279-284.
14. Malozovsky Yu.M., Rozenbaum V.M. Orientational ordering in two-dimensional systems with long-range interaction//Physica A. - 1991. - V.175. - P.127-145.
15. Розенбаум В.М. Ориентационные колебания двумерных дипольных систем//Укр. физ. журн. - 1991. - Т.36, № 2. - С.302-309.
16. Розенбаум В.М. Ориентационные состояния диполей на двумерных решетках Браве//Журн. эксперим. и теор. физ. - 1991. - Т.99, № 6. - С.1836-1848.
17. Розенбаум В.М. Форма полос локальных колебаний: механизмы фоновонного уширения//Опт. и спектр. -1991. -Т.71, №3. -С.453-456.
18. Розенбаум В.М., Огенко В.М. Теплоемкость заторможенного вращения в двумерных дипольных системах//Укр. физ. журн. - 1992. - Т.37, № 4. - С.616-621.
19. Rozenbaum V.M. Valence-deformational vibrations of molecular systems in the condensed phase//Phys. Lett. A. - 1992. - V.165. - P.275-280.
20. Розенбаум В.М. Марковское приближение для функций Грина молекулярных подсистем в конденсированной фазе//Журн. эксперим. и теор. физ. - 1992. - Т.101, № 4. - С.1381-1396.
21. Розенбаум В.М. Давыдовское расщепление колебательного спектра двумерной дипольной системы//Физ. низк. темп. - 1992. - Т.18, № 12. - С.1390-1392.

388.

471117

AB 26.933

AB 26.933