

536.3:535.342+536.758:541.183

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП АТОМОВ**

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

(Институт химии поверхности АН УССР, Киев)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	79
2. Инфракрасная спектроскопия поверхностных групп атомов с поворотными степенями свободы	82
3. Структура колебательных и ориентационных состояний адсорбированной двухатомной молекулы	85
4. Ориентационное упорядочение в двумерных дипольных системах	94
5. Колебательные спектры дипольных молекул в различных ориентационных фазах	107
6. Заключение	115
Список литературы	117

1. Введение

Все возрастающий интерес к двумерным системам основан на бурном развитии исследований поверхности, твердого тела с многочисленными их приложениями, а также на уникальных, отличающихся от объемных, свойствах фазовых превращений. Способность поверхности адсорбировать большое количество примесных частиц приводит к постановке новых задач о поведении примесных двумерных подсистем с прямыми и непрямыми (через подложку) взаимодействиями между частицами [1]. Возникает проблема упорядочения дипольных частиц на поверхности, являющаяся двумерным аналогом такой же проблемы для нецентральных ионов в кристаллах [2].

Среди двумерных дипольных систем наиболее изучены гидроксильные группы поверхностей оксидов [3 — 8]. Это связано с их особой химической активностью по отношению к реакциям нуклеофильного и электрофильного замещений, которые позволяют решать многие практические задачи модификации поверхности с целью получения новых перспективных адсорбентов, наполнителей и загустителей дисперсных сред. Высокочастотные валентные OH-колебания легко фиксируются в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения, дающих информацию о состояниях системы OH-групп и о связи этой системы с подложкой. При этом наличие поворотной степени свободы и диполь-дипольного взаимодействия экспериментально проявляется в специфическом термоактивационном уширении спектральных линий ИК поглощения валентных OH-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 источником сильных электрических полей, которые могут влиять на адсорбционную способность поверхности [15, 16].

Вопросы, связанные с переориентациями поверхностных OH-групп, рассматривались в ранних обзорах [17, 18] и привели к ряду задач о локальных и квазилокальных колебаниях структурно упорядоченной или неупорядоченной системы дипольных радикалов, об ориентационных фазовых переходах в двумерных дипольных системах с полным учетом дальнодействующего и анизотропного диполь-дипольного взаимодействия [19]. Перечисленные задачи актуальны и для других двумерных дипольных систем, к которым можно отнести дипольные головки фосфолипидных молекул биологических мембран и дипольные органические молекулы, внедренные в ван-дер-ваальсовы промежутки слоистых неорганических матриц (так называемые интеркалированные соединения).

Действительно, в [20] отмечается, что $\text{P}^- \dots \text{N}^+$ -диполь фосфорилхолина с дипольным моментом около 3 дебая ориентирован параллельно плоскости двумерной решетки (ламеллярной плоскости) и в этой плоскости происходит заторможенное вращение диполя с временем корреляции вращения, оцениваемым на основании эффекта Оверхаузера в $1,4 \cdot 10^{-9}$ с. Межмолекулярные водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия могут ограничивать вращательную подвижность диполя, приводя к ориентационному упорядочению системы. Основное состояние и спектр ориентационных колебаний диполей для двумерной модели липидного монослоя рассчитывались в [21].

Исследованиям интеркалированных полупроводниковых соединений посвящены работы [22 — 24], в которых показано, что в отсутствие экранировки свободными электронами дальнодействующее диполь-дипольное взаимодействие внедренных молекул приводит к концентрационной и температурной зависимости заряда, перенесенного с молекулы на слой матрицы, — эффекту, во многом аналогичному концентрационному изменению эффективного заряда атомов в субмонатомных слоях [25]. Предсказанная в [22] возможность существования в полупроводниковых интеркалированных соединениях нескольких фаз, различающихся периодом сверхрешетки и характеризующихся двумерным минизонным электронным спектром, была экспериментально доказана в работах [23, 24] для соединений Pb I_2 -хиноин и Pb I_2 -анилин. В этих работах отмечается, что механизм наблюдаемых фазовых переходов может быть связан с ориентационным упорядочением дипольных моментов внедренных органических молекул, теоретически исследованным в [26 — 28]. Этот механизм особенно вероятен для соединения Pb I_2 -анилин, поскольку анилин характеризуется большим дипольным моментом и имеет в этом соединении две легкие оси вращения вдоль связей $\text{P}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{C}$ [24].

Таким образом, теория ориентационных состояний двумерных дипольных систем, первоначально развитая для поверхностных OH-групп, оказалась применимой для достаточно широкого класса объектов. В данном обзоре обсуждаются основные результаты теории колебаний и ориентационных состояний в произвольных двумерных дипольных системах, которые прилагаются к объяснению наблюдаемых закономерностей в наиболее изученной двумерной дипольной системе поверхностных OH-групп. Для удобства изложения в разделе 2 приведены экспериментальные характеристики колебательных и ориентационных состояний этой системы, что позволило в последующих разделах проиллюстрировать теоретический материал соответствующими оценками.

Логика построения этих разделов основана на поэтапном включении в рассмотрение дипольного взаимодействия, которое формирует ориентационные конформации системы и приводит к коллективизации колебательных состояний отдельных полярных молекул.

В разделе 3 приводится структура колебательных и заторможенно-вращательных спектров изолированных (т.е. в отсутствие дипольного взаимодействия) поверхностных OH-групп с анализом влияния на эти спектры различных возмущений. Основные результаты, обсуждаемые в данном разделе, состоят в установлении доминирующей роли переориентационного механизма однородного уширения спектральных линий молекул, имеющих несколько равновесных ориентаций, который отличается от изложенного в [29] дефазировочного механизма ангармонической связью валентных колебательных и ориентационных состояний не в гамильтониане системы, а в операторе дипольного момента. В свою очередь, дефазировочный механизм, учитывающий при слабом обмене энергией с термостатом ангармоническую связь (4-й степени) высокочастотного колебания с вырожденными низкочастотными либрационными колебаниями молекулы [30], хорошо описывает наблюдаемое в различных системах [31 — 33] одностороннее температурное уширение спектральных линий комплексов с водородной связью. Для двухатомной группы, имеющей прочную связь только одного тяжелого атома с твердотельной матрицей, получена нетривиальная зависимость температурных смещений частот локальных колебаний от массы легкого атома, объясняющая наблюдаемые спектральные закономерности при изотопическом обмене [34, 35].

Раздел 4 содержит анализ ориентационного упорядочения диполей на различных двумерных решетках, а также в двумерной системе со случайным заполнением узлов решетки адсорбционных центров. Здесь приводятся результаты расчетов характеристик основных состояний, их устойчивости относительно термодинамических флуктуаций, оценки температур ориентационных фазовых переходов, областей существования паразелектрической, ферроэлектрической фаз и фазы дипольного стекла для двумерной неупорядоченной системы при точном учете дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий. Принципиально важными результатами данного раздела являются доказательство существования дальнего ориентационного порядка в двумерных решеточных дипольных системах [36, 37] и обоснование эффективности цепочечного представления дипольных взаимодействий для расчетов характеристик основного состояния и температур фазовых переходов [37, 38].

После обсуждения спектральных характеристик изолированных диполей и их ориентационных конформаций, возникающих за счет диполь-дипольных взаимодействий, в разделе 5 обсуждается дипольная перенормировка колебательных спектров полярных молекул в различных ориентационных фазах. Приводятся результаты по динамической и статической перенормировкам частот валентных и крутильных колебаний, обусловленные динамическим и статическим взаимодействиями диполей. Ориентационная неупорядоченность дипольных моментов, а также неупорядоченность их расположения на поверхности вызывает неоднородное уширение и асимметрию спектральных линий.

В последнем разделе 6 обсуждаются решенные и нерешенные вопросы теории двумерных дипольных систем, интерпретации экспериментальных данных, обозначены перспективы дальнейших исследований.

2. Инфракрасная спектроскопия поверхностных групп атомов с поворотными степенями свободы

Основную информацию о колебательных и ориентационных состояниях поверхностных групп атомов дает инфракрасная спектроскопия. Необходимая для измерений объемная концентрация этих объектов ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) достигается на высокодисперсных образцах с большой удельной поверхностью ($\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$). Низкоэнергетические ориентационные состояния приводят к хорошо наблюдаемым температурным зависимостям характеристик спектральных линий валентных колебаний, а также к дополнительным линиям составных частот. В обзоре [29] обсуждались результаты работ [39 — 42], в которых наблюдаемые температурные зависимости ширин линий валентных колебаний CO-групп в мостиковом положении на поверхности Ni(111) и SiH-групп на поверхности Si(100) связывались с низкочастотными крутильными или изгибными колебаниями тех же объектов и интерпретировались на основе обменной дефазированной модели. Однако в разделе 3 настоящего обзора будет показано, что эти и другие экспериментальные закономерности более адекватно описываются в рамках переориентационной модели уширения спектральных линий [19]. Для того чтобы избежать априорное преломление экспериментальных данных сквозь призму той или иной модели, авторы предпочли отделить в данном разделе обзор экспериментальных характеристик колебательных и ориентационных состояний наиболее изученной двумерной дипольной системы поверхностных OH-групп от теоретических интерпретаций и дать их подробное изложение в последующих разделах при обсуждении результатов соответствующих моделей.

В монографиях [4, 5] приводится обширный экспериментальный материал, в котором основное внимание уделялось вопросам классификации OH-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 подавляющем 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 OH-групп можно найти в нескольких статьях, на результатах которых здесь и остановимся.

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

$$\omega_{\max} = 3753,3 \pm 0,2 - (1,74 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} T, \quad (2.1)$$

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

$$\ln \Delta\omega_{1/2} = 2,10 \pm 0,08 - (442 \pm 35) T^{-1}, \quad (2.2)$$

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 $\Delta\omega_{1/2} \approx 2 \text{ см}^{-1}$. 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 $T = 300 - 800$ К для OH- и OD-групп дегидратированной поверхности SiO_2 , описанные в [17, 43], дают следующие результаты:

$$\omega_{\text{max}}^{\text{OH}} = 3753,93 \pm 0,15 - (1,56 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}T, \quad (2.3)$$

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

$$\ln \Delta\omega_{1/2}^{\text{OH}} = 2,10 \pm 0,06 - (477 \pm 34)T^{-1}, \quad (2.4)$$

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

Зависимости (2.4) 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

$$\Delta\omega_{1/2} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-3}T^{1,00 \pm 0,05}. \quad (2.5)$$

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 часов выдержки образца в вакууме (кривые 6 и 7 на рис. 1).

Кроме основного валентного колебания поверхностных OH- и OD-групп наблюдаются также их обертоны. В [44] приведены значения соответствую-

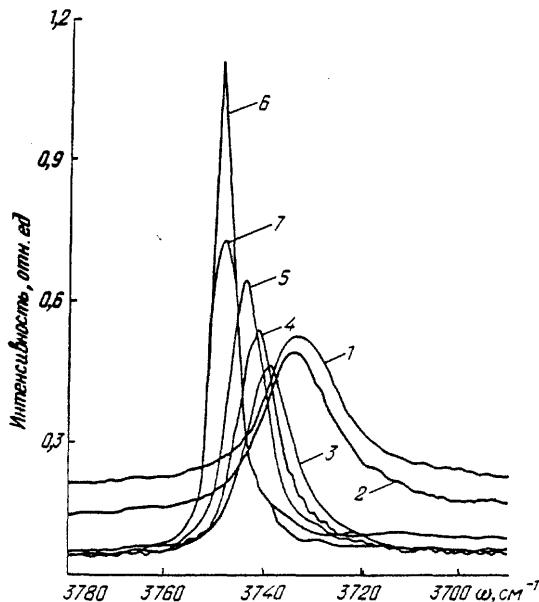


Рис. 1. Температурные и релаксационные изменения спектра ИК поглощения OH-групп на дегидратированной поверхности высокодисперсного кремнезема: 1 — 780, 2 — 720, 3 — 470, 4 — 360, 5 — 140, 6 — 25, 7 — 20°C — через 50 часов в вакууме (10^{-1} мм рт. ст.)

ших частот переходов из основного состояния осциллятора в первое (ω_{01}) и второе (ω_{02}) возбужденные. В случае поверхности SiO_2 эти значения составляют

$$\begin{aligned}\omega_{01}^{\text{OH}} &= 3749 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_{02}^{\text{OH}} = 7326 \text{ см}^{-1}, \\ \omega_{01}^{\text{OD}} &= 2761 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_{02}^{\text{OD}} = 5431 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}\quad (2.6)$$

В ряде работ вблизи интенсивной полосы поглощения на валентных О—H(D)-колебаниях наблюдались дополнительные широкие полосы. В [10, 11] для образцов кремнезема были 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 OH- и OD-групп. При этом интенсивность высокочастотных боковых полос превышала интенсивность низкочастотных. Эти же высокочастотные составляющие наблюдались и в [12] с анализом их возмущения различными факторами: адсорбция CO 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} [45, 46].

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 [47 — 49] форма обсуждаемой полосы хорошо описывалась искусственным ее разделением на три составляющие лоренцевы линии.

Спектры ИК поглощения высокодисперсного кремнезема с поверхностными OH-группами содержат набор пиков в длинноволновой области $100 - 300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). В [50] наблюдался пик при 150 см^{-1} . В спектрах неупругого

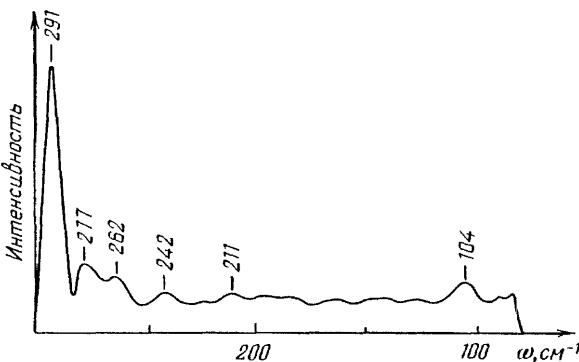


Рис. 2. Длинноволновый спектр ИК поглощения дегидратированного высокодисперсного кремнезема относительно тангенциального фона (температура — 20°C , вакуум — $10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$)

рассеяния нейtronов на силикагелях также наблюдались полосы с центрами 300, 200 и 80 см^{-1} [51].

Распределение OH-группы на поверхности SiO_2 определяется тем обстоятельством, что они могут связываться только с каждым вторым атомом кремния поверхности, которые отстоят друг от друга на 5 \AA и образуют подобие двумерной треугольной решетки [52 — 54]. Если не каждый второй поверхностный атом Si содержит OH-группу, то среднее расстояние между последними будут превышать значение 5 \AA . Так, по данным работы [53] среднее расстояние между OH-группами составляет $6 — 7 \text{ \AA}$, что соответствует следующей вероятности C заполнения поверхностного атома Si: $c = 0,5 — 0,7$. Здесь мы отвлекаемся от обсуждавшейся в [55] возможности существования двойных OH-групп на одном атоме кремния, расстояние между которыми меньше 3 \AA . Дипольный момент OH-группы поверхности SiO_2 оценивался в [56] значением 2,5 дебая.

В спектрах ИК-поглощения в области частот валентных колебаний OH- и OD-групп поверхности Al_2O_3 наблюдается набор спектральных линий: 3700, 3733, 3744, 3780 и 3800 см^{-1} для OH-групп и 2733, 2759 и 2803 см^{-1} для OD-групп [57]. Сведения о дополнительных спектральных линиях, наблюдавшихся в этих частотных областях, и их интерпретация, основанная на зависимостях частот валентных O—H(D)-колебаний от различной координации атомов алюминия и кислорода, содержатся в обзоре [58].

Кроме данных ИК-спектроскопии для изучения ориентационных фазовых переходов в двумерных дипольных системах особенно перспективны диэлектрические и калориметрические исследования. Обзор диэлектрических свойств нецентральных ионов в системах KCl:Li , NaBr:F , KCl:OH , RbCl:OH [2] показал, что объемной концентрации этих ионов $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вполне достаточно для получения температурной зависимости избыточной диэлектрической проницаемости. Использование сдвоенного калориметра для измерения теплоемкости молекул O_2 , адсорбированных на поверхности графита [59, 60], позволяет анализировать систему из 10^{21} молекул с разрешением теплоемкости до 10^{-2} Дж/К . Поскольку объемная концентрация поверхностных OH-групп в образцах высокодисперсного кремнезема достигает значения 10^{20} см^{-3} , то диэлектрические и калориметрические исследования этих систем не должны вызывать особых затруднений.

3. Структура колебательных и ориентационных состояний адсорбированной двухатомной молекулы

Теоретическое описание колебательных и ориентационных состояний адсорбированных молекул, независимо от природы адсорбционной связи (физическая адсорбция с энергиями меньшими 0,5 эВ, химическая адсорбция или прочные химические связи структурных групп атомов поверхности), в той или иной форме оперирует гамильтонианом системы общего вида [19]:

$$H = H_0 + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}, \quad (3.1)$$

в котором H_0 соответствует ядерным степеням свободы адсорбированной молекулы, H_{ph} — колебаниям атомов подложки, H_{int} — взаимодействию моле-

кулы с фононами или стационарным силовым полем подложки. Явный вид гамильтониана H_0 зависит от типа адсорбционной связи. Для случая физической адсорбции в качестве H_0 можно использовать гамильтониан молекулы газовой фазы, а с помощью H_{int} описать вносимые при адсорбции возмущения. Например, в [61] H_0 включал вращательные степени свободы двухатомной молекулы, а H_{int} формировал потенциалы вне и внутри плоскостных заторможенных вращений, возникающих при физической адсорбции. Полученный энергетический спектр заторможенного вращения использовался для численных расчетов теплоемкости, согласующихся с калориметрическими исследованиями [62].

Для хемосорбированных молекул или структурных групп атомов поверхности в гамильтониан H_0 целесообразно включать эффективное силовое поле атомов подложки, фиксированных в равновесных положениях, а в H_{int} — взаимодействие с соответствующими смещениями. Рассмотрим структуру колебательных и ориентационных состояний OH-группы, прочно связанной атомом кислорода с поверхностным атомом, образующим оксид [19]. Равновесные положения атома водорода определяются радиальным расстоянием $r_0 \approx 1 \text{ \AA}$ относительно атома кислорода, полярным углом $\theta_0 \approx 90^\circ$, отсчитываемым от нормали к поверхности и несколькими значениями азимутального угла $\varphi_j = \varphi_0 + (2\pi j/n)$, где $j = 1, \dots, n$, n — количество симметрично расположенных ближайших атомов кислорода подложки. Довольно жесткая фиксация атома водорода относительно переменных r и θ сочетается с заторможенным вращением в плоскости поверхности, которое описывается переменной φ . За счет малой массы m_H атома водорода параметры его движения сильно отличаются от характеристик других атомов системы и одночастичный гамильтониан H_0 в гармоническом приближении валентных и деформационных колебаний принимает вид [17 — 19]

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2 + \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + U(\varphi), \quad (3.2)$$

где Δ — оператор Лапласа, $m = m_H m_O / (m_H + m_O)$ — приведенная масса OH-системы, k_r , k_θ — соответствующие силовые постоянные,

$$U(\varphi) = \frac{1}{2}\Delta U_\varphi \{1 - \cos[n(\varphi - \varphi_0)]\} \quad (3.3)$$

— n -яный потенциал заторможенного вращения с энергетическим барьером переориентации ΔU_φ .

Энергетические уровни системы в рассматриваемом приближении представляют собой эквидистантные наборы 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 спектр заторможенного вращения $\epsilon_{f\varphi}$, характерный вид которого представлен на рис. 3 и определяется величиной приведенного барьера $p = \Delta U_\varphi / \hbar\omega_\varphi = (2I\Delta U_\varphi)^{1/2} / n\hbar$. При $p \gtrsim 1$ уровни заторможенного вращения можно классифицировать квантовым числом

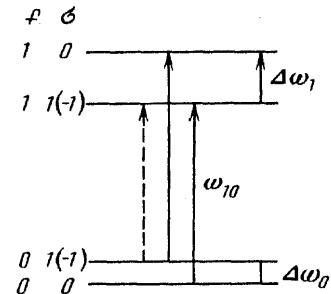


Рис. 3. Схема расположения нижних энергетических уровней спектра заторможенного вращения и разрешенных дипольных переходов (дополнительные по отношению к случаю $n = 2$ значения $\sigma = -1$ и отмеченный штриховой стрелкой переход возникают при $n = 3$)

$f = 0, 1, \dots$, которое в пределе $p \gg 1$ описывает уровни гармонического осциллятора $\epsilon_f = \hbar\omega_\varphi(f + 1/2)$ с частотой крутильных колебаний $\omega_\varphi = n(\Delta U_\varphi/2I)^{1/2}$ и целочисленным трансляционным квантовым числом σ с основной областью из n значений: $-n/2 < \sigma \leq n/2$. Самые нижние энергетические уровни расщеплены на величину

$$\Delta\epsilon_0 \approx \kappa(n) \frac{n^2 \hbar^2}{\pi I} e^{1/2} 2^{5/2} p^{3/2} e^{-4p}, \quad (3.4)$$

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

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

$$\omega_{10} \approx \omega_\varphi [1 - (4p)^{-1} - (4p)^{-2}]. \quad (3.5)$$

В противоположном предельном случае ($p \ll 1$) имеем спектр плоского свободного ротатора $\epsilon_\alpha = \hbar^2 \alpha^2 / 2I$, $\alpha = 0 \pm 1, \dots$

Форма спектральных линий ИК поглощения определяется частотной зависимостью мнимой части тензора поляризуемости системы, который выражается через усредненный по распределению Гиббса коммутатор декартовых компонент операторов дипольного момента в различные моменты времени. Вектор дипольного момента $\vec{\mu}$ изолированной поверхностью ОН-группы можно представить как произведение эффективного заряда q на радиус-вектор \mathbf{r} , проведенный от атома кислорода к атому водорода. Тогда все спектральные характеристики изолированной ОН-группы будет определять запаздывающая функция Грина ($\Phi\Gamma$) [63]

$$g^{\alpha\beta}(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [\hat{r}^\alpha(t), \hat{r}^\beta(0)] \rangle, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (3.6)$$

где $\theta(t)$ — тета-функция, равная 1 при $t > 0$ и 0 при $t < 0$. Разлагая вектор \mathbf{r} на гравитационным $\Delta\mathbf{r}$ деформационным $\Delta\theta$ и смещениям:

$$\mathbf{r} = (r_0 + \Delta r) \mathbf{e}_\varphi - (r_0 + \Delta r) \Delta\theta \mathbf{k}_z, \quad (3.7)$$

где $\mathbf{k}_z = (0, 0, 1)$, а $\mathbf{e}_\varphi = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$ — орт ориентации ОН-группы в плоскости поверхности, искомую $\Phi\Gamma$ (3.6) можно выразить через $\Phi\Gamma$ валентных, деформационных и заторможенно-вращательных состояний, которые определяются аналогично (3.6) с заменами \mathbf{r} на $\Delta\mathbf{r}$, $\Delta\theta$ и \mathbf{e}_φ . В результате спектральные

линии деформационных и составных валентно-деформационных колебаний при $\omega_r > \omega_\theta$ будут пропорциональны

$$\begin{aligned} \text{Im } g^{zz}(\omega) = & -\frac{\pi}{2m\omega_\theta} \left\{ \delta(\omega - \omega_\theta) + \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_r} \frac{1 - e^{-\hbar\omega/T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_r/T})(1 - e^{-\hbar\omega_\theta/T})} \times \right. \\ & \left. \times [\delta(\omega - \omega_r - \omega_\theta) + e^{-\hbar\omega_\theta/T} \delta(\omega - \omega_r + \omega_\theta)] \right\}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

где $\omega_{\text{rot}} \equiv \hbar/(2I)$ — квантовая частота свободного вращения. Здесь и ниже за исключением численных оценок температура T измеряется в энергетических единицах.

Длинноволновый спектр ИК поглощения пропорционален мнимой части Φ Г заторможенного вращения:

$$\begin{aligned} \text{Im } g_\varphi^{\alpha\beta}(\omega) = & -\frac{\pi}{\hbar} \sum_{f\sigma, f'\sigma'} \rho_{f\sigma}(T) \langle f\sigma | \hat{e}_\varphi^\alpha | f'\sigma' \rangle \times \\ & \times \langle f'\sigma' | \hat{e}_\varphi^\beta | f\sigma \rangle (1 - e^{-\hbar\omega_{f\sigma, f\sigma'}/T}) \delta(\omega - \omega_{f\sigma', f\sigma}) \approx -\frac{\pi\Delta\omega_0}{T} e^\alpha e^\beta \delta(\omega - \Delta\omega_0) - \\ & - \frac{\pi}{\hbar} \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_\varphi} e_\perp^\alpha e_\perp^\beta [\delta(\omega - \omega_\varphi) - \delta(\omega + \omega_\varphi)]; \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\alpha, \beta = x, y, \quad \omega_{f\sigma', f\sigma} = (\epsilon_{f\sigma'} - \epsilon_{f\sigma})/\hbar,$$

$$\rho_{f\sigma}(T) = e^{-\epsilon_{f\sigma}/T} / \sum_{f\sigma} e^{-\epsilon_{f\sigma}/T}.$$

Приближенное выражение в (3.9) описывает наиболее интенсивные полосы с частотами $\Delta\omega_0$ и $\omega_{10} \approx \omega_\varphi$ (см. рис. 3), которые проявляются и в области частот валентных колебаний:

$$\begin{aligned} \text{Im } g^{\alpha\beta}(\omega) \approx & -\frac{\pi}{2m\omega_r} [e^\alpha e^\beta \delta(\omega - \omega_r) + \\ & + \frac{\omega_{\text{rot}}}{\omega_\varphi} e_\perp^\alpha e_\perp^\beta \frac{1 - e^{-\hbar\omega/T}}{(1 - e^{-\hbar\omega_r/T})(1 - e^{-\hbar\omega_\varphi/T})} \times \\ & \times [\delta(\omega - \omega_r - \omega_\varphi) + e^{-\hbar\omega_\varphi/T} \delta(\omega - \omega_r + \omega_\varphi)]], \quad \alpha, \beta = x, y. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Орты \mathbf{e} и \mathbf{e}_\perp в (3.9), (3.10) ориентированы в плоскости поверхности вдоль и поперек равновесной связи О—Н.

Соотношения (3.8) — (3.10) определяют общую структуру полос ИК-поглощения поверхностной ОН-группы. Поскольку $\omega_r \sim 3750 > \omega_\theta \sim 1000 > \omega_\varphi \sim 200 \gg \omega_{\text{rot}} \sim 20 \text{ см}^{-1}$, причем при комнатных температурах $\hbar\omega_\varphi \sim T$, то, кроме основных полос на частотах ω_r , ω_θ и ω_φ , должны наблюдаться менее интенсивные полосы на составных частотах $\omega_r + \omega_\theta$, $\omega_r + \omega_\varphi$, зафиксированные для ОН(Д)-групп поверхности SiO_2 в [12], и на частоте $\omega_r - \omega_\varphi$ [10, 11] с сильно зависящей от температуры интенсивностью.

Используя неогрубленное соотношение (3.9) для спектра заторможенного

вращения, можно убедиться, что полоса на частоте ω_r имеет тонкую структуру из спектральных линий, смещенных на величину туннельного расщепления $\Delta\epsilon_0/\hbar$ (см. (3.4)). Разрешение этой тонкой структуры зависит от ширины соответствующих спектральных линий. То же самое относится и к составным частотам $\omega_r \pm \omega_\varphi$ за счет набора дипольных переходов, сгруппированных в спектре заторможенного вращения вблизи значения частоты ω_φ .

Первые расчеты спектра заторможенного вращения OH-групп поверхности SiO_2 проводились в [13]. В таблице указаны значения частот разрешенных переходов между нижними уровнями, изображенными на рис. 3, для различных значений барьеров переориентации OH- и OD-групп при $n = 2$ и 3. Звездочками отмечены значения барьеров для подложек Al_2O_3 и SiO_2 , при которых получаются наблюдаемые частоты переходов 3700, 3733, 3744, 3780 и 3800 см^{-1} для OH-групп и 2733, 2759 и 2803 см^{-1} для OD-групп поверхности Al_2O_3 ($n = 2$), а также имеется совпадение с квантово-химическим расчетом барьера $\Delta U_\varphi = 54,7 \text{ мэВ}$ в [65] для поверхности SiO_2 ($n = 3$) и соответствие с энергией активации вращения $\Delta\epsilon_{\text{rot}} \approx \Delta U_\varphi - (\hbar\omega_\varphi/2) \approx 39 \text{ мэВ}$, найденной в [9]. Значению $\Delta U_\varphi \approx 54,7 \text{ мэВ}$ соответствуют частоты крутильных колебаний $\omega_{11,01}^{\text{OH}} \approx 208 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{11,01}^{\text{OD}} \approx 171 \text{ см}^{-1}$, тогда как экспериментальные значения примерно равны 100 и 75 см^{-1} [11, 12]. Это расхождение снимается при учете сдвига частот, обусловленном диполь-дипольным взаимодействием [66] (см. раздел 5).

Значения энергетических барьеров переориентации ΔU_φ и соответствующих им частот ω_{10} , $\Delta\omega_0$, $\Delta\omega_1$ разрешенных дипольных переходов (см. рис. 3) для OH- и OD-групп, находящихся в двумяных ($n = 2$) и трехъярусных ($n = 3$) азимутальных потенциалах (3.3) при $I_{\text{OH}} = 1,48 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $I_{\text{OD}} = 2,80 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ [13, 19, 64] ($p = (2I_{\text{OH}(\text{D})}\Delta U_\varphi)^{1/2}/n\hbar$ — приведенный барьер)

p	OH-группы				OD-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}
<i>n</i> = 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
<i>n</i> = 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

Следует учитывать также, что частоты ω_φ крутильных колебаний поверхностных OH (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 [19]:

$$S(\omega^2) = \frac{M^2 \omega^4}{m(m+M)\omega_\varphi^4} \frac{\rho_S(\omega^2)}{\left(\frac{M}{m} \frac{\omega^2 - \omega_\varphi^2}{\omega_\varphi^2} - \omega^2 P_S(\omega^2) \right)^2 + \left(\pi \omega^2 \rho_S(\omega^2) \right)^2}, \quad (3.11)$$

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:

$$P_S(\omega^2) = \int_0^{\infty} \frac{\rho_S(\tilde{\omega}^2) d\tilde{\omega}^2}{\omega^2 - \tilde{\omega}^2}. \quad (3.12)$$

В дебаевском приближении

$$\rho_S(\omega^2) = \frac{3\omega}{2\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega), \quad P_S(\omega^2) = \frac{3}{\omega_D^2} \left(\frac{1}{2} \frac{\omega}{\omega_D} \ln \left| \frac{\omega_D + \omega}{\omega_D - \omega} \right| - 1 \right) \quad (3.13)$$

при $\omega_\varphi \ll \omega_D$ (ω_D — дебаевская частота) получаем следующие асимптотики для максимума и полуширины спектральной линии квазилокальных колебаний [19]:

$$\omega^2 \approx \omega_\varphi^2 \left(1 - \frac{m}{M} \frac{\omega_\varphi^2}{\omega_D^2} \right), \quad \Delta\omega_{1/2} \approx \frac{3\pi}{4} \frac{m(m+M)}{M^2} \left(\frac{\omega_\varphi}{\omega_D} \right)^3 \omega_\varphi, \quad (3.14)$$

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 с достаточно большой амплитудой изменения функции, за счет которых может возникнуть несколько квазилокальных частот колебаний [67]. 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 $200 - 300 \text{ см}^{-1}$.

Однородное уширение высокочастотных спектральных линий валентных колебаний изолированных OH (D)-групп может быть связано с ангармоническим распадом высокочастотного возбуждения на 5 — 7 низкочастотных фононов подложки [68], однако расчетная величина этого уширения крайне мала и не может наблюдаться. Другой механизм уширения связан со стохастическим процессом переориентации OH (D)-групп, который с различным уровнем строгости рассматривался в [14, 17, 43, 69]. Приведем наиболее строгий результат работы [69], в которой показано, что основное воздействие на переориентации оказывают силы инерции Даламбера, обусловленные фононными толчками подложки, и искомая скорость переориентации определяется выражением

$$w \approx \frac{m\omega_\varphi^4}{4\pi\rho c^3} [\exp(\hbar\omega_\varphi T^{-1}) - 1]^{-1}, \quad (3.15)$$

где для OH-групп поверхности SiO_2 $m \approx 1,67 \cdot 10^{-24}$ г — масса переориентирующегося атома, $\omega_\varphi \approx 3,77 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (200 см^{-1}) — частота крутых колебаний, $\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3$ — плотность материала подложки, $c \approx 5,6 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ — средняя скорость звука. Отождествление со скоростью переориентации вероятности перехода в первое возбужденное состояние крутых колебаний, которая фактически и представлена формулой (3.15), объясняется тем, что для данной системы $\hbar\omega_\varphi \sim \Delta U_\varphi$ и рассматриваемый переход сопровождается переориентацией.

В области комнатных температур $w(T) \sim \exp(-\hbar\omega_\varphi/T)$, что согласуется с экспериментальными зависимостями (2.2), (2.4), причем при $T \gg \hbar\omega_\varphi/k_B \approx 288 \text{ К}$ $w(T) \sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}T$ и получаем экспериментальную зависимость (2.5). Для принятых в формуле (3.15) значений параметров и $T = 300 \text{ К}$ получаем теоретическое значение $w \approx 4,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ($2,3 \text{ см}^{-1}$), которое по порядку величины хорошо согласуется с экспериментальным значением $2\Delta\omega_{1/2} \approx 3,0 \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$.

В области низких температур ($k_B T \sim \Delta\epsilon_0 \ll \hbar\omega_\varphi$) 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 [70]). В [19] показано, что для рассматриваемых здесь систем однофононная релаксация реализуется при $T < T^* \sim 30 \text{ К}$, двухфононная при $T^* < T < T^{**} \sim 170 \text{ К}$, тогда как при $T > T^{**}$ начинает доминировать термоактивационный механизм (3.15). Уширение спектральных линий поверхностных OH-групп за счет туннельной релаксации ($\sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ при $T = T^*$) на много порядков меньше, чем $\Delta\epsilon_0/\hbar$, и этот механизм уширения оказывается пренебрежимо малым по сравнению с неоднородным уширением статическими электрическими полями неупорядоченных систем диполей (см. раздел 5).

Обратим внимание, что переориентационный механизм уширения, обусловленный связью колебательной и ориентационной переменных в операторе дипольного момента, не сопровождается дефазировкой валентного колебания, рассматриваемой в [29, 39 — 42]. Поэтому и выражение (3.15) для полной ширины спектральной линии, которое можно представить в виде: $w = \eta n(\omega_\varphi)$, $\eta = 2\Delta\omega_{1/2}$ ($\Delta\omega_{1/2}$, дается формулой (3.14), а $n(\omega_\varphi)$ — температурно зависящий фактор статистики Бозе—Эйнштейна, входящий в выражение (3.15)), отличается от результата дефазировочной модели $w = 2(\delta\omega)^2 n(\omega_\varphi)(n(\omega_\varphi) + 1)\eta^{-1}$, справедливого при $\eta \gg \delta\omega$ [29], где $\delta\omega$ — коэффициент ангармонической связи 4-й степени между валентным и крутых колебаниями. Интересно, что проведенные в [39] оценки параметров $\delta\omega \sim 1 \text{ см}^{-1}$, $\eta \sim 30 \text{ см}^{-1}$ для CO-групп в мостиковом положении на поверхности $\text{Ni}(111)$ не могли удовлетворять наблюдаемым уширениям $w \sim 10 \text{ см}^{-1}$ спектральных линий CO-колебаний, которые хорошо описывались примерно одинаковыми значениями $\delta\omega \sim \eta \sim 30 \text{ см}^{-1}$ с $\omega_\varphi \approx 220 \text{ см}^{-1}$ [39 — 41]. При $\delta\omega \sim \eta$ приведенный результат дефазировочной модели (справедливый только при $\eta \gg \delta\omega$) с точностью до сомножителя

$n(\omega_\varphi) + 1 \sim 1$ переходит в формулу (3.1) для переориентационного механизма уширения. Если учесть, что экспериментальные точки в области температур 100 — 300 К с равным успехом можно описать факторами $n(\omega_\varphi)$ и $n(\omega_\varphi)(n(\omega_\varphi) + 1)$, то наблюдавшиеся в [39 — 42] уширения полос валентных CO- и SiH-колебаний, по всей видимости, точно так же как и для OH-колебаний [9, 17, 43], связаны с переориентациями исследуемых объектов. Этот механизм характеризуется только одним параметром η , оценки которого хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Дефазировочный механизм уширения становится доминирующим, когда коэффициент ангармонизма $\delta\omega$ существенно превышает энергетический обмен η низкочастотных мод объекта с фононами термостата. Такая ситуация реализуется для различных комплексов с водородными связями, в который высокочастотное (ω_r) колебание ангармонически связано с несколькими вырожденными (с кратностью $l \sim 4$) либрационными модами низкой частоты ω_φ . За счет этого наблюдается сильное одностороннее температурное уширение, при котором односторонний сдвиг максимума полосы пропорционален ее ширине и при достаточно высоких температурах ($T > \hbar\omega_\varphi$) линейно возрастает с ростом температуры [31 — 33]. Форма односторонне уширенной полосы комплекса с водородной связью описывается следующей спектральной функцией [30]:

$$S(\omega) = \frac{\omega_\varphi}{(l-1)! |\delta\omega| T} \theta(z) z^{l-1} e^{-z}, \quad z = \frac{\omega_\varphi}{\delta\omega T} (\omega - \omega_r), \quad (3.16)$$

которая кроме линейного закона возрастания с температурой ширины полосы и сдвига ее максимума порядка 100 см^{-1} дает еще и экспериментально найденный в [31, 32] коэффициент пропорциональности между ними, равный 1,4 при $l = 4$. Сужение полосы при увеличении энергетического обмена η согласуется с результатами феноменологической модели случайной частотной модуляции [71, 72].

Потенциал валентных OH (D)-колебаний хорошо аппроксимируется моделью осциллятора Морзе [44], которая позволяет связать силовую постоянную k_r и коэффициенты ангармоничности α_r, β_r в разложении

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2 - \frac{1}{3}\alpha_r(r - r_0)^3 + \frac{1}{4}\beta_r(r - r_0)^4 \quad (3.17)$$

с экспериментально измеряемыми частотами переходов (2.6) [34, 73]:

$$\begin{aligned} k_r &= m(3\omega_{01} - \omega_{02})^2 \approx 858 \text{ Н/м}, \\ \alpha_r &= \frac{3}{2}k_r[m\hbar^{-1}(2\omega_{01} - \omega_{02})]^{1/2} \approx 2,83 \cdot 10^{13} \text{ Н/м}^2, \end{aligned} \quad (3.18)$$

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

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

За счет кубического ангармонизма α_r частота колебаний оказывается зависящей от внешнего электрического поля E , приложенного к осциллятору со

статическим дипольным моментом $\vec{\mu}$ (колебательный эффект Штарка [74]):

$$\tilde{\omega}_r \approx [1 - (\alpha_r \vec{\mu} \cdot \mathbf{E} / r_0 k_r^2)] \omega_r \quad (3.19)$$

Если дипольный осциллятор имеет переориентационную степень свободы, то в возмущающем электрическом поле \mathbf{E} энергетически выгодна ориентация $\vec{\mu}$ вдоль вектора \mathbf{E} . Среднее значение косинуса угла φ между векторами $\vec{\mu}$ и \mathbf{E} при учете взаимодействия с термостатом подложки дается соотношением [14]

$$\overline{\cos \varphi} = I_1(z) / I_0(z), \quad z = \mu E / T, \quad (3.20)$$

где $I_0(z)$ и $I_1(z)$ — бесселевы функции мнимого аргумента первого рода. Значения $\overline{\cos \varphi}$ в (3.20) положительны, поэтому возмущение переориентирующими группами уменьшает (согласно (3.19)) частоту валентных колебаний.

С другой стороны, то же самое возмущение должно увеличивать частоту кривильного колебания

$$\tilde{\omega}_\varphi \approx [\omega_\varphi^2 + (\mu E / I)]^{1/2}. \quad (3.21)$$

Эти соображения, представленные в [73], объясняли наблюдавшиеся в [12] закономерности в смещениях полос ИК-поглощения OH(D)-групп поверхности SiO_2 при различных возмущениях. Отметим, что по результатам работы [64] эти же возмущения сильно искажают боковые спектральные линии на частотах $\omega_r \pm \Delta\epsilon_0/\hbar$ и могут приводить к спектральной неразрешимости тонкой структуры полосы на частоте ω_r .

Для интерпретации линейных температурных зависимостей (2.1), (2.3) частот валентных OH (D)-колебаний в [34, 35] рассматривалась модель двухатомного ангармонического осциллятора (с потенциалом (3.17) 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 $T \geq \hbar\omega_D$ зависимость $\omega_r(T)$ оказывается линейной и определяется параметрами (3.18), 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 $\langle \omega_\nu^{-2}(q) \rangle$ фононного спектра подложки:

$$\frac{d\omega_r}{dT} \approx -\frac{9(k_r/m_1)^{1/2}}{8U(r_0)} \gamma \left(\gamma - \frac{7}{9} \right) \frac{\epsilon^{-1/2}(\kappa + \epsilon^2)}{(1 + \epsilon)^{3/2}(1 + \kappa)},$$

$$\epsilon = \frac{m_2}{m_1}, \quad \gamma \approx \omega_D^2 \langle \omega_\nu^{-2}(q) \rangle = \frac{\omega_D^2}{3N} \sum_{q,\nu} \frac{1}{\omega_\nu^2(q)} \approx 3.$$
(3.22)

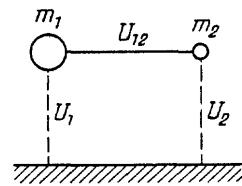


Рис. 4. Модель двухатомного осциллятора, связанного с подложкой

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

В соотношении (3.22) присутствуют два вклада, пропорциональные $\kappa\epsilon^{-1/2}$ и $\epsilon^{3/2}$. Первый из них связан с непосредственным воздействием фононов подложки на атом m_2 и поэтому уменьшается с ростом m_2 . При $\epsilon \ll 1$ и

$\chi \sim 1$ 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 [69]. Его увеличение с ростом m_2 обусловлено соответствующим увеличением силы Даламбера, приводящим к усилению косвенного воздействия фононов на атом m_2 . Для OH(D)-системы, связанной с подложкой через атом кислорода, $\chi \sim 0,01 \ll 1$ ($U_1 \sim 5$ эВ — энергия связи атомов в твердом теле, $U_2 \sim 0,1$ эВ — вандерваальсовы взаимодействия) и вклады $\chi\epsilon^{-1/2}$, $\epsilon^{3/2}$ примерно одинаковы, что дает слабую зависимость от ϵ в экспериментальных значениях $d\omega_r/dT$ (2.1), (2.3) при $\epsilon = 1/16$ и $1/8$.

Размерный сомножитель в (3.22) при учете значений в (3.18) оказывается равным $-0,0166 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$. Два неизвестных параметра γ и χ можно теперь найти из экспериментальных данных (2.1), (2.3) при $\epsilon = 1/16$ и $1/8$: $\gamma = 4,3 \pm 0,2$, $\chi = 0,013 \pm 0,002$, что хорошо согласуется с проведенными порядковыми оценками. При значении $\epsilon = 3/16$, соответствующем "тяжелой" гидроксильной группе с тритием, получаем предсказательную оценку: $d\omega_r/dT = -(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$ [34, 35].

В работе [75] рассматривалось снятие вырождения силовым полем подложки энергетических уровней двумерных деформационных колебаний атома кислорода поверхности OH-группы, а также их взаимодействие с туннельно-расщепленными уровнями (3.4) 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 поверхности OH(D)-группы дают вполне удовлетворительное описание имеющимся данным ИК-спектроскопии. Тем не менее, поскольку среднее расстояние между соседними OH-группами на поверхности SiO_2 составляет $6 — 7 \text{ \AA}$, то энергия их дипольного взаимодействия $V = \mu^2/a^3 \sim 10$ мэВ оказывается примерно того же порядка, что барьер переориентации ΔU_φ или энергия $k_B T$ при комнатных температурах, и учет дипольного взаимодействия в рассматриваемых системах необходим даже из общих соображений.

4. Ориентационное упорядочение в двумерных дипольных системах

В теории фазовых переходов наиболее изучены системы с короткодействующими взаимодействиями, что обусловлено необходимостью описания ферромагнетиков с обменным взаимодействием спинов и существенным упрощением задачи в приближении ближайших соседей. Необычными свойствами обладает плоская вырожденная система моментов с короткодействующим гейзенберговским взаимодействием. В этой системе отсутствует дальний порядок [76], однако существует переход в фазу с ближним порядком, называемую фазой Березинского—Костерлица—Таулесса [77, 78] и характеризующуюся степенным поведением коррелятора моментов за счет спин-волновых или вихревых возбуждений. Добавление к сильному ферромагнитному слабого дипольного взаимодействия стабилизирует дальний порядок [79, 80].

Двумерные системы, в которых существенную роль играет дальнодействующее дипольное взаимодействие, представляют интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, они отличаются от плоских вырожденных систем с короткодействующим гейзенберговским взаимодействием наличием ориентационного дальнего порядка для любых двумерных решеток Браве (кроме квадратной) [36, 37], причем в неупорядоченной системе с беспорядком заполнения диполями узлов решетки возникает двумерная фаза дипольного стекла [81]. Во-вторых, анизотропное дипольное взаимодействие может приводить к сложным конфигурациям дипольных моментов в основном состоянии при температуре $T = 0$, расчеты которых представляют самостоятельный интерес и проводились различными методами в [21, 27, 28, 66, 82 – 87]. В-третьих, к обсуждаемым системам относится довольно широкий класс объектов (дипольные радикалы с поворотной степенью свободы на поверхности оксидов [19] или внедренные в межслоевые промежутки интеркалированных соединений [23, 24], дипольные головки фосфолипидных молекул биомембран [20]). Колебательные возбуждения в этих объектах экспериментально наблюдаются и их характеристики зависят от типа упорядочения.

Первый шаг в исследовании ориентационного упорядочения двумерных дипольных систем состоит в анализе основного состояния. Если ориентации жестких диполей описывать двумерными ортами \mathbf{e}_r , лежащими в плоскости решетки, то основное состояние соответствует минимуму гамильтонiana системы

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} V^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{e}_r^\alpha \mathbf{e}_{r'}^\beta, \quad (4.1)$$

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 Браве, а тензор $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ в случае диполь-дипольного взаимодействия определяется соотношением

$$V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = V D^{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{r}}{a_1} \right), \quad V = \frac{\mu^2}{a_1^3}, \quad D^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^5} \quad (4.2)$$

(μ — дипольный момент). Здесь и ниже по дважды повторяющимся греческим индексам $\alpha, \beta = x, y$ декартовых осей координат подразумевается суммирование. Полная энергия и периодическая структура ориентации N диполей в основном состоянии определяется соотношениями [38, 88]:

$$H = \frac{1}{2} N \tilde{V}_1, \quad \mathbf{e}_r = \tilde{\xi}_j(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

$$\tilde{\xi}_j(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^L C_{jl} \tilde{\xi}_j(\mathbf{k}_l) \exp(i \mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}), \quad \sum_{l=1}^L |C_{jl}|^2 = 1, \quad j = 1, 2,$$

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

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.4)$$

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

"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 $\xi_1(\mathbf{r})$ для произвольного анизотропного взаимодействия существенно ограничивает возможные периодические конфигурации дипольных моментов в основном состоянии, которые кроме полидоменных структур могут быть только однородными, а также с удвоенным или четверенным периодом решетки: $\mathbf{k}_l = \mathbf{h}/2, \mathbf{h}/4$, где $\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2$ — произвольный вектор обратной решетки ($\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, h_1, h_2 = 0, \pm 1, \dots$) [38]. Для решеточных систем с диполь-дипольным взаимодействием случайные минимумы $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ с $\mathbf{k} \neq \mathbf{h}/2$ отсутствуют и 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 выражения (4.1) по ориентациям \mathbf{e}_ρ в четырех подрешетках, рассматриваемых в двумерном аналоге [84] метода Латтинжера—Тиссы [82]. Значения $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ с перечисленными четырьмя векторами $\mathbf{k} = \mathbf{h}/2$, вообще говоря, не могут быть одинаковыми. Возможны только два случая, когда минимальным окажется одно из этих значений или (для решеток с осями симметрии выше второго порядка) два равных значения $\tilde{V}_1(\mathbf{b}_1/2) = \tilde{V}_1(\mathbf{b}_2/2)$. Эти соображения показывают, 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. Вырождение основного состояния происходит как за счет совпадения минимальных значений $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ в двух точках границы первой зоны Бриллюэна $\mathbf{k} = \mathbf{b}_1/2$ и $\mathbf{k} = \mathbf{b}_2/2$, так и вследствие равенства $\tilde{V}_1(\mathbf{k}) = \tilde{V}_2(\mathbf{k})$ в одной и той же точке $\mathbf{k} = \mathbf{h}/2$. Естественным следствием вырождения основного состояния является наличие голдстоуновской моды в спектре ориентационных колебаний [88].

Приведем характеристики основных состояний диполей (с дипольным взаимодействием (4.2)) на квадратной, треугольной, прямоугольной и ромбических решетках. Основное состояние квадратной решетки диполей впервые было установлено методом Латтинжера—Тиссы в [84] и минимизацией $\tilde{V}_1(\mathbf{k})$ в [27, 28]. Энергия этого состояния в расчете на один диполь равна: $H_0 = (1/2)\tilde{V}_1(\mathbf{b}_1/2) = (1/2)\tilde{V}_1(\mathbf{b}_2/2) = -2,5495V$, что примерно на $\Delta H_0 = 0,291V$ ниже энергии ферроэлектрического состояния. Соответствующие конфигурации диполей имеют микровихревую структуру с периодом $2a$ и с вырождением по углу α (рис. 5,а). Разложение фурье-компонент тензора дипольного взаимодействия вблизи минимальной точки на границе первой зоны Бриллюэна при выборе декартовых осей Ox и Oy соответственно вдоль \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 (рис. 5,б) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{b}_1/2) = & \begin{pmatrix} 6,033 & 0 \\ 0 & -5,099 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1,170 & 0 \\ 0 & 0,145 \end{pmatrix} q_x^2 + \\ & + \begin{pmatrix} -1,333 & 0 \\ 0 & 1,786 \end{pmatrix} q_y^2 - 0,879 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} q_x q_y, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $q = ka \ll 1$, $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$, а выражение для $\tilde{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{b}_2/2)$ следует из (4.5)

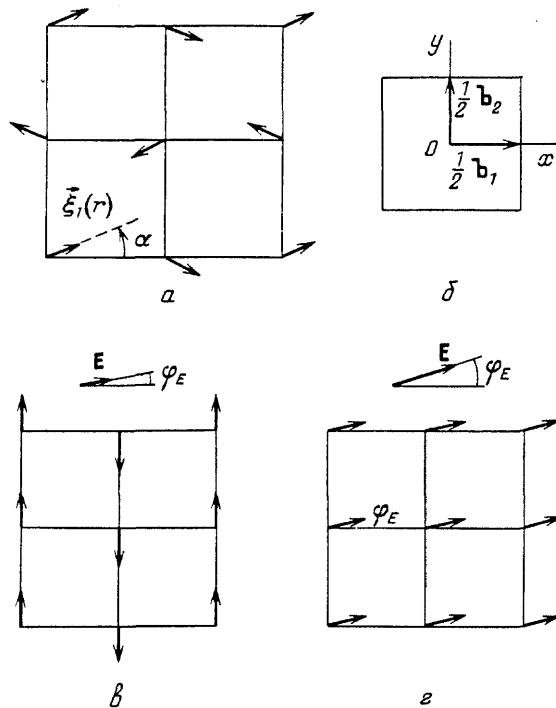


Рис. 5. Основное состояние на квадратной решетке диполей. *а* — Ориентации дипольных моментов. *б* — Волновые векторы структуры в первой зоне Бриллюэна. *в, г* — Ориентации дипольных моментов соответственно в бесконечно малом и большом внешних электрических полях

при заменах $q_x \leftrightarrow q_y$ и $xx \leftrightarrow yy$ компонент матриц. Собственные векторы в уравнении (4.4) и коэффициенты C_{jl} в (4.3) определены следующим образом:

$$\tilde{\xi}_2(\vec{b}_1/2) = \tilde{\xi}_1(\vec{b}_2/2) = (1, 0), \quad \tilde{\xi}_2(\vec{b}_2/2) = \tilde{\xi}_1(\vec{b}_1/2) = (0, 1), \quad (4.6)$$

$$C_{11} = -C_{21} = \sin \alpha, \quad C_{12} = C_{22} = \cos \alpha.$$

Бесконечно малое внешнее электрическое поле E под произвольным углом φ_E к оси $0x$ снимает вырождение основного состояния и проводит к слоистой (с периодом $2a$) структуре ориентации диполей вдоль одной из осей решетки, составляющей наибольший (т.е. в интервале от 45 до 90°) угол с вектором поля [89] (рис. 5,в). В этой фазе энергия основного состояния квадратична по полю. При выполнении приближенного равенства

$$\mu E \approx 2 \frac{1 - \sin \varphi_E}{\cos^2 \varphi_E} \Delta H_0, \quad 0 \leq \varphi_E \leq 45^\circ, \quad (4.7)$$

система переходит в ферроэлектрическую фазу с ориентацией диполей по полю (рис. 5,г); при этом энергия основного состояния линейно уменьшается с ростом E . Метастабильные состояния этой системы исследовались в [90]. Таким образом, в отличие от обычной ситуации, когда внешнее поле ориентирует дипольные моменты вдоль своего направления (например, в сегнето-

электриках), в рассмотренном случае возмущающее поле вызывает поперечные ориентации диполей вдоль осей решетки. Кроме того, достаточно слабыми полями ($E \sim \Delta H_0/\mu \ll H_0/\mu \sim$ 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 было установлено в [27, 28]. Характеристики этого состояния даются соотношениями (см., также [66])

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2} \tilde{V}_1(0) = \frac{1}{2} \tilde{V}_2(0) = -2,7585V, \\ \tilde{D}_1(k) &\approx -D_0 + 0,2633q^2, \quad \tilde{D}_2(k) \approx -D_0 + (4\pi/\sqrt{3})q, \\ D_0 &= 5,517, \quad \tilde{\xi}_1(0) = (\cos \alpha, \sin \alpha), \quad \tilde{\xi}_2(0) = (-\sin \alpha, \cos \alpha), \\ C_{11} &= C_{21} = 1, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где $q = ka \ll 1$. Полные зависимости $\tilde{D}_j(k)$ вдоль симметричных направлений первой зоны Бриллюэна для квадратной и треугольной решеток диполей вычислялись в [66] и представлены на рис. 6. В приближении круговой (радиуса

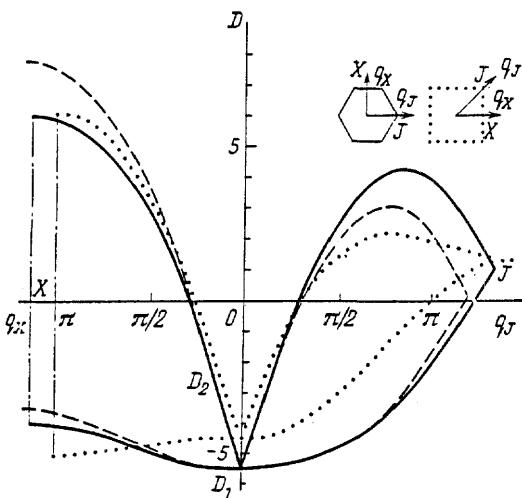


Рис. 6. Собственные значения фурье-компоненты тензора дипольного взаимодействия на плоских бесконечных решетках. Линии: сплошные — треугольная решетка, штриховые — аналитическая аппроксимация (4.9), пунктирные — квадратная решетка

$q_m = 3,733$) первой зоны Бриллюэна треугольной решетки в [66] получено следующее аналитическое представление:

$$\tilde{D}_1(q, \Phi) = -D_0 \left(1 - \frac{24}{35} \tilde{q}^2 - \frac{12}{35} \tilde{q}^4 \cos 6\Phi \right), \quad \tilde{q} = \frac{q}{q_m}, \quad \Phi — \text{угол } q, Ox, \quad (4.9)$$

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

которое правильно отражает топологию поверхностей $\tilde{D}_f(\mathbf{q})$ и обладает достаточной точностью в длинноволновой области $q < 1$ (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 приводят к вырождению основных состояний и возникновению голдстоуновской моды в спектре ориентационных колебаний диполей [38, 88]. Если в качестве одной из возможных конфигураций основного состояния выбрать конфигурацию ориентации диполей вдоль какой-либо оси решетки, то окажется, что основной вклад в дипольную энергию вносят внутрицепочечные взаимодействия:

$$H_0^{\text{ch}} = -2V \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = -2V\zeta(3) \approx -2,404V, \quad V = \mu^2/a^3, \quad (4.10)$$

тогда как межцепочечные экспоненциально спадают по мере увеличения межцепочечного расстояния z [66]:

$$H_0^{\text{int}} \approx [8\pi^2 V/(z/a)^{1/2}] \exp(-2\pi z/a) \cos(2\pi \Delta a/a), \quad z \gtrsim a, \quad (4.11)$$

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. 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 осьми 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 [21] прямоугольной решетке с $a_2 = \sqrt{3}a_1$ энергия основного состояния с точностью до 0,1 % определяется внутрицепочечным взаимодействием (4.10), поскольку $H_0^{\text{int}} = 10^{-3}V$.

Основные состояния ромбических решеток с произвольным углом ромбичности α методом Латтинжера—Тиссы исследовались в [86]. Описание этих состояний, использующее цепочечное разделение взаимодействий (типа (4.10), (4.11)), проводилось в [19]. На рис. 7 приведены различные конфигурации диполей, удовлетворяющие условиям периодичности с $\mathbf{k} = \mathbf{h}/2$. Зависимости соответствующих дипольных энергий H_0/V от угла ромбичности α представлены на рис. 8. При $\alpha \leq 60^\circ$ основным состоянием является диагональная ферроэлектрическая фаза DF с ориентацией диполей вдоль малых диагоналей ромбов (рис. 7,б). Осевая 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 DF_1 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 DF_1 на рис. 7,б). Наконец, при $80^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ энергетически выгодна анти-

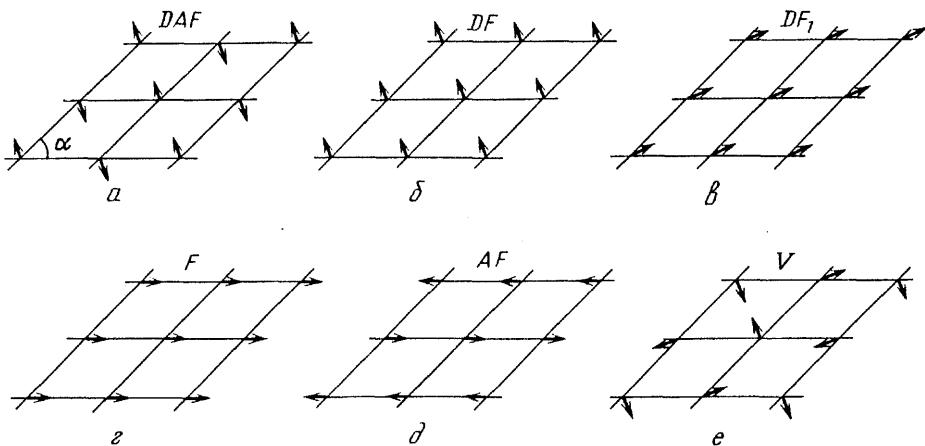
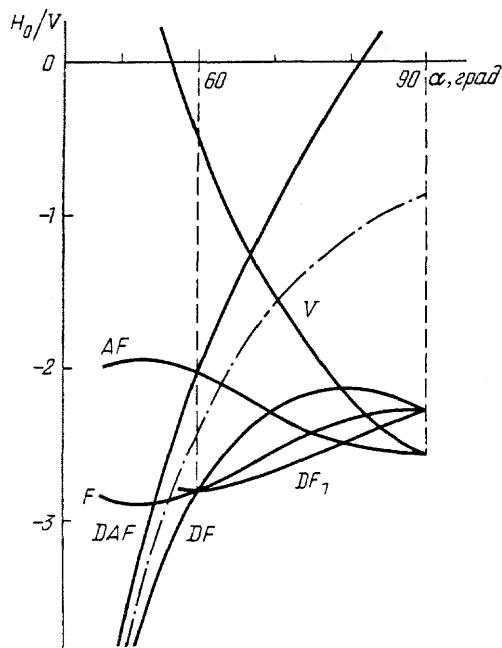


Рис. 7. Конфигурации дипольных моментов на двумерной ромбической решетке

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

меньшими межузельными расстояниями ($a_1 \leq a_2 \leq |a_1 - a_2| \leq |a_1 + a_2|$) [38]. Энергии этих основных состояний также удобно рассчитывать в цепочечном представлении с несколько более громоздкими, чем в (4.10), (4.11), соотношениями [38].

Таким образом, в исследованиях свойств дипольных систем наиболее плотдоворным оказывается цепочечное представление взаимодействий, которое, во-первых, отражает тенденцию к упорядочению дипольных моментов вдоль осей цепочек с малым отношением межцепочечных взаимодействий к внут-

ферроэлектрическая фаза AF (рис. 7, δ). Обратим внимание на пересечения кривых AF и V , а также DF , F и DF_1 в точке $\alpha = 90^\circ$, которые указывают на вырождение этих групп состояний для симметричной квадратной решетки.

В общем случае произвольных двумерных решеток Браве (не относящихся к прямоугольным и ромбическим) основное состояние в зависимости от параметров решетки (x_0 и y_0 на рис. 9) характеризуется ферроэлектрическим ($0,25 \leq x_0 \leq 0,5$) или слоистым двухподрешеточным антиферроэлектрическим ($0 \leq x_0 \leq 0,25$) упорядочением, причем параллельные или антипараллельные друг другу ориентации диполей могут составлять определенные углы θ_F или θ_A с осью $0x$ решетки, проведенной вдоль цепочки с наи-

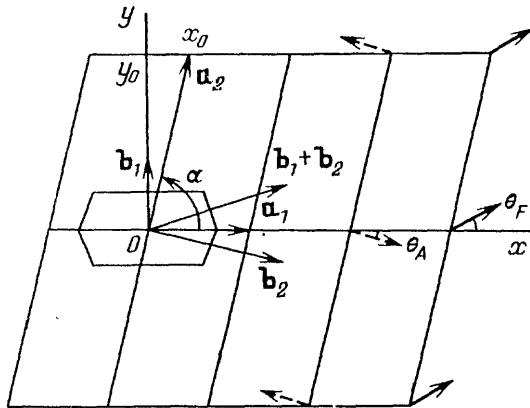


Рис. 9. Двумерная решетка Браве с основными векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и векторами обратной решетки \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 . Сплошные и штриховые стрелки под углами θ_F и θ_A задают ферроэлектрическую ($\mathbf{k} = 0$) и антиферроэлектрическую ($\mathbf{k} = \mathbf{b}_1/2$) конфигурации диполей в основном состоянии

рицепочечным, во-вторых, позволяет с высокой точностью оперировать аналитическими соотношениями, суммирующими взаимодействия со всеми диполями решетки, и, в-третьих, является обоснованием к использованию предложенного в [91, 92] обобщенного приближения межцепочечного самосогласованного поля для описания ориентационных фазовых переходов.

Ферроэлектрический тип упорядочения на определенных бесконечных двумерных решетках обусловлен дальнодействующим вкладом дипольных сил. Поэтому неудивительно, что на ограниченных двумерных решетках численные расчеты дипольных взаимодействий приводят к замене ферроэлектрических состояний макровихревыми [85], 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 никакого практического значения, если бы возникающие при бесконечно малых (но ненулевых) температурах термодинамические флюктуации могли разрушать ориентационное упорядочение. Такая ситуация возникает, например, в одномерной модели Изинга с взаимодействием $V(r) \propto r^{-3}$ [93]. 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 [36, 37].

Разложим орты ориентации диполей \mathbf{e}_r по компонентам вдоль векторов $\vec{\xi}_1(r)$ и $\vec{\xi}_2(r)$ основного состояния, определенных соотношением (4.3)

$$\mathbf{e}_r = \vec{\xi}_1(r) \cos \varphi_r + \vec{\xi}_2(r) \sin \varphi_r. \quad (4.12)$$

Тогда углы φ_r можно рассматривать как флюктуации относительно основного состояния. При низких температурах углы φ_r малы и в гауссовом приближении длинноволновых флюктуаций угловых фурье-компонент $\tilde{\varphi}(\mathbf{k})$ гамильтониан (4.1) равен

$$H = \frac{1}{2} N \tilde{V}_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} J(\mathbf{k}) |\tilde{\varphi}(\mathbf{k})|^2, \quad (4.13)$$

где

$$J(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^2 C_{2l}^2 \tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{h}_l/2) \tilde{\xi}_2^\alpha(\mathbf{h}_l/2) \tilde{\xi}_2^\beta(\mathbf{h}_l/2) - \tilde{V}_1. \quad (4.14)$$

В том же приближении параметр дальнего порядка η принимает вид

$$\eta^2 = \lim_{r \rightarrow \infty} \langle \cos(\varphi_{\mathbf{r}_1+\mathbf{r}} - \varphi_{\mathbf{r}_1}) \rangle = \exp(-\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{J(\mathbf{k})}) \quad (4.15)$$

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 (4.14) $l = 1$, $\tilde{V}_2(\mathbf{h}_1/2) > \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2)$ и

$$J(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \sin^2 \alpha_{\mathbf{k}} + \tilde{V}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \cos^2 \alpha_{\mathbf{k}} - \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2), \quad (4.16)$$

где $\alpha_{\mathbf{k}}$ — угол между векторами $\tilde{\xi}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2)$ и $\tilde{\xi}_2(\mathbf{h}_1/2)$. 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 неравенства $\tilde{V}_2(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) \geq \tilde{V}_1(\mathbf{k} + \mathbf{h}_1/2) > \tilde{V}_1(\mathbf{h}_1/2)$, также имеем $J(\mathbf{k}) > 0$. Таким образом, в узлах рассматриваемых решеток дипольное взаимодействие формирует локальные потенциалы (пропорциональные $(1/2)J_{\min} \varphi_r^2$ при малых φ_r), которые стабилизируют дальний порядок. При этом можно не рассматривать термодинамику перебросов ориентации диполей на большие углы между образовавшимися локальными положениями равновесия, поскольку из предельного случая точно решаемой двумерной модели Изинга с близкодействием 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 $V^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ может быть представлена в виде (см. (4.8))

$$\tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta} + (\tilde{V}_2(\mathbf{k}) - \tilde{V}_1(\mathbf{k})) k_\alpha k_\beta k^{-2}, \quad (4.17)$$

и, согласно (4.14),

$$J(\mathbf{k}) = \tilde{V}_1(\mathbf{k}) - \tilde{V}_1 + (\tilde{V}_2(\mathbf{k}) - \tilde{V}_1(\mathbf{k})) (k \tilde{\xi}_2(0))^2 k^{-2}. \quad (4.18)$$

В приближении круговой зоны Бриллюэна искомая сумма по \mathbf{k} в (4.15) после интегрирования по углу между \mathbf{k} и $\tilde{\xi}_2(0)$ принимает вид [36]

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{J(\mathbf{k})} \approx \frac{S_0}{2\pi} \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\{[\tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1] [\tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1]\}^{1/2}} \quad (4.19)$$

(S_0 — площадь элементарной ячейки). Аналогичный интеграл возник в [19] для поперечной внешнему электрическому полю \mathbf{E} компоненты коррелятора

$$\langle \varphi_r^2 \rangle \approx \int_0^{k_m} \frac{k dk}{\{[(\mu E/\eta) + \tilde{V}_1(k) - \tilde{V}_1][(\mu E/\eta) + \tilde{V}_2(k) - \tilde{V}_1]\}^{1/2}}. \quad (4.20)$$

Для изотропных близкодействующих взаимодействий $\tilde{V}_1(k) = \tilde{V}_2(k) \approx \tilde{V}_1 + \gamma k^2$ и формула (4.20) переходит в известное соотношение [94]

$$\langle \varphi_r^2 \rangle \approx \int_0^{k_m} \frac{k dk}{(\mu E/\eta) + \gamma k^2}, \quad (4.21)$$

доказывающее отсутствие дальнего порядка в двумерной системе с близкодействующим гейзенберговским взаимодействием [76] (так как только при $\eta \rightarrow 0$ можно устранить возникающую при $E \rightarrow 0$ расходимость интеграла в ограниченной по определению величине $\langle \varphi_r^2 \rangle$). При $E \rightarrow 0, \eta \neq 0$ интеграл в (4.20) совпадает с (4.19) и его сходимость означает наличие дальнего порядка.

Для треугольной решетки диполей длинноволновые асимптотики $\tilde{V}_1(k), \tilde{V}_2(k)$ определяются соотношениями (4.8). Наличие линейной зависимости $\tilde{V}_2(k)$ после подстановки (4.8) в (4.19) приводит к тому, что знаменатель подынтегрального выражения пропорционален $k^{3/2}$, интеграл сходится и ферроэлектрическое основное состояние устойчиво ($\eta \neq 0$) [36, 37].

В случае квадратной решетки диполей в общее соотношение (4.14) необходимо подставить выражения (4.5), (4.6):

$$J(\mathbf{k}) \approx V[1,786(q_x^2 \sin^2 \alpha + q_y^2 \cos^2 \alpha) + 0,145(q_x^2 \cos^2 \alpha + q_y^2 \sin^2 \alpha)]. \quad (4.22)$$

Квадратичная асимптотика $J(\mathbf{k})$ приводит к логарифмической расходимости показателя экспоненты в (4.15). Поэтому дальний порядок в такой системе отсутствует ($\eta = 0$), а коррелятор $\langle \cos(\varphi_{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}} - \varphi_{\mathbf{r}_1}) \rangle$ степенным образом зависит от r , причем при $\alpha = \pi/4$ (см. рис. 5,а) убывание корреляций углов наименьшее. Степенное спадание коррелятора характерно для фазы с ближним порядком типа Березинского—Костерлица—Таулесса [77, 78], которая должна реализоваться и на квадратной решетке с вырожденными ориентациями диполей [36, 37].

Ферромагнитное упорядочение двумерных систем с диполь—дипольным и обменным взаимодействиями в приближении сферической модели рассматривалось в [95]. Основное упрощающее допущение сферической модели состоит в замене условия единичности векторов ориентации $|\mathbf{e}_r| = 1$ 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 [37]).

В [96] 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 длинно-

волновой 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 элегантности формализма полевых функционалов для дипольных систем нельзя обойти дискретную природу решетки [37].

Наличие дополнительных к дипольному взаимодействию (4.1) локальных потенциалов типа заторможенного вращения (3.3) сразу стабилизирует дальний порядок [19, 36, 37]. Предельный случай двух или четырех дискретных ориентации диполей в плоскости решетки с учетом дипольных взаимодействий только ближайших соседей позволяет свести задачу вычисления статистической суммы к точно решаемой двумерной модели Изинга [26, 27]. 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, а) 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 ориентации).

Описание фазовых переходов двумерной системы диполей при точном учете дальнодействующего дипольного взаимодействия и произвольных барьерах ΔU_φ локальных потенциалов (3.3) проводилось в [27, 28] 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). Темплота 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 $n \geq 4$ произвольных ΔU_φ $T_c = |\tilde{V}_1|/2$, однако зависимость от ΔU_φ еще удерживается в коэффициенте при η^4 разложения Ландау, когда $n = 4$.

Хорошо известно, что приближение самосогласованного поля завышает значения температур переходов. В [36, 37] была получена оценка нижней границы T_c для треугольной решетки диполей с вырожденными ориентациями ($\Delta U_\varphi = 0$): $T_c > 0,6931V$, 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 (4.10), (4.11). 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 межцепочечного самосогласованного поля [91, 92], в котором используется точное решение для одномерной модели Изинга с близкодействием $H_0^{\text{ch}} = -2V$. Так как T_c для двумерных диполей в 2 раза ниже, чем для одномерных, то, согласно [91, 92],

$$T_c \approx \frac{2V}{\ln |H_0^{\text{ch}}/H_0^{\text{int}}|}. \quad (4.23)$$

Подставляя сюда значения H_0^{int} , получаем действительно низкие $T_c \approx 1,15$ и $0,76V$ соответственно для треугольной и квадратной решеток [37]. В [87] методом Монте-Карло для квадратной решетки диполей установлена температура фазового перехода $T_c \approx 0,75V$. На рассмотренной в [21] прямоугольной решетке диполей с $a_2 = \sqrt{3}a_1$ фазовый переход, согласно (4.11), (4.23), происходит при $T_c \approx 0,26V$. Для принятых в [21] значений параметров $\mu = 2,5$ дебая, $a_1 = 5 \text{ \AA}$ получаем оценку $T_c \approx 94$ К. Асимптотика T_c на решетках с большими межцепочечными расстояниями ($z \gg a$) непосредственно следует из соотношений (4.11), (4.23) [37]:

$$T_c \approx \frac{1}{\pi} \frac{\mu^2}{a^2 z}. \quad (4.24)$$

Полный учет внутрицепочечных взаимодействий, при котором вклад неблизайших соседей в цепочках наряду с межцепочечными взаимодействиями включен в самосогласованное поле, приводит к увеличению температур переходов (4.23), (4.24) в $\xi(2) \approx 1,645$ раз [38].

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 [81] и представлена на рис. 10. Для ее построения термодинамическое среднее значение ориентации $\langle \mathbf{e}_r \rangle_E = \langle \cos \varphi_r \rangle (E/E)$ во внешнем электрическом поле E , которое определяется формулой (3.20), усреднялось по случайным полям, действующим на диполи со стороны их неупорядоченных соседей (как ближних, так и дальних):

$$\vec{\eta} \equiv \langle \langle \mathbf{e}_r \rangle_E \rangle = \int dE P(E) \langle \mathbf{e}_r \rangle_E, \quad (4.25)$$

где $P(E)$ — функция распределения случайных полей. Величина $\vec{\eta}$ является параметром дальнего порядка ферроэлектрической фазы (F). Аналогичное усреднение квадрата $\langle \mathbf{e}_r \rangle_E^2$ определяет параметр порядка фазы дипольного стекла (G):

$$\lambda \equiv \langle \langle \mathbf{e}_r \rangle_E^2 \rangle = \int dE P(E) \langle \mathbf{e}_r \rangle_E^2, \quad (4.26)$$

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

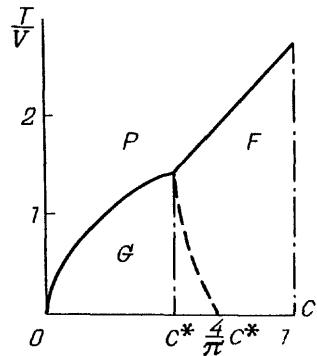


Рис. 10. Фазовая диаграмма ориентационных состояний диполей, с вероятностью c заполняющих узлы треугольной решетки

$$\mu\langle E \rangle = 5,517V\eta c, \quad \mu^2\langle \Delta E^2 \rangle = 15,94V^2(\lambda^2 - c\eta^2)c. \quad (4.27)$$

При малых полях $\langle e_r \rangle_E \approx \mu E / 2T$ и из (4.25) — (4.27) получаются уравнения на температуры переходов, не зависящие от явного вида $P(E)$:

$$T_F = 2,759cV, \quad T_G = 1,966c^{1/2}V. \quad (4.28)$$

Критические вероятности заполнения c^* и температура T^* сосуществования трех фаз находятся из условия $T_F = T_G = T^*$, которое дает: $c^* = 0,5237$, $T^* = 1,445V$. Для вычисления диэлектрической восприимчивости системы $\chi(T)$ вблизи линии PG фазовых переходов необходимо учесть следующие члены 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 [81]:

$$\chi(T) = \frac{\mu^2}{2T_G} f(T), \quad (4.29)$$

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

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 ($P(0) = 0$ [2]). 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 [97 — 99]). Линия сосуществования фаз F и G также зависит от вида $P(E)$. На рис. 10 штриховая линия рассчитана по соотношениям (4.25) — (4.27) для двумерного гауссова распределения случайных полей. Учитывая неустойчивость Альмида—Таулесса [100], 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 OH-групп поверхности SiO_2 . При $\mu = 2 — 2,5$ дебая и $a = 5 \text{ \AA}$ $V = \mu^2/a^3 = 20 — 31$ мэВ, $T_0 = V/k_B = 230 — 360$ К. Если учесть ослабление дипольных взаимодействий за счет статической диэлектрической проницаемости подложки $\epsilon_S \approx 3,5$, то $V = [2/(1 + \epsilon_S)]\mu^2/a^3 = 9 — 14$ мэВ, $T_0 = 100 — 160$ К. При $c \approx 0,5$, $T_F \approx T_G \approx T^* \approx 1,4T_0 = 140 — 220$ К, однако за счет завышения примерно в 2 раза температур переходов в приближении самосогласованного поля $T^* \approx 70 — 110$ К. Таким образом, нижняя граница оценок температур фазовых переходов в системе поверхностных OH-групп все равно существенно превышает характерные температуры переходов (~ 1 К) в широко исследуемых сейчас дипольных стеклах [2]. Химически замещая OH-группы на неполярные радикалы, можно легко изменять кон-

центрационный параметр c . Это делает систему поверхностных OH-групп удобным объектом экспериментальных исследований фазы дипольного стекла. Диэлектрическая восприимчивость (4.29) дает температурно зависящий вклад от подсистемы поверхностных OH-групп в полную диэлектрическую проницаемость образца, в качестве которого целесообразно использовать высоко-дисперсный 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 [81]: $\Delta\epsilon(T) \approx \approx 8,6c^{1/2}(\rho/\rho_0)(a/R)f(T)$, 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: $\sigma_{\text{dip}} \sim V/a^2 \sim \sim 10$ 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 был предложен в [101]. 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.

5. Колебательные спектры дипольных молекул в различных ориентационных фазах

Диполь-дипольное взаимодействие примесных полярных молекул с поворотными степенями свободы оказывает двоякое влияние на состояние системы. Во-первых, формируются ориентационные фазы дипольных моментов, рассмотренные в предыдущем разделе. Во-вторых, происходит коллективизация колебательных состояний отдельных молекул, которая зависит как от структуры расположения адсорбированных молекул на поверхности твердого тела, так и от типа ориентационной фазы. Наиболее простой случай, допускающий классификацию колебательного спектра посредством волнового вектора, реализуется для решеточных структур молекул с ориентационно упорядоченными дипольными моментами. В отсутствие ориентационного упорядочения, а также при случайном заполнении молекулами узлов решетки адсорбционных центров или топологической неупорядоченности описание

колебательного спектра системы наталкивается на характерные трудности [102 — 104], которые дополнительно осложняются необходимостью учета ангармонизма колебаний, дающего существенный вклад в частотные сдвиги (типа (3.19), (3.21)) под действием статических электрических полей соседних диполей и неоднородное уширение спектральных линий. При этом анализ формы спектральных линий вблизи точек ориентационных фазовых переходов на сегодняшний день остается все еще слишком сложной задачей.

Первый толчок к анализу влияния диполь-дипольных взаимодействий на колебательные спектры адсорбированных молекул дали эксперименты Эйшенса, Фрэнсиса и Плискина [105], которые обнаружили зависимость положения полосы ИК-поглощения валентными колебаниями молекул СО от заполнения поверхности платины. Полученные в [106] в гармоническом приближении соотношения для частотных сдвигов максимумов полос предполагали ориентационную упорядоченность молекул вдоль нормали к поверхности и решеточную структуру расположения молекул на поверхности. Аналогичные соотношения, учитывающие вклад электронной поляризуемости молекул в частотные сдвиги максимумов полос и их интенсивностей, выводились в [107, 108] и подробно обсуждались в [19, 29, 109]. Влияние на спектр случайного заполнения молекулами (одинакового или различного изотопного состава) узлов решетки адсорбционных центров исследовалось в [110] в рамках приближения когерентного потенциала. Вклад ориентационной неупорядоченности в том же приближении анализировался в [66].

Простейшая модель, учитывающая валентные и крутильные ангармонические колебания произвольной системы дипольно взаимодействующих молекул с поворотными степенями свободы, характеризуется гамильтонианом [19, 111]

$$H = \sum_j \left(\frac{p_{xj}^2}{2m} + \frac{1}{2}k_r x_j^2 - \frac{1}{3}\alpha_r x_j^3 \right) + \sum_j \left(\frac{p_{\varphi j}^2}{2I} + \frac{1}{2}I\omega_{\varphi j}^2 \varphi_j^2 \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{jj'}^3} - 3 \frac{r_{jj'}^{\alpha} r_{jj'}^{\beta}}{r_{jj'}^5} \right) \mu_j^{\alpha} \mu_{j'}^{\beta}, \quad (5.1)$$

где x_j и φ_j — радиальные и угловые смещения j -й молекулы 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:

$$\vec{\mu}_j \approx \mu \mathbf{e}_j + \frac{\partial \vec{\mu}_j}{\partial x_j} x_j \approx \mu \vec{\xi}_{1j} (1 - \frac{1}{2}\varphi_j^2) + \mu \vec{\xi}_{2j} \varphi_j + q \vec{\xi}_{1j} x_j, \quad (5.2)$$

здесь $q = \mu / r_0$ — эффективный заряд атомов молекулы 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 ориентации диполей $\vec{\xi}_1(\mathbf{r})$ и $\vec{\xi}_2(\mathbf{r})$ в основном состоянии и разложение \mathbf{e}_j по этим ортам в (5.2) аналогично

(4.12). В общем случае перпендикулярные друг другу орты ξ_{1j}^* и ξ_{2j}^* могут иметь хаотические ориентации, соответствующие для каждого диполя n эквивалентным минимумам локального потенциала заторможенного вращения (3.3).

В исходном гамильтониане (5.1), после подстановки в него разложения (5.2), можно выделить два независимых гамильтониана валентных и кривильных возбуждений, каждый из которых записывается в одинаковой форме (которая является стандартной при исследованиях спектров неупорядоченных систем [102]):

$$H_{ex} = \hbar \sum_j \omega_j b_j^+ b_j + \frac{\hbar}{4I\omega_0} \sum_{j=j'} \xi_j^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{j'}^\beta (b_j^+ + b_j)(b_{j'}^+ + b_{j'}), \quad (5.3)$$

где $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'})$ — тензор диполь-дипольного взаимодействия, введенный в (4.2), b_j^+ , b_j — базе-операторы рождения и уничтожения колебательных возбуждений j -го радикала.

Для валентных колебаний в гамильтониане вида (5.3) (полученном в [111])

$$\xi_j^* = \xi_{1j}^*, \quad \omega_0 = \left(\frac{k_r}{m} \right)^{1/2} - \frac{5}{6} \frac{\hbar\alpha_r^2}{mk_r^2}, \quad (5.4)$$

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

Второе слагаемое в (5.3) ответственно за динамическую перенормировку частот дипольным взаимодействием, тогда как пропорциональное к слагаемое приводит к статической перенормировке частот, обусловленной действием статических электрических полей соседних диполей (колебательный эффект Штарка [74]).

Отметим, что влияние подложки на статические и динамические взаимодействия диполей, вообще говоря, 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 за счет приближенного равенства $\epsilon_\omega \approx 1$ для высоких частот ω локальных колебаний. Тем не менее, для упрощения обозначений мы не будем отмечать у величин $V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'})$ наличие или отсутствие такого фактора и только в оценках для OH-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 CO-групп поверхности ZnO [109, 112]. Это объясняется как увеличением дипольного момента самой молекулы CO при адсорбции на ZnO [113], так и увеличением эффективного дипольного момента фрагмента поверхности, возмущенного CO-группой, адсорбированной вдоль нормали к поверхности. В динамические взаимодействия атомы подложки не вовлекаются, поскольку колебания дипольных моментов происходят с частотами, превышающими фононные частоты подложки [19].

В ориентационно упорядоченном ферроэлектрическом состоянии диполей на треугольной решетке закон дисперсии фононов валентных колебаний определяется соотношением (см. (4.3), (4.4))

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2 + \frac{1}{I} (\kappa \tilde{V}_1 + \tilde{V}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{\xi}_1^\alpha(0) \tilde{\xi}_2^\beta(0)), \quad (5.5)$$

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

$$\omega(0) = \omega_0 + \frac{1}{2I\omega_0} (\kappa + 1) \tilde{V}_1. \quad (5.6)$$

Для OH-групп поверхности SiO_2 на основе оценок (3.18) получаем $\kappa \approx 6,6$ и статическая перенормировка является доминирующей. Тогда формула (5.6) фактически сводится к соотношению (3.19), в котором электрическое поле $\mathbf{E} = -\tilde{V}_1/\mu$ создается соседними дипольными моментами, находящимися в основном ориентационном состоянии. При $\tilde{V}_1 = -5,517V \sim -50 \text{ мэВ}$, $\omega_0 \approx 7,07 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (3750 см^{-1}), $I = 1,48 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ из (5.6) 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 [66, 111, 114]:

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t) \xi_j^\alpha(t) \xi_{j'}^\beta(0) \langle [b_j(t), b_{j'}^+(0)] \rangle_{\text{ex}}, \quad (5.7)$$

которую следует усреднить по всем возможным ориентациям ортов $\tilde{\xi}_{j'}$. Если пространственную структуру радикалов характеризовать вероятностью заполнения c 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

$$S(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_{j,j'} \langle G_{jj'}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle, \quad (5.8)$$

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_j \langle G_{jj}^{\alpha\alpha}(\omega) \rangle,$$

где $G_{jj'}^{\alpha\beta}(\omega)$ — частотная фурье-компоненты $G_{jj'}^{\alpha\beta}(t)$, которая при условии малых средних частот переориентации w_j (см. (3.15)) по сравнению с частотами колебаний ω_j удовлетворяет уравнению

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\omega) = g_j^{\alpha\beta}(\omega) \delta_{jj'} + \frac{1}{2I\omega_0} g_j^{\alpha\gamma}(\omega) \sum_{j''} V^{\gamma\gamma_2}(\mathbf{r}_{jj''}) G_{j''j'}^{\gamma\beta}(\omega), \quad (5.9)$$

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

Моменты спектральной функции и функции распределения частот

$$M_{sp} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^p S(\omega) d\omega, \quad M_{pp} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^p \rho(\omega) d\omega \quad (5.10)$$

определяются при $w_j \rightarrow +0$ соотношениями [111]

$$M_{sp} = N^{-1} \left\langle \sum_{jj'} \hat{\xi}_j^\alpha (A^p)_{jj'} \hat{\xi}_{j'}^\alpha \right\rangle, \quad M_{pp} = N^{-1} \left\langle \sum_j (A^p)_{jj'} \right\rangle, \quad (5.11)$$

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

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

$$\langle \hat{\xi}_j \rangle = 0, \quad \langle \xi_j^\alpha \xi_{j'}^\beta \rangle = \frac{1}{2} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.12)$$

то для треугольной решетки адсорбционных центров моменты спектральной функции оказываются равными следующим выражениям [111]:

$$\begin{aligned} \omega_1 &\equiv \omega_0 + M_{S1} = \omega_0 + \frac{1}{4I\omega_0} c \tilde{V}_1 = \omega_0 - 2,759c\lambda, \\ \hat{M}_{S2} &= \overline{(\omega - \omega_1)^2} = 3,985c\lambda^2(\kappa^2 c + 2 - c), \quad \lambda \equiv V/2I\omega_0, \\ \hat{M}_{S3} &= \overline{(\omega - \omega_1)^3} = 16,0c\lambda^3[1,829\kappa^2(c - 0,559) + (1,944 - c)(c - 0,176)]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

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 (5.13) за счет ориентационной неупорядоченности в два раза меньше, чем в (5.6) при $\kappa = 0$, и составляет $\approx -1 \text{ см}^{-1}$. 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 (5.13) переходят в полученные в работах [66, 114].

Спектральная функция неупорядоченной системы ангармонических осцилляторов $c \kappa^2 \gg 1$ и $w_j = w$ приближенно описывается асимметричной функцией Гаусса [111]:

$$\begin{aligned} S(\omega) &\approx -\pi^{-1} \text{Im} (2\pi \hat{M}_{S2})^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \{\hat{M}_{S3} \kappa [1 - (x^2/3)]/2\hat{M}_{S2}^{3/2}\}}{x_\omega - x + iw} e^{-(1/2)x^2} dx, \\ x_\omega &= \hat{M}_{S2}^{-1/2}(\omega - \omega_0 - M_{S1}), \end{aligned} \quad (5.14)$$

которая зависит от точных значений моментов (5.13). На рис. 11 представлены частотные зависимости $S(\omega)$ при $w \rightarrow +0$ для различных значений c . Формула (5.14) позволяет связать полуширину $\Delta\omega_{1/2}$ на половине высоты распределения

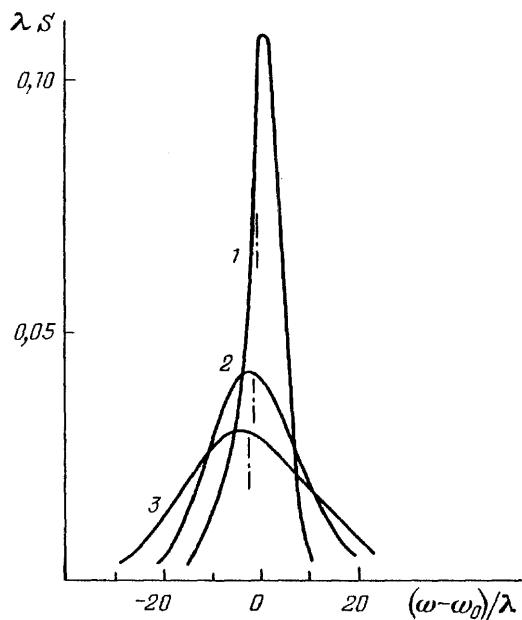


Рис. 11. Частотные зависимости спектральной функции S ориентационно-неупорядоченной двумерной системы ангармонических осцилляторов при $c = 0,3$ (1), $0,7$ (2) и 1 (3)

ния $S(\omega)$ со вторым моментом \hat{M}_{S2} : при $w \rightarrow 0$ $\Delta\omega_{1/2} = (2\hat{M}_{S2}\ln 2)^{1/2} \approx \approx 2(2\ln 2)^{1/2}c\lambda \sim 6 \text{ см}^{-1}$. Полученная оценка при $c \sim 0,3$ согласуется со значением $\Delta\omega_{1/2} \approx 2 \text{ см}^{-1}$, экспериментально полученным в [9] при $T < 400 \text{ K}$ (см. обсуждение формулы (2.2)). Значение $c \sim 0,3 < 0,56$ и асимметрия спектральной функции отрицательна (см. рис. 11), что и наблюдается с понижением температуры снятия спектров.

Здесь следует отметить, что отрицательную асимметрию спектральной функции могут давать и OH-группы, расположенные вблизи стыков глобул высокодисперсного кремнезема, поскольку частота их валентных колебаний, согласно (3.19), должна быть ниже за счет возмущающих электрических полей OH-групп на соседней глобуле [73]. Оценки показывают, что для глобул радиуса $\sim 50 \text{ \AA}$ 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 (5.9) становится локаторной, поскольку не зависит от взаимодействий с другими осцилляторами. В силу равенства $\omega_j = \omega_0$ гамильтониан (5.3) содержит только недиагональный беспорядок мультиплекативной структуры $\xi_j^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'})\xi_j^\beta$, которая, в отличие от

[115], возникает из самой постановки задачи (а не как средство приближенного описания) и определяется случайными ортами ξ_j . Это позволяет при $1 - c \ll 1$ использовать приближение когерентного потенциала (ПКП), приводящее к следующим результатам [66]:

$$\langle \hat{G}_{\text{ПКП}}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \left(\hat{\sigma}^{-1}(\omega) - \frac{1}{2I\omega_0} \tilde{V}(\mathbf{k}) \right)^{-1}, \quad (5.15)$$

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

$$\hat{G}_0 = \langle \hat{g} [\hat{1} - (\hat{\sigma}^{-1} - \hat{G}_0^{-1}) \hat{g}]^{-1} \rangle, \quad \hat{G}_0(\omega) = N_0^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{G}_{\text{ПКП}}(\mathbf{k}, \omega) \rangle \quad (5.16)$$

(N_0 — количество узлов решетки в основной области). Для равновероятных ориентаций ξ_j в d -мерном пространстве и изотропной эффективной среды, заполняющей пространство той же размерности d , уравнение на σ упрощается:

$$\sigma^{-1} = g^{-1} + [1 - (c/d)] G_0^{-1}. \quad (5.17)$$

Спектральная функция и функция распределения частот в рамках ПКП

$$S(\omega) = -(\pi c)^{-1} \text{Im} \langle G_{\text{ПКП}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k} = 0, \omega) \rangle, \quad (5.18)$$

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

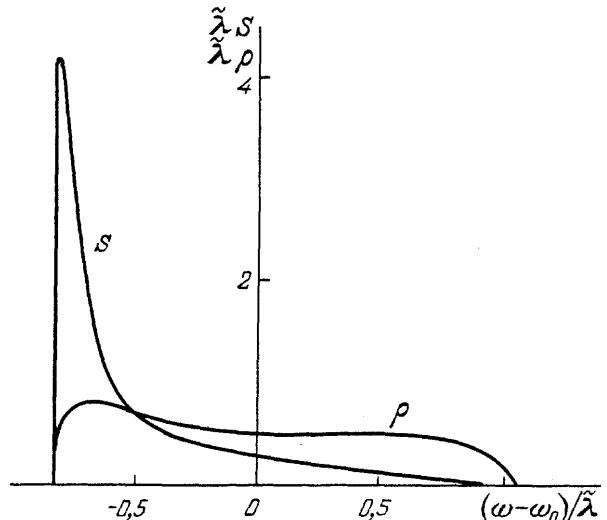


Рис. 12. Частотные зависимости спектральной функции S и плотности состояний ρ ориентационно-неупорядоченной системы гармонических осцилляторов на треугольной решетке в приближении когерентного потенциала ($\lambda = |V_1|/2I\omega_0 = 5,517\lambda$)

для треугольной решетки диполей ($c = 1$) рассчитывались в [66] на основе аналитической аппроксимации (4.9) и представлены на рис. 12. Аналогичные расчеты в рамках ПКП для более простой системы СО-групп с ориентационно упорядоченными дипольными моментами перпендикулярно плоскости поверхности проводились в [110] для различных значений c . Однако, как показано в [111, 114], точность таких расчетов существенно снижается с увеличением параметра λ 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 (5.3) с

$$\vec{\xi}_j = \vec{\xi}_{2j}, \quad \omega_0 = \omega_\varphi, \quad \omega_j^2 = \omega_\varphi^2 - \frac{1}{I} \sum_{j'(\neq j)} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta. \quad (5.19)$$

В отличие от (5.4), динамическая перенормировка частот определяется ортами $\vec{\xi}_{2j}$, тогда как статическая перенормировка (5.19) содержит снова орты $\vec{\xi}_{1j}$ (поэтому между (5.19) и (5.4) можно установить следующее формальное соответствие параметров: $\omega_0 = \omega_\varphi$, $\kappa = -1$). Кроме этого, теперь $|\tilde{V}_1|/I \sim \omega_\varphi^2$ и гитлер-лондоновское приближение неприменимо. Учитывая эти замечания, можно легко перейти от результатов (5.5) — (5.18) для валентных колебаний к аналогичным соотношениям для крутильных колебаний. Ориентационные колебания произвольных двумерных решеток диполей (с $\omega_\varphi = 0$) рассматривались в [38, 88]. Приведем только два точных соотношения для первых моментов квадратов частот спектральной функции и плотности состояний (функции распределения квадратов частот):

$$\langle \omega^2 \rangle_S = \omega_\varphi^2 - \frac{1}{NI} \sum_{j \neq j'} \xi_{1j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{1j'}^\beta + \frac{1}{NI} \sum_{j \neq j'} \xi_{2j}^\nu \xi_{2j}^\alpha V^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{jj'}) \xi_{2j'}^\beta \xi_{2j'}^\nu, \quad (5.20)$$

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

которые еще не усреднены по пространственной и ориентационной неупорядоченности, а потому зависят от произвольных ориентаций перпендикулярных друг другу ортов $\vec{\xi}_{1j}$ и $\vec{\xi}_{2j}$. Напомним, что согласно (3.9), (3.10) 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 $\omega \sim \omega_r \pm \omega_\varphi$ за счет "раскрытия" широкой зоны крутильных колебаний на фоне узкой зоны валентных в переходах с одновременным изменением двух квантовых чисел [19]:

$$S_{r\varphi}(\omega^2) \propto \left[\frac{\theta(\omega - \omega_r)}{1 - e^{-\hbar(\omega - \omega_r)/T}} + \frac{\theta(\omega_r - \omega)}{e^{\hbar(\omega_r - \omega)/T} - 1} \right] \rho((\omega - \omega_r)^2). \quad (5.21)$$

Таким образом, соотношения (5.20), (5.21) позволяют проанализировать спектральные проявления крутильных колебаний в различных ориентационных фазах.

Для высокотемпературной параэлектрической ориентационной фазы или для ориентационно неупорядоченной фазы дипольного стекла орты в (5.20) следует усреднить с помощью соотношений (5.12), что для треугольной решетки адсорбционных центров, заполненных с вероятностью c радикалами, дает

$$\langle \omega^2 \rangle_S = \omega_\varphi^2 + \frac{1}{2I} c \tilde{V}_1, \quad \langle \omega^2 \rangle_\rho = \omega_\varphi^2. \quad (5.22)$$

В случае ферроэлектрического ориентационно упорядоченного состояния диполей на треугольной решетке ($c = 1$) из (5.20) получаем

$$\omega_S^2 = \omega_\varphi^2, \quad \langle \omega^2 \rangle_\rho = \omega_\varphi^2 - \frac{1}{I} \tilde{V}_1. \quad (5.23)$$

Поскольку $\tilde{V}_1 < 0$, то ферроэлектрическое упорядочение приводит к увеличению эффективных частот крутильных колебаний на величину порядка $|\tilde{V}_1|/(2I\omega_\varphi) \approx 40 \text{ см}^{-1}$ (при $I = 1,48 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, $\omega_\varphi = 200 \text{ см}^{-1}$ и энергии статических взаимодействий $\tilde{V}_1 = -50 \text{ мэВ}$) в соответствии с результатом (3.21) упрощенного рассмотрения. В разделе 2 упоминался результат работы [12] об увеличении частоты наблюдаемой полосы $\omega_r + \omega_\varphi \approx 3850 \text{ см}^{-1}$ на 30 см^{-1} при охлаждении образца жидким гелием, что согласуется с приведенными оценками, учитывающими ориентационное упорядочение диполей.

Соотношения (5.22) (и (5.23) для $\langle \omega^2 \rangle_\rho$) малопригодны для прямых количественных оценок частот максимумов спектральных линий, так как последние и соответствующие "центры тяжести" частотных распределений могут существенно различаться (см., например, рис. 12). Поэтому для этих оценок воспользуемся результатами численных расчетов для треугольной решетки диполей ($c = 1$) в рамках ПКП. Частоты максимумов функций $S(\omega)$ и $\rho(\omega)$ на рис. 12, которые определяются динамическими взаимодействиями дипольных моментов с $\tilde{V}_1 \approx -100 \text{ МэВ}$, приближенно равны

$$\begin{aligned} \omega_{\max}^{(S)} &\approx (\omega_\varphi^2 - 0,80 |\tilde{V}_1| I^{-1})^{1/2} \approx 120 \text{ см}^{-1}, \\ \omega_{\max}^{(\rho)} &\approx (\omega_\varphi^2 - 0,64 |\tilde{V}_1| I^{-1})^{1/2} \approx 140 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

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 $\omega_{\max}^{(S)} \approx 104 \text{ см}^{-1}$ на рис. 2 можно согласовать со значением $\omega_\varphi \approx 200 \text{ см}^{-1}$ для изолированных крутильных колебаний при учете диполь-дипольных взаимодействий [66]. Поскольку ω_φ^2 и I пропорциональны m^{-1} , то $\omega_{\max}^{(S,\rho)} \sim m^{-1/2}$ и при $H \leftrightarrow D$ -обмене происходит наблюдаемое уменьшение $\omega_{\max}^{(\rho)}$ примерно в $\sqrt{2}$ раз.

6. Заключение

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 (элек-

тронные и колебательные спектры кристаллов), проводимое в терминах кол-лективных 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. Квантово-химические 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 групп атомов необходимо использовать подходы двух уровней описания. Тем не менее, на сегодняшний день преобладает интерпретация первого уровня, и она кажется самодостаточной, так как большинство экспериментальных данных относятся лишь к одной температурной точке — комнатной температуре. Например, в спектроскопии OH-групп поверхности Al_2O_3 следовало бы проанализировать температурную зависимость каждой из наблюдаемых спектральных линий, что позволило бы отнести их толи к OH-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 сделает 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, к возможности установления ориентационного дальнего порядка в двумерной решеточной системе с диполь-дипольным взаимодействием и описания ориентационных фазовых переходов, к 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 [19] и недавних статьях [34 — 38, 88 — 90].

Тем не менее, существует еще целый ряд фундаментальных проблем, требующих своего решения. К ним относятся: описание усредненных харак-

теристик 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 OH (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 OH-групп высокодисперсных веществ вполне достаточна для того, чтобы зафиксировать температурные аномалии теплоемкости и диэлектрической проницаемости, обусловленные ориентационными фазовыми переходами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Браун О.М., Медведев В.К.*//УФН. 1989. Т. 157. С. 631.
2. *Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д.*//УФН. 1985. Т. 146. С. 459.
3. *Киселев А.В.*//Коллоид. ж. 1936. Т. 2. С. 17.
4. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1969.
5. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972.
6. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1978.
7. *Тертых В.А., Чуйко А.А., Павлов В.В., Огенко В.М.*//ДАН СССР. 1972. Т. 206. С. 893.
8. *Чуйко А.А., Горлов Ю.И.* Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. — Киев: Наукова думка, 1991.
9. *Ryason P.R., Russel B.G.*//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1276.
10. *Low M.J.D., Ramasubramanian N.*//J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2740.
- [11] *Peri J.B.*//Ibidem. P. 2937.
12. *Цыганенко А.А.*//Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2330.
13. *Розенбаум В.М., Огенко В.М.*//Ibidem. 1981. Т. 55. С. 1885.
14. *Огенко В.М., Розенбаум Д.М.*//Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 66.
15. *Розенбаум В.М., Артамонова Е.В., Огенко В.М.*//Укр. физ. ж. 1985. Т. 30. С. 1574.
16. *Розенбаум В.М., Артамонова Е.В., Огенко В.М.*//Поверхность. 1985. № 2. С. 14.
17. *Чуйко А.А., Огенко В.М., Розенбаум В.М.*//Вестн. АН УССР. 1983. № 11. С. 21.
18. *Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А.*//Оптические спектры в адсорбции и катализе. — Алма-Ата: Наука, 1984. — С. 149.
19. *Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А.* Теория колебаний и переориентации поверхностных групп атомов. — Киев: Наукова думка, 1991.
20. *Ивков В.Г., Берестовский Г.Н.* Динамическая структура липидного бислоя. — М.: Наука, 1981.
- [21] *Боусник Я.А., Кукхин В.В., Петров Е.Г.*//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1988. V. 149. P. 55.
22. *Забродский Ю.Р., Катрунов К.А., Кошкин В.М.*//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 908.
23. *Забродский Ю.Р., Корниенко В.А., Толмачев Д.В., Кошкин В.М.*//ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 1702.
24. *Забродский Ю.Р., Толмачев Д.В., Мильнер А.П., Кошкин В.М.*//Укр. физ. ж. 1987. Т. 32. С. 272.
25. *Большое Л.А., Напартович А.П.*//ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1404.
26. *Розенбаум В.М., Огенко В.М.*//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. С. 151.
27. *Розенбаум В.М., Огенко В.М.* Фазовые переходы в двумерных системах структурных поверхностных групп. — Препринт ИФ АН УССР № 20. — Киев, 1983.
28. *Розенбаум В.М., Огенко В.М.*//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1448.
29. *Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П.*//УФН. 1989. Т. 158. С. 421.
30. *Розенбаум В.М.* Оптическая спектроскопия. — Киев: Наукова думка, 1991. — С. 332; Опт. и спектр. 1991. Т. 71. С. 453.
- [31] *Иогансен А.В.*//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 1186.
32. *Иогансен А.В., Розенберг М.Ш.*//Ж. структ. химии. 1989. Т. 30. С. 92.
33. *Иогансен А.В.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. С. 1741.

34. Розенбаум В.М., Огенко В.М.//Оптр. и спектр. 1990. Т. 69. С. 342.
35. Rozenbaum V.M., Ogenko V.M.//Phys. Lett. A. 1990. V. 151. P. 169.
36. Малозовский Ю.М., Розенбаум В.М.//ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 265.
37. Malozovsky Yu.M., Rozenbaum V.M.//Physica. Ser. A. 1991. V. 175. P. 127.
38. Розенбаум В.М.//ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 1836.
39. Persson B.N.J., Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 32. P. 3586.
40. Nitzan A., Persson B.N.J.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5610.
- [41] Persson B.N.J., Hoffman F.M., Ryberg R.//Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 34. P. 2266.
42. Tally J.C., Chabal Y.J., Rayhavahari K., Brownman J.M., Hucchesse R.R.//Ibidem. 1985. V. 31. P. 1184.
43. Розенбаум В.М., Огенко В.М.//Хим. физика. 1983. № 7. С. 972.
44. Казанский В.Б.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 159.
45. Гаврилюк К.В., Горлов Ю.И., Конопля М.М., Фурман В.И., Чуйко А.А.//Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. С. 212.
46. Горлов Ю.И., Конопля М.М., Фурман В.И., Чуйко А.А.//Ibidem. С. 446.
47. Hair M.L., Hertl W.//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2372.
48. Van Couwelaert F.M., Jacobs P.A., Vytterhoeven J.B.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1434.
49. Morrow B.A., Cody I.A.//Ibidem. 1973. V. 77. P. 1465.
50. Бродский И.А., Станевич А.Е., Ярославский Н.Г.//Ж. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 1777.
- [51] Сумин В.В., Соловьев С.П.//V Всесоюзная школа-семинар "Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе": Тезисы докладов. — Иркутск, 1978. — С. 47.
52. McDonald R.S.//J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 1168.
53. Чуйко А.А. Химия поверхности SiO_2 , природа и роль активных центров кремнезема в адсорбционных и хемосорбционных процессах. — Автореферат диссертации... доктора хим. наук. — Киев, 1971.
54. Boksanyi L., Liardon O., Kovats E.//Adv. Colloid and Interface Sci. 1976. V. 6. P. 95.
55. Fink P., Müller B.//Naturwissenschaften. K.I.R. 1981. Bd. 30. S. 589.
56. Миронов С.Л., Горлов Ю.И., Чуйко А.А.//Укр. физ. ж. 1979. Т. 24. С. 983.
57. Peri J.B.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 211.
58. Цыганенко А.А., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.//Успехи фотоники, Ленинград. 1987. № 9. С. 28.
59. Marx R., Braun R.//Sol. Stat. Commun. 1980. V. 33. P. 229.
60. Stoltenberg J., Vilches O.E.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 2920.
- [61] MacRury T.B., Sams J.R.//Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 337. Mol. Phys. 1971. V. 20. P. 49.
62. Alien V.M., Pacey P.D.//Surface Sci. 1986. V. 177. P. 36.
63. Зубарев Д.Н.//УФН. 1960. Т. 71. С. 71.
64. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А.//Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 219.
65. Гузикович А.Г.//Ibidem. 1985. Т. 21. С. 513.
66. Розенбаум В.М., Артамонова Е.В., Огенко В.М.//Укр. физ. ж. 1988. Т. 33. С. 625.
67. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. — М.: Мир, 1968.
68. Джиджоев М.С., Осипов А.И., Панченко В.Я.//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1307.
69. Розенбаум В.М., Огенко В.М.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3711.
70. Каган Ю., Максимов Л.А.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1363.
- [71] Anderson P.W., Weiss P.R.//Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 269.
72. Anderson P.W.//J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9. P. 316.
73. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А.//Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. С. 723.
74. Lambert O.K.//Sol. State Commun. 1984. V. 51. P. 297.
75. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Скрипник Ю.В., Чуйко А.А.//Поверхность. 1987. № 1. С. 117.
76. Mermin N.D., Wagner H.//Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
77. Березинский В.Л.//ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 907; 1971. Т. 61. С. 1144.
78. Kosterlitz J.M., Thouless D.J.//J. Phys. C. 1973. V. 7. P. 1181.
79. Малеев С.В.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 2374.
80. Покровский В.Л., Фейгельман М.В.//ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 557.
- [81] Розенбаум В.М., Огенко В.М.//ФТТ. 1988. Т. 30. С. 304.
82. Luttinger J.M., Tisza L.//Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 954; 1947. V. 72. P. 257.
83. Bonsall L., Maradudin A.A.//Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 1959.
84. Белобров П.И., Гехт Р.С., Игнатченко В.А. Основное состояние в системах с дипольным взаимодействием. — Препринт ИФ СО АН СССР № 20. — Красноярск, 1982;//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1097.
85. Белобров П.И., Воеводин В.А., Игнатченко В.А.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 889.
86. Brankov J.G., Danchev D.M.//Physica. Ser. A. 1987. V. 144. P. 128.

87. *Romano S.*//*Nuovo Cimento. Ser. D.* 1987. V. 9. P. 409.
88. *Розенбаум В.М.*//*Укр. физ. ж.* 1991. Т. 36. С. 302; *J. Electron. Spectr. 1991. V. 56. P. 373.*
89. *Клименко В.Е., Кухтин В.В., Огенко В.М., Розенбаум В.М.*//*Укр. физ. ж.* 1990. Т. 35. С. 1426.
90. *Klimenko V.E., Kukhtin V.V., Ogenko V.M., Rozenbaum V.M.*//*Phys. Lett. Ser. A.* 1990. V. 150. P. 213.
- [91] *Scalapino D.J., Imry Y., Pincus P.*//*Phys. Rev. Ser. B.* 1975. V. 11. P. 2042.
92. *Takahashi M.*//*J. Phys. Soc. Japan.* 1981. V. 50. P. 1854.
93. *Dyson F.J.*//*Commun. Math. Phys.* 1969. V. 12. P. 91.
94. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982.
95. *Danchev D.M.*//*Physica. Ser. A.* 1990. V. 163. P. 835.
96. *Sadreev A.F.*//*Phys. Lett. Ser. A.* 1986. V. 115. P. 193.
97. *Fischer K.H.*//*Phys. Stat. Sol. Ser. b.* 1983. V. 116. P. 357.
98. *Гинзбург С.Л.* Не обратимые явления в спиновых стеклах. — М.: Наука, 1989.
99. *Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф.*//*УФН.* 1989. Т. 157. С. 267.
100. *De Almeida J.R.L., Thouless D.J.*//*J. Phys. Ser. A.* 1978. V. 11. P. 983.
- [101] *Розенбаум В.М.*//*Укр. физ. ж.* 1989. Т. 34. С. 748.
102. *Elliott R.J., Krumhansl J.A., Leath P.L.*//*Rev. Mod. Phys.* 1974. V. 46. P. 465.
103. *Займан Дж.* Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982.
104. *Бётгер Х.* Принципы динамической теории решетки. — М.: Мир, 1986.
105. *Eischens R.P., Francis S.A., Pliskin W.A.*//*J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. P. 194.
106. *Hammaker R.M., Francis S.A., Eischens R.P.*//*Spectrochim. Acta.* 1965. V. 21. P. 1295.
107. *Mahan G.D., Lucas A.A.*//*J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. P. 1344.
108. *Persson B.N.J., Ryberg R.*//*Sol. State Commun.* 1980. V. 36. P. 613.
109. *Зверев С.М., Денисенко Л.А., Цыганенко А.А.*//*Успехи фотоники*, Ленинград. 1987. № 9. С. 96.
110. *Persson B.N.J., Ryberg R.*//*Phys. Rev. Ser. B.* 1981. V. 24. P. 6954.
- [111] *Розенбаум В.М., Огенко В.М.*//*Поверхность.* 1989. № 3. С. 12.
112. *Zvyagin A.A., Zverev S.M.*//*React. Kinet. and Catal. Lett.* 1988. V. 36. P. 269.
113. *Gay R.P., Nodine M.H., Henrich V.E., Zeiger H.J., Solomon E.I.*//*J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 6752.
114. *Розенбаум В.М., Скрипник Ю.В., Огенко В.М.*//*Опт. и спектр.* 1988. Т. 64. С. 757.
115. *Shiba H.*//*Prog. Theor. Phys.* 1971. V. 46. P. 77.

Статья поступила 10.12.90 г.,
после доработки 20.05.91 г.