

УДК 536.758

ДИПОЛЬНОЕ СТЕКЛО В СИСТЕМЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

В. М. Розенбаум, В. М. Огенко

Рассматривается система диполей с вырожденными ориентациями в n -мерном пространстве, которые случайно заполняют (с вероятностью c) узлы симметричной решетки. При точном учете анизотропных дальнедействующих дипольных взаимодействий в приближении среднего по конфигурациям заполнения самосогласованного поля рассчитывается фазовая T - c диаграмма ориентационных переходов из параэлектрической фазы в ферроэлектрическую и фазу дипольного стекла, а также диэлектрическая восприимчивость фазы дипольного стекла вблизи критической точки. Результаты конкретизируются для системы ОН-групп поверхности SiO_2 с треугольной решеткой адсорбционных центров. Отмечается высокая температура перехода (~ 300 К) в фазу дипольного стекла для этой системы.

Ориентационная подвижность поверхностных ОН-групп в области температур $T \geq 300$ К была установлена в [1, 2] из характерной термоактивационной температурной зависимости ширины линии ИК поглощения валентными ОН колебаниями. В [3, 4] развивалась теория фазовых переходов в двумерных решеточных системах диполей, совершающих поворотные переориентации, однако для ее приложения к системам поверхностных ОН-групп необходимо учесть неупорядоченность расположения этих объектов на поверхности.

Трехмерным аналогом обсуждаемых систем являются нецентральные ионы в кристаллах типа $\text{KCl} : \text{Li}$, $\text{NaBr} : \text{F}$, $\text{KCl} : \text{OH}$, $\text{RbCl} : \text{OH}$, которые в фазе дипольного стекла приводят к аномальному поведению ряда физических величин [5]. Ввиду сложности описания кооперативных эффектов в неупорядоченных системах приходится использовать различные модификации приближения самосогласованного поля (ПСП) [6], которое неприменимо к двумерным вырожденным системам с близкодействующим изотропным взаимодействием из-за возрастающей роли флуктуаций [7] (с этим связано полученное в численных экспериментах [8] обращение в нуль температуры «замерзания» двумерного изинговского спинового стекла с близкодействием). Дальнедействующий характер дипольных сил приводит к стабилизации дальнего порядка в плоской вырожденной решеточной системе [7, 9, 10] и появлению ненулевой температуры перехода в фазу дипольного стекла неупорядоченной двумерной системы [6]. Это обстоятельство позволяет использовать ПСП для анализа фазовой диаграммы состояний этой системы.

В теории спиновых стекол неупорядоченность вводится через случайные переменные межузельных короткодействующих взаимодействий спинов, подчиняющиеся гауссовой функции распределения [11, 12]. Дальнедействие в дипольных стеклах требует прямого учета неупорядоченности расположения взаимодействующих диполей. В ПСП удобно пользоваться функцией распределения $P(\mathbf{E})$ случайных электрических полей \mathbf{E} , действующих на диполи со стороны их неупорядоченных соседей (как ближних, так и дальних). Вид этой функции без учета корреляций ориентаций дипольных моментов различных частиц при совершенно случайном

расположении в трехмерном пространстве (идеальный газ) оказывается пропорциональным $(A^2 + E^2)^{-2}$ [13, 14], а при ограничении расстояний сближения (газ твердых сфер) имеет гауссовую форму $\sim \exp(-E^2/A^2)$ [14] (A — параметр распределений). В низкотемпературной области становятся существенными ориентационные корреляции, которые приводят к «провалу» $P(E)$ в области малых E и обращению $P(0)$ в нуль [5, 14, 15]. Учет таких корреляций для спиновых стекол в кластерном приближении Бете—Пайерлса проводился в [16], однако его использование не эффективно для систем с дальнедействующим заданным потенциалом. Неэргодичность фазы дипольного (спинового) стекла [17–20] приводит к дополнительной зависимости вида функции $P(E)$ от способа получения этой фазы (например, путем охлаждения во внешнем поле или без него). Однако для вычисления критических температур переходов из параэлектрической фазы (P) в фазу дипольного стекла (G) или ферроэлектрическую фазу (F) вид функции $P(E)$ оказывается несущественным. Рассчитаем эти характеристики, а также диэлектрическую восприимчивость системы с произвольным анизотропным взаимодействием $V_{ij}^{\alpha\beta}$ (α, β — индексы декартовых осей координат), гамильтониан которой имеет вид

$$H = \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta}} V_{ij}^{\alpha\beta} e_i^\alpha e_j^\beta, \quad (1)$$

где e_i — орт ориентации диполя i с абсолютным значением дипольного момента μ . Мету неупорядоченности системы будем характеризовать вероятностью s заполнения диполями узлов решетки.

В рамках ПСП термодинамическое среднее значение e_i во внешнем поле E равно

$$\langle e_i \rangle_E = \Phi(\beta\mu E), \quad \beta \equiv (k_B T)^{-1}, \quad (2)$$

где функция $\Phi(z)$ определяется одночастичной статистической суммой и зависит от количества возможных ориентаций орта e_i . Если допускаются произвольные (вырожденные) ориентации дипольных моментов в n -мерном пространстве, то $\Phi(z) = \Phi(z)(E/E)$, где $\Phi(z)$ равно $\text{th } z$, $I_1(z)/I_0(z)$ ($I_p(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента первого рода порядка p) или $\text{cth } z - z^{-1}$ соответственно для $n=1, 2, 3$. Разложение $\Phi(z)$ по малым z в случае произвольных n имеет вид

$$\Phi(z) = \frac{1}{n} z - \frac{1}{n^2(n+2)} z^3 + O(z^5). \quad (3)$$

Усредненные по случайным расположениям частиц значения термодинамического среднего дипольного момента и его квадрата можно выразить через усредненные по случайным полям E величины $\langle e_i \rangle_E$ и $\langle e_i \rangle_E^2$.

$$\eta \equiv \langle \langle e_i \rangle_E \rangle_E = \int dE P(E) \langle e_i \rangle_E \approx \frac{1}{n} \beta\mu \langle E \rangle - \frac{1}{n^2(n+2)} \beta^3 \mu^3 \langle E^2 \rangle, \quad (4)$$

$$\lambda^2 \equiv \langle \langle e_i \rangle_E^2 \rangle = \int dE P(E) \langle e_i \rangle_E^2 \approx \frac{1}{n^2} \beta^2 \mu^2 \langle E^2 \rangle - \frac{2}{n^3(n+2)} \beta^4 \mu^4 \langle E^4 \rangle. \quad (5)$$

Приближенные равенства в правых частях (4), (5) справедливы вблизи критической точки с малыми значениями параметров порядка η и λ (соответственно F - и G -фаз). Для симметричных решеток, на которых решеточные суммы

$$\sum_{1(\neq 0)} V_{01}^{\alpha\beta} = -v_1 \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{1(\neq 0), \gamma} V_{01}^{\alpha\gamma} V_{01}^{\gamma\beta} = v_2 \delta_{\alpha\beta} \quad (6)$$

являются изотропными матрицами, средние значения $\langle E \rangle$ и $\langle E^2 \rangle$ легко связать в ПСП с параметрами η и λ

$$\mu \langle E_i^2 \rangle = - \left\langle \sum_{j(\neq i), \beta} V_{ij}^{\alpha\beta} \langle e_j \rangle_E \right\rangle = c v_1 \eta^\alpha, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mu^2 \langle E_i^2 \rangle &= \left\langle \sum_{j, j' (\neq i)} V_{ij}^{\alpha\beta} V_{ij'}^{\alpha\gamma} \langle e_{j'}^{\beta} \rangle_E \langle e_j^{\gamma} \rangle_E \right\rangle = cv_2 \lambda^2 + c^2 (v_1^2 - v_2) \eta^2 = \\ &= \mu^2 (\langle E \rangle^2 + \langle \Delta E^2 \rangle), \quad \mu^2 \langle \Delta E^2 \rangle = cv_2 (\lambda^2 - c\eta^2). \end{aligned} \quad (8)$$

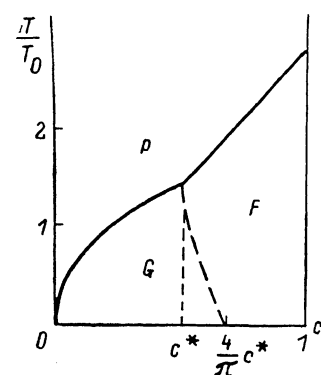
Подставляя (7), (8) в (4), (5) находим критические температуры T_1 и T_2 переходов из P -фазы соответственно в F -фазу с $\eta \neq 0$ и G -фазу с $\eta=0$, но $\lambda \neq 0$

$$T_1 = (nk_B)^{-1} cv_1, \quad T_2 = (nk_B)^{-1} (cv_2)^{1/2}. \quad (9)$$

Критические концентрации c^* и температура T^* сосуществования трех фаз находятся из условия $T_1 = T_2 = T^*$

$$c^* = v_2/v_1^2, \quad T^* = (nk_B)^{-1} v_2/v_1, \quad (10)$$

так что формулы (9) для T_1 и T_2 справедливы при $c > c^*$ и $c < c^*$ соответственно. Отметим, что для изотропных потенциалов $V_{ij}^{\alpha\beta} = v_0 \delta^{\alpha\beta}$ в при-



ближении взаимодействия только ближайших соседей на решетке с координационным числом z_0 $v_1 = z_0 v_0$, $v_2 = z_0 v_0^2$, параметр $c^* = z_0^{-1} < 1$ и F -фаза может существовать при $c^* < c \leq 1$. Для анизотропных потенциалов может реализоваться неравенство $c^* > 1$ (например, дипольный потенциал при $n=3$), запрещающее возникновение F -фазы. Решеточные суммы (6) с дипольным потенциалом можно преобразовать к виду

$$v_1 = -\frac{n-3}{n} \mu^2 \sum_1 |r_{01}|^{-3}, \quad v_2 = \frac{n+3}{n} \mu^4 \sum_1 |r_{01}|^6, \quad (11)$$

из которого следует, что в приближении ближайших соседей при $n=2$ $c^* = 10/z_0 > 1$ на квадратной и треугольной решетках. Отказ от приближений ближайших соседей приводит к противоположному результату. Например, для треугольной решетки $v_1 = 5.517 \mu^2/a^3$, $v_2 = 15.94 \mu^4/a^6$ (a — постоянная решетки) и $c^* = 0.5237 < 1$. Зависимости безразмерных критических температур $T_1/T_0 = 2.759c$, $T_2/T_0 = 1.996c^{1/2}$ ($T_0 \equiv \mu^2/a^3 k_B$) от c представлены на рисунке сплошными линиями. Анализ фазовой T — c диаграммы для квадратной решетки должен быть модифицирован таким образом, чтобы в уравнениях (4)—(8) в качестве η фигурировал параметр порядка вихревой фазы, являющейся основным состоянием квадратной решетки диполей с $c=1$ [4].

Обратим внимание, что явный вид функции $P(E)$ до сих пор не использовался: зависимости $T_1(c)$ и $T_2(c)$ получались из прямого расчета первого и второго моментов $P(E)$. При $c=1$ среднеквадратичная флуктуация поля $\langle E^2 \rangle$ обращается в нуль, так как $\lambda^2 = \eta^2$. Однако при $c < 1$ $\langle \Delta E^2 \rangle$ зависит не только от λ (как в случае гауссова распределения межузельных взаимодействий [11, 12]), но и от η . Может показаться, что, продолжая расписывать более высокие моменты $P(E)$ и вводя новые параметры порядка (например, $\gamma^4 \equiv \langle \langle e_{ij}^4 \rangle \rangle$), можно получить иерархию фаз в области малых c , в которых отличны от нуля только средние наивысшего порядка ($\eta = \lambda = 0$, $\gamma \neq 0$). Однако физически реалистичное распределение $P(E)$ не может иметь таких моментов, а, с другой стороны, уравнения ПСП всегда допускают тривиальное нулевое решение для параметров порядка. Поэтому более высокие моменты всегда будут выражаться через младшие, что, естественно, будет зависеть от вида функции $P(E)$ (это видно и из системы уравнений (4), (5): в F -фазе λ можно выразить через η).

Найдем диэлектрическую восприимчивость системы вблизи линии PG фазовых переходов. Для этого введем упрощающее предположение изо-

тропии распределения полей, заключающееся в том, что $P(\mathbf{E})$ зависит от модуля $\mathbf{E} - \langle \mathbf{E} \rangle$. Тогда в уравнении (4)

$$\langle E^2 \mathbf{E} \rangle = \left(\langle \mathbf{E} \rangle^2 + \frac{n+2}{n} \langle \Delta E^2 \rangle \right) \langle \mathbf{E} \rangle \quad (12)$$

и тензор диэлектрической восприимчивости проще всего получить, заменяя в (4) $\mu \langle \mathbf{E} \rangle$ на $cv_1 \boldsymbol{\eta}(\mathbf{E}_0) + \mu \mathbf{E}_0$ с последующим дифференцированием (4) по внешнему полю \mathbf{E}_0

$$\chi^{\alpha\beta} \equiv \mu \lim_{\substack{E_0 \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{d\eta^\alpha(\mathbf{E}_0)}{dE_0^\beta} = \beta K (\mu^2 \delta_{\alpha\beta} + cv_1 \chi^{\alpha\beta}), \quad (13)$$

где

$$K \equiv \frac{1}{n} - \frac{1}{n_3} \beta^2 \mu^2 \langle \Delta E^2 \rangle \simeq \frac{1}{n} (1 - \gamma^2). \quad (14)$$

Последнее приближенное равенство получено заменой β на β_2 (см. T_2 в (9)) вблизи критической точки и подстановкой (8) при $\eta=0$. В результате тензор диэлектрической восприимчивости оказывается изотропным $\chi^{\alpha\beta} = \chi \delta$, где

$$\chi = \beta K \mu^2 / (1 - \beta K cv_1) \quad (15)$$

имеет стандартный для ПСП вид [21]. Величина K (14) является благодаря условию изотропии распределения случайных полей (приведшему к (12)), диагональным элементом конфигурационно усредненного тензора одноузельных среднеквадратичных смещений $\langle e_i^\alpha e_i^\beta \rangle - \langle e_i^\alpha \rangle \langle e_i^\beta \rangle$.

В P -фазе $\lambda=0$ и температурная зависимость (15) полностью определена. В G -фазе из уравнения (5) следует найти температурную зависимость λ^2 . Для этого надо связать $\langle E^4 \rangle$ с $\langle E^2 \rangle$. Очевидно, что при $\langle \mathbf{E} \rangle = 0$ $\langle E^4 \rangle = \chi_n \langle E^2 \rangle^2$, где численный параметр χ_n зависит от вида функции $P(\mathbf{E})$. Тогда при $T \leq T_2$

$$\lambda^2(T) = \frac{n+2}{2n\chi_n} \left(\frac{T}{T_2} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_2} \right)^2 \right] \simeq \frac{n+2}{n\chi_n} \tau, \quad \tau \equiv \frac{T_2 - T}{T_2} \quad (16)$$

и температурная зависимость $\chi(T)$ имеет вид

$$\chi(T) = \frac{\mu^2}{nk_B T_2} f(T),$$

$$f(T) \simeq \begin{cases} (T/T_2 - \gamma)^{-1}, & T \geq T_2, \\ (1 - \gamma + v_n \tau)^{-1}, & T \leq T_2, \end{cases}$$

$$\gamma \equiv \left(\frac{c}{c^*} \right)^{1/2}, \quad v_n \equiv \frac{n+2}{n\chi_n} - 1. \quad (17)$$

Коэффициент v_n обращается в нуль для n -мерного гауссового распределения $P(\mathbf{E})$ и положителен, если $P(\mathbf{E})$ имеет «провал» при малых E . Действительно, для n -мерного распределения довольно общего вида

$$P_k(\mathbf{E}) = (2\pi\sigma^2)^{-n/2} (2\sigma^2)^{-k} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \Gamma^{-1}\left(k + \frac{n}{2}\right) E^{2k} \exp(-E^2/2\sigma^2), \quad k=0, 1, \dots, \quad (18)$$

совпадающего с гауссовым при $k=0$, параметр χ_n равен

$$\chi_n = (n+2+2k)/(n+2k) \leq (n+2)/n. \quad (19)$$

Поэтому наклон $\chi(T)$ при $T < T_2$ вблизи точки заострения $T=T_2$ 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 [6]). Линия сосуществования фаз F и G также зависит от вида $P(\mathbf{E})$. На рисунке штриховая линия рассчитана по соотношениям (4)–(8) для двумер

ного гауссового распределения случайных полей. Учитывая неустойчивость Альмида—Таулесса [17], можно утверждать, что реальная FG -кривая будет начинаться в той же точке (T^* , *), но проходить несколько правее штриховой кривой, простираясь до точки (0, 1).

Центрами хемосорбции ОН-групп на поверхности SiO_2 являются атомы кремния, образующие треугольную решетку адсорбционных центров с постоянной решетки $a=5 \text{ \AA}$ [22, 23]. Поскольку для ОН групп $\mu \approx 2.32$, то $T_0 \sim 300 \text{ К}$. Спектроскопический эксперимент в [1] показывает, что при $T < 300 \text{ К}$ дипольные моменты ОН-групп «заморожены» и разупорядочены. Оценивая T_2 в 300 К, для c получаем значение 0.25, действительно меньшее c^* . Диэлектрическая восприимчивость (17) дает температурно-зависящий вклад от подсистемы поверхностных ОН-групп в полную диэлектрическую проницаемость образца, в качестве которого целесообразно брать высокодисперсный аэросил. Вводя отношения плотности аэросила к плотности кварца ρ/ρ_0 и постоянной адсорбционной решетки к среднему радиусу глобул аэросила a/R , легко получаем оценку этого вклада: $\Delta\epsilon(T) \approx 8.6c^{1/2}(\rho/\rho_0)(a/R)f(T)$, которая при ρ/ρ_0 и $a/R \sim 0.1$ дает вполне достаточное для экспериментального наблюдения значение $\Delta\epsilon(T) \sim 0.05 \div 0.1$.

В заключение отметим, что обсуждаемая система отличается от широко исследуемых в настоящее время дипольных стекол очень высокими температурами переходов за счет сравнительно малых расстояний между диполями на поверхности. Химически замещая ОН-группы на неполярные радикалы, можно легко изменять концентрационный параметр c . Это делает систему поверхностных ОН-групп удобным объектом экспериментальных исследований фазы дипольного стекла.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Ryason P. R., Russel B. G. J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, N 13, p. 1276—1279.
- [2] *Розенбаум В. М., Огенько В. М. Хим. физика*, 1983, № 7, с. 972—979.
- [3] *Огенько В. М., Розенбаум В. М. Теор. и эксперим. химия*, 1981, т. 17, № 1, с. 66—71.
- [4] *Розенбаум В. М., Огенько В. М. ФТТ*, 1984, т. 26, № 5, с. 1448—1451.
- [5] *Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. УФН*, 1985, т. 146, № 3, с. 459—491.
- [6] *Fischer K. H. Phys. St. Sol. B*, 1983, vol. 116, N 2, p. 357—414.
- [7] *Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов*. М.: Наука, 1982. 381 с.
- [8] *Morgenstern I., Binder K. Phys. Rev. B*, 1980, vol. 22, N 1, p. 288—303.
- [9] *Малеев С. В. ЖЭТФ*, 1976, т. 70, № 6, с. 2374—2389.
- [10] *Покровский В. Л., Фейгельман М. В. ЖЭТФ*, 1977, т. 72, № 2, с. 557—563.
- [11] *Kaneyoshi T. J. Phys. C*, 1976, vol. 9, N 11, p. L289—L292.
- [12] *Kirkpatrick S., Sherrington D. Phys. Rev. B*, 1978, vol. 17, N 11, p. 4384—4403.
- [13] *Klein M. W., Held C., Zurroff E. Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, N 8, p. 3576—3589.
- [14] *Gulacsi M., Gulacsi Zs. Phys. Rev. B*, 1986, vol. 33, N 5, p. 3483—3491.
- [15] *Bray A. J., Viana L. J. Phys. C*, 1983, vol. 16, N 23, p. 4679—4692.
- [16] *Thouless D. J., Anderson P. W., Palmer R. G. Phil. Mag.*, 1977, vol. 35, N 3, p. 593—601.
- [17] *De Almeida J. R. L., Thouless D. J. J. Phys. A*, 1978, vol. 11, N 5, p. 983—990.
- [18] *Гинабуре С. Л. ЖЭТФ*, 1983, т. 85, № 6, с. 2171—2184.
- [19] *Гинабуре С. Л. ЖЭТФ*, 1986, т. 90, № 2, с. 754—766.
- [20] *Гинабуре С. Л. ЖЭТФ*, 1986, т. 91, № 6, с. 2171—2189.
- [21] *Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. М.: Наука, 1973.
- [22] *Чуйко А. А. Автореф. докт. дисс. Киев*, 1971. 39 с.
- [23] *Boksanyi L., Liardon O., Kovats E. Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1976, vol. 16, N 2, p. 95—137.