

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Кафедра химической и биологической физики  
Институт автоматки и электрометрии СО РАН

Н. В. Суровцев

## **СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Учебное пособие

УДК 538.9  
ББК 22.344+22.37  
С 902

**Суровцев Н. В.** Спектроскопия конденсированных сред: учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2010. 237 с.

В учебном пособии рассматриваются экспериментальные методы, используемые при исследовании конденсированных сред: жидкостей, кристаллов, стекол. Даны представления о методах рассеяния рентгеновского и нейтронного рассеяния, комбинационного рассеяния света, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии и др. Пособие соответствует семестровому курсу, читаемому на кафедре «Химическая и биологическая физика» (ФФ НГУ), и предназначено для студентов физических факультетов и научных сотрудников, занимающихся изучением химической физики, конденсированных сред и биофизики.

Рецензент  
д-р хим. наук, проф. Н. П. Грицан

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Новосибирск  
2010

© Новосибирский государственный университет, 2010  
© Н. В. Суровцев, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
<b>Глава 1. Молекулярная структура и динамика конденсированных сред</b> .....	<b>8</b>
§ 1.1. Конденсированная среда .....	8
1.1.1. Конденсированная среда. Что это? .....	8
1.1.2. Различные сочетания ориентационного и трансляционного упорядочения. Роль теплового движения .....	9
1.1.3. Некоторые другие реализации кристаллической решетки с элементами беспорядка .....	16
1.1.4. Надмолекулярные структуры .....	18
§ 1.2. Описание микроскопической структуры конденсированных сред .....	21
1.2.1. Ближний порядок .....	22
1.2.2. Дальний порядок .....	25
1.2.3. Средний порядок .....	36
§ 1.3. Колебательные возбуждения в конденсированных средах .....	40
1.3.1. Континуальное приближение .....	40
1.3.2. Молекулярные колебания .....	43
1.3.3. Дискретное приближение для колебательных возбуждений. Оптические фононы .....	48
1.3.4. Некристаллические материалы. Ангармонизм .....	55
Приложение 1.3.А. ....	56
§ 1.4. Динамический отклик материала. Релаксация.....	62
1.4.1. Корреляционная функция .....	62
1.4.2. Восприимчивость и флуктуационно-диссипационная теорема .....	65
1.4.3. Восприимчивость для некоторых характерных случаев .....	67
<b>Глава 2. Экспериментальные методы изучения структуры</b> .....	<b>73</b>
§ 2.1. Метод рассеяния при изучении атомной структуры .....	73
2.1.1. Рассеяние в объемном материале .....	73
2.1.2. Рассеяние в кристалле .....	81
2.1.3. Рассеяние в некристаллических материалах .....	88
§ 2.2. Экспериментальные методы: рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов .....	95
2.2.1. Рассеяние рентгеновских лучей .....	96
2.2.2. Рассеяние нейтронов .....	99
2.2.3. Рассеяние электронов .....	107

§ 2.3. Экспериментальные методы исследования локальной атомной структуры .....	108	3.7.2. Классификация разных типов релаксации .....	204
2.3.1. Исследование локальной структуры по поглощению рентгеновских лучей.....	108	3.7.3. Методы для определения среднего времени релаксации ....	209
2.3.2. Мессбауэровская спектроскопия .....	115	§ 3.8. Релаксационный отклик. Диэлектрическая и нейтронная спектроскопия .....	213
2.3.3. Позитрон-аннигиляционная спектроскопия .....	121	3.8.1. Диэлектрическая спектроскопия .....	213
<b>Глава 3. Экспериментальные методы изучения молекулярной динамики .....</b>	<b>125</b>	3.8.2. Неупругое рассеяние нейтронов. Спектрометры обратного рассеяния .....	216
§ 3.1. Неупругое рассеяние нейтронов. Колебательный спектр .....	125	3.8.3. Неупругое рассеяние нейтронов. Спин-эхо-спектрометры ..	219
3.1.1. Неупругое рассеяние нейтронов. Общие формулы .....	126	§ 3.9. Оптические методы исследования релаксационного отклика ...	224
3.1.2. Когерентное неупругое рассеяние нейтронов в кристаллах ..	131	3.9.1. Общее выражение для методов рассеяния света. «Спектральные» методы .....	224
3.1.3. Когерентное неупругое рассеяние нейтронов в некристаллических средах .....	133	3.9.2. Оптические методы определения корреляционной функции .....	228
3.1.4. Некогерентное неупругое рассеяние нейтронов .....	137	Список литературы .....	236
§ 3.2. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей при изучении колебательного спектра .....	139		
3.2.1. Неупругое рассеяние рентгеновских фотонов .....	139		
3.2.2. Резонансное ядерное неупругое рассеяние рентгеновских фотонов .....	144		
§ 3.3. Комбинационное рассеяние света. Колебательный спектр .....	152		
3.3.1. Принцип метода и основные формулы .....	152		
3.3.2. Вид спектра КРС в различных материалах .....	157		
3.3.3. Схема эксперимента .....	163		
3.3.4. Отличия от идеального колебательного спектра .....	167		
§ 3.4. Комбинационное рассеяние света. Нарушение правила отбора по волновому вектору и особые случаи КРС .....	169		
3.4.1. Нарушение правила отбора по волновому вектору .....	169		
3.4.2. Особые случаи КРС .....	170		
§ 3.5. Метод поглощения инфракрасного света .....	178		
3.5.1. Принцип метода и основные формулы .....	178		
3.5.2. Экспериментальная реализация .....	180		
3.5.3. Отклонения от правил отбора .....	183		
§ 3.6. Методы исследования акустических спектров .....	188		
3.6.1. Звуковые волны и их затухание .....	188		
3.6.2. Ультразвуковые методы .....	192		
3.6.3. Рассеяние Мандельштама – Бриллюэна .....	193		
3.6.4. Низкотемпературные теплоемкость и теплопроводность ...	196		
§ 3.7. Релаксационный отклик. Методы для среднего времени релаксации .....	201		
3.7.1. Релаксационный отклик .....	201		

## ВВЕДЕНИЕ

Во многих случаях исследования в области физики, химии и биологии связаны с изучением материалов в конденсированной фазе. Термин «конденсированная» означает твердую или жидкую фазу как противоположность случаю газовой фазы. Интересуясь каким-то материалом, исследователь в первую очередь задается вопросами химического состава и взаимного расположения атомов в изучаемом веществе. Определение взаимного расположения атомов в конденсированном материале является задачей для экспериментальных методов, изучающих структуру материала. Методы, изучающие структуру материала, дают информацию об усредненном положении атомов в материале. Усреднение происходит по положениям атомов, которые испытывают тепловое движение.

Так как взаимное расположение атомов в значительной степени определяет и колебательную динамику молекул, то на практике информация, полученная из структурных методов, в значительной степени дополняется информацией, полученной методами, направленными на изучение колебательного спектра материала.

Динамический отклик материалов бывает не только колебательным, но и релаксационным. Тепловое движение атомов (или молекул) приводит к возникновению флуктуаций термодинамических величин. Некоторые флуктуации (например, плотности) описываются преимущественно гармоническим откликом и соответственно относятся к колебательной динамике, а некоторые (флуктуации концентрации, взаимной ориентации в некристаллических материалах) описываются релаксационным (негармоническим) откликом. Релаксационный отклик материала может характеризовать также изменение его свойств во времени после приложения внешнего воздействия. Изучение релаксационного отклика в конденсированных средах необходимо при описании вязкости материала, диффузии, способности к пластической деформации и т. п., а также при исследовании фазовых переходов. Следовательно, существуют экспериментальные методы, направленные на изучение релаксационного отклика материалов.

В настоящее время нет такого универсального метода, который позволил бы определить структуру материала, его колебательную и релаксационную динамику. На практике существует множество экспериментальных методов, и квалифицированный специалист, работающий в области исследования материалов, обычно вынужден сравнивать и анализировать информацию, полученную различными методами.

Настоящее пособие посвящено введению в область различных экспериментальных методов, используемых при исследовании конденсирован-

ных сред. Пособие соответствует семестровому курсу, читаемому на кафедре «Химическая и биологическая физика» (ФФ НГУ). Из рассмотрения исключены методы ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонансов, которые представлены на кафедре отдельными курсами.

Хотя вся информация о различных экспериментальных методах может быть найдена научным сотрудником в различных учебниках, монографиях, справочных пособиях, это не означает, что исследователь может плодотворно работать, не держа в голове представления об этих методах. У научного исследователя в оперативной доступности должны быть знания, позволяющие ответить на вопросы: Какие методы применяются для исследования данной характеристики материала? Что означают методы, примененные к его материалу, описанные в работе других авторов? На каком основании эти исследователи делают именно такой вывод? Какие требования к образцу и внешним условиям предъявляет та или иная экспериментальная методика? Насколько легко она может быть реализована на практике? В предлагаемом курсе даются базовые знания, которые, как автор надеется, позволят читателю находить ответы на все эти вопросы.

Курс состоит из трех частей. В первой части рассматриваются различные реализации конденсированных сред и понятия, которые необходимы при описании структуры материала и его динамики. Вторая часть курса посвящена экспериментальным методам, применяемым при изучении структуры материала. В третьей части представлены методы, позволяющие изучать колебательную и релаксационную динамику материалов.

## Глава 1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

### § 1.1. Конденсированная среда

Рассмотрим различные типы конденсированных сред. Обычно в учебниках классификация материалов проводится по силе и особенности химической связи между атомами: материалы с ковалентной связью, с ионной связью, молекулярные материалы и металлические. Естественно, что характер химической связи в значительной степени определяет те или иные свойства материала. Однако есть другой аспект проблемы, связанный с относительным расположением атомов (или молекул). Пространственное расположение атомов (молекул) фактически определяет фазовое состояние материала и часто в значительной степени характер теоретических приемов, которые могут быть применены для описания материала. Так как классификация материала по типам связи достаточно хорошо описана во многих учебниках, в настоящем параграфе мы обратим внимание преимущественно на топологические особенности реализации различных фазовых состояний конденсированных сред.

#### 1.1.1. Конденсированная среда. Что это?

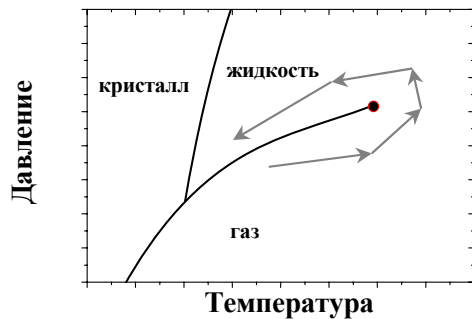


Рис. 1.1.1

Хотя обычно конденсированным состоянием среды называют жидкое или твердое состояние, не всегда можно ввести простой качественный критерий, который различил бы фазовые состояния жидкости и газа. Фазовая диаграмма, изображенная на рис. 1.1.1, иллюстрирует возможность пройти из состояния газа в жидкое, минуя фазовый переход (для этого необходимо обойти критическую точку на

диаграмме). При таком «маршруте» газ плавно перейдет из газообразного состояния в жидкое состояние. Непонятно, начиная с какого момента материал можно считать жидким.

С теоретической точки зрения проблема отсутствия качественного критерия, различающего газообразное и жидкое состояния, связана с отсутст-

вием отличия в свойствах симметрии у жидкости и газа [15]. С учетом того, что критерий, выделяющий конденсированные вещества в отдельный класс материалов, не всегда является строго определенным в случае жидкости, рассмотрим главную общую особенность конденсированных сред.

Главной общей особенностью любой конденсированной среды является высокая плотность вещества, при этом свойства материала и его фазовое состояние определяются межмолекулярным взаимодействием. В конденсированной среде (рис. 1.1.2) молекула имеет минимум потенциальной энергии для нахождения на определенном расстоянии от соседних молекул (можно вспомнить, например, Ван-дер-ваальсовский потенциал) и среднее расстояние между молекулами приблизительно соответствует минимуму для взаимодействующих молекул.

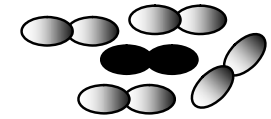


Рис. 1.1.2

В конденсированной среде молекула проводит значительную часть своего времени возле минимума потенциальной энергии, созданного какой-либо другой молекулой. В случае жидкости молекула может менять свое расположение и, например, переходить из одного минимума в другой. Если молекула значительную часть времени находится далеко от минимумов, то либо молекула покинула конденсированную среду, либо среда является газом. Последняя формулировка не является строгой, что отражает возможность перейти из жидкого состояния в газ, минуя фазовый переход.

Если межмолекулярное взаимодействие не является сферически симметричным, как для случая 8-образных молекул на рис. 1.1.2, то оно оказывает влияние также на взаимную ориентацию молекул. Совместная группировка молекул приводит не только к понижению энергии, но и к понижению энтропии. В общем случае энтропия взаимного расположения понижается при понижении температуры, т. е. именно тепловое движение является одним из основных противовесов стремлению материала полностью упорядочиться.

#### 1.1.2. Различные сочетания ориентационного и трансляционного упорядочения. Роль теплового движения

*Кристалл.* Если температура достаточно мала, то состоянием с минимальной энергией является полностью упорядоченное состояние – кристалл (рис. 1.1.3).

В кристалле существует дальний порядок по расположению молекул. В этом случае позиции молекул образуют периодическую решетку в пространстве (кристаллическая решетка).

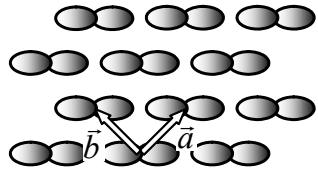


Рис. 1.1.3

В общем случае нужно говорить о группе молекул или атомов, которая называется базисом кристалла. Следствием эквивалентности является возможность описать положение центра масс любой молекулы кристалла (строго говоря, базиса) выражением

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad (1.1.1)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – произвольные целые числа. Все позиции молекул, которые определяются выражением (1.1.1) при различных значениях  $n_1, n_2, n_3$  составляют понятие кристаллической решетки.

Вектор  $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$  в выражении (1.1.1) описывает операцию трансляции, соответствующей перемещению кристалла как целого параллельно самому себе и называется *вектором трансляции*. Любой вектор трансляции данного кристалла при любых целых значениях  $n_1, n_2, n_3$  связывает две эквивалентные точки кристаллического материала. В случае кристалла говорят о наличии *трансляционного порядка*, т. е. кристаллического порядка в расположении центра масс молекул, описываемого выражением (1.1.1).

В идеальном кристалле должен существовать дальний порядок по ориентации молекул. Две молекулы, соединяемые вектором трансляции, должны быть одинаково ориентированы. Например, на рис. 1.1.3 все молекулы ориентированы в одном направлении. Естественно, что могут существовать более сложные варианты ориентационного упорядочения, чем на рис. 1.1.3. При наличии дальнего порядка в ориентации молекул говорят об *ориентационном порядке*.

Хотя состояние конденсированной среды с наименьшей энергией и энтропией является кристаллом, не всякая кристаллическая модификация является реализацией этого минимума. Для достаточно большого круга материалов могут существовать несколько кристаллических модификаций вещества. Обычно при данной температуре и давлении одно из них является наиболее выгодным с точки зрения энергии и энтропии. Поэтому в ряде случаев можно наблюдать фазовый переход кристалл-кристалл из одной кристаллической модификации в другую при изменении температуры или давления. Переход кристалл-кристалл осуществляется, когда два типа кри-

сталлической решетки близки, и переход может осуществиться небольшим смещением атомных группировок, составляющих базис, или смещением одной кристаллической подрешетки (т. е. пространственной решетки, образованной частью атомов, составляющей кристаллический базис) относительно другой. Такой переход называется переходом типа смещения. Например, он реализуется в ряде сегнетоэлектриков, когда смещение подрешетки, образованной ионами одного знака, относительно ионов другого знака приводит к появлению спонтанного дипольного момента в сегнетоэлектрической фазе (о фазе такого материала в отсутствие смещения говорят как о параэлектрической фазе).

В некоторых случаях разные кристаллические модификации вещества являются кардинально различными. В таком случае, чтобы одна кристаллическая модификация перешла в другую, надо фактически разрушить кристаллическую решетку одного кристалла и построить решетку другого кристалла. Такое превращение требует преодоления очень большого энергетического барьера, поэтому в ряде случаев энергетически менее выгодная (метастабильная) кристаллическая модификация может существовать неограниченно долго. Примером может служить кристалл алмаза, который при нормальном давлении является метастабильной кристаллической решеткой для углерода по сравнению с графитом.

*Жидкость.* Жидкая фаза представляет собой вариант пространственного расположения молекул (атомов), в котором нет ни трансляционного, ни ориентационного порядка, который противоположен кристаллической решетке (рис. 1.1.4). В этом смысле жидкость противоположна случаю идеального кристалла.

Конечно, и в жидкости вероятность найти соседнюю молекулу на определенном расстоянии от центра данной молекулы не является равномерно распределенной в пространстве. Наибольшая вероятность найти центр молекулы в заданной точке пространства соответствует расстояниям порядка диаметра молекулы, и лишь на расстояниях, много больших диаметра молекулы, вероятность становится равномерной.

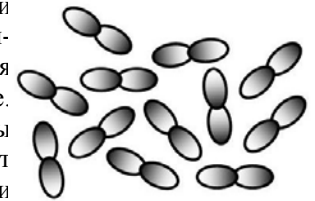


Рис. 1.1.4

Рисунок 1.1.4 является мгновенной картиной взаимного расположения молекул. В жидкости молекулы совершают тепловые движения, сопровождающиеся значительным перемещением центра масс. Существуют характерные времена теплового движения:  $\tau_{tr}$  – время, за которое молекула теряет информацию о своем первоначальном положении, и  $\tau_{or}$  – характерное

время изменения ориентации молекулы. Времена  $\tau_{tr}$  и  $\tau_{or}$  называют временами трансляционной и ориентационной релаксации.

Каждая молекула при достаточно большом времени наблюдения может занять место и принять ориентацию любой заранее выбранной молекулы. Это соответствует свойству эргодичности – эквивалентность усреднения по мгновенному ансамблю молекул и по различным реализациям положения (ориентации) одной молекулы.

*Стекло.* При охлаждении жидкости интенсивность теплового движения уменьшается и молекулярная система, пытаясь уменьшить энтропию, может кристаллизоваться. В некоторых случаях кристаллизация при охлаждении может не произойти. В частности, в случае не слишком симметричных молекул (например, толуол) группа молекул, которая должна занять строго определенное положение для создания центра кристаллизации, может не успеть «найти» это положение за время охлаждения между температурой кристаллизации и температурой стеклования. Под *температурой стеклования* подразумевается такая низкая температура, при которой времена  $\tau_{tr}$  и  $\tau_{or}$  становятся больше характерного времени проведения эксперимента. Иными словами, с точки зрения наблюдателя, конкретная реализация жидкоподобной структуры, показанной на рис. 1.1.3, остается неизменной. Если взять кусок такого материала (стекла) и положить его в сосуд, то материал не примет формы сосуда, так как для этого молекулам необходимо изменить свое положение. Таким образом, по сути, стекло является твердым телом со структурой жидкости.

Возможность образования стекла сильно отличается для разных веществ. Обычно для легко стеклющихся материалов характерна более сложная пространственная структура молекулы или наличие большого числа кристаллических форм в случае неорганических ковалентных материалов. Повышение скорости охлаждения также повышает вероятность стеклования. В принципе, считается, что при достаточно высокой скорости охлаждения можно застекловать любой материал. Правда, для некоторых материалов необходимая скорость охлаждения достигается лишь при компьютерном моделировании.

Стекло рассматривают как твердое тело. Однако переход жидкость-стекло не является резким фазовым переходом. Вязкость (время релаксации) монотонно нарастает при понижении температуры. Понятно, что в предельном случае низких температур, когда вязкость и время релаксации станут сколь угодно большими, материал можно рассматривать как твердое тело. С другой стороны, возникает методический вопрос – а при какой вязкости (времени релаксации) материал следует рассматривать как твердое тело? Очевидно, что ответ на этот вопрос зависит от характерного вре-

мени эксперимента. Если это время меньше времени релаксации, то поведение материала будет похожим на твердое тело. В противоположном случае, наоборот, – на жидкое тело.

Наиболее распространено определение температуры стеклования  $T_g$  как температуры, при которой на кривых дифференциальной калориметрии (измерение теплоемкости) образуется особенность (ступенька), как при фазовом переходе второго рода. В отличие от настоящего фазового перехода, положение ступеньки имеет некоторую (но не очень сильную) зависимость от скорости охлаждения/нагрева. Принято определять  $T_g$  как особенность в теплоемкости при скорости охлаждения  $\sim 5$  К/мин. Обычно время релаксации при  $T_g$  составляет величину порядка 100 с (хотя здесь могут быть и вариации значения до 10 раз). Иногда определенное время релаксации принимают за альтернативное определение  $T_g$ . Есть и другие варианты для определения температуры стеклования. Например, температура, при которой вязкость достигает  $10^{12}$  Па·с (для сравнения, вязкость воды  $10^{-3}$  Па·с). На практике различные способы определения температуры дают примерно одинаковые значения  $T_g$ .

Стекла являются частным случаем аморфных материалов (*аморфными материалами* называют вещества с отсутствием трансляционного порядка). Аморфные материалы могут быть приготовлены не только охлаждением жидкости, как в случае стекол. Другими способами являются эпитаксия, применение высоких давлений, большие дозы облучения высокоэнергетическими частицами, химический синтез [16]. В этом случае говорят об аморфных материалах, которые не являются стеклами. Разные способы приготовления аморфных материалов одного и того же химического состава могут приводить к различиям в их свойствах, которые, правда, не найдут явного отражения в схематическом изображении на рис. 1.1.4.

*Жидкие кристаллы.* Рассмотрим вариант конденсированного вещества, в котором есть ориентационный порядок при отсутствии трансляционного порядка. В природе такой вариант реализуется в случае жидких кристаллов (ЖК).

На рис. 1.1.5 показано схематическое изображение молекул жидкого кристалла. Здесь нет дальнего порядка по центрам масс (нет трансляционного порядка), но все молекулы одинаково ориентированы в пространстве. Выделенное направление называют *директором*. ЖК с таким типом упорядочения называется *нематиком*.

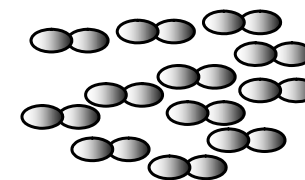


Рис. 1.1.5

По многим своим макроскопическим свойствам ЖК соответствуют жидкостям. Например, у них может быть низкая вязкость. С другой стороны, оптические свойства в состоянии ЖК являются анизотропными. Относительная простота в изготовлении жидких кристаллов и возможность переключения направления для директора применением внешнего поля определили широкое применение жидких кристаллов для дисплеев.

Кроме нематического упорядочения, существуют также и другие типы упорядочения в жидких кристаллах. Например, *сметиктическое* упорядочение. На рис. 1.1.6 показан схематически случай сметиков типа А.

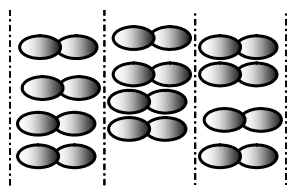


Рис. 1.1.6

В сметиках типа А существует упорядочение по слоям, но нет порядка в двухмерном расположении центра масс внутри слоя. В этом случае остается только двумерный трансляционный беспорядок.

Если в сметике направление молекул не совпадает с нормалью к плоскости слоев, то такое состояние ЖК называется сметиком С. Существуют также и другие типы

ЖК, построенные на комбинациях взаимного расположения центра масс и ориентации.

Общим свойством для всех видов ЖК является отсутствие вектора трансляции. Необходимо отметить, что расположение молекул в жидком кристалле не остается неизменным во времени. Со временем меняются и позиции молекул, и их ориентации. Иначе говоря, в жидком кристалле существуют конечные времена  $\tau_{tr}$  и  $\tau_{or}$ . В случае жидкого кристалла время ориентационной релаксации много больше времени трансляционной релаксации,  $\tau_{or} \gg \tau_{tr}$ . Особенность ориентационной динамики заключается также в сильно анизотропном характере движения. Молекулы могут изменить свою ориентацию как разворотом на  $360^\circ$ , так и на некоторый угол относительно выделенного направления (директора).

При охлаждении ЖК обычно легко кристаллизуются, что, наверное, не слишком удивительно, так как они уже обладают некоторым упорядочением. Тем не менее, при достаточно быстром охлаждении некоторые нематические ЖК можно застекловать, т. е. получить замороженную структуру типа рис. 1.1.5. Такое состояние логично назвать «стеклообразным жидким кристаллом».

Отметим, что в аморфных ферромагнетиках также есть трансляционный беспорядок и ориентационный порядок. Отличие аморфных ферромагнетиков от жидких кристаллов заключается в том, что в этом случае роль ориентации молекулы играет спин атома.

*Пластические кристаллы.* ЖК представляет случай наличия ориентационного порядка и трансляционного беспорядка. Существуют реализации конденсированных сред и с обратной ситуацией.

На рис. 1.1.7 схематически изображен материал, в котором центры масс молекул находятся в узлах кристаллической решетки (дальний порядок), а ориентации молекул не упорядочены. Если при этом ориентации молекул испытывают тепловое движение и могут принять произвольное направление, то такое состояние вещества называется *пластическим кристаллом*.

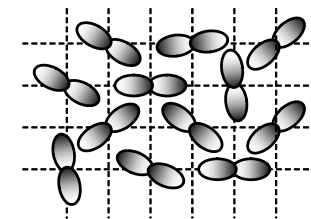


Рис. 1.1.7

Примеры веществ, которые могут находиться в состоянии пластического кристалла: цианциклогексан, этанол. Отметим, что для этанола фаза пластического кристалла не является единственной в пределе низких температур. Ниже температуры плавления он также может быть получен как в фазе стекла, так и в фазе правильного кристалла (с порядком по ориентации). Фуллерен  $C_{60}$  также образует пластический кристалл при температурах выше 260 К. В отличие от жидкости в пластическом кристалле нет диффузии центра масс молекул, но  $\tau_{or}$  ведет себя аналогично случаю обычных жидкостей.

В ряде пластических кристаллов беспорядок по ориентациям молекул может быть заморожен, т. е. образуется структура типа изображенной на рис. 1.1.7, но без изменения во времени. Такое состояние обычно называют *ориентационным стеклом*.

При встрече в литературе термина «ориентационное стекло» нужно иметь в виду, что этим термином также часто обозначают и другие материалы. Например, кристаллы с циановыми группами, которые не имеют порядка по ориентации этих групп. Отличие такого «ориентационного стекла» от случая, рассмотренного выше, заключается в двух аспектах:

- 1) есть только выделенные направления для ориентации;
- 2) беспорядок «вморожен» при синтезе материала и нет возможности проследить переход из состояния пластического кристалла в ориентационное стекло.

В дальнейшем при описании экспериментальных методов мы будем рассматривать либо случай кристалла, либо случай жидкости, либо случай стекла. Остальные варианты, описанные в настоящем пункте, не будут специально рассматриваться, так как эти возможности относительно редко реализуются в большинстве веществ. Кроме того, в зависимости от того,



что именно измеряется в эксперименте, трансляционный или ориентационный порядок, отклик таких материалов будет похож на отклик кристаллического или некристаллического материала.

### 1.1.3. Некоторые другие реализации кристаллической решетки с элементами беспорядка

Многие относительно простые случаи кристаллических материалов являются хорошо изученными к настоящему времени. Как правило, в настоящее время в центре внимания исследователей оказываются достаточно сложные по своему устройству материалы. Очень часто такие материалы сочетают в себе свойства упорядоченных (кристаллических) и неупорядоченных веществ. При знакомстве с такими «сложными» материалами, на наш взгляд, очень полезно дифференцировать, что в материале является хорошо упорядоченным, а что – нет. Подобный подход позволяет легче спрогнозировать особенности таких материалов и описать на качественном уровне особенности экспериментального отклика.

Для примера рассмотрим некоторые реализации кристаллической решетки с элементами беспорядка (подробнее в книге [3]).

*Спиновый беспорядок.* В кристаллическом парамагнетике ядра атомов находятся в узлах кристаллической решетки и спины ядер не упорядочены по направлению. В некотором смысле такой парамагнетик можно рассматривать как аналог пластического кристалла/ориентационного стекла. Динамический отклик такого материала и его изменение при изменении температуры рассматривают, используя парный гамильтониан взаимодействия спинов – модель Изинга. Формальное сходство парамагнетика и неупорядоченных систем (пластического кристалла) используют в теории, когда релаксационные свойства стеклующихся жидкостей описывают спиновой моделью Изинга.

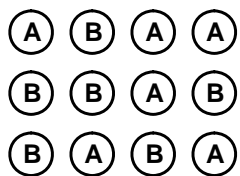


Рис. 1.1.8

*Беспорядок замещения.* На рис. 1.1.8 схематически показан основной случай беспорядка типа замещения. Показан бинарный сплав из атомов А и В. Все ядра занимают узлы кристаллической решетки, но нет порядка в расположении химических элементов. Если атомы могут диффундировать по кристаллической решетке, то при каких-то внешних условиях (температуре) может произойти упорядочение материала по расположению химических элементов.

Частным случаем материалов с беспорядком замещения и их склонности к упорядочению являются металлические сплавы. Поэтому анализ свойств объектов вида как на рис. 1.1.8 характерен для физики сплавов.

*Суперионные проводники.* В некоторых случаях кристаллический порядок по ядрам атомов одного химического элемента сосуществует с неупорядоченным расположением атомов другого элемента. В суперионных проводниках одна из подрешеток (обычно более легкого химического элемента) при нагреве приобретает высокую подвижность. В таком случае эти легкие ионы могут быстро перемещаться по узлам кристаллической решетки. Эффективно подрешетка легких элементов становится «жидкой» в противовес другой кристаллической подрешетке, которая сохраняет свою структуру неизменной. Получается высокая ионная проводимость в твердом материале. В таком материале можно ожидать комбинацию откликов, включающих кристаллоподобную и аморфную части.

*Ледовый беспорядок.* Одним из наиболее известных примеров комбинации порядка и беспорядка является кристаллический лед. В кристаллическом льде атомы кислорода образуют регулярную решетку, в которой каждый атом кислорода имеет по 4 ближайших соседа.

На линии, связывающей атомы кислорода, находятся протоны, каждый из которых приближен к одному кислороду. Каждый атом кислорода имеет два приближенных протона и соответственно два отдаленных. Протоны в кристаллическом льде не образуют идеальной кристаллической структуры, формируя так называемый «ледовый» беспорядок (рис. 1.1.9). На рис. 1.1.9 ледовый беспорядок показан схематически в двух измерениях.

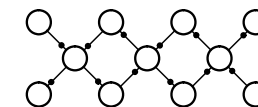


Рис.1.1.9

Случай ледового беспорядка представляет собой частный случай целого класса систем с водородными связями. Например, в кристалле  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) неупорядоченной конфигурации протонов соответствует параэлектрическое состояние, а упорядоченное состояние приводит к появлению спонтанной поляризации (сегнетоэлектрическое состояние). Вообще, наличие беспорядка по какому-либо иону в параэлектрическом состоянии является особенностью сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок.

В большинстве рассмотренных примеров конденсированных сред были описаны молекулярные материалы с резким разделением по энергии внутримолекулярных и межмолекулярных связей. Пример ледового беспорядка представляет случай, когда нельзя считать молекулу воды достаточно изолированной. В случае материалов с развитой ковалентной сеткой и поли-

мерных веществ можно ожидать некоторую специфику. Например, для этих материалов затруднена (или невозможна) реализация состояний типа ЖК или пластических кристаллов.

#### 1.1.4. Надмолекулярные структуры

Помимо обсуждавшихся особенностей организации молекул в различных фазах, существуют конденсированные среды, в которых само их построение из более мелких молекулярных единиц создает специфику их структуры и динамики. В отличие от молекулярных материалов будем называть такие вещества материалами с надмолекулярной структурой. В материалах с надмолекулярной структурой могут сочетаться различные свойства, которые обычно противопоставляются друг другу.

Приведем несколько характерных примеров.

**Полимеры.** Полимерами называют высокомолекулярные соединения с большой молекулярной массой, в которых атомы, соединенные химическими связями, образуют линейные или разветвленные цепи. Повторяющийся элемент называют мономером, и он играет роль, аналогичную молекулам в предыдущих рассмотренных. Атомы, которые участвуют в химической связи, образующей цепь, создают так называемый «скелет» полимерной молекулы. В ряде полимеров есть также боковые группы, которые соединены со скелетной цепью. Полимер, состоящий из одинаковых мономеров, являет собой пример эффективно одномерного материала, свернутого в реальном трехмерном пространстве. Это определяет специфику полимерных материалов с резким разделением энергии связи внутри полимерной молекулы (ковалентная связь) и значительно более слабым межцепочечным взаимодействием.

Упомянем особенность полимеров в плане классификации «кристалл» или «стекло». Случайная ориентация боковых групп полимерной молекулы или межмолекулярной ковалентной шивки может сделать кристаллическую фазу невозможной даже теоретически. Даже если взаимная ориентация может изменяться, но эти движения достаточно затруднены, то такой полимер невозможно закристаллизовать в результате охлаждения. Примерами служат полиметилметакрилат (оргстекло), полистирол, у которых случайная ориентация боковых групп препятствует трансляционному порядку.

На практике кристалл из полимерных цепей вырастить проблематично и в отсутствие топологических запретов. Как правило, в этом случае происходит частичная кристаллизация полимерного материала в кристаллиты нанометрового размера, а между кристаллитами находится аморфная часть

материала. Наиболее известный материал такого типа – полиэтилен, у которого доли кристаллической и аморфной частей примерно равны. Получить полностью кристаллический или аморфный полиэтилен проблематично.

**Биоматериалы.** Многие материалы, исследующиеся в биологии, являются биополимерами. Причиной повышенного интереса к биополимерам является их биологическая функция. Функциональные свойства биомолекул в значительной степени определяются пространственной структурой, которая относительно легко изменяется под воздействием окружающих молекул, внешних полей. Поэтому особый интерес представляет определение пространственной структуры биомолекул, их зависимости от химического окружения, температуры и т. п.

Частным случаем биологически важной организации олигомерных (т. е. с повторениями на уровне 10–30 мономеров) материалов являются биомембраны, которые состоят из двойного липидного слоя. Полярные головки и внешняя полярная среда (вода) удерживают мембраны в виде двойного слоя даже тогда, когда динамика неполярных (гидрофобных) хвостов становится интенсивной, как для жидкости. Поэтому в таких структурах тоже можно ожидать смешение свойств, характерных для твердых и жидких тел. В частности, существует фазовый переход первого рода между гель-фазой (гидрофобные хвосты вытянуты параллельно друг другу) и жидкокристаллической фазой, когда хвосты активно изгибаются за счет теплового движения.

**Нанотрубки.** Углеродные нанотрубки представляют собой графитовый слой, свернутый в виде цилиндра, рис. 1.1.10. В зависимости от способа соединения краев графитовой плоскости можно получить углеродные нанотрубки, различающиеся по структуре.

Так как внутри слоя положение углеродных атомов обладает трансляционной периодичностью, то основные теоретические методы для ее описания будут схожими с кристаллическими материалами, но для двумерного случая. Особенностью является «свернутость» двумерной плоскости. В зависимости от способа свертки свойства материала могут заметно меняться. Например, тип проводимости может меняться от полупроводникового типа до металлического. Другой особенностью нанотрубок является резко отличающиеся

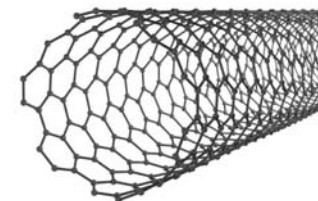


Рис. 1.1.10

размеры диаметра трубки (1–10 нм) и длины, которая может составлять несколько единиц миллиметров и более. Таким образом, нанотрубка является одновременно и микроскопическим, и макроскопическим объектом. Углеродные нанотрубки представляют собой очень прочный материал, если рассматривать одиночную нанотрубку на разрыв.

Относительно новым материалом с надмолекулярной структурой является графен – одиночная плоскость графита. В графене также сочетаются одновременно и микроскопические, и макроскопические свойства. Исследователи ожидают получить особые свойства для электронного транспорта в графене.

### § 1.2. Описание микроскопической структуры конденсированных сред

Переход к конденсированным средам ставит исследователя перед необходимостью описывать взаимное расположение очень большого числа атомов. Подходы к описанию структуры могут различаться в различных типах конденсированных сред, рассмотренных в предыдущем параграфе. Действительно, правильный кристаллический порядок позволяет предсказать позицию и взаимную ориентацию любых атомов материала. В молекулярной жидкости можно выделить строгий порядок внутри молекулы и вероятности нахождения соседних (или относительно недалеких) молекул и их ориентации. В случае пластического кристалла можно точно предсказать позицию центра масс молекулы, а о взаимной ориентации молекул на больших расстояниях (по сравнению с межмолекулярным расстоянием) лучше говорить на языке статистических вероятностей. В настоящем параграфе будут представлены основные подходы, использующиеся при описании структуры конденсированных сред.

Рассмотрим конденсированную среду. Обычно под *ближним порядком* подразумевается структура, образуемая соседними атомами, вокруг выделенного атома. Ближний порядок отражает длину и взаимное расположение химических связей. Характерный масштаб ближнего порядка 0,1–0,5 нм. Такая структура в большинстве случаев определяется силами химического взаимодействия.

Если существует закономерность в расположении атомов/молекул на больших расстояниях – от десятков нанометров и более, то говорят о *дальнем порядке*. Дальний порядок описывает закономерности в расположении атомов (молекул) на расстояниях, много больших межатомных. Обычно объем материала, где сохраняется дальний порядок, может быть рассмотрен как макроскопический объект. Характерным примером дальнего порядка являются кристаллы, примером дальнего ориентационного порядка – жидкие кристаллы.

Менее очевидно определение среднего порядка, для которого нет строгого общепринятого определения. Средний порядок соответствует промежуточному случаю между ближним и дальним. О среднем порядке говорят как о существовании корреляции в расположении соседних молекул или группы атомов. Характерная длина для среднего порядка составляет 0,5–5 нм. Понятие среднего порядка необходимо при описании взаимного упорядочения атомов (молекул), когда оно не приводит к появлению отдельного фрагмента материала с выделенной поверхностью.

В молекулярных материалах, состоящих из небольших жестких молекул, естественным образом возникает разделение пространства на

внутримолекулярное и межмолекулярное. В этом случае естественно распространить понятие ближнего порядка на расположение атомов, принадлежащих одной молекуле (хотя некоторые атомы могут быть и не соседними). Такое определение ближнего порядка позволяет избежать отнесения к среднему порядку жестко скоррелированных позиций несоседних атомов внутри одной молекулы. В случае молекулярных материалов, состоящих из небольших жестких молекул, под *средним порядком* понимается взаимное упорядочение позиции и ориентации группы молекул.

### 1.2.1. Ближний порядок

Примерами ближнего порядка могут служить небольшие жесткие молекулы (например, молекулы воды, оксида углерода), фрагменты больших молекул ( $-\text{CH}_2-$  в полиэтилене), совокупность ближайших соседних атомов вокруг некоторого, выбранного за точку отсчета в ковалентных материалах (тетраэдр  $\text{SiO}_4$  в кварцевом стекле; тетраэдр, образованный соседними атомами углерода, в кристалле алмаза; октаэдр, образованный соседними ионами хлора вокруг каждого иона натрия в кристалле каменной соли).

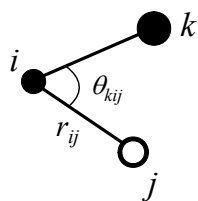


Рис. 1.2.1

Пример описания ближнего порядка в ковалентном материале показан на рис. 1.2.1. Обычно используемые параметры, описывающие ближний порядок (SRO – short-range order) вокруг атома  $i$ :  $N_j$  – число ближайших соседей вокруг рассматриваемого атома  $i$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между этими атомами, угол  $\theta_{kij}$ , образуемый атомами  $k, i, j$  (см. рис. 1.2.1). Если есть атомы другого типа или с другим окружением, то описание ближнего порядка в материале включает в себя также и набор параметров для других атомов (или соответствующее распределение).

Ближайший порядок определяет локальный координационный полиэдр (фигура, образованная всеми ближайшими атомами). Так как ближний порядок определяется преимущественно характером межатомного взаимодействия, то основные параметры ближнего порядка оказываются существенно одинаковыми для рассматриваемого материала, даже если он находится в некристаллическом состоянии. Иными словами, наблюдается достаточно узкое распределение в расстояниях, разделяющих центры масс атомов разного типа, ( $r_{ij}$ ), и, если химические связи являются направленными, то и в  $\theta_{kij}$ . Такое «постоянство» параметров ближнего порядка явля-

ется сутью большинства спектроскопических методов идентификации химического состава исследуемого материала.

Дополнительный параметр, который может быть включен в рассмотрение, – это химические отклонения в ближнем порядке, связанные с отклонением от стехиометрического состава, с наличием «неправильных» или оборванных связей. Иногда говорят о *химическом ближнем порядке*. Характерный случай – когда атомы разного типа могут образовывать координационный многогранник.

Например, можно рассмотреть аморфный бинарный сплав  $A_{1-x}B_x$ , где могут сосуществовать связи A-A, A-B, B-B. При этом правильный стехиометрический состав характеризуется только связями типа A-B. Очевидно, что отклонение от стехиометрии приведет к появлению связей A-A и B-B даже в случае, когда связи A-B имеют значительный выигрыш в структуре (модель химически упорядоченной сетки). Более того, если вероятность образования связи определяется статистическим образом (модель случайной ковалентной сетки), то существует определенная доля «неправильных» связей A-A и B-B даже в стехиометрическом составе.

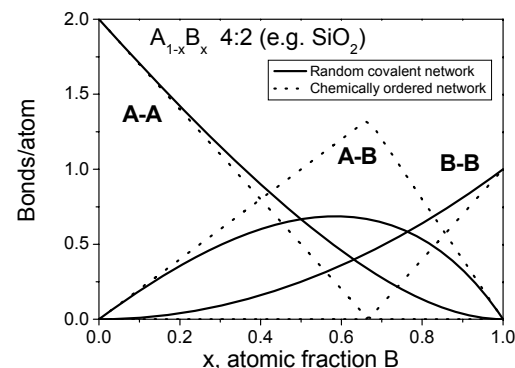


Рис. 1.2.2.

На рис. 1.2.2 сравниваются предсказания двух моделей для ближнего порядка сплава типа 4:2 (отношения валентностей), которому, например, соответствует случай  $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$ . Видно, что результаты этих предсказаний сильно различаются. С другой стороны, некоторые экспериментальные методы позволяют определить долю той или иной связи. Таким образом, экспериментальные данные о доли связей A-A и B-B позволяют сделать вывод о доминирующем механизме образования аморфной сетки. На практике в большинстве случаев ковалентных стекол доминирует химическое упорядочение, хотя вклад химического беспорядка также иногда наблюдается (в некоторых полупроводниковых стеклах).

*Симметрия ближнего порядка молекул.* Ближний порядок можно описать, просто нарисовав молекулу (рис. 1.2.3) или соответствующую группировку атомов в ковалентном материале или полимерной цепочке. Обыч-

но экспериментальные методы позволяют определить некоторые величины, связанные с положением атомов, или модулируемые смещением атомов из положения равновесия. Поэтому очень полезно сразу оценить, отлична ли от нуля измеряемая величина при данном расположении атомов или при данном движении атомов.

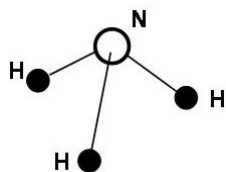


Рис. 1.2.3

Иногда вследствие симметрии расположения атомов эта величина может оказаться строго равной нулю. Поэтому знание симметричных свойств ближнего порядка оказывается крайне необходимым. Как правило, в спектроскопии ближний порядок характеризуется свойствами симметрии – к какой группе точечных операций симметрии относится молекула [9]. Точечные операции симметрии оставляют хотя бы одну точку внутри молекулы неподвижной.

Отнесение молекулы к группе симметрии позволяет:

- 1) классифицировать нормальные колебания и электронные состояния молекулы;
- 2) определить правила отбора для рассматриваемой экспериментальной методики;
- 3) получить информацию об искажениях в структуре молекулы при отличии экспериментальных данных от предсказаний из правил отбора по симметрии.

Основные элементы симметрии молекулы, которые совмещают молекулу саму с собой [9]:  $E$  – операция тождественного преобразования,  $i$  – операция инверсии,  $\sigma$  – зеркальное отражение от плоскости симметрии,  $C_n$  – поворот вокруг оси симметрии на угол  $2\pi/n$ ,  $S_n$  – зеркальный поворот:  $C_n + \sigma_h$ .

Типы точечных групп для молекул (9 типов) [9]:

–  $C_n$ ,  $C_{nh}$  ( $C_n$  + плоскость  $\sigma_h$ ,  $2n$  элементов),  $C_{nv}$  ( $C_n$  + плоскость  $\sigma_v$ ,  $2n$  элементов),  $S_n$  (для четных  $n$ ). Перечислены группы, которые имеют только одну поворотную ось;

–  $D_n$  ( $C_n$  +  $n$  осей  $C_2$ , перпендикулярных главной оси  $C_n$ ,  $2n$  элементов),  $D_{nh}$  (возникает также  $n$  плоскостей  $\sigma_v$ ,  $4n$  элементов),  $D_{nd}$  ( $D_n$  +  $n$  «диагональных» плоскостей  $\sigma_d$ , проходящих через главную ось  $C_n$  и посередине между каждыми соседними осями второго порядка;  $4n$  элементов). Эти типы групп имеют, по крайней мере, одну дополнительную ось 2-го порядка, перпендикулярную к другой оси;

–  $T_d$  (совокупность всех элементов симметрии правильного тетраэдра, 24 элемента, есть 4 оси  $C_3$ , 3  $S_4$ ),  $O_h$  (группа октаэдра – совокупность всех

элементов симметрии куба, 48 элементов, есть оси  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ ). Эти две группы имеют несколько различных осей выше 3-го порядка.

Кроме указанных обозначений в символах Шенфлиса, существует также «международная» система символов, которая чаще используется при описании симметрии кристаллов. Помимо этого иногда используют некоторые специальные символы для отдельных групп. Например,  $C_s = C_{1h}$ ,  $V = D_{2h}$ .

*Примеры.* Рассмотрим несколько простых примеров. Молекула аммиака в основном состоянии, как показано на рис. 1.2.3, соответствует группе  $C_{3v}$ . В возбужденном состоянии молекула  $NH_3$  может принять плоскую конфигурацию, соответствующую группе  $D_{3h}$ .

На рис. 1.2.4 показан ближний порядок в большинстве кристаллических модификаций и стеклообразном состоянии кварца  $SiO_2$ . Группа  $T_d$  описывает ближний порядок вокруг атома кремния. Эта же группа описывает локальное расположение соседей вокруг каждого атома углерода в алмазе.

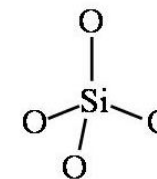


Рис. 1.2.4

### 1.2.2. Дальний порядок

Дальний порядок в расположении атомов является характерным признаком кристаллических материалов, поэтому задача описания кристаллических материалов, включает в себя описание дальнего порядка.

При рассмотрении кристаллической решетки из произвольной точки  $\mathbf{r}$  решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки  $\mathbf{r}'$ :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \underbrace{n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}}_{\vec{T}\text{-вектор трансляции}},$$

где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  являются векторами примитивных трансляций, если любые две точки  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид, всегда удовлетворяют этому соотношению. Фигура, образованная векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , называется *элементарной ячейкой*.

Совокупность точек  $\mathbf{r}$  при различных значениях  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  определяет кристаллическую решетку. Если с каждым значением  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  связать определенный набор атомов, одинаково ориентированных в пространстве (этот набор атомов называется *базисом кристаллической решетки*), то образуется кристаллическая структура.

При рассмотрении кристаллических структур симметричные соотношения также оказываются очень эффективными. Точечную группу (класс) симметрии кристаллической решетки (кристаллического многогранника) можно определить как совокупность операций симметрии, т. е. симметричных преобразований, осуществленных относительно какой-нибудь точки решетки, в результате которых решетка совмещается сама с собой. Точечная группа симметрии отражает симметрию физических свойств кристалла. Все элементы симметрии многогранника пересекаются в одной точке.

При рассмотрении кристаллических структур налагается условие совместимости операций симметрии с условием трансляционной инвариантности. Поэтому в кристаллах возможны только оси 1, 2, 3, 4, 6-го порядков.

Кроме обозначения операций по Шенфлису, среди кристаллографов распространена международная символика, где элементы симметрии первого рода (простые повороты, центр инверсии и зеркального отражения) обозначаются следующим образом:  $\bar{1}$ , 2, 3, 4, 6,  $m$ ; где  $\bar{1}$  – центр симметрии, а  $m$  – плоскость отражения. В качестве элементов симметрии второго рода в международной символике используются инверсионные оси:  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ .

Свойства кристаллов (электропроводность, теплопроводность, показатель преломления) могут быть анизотропными, т. е. иметь различные значения вдоль различных кристаллографических осей. Это означает, что в таких кристаллах какое-то направление является выделенным, и в него нельзя перевести другие направления никакими операциями симметрии, свойственными этим кристаллам. Единственное (неповторяющееся) в многограннике направление называется *особым*, или *единичным*. Например, единичным направлением является ось  $C_6$  в шестигранном карандаше. А ось  $C_4$  в кубе не является единичной, так как таких осей три, и каждая из них может совместиться с другой такой же путем отражения в плоскости симметрии.

По числу единичных направлений кристаллы делятся на три категории: высшую, среднюю и низшую (рис. 1.2.5). У кристаллов высшей категории нет единичных направлений, а свойства кристалла в эквивалентных направлениях должны быть одинаковы. Поэтому анизотропия свойств в этих кристаллах является минимальной. Многие физические свойства (например, показатель преломления) изотропны в кристаллах высшей категории. В средней категории кристаллов есть одно особое направление, совпадающее с главной осью симметрии. Поэтому для этих кристаллов характерно различие свойств вдоль и поперек главной оси. Многие кристаллы из сред-

ней категории являются оптически одноосными (в этих кристаллах есть двулучепреломление). В низшей категории находятся наименее симметричные кристаллы. Существование трех особых направлений допускает двулучепреломление с двумя необыкновенными показателями преломления.

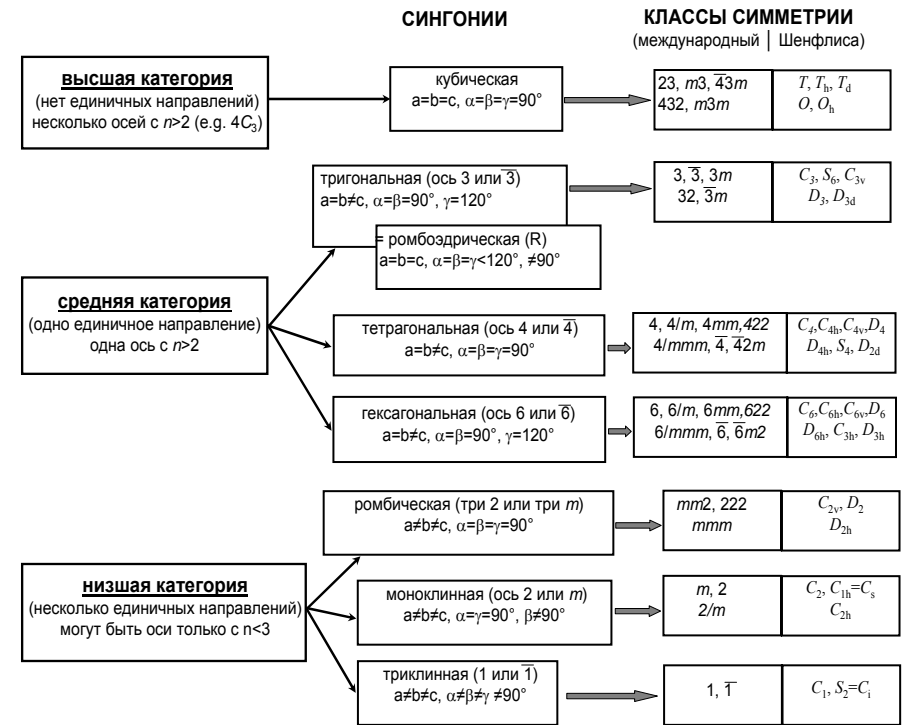


Рис. 1.2.5

Три категории кристаллов разделяются на 7 сингоний (греч. сингония – сходноугольность). Кристаллы, относящиеся к одной сингонии, имеют одинаковую симметрию элементарных ячеек и одинаковую систему осей координат. К высшей категории относится только кубическая сингония с обычной декартовой системой координат. В средней категории одно направление является выделенным, поэтому вектор трансляции ячейки вдоль этого направления отличается от других:  $a = b \neq c$ . Деление на 3 сингонии

для кристаллов средней категории происходит за счет выбора порядка главной оси. Третьему, четвертому, шестому порядку главной оси соответствуют тригональная, тетрагональная и гексагональная сингонии. Отметим, что часто в тригональной сингонии выбирают ромбоэдр в качестве примитивной и элементарной ячейки, поэтому эту сингонию также часто называют ромбоэдрической (в этом случае ось симметрии проходит по диагонали ромбоэдра). В низшей категории несколько единичных направлений, поэтому все вектора элементарных трансляций имеют разную длину:  $a \neq b \neq c$ . Различные предположения об углах элементарной ячейки приводят к различным сингониям для кристаллов низшей категории (см. рис. 1.2.5).

Каждой сингонии может быть сопоставлена примитивная элементарная ячейка и соответственно *примитивная* кристаллическая решетка. Примитивная ячейка строится на базе примитивных векторов трансляции, узлы решетки находятся только в вершинах примитивной ячейки. Примитивная ячейка обладает наименьшим объемом по сравнению с другими элементарными ячейками. Выбор примитивной ячейки для данной кристаллической решетки неоднозначен. Примитивная решетка обладает максимально возможным числом операций симметрии для данной кристаллической сингонии. Остальные классы симметрии для данной сингонии имеют операции симметрии, являющиеся подгруппами группы симметрии примитивной решетки.

Понижение симметрии в кристалле данной сингонии происходит из-за того, что группа атомов, составляющих базис кристаллической структуры, может не обладать максимально возможным числом операций симметрии для данной сингонии.

Возможные сочетания элементов симметрии порождают 32 кристаллических класса симметрии. Например, взяв за основу симметрию  $C_3$  (порождающая ось симметрии для тригональной сингонии) и добавляя разрешенные элементы симметрии, можно получить группы:  $C_3, S_6, D_3, C_{3v}, D_{3d}$ . Таким образом, кристалл из тригональной сингонии может принадлежать к одному из этих классов симметрии. На рис. 1.2.5 перечислены классы симметрии в двух общепринятых обозначениях для каждой сингонии.

Хотя классы симметрии позволяют описать симметрию физических свойств кристалла (например, какие компоненты тензора должны быть равны нулю, а какие должны быть равны друг другу и т. п.), знание класса симметрии недостаточно для описания кристаллической структуры.

Например, на рис. 1.2.6 показаны две элементарные ячейки, одна из которых соответствует простой кубической решетке, а вторая – гранецентрированной кубической решетке. Эти решетки имеют одинаковый класс симметрии  $O_h$ , но не сводятся друг к другу путем поворотов и трансляций. Эти решетки имеют сильно различающийся коэффициент заполнения в пространстве.

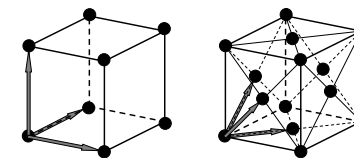


Рис. 1.2.6

Более того, вектора примитивных трансляций, показанные на рис. 1.2.6, и соответственно форма примитивной ячейки не отражают симметрии решетки для случая гранецентрированной кубической решетки. Поэтому рис. 1.2.6 иллюстрирует то, что иногда в качестве элементарной ячейки выгоднее выбрать непримитивную ячейку, но отражающую симметрию решетки.

Полная группа движений, совмещающая решетку саму с собой за счет точечных групп и трансляций, называется группой Браве, а бесконечная решетка, получаемая трансляциями из одной точки, называется *пространственной решеткой Браве*.

Всего существуют 14 решеток Браве, которые выбираются по следующим критериям:

- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии той сингонии, к которой относится кристалл. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;
- 2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;
- 3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. первое условие важнее второго, а второе – третьего [5].

Решетки Браве получаются при рассмотрении элементарных ячеек, выбранных по этим принципам для различных сингоний. Кроме примитивных решеток (символ  $P$ ), решетки могут оказаться также объемноцентрированными (символ  $I$ ), гранецентрированными (символ  $F$ ) и базоцентрированными (символ  $C$ , а также  $A$  и  $B$ , в зависимости от ориентации грани (базы), в центре которой помещается узел, относительно кристаллографических координат). Однако не всегда возможны все четыре перечисленные варианта решеток. Во всех сингониях, кроме ромбической, число возможных решеток Браве сокращается за счет сведения одних типов решеток к

другим. Так, например, в кубической сингонии не может быть базоцентрированной решетки в силу ее симметрии, а в триклинной сингонии все непримитивные решетки можно свести к примитивной, выбирая по-другому элементарную ячейку. На рис. 1.2.7 показаны все решетки Браве и их группы симметрии.

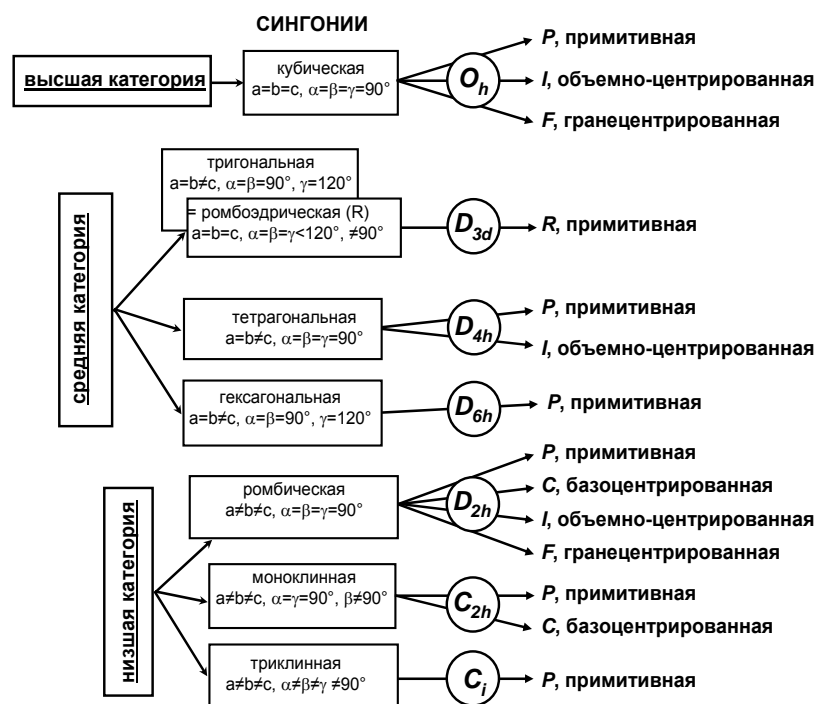


Рис. 1.2.7

Комбинация трансляции с плоскостями и осями симметрии порождает два новых элемента симметрии – плоскость скользящего отражения и винтовую ось (так называемые открытые элементы симметрии). Под действием плоскости зеркального скольжения молекула отражается в плоскости и смещается параллельно ей на полпериода ячейки. В зависимости от направления, в котором производится трансляция, плоскость называется  $a$ ,  $b$  или  $c$ . Плоскость скользящего отражения, параллельная одной из граней,

обозначается  $n$  (иногда  $f$ ). Плоскость скользящего отражения, когда структурная единица смещается параллельно пространственной диагонали ячейки, обозначается  $d$ .

Винтовой осью симметрии называется совместное действие вращения вокруг оси симметрии  $n$ -го порядка и трансляции, параллельной этой оси. В кристаллических структурах возможны следующие винтовые оси симметрии:  $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ . Нижний индекс в обозначении винтовой оси указывает на величину трансляции, выраженной в  $1/n$  доли от вектора трансляции элементарной решетки.

Таким образом, пространственная группа симметрии, характеризующая симметрию расположения структурных единиц в кристалле, образуется из комбинации решеток Браве с классом симметрии и открытыми элементами. Всего существует 230 пространственных групп. Значительную роль в столь большом числе пространственных групп играют открытые элементы, так как без них из сопоставления рис. 1.2.5 и рис. 1.2.7 получается только 61 группа.

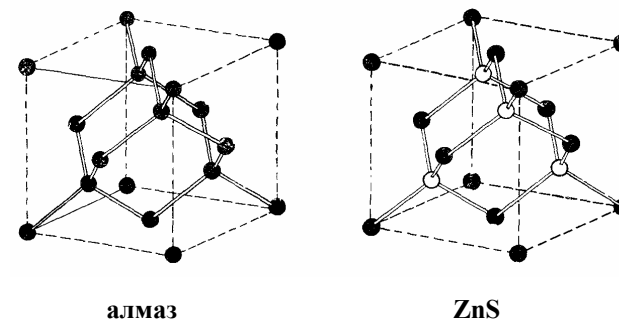


Рис. 1.2.8

Влияние открытых элементов видно на примере алмаза и ZnS (рис. 1.2.8). Оба кристалла относятся к классу симметрии  $O_h (m\bar{3}m)$ , оба образуют гранецентрированную решетку. Но кристаллический базис у алмаза состоит из одинаковых химических элементов, ориентированных таким образом, что имеется плоскость скользящего отражения  $d$ , у ZnS этой плоскости нет. Поэтому эти два кристалла относятся к разным пространственным группам: алмаз –  $Fm\bar{3}m$ , а каменная соль –  $Fd\bar{3}m$  (в международных обозначениях).

Для обозначения пространственной группы в системе Шенфлиса вводится дополнительный верхний индекс у символа класса симметрии, который принимает порядковое числовое значение (например, пространствен-



ная группа алмаза –  $O_h^7$ , а ZnS –  $O_h^5$ ). Такая нумерация не позволяет по виду символа понять «устройство» пространственной группы, поэтому для обозначения пространственных групп чаще используются международные обозначения [2].

Правила записи символа пространственной группы

Сингония	Позиция в символе			
	1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	тип решетки Браве	Имеющийся элемент симметрии	—	—
Моноклинная		Ось 2 (или $2_1$ ) и плоскость, ей перпендикулярная	—	—
Ромбическая		Плоскость перпендикулярная или ось параллельная		
		оси X	оси Y	оси Z
Тригональная Гексагональная Тетрагональная		Ось высшего порядка и ось, ей перпендикулярная	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Кубическая	Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось	

Приведем некоторые обозначения, используемые в кристаллографии [13]. Положение узла или атома характеризуется координатами внутри элементарной ячейки, которые выражаются в долях длин векторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , а начало координат выбирается в вершине угла. Например, узлы в центрах граней записываются как  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ . Целыми числами, соответствующими числу векторов трансляции, нумеруются элементарная ячейка, причем знак минуса обозначается чертой сверху цифры. Номер узла решетки записывается в двойных квадратных скобках, запятые ставятся лишь в случаях, когда индекс двузначен. Например, символ узла – [[132]].

Все параллельные направления в кристалле равнозначны. Направление в кристалле определяется двумя точками: началом координат и узлом ре-

шетки, через который проходит луч данного направления. Для обозначения направлений в кристалле применяются наименьшие целочисленные индексы узла, через который проходит данное направление. Символ направления записывается в квадратных скобках. Например, [110] (минус также ставится над символом).

Положение плоскости в кристаллах характеризуется индексами Миллера, которые определяются следующим образом. Найдем точки, в которых данная плоскость пересекает кристаллографические направления, и запишем их координаты в единицах постоянных решетки. Возьмем обратные значения полученных чисел и приведем их к наименьшему целому. Значения числителей приведенных дробей называются индексами Миллера.

На рис. 1.2.9 плоскость отсекает на осях координат отрезки  $3a$ ,  $3b$ ,  $1c$ . Обратные числа равны  $1/3$ ,  $1/3$ ,  $1$ . Таким образом, индексы Миллера данной плоскости 1, 1, 3. Индексы Миллера для плоскости записываются в круглых скобках: (113).

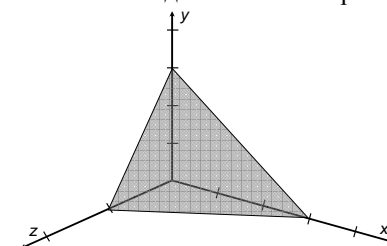


Рис. 1.2.9

Можно рассмотреть семейство плоскостей, которые параллельны данной плоскости ( $hkl$ ). В кристаллической решетке такие плоскости образуют семейство равноотстоящих эквивалентных параллельных плоскостей, обозначаемых символом  $\{hkl\}$ .

*Обратная решетка.* Для описания многих величин в физике твердого тела удобно иметь дело с так называемой *обратной решеткой*. Введение обратной решетки связано с описанием поведения какого-то кванта возбуждения или элементарной частицы в кристаллической решетке. Если какое-то колебательное возбуждение (элементарная частица) является распространяющимся, то его можно описать плоской волной (или суммой плоских волн):

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\vec{r}}. \tag{1.2.1}$$

Рассматривая такое возбуждение, мы сталкиваемся с задачей описания колебательного возбуждения при различных значениях волнового вектора  $k$ . В частности, нужно описать дисперсию возбуждения – зависимость частоты (энергии) от волнового вектора. В отличие от возбуждения в изотропной континуальной среде, в кристаллической решетке не только значение, но и направление волнового вектора влияет на дисперсионную зависимость. В этом смысле задача значительно усложняется по сравнению с континуальной средой. Но есть и некоторое упрощение, так как в кристал-

лической решетке некоторые значения волнового вектора оказываются эквивалентными. Найдем эти эквивалентные значения для волнового вектора  $k$ . Для этого запишем в выражении (1.2.1) радиус-вектор  $r$  через вектора трансляции (1.1.1):

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\vec{r}_0 + in_1\vec{k}\vec{a} + in_2\vec{k}\vec{b} + in_3\vec{k}\vec{c}}. \quad (1.2.2)$$

Эквивалентные значения  $k$  и  $k'$  должны не изменять значение выражения (1.2.2) при любых значениях  $r$ . Обозначим  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  и подставим в выражение (1.2.2). Так как значение выражения (1.2.2) не изменяется при изменении показателя экспоненты на  $2\pi N$ , то  $\vec{G}$ , удовлетворяющее выражению

$$\vec{G}\vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{G}\vec{b} = 2\pi k, \quad \vec{G}\vec{c} = 2\pi l, \quad (1.2.3)$$

с целочисленными  $h, k, l$  соответствует эквивалентным  $k$  и  $k'$ . Эквивалентные вектора связаны вектором  $\vec{G}$ , который является решением уравнения (1.2.3).

Можно показать, что решения уравнения (1.2.3) образуют «кристаллическую» решетку в пространстве волновых векторов. Это пространство имеет физическую размерность, обратную длине, поэтому совокупность решений уравнения (1.2.3) называют обратной решеткой. Узлы обратной решетки, или *векторы обратной решетки*  $\vec{G}$ , определяются выражением

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C},$$

где

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot [\vec{c} \times \vec{a}]}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot [\vec{a} \times \vec{b}]} \quad (1.2.4)$$

В знаменателях выражений (1.2.4) стоит смешанное произведение, равное по величине объему элементарной ячейки. Кристаллографы обычно опускают в этих соотношениях множитель  $2\pi$ . В записанных нами обозначениях объем элементарной ячейки обратной решетки равен обратной величине объема элементарной ячейки прямой решетки, умноженной на  $(2\pi)^3$ . Можно показать, что прямая решетка является обратной для обратной решетки.

Также можно показать, что вектор обратной решетки  $[hkl]^*$  (используем те же обозначения для направлений, как и для прямой решетки, а звездочкой обозначим принадлежность к обратному пространству) перпендикулярен плоскости  $(hkl)$  прямой решетки, а длина этого вектора равна обратной величине расстояния  $d$  между плоскостями  $\{hkl\}$  прямой решетки. Этими соотношениями определяется удобство введения индексов Миллера.

В некоторых случаях тип решетки меняется при переходе из прямого в обратное пространство. Например, гранецентрированной кубической решетке соответствует объемно-центрированная кубическая решетка в обратном пространстве, а объемно-центрированной кубической решетке в прямом пространстве соответствует гранецентрированная решетка в обратном пространстве.

Переход от прямой решетки к обратной не может увеличивать или понижать симметрию, так как иначе прямая решетка не будет обратной к обратной решетке. Следствием является неизменность сингонии при переходе от прямой к обратной решетке: обратная решетка для примитивных решеток Браве является примитивной решеткой той же сингонии.

Рассматривая различные значения волновых векторов для элементарных возбуждений вида (1.2.1) нет смысла включать в рассмотрение эквивалентные значения  $k$ . Поэтому можно рассматривать только область волновых векторов, которая не включает эквивалентные значения. Такую область принято выбирать построением ячейки Вигнера – Зейтца.

Ячейка Вигнера – Зейтца для кристаллической решетки строится следующим образом. Выбирается некоторый узел решетки за начало отсчета, проводятся линии, соединяющие данный узел со всеми соседними. Через середины этих линий перпендикулярно к ним проводятся плоскости. Полиэдр наименьшего объема, ограничивающий исходную точку, называется примитивной ячейкой Вигнера – Зейтца.

Ячейка Вигнера – Зейтца в обратном пространстве относительно начала координат называется первой *зоной Бриллюэна* (или просто зона Бриллюэна). Зона Бриллюэна ограничена плоскостями, которые делят пополам перпендикулярные к ним векторы обратной решетки, проведенные из начала координат.

На рис. 1.2.10 показана первая зона Бриллюэна для простой кубической решетки, которая является кубом в обратном пространстве. В этой зоне нет эквивалентных точек, которые были бы связаны вектором обратной решетки  $\vec{G}$ . Тем не менее, в зоне Бриллюэна есть точки, которые должны быть эквивалентны в силу кубической симметрии решетки (см. рис. 1.2.10). Поэтому нет необходимости рассматривать всю зону Бриллюэна при анализе, например, дисперсионных кривых. Обычно выделяют неприводимую часть, как показано на рисунке.

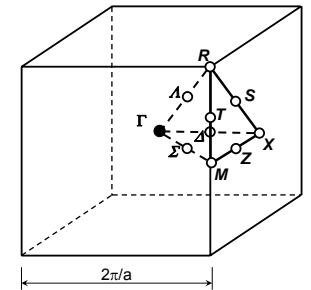


Рис. 1.2.10

Остальной объем зоны Бриллюэна можно заполнить, используя неприводимую часть и операции симметрии решетки.

Вершины и середины ребер полиэдра, составляющего неприводимую часть зоны Бриллюэна, принято обозначать буквами (но для разных решеток приняты различные обозначения!). В работах, исследующих дисперсионные кривые, данные обычно показываются как функции значения  $k$  вдоль какого-либо из ребер этого полиэдра и указываются границы. Например, от  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) до  $X$  в долях от расстояния  $\Gamma X$ .

### 1.2.3. Средний порядок

По-видимому, невозможно определить средний порядок универсальным образом для различных материалов. Это понятие возникает при описании некристаллических конденсированных сред и является промежуточной категорией между дальним и средним порядком. Иногда разные авторы вкладывают различное понимание в этот термин, несмотря на его популярность в научной литературе.

Рассмотрим описание среднего порядка, который используется в одном из наиболее популярных учебников для некристаллических материалов [16]. Согласно [16] *средний порядок* рассматривается как следующий уровень за локальным полиэдром, определяющим ближний порядок в ковалентных материалах. Средний порядок разбивается на три категории: ближний, промежуточный и дальний.

1. *Ближний средний порядок* отражает закономерность во взаимной ориентации ближайших полиэдров. Например, в стеклах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{SiSe}_2$ ,  $\text{SiS}_2$  (семейство  $\text{AX}_2$  стекол) ближний порядок описывается тетраэдром вокруг 4-валентного атома. Однако способ соединения соседних тетраэдров различен. Можно представить себе соединение через вершину (общая вершина), ребро и грань. В оксидных стеклах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  соединение идет через вершину, что приводит к пространственной трехмерной ковалентной сетке. Кристаллическое состояние  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeS}_2$  включает в себя заметное количество соединений тетраэдров по ребру, и считается, что стекла этого состава также содержат заметное количество соединений по ребру, что приводит к локально двумерному упорядочению. Кристаллические состояния  $\text{SiSe}_2$ ,  $\text{SiS}_2$  содержат только соединения по ребру, и этот тип соединения также доминирует в аморфной фазе. Доминирование

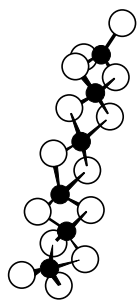


Рис. 1.2.11

соединения по ребру приводит в стеклах типа  $\text{AX}_2$  к одномерному упорядочению (рис. 1.2.11). Способ сочленения локальных полиэдров и их взаимная ориентация являются предметом обсуждения в терминах ближнего среднего порядка.

2. *Промежуточный средний порядок* образуется «суперструктурными» единицами. Например, кольца или кластеры определенной формы или размера, которые имеют концентрацию значительно выше, чем это ожидалось бы из простых статистических соображений.

Классическим примером могут служить боркосолевые кольца  $\text{B}_3\text{O}_3$  в стекле оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Основной структурной единицей этого материала являются жесткие планарные треугольники  $\text{BO}_3$ . При этом три структурные единицы  $\text{BO}_3$  могут образовывать боркосолевое кольцо, как изображено на рис. 1.2.12. Из статистических соображений вероятность появления такого кольца мала. Тем не менее, экспериментально было установлено, что значительная часть атомов бора (оценка в районе 50 %) вовлечена в боркосолевые кольца.

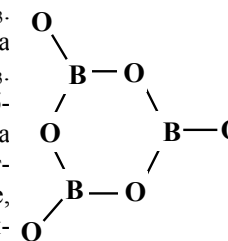


Рис. 1.2.12

Другим примером могут служить локальные структуры, появляющиеся при плотной некристаллической упаковке шаров (аналог атомной жидкости или стекла). Локальной структурой, имеющей наибольшую плотность, являются икосаэдры для центра шаров. Эти икосаэдры рассматриваются как проявление среднего порядка.

3. Примером *дальнего среднего порядка* согласно [16] могут быть структуры, организующиеся в результате жесткого среднего порядка на более мелких уровнях. Например, цепочка, изображенная на рис. 1.2.11, является следствием способа сочленения тетраэдров и представляет собой дальний ( $> 2$  нм) средний порядок.

Рассмотренная выше классификация среднего порядка относится к ковалентным материалам. Для молекулярных материалов такую классификацию обычно не используют.

*Парная корреляционная функция.* Характер локальной упаковки молекул также часто относят к проблематике среднего порядка. В случае молекулярных материалов рассматривают взаимную корреляцию положения центра масс молекул (атомов). Ограничимся случаем, когда материал изотропен и зависимостью от взаимной ориентации молекул можно либо пренебречь, либо по ней уже произведено усреднение. Далее используем слово «атом», подразумевая, что подобное рассмотрение справедливо также для центра масс молекул.

В случае однородного материала взаимная корреляция позиций двух атомов зависит только от расстояния между ними (бинарная функция распределения). Выберем центр произвольного атома за начало координат. Радиальной функцией распределения  $J(r)$  называется число атомов, лежащих между  $r$  и  $r + dr$  от центра выбранного атома. Она может быть записана также в виде

$$J(r) = 4\pi r^2 g(r). \quad (1.2.5)$$

Здесь  $g(r)$  – атомная парная корреляционная функция. Использование атомной парной корреляционной функции вместо  $J(r)$  позволяет исключить тривиальную зависимость от площади поверхности с увеличением  $r$ . Атомная парная корреляционная функция  $g(r)$  равна нулю для  $r$ , меньших, чем минимально возможное расстояние между атомами, а затем наблюдается максимум, соответствующий характерному среднему расстоянию между атомами (рис. 1.2.13). Достаточно часто после первого максимума в  $g(r)$  некристаллических материалов наблюдаются еще несколько максимумов, но более слабых и более широких. В пределе больших  $r$ , когда взаимное расположение атомов не имеет корреляции,  $g(r)$  стремится к некоторому среднему значению  $g_0$ , отражающему среднюю атомную плотность материала. При этом подразумевается, что  $g(r)$  усреднена по различным атомам, выбранным в качестве центра (можно показать, что  $g(r)$  от одного атома испытывает флуктуации, которые не уменьшаются с ростом  $r$ ).

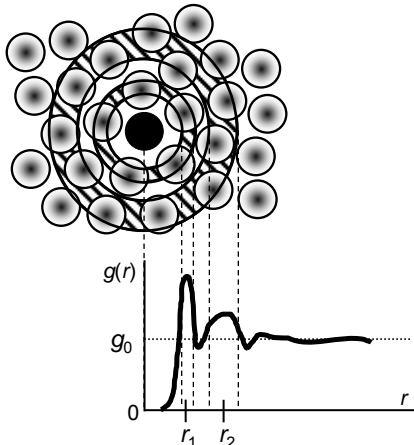


Рис. 1.2.13

На рис. 1.2.13 схематично в двумерном представлении изображена атомная жидкость и показана характерная парная корреляционная функция  $g(r)$ . Первый пик в  $g(r)$  является довольно острым и дает значение  $r_1$  – среднее расстояние между ближними атомами (говорят также о первой координационной сфере). Второй пик выражен слабее и значительно более широкий. Второй пик соответствует среднему значению  $r_2$ , расстоянию до атомов второй координационной сферы. Дальнейшие пики в функции  $g(r)$  являются слабо выраженными в

случае аморфных материалов, и значение  $g(r)$  быстро выходит на среднее значение  $g_0$ . Значение  $r$ , при котором парная корреляционная функция вы-

ходит на среднее значение, также может считаться масштабом среднего порядка.

Можно оценить угол между соседними атомами, принадлежащими разным координационным сферам:

$$\sin \theta / 2 = \frac{r_2}{2r_1}.$$

Второй пик обычно шире в  $g(r)$  (см. рис. 1.2.13) и соответствует некоторому разбросу по значению угла, обычно  $\sim 10$ – $20$  %. Естественно, что это упрощенная оценка, которая для первых двух координационных сфер неплохо работает. При более дальних координационных сферах такое предположение работает плохо.

*Что осталось за кадром?* Мы рассмотрели описание структуры кристаллов и жидкостей (стекол). Какие особенности возникают в более специфических случаях? Позиции центра масс в пластических кристаллах рассматриваются так же, как и для кристаллов. В жидких кристаллах используется комбинация методов дальнего порядка по тем элементам позиции и ориентации, которые упорядочены, а остальные элементы описываются как для жидкости. Существует специфика описания скелета полимерной молекулы в случае полимеров, для которых обычно используется статистический подход и корреляционные функции для ориентаций в соседних полимерах, определенные подобно парной корреляционной функции. В случае супрамолекулярных сред (например, углеродные нанотрубки) используемые подходы к описанию среды сильно зависят от специфики «устройства» материала.

### § 1.3. Колебательные возбуждения в конденсированных средах

Экспериментальные методики, изучающие колебательный спектр в конденсированных средах, широко применяются не только при изучении собственно колебательного спектра, но и при идентификации физического и химического состояния материалов. Это определяется уникальностью колебательного спектра – каждому веществу соответствует свой спектр, причем спектры вещества при различных фазовых состояниях также различны. Такая «избирательность» обусловлена тем, что колебательный спектр определяется массой движущихся ядер, их взаимным расположением и силой связи между ними. Поэтому смена химического состава вещества, так же как и смена взаимного расположения атомов, приводит к изменению колебательного спектра. Конечно, практическое изучение колебательных спектров не исчерпывается задачей идентификации. Активное использование колебательного спектра в различных экспериментальных методиках делает необходимым выделить обсуждение колебательных спектров конденсированных веществ в отдельный параграф.

#### 1.3.1. Континуальное приближение

Колебательные возбуждения в материальной среде возникают как результат реакции среды на деформацию, созданную внешними силами или тепловыми флуктуациями. В конденсированной среде колебательное возбуждение может быть делокализовано по большому числу атомов. При достаточно низкой частоте длина волны колебательного возбуждения может во много раз превышать характерное межатомное расстояние. В таком случае среда может считаться однородной (континуальной). В большинстве сред континуальное приближение работает для длин волн  $\lambda > 10$  нм и частоты  $\nu < 10^{11} - 10^{12}$  Гц.

Свойства колебательного возбуждения в континуальном приближении отражают макроскопические свойства материала, которые нечувствительны к конкретному расположению атомов материала. В этом смысле колебательные возбуждения в пределе континуальной среды дают мало информации для идентификации материала (можно найти большое число сред с приблизительно одинаковыми макроскопическими свойствами). Тем не менее, исследование дисперсионных свойств колебательного возбуждения в континуальном приближении дает возможность получить полезные характеристики материала (например, скорость звука) и оказывается необходимым при изучении фазовых переходов.

Приближение сплошной среды и решение для колебательных возбуждений в виде плоских волн (упругие волны) рассматривались в курсе физики сплошных сред. Для описания упругих волн необходимо получить для данной среды волновое уравнение (точнее, для среды с данным типом симметрии). При выводе волнового уравнения смещение материальной точки, описываемое тензором деформации, связывается с тензором механического напряжения (силами, действующими на единицу поверхности) через закон Гука. С другой стороны, действующие силы вызывают ускорение материальной точки вследствие 2-го закона Ньютона. В результате получается волновое уравнение на вектор смещения, которое имеет решение в виде плоских бегущих волн. Подробнее этот вопрос рассмотрен в прил. 1.3.А.

Упругие волны всегда связаны с деформацией среды, при этом в случае изотропной среды можно рассмотреть деформацию всестороннего сжатия и чистого сдвига, что приводит к бегущим волнам сжатия и сдвига. Первый тип волн соответствует решениям в виде продольной волны, а второй – в виде поперечной волны, причем скорость звука продольной волны всегда выше, чем поперечной.

Для кристаллической среды в тензоре модуля упругости ненулевых членов больше, чем для изотропной среды. Их количество варьируется от 3 до 21 в зависимости от симметрии кристаллической решетки. Соответственно частота колебательного возбуждения зависит не только от значения волнового вектора, но и от его направления. Ввиду трехмерности реального пространства для данного волнового вектора находятся три возможных решения, образующих три акустические *ветви* для закона дисперсии – зависимости частоты колебательного возбуждения от значения волнового вектора (рис. 1.3.10 в прил. 1.3.А).

В континуальном приближении закон дисперсии всегда линейный, т. е. скорость звука постоянна для данной ветви акустических возбуждений в данном направлении.

*Плотность колебательных состояний.* Рассмотрим отношение числа колебательных возбуждений к величине частотного интервала. Это отношение называют *плотностью колебательных состояний*. Хотя для бесконечной континуальной среды в каждом интервале частот или волновых векторов может существовать бесконечное число колебательных возбуждений, плотность колебательных состояний на единицу объема среды конечна. Это можно показать, рассмотрев некоторый объем среды конечного размера, а затем устремить этот объем в бесконечность.

Рассмотрим образец упругой среды в виде куба с ребром  $L$  и центром в начале координат. Граничные условия, например, равенство нулю на гра-

нице компонент тензора напряжения в любой момент времени, запрещают те решения для вектора смещения, которые не удовлетворяют этому условию. Из граничных условий следует, что в ней может существовать стоячее колебание:

$$u = u_0 e^{-i\omega t} \cos \frac{2\pi x}{L},$$

которое может быть записано в виде суммы встречных волн:

$$u = u_0 e^{-i\omega t} \cos \frac{2\pi x}{L} = \frac{u_0}{2} e^{-i\omega t + ik_x x} + \frac{u_0}{2} e^{-i\omega t - ik_x x},$$

где  $k_x = 2\pi/L$  (аналогично для компонент вдоль  $y$  и  $z$ ). Граничными условиями разрешены также стоячие волны, соответствующие  $k_x = 2\pi N/L$ . Межмодовое расстояние (разница в значении волнового вектора  $k_x$  для соседних решений) одинаково для всех значений  $N$  и обратно пропорционально размеру образца  $L$ . Следовательно, число колебательных состояний пропорционально интервалу волнового вектора  $k_x$ , а отношение числа колебательных мод к величине интервала  $\Delta k_x$  не зависит от  $k_x$  и составляет  $L/2\pi$ . Другими словами, плотность колебательных состояний одинакова в пространстве волновых векторов. Соответственно число колебаний в интервале  $d^3 k = dk_x dk_y dk_z$ , деленное на единицу объема кристалла  $L^3$ , равно  $d^3 k / (2\pi)^3$ .

Для практики более интересна не плотность колебательных состояний в пространстве волновых векторов, а плотность колебательных состояний как функция частоты. Рассмотрим случай звуковых волн, распространяющихся в изотропной среде. Число колебательных возбуждений типа  $i$  (например, продольных) на единицу объема в интервале частот  $d\omega$  определяется плотностью колебательных состояний  $g_i(\omega)$ :

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = 4\pi k^2 \frac{dk}{(2\pi)^3} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_i^3} d\omega,$$

где  $c_i$  – скорость звука волны данного типа. Это выражение показывает, что при нахождении полной плотности колебательных состояний  $g(\omega) = \sum_i g_i(\omega)$  суммируются величины, обратные кубу скорости звука.

Квадратичная зависимость для  $g(\omega)$  является следствием континуального приближения и трехмерности пространства. Отклонение от зависимости  $g(\omega) \propto \omega^2$  ожидается для таких высоких частот, когда длина волны акустического возбуждения станет сравнимой с межатомным расстоянием

(или, что то же самое, волновой вектор станет сравнимым с волновым вектором обратной решетки).

Существует приближение, когда весь спектр акустических колебательных возбуждений (акустические фононы) рассматривают в приближении континуальной среды с  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Такое описание акустического спектра называется *дебаевским приближением*. В этом случае обычно рассматривают частотный интервал до частоты Дебая (Debye),  $\omega_D$ . Частота Дебая  $\omega_D$  определяется выражением

$$n = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega, \quad (1.3.1)$$

где  $n$  – число элементарных ячеек в единице объема. Это ограничение на частотный интервал позволяет сохранить соответствие между общим числом колебательных возбуждений и атомной плотностью.

Если скорость звука зависит от направления, то в общем случае выражение для  $g(\omega)$  принимает более сложный вид [8]:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}} \omega(\vec{k})|}, \quad (1.3.2)$$

где  $S_{\vec{k}}$  – элемент изочастотной поверхности, а интегрирование идет по всей этой поверхности.

Хотя приведенный выше анализ касался акустических волн в континуальном приближении, утверждение про равномерную плотность мод в волновом пространстве можно расширить и на случай колебаний оптического типа. Тогда выражение вида (1.3.2) справедливо также и для колебаний оптического типа.

### 1.3.2. Молекулярные колебания

Теперь рассмотрим другой предельный случай, когда колебательное возбуждение имеет такую высокую частоту, что соответствующая длина волны была бы порядка размера молекул или меньше. Ситуация несколько упрощается в случае молекулярных жидкостей, когда каждая молекула в первом приближении колеблется независимо от окружения соседних молекул. В таком случае задача сводится к определению колебательного спектра молекул (спектра *нормальных колебаний молекулы*). Эта задача рассматривалась в курсе молекулярной спектроскопии. При классификации различных колебаний молекулы обычно используют ее свойства симмет-

рии. Для более детального знакомства рекомендуется книга [9], а здесь напомним основные моменты.

*Роль «симметричных» соотношений.* Нахождение нормальных колебаний при классификации колебательного спектра молекулы сводится к использованию *колебательных представлений*, которые согласуются с операциями симметрии молекулы. Под колебательным представлением визуально можно представить себе некоторое нормальное колебание. Нормальное колебание должно быть симметричным или антисимметричным по отношению к операциям симметрии данной молекулы (для простоты рассматриваем случай невырожденного колебания). Так как набор операций симметрии затабулирован для каждой группы симметрии, то можно классифицировать каждое нормальное колебание по его свойствам (симметричное или антисимметричное) относительно различных операций симметрии. Каждому типу симметрии колебания и соответственно каждому типу неприводимых представлений присвоен свой символ. Одномерные представления (невырожденные нормальные колебания) обозначаются  $A$  для представлений, которые симметричны относительно главной оси симметрии;  $B$  – для антисимметричных представлений. Симметрия или антисимметрия относительно других (неглавных) осей симметрии указывается индексом 1 или 2 соответственно (например,  $A_1, A_2, B_1, B_2$ ). Если есть центр симметрии у молекулы, то колебания, симметричные относительно этого центра, обозначаются индексом  $g$ , а антисимметричные – индексом  $u$ .

Колебание может быть также вырожденным, т. е. можно найти два или три *различных* (линейно несвязанных) нормальных колебания, которые являются эквивалентными. В пространстве размерности 3 максимальная степень вырождения равна трем. Вырожденные колебания образуют собственное неприводимое представление соответствующей размерности. Дважды и трижды вырожденные колебания (неприводимые представления размерности 2 и 3) обозначаются буквами  $E$  и  $F$  соответственно.

До сих пор мы обсуждали некоторое абстрактное нормальное колебание, так как одной и той же группе симметрии могут соответствовать различные молекулы, схожесть между которыми проявляется лишь в «одинаковости» операций симметрии. Для конкретной молекулы различные колебательные представления могут реализоваться несколько раз или не реализоваться совсем (кроме полностью симметричного колебания, которое, очевидно, есть всегда). Для определения числа, сколько раз данное представление реализуется для данной молекулы, используют теорию характеров.

Характером операции симметрии называется сумма диагональных элементов матрицы оператора, сопоставленного рассматриваемой операции симметрии. Характеры инвариантны относительно преобразований базиса,

поэтому являются неизменной характеристикой. Так как нормальное колебание при операциях симметрии преобразуется само в себя, то оно соответствует квазидиагональному блоку в матрице оператора и не разбивается на более мелкие представления (поэтому матричное представление нормального колебания называется неприводимым представлением). Каждому типу нормальных колебаний соответствует некоторый характер для каждой операции симметрии. Этот характер нормального колебания (неприводимого представления) также является инвариантом относительно преобразований симметрии и его величина может быть предсказана из свойств симметрии группы и свойств симметрии нормального колебания. Точнее говоря, можно предсказать знак характера, но в теории групп используют унитарное пространство, где характер одномерного нормального колебания для данной операции симметрии равен 1, если колебание симметрично относительно этой операции, и  $-1$ , если оно антисимметрично. Характеры для всех групп вычислены и представлены в таблицах характеров, которые можно найти в справочной литературе (например, [2]).

Напомним основные этапы классификации колебаний молекул на примере молекулы аммиака.

Рассмотрим молекулу аммиака  $\text{NH}_3$  (рис. 1.3.1). Сначала определим группу симметрии, к которой относится молекула. Для этого находим все элементы симметрии, которыми обладает молекула. В молекуле  $\text{NH}_3$  есть ось симметрии 3-го порядка, проходящая через атом азота, есть три вертикальные плоскости симметрии, проходящие через атом азота и одного из атомов водорода. Таким образом, молекула аммиака соответствует группе симметрии  $C_{3v}$ .

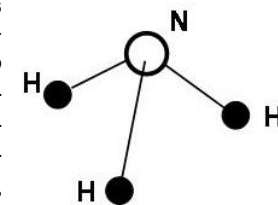


Рис. 1.3.1

Нормальные колебания должны служить базисом, по которому можно разложить произвольное смещение всех атомов молекулы в начальный момент и предсказать их позицию в последующие моменты времени. Для молекулы из  $N$  атомов необходимо  $3N$  координат для описания произвольного смещения всех атомов. Следовательно, и нормальных координат тоже  $3N$ . Из  $3N$  необходимо вычесть поступательное движение молекулы и вращательные степени свободы, которые хотя и необходимы для описания положения центра масс и ориентации молекулы, но не дают колебательного движения в отсутствие внешнего потенциала. Поэтому 4 атома в молекуле аммиака соответствуют 6 нормальным колебаниям ( $3N-6$ ).

В группе  $C_{3v}$  6 элементов, которые разбиваются на 3 класса (подгруппы): первый состоит из операции тождественного преобразования  $E$ , вто-

рой соответствует операциям вращения (2 элемента –  $C_3$ ,  $C_3^2$ ), а третий – операциям отражения в плоскости ( $\sigma^1_v$ ,  $\sigma^2_v$ ,  $\sigma^3_v$ ). Всего 3 класса, следовательно, число различных неприводимых колебательных представлений для этой группы равно 3. Известно, что порядок группы (число элементов) равен сумме квадратов размерностей для каждого представления. Этому свойству может удовлетворить лишь сумма  $6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$ . Следовательно, для группы  $C_{3v}$  имеется два одномерных и одно двумерное неприводимое представление –  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$  (можно вместо этих рассуждений просто посмотреть справочный материал). Для нашей группы таблица характеров неприводимых представлений имеет вид (тоже справочный материал):

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

В данной таблице верхняя строка соответствует элементу группы симметрии, а левый столбец – неприводимым представлениям.

Для расчета количества нормальных колебаний данного типа нужно знать характер приводимого представления для каждого элемента симметрии. Характеры операций симметрии определяются следующим образом [9].

Для операций симметрии первого рода (простые повороты):

$$\chi(C_\varphi) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \varphi). \quad (1.3.3)$$

В выражении (1.3.3)  $N_C$  – число атомов, которые переходят сами в себя при данной операции симметрии, т. е. не затрагиваются данной операцией,  $\varphi$  – угол поворота. Число 2, вычитаемое в первом множителе, соответствует вкладу от поступательного движения и от вращения молекулы как целого.

Для операций симметрии второго рода (повороты с отражениями):

$$\chi(S_\varphi) = N_S(-1 + 2 \cos \varphi). \quad (1.3.4)$$

В выражении (1.3.4)  $N_S$  – число атомов, которые переходят сами в себя при данной операции симметрии.

Используем уравнения (1.3.3), (1.3.4) для нахождения характера полного колебательного представления. Для операции тождественного преобразования (уравнение (1.3.3), где  $\varphi = 0$ ) характер равен числу колебательных мод. В нашем случае  $\chi(E) = 6$ . Для поворотов получаем  $\chi(C_3) = 0$ . Для отражений (уравнение (1.3.4), где  $\varphi = 0$ )  $\chi(\sigma) = N_\sigma$ , где  $N_\sigma$  – число ядер, ле-

жащих в плоскости симметрии. В нашем случае получаем  $\chi(\sigma) = 2$  (атом азота и один из атомов водорода).

Основная формула теории характеров определяет число  $a^\alpha$  – сколько раз данное представление  $\Gamma^\alpha$  входит в колебательное разложение:

$$a^\alpha = \frac{1}{g} \sum_C g_C \chi(C) \chi^\alpha(C), \quad (1.3.5)$$

где  $g$  – порядок группы (6 в нашем случае),  $g_C$  – число элементов в классе  $C$ ,  $\chi^\alpha(C)$  – характер неприводимого представления типа  $\Gamma^\alpha$  для операции из класса  $C$ . Применяем основную формулу (1.3.5):

$$a^{A_1} = \frac{1}{6} (1 \cdot 6 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1) = 2,$$

$$a^{A_2} = \frac{1}{6} (1 \cdot 6 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0,$$

$$a^E = \frac{1}{6} (1 \cdot 6 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 0) = 2.$$

Итого:  $\Gamma = 2A_1 + 2E$ .

Нарисуем эти колебания (рис. 1.3.2 и 1.3.3). На рис. 1.3.2 и 1.3.3 колебания охарактеризованы также по типу движения относительно линий, соединяющих ковалентные связи. В этом смысле колебания могут быть *валентными*, когда смещение идет преимущественно вдоль линии, соединяющей связи, и *деформационными*, когда длина связи не испытывает заметного изменения в процессе колебания, а преимущественно изменяются углы между связями. Естественно, что при прочих равных условиях валентные колебания обладают более высокими частотами.

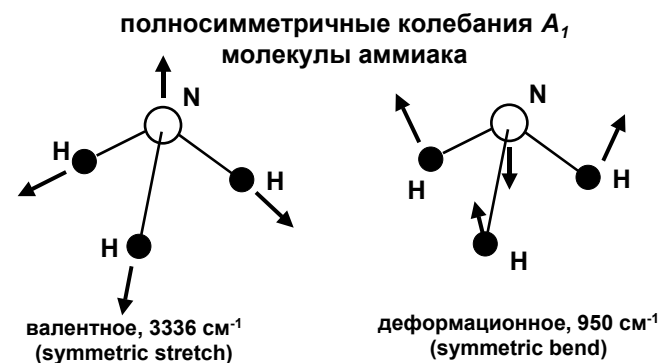


Рис. 1.3.2



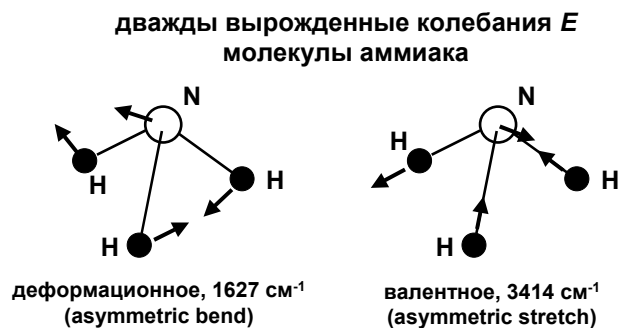


Рис. 1.3.3

*Характеристические колебания.* Если молекула достаточно большая, то бывает удобно использовать понятие *характеристических колебаний*. Под такими колебаниями понимают характерные колебания какой-то группы атомов внутри большой молекулы. Использование характеристических колебаний удобно, если частота колебания данной группы атомов достаточно удалена от частоты других колебаний, в которых эти атомы участвуют. Например, частота колебания связи С-Н (~2900 см<sup>-1</sup>) или О-Н (~3600 см<sup>-1</sup>) много выше частоты для колебаний, вовлекающих в себя движение более тяжелых ядер (например, С-С). Поэтому по наличию этих частот можно судить или предполагать существование данных группировок в молекуле. Более подробно этот вопрос был обсужден в курсе молекулярной спектроскопии [9].

### 1.3.3. Дискретное приближение для колебательных возбуждений. Оптические фононы

Рассмотрим упругие колебания атомов в кристаллах в области больших волновых векторов, что соответствует коротким длинам волн. Если длина волны становится сравнимой с межатомным расстоянием  $a$ , то необходимо учитывать атомное (дискретное) строение материала. Первое следствие при учете дискретного строения кристалла состоит в том, что волновой вектор акустического колебания  $k$  имеет смысл определять только с точностью до вектора обратной решетки  $G$ . Формально это следует из того, что  $k$  принадлежит обратному пространству, где все точки эквивалентны с точностью до  $G$ . Физически это означает, что два колебания с векторами  $k_0$  и  $k_0 + G$  соответствуют одним и тем же смещениям атомов.

Рисунок 1.3.4 иллюстрирует это для одномерного случая и поперечной волны. Здесь сплошной и штриховой линиями показаны две волны, отличающиеся на величину  $2\pi/a$ .

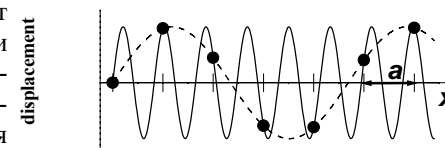


Рис. 1.3.4

Из рис. 1.3.4 видно, что смещения атомов одинаковы для этих двух волн, поэтому имеет смысл рассматривать волновые вектора колебательных возбуждений только внутри первой зоны Бриллюэна.

Дисперсионное соотношение перестает быть линейным при приближении к границе зоны Бриллюэна. Наблюдается выполаживание дисперсионной кривой на границе зоны Бриллюэна (групповая скорость становится равной нулю). Существование экстремума на границе зоны Бриллюэна ожидаемо, так как, формально продолжая дисперсионную зависимость в соседнюю зону Бриллюэна, мы должны получить зеркально симметричную кривую дисперсии вследствие трансляционной инвариантности.

Рисунок 1.3.5 иллюстрирует это утверждение для одномерного случая. На рис. 1.3.5 видна периодичность по отношению к вектору обратной решетки. Также из рисунка видно, что достаточно рассмотреть область от 0 до  $\pi/a$ , чтобы описать акустические волны вдоль данного направления. Подобный график справедлив и для монокристаллической кубической решетки и плоской волны, бегущей в кристаллографическом направлении, если учитываются только взаимодействия между ближайшими соседями. В этом случае предсказывается дисперсионное соотношение вида

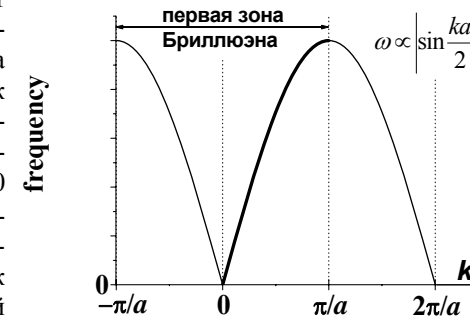


Рис. 1.3.5

$$\omega \propto \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (1.3.6)$$

Для более сложных случаев (некристаллографическое направление, немонокристаллическая решетка, учет взаимодействия дальних соседей) выражение (1.3.6) не будет выполняться строго, но на границе зоны Бриллюэна будет наблюдаться выполаживание кривой дисперсии. Равенство нулю групповой скорости на границе зоны Бриллюэна соответствует стоячей волне из-за дифракции на атомной решетке.

В континуальном приближении колебательные возбуждения являются звуковыми волнами. С точки зрения дисперсионных соотношений для каждого значения волнового вектора  $\vec{k}$  есть три решения для частоты  $\omega$  (см. прил. 1.3.A), и частота колебательных возбуждений стремится к нулю, когда  $\vec{k} \rightarrow 0$ . Рассматривая эти три решения в зависимости от значения  $\vec{k}$ , получаем 3 акустические ветви колебательных возбуждений (акустические фононы).

Рассмотрение моноатомных кристаллов изменяет вид дисперсионного соотношения при больших значениях  $k$ , по сравнению с континуальным приближением (см. уравнение (1.3.6)). Но и в этом случае для каждого значения волнового вектора  $\vec{k}$  есть три решения для частоты  $\omega$ , и частота колебательных возбуждений стремится к нулю, когда  $\vec{k} \rightarrow 0$ . Таким образом, в моноатомных кристаллах наблюдаются только 3 акустические ветви.

Рассмотрим колебательное возбуждение в случае кристалла, у которого  $N$  атомов внутри базиса. У каждого атома 3 степени свободы, поэтому для каждого значения волнового вектора  $\vec{k}$  получается  $3N$  уравнений для движений атомов в базисе [8] и, следовательно,  $3N$  решений для частоты. Поэтому в кристалле наблюдаются  $3N$  фоновых ветвей. При этом есть 3 решения, когда все атомы в базисе двигаются в одном направлении (аналог перемещения как целого в случае одной молекулы, «3» возникает из-за трехмерности пространства). Эти три решения образуют 3 акустические ветви. Остальные  $3N-3$  фоновых ветвей являются *оптическими ветвями* (оптические фононы). Оптические колебания соответствуют случаю, когда часть атомов базиса движется в противофазе с другими атомами базиса. В этом случае даже при  $\vec{k} = 0$  частота такого колебания не равна нулю.

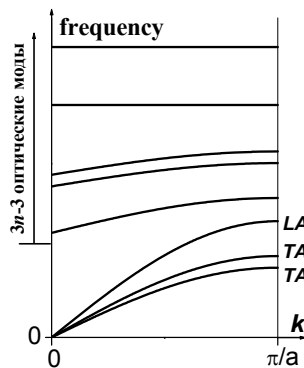


Рис. 1.3.6

Рисунок 1.3.6 иллюстрирует характерный вид кривой дисперсии колебательных возбуждений для кристалла, содержащего несколько атомов внутри базиса. Три нижние ветви на этом рисунке соответствуют акустическим фононам, а остальные – оптическим. Вдоль кристаллографических направлений одна из акустических ветвей имеет продольный характер (LA), а две другие – поперечный (TA). Оптические ветви располагаются выше, чем акустические ветви. Другими словами, при одном и том же волновом векторе частота оптического фонона всегда больше, чем

частота акустического фонона. Так же как и для акустических фононов, кривая дисперсии оптических фононов выполаживается на границе зоны Бриллюэна.

Рассмотрим случай молекулярного кристалла, когда внутримолекулярное ковалентное взаимодействие много сильнее межмолекулярного взаимодействия. В этом случае частота собственного колебания молекулы слабо зависит от окружения молекулы. Что является оптическим фононом в этом случае? Разница между рассмотрением внутримолекулярного колебания одиночной молекулы и ансамблем молекул заключается в том, что нужно «построить» решение для коллектива молекул на базе собственного колебания молекулы. Как обычно, коллективное решение строится в виде набора колебаний молекул, сдвинутых по фазе относительно друг друга (например, в случае двух молекул рассматривается симметричное и антисимметричное решение). По сути, в данном случае оптическим фононом является собственное колебание молекулы, а волновой вектор определяет фазу между такими колебаниями для соседних молекул.

Очевидно, что в случае молекулярного кристалла частота оптического фонона слабо зависит от волнового вектора. Относительно слабая зависимость частоты от волнового вектора достаточно типична для оптических фононов. Более сильная зависимость наблюдается в материалах с сильной ковалентной связью.

*Классификация нормальных колебаний решетки по их свойствам симметрии.* Классификация по типам неприводимых представлений имеет идеологию, схожую с классификацией колебаний молекул. Но имеется и ряд отличий.

1. Колебания решетки характеризуются параметром  $k$ , пробегающим непрерывный ряд значений. Классификация производится для каждого значения (или каждой категории значений) волнового вектора отдельно, обычно в симметричных точках зоны Бриллюэна или вдоль направления, обладающего симметрией. Для классификации колебаний кристаллической решетки необходимо рассматривать операции симметрии, сохраняющие волновой вектор. Эта подгруппа пространственной группы кристалла называется *группой волнового вектора* [11].

2. Роль числа атомов, остающихся на месте при операции симметрии, выполняют также атомы, которые переходят в трансляционно эквивалентные места. Иначе говоря, если атом в результате операции симметрии переходит в позицию, в которую он может попасть при перемещении на вектор трансляции, то он считается как не изменяющий своей позиции при операции симметрии.

3. В случае конденсированной среды в образце содержится очень большое число атомов, поэтому трансляциями и поворотами тела как целого можно пренебречь. Следовательно, характер полного представления для поворота  $C_\varphi$  имеет вид

$$\chi_{vib}(C_\varphi) = N_C(1 + 2 \cos \varphi), \quad (1.3.7)$$

где  $N_C$  – число атомов, остающихся на месте или переходящих в трансляционно эквивалентные места. Характер представления без учета акустических мод имеет вид

$$\chi_{opt}(C_\varphi) = (N_C - 1)(1 + 2 \cos \varphi). \quad (1.3.8)$$

Соответственно для поворотов вокруг зеркально-поворотной оси:

$$\chi_{vib}(S_\varphi) = N_S(-1 + 2 \cos \varphi), \quad (1.3.9)$$

$$\chi_{opt}(S_\varphi) = (N_S - 1)(-1 + 2 \cos \varphi), \quad (1.3.10)$$

где  $N_S$  – число атомов, остающихся на месте или переходящих в трансляционно эквивалентные места.

*Пример.* Рассмотрим гипотетический кристалл: молекулы аммиака, уложенные в тригональную решетку. Рисунок 1.3.7 иллюстрирует рассматриваемый случай. Атомы азота и водорода лежат в разных плоскостях. На рис. 1.3.7 показан один слой молекул, и будем считать, что молекулы в соседних слоях расположены таким же образом, так же ориентированы и не смещены относительно показанного слоя. В примитивной ячейке находится одна молекула. Классифицируем колебательные ветви в точке  $\Gamma$  (т. е.  $\mathbf{k} = 0$ ). Симметрия кристалла –  $C_{3v}$ . Таблица характеров для этой группы была приведена ранее. Характеристики для полного представления операций симметрии найдем согласно формулам (1.3.7), (1.3.9). Получаем  $\chi(E) = 12$ ,  $\chi(C_3) = 0$ ,  $\chi(\sigma) = 2$ .

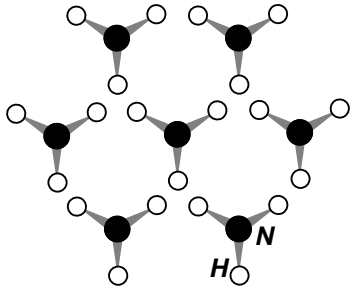


Рис. 1.3.7

$$a^{A_1} = \frac{1}{6}(1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1) = 3$$

$$a^{A_2} = \frac{1}{6}(1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1)) = 1$$

$$a^E = \frac{1}{6}(1 \cdot 12 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 0) = 4$$

Итого:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E. \quad (1.3.11)$$

Это разложение включает в себя и оптические, и акустические моды. Можно показать (либо сравнив с разложением без акустических мод, либо разложив только по акустическим модам, для которых  $N_{C,S} = 1$ ), что  $A_1 + E$  образуют представление для акустических мод, а колебательное разложение по оптическим фононам имеет вид

$$\Gamma_{opt} = 2A_1 + A_2 + 3E. \quad (1.3.12)$$

Среди оптических мод (1.3.12) 3 моды являются дважды вырожденными.

Можно сравнить разложение (1.3.12) для случая кристалла с разложением для колебательных мод молекулы ( $\Gamma = 2A_1 + 2E$ ) и увидеть, что вместо вращения изолированной молекулы в кристалле появились колебательные моды  $A_2$  и  $E$ . Эти моды можно сопоставить вращательному движению молекулы с осью вдоль ее главной оси и двум вращениям, перпендикулярным главной оси.

Рассмотрим колебательные возбуждения с волновым вектором вдоль полярной оси  $z$ . Для выявления группы волнового вектора необходимо определить операции симметрии, не затрагивающие данного вектора. Из рис. 1.3.7 видно, что группа волнового вектора вдоль  $z$  будет тоже обладать симметрией  $C_{3v}$ . Так как симметрия для колебательных мод вдоль  $z$  соответствует уже рассмотренному случаю, то и разложение для оптических мод будет вида (1.3.12).

Для примера рассмотрим менее симметричное направление для волнового вектора колебательного возбуждения в гипотетическом кристалле аммиака. Рассмотрим направление для волнового вектора, лежащее в плоскости рис. 1.3.7 и в плоскости симметрии, проходящей через атом азота и один из атомов водорода. Для этого направления останется симметрия группы  $C_s$ , в которой уже нет вырожденных представлений. Разлагая оптические моды по неприводимым представлениям группы  $C_s$  (таблица характеров взята из [2]), получим

$$\Gamma_{opt} = 5A' + 4A''. \quad (1.3.13)$$

Сравнивая разложение в точке  $\Gamma$  (1.3.12) и вдоль направления с симметрией  $C_s$  (1.3.13), можно построить корреляцию между этими ветвями (рис. 1.3.8).

Рисунок 1.3.9 иллюстрирует снятие вырождения в разных направлениях алмазной решетки на примере кристаллического германия. В центре зоны

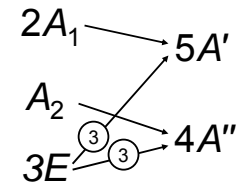


Рис. 1.3.8

Бриллюэна существует два трижды вырожденных состояния, первое из которых соответствует акустическим волнам:  $\Gamma = F_{2u} + F_{2g}$ . В направлении [111], обозначаемом точкой  $L$  на границе зоны Бриллюэна, группа волнового вектора обладает симметрией  $C_{3v}$ , что приводит к расщеплению каждого из трижды вырожденных колебаний на  $E + A_1$ . Аналогичное расщепление происходит в направлении [100] (точка на границе обозначается  $X$ , направление  $-\Delta$ ), для которого группа волнового вектора обладает симметрией  $C_{4v}$ , что приводит к расщеплению состояния  $F$  на  $E + B_2$ . Для направления вдоль диагонали грани [110] (точка  $K$ , направление  $\Sigma$ ) симметрия группы волнового вектора соответствует  $C_{2v}$ , что приводит к полному снятию вырождения  $F \rightarrow A_1 + A_2 + B_2$  (см. [8])

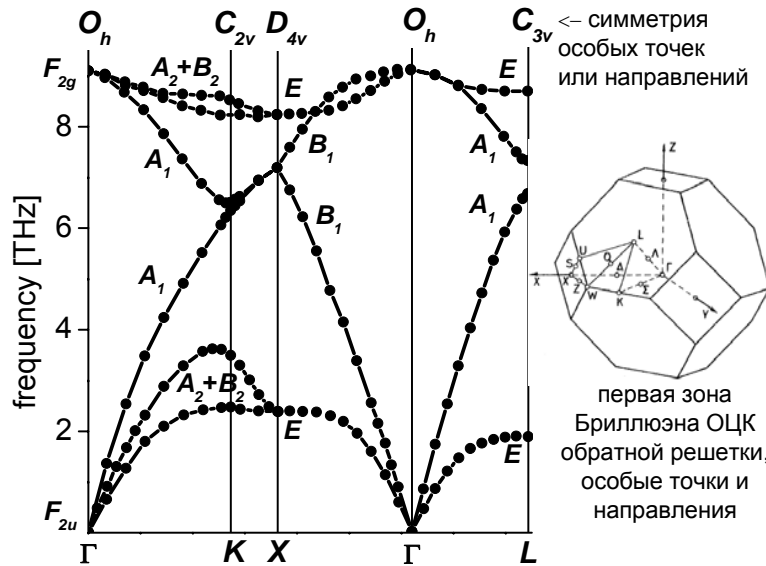


Рис. 1.3.9

На рис. 1.3.9 приведены названия особых точек и направлений. При описании кривых дисперсии также используют и другие обозначения для неприводимых представлений. В альтернативном варианте фононные ветви называются соответственно особой точке или направлению, вдоль которого они распространяются, и присваивается номер, например,  $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(25)}$ ,  $X^{(2)}$ ,  $L^{(3)}$ ,  $\Sigma^{(3)}$ .

### 1.3.4. Некристаллические материалы. Ангармонизм

*Некристаллические материалы.* В случае некристаллических материалов континуальное приближение также справедливо в соответствующей области длин волн. Обычно предполагается, что для акустических ветвей дисперсионные соотношения напоминают случай кристалла (см. рис. 1.3.6), но аналогом периода решетки служит квазипериодичность в расположении ближайших координационных сфер (по аналогии с рис. 1.2.10). Значит ли это, что приближение плоской волны можно эффективно использовать в случае некристаллических материалов для любых значений волнового вектора  $k$ ? Большинство исследователей дает отрицательный ответ на этот вопрос. Считается, что для колебательных возбуждений с характерной длиной волны меньше размера среднего порядка приближение плоской волны не работает. Одной из распространенных концепций является квазидиффузный характер колебательных возбуждений в некристаллических материалах для значений волнового вектора  $k$ , когда  $2\pi/k$  порядка радиуса первой корреляционной сферы. Другая концепция предполагает локализованные колебательные возбуждения в этой области волновых векторов.

А что происходит с оптическими фононами в случае некристаллических сред? Обычно колебания оптического типа в некристаллических материалах являются сильно локализованными и не описываются приближением плоских волн. Это особенно очевидно для колебаний в молекулярных материалах.

*Ангармонизм.* Рассмотренные выше рассуждения для нахождения колебательных состояний касались случая гармонических колебаний. В большинстве случаев этого приближения достаточно. Но реальные межатомные взаимодействия приводят к тому, что эффективный потенциал для колебательного возбуждения имеет ангармонические поправки. К чему приводит ангармоничность колебаний? Ответ можно разделить на две части в зависимости от силы ангармоничности.

Если ангармонизм очень сильный (т. е. для данной амплитуды колебаний вклад ангармонической поправки сравним или больше квадратичного вклада), то многие решения, найденные для гармонического приближения, оказываются несправедливыми [12]. Исследование сильно ангармоничных материалов является отдельной областью физики. К счастью, необходимость рассматривать сильный ангармонизм является достаточно редкой.

В случае относительно слабого ангармонизма есть ряд последствий. Перечислим их с кратким комментарием.

*Перенормировка частоты колебания.* Малость ангармонизма позволяет в первом приближении воспользоваться гармоническим решением и учесть ангармоничную поправку по теории возмущения. Первой поправкой является перенормировка частоты колебания. По сути, это нахождение новой гармонической функции, которая наилучшим (из всех гармонических приближений) способом описывает потенциал с ангармонической поправкой. При этом частота начинает зависеть от амплитуды колебаний, т. е. от температуры.

*Перенормировка среднего положения атомов.* Учет ангармонической поправки приводит не только к изменению частоты, но и к изменению среднего положения атома. В частности, при увеличении амплитуды колебаний среднее положение атомов изменяется, что проявляется экспериментально в тепловом расширении (в гармоническом приближении теплового расширения нет).

*Конечное время жизни фонона.* Поправки к набору гармонических колебаний, найденные по теории возмущения, нарушают ортогональность колебательных волновых функций. Интеграл перекрытия между различными колебаниями становится отличным от нуля. Например, кубическая поправка к потенциалу взаимодействия приводит к ненулевому интегралу перекрытия, соответствующему взаимодействию трех колебаний. В этом случае исходное колебание на одной частоте может распасться на два других колебания. Такой процесс укорачивает время жизни фонона [5]. В кристаллических материалах трехчастичное взаимодействие колебательных возбуждений доминирует в оценке времени жизни фонона.

### Приложение 1.3.А

Рассмотрим  $u_i = x'_i - x_i$  – смещение материальной точки в результате деформации, т. е. по определению  $u_i = 0$ , если нет деформации (в настоящем параграфе используем тензорные обозначения, включая суммирование по повторяющемуся индексу). В случае, если деформации малы, материальный объект не имеет особо малых размеров ни в каком из направлений, то определение тензора деформации имеет вид [7]:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A1})$$

Следует иметь в виду, что некоторые авторы (например, [5]) опускают множитель 1/2 при определении  $\varepsilon_{ik}$ . Тензор  $\varepsilon_{ik}$  является симметричным, поэтому он может быть приведен к диагональному виду (к главным осям) выбором осей координат. Тензор деформации не является материальной

характеристикой и не связан с симметрией объекта. При использовании главных осей тензора в рассматриваемой точке очевидно, что изменение локального объема  $\Delta V$  в результате деформации есть сумма главных значений тензора:  $\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \varepsilon^{(3)}$ . Так как сумма главных значений является инвариантом и в любой системе координат равна сумме диагональных компонент, то

$$\Delta V = \varepsilon_{ii}.$$

В результате деформации в материальной среде возникают внутренние механические напряжения. Внутренними напряжениями называют силы, стремящиеся вернуть деформированное тело в состояние равновесия. Тензором напряжения  $\sigma_{ik}$  называют  $i$ -ю компоненту силы, действующей на единицу поверхности, перпендикулярной к оси  $k$ . Частный случай равномерного всестороннего сжатия:

$$\sigma_{ik} = -P\delta_{ik}.$$

Равновесие деформированного тела определяется равновесием сил:

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0.$$

Запишем свободную энергию тела  $F$ . Так как свободная энергия является скаляром, то и каждый член разложения тоже должен быть скаляром. Общий вид разложения имеет вид [7]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} C_{iklm} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm}, \quad (\text{A2})$$

где  $C_{iklm}$  – тензор модулей упругости. Выражение (A2) соответствует первому ненулевому члену в разложении свободной энергии по деформации (линейное приближение). Из вида записи и свойств симметрии тензора деформации следуют свойства симметрии тензора  $C_{iklm}$  по перестановкам  $i \leftrightarrow k$ ,  $l \leftrightarrow m$ ,  $ik \leftrightarrow lm$ . Таким образом, в общем случае существует 21 различная компонента в тензоре упругости.

Зависимость тензора напряжения от тензора деформации имеет вид (аналог закона Гука):

$$\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ik}} = C_{iklm} \varepsilon_{lm}. \quad (\text{A3})$$

При записи коэффициентов тензора упругости часто используют также сокращенную запись:

$$\sigma_i = C_{ik} \varepsilon_k,$$

где индексы пробегает значения от 1 до 6 и сделана замена пар индексов на один индекс: 1,1→1; 2,2→2; 3,3→3; 2,3→4; 3,1→5; 1,2→6. При суммировании в сокращенной записи нужно учитывать соотношения:

$$\begin{aligned} C_{mn} &= C_{ijkl}, \quad m, n = 1, 2, 3 \\ C_{mn} &= 2C_{ijkl}, \quad m \text{ или } n = 4, 5, 6 \\ C_{mn} &= 4C_{ijkl}, \quad m, n = 4, 5, 6 \end{aligned}$$

Использование свойств симметрии конденсированной среды понижает количество ненулевых и независимых коэффициентов упругости. 21 коэффициент реализуется только в триклинной сингонии. При анализе используют операции симметрии, при которых кристалл переходит сам в себя, замена одной оси на другую при операции симметрии или их обращение по знаку позволяет сделать выводы о равенстве коэффициентов между собой или нулевых значениях. Так, для кубической сингонии остаются только три различных модуля упругости:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} C_{1111} (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) + \\ &+ C_{1122} (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \varepsilon_{11}\varepsilon_{33} + \varepsilon_{22}\varepsilon_{33}) + 2C_{1212} (\varepsilon_{12}^2 + \varepsilon_{13}^2 + \varepsilon_{23}^2). \end{aligned}$$

В случае изотропной среды в выражении для свободной энергии остаются два независимых коэффициента [7]:

$$F = \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{ii}^2 + \mu \varepsilon_{ik}^2.$$

Коэффициенты  $\lambda$  и  $\mu$  в этом выражении называют коэффициентами Ламэ.

Сдвигом называют деформацию без изменения объема –  $\sum \varepsilon_{ii} = 0$ . Всестороннее сжатие имеет вид:  $\varepsilon_{ik} = \text{const} * \delta_{ik}$ . Всякую деформацию можно представить в виде суммы деформаций чистого сдвига и всестороннего сжатия:

$$\varepsilon_{ik} = \underbrace{\left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right)}_{\text{сдвиг}} + \underbrace{\frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll}}_{\text{сжатие}}. \quad (\text{A4})$$

Тогда для изотропной среды

$$F = \frac{K}{2} \varepsilon_{ll}^2 + \mu \left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right)^2, \quad (\text{A5})$$

где  $K$  – модуль всестороннего сжатия ( $K = \lambda + 2/3\mu$ ). Коэффициент Ламэ  $\mu$  описывает вклад сдвига в свободную энергию, поэтому его называют также модулем сдвига.

В статическом состоянии жидкости нет возвращающей силы при сдвиговых напряжениях, так как по определению жидкость не стремится со-

хранить свою форму. Поэтому в стационарном состоянии в жидкости  $\mu = 0$ . В нестационарном случае для характерных времен больших, чем время релаксации, тензор напряжений определяется обычным выражением для вязких напряжений в жидкости:

$$\sigma_{ik} = 2\eta \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial t}. \quad (\text{A6})$$

В выражении (A6)  $\eta$  называется *коэффициентом вязкости*.

Теперь найдем решения для распространяющихся упругих волн, которые являются плоскими волнами деформации/напряжения. Рассматривая силы, действующие на элемент объема, можно получить уравнение для смещения в направлении оси  $i$ :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}. \quad (\text{A7})$$

Далее нужно связать тензор напряжений с тензором деформации, который, в свою очередь, определяется смещениями. Используя (A3) и (A1), получаем:

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \varepsilon_{lm} = \frac{C_{iklm}}{2} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right) = C_{iklm} \frac{\partial u_m}{\partial x_l}. \quad (\text{A8})$$

Последнее равенство использует симметрию  $C_{iklm}$  по индексам, упрощая выражение.

Системы уравнений (A7) и (A8) описывают распространение звуковых волн в среде.

Для примера рассмотрим случай изотропной среды, который соответствует жидкостям и стеклам:

$$\sigma_{ik} = K \varepsilon_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right). \quad (\text{A9})$$

Выберем за ось  $x$  направление распространения упругой волны и будем интересоваться продольными звуковыми колебаниями. В продольных колебаниях смещение и направление распространения упругой волны совпадают. Тогда нас интересует компонента  $u_x$ , которая зависит только от  $x$ ,  $u_x = u_x(x, t)$ . В этом случае только компонента тензора  $\varepsilon_{xx}$  не равна нулю. Подставляя для этого случая (A1) в (A9), а (A9) в (A7), получаем:

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = K \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{4}{3} \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}. \quad (\text{A10})$$

Представляя (A10) в каноническом виде для волнового уравнения

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = 0, \quad (\text{A11})$$

получаем выражение для продольной скорости:

$$c_l = \sqrt{\frac{3K + 4\mu}{3\rho}}. \quad (\text{A12})$$

Подставляя выражение для плоской волны в виде

$$u_x \propto e^{-i\omega t + ikx}, \quad (\text{A13})$$

получаем линейный закон дисперсии:

$$\omega^2 = k^2 c_l^2 \text{ или } \omega = |kc_l|. \quad (\text{A14})$$

Линейная зависимость частоты плоской волны от волнового вектора соответствует частотно-независимой фазовой скорости  $\partial\omega/\partial k$ , т. е. скорость звука не зависит от частоты.

Рассматривая поперечную компоненту (например,  $u_y$ ), аналогично приходим к волновому уравнению с поперечной скоростью  $c_t$ :

$$c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (\text{A15})$$

Сравнивая выражения (A12) и (A15), можно сделать вывод, что скорость звука продольных волн всегда выше поперечных. Поперечных компонент две, и они одинаковы в изотропной среде. В уравнение для поперечных волн входит только сдвиговая компонента, поэтому их называют также сдвиговыми волнами. В жидкости для достаточно низких частот сдвиговых волн нет (формально можно положить  $\mu = 0$ ).

Рассмотрим более общий случай по сравнению с изотропной средой. Это необходимо в случае кристаллической среды, когда появляется большее количество ненулевых компонент модуля упругости. Делаем подстановку уравнения (A8) в (A7) и ищем решение в виде плоской волны (A13). В этом случае получается система 3-х уравнений [7]:

$$(\rho\omega^2 \delta_{im} - C_{iklm} k_k k_l) u_m = 0. \quad (\text{A16})$$

Для существования ненулевых решений системы уравнений (A16) необходимо равенство нулю детерминанта:

$$\left| \rho\omega^2 \delta_{im} - C_{iklm} k_k k_l \right| = 0. \quad (\text{A17})$$

Из уравнения (A17) следует закон дисперсии для звуковых волн в кристалле, поэтому оно называется также дисперсионным уравнением. Так как уравнение 3-й степени по  $\omega^2$ , то существуют три корня  $\omega^2 = \omega_j^2(\mathbf{k})$  – три ветви закона дисперсии. Подстановкой этих решений в уравнение (A16)

находятся направления смещения в этих волнах. Смещения для трех колебательных решений с одним и тем же волновым вектором  $\mathbf{k}$  взаимно перпендикулярны [7], но в общем случае ни одно из этих направлений не является ни чисто продольным, ни чисто поперечным. Из уравнения (A17) видно, что отношение  $\omega/k$  определяется направлением, но не зависит от модуля волнового вектора  $\mathbf{k}$  и, таким образом, не зависит от частоты  $\omega$ .

В реальных ситуациях в большинстве случаев одна из ветвей имеет вектор смещения, близкий к продольному, а две другие более близки к поперечному типу колебаний. Ветвь с квазипродольным типом колебания имеет более высокую скорость звука, как проиллюстрировано на рис. 1.3.10.

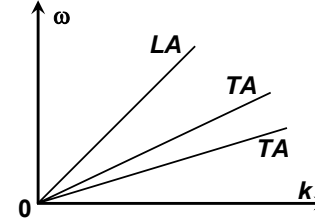


Рис. 1.3.10

### § 1.4. Динамический отклик материала. Релаксация

В предыдущем параграфе мы описали динамику атомов в конденсированной среде набором гармонических колебаний. Это означает, что если атомы конденсированной среды в какой-то момент времени заняли положения, отличающиеся от равновесных, то дальнейшее движение атомов в гармоническом приближении описывается набором колебательных мод. Но гармоническое приближение не исчерпывает всего многообразия типов движения. Например, возможно такое смещение атома (или группы атомов), которое выводит его за пределы локального минимума. В этом случае нет возвращающей силы и гармонического движения. Будем называть такой тип движения *релаксационным*. Примером релаксационного движения является диффузия атомов и молекул в конденсированной среде.

При применении экспериментальных методов спектроскопии исследователь намеревается получить информацию о колебательных и релаксационных модах. В некоторых случаях применяется внешнее воздействие и анализируется реакция (отклик) материала на это воздействие. Если для эксперимента важно развитие отклика во времени или рассматривается отклик материала на гармоническое внешнее воздействие, то такой отклик называют *динамическим* (dynamic response). Для описания динамического отклика используют понятие *восприимчивости*. В других экспериментальных методах измеряется изменение состояния пробных частиц, вызванное тепловыми флуктуациями. Для описания развития во времени тепловых флуктуаций в среде используется понятие *корреляционной функции*. Флуктуационно-диссипационная теорема связывает корреляционную функцию и восприимчивость.

В данном параграфе будут рассмотрены основные свойства корреляционной функции, восприимчивость, флуктуационно-диссипационная теорема, а также несколько характерных случаев динамических мод в среде и выражение для их восприимчивости.

#### 1.4.1. Корреляционная функция

Пусть у нас есть некоторая величина  $\phi(\mathbf{r}, t)$ , которая в рамках квантовой механики описывается соответствующим оператором (гейзенберговское представление). Временная эволюция этой величины описывается гамилтонианом  $H$ :

$$\phi_i(\vec{r}, t) = e^{iHt/\hbar} \phi_i(\vec{r}, t) e^{-iHt/\hbar}.$$

Корреляционная функция определяется с помощью усреднения по равновесному ансамблю положений атомов системы:

$$C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \langle \phi_i(\vec{r}, t) \phi_j^*(\vec{r}', t') \rangle. \quad (1.4.1)$$

Хотя в общем случае корреляционную функцию определяют для двух различных величин  $\phi_i$  и  $\phi_j$  (выражение (1.4.1)), нас будет интересовать преимущественно корреляционная функция вида  $C_{\phi^* \phi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ . Поэтому индексы  $i, j$  будем опускать, а в нижнем индексе оставим только одну  $\phi$ . В частности, среднеквадратичное значение величины  $\phi$  связано со значением корреляционной функции для одного и того же момента времени:

$$C_{\phi}(\vec{r}, \vec{r}, t, t) = \langle \phi^2(\vec{r}, t) \rangle.$$

Эргодическая теорема утверждает, что для эргодических систем усреднение по ансамблю может быть заменено усреднением по времени.

Определение (1.4.1) для корреляционной функции не обладает свойством коммутативности для квантовомеханических операторов. Иногда (например, выражение (118.4) в [8]) используется другое определение корреляционной функции:

$$C_{\phi\phi}(t', t) = \frac{1}{2} \langle \phi(t) \phi(t') + \phi(t') \phi(t) \rangle. \quad (1.4.1b)$$

Такое определение обладает свойством коммутативности и не изменяется при операции обращения времени. Следовательно, определение (1.4.1b) не различает между собой процесс, сопровождающийся генерацией колебательного возбуждения с некоторой частотой (будем называть этот процесс *стоксовым*), и процесс с поглощением колебательного возбуждения на этой частоте (*антистоксовый* процесс). В классическом приближении и при расчете среднего квадрата флуктуирующей величины определения (1.4.1) и (1.4.1b) являются эквивалентными. Но при обсуждении спектральных методик, различающих стоксовую и антистоксовую части спектра, определение (1.4.1) предпочтительнее.

Перечислим *свойства корреляционной функции*.

1. Для стационарной среды:  $C_{\phi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = C_{\phi}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ . В дальнейшем будем рассматривать стационарную среду или среду, изменяющуюся достаточно медленно по сравнению с характерными частотами  $\omega$ . Для стационарной и однородной среды корреляционная функция зависит только от разности пространственных и временных аргументов:

$$C_{\phi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = C_{\phi}(\vec{r} - \vec{r}', t - t').$$

2. В случае стационарной среды средний квадрат флуктуирующей величины не зависит от времени:



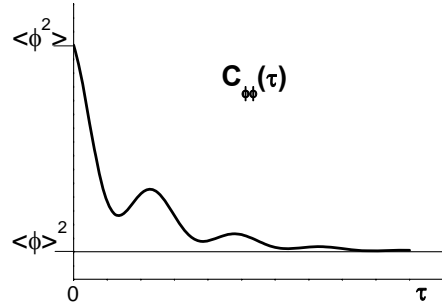
$$C_\phi(\vec{r}, \vec{r}, 0) = \langle \phi^2(\vec{r}) \rangle. \quad (1.4.2)$$

3. В стационарной среде корреляционная функция является невозрастающей функцией во времени [14]:

$$C_\phi(r, r, 0) \geq C_\phi(r, r, \tau).$$

4. Предполагая, что для бесконечно больших интервалов времени значения переменных  $\phi$  не скоррелированы, можно показать, что

$$C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \infty) = \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle. \quad (1.4.3)$$



Таким образом, для одной точки пространства  $\vec{r} = \vec{r}'$  корреляционная функция изменяется от величины среднего квадрата до квадрата от среднего. Рисунок 1.4.1 иллюстрирует данное утверждение.

Рис. 1.4.1

Спектральная компонента корреляционной функции определяется выражением:

$$C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \tau). \quad (1.4.4)$$

Аналогично

$$C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega\tau} C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega). \quad (1.4.5)$$

Для временной корреляционной функции и  $\tau = 0$

$$C_\phi(\tau = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C_\phi(\omega) = \langle \phi^2 \rangle. \quad (1.4.6)$$

Последний знак равенства использует уравнение (1.4.2). Видно, что частотное Фурье-представление корреляционной функции соответствует спектральной плотности для мощности поля  $\phi$  ( $I_\phi = \phi^* \phi$ ). Поэтому  $C_{\phi\phi}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  часто называют спектром мощности, или спектральной плотностью (power spectrum, или spectral density). Из выражения (1.4.6) следует, что интеграл по спектральной плотности равен квадрату флуктуаций и не зависит, например, от времени релаксации.

Удобно также ввести корреляционную функцию для переменных, в которых уже вычтено среднее значение:

$$S_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \tau) = \langle (\phi^*(\vec{r}, t) - \langle \phi(\vec{r}) \rangle) (\phi(\vec{r}', t') - \langle \phi(\vec{r}') \rangle) \rangle = C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \tau) - \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle.$$

Спектральные компоненты двух корреляционных функций равны, за исключением нулевой частоты:

$$C_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = S_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle 2\pi\delta(\omega).$$

Можно показать (например, [8]), что если первая производная по времени пропорциональна отклонению от равновесия (простейшее приближение для диссипационных процессов):

$$\frac{d(\phi(t) - \langle \phi \rangle)}{dt} = -(\phi(t) - \langle \phi \rangle) / \tau,$$

то корреляционная функция описывается простым экспоненциальным затуханием:

$$S_\phi(t) = \langle \phi^2 \rangle e^{-|t|/\tau},$$

а спектральная компонента – контуром Лоренца:

$$S_\phi(\omega) = 2 \langle \phi^2 \rangle \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

#### 1.4.2. Восприимчивость и флуктуационно-диссипационная теорема

Рассмотрим реакцию среды на внешнее воздействие. Внешнее воздействие  $h$  приводит к изменению среднего равновесного значения  $\phi$ . Внешнее воздействие будем считать достаточно слабым, поэтому справедливо линейное приближение – отклонение  $\phi$  от своего среднего значения в отсутствие воздействия пропорционально  $h$ . Коэффициент пропорциональности между  $\phi$  и  $h$  называется *восприимчивостью*  $\chi$ . Если внешнее воздействие осуществляется на некоторой частоте  $\omega$ , то можно определить также восприимчивость системы на данной частоте (очевидно, что в линейном приближении стационарная система не может иметь отклик на другой частоте)  $\chi(\omega)$ :

$$\langle \delta\phi(\omega) \rangle = \chi_\phi(\omega) h(\omega). \quad (1.4.7)$$

Здесь  $\delta\phi$  соответствует отклонению величины  $\phi$  от своего среднего значения.

Если среда считается однородной, то для величин  $\chi$ ,  $h$ , зависящих от пространственных координат  $\vec{r}$ , аналогичное выражение записывается для пространственных Фурье-компонент:

$$\langle \delta\phi(\vec{q}, \omega) \rangle = \chi_\phi(\vec{q}, \omega) h(\vec{q}, \omega).$$

Величина  $\chi(\omega)$  называется *обобщенной восприимчивостью* и является внутренней характеристикой среды. Если обобщенная восприимчивость является чисто действительной величиной, т. е. отклик системы на той же частоте происходит без сдвига по фазе, то это соответствует отклику без диссипации энергии. Если внешнее воздействие на среду полностью поглощается (диссипирует) в среде, то отклик среды сдвинут по фазе на  $\pi/2$  относительно гармоника внешнего воздействия.

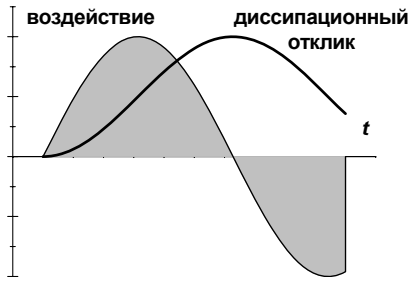


Рис. 1.4.2

Действительно, для диссипативного процесса отклик является изменением термодинамического состояния за счет поглощенной энергии, т. е. интегралом от внешнего воздействия. Экстремум отклика достигается в момент обращения гармоники внешнего воздействия в нуль (рис. 1.4.2). Для комплексного представления гармонической функции сдвиг фазы на  $\pi/2$  соответствует мнимой восприимчивости.

В общем случае можно показать, что поглощаемая энергия в единицу времени  $P$  (с. 432 в [8]) выражается через мнимую восприимчивость следующим образом:

$$P = \frac{\omega}{2} \chi''(\omega) |h_0|^2. \quad (1.4.8)$$

В выражении (1.4.8)  $h_0$  является амплитудой соответствующей гармоники внешней силы.

Для действительной и мнимой части восприимчивости  $\chi(\omega)$  справедливы соотношения Крамерса – Кронига:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \\ \chi''(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

В этих соотношениях интеграл понимается в смысле главного значения (т. е. особая точка на границе контура обходится по исчезающе малому радиусу).

*Флуктуационно-диссипационная теорема.* Восприимчивость описывает свойство отклика среды на внешнее воздействие, а корреляционная функ-

ция описывает флуктуации величин в процессе теплового движения. Флуктуационно-диссипационная теорема (ФДТ) связывает эти величины:

$$S_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2\hbar(n(\omega, T) + 1)\chi_\phi''(\vec{r}, \vec{r}', \omega), \quad (1.4.10)$$

где  $n(\omega, T)$  – распределение Бозе:  $n(\omega, T) = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$ . Название ФДТ отражает то, что эта теорема связывает флуктуации с диссипативной частью отклика среды. Еще раз отметим, что другая форма записи ФДТ в [8] связана с другим определением корреляционной функции.

В выражении (1.4.10) положительная частота  $\omega$  соответствует стоковому процессу, когда энергия внешнего воздействия передается среде, а отрицательная частота соответствует антистоксовому процессу. Стоковский и антистоксовый процессы оказываются связанными соотношением

$$S_\phi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = e^{\hbar\omega/k_B T} S_\phi(\vec{r}', \vec{r}, -\omega). \quad (1.4.11)$$

Смысл ФДТ заключается в том, что тепловое движение атомов можно рассматривать как реакцию среды на набор случайных сил, интенсивность которых связана с температурой.

Классический предел в формулировке ФДТ соответствует высоким температурам по сравнению энергией кванта:  $\hbar\omega \ll k_B T$ . В классической записи ФДТ принимает вид

$$S_\phi(\omega, T) = 2 \frac{k_B T}{\omega} \chi_\phi''(\omega).$$

Поэтому выражение  $\frac{\chi''(\omega)}{\omega}$  часто также называется *спектральной плотностью*.

### 1.4.3. Восприимчивость для некоторых характерных случаев

Рассмотрим динамический отклик для нескольких случаев, которые характерны для спектроскопии конденсированных сред.

*Релаксационный отклик.* Пусть у нас есть некоторая величина, которая описывает состояние системы и удовлетворяет релаксационному уравнению. Запишем уравнение для релаксирующей величины  $x$  в виде

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{x}{\tau} = \tilde{f}. \quad (1.4.12)$$

Величина  $\tilde{f}$  в правой части (1.4.12) соответствует случайной силе. Под действием постоянной силы (нулевой частоты) в пределе больших времен  $x(t \rightarrow \infty) = \tilde{f}(\omega = 0)\tau$ . Если изучаемая среда такова, что ее состояние не

зависит от времени релаксации  $\tau$  (например, электрические диполи в вязкой среде при приложении внешнего электрического поля), то правая часть в (1.4.12) записывается через внешнюю силу  $f$  как  $\tilde{f} = f / \tau$ .

Подставляя гармоническое выражение для внешней силы и координаты,  $f = f_\omega e^{-i\omega t}$ ,  $x = x_\omega e^{-i\omega t}$ , в (1.4.12), получаем выражение для линейного отклика:

$$x_\omega = \frac{1}{\underbrace{1 - i\omega\tau}_{\chi(\omega)}} f_\omega. \quad (1.4.13)$$

В частности, мнимая часть релаксационной восприимчивости с одним временем релаксации для экспоненциального затухания имеет вид:

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (1.4.14)$$

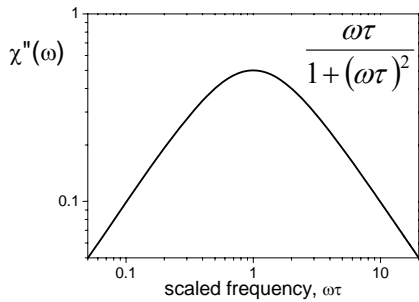


Рис. 1.4.3

Релаксационное движение с восприимчивостью вида (1.4.13) в литературе также часто называют дебаевской релаксацией, а спектральную форму (1.4.14) – контуром Дебая. Контур Дебая имеет низкочастотную  $\chi''(\omega) \propto \omega$  и высокочастотную  $\chi''(\omega) \propto \omega^{-1}$  асимптотики. Это поведение хорошо видно в представлении с двойным логарифмическим масштабом (рис. 1.4.3).

Отметим, что для дебаевской релаксации спектральная плотность  $\chi''(\omega)/\omega$  является контуром Лоренца с полной шириной  $2/\tau$  (полная ширина на полувысоте, full-width half-maximum, FWHM).

*Отклик осциллятора.* Рассмотрим одномерный затухающий осциллятор в присутствии внешней силы  $f$ :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma \dot{x} = f / m$$

Подставляя гармоническое выражение для внешней силы и координаты,  $f = f_\omega e^{-i\omega t}$ ,  $x = x_\omega e^{-i\omega t}$ , получаем выражение для линейного отклика:

$$x_\omega = \frac{1}{m \underbrace{(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\gamma)}_{\chi(\omega)}} f_\omega. \quad (1.4.15)$$

Можно показать, что мнимая часть восприимчивости осциллятора имеет два пика в форме лоренциана, находящихся на позиции  $\omega = \pm\omega_1$ , где  $\omega_1^2 = \omega_0^2 - \gamma^2/4$ :

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{1}{m} \frac{\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\gamma)^2} = \\ &= \frac{1}{2m\omega_1} \left[ \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{\gamma/2}{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.4.16)$$

Ширина пиков равна  $\gamma$  (FWHM). Когда диссипация пренебрежимо мала,  $\chi''(\omega)$  состоит из двух дельта-функций на позициях  $\omega = \pm\omega_0$ :

$$\chi''(\omega) \xrightarrow{\gamma \rightarrow 0} \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \quad (1.4.17)$$

В случае больших  $\gamma$  (передемпфированный осциллятор) восприимчивость осциллятора сводится к виду как для релаксационного отклика:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - i\omega\gamma} = \chi_0 \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.4.18)$$

*Звуковые волны в континуальной среде.* Рассмотрим случай распространения плоских волн в изотропной континуальной среде. Выберем за ось  $x$  направление распространения волны и будем считать, что уже сделано разделение движения на продольное и поперечное. Волновое уравнение записывается в виде:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0. \quad (1.4.19)$$

Для определенности будем рассматривать случай поперечных звуковых волн. Для расчета восприимчивости напомним в правой части силу  $f/\mu$  (нормировка на модуль сдвига  $\mu$  необходима для правильной размерности и следует непосредственно из уравнений на равновесие сил). Волновое уравнение (1.4.19) соответствует гармоническому приближению. Решение (1.4.19) может быть записано в виде незатухающих плоских волн. Для учета затухания плоских волн в уравнение (1.4.19) необходимо добавить член, описывающий диссипацию. В случае диссипации тензор напряжения пропорционален производной по времени от тензора деформации (уравнение

(А6) в § 1.3). Так как тензор деформации содержит в себе  $\partial u / \partial x$  ((А1) в § 1.3), а уравнение на смещение  $u$  ((А7) в § 1.3) содержит производную по  $\partial x$ , то учет диссипации приводит к появлению в волновом уравнении члена, пропорционального  $\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \tilde{\eta} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -f / \mu. \quad (1.4.20)$$

Более аккуратное выражение для коэффициента пропорциональности  $\tilde{\eta}$  зависит от типа волн (например, для поперечных волн  $\tilde{\eta} = \eta / \mu$ , где  $\eta$  – коэффициент вязкости).

Для нахождения восприимчивости подставляем в (1.4.20) выражения для внешней силы и смещения в виде плоской волны  $\propto e^{-i\omega t + iqx}$ . В результате получаем выражение для восприимчивости:

$$\chi(q, \omega) = \frac{c^2}{\mu} \frac{1}{(-\omega^2 + q^2 c^2 - i\omega \tilde{\eta} q^2 c^2)}. \quad (1.4.21)$$

Видно, что восприимчивость (1.4.21) при данном волновом векторе  $q$  аналогична восприимчивости осциллятора (1.4.15) с заменой

$$\begin{aligned} \omega_0 &= qc, \\ \gamma &= \tilde{\eta} q^2 c^2. \end{aligned} \quad (1.4.22)$$

В (1.4.22) первое равенство является дисперсионным соотношением. Таким образом, рассматривая отклик системы как функцию частоты при данном волновом векторе  $q$ , получим пик на частоте, соответствующей дисперсионному соотношению. Второе равенство в (1.4.22) соответствует квадратичной зависимости затухания от волнового вектора. Квадратичная зависимость возникает из-за второй производной по пространственной переменной для диссипационного вклада в исходном уравнении. Можно сказать, что затухание всегда будет пропорционально квадрату от волнового вектора, если в уравнении есть диссипационный член со второй производной по пространственной переменной.

Аналогичная зависимость для затухания от волнового вектора возникает в случае диффузии (см. ниже).

*Уравнение диффузии.* Запишем уравнение диффузии в виде [15]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n. \quad (1.4.23)$$

Восприимчивость принимает вид:

$$\chi(\bar{q}, z) = \chi(\bar{q}) \frac{1}{1 - iz / (Dq^2)}. \quad (1.4.24)$$

Здесь использована переменная  $z$  вместо частоты [15], так как используется преобразование Лапласа вместо временного фурье-преобразования (для мнимой части восприимчивости можно заменить  $z$  на  $\omega$ ). Сравнение с выражением для экспоненциального затухания приводит к выводу о квадратичной зависимости ширины пика от волнового вектора.

*Уравнение для связанного осциллятора (coupling oscillator).* Иногда возникает необходимость учесть то обстоятельство, что осциллятор имеет некоторое взаимодействие с затухающей модой. Рассмотрим характерный случай, когда в экспериментальной методике проявляется именно отклик колебательной моды. Пусть гамильтониан взаимодействия описывается билинейным выражением:  $\Delta H \propto x_\Omega \xi$ , где  $x_\Omega$  описывает колебательную моду с частотой  $\Omega$  в отсутствие взаимодействия, а  $\xi$  описывает релаксационную моду с временем релаксации  $\tau$ . Будем считать, что собственным членом затухания для колебательной моды можно пренебречь. В этом случае динамические моды описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} \ddot{x}_\Omega + \Omega^2 x_\Omega + \beta \xi = f(t) \\ \dot{\xi} + \xi / \tau + \lambda x_\Omega = 0 \end{cases} \quad (1.4.25)$$

Подставляя в (1.4.25) гармоническое выражение с частотой  $\omega$  для внешней силы  $f$ ,  $\xi$  и  $x_\Omega$ , получаем выражение для восприимчивости:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\Omega^2 - \omega^2 - \frac{\delta^2}{1 - i\omega\tau}}. \quad (1.4.26)$$

Здесь  $\delta$  – некоторая константа, определяемая произведением  $\delta^2 = \lambda\beta\tau$ .

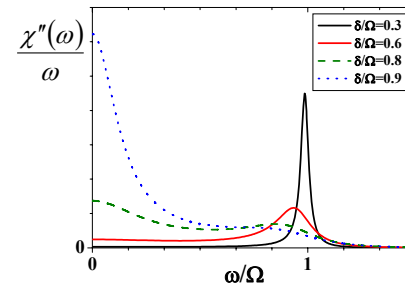


Рис. 1.4.4

Отличие связанного осциллятора от затухающего состоит в том, что с увеличением  $\delta$  происходит не только уширение линии, соответствующей колебательной моды, но и появляется центральный пик, как для случая релаксационной моды. На рис. 1.4.4 показано, как меняется отклик для представления спектральной плотности с увеличением отношения  $\delta/\Omega$ .

Для больших значений отношения  $\delta/\Omega$  отклик системы становится похож на релаксационный.

*Уравнение для обобщенного осциллятора.* Можно решать систему уравнений (1.4.25), решая второе уравнение как дифференциальное уравнение с правой частью методом вариации константы. Тогда, подставляя решение в уравнение для  $x_\Omega$ , получаем следующее уравнение:

$$\ddot{x}_\Omega + \Omega^2 x_\Omega - \delta^2 \int_0^t x_\Omega(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' = f(t). \quad (1.4.27)$$

Видно, что по сравнению с обычным уравнением для затухающего осциллятора в (1.4.27) есть часть, которая вносит диссипационный отклик, зависящий от значений моды осциллятора в предыдущие значения времени. Говорят, что это член «с памятью» (memory function). Необходимость учитывать то, что диссипационные процессы на молекулярном уровне не могут быть описаны обычным гидродинамическим приближением, приводит к уравнению вида (1.4.27). Действительно, если акт релаксации связан с каким-то конформационным изменением расположения молекул, то после релаксационного единичного акта эта система не может сразу же провести повторный акт поглощения энергии – ей необходимо вернуться в состояние, которое позволяет снова поглотить энергию колебания. Именно эти эффекты и пытаются учесть, когда вводят члены с памятью. На примере связанного осциллятора видно, что это просто попытка включить в уравнение члены, отражающие динамический отклик релаксационной моды.

Запишем уравнение, которым описывают высокочастотные акустические моды, когда их длина волны становится порядка межмолекулярных расстояний, а их частота сравнима с характерным временем, описывающим единичный акт релаксации:

$$\frac{\partial^2 x_q(t)}{\partial t^2} + \Omega_q^2 x_q(t) + \Omega_q^2 \left\{ i\gamma_q \frac{\partial x_q(t)}{\partial t} + \int_0^t m_q(t-t') \frac{\partial x_q(t')}{\partial t'} dt' \right\} = 0. \quad (1.4.28)$$

Это уравнение получается из гидродинамического уравнения с добавлением диссипационного члена памяти (естественно, существует более строгий теоретический вывод). В уравнении (1.4.28) выделена сразу пространственная фурье-компонента (индекс “ $q$ ”). Это уравнение часто служит отправной точкой для современных теорий молекулярной гидродинамики, динамики высоковязких жидкостей, сложной динамики вблизи фазовых переходов.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ

### § 2.1. Метод рассеяния при изучении атомной структуры

Задача определения структуры связана с определением взаимного расположения атомов и корреляций между позициями атомов. Экспериментальные методики, направленные на решение этой задачи, будут обсуждаться в настоящей главе.

Когда мы рассматриваем предмет визуально (в том числе и под микроскопом), то, по сути, изучаем спроецированную картину рассеянных лучей. Прodelать аналогичную процедуру для атомов значительно сложнее, так как длина волны видимого света значительно больше атомных размеров (т. е. нет аналогичной поверхности, от которой отражались бы фотоны, которые можно было бы описать в приближении геометрической оптики). Более того, если аналогичную задачу решить с использованием очень коротковолнового излучения, то окажется, что тем самым мы можем характеризовать лишь расположение атомов на поверхности. А как получить информацию о расположении атомов в объеме материала? Альтернативой является косвенный метод, заключающийся в изучении явления рассеяния излучения или частиц в объеме исследуемого материала.

#### 2.1.1. Рассеяние в объемном материале

Рассмотрим рассеяние излучения в объемном материале. Наше рассмотрение будем считать также справедливым и для рассеяния частиц, если их квантовое состояние может быть описано плоской волной. Идея получения информации о взаимном расположении атомов связана с законом Брэгга, который можно проиллюстрировать на рассеянии света от набора эквидистантных параллельных плоскостей (рис. 2.1.1).

На этом рисунке рассмотрены лучи, которые падают на семейство плоскостей, каждая из которых *зеркально* отражает относительно малую долю падающего излучения. Волновой вектор падающего излучения составляет угол  $\theta$  с плоскостью. Отраженные лучи интерферируют друг с другом. Если нет конструктивной интерференции, то отражение будет очень слабым, так как лучи, отраженные от разных плоскостей, будут гасить друг друга.

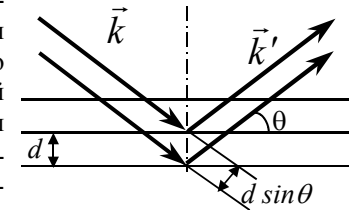


Рис. 2.1.1

Условие конструктивной интерференции соответствует требованию одинаковости фаз волн с волновым вектором  $\mathbf{k}'$ , отраженных от разных плоскостей:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.1.1)$$

Здесь  $n$  – порядок интерференции. При выполнении соотношения (2.1.1), называемого условием Брэгга, заметная часть луча рассеивается (дифрагирует) под углом  $2\theta$ .

Необходимо отметить существенное предположение, сделанное при обсуждении рис. 2.1.1. Подразумевается, что отражение от одной плоскости достаточно слабое и поглощение излучения в материале также мало. Тогда можно считать, что происходит интерференция лучей, дифрагированных от большого числа плоскостей, при этом вероятностью вторичной дифракции – дифракции дифрагированной волны можно пренебречь (условие однократного рассеяния).

В реальных материалах роль плоскостей играют атомные плоскости. Хотя, казалось бы, при дифракции на маленьких объектах нет необходимости в зеркальности отражения, так как излучение может дифрагировать в достаточно широкий телесный угол, реально аналогичное требование сохраняется. Это происходит из-за требования конструктивной интерференции от разных точек каждой плоскости. Например, при кристаллическом расположении атомов в плоскостях необходимо равенство тангенциальных (по отношению к плоскостям) компонент  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , что эквивалентно требованию зеркального отражения от плоскости.

Из закона Брэгга можно оценить длину волны, которая необходима для того, чтобы произошла дифракция. Из уравнения (2.1.1) следует, что  $\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n} \leq 2d$ . Для длин волн порядка  $d$  рассеяние будет возможно лишь в первом порядке, а для длин волн, много меньших  $d$ , другие порядки также будут давать заметный вклад и затруднять интерпретацию результатов эксперимента. Поэтому оптимальным является использование излучения или частиц с длиной волны, несколько меньше  $d$ . Сделаем оценки для характерной величины  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ .

Для фотонов справедливо линейное дисперсионное соотношение ( $\omega = kc$ ), и, подставляя соответствующие значения для константы Планка и скорости света, получаем приближенное выражение:  $\lambda(A) \approx \frac{12,4 \cdot 10^3}{\varepsilon(eV)}$ .

Поэтому фотоны с  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$  имеют энергию порядка  $10^4$  эВ. В случае фотонов их рассеяние происходит на модуляции плотности электрического заряда.

Для электронов энергия  $\varepsilon$  пропорциональна квадрату импульса,  $\varepsilon = p^2 / 2m_e$ , и, используя соотношение между импульсом и длиной волны частицы, получаем  $\lambda(A) \approx \frac{12}{[\varepsilon(eV)]^{1/2}}$ . Таким образом, длина волны  $1 \text{ \AA}$  соответствует электронам с энергией порядка 100 эВ.

Для нейтронов энергия также пропорциональна квадрату импульса, а  $\lambda(A) \approx \frac{0,28}{[\varepsilon(eV)]^{1/2}}$ . Длина волны  $1 \text{ \AA}$  соответствует энергии нейтрона  $\sim 78$  мэВ.

Рассмотрим общий случай при выводе закона Брэгга. Пусть  $V(\mathbf{r})$  описывает интенсивность дифракции в точке пространства с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Сравним дополнительный набег фазы у луча, рассеянного в некоторой точке  $M$ , по сравнению с лучом, рассеянным в начале координат. Участки  $OB$  и  $OA$  определяют путь, на который сокращается пройденная дистанция для луча, рассеянного в точке  $M$ , по сравнению с лучом, рассеянным в начале координат  $O$ . Следовательно, луч, рассеянный в точке  $M$ , не добирает фазу  $-\mathbf{k}\mathbf{r}$  на участке  $OB$  и фазу  $\mathbf{k}'\mathbf{r}$  на участке  $OA$ . Итого, дополнительная фаза  $\Delta\varphi$  у луча составляет  $\Delta\varphi = -\mathbf{k}'\mathbf{r} + \mathbf{k}\mathbf{r} = -\mathbf{q}\mathbf{r}$ , где  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . Разницу волновых векторов рассеянного и исходного излучения  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  называют *волновым вектором рассеяния*.

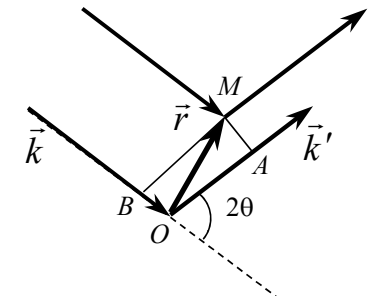


Рис. 2.1.2

Интегрируя по всему объему, получаем для амплитуды рассеянного света в направлении  $\mathbf{k}'$ :

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = \int d\vec{r} V(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}}.$$

Если в функции  $V(\mathbf{r})$  содержится пространственная гармоника с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , то для этой гармоники

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = \int d\vec{r} V_Q e^{i\vec{Q}\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}}.$$

Соответственно для объемного упругого рассеяния получаем необходимость выполнения условия:

$$\vec{Q} = \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad \text{и} \quad |\vec{k}| = |\vec{k}'|. \quad (2.1.2)$$

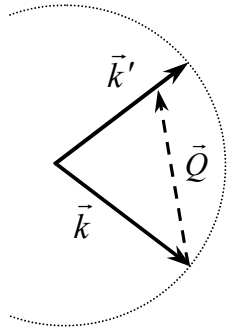


Рис. 2.1.3

Выражение (2.1.2) является законом Брэгга в векторной форме. Последнее равенство в (2.1.2) соответствует предположению об упругости рассеяния. Неизменность длины волнового вектора излучения накладывает ограничение на возможность рассеяния – при данных  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{Q}$  не всегда будет происходить рассеяние. Рис. 2.1.3 иллюстрирует случай, когда для данных  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{Q}$  невозможно подобрать  $\mathbf{k}'$ , чтобы выполнить условие Брэгга. С точки зрения записи условия Брэгга в форме (2.1.1) это означает, что при данных  $d$  и  $\lambda$  нужно обязательно послать излучение под углом  $\theta$  к эквидистантным плоскостям, чтобы получить интенсивное рассеяние (дифракцию).

С другой стороны, изменяя ориентацию образца (ориентацию вектора  $\mathbf{Q}$  на рис. 2.1.3), можно получить рассеяние при данном  $\mathbf{k}$  падающего излучения. Другая возможность заключается в изменении длины волны  $\mathbf{k}$  падающего излучения, которую можно подобрать так, чтобы условие Брэгга (2.1.2, рис.2.1.3) выполнилось при заданном направлении падающего излучения и заданном значении  $\mathbf{Q}$ .

*Малоугловое рассеяние.* Условие Брэгга получено в приближении достаточно большого кристалла. Кристалл должен быть достаточно большой, чтобы для  $\mathbf{q}$ , не удовлетворяющего условию Брэгга, существовали области кристалла, рассеяние от которых идет в противофазе. Если для кристалла с линейным размером  $L$  рассмотреть достаточно малые вектора рассеяния  $qL < \pi$ , то отсутствие конструктивной интерференции не успеет проявиться, так как атомы, которые дали бы вклад рассеянного излучения в противофазе, выходят за границу кристалла, т. е. отсутствуют. Требование  $qL < \pi$  соответствует области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (small angle X-ray scattering, SAXS). Так как в методе малоуглового рассеяния отсутствие точной конструктивной интерференции не столь важно, этот метод справедлив также и для некристаллических материалов.

Малоугловое рассеяние оказывается чувствительным к размерам исследуемого материала, поэтому этот метод используют для исследования кристаллитов или других пространственных неоднородностей, размеры которых превышают межатомные расстояния. Рассеянное излучение в этом случае концентрируется вблизи первичного пучка – в области малых углов рассеяния. Малоугловое рассеяние применяют при исследовании пористых

и мелкодисперсных материалов, сплавов и сложных биологических объектов: вирусов, клеточных мембран, хромосом. Для изолированных молекул белка и нуклеиновых кислот метод позволяет определить их форму, размеры, молекулярную массу; в вирусах – характер взаимного расположения компонент, которые их составляют. Для рентгеновского излучения малоугловое рассеяние измеряют в диапазоне углов рассеяния от долей минуты до нескольких градусов.

В дальнейшем будем считать образцы достаточно большими, чтобы можно было пренебречь вкладом малоуглового рассеяния в исследуемую область волновых векторов. Заметим лишь, что оценка  $\Delta qL \approx \pi$  также определяет ширину пиков, удовлетворяющих условию Брэгга. Для достаточно мелких кристаллов эта оценка определяет ширину пиков в рассеянии рентгеновских лучей и позволяет оценивать размер кристаллитов. Такая оценка может быть сделана, если другими причинами уширения можно пренебречь.

*Атомная структура.* Для того, чтобы обсуждать проявление атомной структуры в экспериментах по рассеянию излучения или частиц, необходимо перейти к дискретному описанию материала.

Рассмотрим некоторые общие выражения для рассеяния плоской волны, записываемой в квантовом формализме как  $|\vec{k}\rangle$ , т. е.  $\hbar\vec{k}$  является импульсом и  $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\vec{r}}$  (используем ненормированную волновую функцию). Пусть центр рассеяния взаимодействует с излучением через потенциал  $U(\mathbf{r})$ , тогда матричный элемент взаимодействия записывается в виде:

$$M_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle = \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} U(\vec{r}) e^{i\vec{k}'\vec{r}} d\vec{r}.$$

Интегрирование производится по всему пространству, вероятность рассеяния в единицу телесного угла (дифференциальное сечение рассеяния) определяется квадратом матричного элемента:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2.$$

В многоатомной системе потенциал взаимодействия складывается из потенциалов взаимодействия каждого атома и зависит от радиус-вектора данного атома:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\alpha} U_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}),$$



где  $\vec{r}_\alpha$  – радиус-вектор данного атома, а суммирование производится по всем атомам. Поменяем интегрирование и суммирование местами и сделаем замены переменных,  $\vec{r} = \vec{R}_\alpha + \vec{r}_\alpha$ :

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}\vec{k}'} &= \sum_\alpha \int e^{-i\vec{k}'(\vec{r}_\alpha + \vec{R}_\alpha)} U_\alpha(\vec{R}_\alpha) e^{i\vec{k}(\vec{r}_\alpha + \vec{R}_\alpha)} d\vec{R}_\alpha = \\ &= \sum_\alpha \left\{ \underbrace{\int e^{i\vec{q}\vec{R}_\alpha} U_\alpha(\vec{R}_\alpha) d\vec{R}_\alpha}_{U_\alpha(\vec{q})} \right\} e^{i\vec{q}\vec{r}_\alpha}. \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Видно, что в выражении для матричного элемента естественным образом выделяется Фурье-гармоника потенциала взаимодействия для волнового вектора рассеяния  $\mathbf{q}$ . Для данного  $\mathbf{q}$  эта гармоника является характеристикой типа взаимодействия рассеиваемого излучения и атома. Поэтому  $U_\alpha(\mathbf{q})$  называют *атомным форм-фактором*. Обычно зависимость  $U_\alpha(\mathbf{q})$  монотонная и не слишком резкая. Например, если взаимодействие является сильно локализованным по сравнению с исследуемыми межатомными расстояниями, то  $U_\alpha(\mathbf{q}) \approx \text{const}$  для характерных  $\mathbf{q}$ . Если взаимодействие является сферически симметричным, то  $U_\alpha(\mathbf{q})$  зависит только от модуля  $q$ .

Для квадрата матричного элемента выражение (2.1.3) трансформируется в

$$|M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 = \sum_\alpha \sum_\beta U_\alpha(\vec{q}) U_\beta^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_\alpha} e^{-i\vec{q}\vec{r}_\beta}. \quad (2.1.4)$$

Рассмотрим частный случай, когда атомы идентичны. Тогда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |U_\alpha(\vec{q})|^2 I(\vec{q}), \quad \text{где } I(\vec{q}) = \left\langle \sum_\alpha \sum_\beta e^{i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)} \right\rangle. \quad (2.1.5)$$

В выражении (2.1.5) усреднение производится по ансамблю атомов и  $I(\mathbf{q})$  зависит только от позиций атомов.  $I(\mathbf{q})$  называется структурной функцией, а ее величина, нормированная на объем образца  $V$  или число атомов в образце  $N$ , называется структурным фактором (structure factor):

$$S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{V}, \quad \text{иногда } S(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{N}.$$

В выражении (2.1.5) атомный и структурный факторы являются независимыми множителями. Для материалов, содержащих несколько типов атомов, атомный и структурный факторы не «расцепляются», т. е. рассеяние в единицу телесного угла не представимо в виде произведения атомного и структурного факторов. Формально структурный фактор можно определить и для многоатомных материалов, рассмотрев случай, когда взаимо-

действие  $U(\mathbf{r})$  одинаково для всех атомов (например, при компьютерном моделировании).

Из выражения (2.1.4) видно, что изменение атомного форм-фактора приводит к изменению функциональной зависимости дифференциального сечения рассеяния от  $\mathbf{q}$ .

*Роль температуры.* До сих пор мы рассматривали, что частицы в образце находятся в своих средних равновесных позициях. В этом случае закон Брэгга (2.1.2) определяет направление рассеяния (волновой вектор рассеяния), в котором будут наблюдаться резкие максимумы дифракции излучения. Насколько изменится картина, если частицы будут совершать хаотические тепловые движения вокруг своих средних положений? Приведет ли тепловое движение к размыванию резких рефлексов?

Пусть  $\vec{r}_\alpha(t) = \vec{r}_\alpha^0 + \vec{u}_\alpha(t)$ , где первое слагаемое соответствует среднему положению частицы  $\alpha$ , второе слагаемое – ее смещениям в результате теплового движения. Будем считать, что движения различных атомов являются нескоррелированными. Тогда в выражении (2.1.4) появится два множителя типа  $\langle e^{i\vec{q}\vec{u}_\alpha(t)} \rangle$ , где усреднение производится по времени.

Можно показать, что

$$\langle e^{i\vec{q}\vec{u}_\alpha(t)} \rangle = e^{-q^2 \langle u_\alpha^2 \rangle / 6}. \quad (2.1.6)$$

Докажем справедливость этого выражения с точностью до членов, квадратичных по смещению, раскладывая левую часть равенства (2.1.6) в ряд Тэйлора. Нечетные члены в левой части после усреднения обращаются в нуль. Усреднение величины  $\langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_\alpha)^2 \rangle$  заключается в усреднении по углу между  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{u}_\alpha$ , которое может быть проведено отдельно от усреднения по величине смещения атома в данный момент. При этом может быть выделена величина среднеквадратичного смещения  $\langle u_\alpha^2 \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle (\vec{q}\vec{u}_\alpha)^2 \rangle &= \left\langle \int q^2 u_\alpha^2 \cos^2 \theta \frac{d \cos \theta d\varphi}{4\pi} \right\rangle_{|\vec{u}|} = \\ &= \frac{q^2 \langle u_\alpha^2 \rangle}{2} \int_\pi^0 \cos^2 \theta d \cos \theta = \frac{q^2 \langle u_\alpha^2 \rangle}{3}. \end{aligned}$$

Перепишем ряд для левой части с учетом свойств усредненных величин и получаем выражение, соответствующее первым двум членам в разложении экспоненты:

$$1 - \frac{1}{2.3} q \langle u_\alpha^2 \rangle + \dots \approx e^{-q^2 \langle u_\alpha^2 \rangle / 6}.$$

Так как дифференциальное сечение рассеяния включает в себя произведение двух членов, перепишем выражение для (2.1.4), обозначая за  $I_{\alpha\beta}$  соответствующие слагаемые в суммах:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_\alpha \sum_\beta I_{\alpha\beta}(\bar{q}) e^{-\frac{q^2}{3} (\langle u_\alpha^2 \rangle + \langle u_\beta^2 \rangle) / 2}. \quad (2.1.7)$$

Выражение (2.1.7) показывает, что наличие теплового движения не приводит к появлению новых особенностей в зависимости упругого рассеяния от волнового вектора рассеяния. В частности, не приводит к уширению разрешенных рефлексов в дифракционной картине. Влияние теплового движения сказывается на интенсивности рассеянного излучения при данном  $q$  (2.1.7), которое уменьшается с ростом среднеквадратичного смещения.

Обычно выражение (2.1.7) переписывают в виде, где теряется информация от разных типов атомов  $\left( \langle u_\alpha^2 \rangle + \langle u_\beta^2 \rangle \right) / 2 \approx \langle u^2 \rangle$ . Это строго справедливо для монокристалла материала, а для конкретного волнового вектора рассеяния соответствует некоторому эффективному усреднению:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\bar{q}) \propto I_0(\bar{q}) \underbrace{e^{-q^2 \langle u^2 \rangle / 3}}_{\text{фактор Дебая-Уоллера}} \quad (2.1.8)$$

Выделенный множитель называют фактором Дебая – Уоллера (Debye – Waller factor). Фактор Дебая – Уоллера отражает уменьшение интенсивности упругого рассеяния из-за теплового движения. Физически это соответствует повышению вероятности неупругого рассеяния с ростом температуры.

Можно переписать фактор Дебая – Уоллера, предполагая, что основное движение в материале является гармоническим колебанием, интенсивность которого растет с температурой. Записывая среднее значение для трехмерного осциллятора через силовую постоянную  $C$  и учитывая связь квадрата частоты осциллятора с силовой константой и массой колеблющейся частицы,  $C/m = \omega^2$ , можно выразить среднеквадратичное смещение через температуру (так как средняя потенциальная энергия в некотором смысле и является определением температуры):

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2}.$$

Подстановка в (2.1.7) дает:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} \propto I_0(\bar{q}) e^{-\frac{q^2 k_B T}{m\omega^2}} \quad (2.1.9)$$

Из выражения (2.1.9) видно, что логарифм фактора Дебая – Уоллера линейно изменяется с температурой. Для реальных ситуаций значения показателя в факторе Дебая – Уоллера небольшие, порядка  $10^2 - 1$ . На рис. 2.1.4 показаны экспериментальные данные для отражения от различных плоскостей монокристалла алюминия (данные из работы [27]).

Из рис. 2.1.4 видно, что логарифм интенсивности примерно линейно изменяется с температурой, как предсказывается гармоническим приближением. Поэтому из рис. 2.1.4 можно оценить частоту осциллятора.

Кроме того, из отклонения от линейного поведения фактора Дебая – Уоллера можно оценивать среднеквадратичное смещение, связанное с ангармоничным движением. Это свойство используется в экспериментальном методе оценки ангармонического движения из температурной зависимости фактора Дебая – Уоллера. Например, при оценке появления релаксационного вклада при повышении температуры в стеклах, ангармоничных кристаллах, полимерах и биомолекулах.

### 2.1.2. Рассеяние в кристалле

Пусть имеется кристалл, состоящий из  $M^*M^*M$  элементарный ячеек, и в каждой ячейке находится  $s$  атомов (базис кристаллической решетки). Выберем положение некоторой ячейки за начало отсчета и пронумеруем остальные ячейки в соответствии с целыми числами, описывающими ее положение  $r$ :

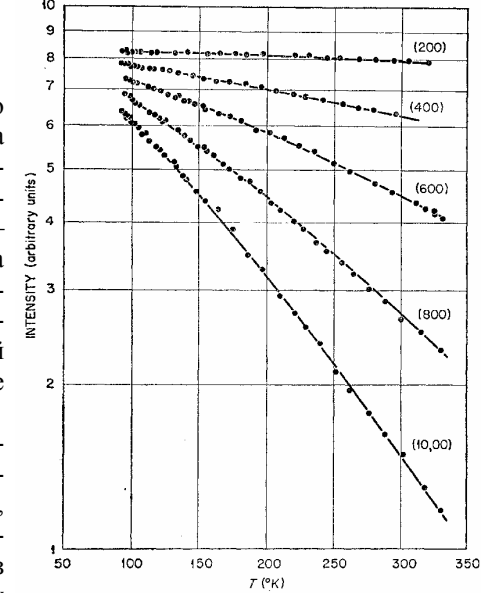


Рис. 2.1.4

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \equiv \vec{r}_{mnp}.$$

Радиус-вектор  $\vec{r}_{mnp}$  описывает положение  $m, n, p$ -й элементарной ячейки.

Положение  $j$ -го атома внутри ячейки описывается вектором  $\vec{r}_j$ .

Запишем матричный элемент, производя сумму по ячейкам и по атомам внутри ячейки:

$$M_{\vec{k}\vec{k}'} = \sum_{mnp} \sum_j U_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{r}_{mnp} + \vec{r}_j)} = \sum_{mnp} e^{i\vec{q}\vec{r}_{mnp}} \sum_j U_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_j}. \quad (2.1.10)$$

Будем пренебрегать малоугловым рассеянием, т. е. число  $M$  может считаться достаточно большим, чтобы значение первой суммы в (2.1.10) было пренебрежимо мало, когда  $\vec{q}\vec{r}_{mnp} \neq 2\pi N$ . Аналог условия дифракции Брэгга заключается в требовании на ненулевое значение первой суммы при больших значениях  $M$ :

$$\vec{q}\vec{r}_{mnp} = 2\pi N, \text{ где } N - \text{целое число для любых } mnp.$$

Записанное условие соответствует узлам обратной решетки для кристалла. Таким образом, рассеяние не запрещено только для направлений, соответствующих узлам обратной решетки. Вектор обратной решетки  $[hkl]^*$  соответствует семейству плоскостей в прямом пространстве с индексами Миллера ( $hkl$ ). Так как узлы обратной решетки отражают симметрию прямой кристаллической решетки, то и семейство разрешенных направлений для дифракции будет отражать операции симметрии, характерные для данной кристаллической решетки.

Если переписать это условие через расстояния между плоскостями или через пространственную гармонику, описывающую эти плоскости, то получим условия Брэгга в виде (2.1.1) или (2.1.2).

Рассмотрим матричный элемент для рассеяния в разрешенном направлении, соответствующем вектору обратной решетки  $\vec{G}$ :

$$M_{\vec{k}\vec{k}'}(\vec{q} = \vec{G}) \propto J_{\vec{G}} = \sum_j U_j(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}_j}. \quad (2.1.11)$$

Величина  $J_{\vec{G}}$  называется *структурным фактором базиса*, так как она отражает взаимное расположение атомов внутри элементарной ячейки. Связь интенсивности дифрагированного луча с расположением атомов внутри элементарной ячейки дает возможность определять позиции атомов исследуемого вещества из анализа спектров дифракции излучения.

Запишем вектор, определяющий положение атома  $j$  внутри ячейки, в виде

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}, \quad (2.1.12)$$

а вектор обратной решетки – через вектора трансляции обратной решетки:

$$\vec{G}(hkl) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}. \quad (2.1.13)$$

Подставим выражения (2.1.12) и (2.1.13) в (2.1.11), учтем соотношения для векторов трансляции прямой и обратной решетки (1.2.3). Тогда

$$J_{\vec{G}}(hkl) = \sum_j U_j(\vec{G}) e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}. \quad (2.1.14)$$

Из выражения (2.1.13) видно, что интенсивность дифракции в данном разрешенном направлении (интенсивность данного рефлекса) зависит от расположения атомов внутри базиса. Таким образом, если имеется полный набор данных об интенсивностях рефлексов, то можно решить обратную задачу о нахождении атомов внутри базиса.

*Пример.* Для иллюстрации того, как расположение атомов внутри элементарной ячейки может повлиять на интенсивность дифракции, рассмотрим простую кубическую решетку двухатомного материала, в базисе кристаллической решетки которого находятся два разных атома – “А” с координатой (000) и “В” с координатой (1/2, 1/2, 1/2). Будем считать, что зависимость атомного форм-фактора от  $\vec{q}$  является пренебрежимо малой для рассматриваемого излучения и что значения атомного форм-фактора  $U_A = 1$ ,  $U_B = 0,5$ . Тогда сумма в (2.1.14) содержит два слагаемых:

$$J(hkl) \propto 1 + 0,5 e^{i\pi(h+k+l)}. \quad (2.1.15)$$

Таким образом, для рассмотренного кристалла:

$$J(hkl) = 0,5, \text{ если сумма } h+k+l \text{ равна нечетному числу,}$$

$$J(hkl) = 1,5, \text{ если сумма } h+k+l \text{ равна четному числу.}$$

Результат демонстрирует влияние расположения атомов на интенсивность дифракции в разрешенных направлениях. Этот эффект используется для решения обратной задачи, когда интенсивность дифракции в различных направлениях служит данными для нахождения расположения атомов в базисе кристаллической решетки.

Расшифровка атомной структуры кристалла включает в себя: установление размеров и формы его элементарной ячейки; определение пространственной группы, к которой принадлежит кристалл, и базисных атомов структуры.

Рассмотрим основные схемы экспериментов по рассеянию в кристаллах: метод Лауэ, метод качания и вращения, гониометрический метод и метод порошка.

*Метод Лауэ (Laue)* обычно применяется при определении симметрии кристаллографической ячейки и кристаллографических осей в материале. Кристалл в эксперименте Лауэ неподвижен, а используемое рентгеновское

излучение имеет непрерывный спектр. Получаемое изображение дифракции рентгеновского излучения называют лауэграммой.

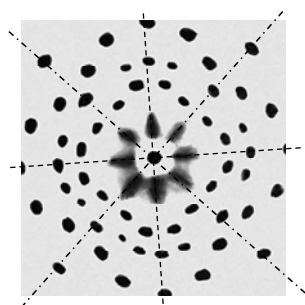


Рис. 2.1.5

Расположение дифракционных пятен на лауэграммах (рис. 2.1.5) зависит от симметрии кристалла и его ориентации относительно падающего луча. На рис. 2.1.5 показана лауэграмма монокристалла NaCl. Каждое пятно представляет собой след рентгеновского дифракционного отражения. Диффузные радиальные пятна в центре вызваны рассеянием рентгеновских лучей на тепловых колебаниях решетки. Метод Лауэ позволяет установить принадлежность исследуемого кристалла к одной из 11 лауэвских групп симметрии и ориентировать его (т. е. определять направление кристаллографических осей) с точностью до нескольких угловых минут.

Методы качания и вращения образца используют для определения вектора трансляции (постоянной решётки) вдоль кристаллографического направления в монокристалле. Они позволяют, в частности, установить параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  элементарной ячейки кристалла. В этом методе используют монохроматическое рентгеновское излучение, образец приводится в колебательное или вращательное движение вокруг оси, совпадающей с кристаллографическим направлением, вдоль которого и исследуют период повторяемости. Пятна на рентгенограммах качания и вращения, полученных в цилиндрических кассетах, располагаются на семействе параллельных линий. Расстояния между этими линиями, длина волны излучения и диаметр кассеты рентгеновской камеры позволяют вычислить искомый период повторяемости в кристалле. Условия Лауэ для дифракционных лучей в этом методе выполняются за счёт изменения углов, входящих в соотношение (2.1.1) при качании или вращении образца.

«Гониометрические» методы. Для того, чтобы расшифровать расположение атомов в элементарной ячейке монокристалла, необходимо измерить большое число различных дифракционных отражений, сравнить их интенсивности с учетом различных значений рассеивающего фактора  $U$  для различных элементов. Поэтому необходимо не только установить положение, но и измерить интенсивности как можно большего числа дифракционных отражений, которые могут быть получены от кристалла при данной длине волны излучения и всех возможных ориентациях образца. Для этого метода важно аккуратное измерение интенсивности рефлексов.

Для установления атомной структуры средней сложности (~ 50–100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерить интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений (при анализе структур белков число отражений возрастает до сотен тысяч).

После измерений большого числа дифракционных отражений решается обратная задача восстановления исходной структуры, которая затрудняется тем, что экспериментально измеряется интенсивность рассеяния, не несущая фазы. Тем не менее, для кристаллических материалов существуют разработанные алгоритмы решения этой задачи.

Одной из наиболее сложных задач при исследовании структуры методами рассеяния является расшифровка трёхмерной структуры белков, нуклеиновых кислот и других макромолекул. Чтобы добиться регулярного расположения белковых молекул, белки кристаллизуют и затем исследуют их структуру. Фазы структурных амплитуд белковых кристаллов можно определить только в результате совместных усилий рентгенографов и биохимиков. Для решения этой проблемы необходимо получить и исследовать кристаллы самого белка, а также его производных с включением тяжёлых атомов, причём координаты атомов во всех этих структурах должны совпадать.

Метод исследования поликристаллов (порошка). Металлы, сплавы, кристаллические порошки состоят из множества мелких монокристаллов данного вещества. Для их исследования используют монохроматическое излучение. Рентгенограмма (дебаеграмма) поликристаллов представляет собой несколько концентрических колец, в каждое из которых дают вклад отражения от определённой системы плоскостей различно ориентированных монокристаллов (рис. 2.1.6).

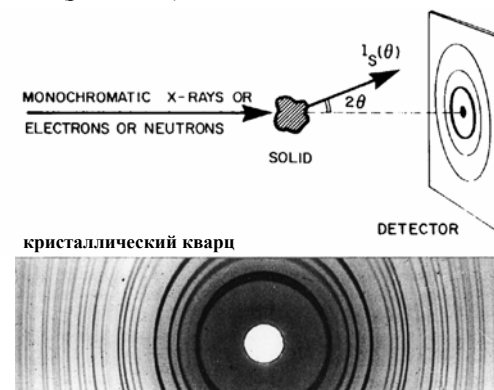


Рис. 2.1.6

Дебаеграммы различных веществ имеют индивидуальный характер и широко используются для идентификации соединений (в том числе и в смесях). Рентгеновское рассеяние в порошке поликристаллов позволяет определять фазовый состав образцов, устанавливать размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) микрокристаллов в веществе.

*Диффузное рентгеновское рассеяние.* До сих пор мы обсуждали только упругое рассеяние рентгеновских лучей. В ряде специфических случаев, когда в веществе есть очень интенсивные флуктуации, может возникнуть так называемое диффузное рентгеновское рассеяние. По сути, это неупругое рассеяние, которое, однако, не отделено экспериментально от упругого рассеяния. Формально для этого в формулах для рассеяния вводятся смещения, как при выводе фактора Дебая – Уоллера (2.1.7), но учитывается возможная корреляция между смещениями соседних атомов. Подобные смещения соответствуют флуктуациям, распространяющимся в материале. Например, вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода это могут быть флуктуации областей с упорядоченным параметром порядка. Вблизи температуры фазового перехода может наблюдаться резкое увеличение интенсивности анизотропного диффузного уширения в структурном факторе. Для иллюстрации проявления диффузного рентгеновского рассеяния на рис. 2.1.7 приведем рентгенограммы кристалла  $\text{KNbO}_3$  в различных фазах. Этот кристалл при понижении температуры переходит из параэлектрической фазы в различные сегнетоэлектрические фазы за счет переходов типа смещения. На рис. 2.1.7 показаны рентгенограммы кристалла  $\text{KNbO}_3$  для фаз: *a* – кубической (параэлектрик), *b* – тетрагональной (ось спонтанной поляризации вдоль  $[001]$ ), *c* – ромбической (ось спонтанной поляризации вдоль  $[101]$ ) и *d* – ромбоэдрической (ось спонтанной поляризации вдоль  $[111]$ ). В этом кристалле спонтанная поляризация связана со смещением иона ниобия из центрально симметричной позиции внутри кислородного окружения (точнее говоря, противоположные смещения ниобия и кислородного окружения).

Яркой особенностью трех рентгенограмм (*a*–*c*) являются хорошо выраженные диффузные полосы, проходящие по всему полю. Этим полосам соответствует рассеяние, локализованное в плоскостях обратного пространства: в ромбической фазе наблюдается только одна система атомных плоскостей, в тетрагональной – две, а в кубической фазе – три системы плоскостей. Интенсивность, локализованная в обратных плоскостях, соответствует одномерным корреляциям в реальном пространстве. Можно заключить, что в этих трех высокотемпературных фазах имеются цепочки смещенных или движущихся атомов. Анализ диффузных полос показыва-

ет, что при каждом фазовом переходе к более высокотемпературной фазе появляется новая одномерная корреляция в том направлении, которому соответствует исчезающая компонента одномерной поляризации. Иными словами, по мере роста температуры дальний трехмерный порядок смещений, который приводит к спонтанной поляризации, заменяется короткодействующими одномерными корреляциями последовательно во всех трех направлениях кубических осей, пока не установится параэлектрическое состояние.

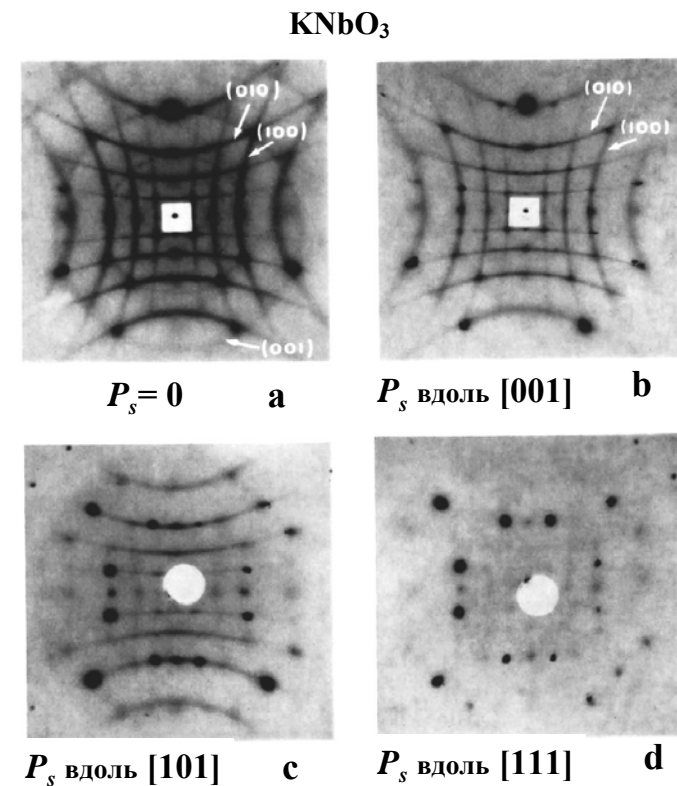


Рис. 2.1.7

## 2.1.3. Рассеяние в некристаллических материалах

Пусть материал изотропный, тогда в выражении (2.1.4) можно провести усреднение по углу между  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{r}_\alpha \mathbf{r}_\beta$ :

$$|M_{\vec{k}\vec{k}'}(\vec{q})|^2 = \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{\alpha}(\vec{q}) U_{\beta}^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\beta}} \right\rangle_{\Omega}.$$

Проводим усреднение экспоненты:

$$\left\langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})} \right\rangle_{\Omega} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{iqr_{\alpha\beta} \cos\theta} d \cos\theta = \frac{1}{2} \frac{e^{iqr_{\alpha\beta}} - e^{-iqr_{\alpha\beta}}}{iqr_{\alpha\beta}} = \frac{\sin qr_{\alpha\beta}}{qr_{\alpha\beta}}.$$

Подставляем в квадрат матричного элемента:

$$|M_{\vec{k}\vec{k}'}(\vec{q})|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{\alpha}(\vec{q}) U_{\beta}^*(\vec{q}) \frac{\sin qr_{\alpha\beta}}{qr_{\alpha\beta}}. \quad (2.1.16)$$

Выражение (2.1.16), (уравнение Дебая, Debye equation), связывает расстояния между атомами с интенсивностью дифракционного отражения. Из (2.1.16) видно, что если в материале есть некоторый квазипериод повторения в расположении атомов (например, рис. 1.2.8), то это приведет к соответствующему максимуму дифракции как функции от  $q$ . В отличие от кристаллических материалов можно ожидать, что этот максимум будет значительно уширен, так как нет дальнего порядка в расположении атомов. Другой простой случай, когда атомы А имеют только один соседний атом В и, наоборот, атомы В имеют только один соседний атом А. Иначе говоря,  $r_{AB}$  имеет резкий максимум для одного значения. В этом случае интенсивность дифракции будет квазипериодической функцией от  $q$ .

Более строгое рассмотрение дифракционной картины от структуры некристаллического материала на базе выражения (2.1.16) затруднено. Так как в некристаллическом материале расстояния между атомами не описываются строгой закономерностью, то удобно ввести парную корреляционную функцию для распределения расстояний между атомами (§ 1.2). Выведем соотношение между дифференциальным сечением рассеяния и пространственной корреляционной функцией.

Рассмотрим сначала случай монокристаллического материала:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} U_{\alpha}(\vec{q}) U_{\beta}^*(\vec{q}) \frac{\sin qr_{\alpha\beta}}{qr_{\alpha\beta}}. \quad (2.1.17)$$

Переписываем (2.1.10) с использованием парной корреляционной функции  $g(r)$  и среднего значения для корреляционной функции  $g_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega} &\propto \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) + \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) \int 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} dr = \\ &= \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) + \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) \int 4\pi r^2 (g(r) - g_0) \frac{\sin qr}{qr} dr + \\ &\quad + \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2(\vec{q}) \int 4\pi r^2 g_0 \frac{\sin qr}{qr} dr = \\ &= NU^2(\vec{q}) + NU^2(\vec{q}) \int 4\pi r^2 (g(r) - g_0) \frac{\sin qr}{qr} dr + \\ &\quad + \underbrace{NU^2(\vec{q}) \int 4\pi r^2 g_0 \frac{\sin qr}{qr} dr}_{SAXS}. \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

Третье слагаемое в (2.1.18) соответствует случаю малоуглового рассеяния, которым можно пренебречь. Рассмотрим структурный фактор, который равен дифференциальному сечению рассеяния, нормированному на число атомов в образце (или объем) и атомный форм-фактор:

$$S(q) = \frac{d^2\sigma/d\Omega}{NU^2(\vec{q})} = 1 + \int 4\pi r^2 (g(r) - g_0) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (2.1.19)$$

Используют также приведенный структурный фактор

$$F(q) \equiv q(S(q) - 1)$$

и приведенную радиальную функцию распределения

$$G(r) = 4\pi r (g(r) - g_0) = \frac{J(r)}{r} - 4\pi r g_0,$$

связанные вследствие (2.1.19) преобразованием Фурье:

$$\begin{aligned} F(q) &= \int_0^{\infty} G(r) \sin qr \, dr, \\ G(r) &= 2\pi \int_0^{\infty} F(q) \sin qr \, dq. \end{aligned} \quad (2.1.20)$$

Таким образом, рассеяние отражает приведенную радиальную функцию распределения. Поэтому если измерить  $S(q)$  в широком спектре  $q$  для монокристаллического материала, то можно рассчитать непосредственно  $g(r)$ .

Обычно в корреляционной функции  $g(r)$  присутствует острый максимум и затем более слабо выраженные особенности (рис. 2.1.8). Этот максимум имеет аналог и в приведенном структурном факторе (например, с-

ли описать пик гауссовой функцией распределения, то фурье-компонента также будет гауссовой функцией).

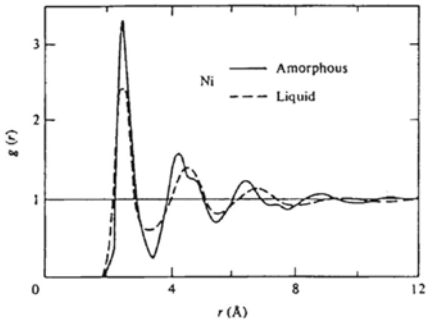


Рис. 2.1.8

В качестве примера на рис. 2.1.8 показана экспериментально найденная корреляционная функция для некристаллического никеля в жидкой и аморфной фазе.

Рисунок 2.1.9 (из [16]) иллюстрирует взаимосвязь между различными представлениями пространственной корреляции в расположении атомов: радиальной функцией распределения  $J(r)$  и приведенной функцией распределения  $G(r)$ , а также между измеряемым структурным фактором  $S(q)$  и приведенным структурным фактором  $F(q)$  на примере аморфного германия.

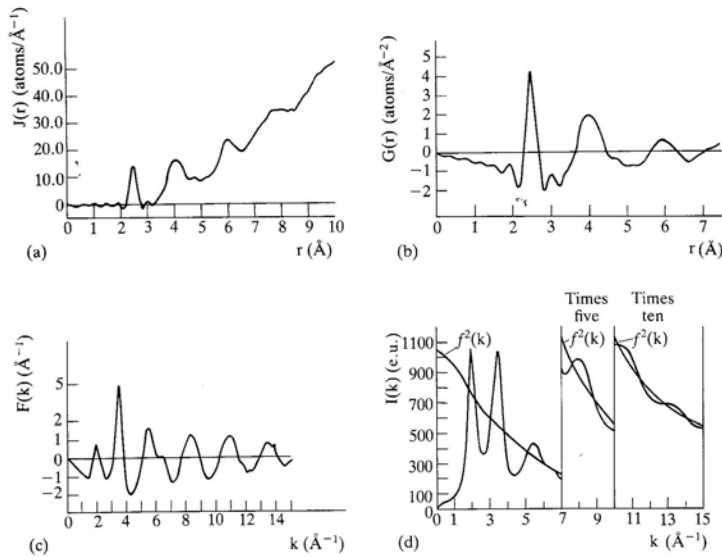


Рис. 2.1.9

Запишем теперь квадрат матричного элемента для  $n$ -атомного материала, начиная с уравнения Дебая (2.1.16):

$$\begin{aligned} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 &= \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha_i} \sum_{j=1}^n \sum_{\beta_j} U_i(\vec{q}) U_j^*(\vec{q}) \frac{\sin qr_{\alpha\beta}}{qr_{\alpha\beta}} = \\ &= \sum_{i=1}^n N_i U_i^2(\vec{q}) + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha_i} \sum_{j=1, j \neq \alpha_i}^n \sum_{\beta_j} U_i(\vec{q}) U_j^*(\vec{q}) \frac{\sin qr_{\alpha\beta}}{qr_{\alpha\beta}} = \\ &= \sum_{i=1}^n N_i U_i^2(\vec{q}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i U_i(\vec{q}) U_j^*(\vec{q}) \int_0^\infty 4\pi r^2 g_{ij}(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

В выражении (2.1.21)  $g_{ij}(r)$  – среднее число атомов типа  $j$  на расстоянии  $r$  от атома типа  $i$  на единицу объема.  $g_{ij}(r)$  является парциальной корреляционной функцией, описывающей корреляцию между атомами химических элементов  $i$  и  $j$ . Для  $n$ -атомного материала в выражение (2.1.21) входит  $(n^2 + n)/2$  корреляционных функций.

Выражение (2.1.21) связывает экспериментально определяемое сечение рассеяния, которое пропорционально квадрату матричного элемента с интегральным выражением, включающим  $(n^2 + n)/2$  неизвестных корреляционных функций. Таким образом, задача определения корреляционных функций по данным рассеяния как функции от  $q$  не имеет решения для многоатомных материалов.

Тем не менее, экспериментальные данные рассеяния в некристаллических материалах достаточно широко используются. В случае достаточно широкого распределения по межатомным расстояниям можно сопоставить некоторое распределение в сечении рассеяния с максимумом на соответствующем  $q$  (например, считая распределение гауссовым). В таком подходе максимумам в экспериментальном структурном факторе соответствуют характерные расстояния между какими-то химическим элементами. Другой подход заключается в компьютерном моделировании атомной структуры некристаллического материала с использованием разумных предположений и вариаций свободных параметров так, чтобы рассчитанный структурный фактор для модельной системы совпадал с экспериментальным.

В ряде случаев возможны более строгие подходы к решению задачи определения корреляционных функций, которые используют различие в атомном форм-факторе  $U_i$  для различных типов атомов. Например, для бинарных материалов можно измерить рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов и получить три набора кривых для структурного фактора. Тогда три парциальные функции распределения могут быть найдены.

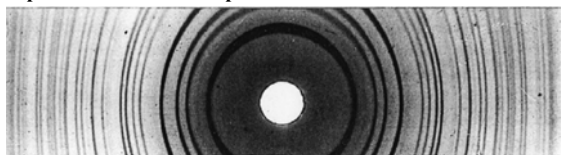
Перечислим возможности, которые используются для получения большего набора различных экспериментальных структурных факторов:

- 1) изотопное замещение при рассеянии нейтронов;
- 2) для ферромагнитных сплавов – рассеяние нейтронов во внешнем магнитном поле;
- 3) изоморфное замещение (т. е. используют другой химический элемент, но с тем же размером и химическими характеристиками);
- 4) использование явления «аномального» рассеяния, т. е. измеряется структурный фактор для рентгеновского рассеяния вблизи порога поглощения одного из элементов, так как  $U_i$  зависит от энергии рентгеновского кванта. Эффективность этого метода ограничивается слабостью зависимости  $U_i$  от энергии рентгеновского кванта, которая достигает лишь нескольких процентов даже в благоприятных случаях.

*Первый острый дифракционный максимум* (first sharp diffraction peak, FSDP).

На рис. 2.1.10 показаны рентгенограммы для кристаллического и стеклообразного оксида кремния. Видно отличие в картинах на качественном уровне. В случае кристалла есть система относительно тонких колец, соответствующих дифракции на кристаллических плоскостях материала. В стекле таких острых колец нет, так как нет дальнего порядка в расположении атомов. Тем не менее, в рентгенограмме виден достаточно интенсивный максимум при малых углах дифракции. Этот пик называют «первым острым дифракционным максимумом» (first sharp diffraction peak), или в английской аббревиатуре FSDP.

кристаллический кварц



плавленый кварц

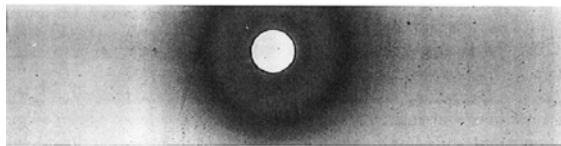


Рис. 2.1.10

Этот максимум действительно ярко проявляется в экспериментальном структурном факторе стекол в диапазоне  $q = 0,5-2,5 \text{ \AA}^{-1}$ , как показано на рис. 2.1.11 для нескольких ковалентных стекол [16]). Однако этот пик не отражает особенности ближнего порядка. Фурье-преобразование  $S(q)$  с вычтенным первым пиком и без вычитания пространственные корреляционные функции. Следует отметить, что FSDP наблюдается для всех стекол и жидкостей, но не всегда так ярко, как на рис. 2.1.11.

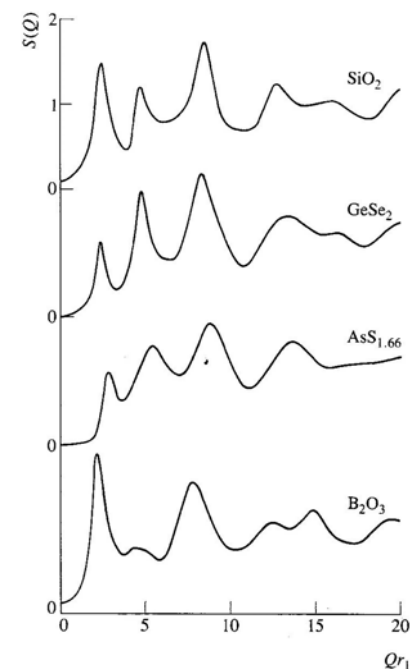


Рис. 2.1.11

FSDP отражает особенности среднего порядка некристаллического материала. Считается, что по его позиции можно оценить эффективный период для повторяющегося элемента среднего порядка, а по ширине FSDP – характерный размер области среднего порядка. Обычно обе эти оценки (эффективный период и размер области, определяющий средний порядок) близки. Изучение FSDP дает экспериментальную возможность исследования параметров среднего порядка. Несмотря на практически универсальное проявление FSDP в структурном факторе стекол, теоретического объяснения, которое было бы «универсальным» для различных в химическом отношении материалов, до сих пор не установлено. Наиболее перспективными являются подходы, использующие представления о неоднородной структуре стекол и жидкостей на нанометровом (среднем масштабе). Сильная сторона таких подходов заключается в универсальности, а слабая – в том, что особенности химической организации материала могут оказывать существенное влияние на количественные предсказания, сделанные на базе таких подходов.



*Случай жидких кристаллов.* Рассмотрим случай жидких кристаллов, которые состоят из сильно анизотропных молекул. При высоких температурах оси анизотропных молекул случайно ориентированы, а их центры масс случайно распределены. Такая фаза соответствует случаю изотропной жидкости, поэтому структурный фактор также изотропен и имеет два кольца, соответствующих двум характерным размерам молекулы – их длине и диаметру (рис. 2.1.12). При переходе в нематическую фазу молекулы ориентируются вдоль выделенного направления, которое называют *директором*. В нематической фазе у материала нет симметрии вращения вокруг директора. Рассмотрим случай, когда излучение освещает образец вдоль направления, перпендикулярного директору (см. рис. 2.1.12). Интенсивность рассеяния для больших углов (маленькие расстояния) концентрируется вблизи плоскости, перпендикулярной к директору, так как именно в этой плоскости размеры молекул малы. И наоборот, интенсивность рассеяния, соответствующая большим размерам молекул (малые углы рассеяния), концентрируется вдоль направления директора. В смектической фазе появляется квазидальний порядок в одном из направлений, что приводит к квазибрегговскому отражению (на рис. 2.1.12 показан случай смектика А).

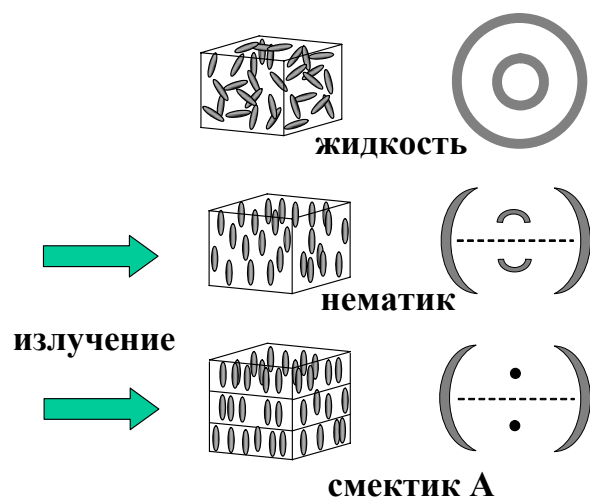


Рис. 2.1.12

## § 2.2. Экспериментальные методы рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и электронов

В предыдущем параграфе были обсуждены основные идеи и формулы для рассеяния фотонов и частиц. Обсудим теперь, как эти идеи реализуются на практике.

Как уже было сказано (§ 2.1), в качестве рассеиваемых объектов необходимо использовать пробные частицы или излучение с длиной волны порядка 1 Å. Обычно такими частицами являются тепловые нейтроны, электроны и коротковолновые фотоны (рентгеновское излучение). Использование разных типов излучения или частиц приводит к некоторым особенностям в экспериментальной методике. Охарактеризуем кратко эти особенности.

1. *Рентгеновское излучение* (фиксированная  $\lambda$ , изменяемое  $\theta$ ). Тип взаимодействия – рассеяние на электронной плотности. Преимущества: доступные источники излучения, возможность исследования «толстых» образцов. Недостатки: в эксперименте доступен малый диапазон волновых векторов  $q$ ; при больших  $q$  значительный вклад комптоновского рассеяния; атомный форм-фактор резко уменьшается при увеличении  $q$  выше некоторого предела; может быть расхождение между пространственным распределением электронной плотности и распределением ядер.

2. *Нейтроны* (фиксированное  $\lambda$ , изменяемое  $\theta$ , двух-трехосные спектрометры). Тип взаимодействия – ядерное. Преимущества: длина рассеяния не зависит от  $q$ ; изотопное замещение облегчает проблемы расшифровки структурного фактора. Недостатки: требуется ядерный реактор, более сложные процедуры коррекции, а также большие образцы из-за относительно низкой плотности потока нейтронов.

3. *Нейтроны* (фиксированное  $\theta$ , изменяемое  $\lambda$ , времяпролетные методики). Преимущества (в дополнение к пункту 2): доступен широкий диапазон  $q$ , упрощается методика проведения эксперимента (фиксированные углы, одновременное накопление при разных  $q$ ). Недостатки (в дополнение к пункту 2): требуются импульсные источники.

4. *Электроны* (фиксированное  $\lambda$ , изменяемое  $\theta$ ). Тип взаимодействия – кулоновское. Преимущества: используется сканирующий электронный микроскоп, могут быть исследованы тонкие пленки, в том числе и *in situ*. Недостатки: при толщине образца более 100 Å имеется большой вклад многократного рассеяния; может быть исследован только узкий слой вблизи поверхности, который не отражает свойства объемного материала; проблема большого вклада неупругого рассеяния.

### 2.2.1. Рассеяние рентгеновских лучей

Основные схемы проведения рассеяния (согласно предыдущему параграфу): метод Лауэ, метод качания, гониометрический и метод порошка.

Есть две основные возможности для схемы рассеяния рентгеновских лучей. Рассеянные фотоны могут либо проходить через образец (схема «на пропускание», transmission), либо отражаться от образца (схема «на отражение», reflection) (рис. 2.2.1).

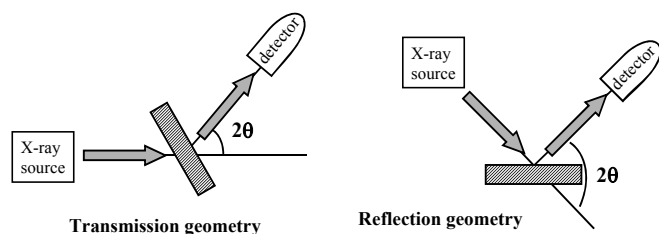


Рис. 2.2.1

Выбор схемы может определяться как удобством расположения элементов установки при желаемом диапазоне углов, так и свойством поглощения или сильного рассеяния рентгеновского излучения. Например, при сильном поглощении материала в первой схеме сигнал будет отсутствовать, а во второй – создаваться за счет верхнего слоя материала. Также бывают схемы, когда облучение осуществляется полихроматическим пучком, а картина рассеяния анализируется с разложением по спектру.

Характерные углы рассеяния рентгеновского излучения определяются длиной волны и межплоскостным расстоянием. Например, для  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  (K-линия для медной мишени в рентгеновской трубке) и межплоскостного расстояния  $4 \text{ \AA}$  первый порядок рассеяния наблюдается при угле  $11^\circ$ .

*Источники рентгеновского излучения:* рентгеновские трубки и синхротронное излучение.

В рентгеновской трубке электроны ускоряются до необходимых энергий в электрическом поле (в этом смысле рентгеновская трубка является аналогом линейного ускорителя) и «бомбардируют» мишень (антикатод). В рентгеновской трубке возникает рентгеновское излучение из-за торможения быстрых электронов в мишенях (тормозное излучение), которое имеет широкий непрерывный спектр. При неупругом столкновении с внутренними электронами мишени происходит выбивание внутренних валентных электронов. При этом электрон из внешней оболочки может пе-

рейти на освободившееся место выбитого электрона с излучением коротковолнового фотона. Такой процесс приводит к линейчатому спектру с узкими линиями.

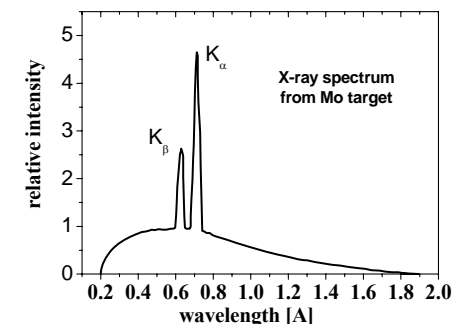


Рис. 2.2.2

На рис. 2.2.2 показан спектр рентгеновской трубки с молибденовой мишенью. Узкие линии соответствуют переходам на внутренних оболочках, а широкий спектр – тормозному излучению.

Для исследования рассеяния важно, чтобы источник излучения имел высокую плотность частиц в узком спектральном интервале и узком телесном угле. Поэтому источник излучения может быть characterized величиной  $B_\lambda$  – числом частиц на единицу сечения, на единицу спектрального интервала и на единицу телесного угла. Считается, что для типичной рентгеновской трубки  $B_\lambda = 10^{11}$  фотон/мм<sup>2</sup>мрад<sup>2</sup>эВ.

При использовании типичных рентгеновских трубок есть ограничение для доступных векторов рассеяния  $q$ , так как  $\sin\theta$  в уравнении Брэгга не может превышать 1. Для  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) это ограничение приводит к  $q_{\text{max}} = 8,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Конечное значение максимального  $q$  вносит ограничение на качество Фурье-преобразования при нахождении радиальной функции распределения. Ограничение по предельному значению вектора рассеяния может быть частично преодолено использованием синхротронного излучения.

Синхротронное излучение является альтернативным источником коротковолновых фотонов. Как правило, синхротронное излучение имеет значительно более высокое значение  $B_\lambda$ . Минусом его использования является меньшая доступность для исследователя, так как источником синхротронного излучения является мощный ускоритель. Синхротронное излучение для методов изучения структуры получают в циклических накопителях высокоэнергетических электронов, например, ВЭПП-4 в Институте ядерной физики СО РАН.

Приведем основные характеристики ВЭПП-4. Циклическая частота –  $5,4 \cdot 10^6$  Гц. Излучение квазинепрерывно, т. е. состоит из большого числа

гармоник, кратных циклической частоте. За счет релятивистских эффектов излучение имеет характерную длину волны  $0,1 \text{ \AA}$ . Для получения интенсивного излучения электронный пучок проходит через ондулятор (змеяка), в котором идет по синусоидальной траектории. При прохождении по такой траектории электроны испытывают центростремительное ускорение и генерируют интенсивное излучение. Вследствие релятивистских эффектов излучение сосредоточено в узком телесном угле. Характерная величина для  $B_\lambda$  может составлять  $10^{19}$  фотон/ $\text{мм}^2\text{мрад}^2\text{эВ}$ . Другой вариант получения синхротронного излучения использует центростремительное ускорение электронного пучка при прохождении вигглера – поворотного магнита.

*Монохроматизация излучения.* Для выделения определенной длины волны в падающем или отраженном рентгеновском излучении необходимо провести «селекцию» по длинам волн. Основной метод – использование кристаллов-монокроматоров. Используется брэгговская дифракция на достаточно совершенном кристалле. Тогда, по закону Брэгга, только определенная длина волны испытывает дифракцию в данном направлении. Уравнение Брэгга накладывает условие лишь на комбинацию  $n\lambda$ . Поэтому, если исходный пучок рентгеновского излучения содержит достаточно широкий спектр фотонов, может возникнуть проблема селекции кратных длин волн. Для такой селекции подбирают фильтры с тем, чтобы нужная длина волны проходила через материал фильтра, а фотон с длиной волны вдвое короче (т. е. с вдвое большей энергией) испытывал бы сильное поглощение.

*Детекторы.* Фотопленка, счетчики Гейгера, пропорциональные счетчики, сцинтилляторные детекторы. Детекторы бывают как без пространственного разрешения, так и двухкоординатные, когда идет одновременное измерение интенсивности рассеянных рентгеновских лучей во всем сечении рассеяния.

*Требование на образцы.* Обычно для исследования монокристаллов требуются образцы с характерным размером не менее  $0,1 \text{ мм}$ .

*Факторы, требующие учета при рентгеноструктурном анализе:*

1. В ряде случаев необходимо учитывать поглощение рентгеновского излучения. Обычно эта проблема возникает при исследовании тяжелых атомов.

2. Другая проблема связана с тем, что вклад разных атомов пропорционален атомному номеру, поэтому есть проблемы идентификации положения легких атомов в структурах, содержащих значительно более тяжелые атомы.

3. Вычитание комптоновского рассеяния. В случае некристаллических сред его трудно учесть достаточно корректно. Поэтому предпочтительнее экспериментально получать данные без вклада комптоновского рассеяния.

Один из вариантов – использование кристалла-монокроматора в канале рассеяния и регистрация только упруго рассеянного излучения. Второй вариант – использование детекторов, селективных по длине волны излучения. Промежуточный вариант – использование фольги, которая имеет край поглощения лишь при слегка более длинных волнах, чем длина волны исходного рентгеновского излучения. Тогда упруго рассеянное излучение вызовет фотолюминесценцию, которая может быть измерена фотоумножителем, а комптоновское рассеяние с большей длиной волны не вызовет фотолюминесценции.

### 2.2.2. Рассеяние нейтронов

При больших  $q$  в случае рассеяния рентгеновского излучения атомный форм-фактор начинает быстро падать с ростом  $q$ . Это связано с тем, что для больших векторов рассеяния (малые дистанции) взаимодействие рентгеновского кванта и атома нельзя считать точечным. Так как электронная плотность распределена вокруг атома на расстоянии  $\sim 1 \text{ \AA}$ , то для  $q > 2\pi/1 \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$  вместо «точечного» предела для малых  $q$  получаем  $U(R)$ , которое слабо зависит от  $R$ , следовательно, резко уменьшается интенсивность компонент  $U(q)$ . В рассеянии нейтронов нуклон взаимодействует с ядром атома, которое может считаться бесконечно малым для большинства практических задач при определении структуры. Поэтому в случае рассеяния нейтронов считается справедливым приближение  $U(q) = \text{const}$ .

Еще одно важное отличие – энергия нейтронов сравнима с энергией возбуждения решетки, поэтому неупругое рассеяние сопровождается сильным изменением энергии рассеиваемой частицы. В результате при анализе структурного фактора при рассеянии нейтронов обязательно требуется разложение рассеянных нейтронов по энергиям и учет изменения  $q$  в зависимости от переданной энергии.

В рассеянии нейтронов различают процессы когерентного и некогерентного рассеяния. Не вдаваясь в подробности, опишем на качественном уровне причину, которая приводит к некогерентному рассеянию. Если рассеивающее ядро имеет спин  $I$ , то оно может образовывать с нейтроном два различных составных ядра со спинами  $I \pm 1/2$ . Если спины соседних атомов не скоррелированы, то волновая функция рассеянного нейтрона может быть рассмотрена как сумма виртуальных процессов рассеяния от каждого ядра. Если амплитуды рассеянной волновой функции сложатся конструктивно вне зависимости от значения спина составного ядра, то происходит *когерентное рассеяние* нейтронов, так как в этом случае нейтроны, «рассеянные» на разных атомах, интерферируют между собой. Другой крайний

вариант – когда амплитуды рассеяния равны по величине и противоположны по знаку при различных значениях спина составного ядра. Этот случай называют *некогерентным рассеянием*, поскольку рассеяние на различных атомах интерферирует деструктивно. Может быть и промежуточная ситуация, когда для ядра данного химического элемента есть сечение и когерентного, и некогерентного рассеяния. Для энергий нейтронов, используемых обычно при исследовании структуры и динамики конденсированных сред, значение сечения рассеяния слабо зависит от длины волны, но меняется в широких пределах от элемента к элементу и даже от изотопа к изотопу.

Начиная с выражения (2.1.4), выделим в квадрате амплитуды рассеяния слагаемое с  $\alpha = \beta$ :

$$\begin{aligned} |M_{\vec{k}\vec{k}'}| &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{\alpha} U_{\beta}^* e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})} = \\ &= \sum_{\alpha} U_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} U_{\alpha} U_{\beta}^* e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})}. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Для строго некогерентного рассеяния второе выражение в (2.2.1) позволяет выделить часть, связанную с интерференцией амплитуд рассеяния на разных ядрах. Случай некогерентного рассеяния соответствует деструктивной интерференции, что приводит к нулевому значению результата усреднения от разных ядер. Таким образом, выражение для некогерентного рассеяния не включает в себя положение атомов и не несет информации о структуре. При таком рассуждении квадрат амплитуды рассеяния не зависит от  $q$  в случае некогерентного рассеяния. Однако есть еще зависимость от  $q$  в факторе Дебая – Уоллера, который мы опускаем в данном параграфе, считая, что поправка на него уже проведена.

В реальной ситуации далеко не всегда реализуются предельные случаи строго когерентного или строго некогерентного рассеяния. Можно показать, что некогерентный и когерентный вклады «расцепляются» в выражении для квадрата амплитуды. Проведем в выражении (2.2.1) усреднение по состоянию составного ядра. Так как состояния различных ядер не скоррелированы между собой, то

$$\begin{aligned} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 &= \sum_{\alpha} \overline{U_{\alpha}^2} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \overline{U_{\alpha} U_{\beta}^*} (1 - \delta_{\alpha\beta}) e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})} = \\ &= \sum_{\alpha} \left( \overline{U_{\alpha}^2} - \overline{U_{\alpha}^2} \right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \overline{U_{\alpha} U_{\beta}^*} e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})}. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Первый член в этом выражении соответствует некогерентному рассеянию нейтронов, а второй – когерентному. Эффективность взаимодействия

нейтрона и химического элемента характеризуют амплитудой рассеяния  $b$ . Эта величина измерена для всех элементов и основных изотопов таблицы Менделеева. Для характеристики относительных вкладов когерентного и некогерентного рассеяния удобно ввести понятие когерентного и некогерентного сечения рассеяния:

$$\begin{aligned} \sigma_{coh} &= 4\pi |\overline{b}|^2 \\ \sigma_{inc} &= 4\pi \left[ \overline{b^2} - |\overline{b}|^2 \right]. \end{aligned}$$

В таблице приведены значения сечения когерентного, некогерентного рассеяния и поглощения нейтронов в единицах барн, 1 барн =  $10^{-28}$  м<sup>2</sup>.

Изотопы элемента	$\sigma_c$ , барн	$\sigma_{ic}$ , барн	$\sigma_a$ , барн
H	1,8	79,7	0,33
D	5,6	2,0	0,0005
B	3,7	0,7	755
<sup>11</sup> B	4,5	–	–
C	5,6	0	0,0033
O	4,2	0	< 0,002

*Источники нейтронов.* Источники бывают двух видов: ядерный реактор и разнообразные импульсные источники нейтронов.

1. Высокопоточных ядерных реакторов мало, но они позволяют наиболее эффективно проводить исследования. В настоящее время наиболее интенсивный поток нейтронов составляет порядка  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup>с (например, реактор в Институте Лауэ-Ланжевена во Франции и два реактора в США). Для сравнения интенсивность от изотопных источников обычно меньше  $10^8$  н/с. Около 25 реакторов имеют поток около  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup>с. Расчетная мощность реактора, создаваемого в Гатчине, –  $4,5 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>с, а в Ок-Ридже (США) –  $3 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>с. Нейтроны, испущенные реактором, замедляются в специальных устройствах (специальные нейтроны обычно представляют собой охлажденные водородосодержащие среды).

2. Во втором типе источников заряженные частицы, разогнанные на ускорителе, «бомбардируют» нейтронообразующую мишень (источник испарительного типа – Spallation Neutron Source). Простейший вариант – бомбардировка урановой мишени потоком электронов и инициация деления ядра. Альтернативная возможность в испарительных источниках связана с использованием высокоэнергетичных протонов. Когда такой протон попа-

дает в ядро, он последовательно взаимодействует с его нуклонами, передавая им часть своей энергии. Получившие энергию нуклоны, в свою очередь, взаимодействуют с другими нуклонами. В результате такого внутриядерного каскада энергия налетевшего протона перераспределяется по все большему количеству нуклонов ядра, и через некоторое время образуется составное ядро. Часть нуклонов в процессе развития внутриядерного каскада вылетает из ядра. Такой процесс называется скалыванием или выбиванием (spallation, knock out). Кроме нуклонов из ядра могут вылетать кластеры (альфа-частицы, дейтроны, и т.п.). Частицы вылетают ("испаряются") также на стадии составного ядра. Источники нейтронов, основанные на реакции скалывания, называют испарительными источниками. В случае использования толстой мишени формируется также внешний каскад, когда высокоэнергетические частицы из реакции скалывания в свою очередь попадают в ядра мишени.

3. *Бустерные источники нейтронов* – мишень-конвертер из тяжелого металла помещена в подкритическую сборку из урана или плутония (такой тип источника называется бустером). Импульс нейтронов инициируется бомбардировкой электронами. В качестве внешних источников используются сильноточные ускорители электронов (30–200 МэВ). Электроны из ускорителя рождают в мишени тормозные гамма-кванты, которые, в свою очередь, вызывают фотоядерные реакции. Фотоядерные нейтроны инициируют цепную реакцию в «сборке», что приводит к увеличению потока нейтронов в 10–30 раз. После выключения внешнего источника размножение нейтронов прекращается. В бустере ИРЕН (Источник РЕзонансных Нейтронов) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) используется линейный электронный ускоритель ЛУЭ-200 с энергией электронов ~200 МэВ и вольфрамовой мишенью-конвертером. Конвертер окружает оболочка из  $^{239}\text{Pu}$ . Длительность нейтронного импульса 400 нс, интегральный выход нейтронов  $\sim 9 \cdot 10^{14}$  н/с.

4. Еще одно решение – импульсный быстрый реактор (ИБР). ИБР – источник нейтронов, в котором периодический режим испускания этих ядерных частиц реализуется за счет использования подвижной части активной зоны. В этом реакторе часть ядерного топлива вращается между двумя неподвижными частями. При этом все части вместе превышают критическую массу, запускающую цепную ядерную реакцию. В другом варианте этого реактора используют вращающийся отражатель нейтронов, когда масса ядерного топлива несколько меньше критической. Такие реакторы эксплуатировались только в России и СССР. В варианте ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) импульсы тепловых нейтронов длительностью ~300 мкс испускаются с

периодом в 5 Гц, нейтронный поток в импульсе на поверхности модератора  $5 \cdot 10^{15}$  нейтронов/(см<sup>2</sup>с).

*Селекция вектора рассеяния при дифракции нейтронов.* Есть несколько принципиальных возможностей для селекции вектора рассеяния нейтронов.

1. Аналогично случаю установок с рентгеновским излучением можно использовать кристаллы-монокроматоры для селекции нейтронов по длине волны. Для этих целей используют двух- или трехосные спектрометры. В этом случае первый монокроматор в зависимости от угла между выходом нейтронов и коллиматором селекционирует длину волны нейтронов, падающих на исследуемый образец (первая ось). Вторая ось определяет угол рассеяния, а третьей осью является угол, образованный коллиматорами для анализирующего кристалла-монокроматора (рис. 2.2.3).

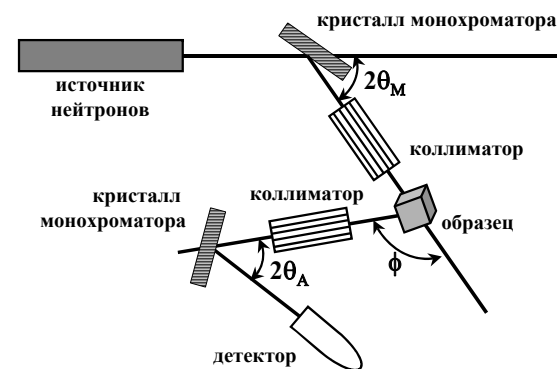


Рис. 2.2.3

Необходимость использования анализатора в случае рассеяния нейтронов связана с относительно высокой вероятностью неупругого рассеяния для нейтронов, так как энергия нейтронов сравнима с энергией колебательных квантов конденсированной среды. Анализатор позволяет выделить только упругую часть рассеянных нейтронов. В некоторых экспериментах вклад неупругого рассеяния нейтронов мал, в этих случаях можно работать без анализатора, что соответствует применению двухосного спектрометра.

Проблема отсекаания высоких порядков дифракции кристалломонокроматоров решается с использованием фильтров, например, из поликристаллического бериллия, который пропускает нейтроны только с энер-

гий меньше 5,2 мэВ. Также используют искривленные нейтронотводы, которые благодаря кривизне дают обрезание сверху по энергии.

2. Времяпролетная методика. Альтернативой использованию кристаллов-монокроматоров является метод времени пролета, который определяет энергию нейтрона путем измерения его скорости. Используется короткий импульс нейтронов, который либо естественным образом создается в импульсных источниках, либо создается прерывателем при использовании непрерывных ядерных реакторов. Если пренебречь неупругим взаимодействием (статическая аппроксимация), то по времени пролета и известному углу рассеяния нейтрона можно определить его энергию и, следовательно, вектор рассеяния. Для учета неупругих процессов необходимо также монохроматизировать нейтроны в исходном импульсе, что также может быть осуществлено механическим прерывателем.

Используя механический прерыватель, можно создать импульс нейтронов (полихроматических), а с помощью второго прерывателя, расположенного на некотором расстоянии и открывающегося через определенное время после первого прерывателя, можно в импульсном пучке нейтронов оставить только нейтроны с некоторой скоростью. Нейтроны больших энергий долетают до второго прерывателя быстрее, чем нейтроны меньших энергий. Подобрав соответствующим образом скорости вращения прерывателей, можно добиться ситуации, когда второй прерыватель будет пропускать нейтроны только в определенном энергетическом диапазоне. Таким образом, с помощью двух прерывателей возможно формирование монохроматического пучка нейтронов: первый прерыватель служит для получения импульсного пучка, а второй – для его монохроматизации.

Если известно время, когда импульс монохроматических нейтронов попадает на образец, то, измеряя момент прихода нейтрона на детектор, можно определить его энергию и, следовательно, энергию, переданную или потерянную при взаимодействии с образцом, а также волновой вектор рассеяния.

Преимущества времяпролетной методики: а) при времяпролетной методике используется фиксированная геометрия эксперимента, позволяющая легко устанавливать дополнительные устройства (криостат, печь, камера давления и т. п.); б) параллельное накопление информации, что необходимо в некоторых ситуациях; в) достижение высокого разрешения; г) импульсный характер регистрации рассеянных нейтронов позволяет исследовать материал также при импульсном внешнем воздействии.

3. Фурье-дифрактометрия. В этом методе используется полихроматический пучок нейтронов, модулируемый периодической (гармонической) функцией пропускания. Детектор нейтронов регистрирует сигнал как

функцию от времени при различных частотах модуляции исходного пучка. В этом случае решается обратная задача восстановления распределения упруго рассеянных нейтронов по времени пролета от прерывателя до детектора.

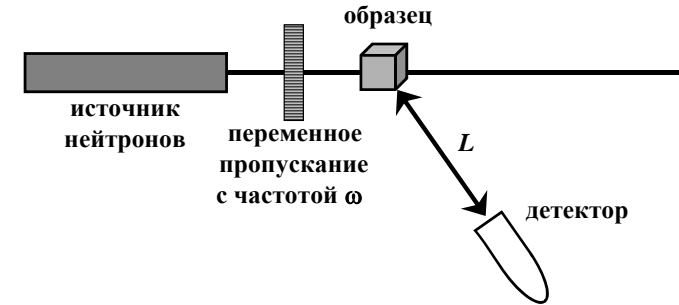


Рис. 2.2.4

Рассмотрим принцип работы фурье-дифрактометров на примере рис. 2.2.4. Для упрощения будем считать, что нейтроны дифрагируют только упруго. Источник нейтронов в этом методе является полихроматическим, и его можно описать распределением нейтронов по энергии. Этому распределению можно сопоставить распределение нейтронов по скоростям или, как здесь удобнее, по величине, обратной к скорости нейтрона. Пусть  $\rho(v^{-1})$  – число нейтронов, вылетающих из источника в единицу времени и имеющих обратную скорость в интервале  $v^{-1} \div v^{-1} + dv^{-1}$ . Искомое сечение рассеяния нейтронов в единицу телесного угла в данном направлении может быть выражено через вероятность рассеяния нейтрона с данной скоростью, так как угол рассеяния известен для данного расположения детектора. Удобнее рассмотреть величину  $W(v^{-1})$  – вероятность нейтрона с данной обратной скоростью рассеяться в заданном направлении. Если из данных эксперимента определить  $W(v^{-1})$ , то эту величину можно пересчитать в  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ .

Исходный пучок модулируется с частотой  $\omega$ . Тогда для нейтронов со скоростью  $v$  время их прилета на детектор составит  $L/v$ . Соответственно нейтроны со скоростью  $v$  создадут на детекторе сигнал с частотой  $\omega$ , но сдвинутый по фазе на  $\omega L/v$ . Амплитуда этого сигнала будет определять-

ся величиной  $W(v^{-1})$ , т. е. нейтроны со скоростью  $v$  для частоты модуляции  $\omega$  создадут сигнал на детекторе:

$$S_v^\omega(t) = W(v^{-1}) e^{i\omega(t+L/v)}. \quad (2.2.3)$$

Суммируем по всем скоростям нейтронов (точнее говоря, по обратным скоростям) и получаем:

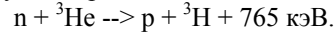
$$\begin{aligned} S^\omega(t) &= \int dv^{-1} \rho(v^{-1}) W(v^{-1}) e^{i\omega(t+Lv^{-1})} = \\ &= e^{i\omega t} \underbrace{\int dv^{-1} \rho(v^{-1}) W(v^{-1}) e^{i\omega Lv^{-1}}}_{A_S(\omega)}. \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Таким образом, модуляция падающих нейтронов с частотой  $\omega$  приводит к сигналу на детекторе, модулированному с той же частотой, но сдвинутому по фазе. Сигнал на детекторе может быть описан комплексной амплитудой  $A_S(\omega)$  (см. выражение (2.2.4)), которая определяется из эксперимента. Искомую  $W(v^{-1})$  находим из экспериментально измеренной  $A_S(\omega)$ , используя преобразование Фурье:

$$W(v^{-1}) = \frac{1}{\rho(v^{-1})} \int \frac{d(\omega L)}{2\pi} A_S(\omega) e^{-i\omega Lv^{-1}}. \quad (2.2.5)$$

Фурье-дифрактометрия позволяет использовать полихроматический поток нейтронов, что значительно увеличивает полезный сигнал. Кроме того, детекторов может быть несколько (или много), что также уменьшает время на проведение экспериментов с целью расшифровки структуры кристаллических материалов.

*Детекторы нейтронов.* Как известно, нейтроны не имеют электрического заряда, т.е. не могут вызывать ионизацию в материале детектора и не могут быть непосредственно зарегистрированы в нём. Следовательно, для регистрации нейтронов в материале детектора должна происходить ядерная реакция с образованием вторичных заряженных частиц, которые затем регистрируются по их ионизации. В газонаполненных детекторах на основе He-3 происходит следующая реакция:



Конечные продукты этой реакции (протон и ядро трития) регистрируются газонаполненным счётчиком, работающим в пропорциональном режиме.

Кроме ядерной реакции в гелии для детекторов иногда используют ядерные реакции в литии и боре. Выход реакции не всегда контролируется протеканием заряда, он также может быть детектирован измерением вы-

свечивания, сопровождающего ядерную реакцию (сцинтилляторные детекторы).

Другой принцип, позволяющий детектировать нейтрон – по рождению пары дырка-электрон в полупроводниковом материале, как правило, не применяется на установках, использующих тепловые (медленные) нейтроны.

### 2.2.3. Рассеяние электронов

Электроны рассеиваются вследствие кулоновского взаимодействия и эффективно взаимодействуют и с ядром, и с электронной оболочкой. Поэтому атомный форм-фактор относится к промежуточному случаю между рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов. Обычно эксперимент по дифракции нейтронов происходит с использованием электронных микроскопов. Атомный форм-фактор имеет вид

$$U(q) = \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{Z - U^x(q)}{q^2} \right]. \quad (2.2.6)$$

### § 2.3. Экспериментальные методы исследования локальной атомной структуры

В этом параграфе обсуждаются некоторые методы, направленные на исследование локальной атомной структуры. Эти методы особенно актуальны при исследовании структуры некристаллических материалов, примесей в конденсированных средах и в некоторых других случаях.

#### 2.3.1. Исследование локальной структуры по поглощению рентгеновских лучей

Изучение особенностей спектров поглощения рентгеновского излучения позволяет получать информацию о локальной структуре вокруг атома (X-ray absorption spectroscopy, XAS). В этом методе изучается спектр поглощения вблизи края поглощения какого-либо химического элемента, связанного с возбуждением электронов на внутренней оболочке. На рис. 2.3.1 показан пример спектра поглощения в коротковолновой области для материала  $\text{CuAsSe}_2$ . На рисунке приведена часть спектра, включающая края поглощения элементов As и Se.

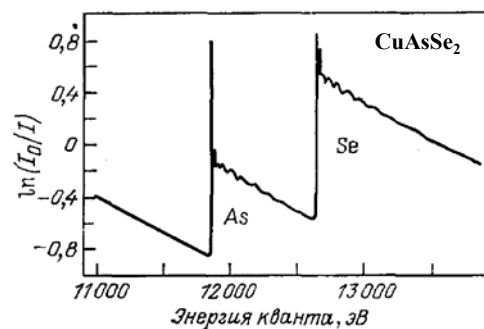


Рис. 2.3.1

При рассмотрении края поглощения определенным химическим элементом можно выделить три области. Первая область находится перед резким краем поглощения и обычно соответствует монотонному уменьшению коэффициента поглощения  $\mu_x$ . Иногда в этой области наблюдаются острые пики (pre-edge structure). Вторая область включает в себя собственно резкое возрастание

коэффициента поглощения в виде, близком к ступеньке, и соответствует краю поглощения  $E_0$  (разнице между энергиями электрона на внутренней оболочке и в возбужденном состоянии).

Третья область находится за краем поглощения (post-edge) и соответствует плавно изменяющейся функции от энергии рентгеновского кванта. При этом в случае конденсированной среды  $\mu_x$  испытывает осцилляции на плавно меняющемся фоне. Эти осцилляции, рассмотренные при энергии

выше  $\sim 100$  эВ от края поглощения, называются английской аббревиатурой EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Часть спектра возле края поглощения до энергий  $\sim 100$  эВ от  $E_0$  называется XANES (X-ray absorption near edge) или NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure).

*Предкраевые пики* обычно проявляются для края поглощения элементов переходных металлов или редкоземельных элементов. Предкраевые пики возникают при ионизации атома в низколежащие связанные состояния (либо в резонансные континуальные состояния). Вероятность такого перехода зависит от заселенности и расщепленности  $d$ - (или  $f$ -) уровней, на которые переходит фотовозбужденный электрон, и от их гибридизации с  $p$ -орбиталями. Гибридизация (смешивание) мала для состояний с высокой симметрией, поэтому в такой ситуации предкраевой пик выражен слабо (так как  $s$ - $d$ -переход запрещен). Увеличение интенсивности пика происходит при понижении симметрии (например, при тетраэдрическом окружении атома).

На рис. 2.3.2 показан край поглощения для меди в различных соединениях, где локальное окружение меняется от октаэдрического до плоской квадратной координации (данные из работы [26],  $\text{CuPHTH}$  – фталоцианин меди). В октаэдрическом окружении предкраевой пик не выражен, а при переходе к плоскому окружению появляется. Также этот пик хорошо проявляется при тетраэдрическом окружении. Поэтому по его наличию или отсутствию можно судить о характере локального окружения.

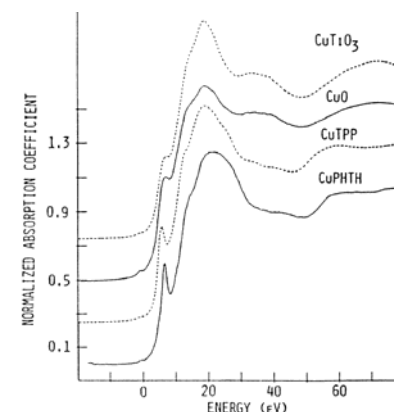


Рис. 2.3.2

В некотором смысле предкраевой XAS дает информацию, похожую на ЯМР, но, как правило, тип атомов, проявляющийся в предкраевых характеристиках XAS, не подходит для изучения методом ЯМР, и наоборот. Иначе говоря, предкраевой XAS является комплиментарной методикой к ЯМР.

Особенности спектра поглощения за краем (EXAFS и XANES) в значительной степени связаны с зависимостью матричного элемента, который определяет вероятность перехода (поглощения), от волновой функции фотовозбужденного электрона. Происхождение этой зависимости можно проиллюстрировать следующим способом, который хотя и является упрощенным, но хорошо передает идею метода.



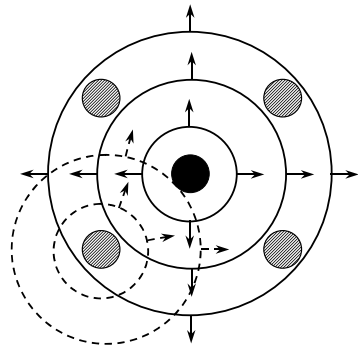


Рис. 2.3.3

Фотоэлектрон рождается на определенном атоме. Рассматриваемая область спектра поглощения находится за краем, т. е. энергия фотона несколько превышает порог ионизации электрона с внутренней оболочки. Если бы окружающие атомы отсутствовали, то волновую функцию можно было бы представить в виде расходящейся сферической волны. На рис. 2.3.3 сферическая волна изображена концентрическими кругами вокруг выделенного (черного) атома, на котором рождается фотоэлектрон.

Учет окружающих атомов приводит к тому, что истинное решение не является сферической волной. В грубом приближении влияние окружающих атомов может быть рассмотрено как возмущение к сферической функции.

В таком рассмотрении первая поправка возникает вследствие отражения сферической волны от окружающих атомов. Отраженная волна может быть рассмотрена также как сферическая (штриховые концентрические круги на рис. 2.3.3, отраженная волна показана только для одного атома). Результирующая волновая функция включает в себя сумму исходной и отраженной волны. Энергия и длина волны фотоэлектрона определяется значением края поглощения и энергией поглощенного фотона. В зависимости от длины волны фотоэлектрона интерференция волн может быть конструктивной и деструктивной в области пространства исходного атома. Вероятность поглощения описывается матричным элементом, выражаемым через интеграл по исходной и возбужденной волновой функции фотоэлектрона. Соответственно матричный элемент будет принимать большие или меньшие значения в зависимости от того, конструктивной или деструктивной является интерференция на исходном атоме.

Характер интерференции определяется расстоянием до соседних атомов и длиной волны фотоэлектрона. Если удвоенное межатомное расстояние содержит целое число длин волн фотоэлектрона, то интерференция происходит на исходном атоме точно в фазе. С увеличением энергии поглощенного кванта увеличивается энергия фотоэлектрона и, следовательно, уменьшается его длина волны. Поэтому в послекраевой части XAS наблюдаются осцилляции. Так как длина волны зависит корневым образом от энергии фотоэлектрона, то можно ожидать, что будет наблюдаться тенден-

ция к увеличению периода осцилляций при увеличении разницы между энергией рентгеновского кванта и энергией, соответствующей краю поглощения (см. рис. 2.3.1). Очевидно, что информация о расстояниях до ближайших атомов заложена в периодах осцилляций, а тип и количество окружающих атомов – в амплитуде осцилляций. Естественно, что сделанное рассмотрение, хотя и отражает идею метода, является грубым. Задача определения типа, числа и положения соседних атомов по послекраевой части XAS относится к классу обратных задач. Существуют развитые теоретические методы как для аккуратного описания матричных элементов, так и для оптимальной обработки экспериментальных данных (обзор [17] дает более подробное представление о возможностях метода и о проблемах, возникающих при обработке экспериментальных данных).

Поглощение рентгеновских квантов  $\mu_x$  от энергии кванта  $E_x$  записывается в виде:

$$\mu_x(E_x) = 4N_0\pi^2 e^2 \frac{\omega}{c} \langle f | z | i \rangle^2 \rho(E^F), \quad (2.3.1)$$

где  $|i\rangle$  и  $|f\rangle$  – волновые функции начального и конечного состояния электрона,  $\omega$  – частота рентгеновского кванта,  $\rho(E^F)$  – плотность уровней для конечного состояния,  $N_0$  – число атомов данного типа в материале. Считается, что заметно выше порога ионизации  $\rho(E^F)$  изменяется плавно и монотонно. Поэтому только осцилляции матричного элемента определяют осцилляции в  $\mu_x(E_x)$ .

Обычно в EXAFS или XANES рассматривают величину

$$\chi(E) = \frac{\mu_x(E) - \mu_0}{\mu_0},$$

где  $\mu_x$  – измеряемое поглощение,  $\mu_0$  – плавно меняющееся поглощение за счет процессов, не связанных с EXAFS или XANES, а  $E$  – энергия фотоэлектрона, определяемая как разность между энергией рентгеновского кванта  $E_x$  и порогом поглощения  $E_0$ .

Когда энергия фотоэлектрона достаточно велика, рассмотрение волновой функции фотоэлектрона как суммы исходной сферической и отраженных волн является справедливым, так как коэффициент рассеяния электрона мал. Областью EXAFS считают область поглощения, где фотоэлектрон имеет энергию свыше 50–100 эВ. В случае EXAFS ограничиваются рассмотрением однократного рассеяния сферической волны от окружения. В случае XANES энергия фотоэлектрона мала, поэтому необходимо учитывать его многократные отражения, что сильно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Поэтому в настоящее время XANES для получения структурной информации используется реже, чем EXAFS, хотя

в потенциале этой методики заложено получение информации о тройных и более высоких пространственных корреляционных функциях.

В приближении, когда волновой фронт исходной расходящейся волны может быть рассмотрен как плоский на оболочках соседних атомов, величина  $\chi$ , как функция аргумента волнового вектора фотоэлектрона, может быть записана в следующем виде [28]:

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \frac{|f_j(\pi)|}{k} e^{-2R_j/\lambda_e} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + 2\delta(k) + \eta_j(k)). \quad (2.3.2)$$

В (2.3.2) суммирование проводится по атомам, окружающим исходный атом. В этом выражении  $j$  нумерует оболочки равноудаленных на расстояние  $R_j$  атомов от исходного атома, содержащие  $N_j$  атомов,  $|f_j(\pi)|$  – амплитуда рассеяния назад,  $\lambda_e$  – длина свободного пробега электрона в материале. Среднеквадратичное смещение атомов из среднего расстояния  $\sigma_j$  вследствие теплового движения или структурного беспорядка учитывается фактором Дебая – Уоллера. При аккуратном учете атомного потенциала возникают дополнительные сдвиги фазы при испускании фотоэлектрона,  $\delta(k)$ , и при отражении  $\eta_j(k)$ .

Из-за быстрого уменьшения  $\chi(k)$  с ростом  $R_j$  часто бывает достаточно учесть лишь несколько ближайших сфер, на которых находятся соседние атомы. Поэтому в  $\chi(k)$  будут доминировать вклады от нескольких синусоид, период которых несет информацию о межатомном расстоянии.

Есть два основных подхода к получению информации о локальной структуре из экспериментальных данных по EXAFS. Первый заключается в прямой подгонке экспериментальных данных выражением (2.3.2) со свободными параметрами и нахождении искомых параметров  $N_j$  и  $R_j$ . Основная трудность, которая ожидает исследователя в данном подходе, заключается в неизвестных зависимостях фаз от импульса фотоэлектрона  $\delta(k)$  и  $\eta_j(k)$ . Существуют две возможности для преодоления этой проблемы. Можно непосредственно, решая уравнение Шредингера, рассчитать возмущение потенциала атома, вызываемое взаимодействием с окружающими атомами. Вторая возможность заключается в расчете фаз по данным EXAFS в материале, содержащем те же химические элементы, что и исследуемое вещество, но с известным порядком (обычно используется хорошо известная кристаллическая форма). Так как в этом случае ответ – расстояние между атомами – известен, то можно определить зависимость фаз от  $k$ , подгоняя экспериментальные данные выражением (2.3.2) и варьируя значение фаз.

Второй подход использует фурье-преобразование для  $\chi(k)$ :

$$\phi_n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) M(k) k^n e^{2ikr} dk. \quad (2.3.3)$$

В (2.3.3) возрастающая функция  $k^n$  вводится в подынтегральное выражение, чтобы компенсировать убывание  $\chi(k)$  с ростом  $k$  и выровнять амплитуды вкладов от различных участков области интегрирования. Значения  $n$  обычно берут равными 3 для легких рассеивающих атомов ( $Z < 18$ ) и равными 1 для тяжелых. Выбор пределов интегрирования в (2.3.3) определяется таким образом, чтобы для малых  $k$  уже можно было пренебречь процессами многократного рассеяния, а верхняя граница определяется возможностью выделения осциллирующего вклада на фоне шумового вклада от подставки. Фурье-преобразование с резким обрезанием функции на границе приводит к появлению дополнительных компонент, определяющихся обрезанием исходной функции на конечном интервале. Чтобы избежать появления этих артефактов в подынтегральном выражении (2.3.3), используют функцию аподизации  $M(k)$  (a window function), которая близка к единице на основной части интервала, по которому производится интегрирование, а при приближении к краю интервала быстро, но гладко, спадает к нулю. Выражение (2.3.3) дает пики для амплитуды  $\phi(r)$ , отражающие расстояние между атомами. Например, на рис. 2.3.4 показаны исходные данные EXAFS и амплитуда для фурье-преобразования по формуле (2.3.3) для германия (данные из [25]).

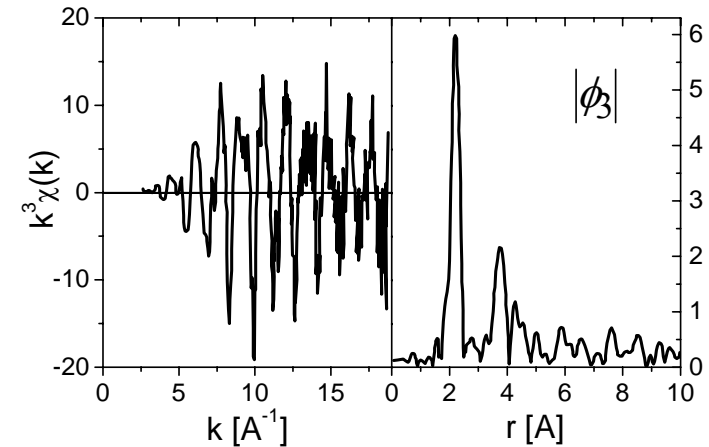


Рис. 2.3.4

Естественно, что положение пиков на рис. 2.3.4 может не соответствовать истинным значениям межатомных расстояний, если не учтены фазы типа  $\delta(k)$  и  $\eta_i(k)$ . Аналогично первому подходу, здесь также возможна корректировка положения пиков по экспериментальным данным для известных кристаллических материалов.

Есть возможность комбинирования двух подходов. Сначала проводится фурье-преобразование и выделяется вклад от интересующей нас координационной сферы. Затем проводится обратное фурье-преобразование для этой координационной сферы с соответствующей функцией аподизации. Таким образом, получается  $\chi(k)$ , где есть вклад только от интересующей координационной сферы. Затем обрабатывается вклад от отдельной координационной сферы, что значительно уменьшает количество подгоночных параметров по сравнению с описанием полного выражения (2.3.1).

Методика EXAFS экспериментально позволяет определять ближайшее окружение интересующего атома в исследуемом материале. Отметим, что здесь достаточно провести фурье-преобразование типа (2.3.2) и сравнить с реперными материалами, так как точное значение расстояний в данном случае не важно. Развитые методы обработки позволяют также получать расстояния до ближайших соседей с точностью до  $0,02 \text{ \AA}$  и определять координационное число [17].

#### Экспериментальные установки и схема проведения эксперимента.

Есть два типа экспериментов по исследованию EXAFS или XANES: метод на пропускание и флюоресцентный метод. Общая схема показана на рис. 2.3.5.

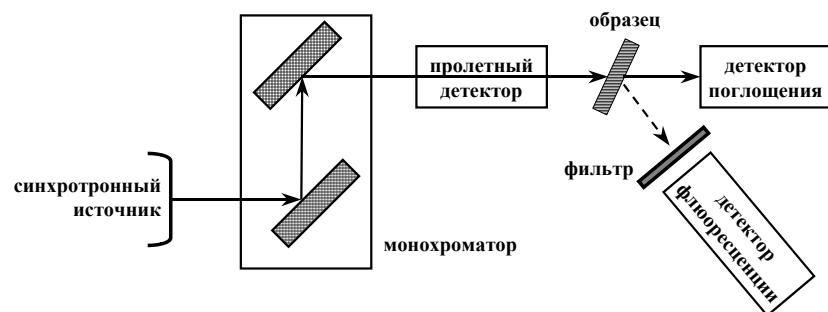


Рис. 2.3.5

В методе на пропускание измеряется отношение прошедшего потока рентгеновских лучей к падающему потоку, и через толщину образца вычисляется коэффициент поглощения. Очевидно, что существует оптимум по выбору толщины материала, характерная величина которого порядка нескольких миллиметров (например, для железной фольги – 3 мм). В качестве источника обычно используют синхротронное излучение, но существуют также установки с рентгеновскими трубками.

Иногда бывает удобно использовать косвенную информацию о поглощении, наблюдая за интенсивностью вторичного излучения или вторичных частиц. Например, такая необходимость возникает при большом вкладе электронного поглощения, не относящегося к изучаемому переходу, или в случае малых концентраций изучаемых атомов, когда поглощение мало. Для этих целей чаще всего используется рентгеновская флюоресценция при переходе  $p$ -электрона с  $L$ -оболочки на освободившуюся вакансию после возбуждения фотоэлектрона (рис. 2.3.6). На рис. 2.3.5 показано, что при этом в канале флюоресценции используется фильтр для отсекаания ненужного излучения. Другой случай – регистрация оже-электрона (Auger electron) при нерадиационном процессе рекомбинации (см. рис. 2.3.6).

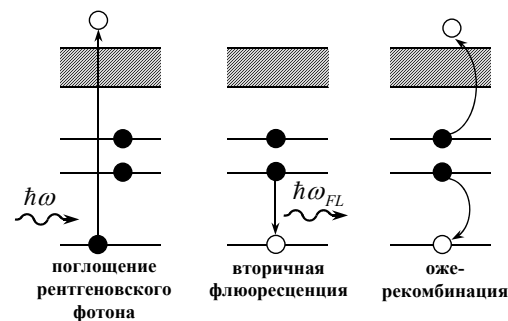


Рис. 2.3.6

Длина свободного пробега эмитированных оже-электронов мала ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ), поэтому их исследование удобно при изучении свойств поверхности. Это преимущество одновременно является и недостатком этой методики, так как не дает информации об объемных свойствах вещества. Также оже-процессы можно изучать при облучении материала электронным пучком (что представляет определенные удобства при наличии электронного микроскопа), но требует приготовления очень тонких образцов ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ).

### 2.3.2. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия основана на использовании резонансных переходов между возбужденным и невозбужденным состоянием ядра (недавний обзор этой методики можно найти в [18]). Обычно мессбауэров-

скими ядрами называют ядра тех элементов, у которых разница в энергии возбужденного и невозбужденного состояния лежит в диапазоне десятков КэВ. Особенностью этих переходов является их чрезвычайная узость, ограничиваемая временем жизни. Типичные значения времен жизни возбужденных состояний лежат в интервале от  $10^{-10}$  до  $10^{-6}$  с, что соответствует ширине перехода  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  эВ. Иначе говоря, отношение ширины и энергии перехода может достигать  $10^{-13}$ , что определяет исключительно высокую разрешающую способность мессбауэровской спектроскопии. При переходе из возбужденного в невозбужденное состояние ядро испускает  $\gamma$ -квант (обычно в мессбауэровской спектроскопии квант света принято называть  $\gamma$ -квантом, хотя он по энергии может лежать в рентгеновском диапазоне).

Узкая линия, испущенная неподвижными возбужденными ядрами, может быть поглощена невозбужденными неподвижными атомами того же химического элемента. Очевидно, что эффект отдачи атомов при испускании при наличии теплового движения приведет к значительному сдвигу частоты  $\gamma$ -кванта, а тепловое движение испускающих атомов будет означать значительное уширение линии испускания из-за доплеровского эффекта. Аналогично можно сделать вывод об уширении линии поглощения. Однако в конденсированной среде существует значительная вероятность того, что импульс отдачи может передаваться не отдельному атому, а всему макроскопическому объекту. Фактически эта вероятность аналогична случаю рассеяния рентгеновского фотона, в котором участвует большое число атомов, а импульс передается всему кристаллу (фактор Дебая – Уоллера). С теоретической точки зрения «испускание без отдачи» соответствует одновременному испусканию акустического возбуждения с волновым вектором, являющимся волновым вектором обратной решетки. Акустическое возбуждение с волновым вектором, равным вектору обратной решетки, соответствует передаче импульса от одного ядра всему образцу как целому, что для макроскопических образцов соответствует пренебрежимо малым скоростям отдачи.

Мессбауэровская спектроскопия использует тот факт, что ядро того же химического элемента, который испустил  $\gamma$ -квант, может поглотить этот квант без отдачи, если оно находится точно в таком же окружении. Если окружение поглощающего ядра отличается от окружения испускающего, то появляется сдвиг резонансной частоты. Этот сдвиг можно компенсировать, если есть относительное движение источника  $\gamma$ -квантов и исследуемого материала. Тогда за счет доплеровского эффекта можно компенсировать сдвиг в резонансной частоте, вызванный отличием в атомном окруже-

нии. Доплеровское изменение энергии, возникающее при перемещении источника излучения со скоростью  $u$ , равно

$$\Delta\omega = \omega \frac{u}{c}. \quad (2.3.4)$$

Поэтому, исследуя зависимость коэффициента поглощения  $\gamma$ -квантов от относительной скорости источника и образца, можно получать информацию об особенностях окружения ядра в исследуемом материале.

В настоящее время известно около 40 элементов, изотопы которых могут быть использованы в мессбауэровской спектроскопии. Из-за ряда физических и технических ограничений используется не более 7 изотопов ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{197}\text{Au}$ ), причем в абсолютном большинстве фундаментальных и прикладных исследований используется изотоп железа. Относительно небольшое число работ связано с  $^{119}\text{Sn}$ , а остальные перечисленные элементы используются крайне редко.

Типичная схема мессбауэровского эксперимента включает в себя: источник  $\gamma$ -лучей, образец, содержащий резонансные атомы, детектор и систему, которая может создать движение образца и источника относительно друг друга. Например, источником лучей может служить радиоактивный  $^{57}\text{Co}$ , который переходит в  $^{57}\text{Fe}$  с возбужденным ядром, а затем это ядро испускает без отдачи  $\gamma$ -квант с энергией 14 кэВ. Ширина перехода порядка 1 нэВ. В таком случае образец должен содержать изотоп  $^{57}\text{Fe}$ . Этот изотоп присутствует в природной смеси изотопов железа (~2,2 %). В некоторых случаях проводят обогащение исследуемого вещества изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Типичные скорости, необходимые для измерения мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$ , составляют несколько мм/с (собственная ширина перехода соответствует скорости источника 0,01 мм/с, как видно из выражения (2.3.3)). Как и в случае EXAFS-спектроскопии, в некоторых случаях может быть удобно регистрировать флуоресцентное рассеяние или оже-электроны вместо прямого измерения пропускания образца (см. рис. 2.3.5, 2.3.6).

Смысл мессбауэровской спектроскопии заключается в том, что в зависимости от окружения или каких-то других параметров, описывающих состояния ядра, частота резонансного перехода несколько меняется. Хотя можно ожидать, что величина этих изменений относительно мала, узость резонансной линии дает возможность эти изменения регистрировать. На абсолютное значение резонансного перехода оказывает влияние магнитное и электрическое поле. В частности, влияние электрического поля на переход связывают с изменением радиуса ядра при переходе из возбужденного состояния в основное. В таком случае электронная плотность на ядре дает различную поправку к энергии состояния ядра в возбужденном и невозбужденном состоянии. Для конкретного ядра изменение его радиуса не зави-

сит от окружения, а сдвиг резонансной частоты определяется только различием в значениях электронной плотности на ядре. Эта плотность, в свою очередь, зависит преимущественно от заселенности  $s$ -состояний. Электроны других оболочек оказывают косвенное влияние на сдвиг резонансной частоты через частичное экранирование  $s$ -электронов или образования гибридных состояний.

Есть несколько характерных взаимодействий, которые приводят к сдвигу линии в мессбауэровском спектре. Перечислим наиболее характерные случаи.

*Изомерный (химический) сдвиг.* Возникает в том случае, когда химическое окружение мессбауэровских ядер в источнике и в исследуемом материале неидентично. Этот сдвиг связан с влиянием электрического поля  $s$ -электронов и косвенно с окружением ядра. Соответственно он содержит информацию о конкретном химическом окружении ядра и может быть использован для задачи идентификации материала. Для этого исследователь должен измерить (или иметь базу данных) мессбауэровские спектры известных фаз, которые потенциально могут проявиться в исследуемом материале, и сравнить с экспериментальным спектром исследуемого материала. Если возможно появление нескольких фаз, то проводится разложение спектра на составляющие.

Пример такого использования изомерного сдвига в мессбауэровской спектроскопии показан на рис. 2.3.7, где приведен спектр мессбауэровского поглощения, полученный с поверхности Марса, и его разложение на отдельные составляющие, соответствующие атомам железа в различном окружении.

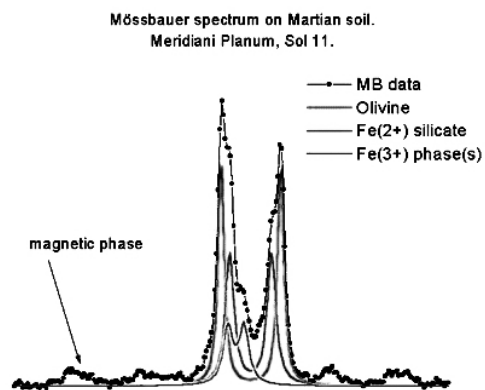


Рис. 2.3.7

К изомерному сдвигу приводит также *зарядовое состояние* атома. Например, ион железа может быть в состоянии  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . И эти два состояния различаются по изомерному сдвигу. На рис. 2.3.8 показаны мессбауэровские спектры в кристалле меланита ( $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ), где видны отдельные вклады от двухвалентного и трехвалентного железа. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия дает относительно простой способ определения зарядового состояния иона железа.

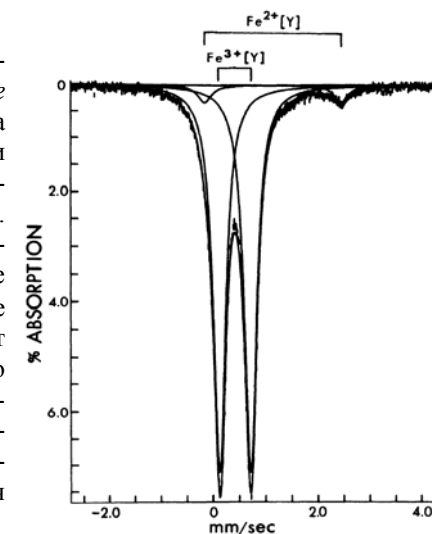


Рис. 2.3.8

*Квадрупольное расщепление.* Взаимодействие квадрупольного момента резонансного ядра, имеющего несферическую форму, с градиентом электрического поля приводит к расщеплению ядерного энергетического уровня на два подуровня, расстояние между которыми зависит от значений градиентов электрического поля. Следовательно, квадрупольное расщепление чувствительно к пространственному распределению зарядов и несет информацию о локальном окружении. Квадрупольное взаимодействие расщепляет возбужденный уровень  $^{57}Fe$  на два, что приводит к появлению дублета в мессбауэровском спектре. Однако, например, в симметричной тетраэдрической позиции величина квадрупольного расщепления становится равной нулю и отлична от нуля в менее симметричных позициях. Поэтому по наличию или отсутствию дублета можно судить о симметрии позиции резонансного атома.

*Магнитное расщепление.* В отсутствие магнитного поля состояния ядра являются вырожденными по магнитному квантовому числу. Однако ненулевое магнитное поле (внутреннее или внешнее) приводит к снятию вырождения для основного (ядерный спин  $1/2$ ) и возбужденного (ядерный спин  $3/2$ ) состояния  $^{57}Fe$  ядра. Таким образом, появляется четыре подуровня в возбужденном состоянии и два в невозбужденном. Вследствие этого в мессбауэровском спектре появляется шесть пиков магнитного тонкого спектра, так как правила отбора для перехода соответствуют условию  $\Delta m = 0$ ,

$\pm 1$ . Напряженность магнитного поля является естественной характеристикой магнитных материалов, и мессбауэровские спектры позволяют получить информацию о локальном значении магнитного поля.

Ограниченность числа мессбауэровских атомов является, пожалуй, самым главным недостатком этой методики. Она применяется преимущественно к материалам, содержащим железо, либо как основной компонент, либо как примесь. Выделим несколько основных направлений, в которых активно применяется мессбауэровская спектроскопия.

*Геохимические объекты.* Так как железо является широко распространенным элементом в природе, мессбауэровские спектры можно получить для большого числа минералов. Мессбауэровская спектроскопия позволяет решать как задачи идентификации, включая фазовый анализ геологических пород, так и задачи определения степени окисления железа, координационных чисел, определения возраста и генезиса минералов.

*Биологические объекты.* Атомы железа участвуют во многих биологически значимых реакциях (например, связывание и перенос кислорода), включаются в активные центры многих жизненно важных белков (например, гемоглобин, миоглобин, цитохромы). Одним из интересных применений мессбауэровской спектроскопии является сравнение мессбауэровских параметров, полученных при изучении здорового организма и организма, подверженного различным патологиям или влиянию внешних воздействий. Сложность, с которой сталкиваются исследователи, заключается в том, что биологические объекты содержат относительно невысокую концентрацию железа, а природное содержание изотопа  $^{57}\text{Fe}$  мало. Поэтому для задачи мессбауэровской спектроскопии микроорганизмы культивируют в средах, содержащих изотоп  $^{57}\text{Fe}$ .

В фармакологии часто возникает задача определения зарядового состояния железа, так как для двухвалентного железа менее выражены побочные эффекты, характерные для соединений железа, по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$ . Специфическая биологическая активность препаратов с  $\text{Fe}^{2+}$  выше, чем у препаратов с трехвалентным железом. Поэтому определение степени окисления железа важно как при оценке качества изготовленных препаратов, так и при определении степени окисления в процессе хранения препаратов. [18]. Как уже говорилось, мессбауэровская спектроскопия позволяет решать эти задачи.

*Структурные исследования.* Информация, получаемая о структуре материалов в мессбауэровской спектроскопии, позволяет извлекать дополнительную информацию о характере фазовых (структурных и магнитных) переходов в материалах, содержащих мессбауэровские изотопы.

*Изучение и контроль процессов коррозии и катализа.* Коррозия железа связана с его окислением. Мессбауэровская спектроскопия позволяет относительно быстро и просто получать фазовый состав продуктов коррозии, поэтому она применяется и в поисковых задачах улучшения качества защитных коррозионных пленок на поверхности сталей, и в мониторинге процесса коррозии мостов, судов, контуров тепловых и атомных установок.

В каталитических материалах удобным свойством мессбауэровской спектроскопии является ее чувствительность к состоянию атомов на развитых и ультрадисперсных поверхностях. Мессбауэровская спектроскопия используется как при оценке исходного катализатора, так и при изменении его состояния в процессе работы.

### 2.3.3. Позитрон-аннигиляционная спектроскопия

Считается, что при упаковке многих органических материалов, в особенности полимеров, образуются области пространства, незанятые атомами, так называемый «свободный объем». Об одной такой полости говорят как о «дырке свободного объема». Существует ряд модельных представлений об особенностях динамики некристаллических материалов и полимеров, которые используют понятие «дырки свободного объема». Ожидается, что размер этих дырок лежит в области 1–10 нм. Так как они расположены нерегулярно, то обычными структурными методами изучать их затруднительно. Косвенно информацию о дырках свободного объема можно получить из малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. В кристаллических материалах появление областей свободного объема связано с дефектами, содержащимися в материале или индуцированными деформацией.

Позитрон-аннигиляционная спектроскопия (positron-annihilation lifetime spectroscopy, PALS) является единственной экспериментальной методикой, которая претендует на прямое измерение плотности дырок свободного объема, среднего значения объема дырки свободного объема и распределения дырок по объему. Эта методика основывается на том факте, что время жизни позитрона чувствительно к дефектам и неоднородностям в твердом веществе. Перед аннигиляцией позитрон может находиться в состоянии «свободного» позитрона (время жизни  $\sim 0,3\text{--}0,5$  нс) или образовывать позитроний  $\text{Ps}$  – водородоподобный атом электрона и позитрона (с радиусом около 1,5 Å). Термализованные  $\text{Ps}$ -атомы могут диффундировать в микропустоты (дырки свободного объема). В вакууме para- $\text{Ps}$  (спин-синглетное состояние) аннигилирует в 2 $\gamma$ -кванта с временем жизни  $\sim 0,12$  нс, ortho- $\text{Ps}$  (спин-триплетное состояние) аннигилирует в 3 $\gamma$ -кванта с временем жизни

~142 нс. В твердом образце волновые функции ortho-Ps могут перекрыться с молекулярными электронами, что приведет к аннигиляции ortho-Ps с более коротким временем (типично несколько наносекунд). Интенсивность аннигиляции ortho-Ps,  $I_3$ , связывается с числом дырок свободного объема, а его время жизни  $\tau_3$  – с размером микропустоты. Есть простая полуэмпирическая модель, которая связывает время жизни  $\tau_3$  с реальным геометрическим размером дырки свободного объема. Эта модель использует решение квантово-механической задачи в предположении сферичности дырки и неподвижности атома Ps. Методика PALS используется для изучения  $I_3$ - и  $\tau_3$ -зависимостей от температуры и/или деформации в полимерных стеклах.

Наблюдение времен жизни  $\tau_3$  порядка нескольких наносекунд в полимерных стеклах и пористых материалах, чувствительность  $\tau_3$  к температуре, деформации, к переходу жидкость-стекло указывает, что PALS является хорошей экспериментальной методикой для изучения свободного объема. Также были проведены контрольные эксперименты по измерению PALS в материалах с известными размерами пор. Заметим, однако, что количественные выводы из PALS для полного свободного объема еще не являются хорошо установленными и часто являются предметом современных исследований. Ряд ученых полагают, что знания только  $I_3$  и  $\tau_3$  недостаточно для извлечения объемной доли полного свободного объема, а необходимо проводить совместный анализ  $I_3$  и  $\tau_3$  с данными по плотности и уравнением состояния.

Перечислим предположения, которые подразумеваются при использовании методики PALS:

- 1) молекулярные движения должны быть медленнее, чем характерное время жизни ортопозитрония;
- 2) позитроний не диффундирует по различным дыркам свободного объема;
- 3) дырка свободного объема является сферической.

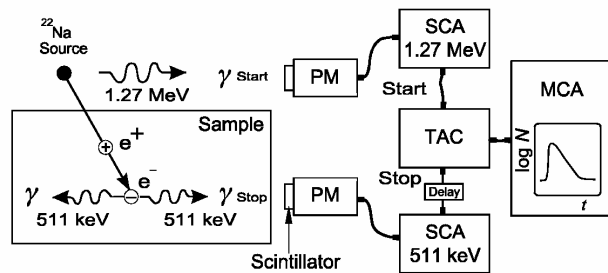


Рис. 2.3.9

Принципиальная схема PALS-эксперимента показана на рис. 2.3.9. Изотопный натриевый источник служит источником позитронов. При испускании позитрона рождается гамма-квант с энергией 1,27 МэВ. Детектор (сцинтиллятор плюс ФЭУ) через одноканальный анализатор (SCA) запускает процесс зарядки емкости во время-амплитудном конвертере (time-to-amplitude converter, TAC), а гамма-квант, рождающийся при аннигиляции позитрония, ее останавливает. Сигнал с TAC пропорционален времени жизни позитрония. Сигналы копируются и анализируются в многоканальном анализаторе (MCA). Временное разрешение обычно составляет ~100 пс.

Вопросы, которые требуют тщательного учета при проведении PALS:

- 1) позитроны заряжают образец, что может привести к отражению части позитронов и эффективно уменьшить значение  $I_3$ ;
- 2) необходимо избежать перекрытия сигналов при генерации двух близко расположенных во времени позитронов;
- 3) необходимо зарегистрировать все гамма кванты при аннигиляции испущенных позитронов, так как потеря сигнала «stop» может привести к эффективно неправильно высокому значению времени жизни позитрония.

Чтобы избежать «потери» позитронов, обычно используют схему типа сэндвича, когда две пластинки исследуемого вещества помещаются вокруг изотопного источника, а снаружи обжимаются сцинтиллятором и ФЭУ (рис. 2.3.10)

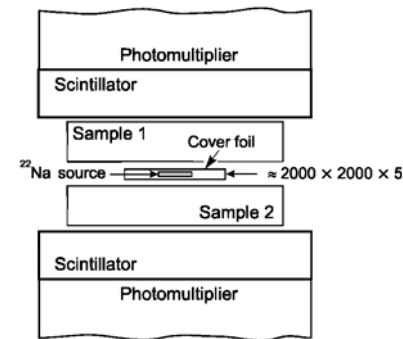


Рис. 2.3.10

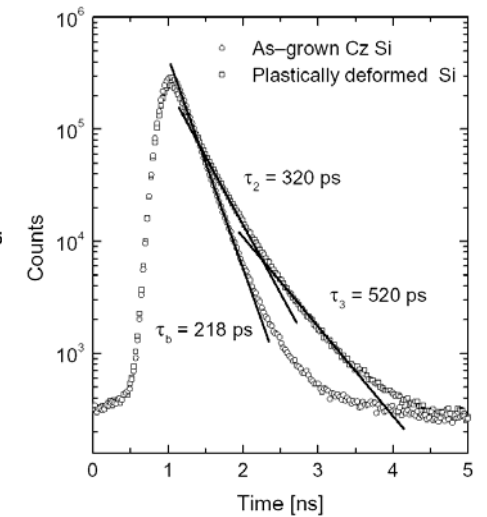


Рис. 2.3.11

Рисунок 2.3.11 иллюстрирует время жизни позитронииума в монокристаллическом кремнии до и после пластической деформации. Этот рисунок дает также представление о характерном виде данных, получаемых в методе PALS, которые затем подгоняются набором затухающих экспонент. Из значения показателя экспонент определяется время жизни позитронииума.

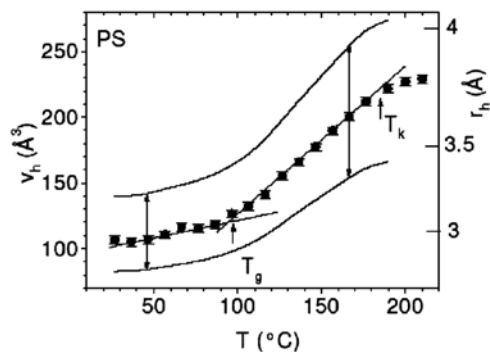


Рис. 2.3.12

На рис. 2.3.12 показаны параметры дырки свободного объема в полистироле, определенные методом PALS для различных температур. Правая шкала соответствует радиусу дырки, а левая – объему. Также показана дисперсия (распределение) дырок по объему. Виден излом поведения на температуре стеклования ( $T_g$ ) и выше  $T_k$ , где методика перестает корректно отображать размер дырок из-за быстрых молекулярных движений.

Еще одно применение PALS – изучение смешиваемости различных полимеров. Если смесь полимеров имеет разделение на фракции на нанометровом уровне (несмешанное состояние), то интенсивность  $I_3$  значительно выше в этом случае, чем для смешанных состояний.

Есть и другие разновидности применения позитронов, о которых мы не упоминаем в курсе: изучение распределения разлетающихся  $\gamma$ -квантов при аннигиляции и получение информации об ориентации дырки и ее геометрии; изучение времени жизни для свободных позитронов и зависимости этого времени от размера кристаллитов; и др.



### Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В настоящей главе мы обсудим спектроскопические методы исследования динамического отклика конденсированных сред и возможность извлечения информации из экспериментальных данных о колебательных модах и релаксационном отклике материалов.

#### § 3.1. Неупругое рассеяние нейтронов. Колебательный спектр

В общем случае колебательные моды в конденсированной материи имеют несколько характеристик: частота, волновой вектор, направление смещения атомов при данном колебательном возбуждении, что часто может быть охарактеризовано типом колебания – продольным или поперечным. Частота и волновой вектор колебательной моды связаны дисперсионным соотношением. Для экспериментального определения дисперсионного соотношения необходимо иметь возможность измерять колебательную моду с волновым вектором порядка волнового вектора обратной решетки. Аналогично измерению структурного фактора в методах неупругого рассеяния необходимо иметь длину волны частицы  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Таким образом, в методах неупругого рассеяния используют тепловые нейтроны, рентгеновское излучение и, очень редко, электроны. Характерные энергии рентгеновского излучения и электронов оказываются велики, что затрудняет использование этих методик для неупругого рассеяния. Кроме того, в случае электронов доступным для изучения оказывается очень тонкий слой образца. Поэтому наиболее применимой на практике оказалась методика изучения неупругого рассеяния нейтронов, возможности которой мы и будем обсуждать в настоящем параграфе.

Говоря о неупругом рассеянии нейтронов, необходимо рассмотреть различные случаи: когерентное или некогерентное рассеяние, кристаллическая или некристаллическая среда. Мы увидим, что неупругое рассеяние нейтронов позволяет:

- в случае *когерентного рассеяния* найти кривые дисперсии для кристаллических сред (по этим данным можно также рассчитать плотность колебательных состояний), плотность колебательных состояний для некристаллических материалов, а в некоторых случаях и низкочастотную часть кривой дисперсии для акустических колебаний стекол;
- в случае *некогерентного рассеяния* найти плотность колебательных состояний.

### 3.1.1. Неупругое рассеяние нейтронов. Общие формулы

*Идея метода.* При неупругом рассеянии падающий нейтрон рассеивается в конденсированной среде, рождая или поглощая колебание. Можно ожидать, что в процессе этого рассеяния будут выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \varepsilon_f \pm \hbar\omega \\ \hbar\vec{k}_i &= \hbar\vec{k}_f \pm \hbar\vec{q}_{ph} \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

где  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_f$  – энергии, а  $\vec{k}_i$  и  $\vec{k}_f$  – волновые вектора падающего и рассеянного нейтронов,  $\vec{q}_{ph}$  и  $\omega$  – волновой вектор и частота рожденного (знак «+») или поглощенного (знак «-») колебания. Так как по определению волновой вектор рассеяния  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , то волновой вектор рассеяния с точностью до знака равен волновому вектору рожденного или поглощенного колебания:

$$\vec{q} = \mp \vec{q}_{ph}. \quad (3.1.2)$$

Поэтому, изучая вероятность рассеяния с данным вектором рассеяния и с данной переданной энергией, можно получить информацию о кривой дисперсии фононов и о плотности колебательных состояний. Действительно, если набор переданной энергии и волнового вектора рассеяния соответствует кривой дисперсии фонона, то вероятность такого процесса резко возрастает, в отличие от случая, когда с такой энергией и волновым вектором фонон не может существовать согласно кривой дисперсии.

На рис. 3.1.1 схематично показаны кривые дисперсии. Пусть проводится эксперимент по рассеянию нейтронов и измеряется число рассеянных нейтронов с данным волновым вектором рассеяния  $\vec{q}$  как функция переданной энергии. Тогда мы должны увидеть острые пики на значении энергии, соответствующей кривой дисперсии данного фонона. Таким образом, экспериментально измеряя положение пиков при различных значениях волнового вектора рассеяния  $\vec{q}$ , можно определить кривую дисперсии фононов в материале. В случае кристаллов некоторое усложнение этого рассуждения связано с тем, что в кристаллической среде волновой вектор колебания определен с точностью до вектора обратной решетки  $\vec{G}$ .

Естественно, что кривую дисперсии можно изучать, не только рассматривая спектр нейтронов по энергии при данном  $\vec{q}$ , но и, наоборот, изучая спектр рассеянных нейтронов как функцию  $\vec{q}$  для данной переданной энергии. В этом случае, суммируя интенсивность рассеянных нейтронов по всем волновым векторам, можно получить величину, пропорциональную плотности колебательных состояний, так как определение плотности коле-

бательных состояний как раз подразумевает полное число колебаний с данной энергией (частотой).

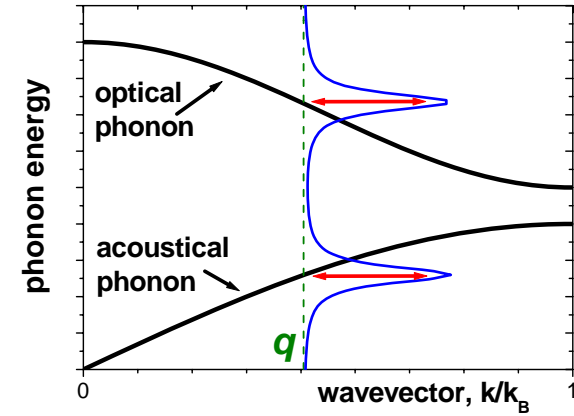


Рис. 3.1.1

Перейдем к формулам, используемым при описании неупругого рассеяния нейтронов. Как уже было сказано, в случае рассеяния нейтронов можно пренебречь зависимостью атомного форм-фактора от длины вектора рассеяния. Поэтому в настоящем параграфе будем считать:

$$U(\vec{q}) = u.$$

Пусть на исследуемый образец падает поток нейтронов мощностью  $\Phi$  с энергией  $E$  (значение  $\Phi$  соответствует числу нейтронов с данной энергией на единицу площади образца за единицу времени). Обычно в неупругом рассеянии частиц рассматривается величина  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$  – число рассеянных частиц в телесный угол  $d\Omega$  для данного направления  $\Omega$  с энергией в интервале между  $E'$  и  $E' + dE'$  на единицу потока  $\Phi$  падающих частиц.

Для дифференциального сечения рассеяния частиц можно записать выражение [15]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{2\pi\hbar k} \int e^{i\omega(t-t')} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} u_{\alpha} u_{\beta} e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}(t)} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\beta}(t')} \right\rangle dt(t-t') \quad (3.1.3)$$

Выражение (3.1.3) может быть получено строго [15], но здесь мы приведем лишь качественные рассуждения, почему выражение для неупругого рассеяния имеет именно такой вид. Выражение (3.1.3) похоже на выраже-

ние для упругого рассеяния (2.1.4), но отличается тем, что позиции атомов зависят от времени и рассматривается соответствующая фурье-компонента. Действительно, переданная нейтрону энергия равна энергии колебательного движения атомов, которое определяется соответствующей временной фурье-компонентой. Отношение волновых векторов возникает из того, что квантовая механика определяет вероятность перехода нейтрона из одной области фазового пространства  $d^3k$  в другую  $d^3k'$ . Переход к выражению через интервалы энергии и телесного угла оставляет сомножители, равные модулю волнового вектора:

$$d^3k \propto k \, dE \, d\Omega_0 \rightarrow d^3k' \propto k' \, dE' \, d\Omega.$$

Поэтому при рассмотрении сечения рассеяния в данный телесный угол с данной энергией возникает сомножитель из отношения модулей волнового вектора (3.1.3).

Как и в случае упругого рассеяния нейтронов, нужно учесть возможность и когерентного, и некогерентного рассеяния. Повторяя выкладки аналогично § 2.2 и предполагая для простоты монокристаллический материал, можно разделить когерентное и некогерентное рассеяние:

$$\frac{d^2\sigma^{coh}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i\omega(t-t')} \left\langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}(t)} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\beta}(t')} \right\rangle d(t-t') \quad (3.1.4)$$

$$\frac{d^2\sigma^{inc}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \int e^{i\omega(t-t')} \left\langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}(t)} e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}(t')} \right\rangle d(t-t'). \quad (3.1.5)$$

В случае когерентного рассеяния существует интерференция между амплитудами рассеяния на различных атомах, и поэтому когерентное рассеяние характеризует корреляцию в смещениях различных атомов. Для того, чтобы изучать зависимость частоты колебания от колебательного волнового вектора, необходимо изучать когерентное рассеяние, так как некогерентное рассеяние содержит в себе информацию только о положении одного атома в разные моменты времени.

*Основная формула для когерентного неупругого рассеяния нейтронов.* Рассмотрим выражение (3.1.4). Удобно перейти к переменным  $\mathbf{u}$ , описывающим смещение атомов из положения равновесия:  $\vec{r}_{\alpha}(t) = \vec{r}_{\alpha}^0 + \vec{u}_{\alpha}(t)$ , и ввести компактное обозначение  $\vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha}^0 - \vec{r}_{\beta}^0$ . Тогда (3.1.4) переписывается в виде:

$$\frac{d^2\sigma^{coh}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i\omega(t-t')} e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\alpha}(t) - \vec{u}_{\beta}(t'))} \right\rangle d(t-t'). \quad (3.1.6)$$

Усреднение в (3.1.6) проводится аналогично, как при выводе фактора Дебая – Уоллера (выражения (2.1.16), (2.1.17)). Отличие состоит в том, что в (2.1.17) мы пренебрегали корреляцией в смещениях соседних атомов, интересуясь преимущественно интенсивностью упругого или полного рассеяния. При исследовании колебательного спектра именно в корреляциях движения соседних молекул заключена информация о колебательных возбуждениях. Проводя усреднение аналогично предыдущему случаю, получим:

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\alpha}(t) - \vec{u}_{\beta}(t'))} \right\rangle &= e^{-\langle [\vec{q}(\vec{u}_{\alpha}(t) - \vec{u}_{\beta}(t'))]^2 \rangle / 2} = e^{-2W_q} e^{\langle \vec{q}\vec{u}_{\alpha}(t)\vec{q}\vec{u}_{\beta}(t') \rangle} = \\ &= e^{-2W_q} e^{q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, t-t')}, \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

где выделен фактор Дебая – Уоллера, используются тензорные обозначения и введено понятие фононной корреляционной функции

$$G_{ij}(\alpha, \beta, t-t') = \langle u_i(\alpha, t) u_j(\beta, t') \rangle, \quad (3.1.8)$$

описывающей корреляцию в смещении атомов.

Показатель степени в (3.1.7), как правило, мал. Можно разложить экспоненту в ряд Тэйлора:

$$e^{q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, t-t')} = 1 + q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, t-t') + (q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, t-t'))^2 / 2 + \dots \quad (3.1.9)$$

В выражении (3.1.9) единица соответствует упругому рассеянию (нет вклада от смещения атомов в результате теплового движения), а линейный член описывает рассеяние с генерацией или поглощением одного фонона. Более высокие члены разложения ответственны за многофононное рассеяние. Ограничимся случаем однофононного рассеяния.

Выпишем выражение для однофононного рассеяния с учетом выражений (3.1.6), (3.1.7), (3.1.9):

$$\frac{d^2\sigma^{vib, coh}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} e^{-2W_q} q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, \omega) \quad (3.1.10)$$

Выражение (3.1.10) удобно переписать, выделяя  $q$ -компоненту в фононной корреляционной функции. Предположим, что можно однозначно сопоставить  $G_{ij}(\alpha, \beta, \omega)$  корреляционной функции, которая зависит от координат атомов  $\alpha$  и  $\beta$ . Предполагаем однородность материала:

$$G_{ij}(\alpha, \beta, \omega) \rightarrow G_{ij}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}, \omega), \quad (3.1.11)$$

$$G_{ij}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}, \omega) = \int G_{ij}(\vec{q}, \omega) e^{-i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} d\vec{q}. \quad (3.1.12)$$

В выражении (3.1.12) мы перешли к фононной корреляционной функции, которая зависит только от волнового вектора и частоты колебательно-

го возбуждения. Если исключить вариант случайного пересечения на кривой дисперсии двух фононных ветвей, волновой вектор и частота однозначно определяют тип (номер) колебательной ветви. Формально остается проблема, что для данного типа колебания фононная корреляционная функция зависит только от разности координат атомов. Очевидно, что это предположение может нарушаться для случая колебания оптического типа, если сравниваются смещения для пар атомов, неэквивалентных в базе кристаллической решетки. Например, корреляционные функции  $G(\alpha_A, \beta_A, \omega)$  и  $G(\alpha_A, \beta_B, \omega)$  химического соединения, включающего два атома  $A$  и  $B$  в базе кристаллической решетки, могут быть различны даже для одинаковых расстояний  $r_{AA}$  и  $r_{AB}$ . Эту сложность можно преодолеть, если фононную корреляционную функцию разбить на сумму различных комбинаций неэквивалентных атомов внутри кристаллического базиса. Для каждой комбинации выражения (3.1.11), (3.1.12) справедливы, а так как выражение (3.1.12) линейно, то (3.1.11), (3.1.12) справедливы и для суммы компонент.

Подставляем выражения (3.1.11), (3.1.12) в (3.1.10):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} e^{-2W_q} q_i q_j G_{ij}(\vec{q}', \omega) e^{-i\vec{q}'\vec{r}_{\alpha\beta}} d\vec{q}' = \\ &= \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}_{\alpha\beta}} e^{-2W_q} q_i q_j G_{ij}(\vec{q}', \omega) d\vec{q}'. \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

Полученное выражение (3.1.13) является основным выражением для описания когерентного рассеяния с генерацией или поглощением колебательного возбуждения. Отметим, что выражение связывает интенсивность неупругого рассеяния нейтронов с фононной корреляционной функцией. В частности, после применения ФДТ можно получить предсказание для температурной зависимости рассеяния нейтронов:

$$\frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} = (n(\omega, T) + 1) \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{\pi k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}_{\alpha\beta}} e^{-2W_q} q_i q_j \chi_{ij}''(\vec{q}', \omega) d\vec{q}'. \quad (3.1.14)$$

В этом выражении отрицательная частота соответствует антистоксовому процессу (рождение колебательного возбуждения в результате рассеяния нейтрона), а положительная частота соответствует стоксовому процессу (исчезновение колебательного возбуждения в результате рассеяния нейтрона). Если это выражение переписать для модулей частоты  $\omega$  и мнимой части восприимчивости  $\chi''$ , то (3.1.14) примет следующий вид:

$$\frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} = \left( n(\omega, T) + 1 \right) \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{\pi k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}_{\alpha\beta}} e^{-2W_q} q_i q_j \chi_{ij}''(\vec{q}', \omega) d\vec{q}', \quad (3.1.15)$$

где «1» соответствует стоксовому процессу, «0» – антистоксовому.

### 3.1.2. Когерентное неупругое рассеяние нейтронов в кристаллах

Для кристаллических сред суммирование в (3.1.13) не равно нулю, либо когда  $\vec{q}' = \vec{q}$ , либо когда  $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}$ , где  $\vec{G}$  является волновым вектором обратной решетки. Соответственно в случае кристаллических сред выражение (3.1.13) переписывается в виде:

$$\frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int d\vec{q}' \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{q}', \vec{q} + \vec{G}} e^{-2W_q} q_i q_j G_{ij}(\vec{q}', \omega). \quad (3.1.16)$$

Как уже было показано в § 1.4, в случае чисто гармонического кристалла фононная корреляционная функция является дельта-функцией на частоте фонона при данном волновом векторе или лоренцианом в присутствии затухания. Поэтому, измеряя неупругое когерентное рассеяние нейтронов, можно получать информацию о законе дисперсии для колебательных возбуждений (п. 3.1.1).

Из (3.1.16) видно, что закон сохранения квазиимпульса вида (3.1.2) в случае кристаллических сред заменяется на

$$\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}. \quad (3.1.17)$$

Такая модификация закона сохранения импульса дает дополнительную возможность подбирать условия проведения эксперимента для желаемого диапазона волновых векторов и энергии рассеянного нейтрона. Поэтому, как правило, при изучении когерентного рассеяния нейтронов работают с материалом, для которого уже установлена структура, определены неприводимые представления для колебательных мод и рассчитываются точки в пространстве, где ожидается максимальная интенсивность для исследуемой фононной ветви.

Расчет возможного хода для кривых дисперсии колебательных возбуждений также важен при планировании эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов в кристаллах. Здесь необходимо подобрать такие условия эксперимента, когда  $q_i q_j G_{ij}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \neq 0$ . В некоторых случаях это выражение может обращаться в ноль для определенного типа фононов и угла обратной решетки.

*Роль многофононного рассеяния.* В случае многофононного рассеяния появляется множество способов удовлетворить правилу отбора по волновому вектору (3.1.2), используя различные сочетания волновых векторов фононов. Поэтому многофононное рассеяние не проявляется в виде резких пиков, а отражает плотность колебательных состояний. Поэтому при исследовании кривой дисперсии в кристаллических средах многофононное рассеяние нейтронов не вносит заметных проблем в анализ экспериментальных данных. (Но это не подходит для случая некристаллических сред и некогерентного рассеяния, см. ниже.)

В целом, схема проведения экспериментов по измерению неупругого когерентного рассеяния нейтронов аналогична схемам для упругого рассеяния нейтронов, обсуждавшимся в § 2.2. Следует отметить, что для неупругого рассеяния обязательна как селекция монохроматического пучка нейтронов, так и анализ энергии рассеянных нейтронов. Здесь также две основные схемы связаны с трехосными спектрометрами или времяпролетными методиками. При проведении экспериментов по неупругому рассеянию требуется достаточно мощный источник нейтронов.

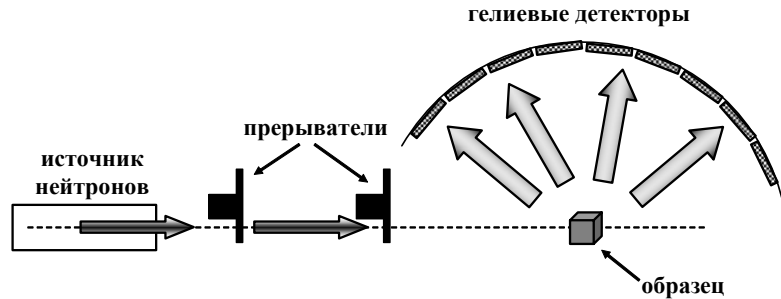


Рис. 3.1.2

На рис. 3.1.2 показана схема эксперимента по времяпролетной методике для непрерывного источника нейтронов (ядерный реактор). Два прерывателя формируют импульс моноэнергетических нейтронов. Детекторы фиксируют интенсивность потока нейтронов как функцию времени, и тем самым можно определить распределение нейтронов по скорости, прилетающих на каждый из детекторов. Зная энергию прилетевшего нейтрона (соответственно, и его волновой вектор) и угол рассеяния, можно определить волновой вектор рассеяния для каждого из зарегистрированных нейтронов.

Таким способом находится распределение рассеянных нейтронов от аргумента вектора рассеяния и переданной (полученной) энергии.

### 3.1.3. Когерентное неупругое рассеяние нейтронов в некристаллических средах

Для некристаллических сред можно переписать выражение (3.1.13), используя структурный фактор (упругое рассеяние)

$$S^{el}(q) \propto \sum_{\alpha} \sum_{\beta} e^{i\vec{q}(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})}. \quad (3.1.18)$$

Тогда

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \int d\vec{q}' q_i q_j S^{el}(\vec{q} - \vec{q}') G_{ij}(q', \omega). \quad (3.1.19)$$

Ограничимся случаем изотропной некристаллической среды, тогда и фоннная корреляционная функция в (3.1.19) является изотропной. Выделим бозевский фактор, используя (3.1.8), и направим базис системы координат вдоль вектора рассеяния:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \left( n + \frac{1}{0} \right) \int d\vec{q}' q^2 S^{el}(\vec{q} - \vec{q}') \theta(\vec{q}, \vec{u}) \chi''(q', \omega), \quad (3.1.20)$$

где «угловой» фактор  $\theta$  учитывает взаимное направление вектора рассеяния и вектора смещения:

$$\theta(\vec{q}, \vec{u}) = \frac{(\vec{q}\vec{u})^2}{q^2 u^2}.$$

Выражение (3.1.20) является строгим для когерентного рассеяния в изотропной среде. В общем случае продвинуться дальше проблематично, но можно рассмотреть несколько предельных случаев.

*Звуковая волна при «бриллюэновских условиях».* Будем называть условия эксперимента «бриллюэновскими», когда исследуемые диапазоны волновых векторов и энергий близки к выполнению дисперсионного условия для звуковой волны:

$$\omega \approx qv_{ph}. \quad (3.1.21)$$

Для гармонических звуковых волн (§ 1.4) можно записать, учитывая плотность осцилляторов в единице объема  $g(\omega)$  (здесь рассматривается модуль частоты):

$$\chi''(q, \omega) \propto \frac{g(\omega)}{\omega} \delta(\omega - qv_{ph}) \quad (3.1.22)$$

Для колебаний определенного типа угловой фактор не зависит от частоты. Подставляя (3.1.22) в (3.1.20), опуская угловой фактор и считая, что  $\omega$  является модулем частоты (т. е. при необходимости мы правильно учтем «стоксовость» процесса рассеяния), получаем выражение:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \left( n + \frac{1}{0} \right) \int d\vec{q}' q^2 S^{el}(\vec{q} - \vec{q}') \frac{g(\omega)}{\omega} \delta(\omega - q'v_{ph}). \quad (3.1.23)$$

Упругий фактор в некристаллических средах имеет резкую особенность при  $q = 0$  (3.1.18) и плавную зависимость при остальных  $q$ . Резкая особенность в структурном факторе приведет к появлению резкого пика:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \left( n + \frac{1}{0} \right) \frac{g(\omega)}{\omega} \delta(\omega - qv_{ph}). \quad (3.1.24)$$

Плавная составляющая в структурном факторе приведет к бесструктурному фону. В бриллюэновских условиях можно также определять дисперсионное соотношение для звуковых волн, если экспериментальная установка позволяет преодолеть так называемое кинематическое ограничение.

*Кинематическое ограничение.* Для ряда задач может оказаться важным учет кинематического ограничения на возможный диапазон исследуемых волновых векторов и энергий. Так как в некристаллической среде волновой вектор рассеяния равен волновому вектору рожденного или поглощенного колебательного кванта, связь импульса нейтрона и его энергии автоматически накладывает ограничения на возможность иметь в эксперименте любые заранее заданные значения  $Q$  и переданной энергии. Для иллюстрации будем рассматривать нейтрон как классическую частицу (это не ограничивает справедливость рассмотрения, но делает более прозрачной роль собственной скорости нейтрона).

Пусть  $v_0$  – скорость падающего нейтрона, который в результате неупругого рассеяния приобрел энергию и рассеялся с собственной скоростью  $v_1$ . Тогда полученная в результате рассеяния энергия записывается в виде:

$$\varepsilon = \frac{mv_0^2}{2} \left( \frac{v_1^2}{v_0^2} - 1 \right). \quad (3.1.25)$$

Значение импульса, переданного нейтрону в результате рассеяния, лежит в диапазоне

$$p \in \left[ mv_0 \left( \frac{v_1}{v_0} - 1 \right), mv_0 \left( \frac{v_1}{v_0} + 1 \right) \right]. \quad (3.1.26)$$

Следовательно, для данного значения переданной энергии можно изучить только некоторый диапазон волновых векторов. Рисунок 3.1.3 иллю-

стрирует доступный диапазон энергий и волновых векторов, если волновой вектор падающего нейтрона и энергия нейтрона приняты за единицу.

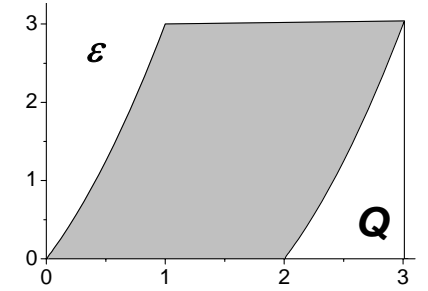


Рис. 3.1.3

Доступная область показана на рис. 3.1.3 серым цветом (в верхнюю область рисунок может быть продолжен). Запишем выражение для левой границы на рис. 3.1.3 и рассмотрим случай малых изменений скорости:

$$\varepsilon(p) = \frac{v_0}{2} p \left( \frac{v_1}{v_0} + 1 \right) \approx v_0 p. \quad (3.1.27)$$

Для исследуемых акустических фононов закон дисперсии приводит к соотношению между энергией фонона и его импульсом:

$$\varepsilon_{ph} = \hbar\omega = \hbar kc = cp_{ph}. \quad (3.1.28)$$

Из сравнения (3.1.27) и (3.1.28) видно, что нельзя исследовать акустические фононы, скорость звука которых выше скорости нейтронов. Если учесть, что скорость тепловых нейтронов около 3 км/с, то это налагает серьезные ограничения на возможность исследования акустических фононов в некристаллических материалах.

«Длинноволновый акустический предел». Из обсуждения рис. 3.1.3 видно, что типичная ситуация может быть связана со случаем, когда в изучаемом диапазоне переданной энергии и волновых векторов нет акустических волн, удовлетворяющих (3.1.21). Для данной переданной энергии условие (3.1.21) приведет к меньшим волновым векторам (более длинноволновым акустическим волнам), чем экспериментально доступный диапазон  $q$ . Будем называть этот случай «длинноволновым акустическим пределом». В пределе  $q \gg \omega/v_{ph} = q'$  можно считать справедливым

$$S^{el}(\vec{q} - \vec{q}') \approx S^{el}(\vec{q}). \quad (3.1.29)$$

Тогда в (3.1.20) останется лишь интеграл по пространственным фурье-компонентам восприимчивости, что соответствует восприимчивости, зависящей только от частоты:

$$\int d\vec{q}' \chi''(q', \omega) = \int_0^\infty dq' \frac{g(\omega)}{\omega} \delta(\omega - q'v_{ph}) = \frac{g(\omega)}{\omega}. \quad (3.1.30)$$

В этом приближении

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \left( n + \frac{1}{0} \right) q^2 S^{el}(q) \frac{g(\omega)}{\omega}. \quad (3.1.31)$$

Таким образом, измеряя неупругое рассеяние нейтронов в некристаллических материалах в длинноволновом пределе, можно получить информацию о плотности колебательных состояний  $g(\omega)$ , взвешенную фактором  $q^2 S^{el}(q)$ .

*Роль многофононного вклада.* Отметим, что в случае, когда не работает правило отбора по волновому вектору (3.1.21), экспериментальный спектр является относительно плавной функцией частоты. Поэтому возникает проблема отделения вклада многофононного рассеяния в экспериментальные данные. С этой целью обычно применяется итерационная процедура, когда делается предположение о  $g(\omega)$ , затем рассчитывается многофононный спектр, а рассчитанный полный спектр сравнивается с экспериментальным. Итерации проводятся до тех пор, пока не будет найдено удовлетворительное согласие с экспериментом. При высоком уровне многофононного вклада его вычитание имеет невысокую точность. Так как вклад многофононного рассеяния увеличивается с увеличением толщины образца (длины пути нейтрона в веществе), то его вклад меньше для тонких образцов. С другой стороны, чтобы сигнал был больше, требуется большая толщина образца. Обычно «компромиссная» толщина образца выбирается на уровне пропускания нейтронного пучка около 80–90 %. Для полимерных стекол эта толщина составляет несколько десятых миллиметра.

*Сильно локализованное колебание.* Рассмотрим локальное колебание характерного фрагмента атомной структуры конденсированной среды. Сильно локализованное колебание не описывается плоской волной, т. е. ему нельзя поставить в соответствие определенный волновой вектор. Тогда восприимчивость локализованного колебания зависит только от частоты:

$$\chi''(\vec{q}, \omega) \propto \frac{g(\omega)}{\omega}. \quad (3.1.32)$$

В этом случае интеграл в (3.1.20) по  $d^3 q'$  дает среднеквадратичное смещение (интегрирование проводится по полному пространству волновых векторов, и можно сделать замену  $d\vec{q}' \rightarrow d(\vec{q}' - \vec{q})$ ). Тогда выражение для неупругого рассеяния записывается в виде

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{coh} \frac{k'}{k} e^{-2W_q} \left( n + \frac{1}{0} \right) q^2 \frac{g(\omega)}{\omega}. \quad (3.1.33)$$

Таким образом, неупругое рассеяние нейтронов на локализованных колебательных возбуждениях дает возможность экспериментально опреде-

лять плотность колебательных состояний. Отличие случая локализованного колебания от «длинноволнового акустического предела» состоит в различной зависимости от  $S^{el}(q)$  в (3.1.31) и (3.1.33). Иногда это различие используется для формального разделения различных вкладов (акустоподобных или подобных оптическому фонону) в плотность колебательных состояний.

### 3.1.4. Некогерентное неупругое рассеяние нейтронов

Для некогерентного рассеяния удобно ввести корреляционную функцию, которая описывает корреляцию в положении одного атома в разные моменты времени,  $S_{self}$ . Тогда (3.1.5) записывается в виде

$$\frac{d^2 \sigma^{inc}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} S_{self}(\vec{q}, \omega). \quad (3.1.34)$$

Если атомы вовлечены в колебательную моду с частотой  $\omega$ , то их корреляционная функция  $S_{self}(\vec{q}, \omega)$  будет иметь максимум на этой частоте. Введем понятие фононной корреляционной функции для данного типа атомов  $\alpha$ :

$$G_{ij}^{self}(\alpha, t - t') = \langle u_i(\alpha, t) u_j(\alpha, t') \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} 2\hbar \left( n + \frac{1}{0} \right) \chi''_{ij}(\alpha, \omega). \quad (3.1.35)$$

Тогда, рассуждая аналогично, как при выводе (3.1.7), получаем выражение для корреляционной функции:

$$S_{self}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\alpha} \left\langle e^{i\vec{q}\vec{u}_{\alpha}(t)} e^{-i\vec{q}\vec{u}_{\alpha}(t')} \right\rangle = \sum_{\alpha} e^{-2W_q} e^{q_i q_j G_{ij}^{self}(\alpha, t-t')}. \quad (3.1.36)$$

Рассматривая случай однофононного рассеяния, как при выводе (3.1.10), получаем выражение для сечения рассеяния нейтронов:

$$\frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{V} \sum_{\alpha} e^{-2W_q} q_i q_j G_{ij}^{self}(\alpha, \omega). \quad (3.1.37)$$

Выделяя бозевский фактор и вводя параметр  $a_{\alpha, \omega}$ , который описывает долю участия атома  $\alpha$  в колебании с частотой  $\omega$ , выражение (3.1.37) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d^2 \sigma^{vib}}{d\Omega dE'} \propto \sigma_{inc} \frac{k'}{k} \left( n + \frac{1}{0} \right) e^{-2W_q} q^2 \frac{g(\omega)}{\omega} \sum_{\alpha} \frac{(\vec{q}\vec{u}_{\alpha})^2}{q^2 u_{\alpha}^2} a_{\alpha, \omega}. \quad (3.1.38)$$

Из (3.1.38) видно, что некогерентное рассеяние позволяет получить парциальную плотность колебательных состояний. Если можно считать, что атомы, доминирующие в некогерентном рассеянии, участвуют во всех

колебаниях, то некогерентное рассеяние позволяет с хорошей точностью получить плотность колебательных состояний.

Отметим, что формально случай когерентного рассеяния тоже можно свести к случаю некогерентного рассеяния, если провести интегрирование по всем  $q$ . Действительно, интеграл по всем пространственным гармоникам равен среднему от квадрата смещения каждой частицы (совершенно аналогично случаю с временной переменной, описанному в § 1.4). Таким образом, этот интеграл эквивалентен некогерентному рассеянию нейтронов.

### § 3.2. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей при изучении колебательного спектра

В данном параграфе будут рассмотрены два метода экспериментального определения колебательного спектра, использующие рассеяние рентгеновских лучей. Один из них, который будем называть «неупругое рассеяние рентгеновских фотонов», по своей идее полностью аналогичен неупругому рассеянию нейтронов, рассмотренному в предыдущем параграфе.

#### 3.2.1. Неупругое рассеяние рентгеновских фотонов

Исторически неупругое рассеяние нейтронов было первой распространенной методикой, которая позволяла определять динамический фактор  $S(q, \omega)$  для колебательных возбуждений. Распространению этой методики способствовало создание ядерных реакторов с высоким потоком нейтронов. Вторая причина, определившая эффективность и точность метода неупругого рассеяния нейтронов, связана с возможностью относительно простого способа измерения энергии нейтронов для времяпролетной методики.

Базовые выражения для неупругого рассеяния рентгеновских фотонов колебательными возбуждениями аналогичны выражениям для неупругого рассеяния нейтронов, за исключением того факта, что для рентгеновских лучей атомный форм-фактор имеет заметную зависимость от волнового вектора рассеяния.

Возможность измерения напрямую неупругого рассеяния рентгеновских фотонов появилась относительно недавно, когда были построены источники синхротронного излучения третьего поколения и созданы системы монохроматизации рентгеновского излучения с высоким разрешением. Действительно, для изучения спектра колебательных возбуждений требуется разрешение порядка 1 мэВ, что в  $10^7$  раз меньше, чем характерная энергия рентгеновского кванта (10 кэВ).

Есть некоторые отличия в особенности проведения эксперимента по неупругому рассеянию рентгеновских квантов от неупругого рассеяния нейтронов, что дает преимущество той или иной методики в применении к конкретному материалу. Перечислим основные отличия.

1. Существует ряд элементов (например, В, Ga), которые сильно поглощают нейтроны, поэтому изучение таких материалов методом неупругого рассеяния нейтронов оказывается невозможным. Кроме того, есть химические элементы, для которых в рассеянии нейтронов доминирует некогерентное сечение. В таких случаях рассеяние рентгеновских лучей оказы-



вается практически незаменимым при исследовании дисперсионной зависимости колебательных возбуждений.

2. Сечение рассеяния рентгеновских лучей пропорционально номеру элемента в таблице Менделеева. Поэтому в материале, включающем различные химические элементы, рентгеновское рассеяние будет «отслеживать» преимущественно динамику тяжелых элементов. Это может быть достоинством методики, если интересоваться движением только тяжелых атомов, и недостатком, так как колебания, дающие наибольшую амплитуду на легких элементах, будут не видны. В таком случае рассеяние нейтронов может оказаться значительно предпочтительнее, поскольку характерное сечение рассеяния нейтронов варьируется в значительно меньшей степени для элементов, у которых доминирует когерентное рассеяние.

3. Рентгеновское рассеяние не имеет кинематических ограничений при исследовании рассеяния с требуемым  $q$  и  $\omega$ . Этот фактор особенно важен при изучении акустических ветвей, как обсуждалось в предыдущем параграфе. В случае рассеяния рентгеновских фотонов величина изменения их энергии пренебрежимо мала. Таким образом, для данной длины волны падающего фотона угол рассеяния однозначно определяет волновой вектор рассеяния вне зависимости от энергии кванта, потерянной или приобретенной в результате взаимодействия с колебательным спектром.

4. В случае рассеяния рентгеновских фотонов, как и в случае неупругого рассеяния нейтронов, поток монохроматизированных частиц относительно низок. Характерная величина для потока со спектральной шириной 1 мэВ составляет порядка  $10^8$  частиц в секунду. В случае рассеяния рентгеновских лучей, как правило, исходный рентгеновский пучок может быть сфокусирован в небольшую область размером  $\sim 0,01$  мм<sup>2</sup>, а в случае рассеяния нейтронов сечение пучка нейтронов часто составляет несколько см<sup>2</sup>. Поэтому при необходимости работы с малыми образцами (работа при высоких давлениях, когда невозможно вырастить крупные образцы и т. п.) рентгеновская методика имеет преимущество.

5. Резкое уменьшение атомного форм-фактора с ростом  $q$  в случае рентгеновского рассеяния затрудняет изучение кривых дисперсии с использованием зоны Бриллюэна вокруг рефлексов с большими значениями индексов Миллера. С другой стороны, как уже говорилось в § 3.1, такое рассеяние бывает удобным для «обхода» правил отбора и используется при рассеянии нейтронов.

6. Как правило, при изучении оптических фононов при использовании неупругого рассеяния нейтронов можно получить более высокое спектральное разрешение, чем при неупругом рассеянии рентгеновских фотонов.

Видно, что в ряде случаев есть необходимость изучать колебательный спектр методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения, несмотря на большие проблемы с доступными источниками и относительно невысокое спектральное разрешение.

*Теоретические выражения.* Формально теоретические выражения для неупругого рассеяния рентгеновских квантов аналогичны формулам для неупругого рассеяния нейтронов, за исключением того, что необходимо учитывать зависимость атомного форм-фактора от волнового вектора рассеяния. Упрощающим моментом в случае рассеяния рентгеновских фотонов является отсутствие некогерентного рассеяния. С другой стороны, в случае неупругого рассеяния нейтронов мы использовали по умолчанию предположение о существенной одинаковости атомного форм-фактора для разных атомов. В случае рассеяния рентгеновских квантов это предположение заведомо выполняется плохо. Однако при исследованиях кривой дисперсии в кристаллах или звуковых волн этот факт обычно не искажает получаемую информацию. Его учет может быть важен при анализе широких рентгеновских спектров, соответствующих локализованным колебательным возбуждениям в некристаллических материалах, и при структурно неоднородном характере колебательных возбуждений.

*Экспериментальная реализация неупругого рассеяния рентгеновских лучей.* В настоящее время проблемы экспериментальной реализации являются наиболее сложным препятствием для изучения колебательного спектра конденсированной среды методом рассеяния рентгеновских лучей. Для измерения колебательных спектров этим методом необходимо иметь источник рентгеновского излучения со спектральной шириной, не превышающей  $\sim 1$  мэВ, и систему спектрального анализа рассеянного излучения также с разрешением  $\sim 1$  мэВ. По аналогии с установками для рассеяния нейтронов, установки для рассеяния рентгеновских фотонов относятся к типу трехосных спектрометров. Перечислим требования к установке и способы их реализации:

1. *Источник.* Для измерения неупругого рассеяния необходимо иметь достаточно интенсивный источник рентгеновского излучения. Такими источниками являются наиболее мощные синхротроны последних поколений. Синхротронное излучение получается из электронного пучка при использовании либо вогнутого зеркала, либо ондулятора. Вогнутое зеркало – многополюсный магнит, который заставляет идти электрон по синусоидальной траектории. Ондулятор – тоже многополюсное устройство, позволяющее получать более качественное по своим характеристикам излучение. На ондуляторах происходит интерференция излучения от различных электронов, на вогнутом зеркале нет – каждый электрон излучает независимо. Поэтому рентгеновское

излучение, получаемое на ондуляторах, обладает меньшей расходимостью (типично в 10–100 раз), что облегчает задачу получения высокого разрешения.

В настоящее время для исследования неупругого рассеяния рентгеновских фотонов используют 4 источника синхротронного излучения: HASY-LAB (Германия, 1987, используется вигглер), ESRF (Франция, 1994, используется ондулятор), APS (США, 1997, ондулятор), Spring-8 (Япония, 2000, ондулятор).

2. *Монохроматор*. Необходима высокая степень монохроматизации излучения, которая, как правило, реализуется в два этапа: сначала более грубая монохроматизация двумя кристаллами-монохроматорами, которая позволяет избавиться от проблемы перекрытия спектров разных порядков при дальнейшей более тонкой монохроматизации и от проблемы нагрева «тонкого» монохроматора мощным пучком из синхротронного источника (несколько кВт). Второй этап селекции по энергии использует кристаллы-монохроматоры с очень высокими индексами дифракции. Сканирование кристаллов-монохроматоров на второй стадии производится изменением их температуры.

Можно показать, что использование дифракционного рефлекса в кристалле-монохроматоре, близком к условию рассеяния назад, дает наименьшую погрешность для волнового вектора дифрагированного фотона, следовательно, и для селекции энергии фотона из полихроматического источника.

Действительно, записывая закон Брэгга через волновой вектор фотона и модуль вектора обратной решетки

$$k = \frac{G}{2 \sin \theta}, \quad (3.2.1)$$

можно выразить погрешность в волновом векторе для дифрагированных фотонов:

$$dk = \frac{-G}{2 \sin^2 \theta} \cos \theta d\theta = -k \operatorname{ctg} \theta d\theta \quad (3.2.2)$$

$$\Rightarrow \frac{dk}{k} = -\operatorname{ctg} \theta d\theta.$$

Таким образом, при заданной угловой расходимости минимальная погрешность в определении  $k$  возникает при углах, близких к  $\theta = 90^\circ$ , что соответствует  $180^\circ$  рассеянию (угол отклонения в законе Брэгга записывается как  $2\theta$ ). В случае, изображенном на рис. 2.1.1, рассеяние назад соответствует нормальному падению на зеркальные плоскости, а селекция дифрагированной волны определяется интерференцией волн, отраженных от

плоскостей. В случае бесконечного кристалла сколь угодно малое отклонение от условия Брэгга приводит к деструктивной интерференции.

Также можно показать, что относительная погрешность в  $dG/G$ , которая определяет относительную погрешность в селекции волновых векторов, уменьшается с ростом  $G$  для совершенных кристаллов [21]. Такая зависимость возникает из-за конечного проникновения рентгеновских фотонов в кристалл, а при заданной длине проникновения в случае больших  $G$  (т. е. малое  $d$ ) большее количество атомных плоскостей участвует в интерференции, приводя к более острым дифракционным максимумам. Поэтому оптимальные условия для селекции – дифракция назад и большие  $G$ . При данном угле дифракции большие  $G$  достигаются при увеличении энергии квантов. Таблица из обзора [21] показывает экспериментальное разрешение для рассеяния назад в кристаллическом кремнии:

Отражение	Энергия кванта (кэВ)	Разрешение (мэВ)
(7 7 7)	13,8	4,9
(11 11 11)	21,8	1,3
(17 17 17)	33,6	0,28

Для монохроматизации рентгеновского излучения обычно используют достаточно большие расстояния между кристаллами-монохроматорами и исследуемым образцом, что позволяет увеличить разрешение за счет селекции данного телесного угла. Характерные расстояния составляют от нескольких метров до десятка метров.

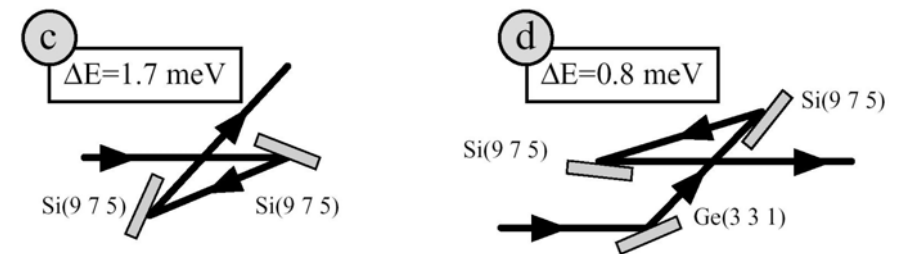


Рис. 3.2.1

Чувствительность высокоразрешающих монохроматоров к температуре такова, что изменение температуры на 0,002 К приводит к смещению энергии дифрагированного пучка на 1 мэВ при падающем потоке рентгеновских квантов с энергией 22 кэВ. Такая чувствительность, с одной стороны, предъявляет высокие требования на температурную стабильность установки, а с другой – дает возможность сканировать кристаллы-монохроматоры по энергии, изменяя температуру. Относительно недавний прогресс в получении монохроматизированных пучков синхротронного излучения связан с использованием нескольких кристаллов-монохроматоров в спектрометре, как показано на рис. 3.2.1 (из обзора [21]).

3. *Анализатор.* Обычно спектральный анализатор рассеянных квантов делается так, чтобы он фокусировал рассеянное излучение в малый объем, что позволяет использовать больший телесный угол для рассеянного излучения (очевидно, что повышение телесного угла сбора приводит к понижению селекции по волновому вектору рассеяния, поэтому существует некоторый оптимум для такого «сбора»). Для этих целей используют изогнутые кристаллы-монохроматоры.

Если анализатор является фокусирующим, то могут возникнуть сложности при его сканировании по спектру. В этом случае может оказаться предпочтительным сканирование по спектру потока рентгеновских квантов, облучающих образец.

### 3.2.2. Резонансное ядерное неупругое рассеяние рентгеновских фотонов

Основными проблемами методики неупругого рассеяния рентгеновских фотонов являются разрешающая способность монохроматоров и низкая вероятность рассеяния рентгеновских квантов. Решение второй проблемы, очевидно, затрудняется недостаточным потоком фотонов от существующих источников синхротронного излучения. Кроме того, возможное решение первой проблемы также взаимосвязано с этим затруднением. Недостаточный поток рентгеновских квантов от источника усложняет задачу селекции, так как часто селекция спектрально узкого пучка сопровождается большими потерями.

В то же время резонансный переход в мессбауэровских ядрах является источником очень узкого (несколько нэВ) спектра фотонов. Поэтому перспектива использовать этот факт в «мирных» целях является заманчивой. Напрашивающейся возможностью является использование  $^{57}\text{Fe}$  в качестве источника рентгеновского кванта и в качестве спектрально узкого детектора. На рис. 3.2.2 показана принципиальная схема такого эксперимента.

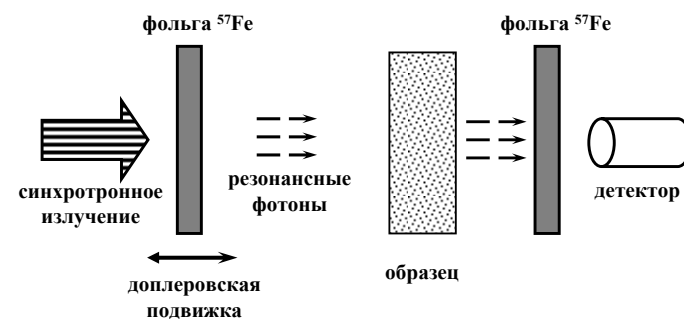


Рис. 3.2.2

Однако на практике реализация сталкивается с рядом трудностей:

- 1) чтобы сканировать диапазон  $\pm 50$  мэВ, необходимо иметь доплеровскую подвижку со скоростями до 1 км/с;
- 2) очень малое число фотонов от синхротронного источника будет конвертироваться в резонансные фотоны;
- 3) высокий уровень фотонов, прошедших без поглощения или рассеянных электронными состояниями, затрудняет детектирование фотонов, рассеянных колебательными возбуждениями.

Таким образом, такое «прямое» использование эффекта Мессбауэра в настоящее время не удастся реализовать. Есть только работы, в которых исследуется низкочастотное и очень интенсивное движение атомов вблизи температуры стеклования. В этих экспериментах наблюдалось затухание квантовых биений перерассеянных резонансных квантов при прохождении через исследуемый стеклующийся материал. Время затухания соответствовало времени  $\alpha$ -релаксации.

*Способ реализации.* Альтернативная возможность заключается в исследовании материалов, которые содержат в своем составе мессбауэровское ядро, например,  $^{57}\text{Fe}$ . Высокая интенсивность процесса поглощения снимает в значительной степени проблему низкой вероятности для неупругого рассеяния. Снижение остроты проблемы низкого сигнала позволяет исследователям использовать более высокоразрешающие монохроматоры, которые состоят из нескольких кристаллов-монохроматоров, как показано на рис. 3.2.1. Для отделения от вклада, создаваемого электронными переходами, и от высокого фонового сигнала в момент облучения используется регистрация сигнала, задержанная по сравнению с импульсом от синхротронного источника. Эти две идеи позволяют создать методику, которая измеряет плотность колебательных состояний.

Общая схема эксперимента показана на рис. 3.2.3.

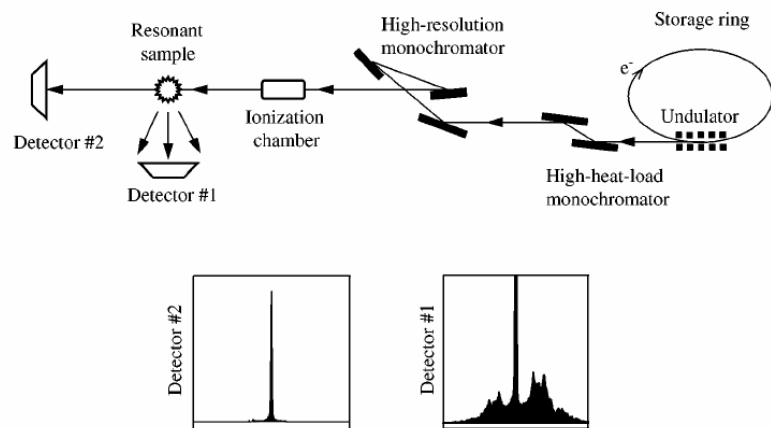


Рис. 3.2.3

В синхротроне электроны движутся в виде электронного сгустка. Поэтому при прохождении ондулятора или вигглера создается импульсный источник рентгеновских фотонов. Длительность этих импульсов находится в субнаносекундном диапазоне (характерно 100 пкс), а время между импульсами – сотни наносекунд. В методике используются две стадии монохроматизации пучка синхротронных фотонов (рис. 3.2.3). Вторая стадия имеет достаточно высокое разрешение  $\sim 0,5$  мэВ. Ионизационная камера позволяет контролировать интенсивность падающего пучка. В качестве детекторов используются специальные лавинные диоды (fast avalanche photodiode), которые способны иметь высокую чувствительность на малых временах после интенсивной засветки (можно регистрировать отдельные кванты через несколько наносекунд после засветки интенсивностью  $\sim 10^9$  фот/с).

Большое время жизни резонансно возбужденного ядра ( $\sim 100$  нс для  $^{57}\text{Fe}$ ) позволяет проводить измерения с временной задержкой. В этом случае измеряется интенсивность рассеянных рентгеновских квантов для времен, превышающих 10 нс после возбуждающего импульса. Для таких времен вклад от неупругих электронных процессов пренебрежимо мал.

При анализе временной зависимости для вторичных частиц рассматривают два основных процесса: высвечивание резонансного фотона ( $\gamma$ -fluorescence radiation) и высвечивание более мягкого рентгеновского

фотона (X-ray fluorescence radiation) после внутренней конверсии резонансного состояния. Во втором случае энергия резонансного состояния размещается на энергию ионизации одного из электронов и последующее высвечивание «мягкого» рентгеновского кванта. Считается, что для большинства мессбауэровских изотопов второй процесс является наиболее вероятным и доминирует. Очевидно, что в этом случае теряется информация о волновом векторе колебательного состояния, участвовавшего в резонансном ядерном поглощении. Поэтому рассматриваемая методика будет характеризовать только плотность колебательных состояний с проекцией на направление облучения образца синхротронным излучением.

В случае, когда облучение образца производится при энергиях, включающих энергию резонансного поглощения, короткий импульс создает когерентное возбужденное состояние, которое высвечивается затем также когерентно. Такое когерентное высвечивание дает излучение, совпадающее по направлению с исходным излучением накачки. В экспериментальной схеме, показанной на рис. 3.2.3, это когерентное высвечивание регистрируется детектором 2, который ставится на удаленном расстоянии от образца. Соответственно сигнал на этом детекторе показывает преимущественно позицию максимума резонансного поглощения и дает независимый способ измерения спектрального разрешения экспериментальной установки.

Если в процессе поглощения синхротронного излучения участвовало колебательное возбуждение (которое было либо поглощено, либо испущено), то информация о фазе теряется, и дальнейшее высвечивание происходит от всех ядер независимо (некогерентно). Такое высвечивание является изотропным и заполняет весь телесный угол. Поэтому детектор 1 (см. рис. 3.2.3), задача которого – измерить некогерентное рассеяние, ставится как можно ближе к образцу ( $\sim 1$  мм) и под большим углом к падающему излучению.

Экспериментально исследуется спектр некогерентного рассеяния как функция энергии падающего пучка синхротронного излучения относительно резонансного перехода. При отстройке от резонанса поглощение рентгеновского кванта возможно лишь при одновременном поглощении или испускании колебательного возбуждения с частотой, равной этой отстройке. Некогерентное рассеяние отражает вероятность такого нерезонансного поглощения. На рис. 3.2.4 показана интенсивность некогерентного рассеяния для кристаллического железа как функция отстройки от резонансной частоты (рисунок взят из [22]). На этом рисунке использован логарифмический масштаб для шкалы интенсивности, чтобы выделить слабые вклады при больших отстройках по энергии, где доминируют вклады многофононных процессов.

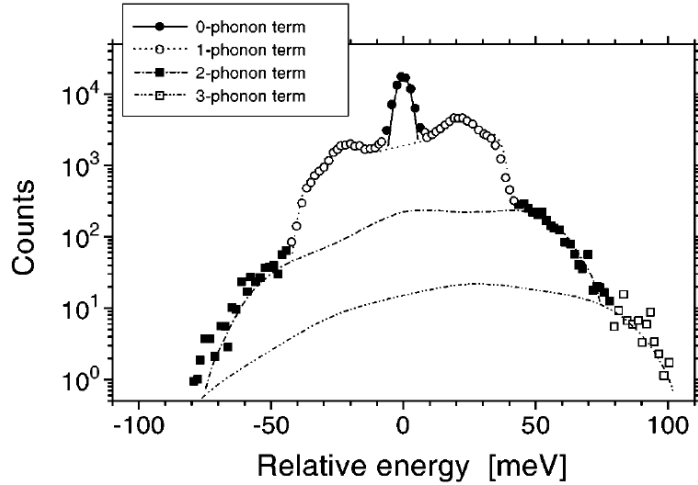


Рис. 3.2.4

*Основные формулы.* Приведем основные выражения, используемые при интерпретации спектров, как на рис. 3.2.4.

Описывается сигнал, который пропорционален поглощению  $W(E)$ . Здесь энергия фотона отсчитывается от энергии резонансного перехода,  $E = E' - E_0$ . Для нормировки сигнала используют правило суммы, согласно которому

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(E) E dE = E_R, \quad (3.2.3)$$

где  $E_R = \hbar^2 k^2 / 2m_R$  – энергия отдачи для свободного ядра. Вероятность поглощения является суммой по бесфононному, одно- и многофононным процессам. Обозначая за  $S_n(E)$  вероятность поглощения рентгеновского кванта с участием (рождением или уничтожением)  $n$  фононов, получим:

$$W(E) = f_{LM} \left( \delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \right), \quad (3.2.4)$$

где  $f_{LM}$  – доля упругого поглощения (фактор Лэмба – Мессбауэра). Однофононное слагаемое записывается через парциальную плотность колебательных состояний:

$$S_1(E) = \frac{E_R g(|E|) dE}{E (1 - e^{-E/k_B T})}. \quad (3.2.5)$$

Плотность состояний в (3.2.5) является парциальной, потому что в нее дают вклад только те колебательные состояния, в которых участвуют резонансные ядра.

Выражение (3.2.5) содержит множитель  $1/(1 - \exp(E/k_B T))$ , соответствующий фактору Бозе – Эйнштейна. Знак  $E$  в выражении (3.2.5) определяет, какой процесс – рождение или уничтожение фонона – сопутствует поглощению рентгеновского кванта. Распределение Бозе – Эйнштейна относительно энергии колебательного кванта имеет вид  $n(|E|) = \frac{1}{\exp(|E|/k_B T) - 1}$ . Следовательно,  $S_1(E)$  может быть переписано в виде  $n(|E|)$  или  $n(|E|) + 1$  в зависимости от знака  $E$ .

Многочастичные слагаемые определяются соответствующей сверткой:

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(E') S_{n-1}(E - E') dE'. \quad (3.2.6)$$

Если применить фурье-преобразование для (3.2.6), то свертка превратится в произведение, а ряд в (3.2.4) станет просто экспонентой. Показатель этой экспоненты содержит фурье-образ  $S_1(E)$ . Поэтому обработка экспериментальных данных включает в себя фурье-преобразование от экспериментальной  $W(E)$ , логарифмирование полученного фурье-образа и применение обратного фурье-преобразования. Результат этих операций соответствует однофононной плотности колебательных состояний  $S_1(E)$ .

На рис. 3.2.4 показано разложение экспериментального спектра по однофононным и многофононным процессам для интенсивности некогерентного рассеяния в случае кристаллического железа.

Таким образом, применение метода ядерного резонансного рассеяния позволяет получить плотность состояний на резонансных ядрах. Отметим, что термин «ядерное резонансное рассеяние» еще не является устоявшимся. В англоязычной литературе чаще всего используется термин nuclear inelastic scattering, хотя реально интересующей нас величиной является интенсивность резонансного поглощения. Возможно, что со временем терминология изменится.

Для случая, когда плотность колебательных состояний зависит от направления волнового вектора в кристалле, нужно учитывать, что измеряемая плотность колебательных состояний  $\tilde{g}(E)$  «взвешена» вдоль направления освещения:

$$\tilde{g}(E, \vec{s}) dE = V_0 \sum_j \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \delta[E - \hbar\omega_j(\vec{q})] |\vec{s}\vec{e}_j(\vec{q})|^2, \quad (3.2.7)$$

где сумма производится по фоновым ветвям,  $s$  – единичный вектор направления, вдоль которого идет облучение, а  $e$  – единичный вектор смещения, вызываемого колебательной модой.

*Достоинства методики.*

1. Данная методика является относительно простым способом нахождения плотности колебательных состояний в материалах, содержащих мессбауэровские изотопы. В отличие от когерентного рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей здесь нет необходимости интегрирования по всем волновым векторам фононов, так как метод непосредственно дает интегральную информацию.

2. Обычно спектральное разрешение в случае ядерного резонансного рассеяния лучше, чем в случае неупругого рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей. Метод ядерного резонансного рассеяния имеет существенное преимущество при изучении межмолекулярной или акустической динамики конденсированных сред, содержащих мессбауэровские изотопы. Недостатком метода является отсутствие информации о волновом векторе.

3. В сложных молекулах можно избирательно изучать динамику железосодержащих фрагментов, что позволяет получать дополнительную информацию об «устройстве» этих молекул или ее динамике. Подобная информация уже изучалась в молекуле миоглобина.

4. Относительно высокий сигнал метода ядерного резонансного рассеяния позволяет изучать образцы меньшего размера, чем в методах неупругого рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей. При этом в измеряемом сигнале нет вклада от устройств, окружающих образец, если они не содержат мессбауэровских изотопов. Это свойство было эффективно использовано для изучения материалов при ультравысоких давлениях в алмазных наковальнях, где и объем образца мал, и сами алмазные наковальни могут препятствовать изучению материала другими методами. Также возможность измерения плотности в малых объемах находит применение в материалах, структурированных на микро- и нанометровом масштабе.

5. Есть возможность изучать селективно динамику специфических зондов. Например, недавно была получена плотность колебательных состояний молекул ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в стеклюющихся материалах типа толуола [23]. Так как в молекуле ферроцена атом железа находится в центре молекулы, то ее низкочастотная динамика в значительной степени отражает колебательную динамику молекулы как целого. Было найдено [23], что плотность низкочастотных (< 3 ТГц) колебательных состояний, полученная от изотопа железа, соответствует плотности колебательных состояний

стеклюющейся матрицы. Рисунок 3.2.5 показывает данные, полученные в [23] для толуола. В верхней части рисунка представлена плотность колебательных мод ферроцена в толуоле, а в нижней – плотность колебательных состояний толуола из неупругого рассеяния нейтронов (пустые кружки для стеклообразного состояния, а черные кружки – для кристаллического, стрелки обозначают позиции линий для кристаллического состояния). Проявление низкочастотных мод толуола в плотности колебательных состояний ферроцена был использован авторами [23] как свидетельство коллективного характера низкочастотных колебательных возбуждений в стекле.

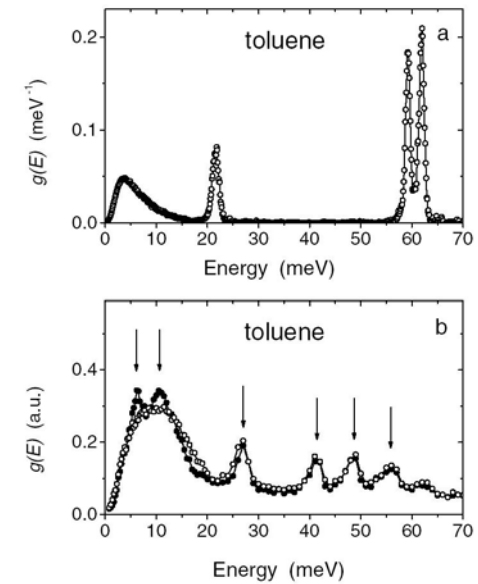


Рис. 3.2.5

### § 3.3. Комбинационное рассеяние света. Колебательный спектр

Описанные методы неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей позволяют получать информацию о кривых дисперсии колебательных возбуждений и плотности колебательных состояний, но имеют также ряд недостатков, главный из которых – очень высокая стоимость подобных исследований и недоступность для регулярной работы большинства исследователей. Понятно, что в таком случае эти методики не могут быть использованы как методы идентификации, а также при выполнении исследований, требующих большого числа измерений. Существуют и другие методы изучения колебательного спектра, которые, хотя и не дают информацию о кривых дисперсии, позволяют определять частоту фононных ветвей при малых значениях волнового вектора. Таким методом является комбинационное рассеяние света, изучающее спектр неупругого рассеянного света при возбуждении в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Этот метод позволяет получать с высокой точностью частоту колебательных мод на относительно дешевых экспериментальных установках, которые могут быть доступны даже в рамках бюджета лабораторий. В настоящем параграфе мы обсудим основные особенности этой методики.

#### 3.3.1. Принцип метода и основные формулы

*Идея метода.* В комбинационном рассеянии света (КРС) квант света рассеивается в среде с генерацией или поглощением колебательного возбуждения.

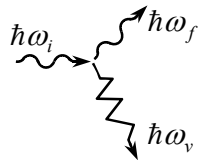


Рис. 3.3.1

Используя язык квазичастиц, процесс рассеяния можно изобразить в виде, представленном на рис. 3.3.1. При генерации (поглощении) одного колебательного кванта процесс КРС описывается трехчастичным взаимодействием, поэтому является слабым процессом по сравнению, например, с поглощением. Дополнительным фактором, определяющим слабую интенсивность процесса, является различие частоты фотона и электронной оболочки, если КРС исследуется вдали от электронных переходов.

Используя описание процесса как трехчастичного взаимодействия, запишем закон сохранения энергии:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_f + \hbar\omega_v, \quad (3.3.1)$$

и импульса, если колебательная мода описывается в приближении плоской волны и имеет определенный волновой вектор:

$$\hbar k_i = \hbar k_f + \hbar k_v. \quad (3.3.2)$$

В методе комбинационного рассеяния света обычно используют монохроматический источник и измеряют спектр рассеянного света. Из (3.3.1), (3.3.2) видно, что удобно использовать относительную частоту  $\omega$  для спектра рассеянного света и понятие волнового вектора рассеяния  $q$ , определяемые как

$$\omega = \omega_i - \omega_f, \quad (3.3.3a)$$

$$q = k_f - k_i. \quad (3.3.3b)$$

Положительные значения  $\omega$  соответствуют стоксовой части спектра с рождением колебательного кванта, а отрицательные – антистоксовой.

*Сравнение КРС и неупругого рассеяния рентгеновских фотонов.* На первый взгляд комбинационное рассеяние света является частным случаем рассеяния фотонов с длиной волны видимого диапазона (или в диапазоне, близком к видимому, характерное  $\lambda = 100\text{--}2000$  нм). Поэтому, казалось бы, формулы для КРС и неупругого рассеяния рентгеновских фотонов должны быть одними и теми же. Но в реальности используемые формулы сильно отличаются. В значительной степени это связано с тем, что энергия кванта электромагнитной волны определяет, с какой электронной оболочкой преимущественно взаимодействует этот квант. Другой аспект, сильно влияющий на способ описания, связан с тем, что член  $q$  становится на несколько порядков меньше в случае видимого диапазона.

Электроны на различных оболочках отличаются по энергии связи. Следовательно, возвращающая сила при смещении под воздействием внешнего поля также различается для разных оболочек. Поэтому упрощенно можно себе представить, что различные электроны имеют различную собственную частоту, причем у внутренних электронов она высокая, а у внешних значительно более низкая. Соответственно, рентгеновский квант взаимодействует только с внутренней оболочкой, так как для электрона внешней оболочки его частота слишком высока, и внешние электроны не успевают дать сколько-нибудь заметный отклик (смещение из положения равновесия на внешнее воздействие). И наоборот, фотоны видимого диапазона взаимодействуют преимущественно с внешними электронами.

Рассмотрим взаимодействие некоторого атома и фотона. Влияние расположения окружающих атомов на рассматриваемое взаимодействие зависит от того, с какой оболочкой взаимодействует фотон. Для рентгеновского диапазона можно считать справедливым приближение, что внутренние электроны совершенно не чувствуют расположения окружающих атомов,

соответственно атомный форм-фактор не зависит от смещения соседних атомов. И наоборот, в видимом диапазоне смещение соседних атомов может изменять поляризуемость электрона (аналог атомного форм-фактора) на внешней оболочке. Таким образом, в отличие от рентгеновского излучения, неупругое рассеяние которого происходит из-за смещения атомов с неизменным форм-фактором, в видимом диапазоне важна модуляция поляризуемости колебательным возбуждением. Смещение атома не так существенно, поскольку длина волны примерно на 5 порядков больше, чем смещения, вызываемые колебанием. Формально вклад, создаваемый этим смещением, может рассматриваться как вклад в модуляцию поляризуемости, атомы могут рассматриваться как находящиеся в своих средних положениях.

*Общее выражение для интенсивности спектра КРС.* В методике КРС обычно спектр рассеянного света описывают как спектральную плотность мощности,  $I(q, \omega)$ . Поэтому в выражении, аналогичном (3.1.3) из § 3.1, не будет множителя, содержащего отношение модулей волновых векторов рассеянного и исходного квантов.

Еще одна модификация выражения (3.1.3) из § 3.1 связана с тем, что обычно в КРС отслеживают поляризацию исходного и рассеянного света. Пусть  $e_i$  и  $e_f$  обозначают единичные вектора для направления поляризации исходного и рассеянного света. Нижними индексами у символа  $I(q, \omega)$  будем обозначать направление поляризации падающего и рассеянного света. Тогда выражение (3.1.3) из § 3.1 запишется в следующем виде:

$$I_{if}(\vec{q}, \omega) \propto \int e^{i\omega t} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} u_{if}(\alpha, Z(t)) u_{if}^*(\beta, Z(0)) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} \right\rangle dt. \quad (3.3.4)$$

В выражении (3.3.4) обобщенный параметр  $Z(t)$  учитывает влияние расположения всех атомов на атомный форм-фактор, а радиус-вектор в показателе экспоненты является разницей в средних положениях атомов  $\vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha}^0 - \vec{r}_{\beta}^0$ . Амплитуда взаимодействия определяется генерацией электрического поля рассеянной волны диполем  $\vec{d}$ , индуцированным электрическим полем возбуждающей волны. Электрическое поле рассеянной волны с поляризацией  $f$  в дальней зоне определяется выражением

$$E_f \propto \vec{e}_f \vec{\vec{d}} \propto \omega_f^2 \vec{e}_f \vec{d}. \quad (3.3.5)$$

В выражении (3.3.5) учтена гармоническая зависимость индуцированного диполя от времени. В линейном приближении

$$\vec{d} \approx \hat{\epsilon} \vec{E}_i. \quad (3.3.6)$$

Величина  $\hat{\epsilon}$  называется тензором поляризуемости. Она может также зависеть от  $\omega_i$ ,  $\omega_f$  вблизи края поглощения. Вдали от края поглощения эта зависимость мала, и ею будем пренебрегать, за исключением оговоренного случая резонансного рассеяния.

Введем обозначение

$$\varepsilon_{if}(\alpha, Z(t)) = \vec{e}_f \hat{\epsilon}(\alpha, Z(t)) \vec{e}_i,$$

тогда выражение (3.3.4) принимает вид

$$I_{if}(\vec{q}, \omega) \propto \omega_f^4 I_i \int e^{i\omega t} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon_{if}(\alpha, Z(t)) \varepsilon_{if}^*(\beta, Z(0)) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha\beta}} \right\rangle dt. \quad (3.3.7)$$

Выражение (3.3.7) является общим выражением для описания рассеяния света в линейном приближении по интенсивности возбуждающего света. Введем обозначение,

$$\varepsilon_{if}(\vec{q}, Z(t)) = \sum_{\alpha} \varepsilon_{if}(\alpha, Z(t)) e^{i\vec{q}\vec{r}_{\alpha}^0}. \quad (3.3.8)$$

Интенсивность рассеянного света в (3.3.7) является фурье-компонентой для корреляционной функции от  $\varepsilon_{if}(\vec{q}, Z(t))$ . Используя флуктуационно-диссипационную теорему для этой корреляционной функции, получим выражение для интенсивности рассеянного света:

$$I_{if}(\vec{q}, \omega) \propto \omega_f^4 I_i \left( \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right) \chi''_{\varepsilon_{if}}(\vec{q}, \omega). \quad (3.3.9)$$

Выражение (3.3.9) определяет температурную зависимость интенсивности рассеянного света при фиксированном динамическом отклике. В частности, из (3.3.9) следует, что соотношение стоксовой и антистоксовой интенсивности определяется соотношением

$$\frac{I(|\omega|)}{I(-|\omega|)} = \left( \frac{\omega_i - |\omega|}{\omega_i + |\omega|} \right)^4 e^{\hbar|\omega|/k_B T}. \quad (3.3.10)$$

Значения четвертой степени в скобках слабо отличаются от единицы, и в реальности эту зависимость от абсолютного значения частоты удобно учитывать вместе со спектральной чувствительностью измерительной аппаратуры. Поэтому отношение (3.3.10) часто записывают также без первого множителя.

Выражения (3.3.9) и (3.3.10) справедливы всегда, но нужно иметь в виду, что если величина  $\varepsilon$  нелинейно зависит от смещения атомов из позиции равновесия, то восприимчивость также будет нелинейной функцией от смещения, что приведет к зависимости восприимчивости от амплитуды



движения, а следовательно, и от температуры. На справедливость (3.3.10) указанное замечание не влияет.

Для выделения зависимости спектра рассеянного света от колебательных возбуждений разложим тензор поляризуемости для среднего расположения атомов (т. е. для  $\langle Z(t) \rangle$ ) по смещению атомов из положения равновесия. Предполагая, что смещение атомов может быть описано суммой смещений, вызываемых каждой колебательной модой, получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik}(\bar{q}, Z(t)) = & \langle \varepsilon_{ik} \rangle + \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}(\bar{q})}{\partial u_j} u_j(t) + \text{к.с.} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^2 \varepsilon_{ik}(\bar{q})}{\partial u_j \partial u_k} u_j(t) u_k(t) + \text{к.с.} \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

В выражении (3.3.11) производится сумма по нормальным колебательным модам  $j$ . Первое слагаемое соответствует упругому рассеянию, второе слагаемое – рассеянию с генерацией или поглощением одного колебательного кванта (однофононные процессы). Последующие слагаемые описывают многофононное рассеяние и включают в себя комбинации из нескольких колебательных мод.

В большинстве случаев (но не всегда) интересуются однофононным спектром. Тогда

$$I_{if}(\bar{q}, \omega) \propto \omega_f^4 I_i \int e^{i\omega t} \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}(\bar{q})}{\partial u_j} \right)^2 \langle u_j(t) u_j^*(0) \rangle dt. \quad (3.3.12)$$

Отметим, что в выражении (3.3.12) заключены законы сохранения (3.3.1) и (3.3.2). Используя флуктуационно-диссипационную теорему, стоксовая часть спектра записывается в виде:

$$I_{if}(\bar{q}, \omega) \propto \omega_f^4 I_i \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{if}(\bar{q})}{\partial u_j} \right)^2 (n+1) \chi_j''(\omega). \quad (3.3.13)$$

Для краткой записи будем ограничиваться стоксовой частью спектра, так как антистоксовая часть автоматически определяется через выражение (3.3.10).

В гармоническом приближении заменяем восприимчивость соответствующим выражением для одного осциллятора:

$$I_{if}(\bar{q}, \omega) \propto \omega_f^4 I_i \frac{(n+1)}{\omega} \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{if}(\bar{q})}{\partial u_j} \right)^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (3.3.14)$$

Таким образом, в спектре КРС будут присутствовать острые линии, соответствующие существующим в материале колебательным возбуждениям. Спектральная позиция острых линий будет соответствовать разнице между частотой возбуждающего и рассеянного света (рис. 3.3.2).

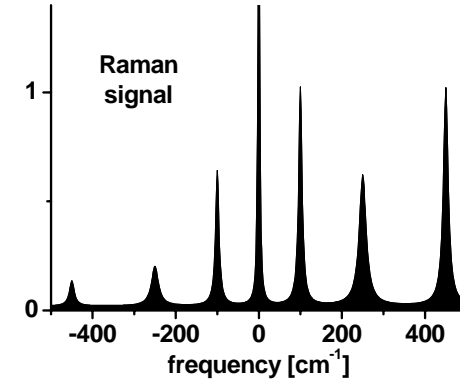


Рис. 3.3.2

### 3.3.2. Вид спектра КРС в различных материалах

В настоящем параграфе будем интересоваться достаточно высокочастотными колебаниями, которые соответствуют собственным колебаниям молекул в жидкостях и оптически фононам в кристаллах. Рассмотрим несколько частных случаев. В дальнейшем будем опускать зависимость четвертой степени от абсолютной величины частоты рассеянного света и линейную зависимость от интенсивности, а также будем считать, что мы всегда рассматриваем стоксовую часть спектра.

*КРС в некристаллических материалах.* Рассмотрим случай некристаллических материалов, когда колебания оптического типа являются локализованными на масштабах, много меньших длины волны видимого света. Локализованные колебательные моды не описываются плоскими волнами и поэтому не имеют хорошо определенного волнового вектора. Следовательно, можно пренебречь зависимостью поляризуемости от волнового вектора  $\mathbf{q}$  в выражении (3.3.13):

$$I_{if}(\vec{q}, \omega) \propto (n+1) \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{if}}{\partial u_j} \right)^2 \chi''(\omega). \quad (3.3.15)$$

Видно, что плотность колебательных возбуждений некристаллического материала проявляется в спектре КРС. Интенсивность КРС от данного колебательного возбуждения зависит от величины модуляции поляризуемости этим колебанием. Для некоторых колебаний данная модуляция оказывается строго равной нулю из-за свойств симметрии колебаний молекул или групп атомов. Тогда говорят о правиле отбора по типу колебаний. Чтобы убрать тривиальную зависимость от температуры, часто рассматривают приведенный спектр (reduced spectrum), т. е. деленный на фактор Бозе – Эйнштейна. Например, рассматривается величина

$$I_R = \frac{I(\omega)}{(n+1)} \propto \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{if}}{\partial u_j} \right)^2 \chi''(\omega). \quad (3.3.16)$$

В приведенном спектре (3.3.16) форма линии соответствует восприимчивости (например, лоренцевский контур для затухающего осциллятора).

При чтении статей нужно обращать внимание на определение, используемое авторами, так как иногда приведенным спектром могут быть названы комбинации

$$I_g = \frac{\omega I(\omega)}{(n+1)} \quad (3.3.17)$$

или

$$I_n = \frac{I(\omega)}{(n+1)\omega}. \quad (3.3.18)$$

Представление  $I_g$  (3.3.17) удобно рассматривать, когда в материале наблюдается широкое распределение по колебательным модам (большое неоднородное уширение). В этом случае можно пренебречь уширением колебательных мод из-за конечного времени жизни колебания и использовать восприимчивость для гармонического осциллятора (1.4.17):

$$I_g \propto \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{if}}{\partial u_j} \right)^2 g_j(\omega), \quad (3.3.19)$$

где  $g_j(\omega)$  – плотность колебательных мод с данной частотой колебания. Если изменением поляризуемости от частоты можно пренебречь, то  $I_g$  (3.3.17) пропорционально плотности колебательных состояний.

Если колебание является полностью локализованным на молекуле или небольшой группировке атомов, то в (3.3.8) достаточно учесть только сумму по соответствующей молекуле, тогда (3.3.8) переписывается в виде

$$\varepsilon_{if}(\vec{q}, Z(t)) = \sum_{\alpha} \varepsilon_{if}(\alpha, Z(t)). \quad (3.3.20)$$

Здесь экспонента может быть взята за единицу, так как длина волны света много больше размера молекулы. Тогда для выражения (3.3.18) важна лишь поляризуемость молекулы данным колебанием.

*Правила отбора в некристаллических молекулярных материалах.* Свойства тензора поляризуемости (иногда называют тензором КРС) относительно операций симметрии определяют *правила отбора по типу колебаний* в комбинационном рассеянии света (более подробно это обсуждается в учебниках и монографиях, посвященных КРС, например, [9]). По сути, применение группового анализа симметричных свойств означает следующее. Материальный тензор, к которому относится тензор поляризуемости, отражает свойства симметрии молекулы. Например, очевидно, что если молекула обладает симметрией куба, то компоненты тензора на главной диагонали равны друг другу. Эффект комбинационного рассеяния света связан с модуляцией величин компонент тензора вследствие смещений атомов. Смещения в результате данного колебания могут иметь такую симметрию, что она не изменяет тензор поляризации.

Например, антисимметричное колебание в линейной молекуле с центром симметрии в своих крайних положениях соответствует одной и той же поляризуемости молекулы для переменного электрического поля, так как переменное поле не имеет выделенного направления, и эти крайние положения неотличимы друг от друга. Рис. 3.3.3 иллюстрирует утверждение на примере антисимметричного колебания в молекуле  $\text{CO}_2$ .

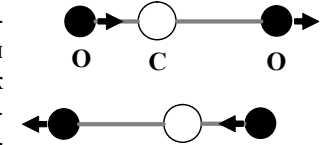


Рис. 3.3.3

Поэтому в линейном приближении поляризуемость молекулы не изменяется вследствие такого колебания и не дает вклада в спектр КРС. Интересно отметить, что рассмотренное колебание будет изменять дипольный момент молекулы и проявляться соответственно в спектре поглощения на частоте колебания (инфракрасное (ИК) поглощение). Существует общее *правило альтернативного запрета*: в молекулах с центром симметрии колебания проявляются либо в КРС, либо в ИК-поглощении, но не одновременно. Могут быть также моды, запрещенные и в КРС, и в ИК-поглощении

(молчание моды). Для молекул без центра симметрии правила альтернативного запрета нет.

При анализе проблемы, колебания какой симметрии могут модулировать тензор поляризуемости, тензорное представление раскладывается на неприводимые колебательные представления [9]. Те колебательные представления, которые участвуют в этом разложении, разрешены в спектре КРС. Другие колебательные представления имеют такую симметрию, которая несовместима с ненулевым тензором поляризуемости.

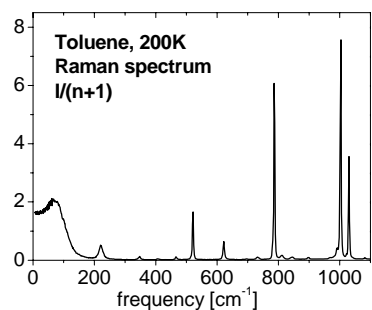


Рис. 3.3.4

Таким образом, спектр КРС молекулярного материала состоит из относительно острых линий на частотах, соответствующих колебательным модам молекулы. При этом в спектре КРС проявятся только «разрешенные» колебательные моды. Пример спектра КРС толуола приведен на рис. 3.3.4. Колебательный спектр молекул является уникальным в том смысле, что спектры разных молекул различны. Поэтому спектроскопия КРС широко используется как метод идентификации в физико-химических и других исследованиях.

В ковалентных некристаллических материалах ситуация несколько сложнее, поскольку нет естественного структурного образования, отделенного от окружения более слабыми силами. Поэтому характерные структуры, на которых локализовано колебание, могут отличаться для разных колебаний. Если рассматриваемое колебание локализовано на некоторой атомной группировке, то можно применить симметричные соображения для оценки правил отбора аналогично случаю молекулярных материалов. На рис. 3.3.5 показаны поляризованный (VV) и деполаризованный (VH) спектры КРС кварцевого стекла в представлении (3.3.17). Видно, что характерные пики в ковалентном некристаллическом материале, как правило, значительно шире по сравнению с молекулярными материалами (см. рис. 3.3.4). Обычно в спектре КРС некристаллических материалов можно выделить относительно низкочастотную часть спектра, которая соответствует колебательным модам, вовлекающим относительно большое число атомов в колебание. Для кварцевого стекла (см. рис. 3.3.5) это часть спектра ниже  $700\text{ см}^{-1}$ . Выше этой частоты видны хорошо определенные пики, которые соответствуют различным колебательным модам тетраэдра  $\text{SiO}_4$ , являющегося основной структурной единицей кварцевого стекла. Существует ин-

терпретация спектра КРС кварцевого стекла, в которой линии спектра относятся с конкретным типам колебаний, например, колебаниями связи Si-O или деформационным колебанием связей O-Si-O и т. д.

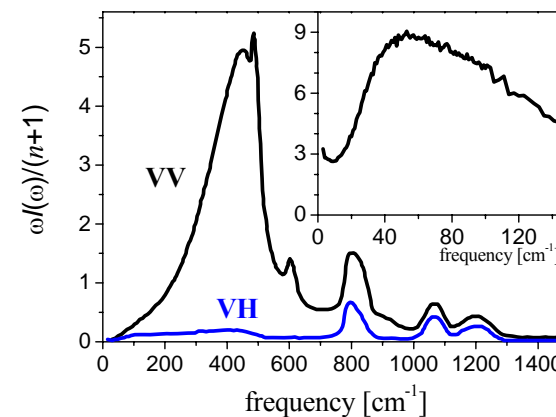


Рис. 3.3.5

Интерпретация низкочастотной части спектра КРС использует колебательные моды, вовлекающие несколько структурных единиц. Например, колебание на  $600\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию трехчленного кольца из связей Si-O, а относительно острый пик на  $490\text{ см}^{-1}$  – колебанию четырехчленного кольца из связей Si-O. При более низких частотах (ниже  $200\text{ см}^{-1}$ ) в спектре кварцевого стекла проявляются колебания преимущественно акустического типа.

На вставке рис. 3.3.5 показан непосредственно измеренный спектр КРС кварцевого стекла. Видно, что представление (3.3.17) имеет спектральную форму, заметно отличающуюся от непосредственно измеренного спектра. Поэтому при исследовании низкочастотной области чаще используют представление (3.3.18), которое для низких частот близко по форме к прямому измеряемому спектру.

**КРС в кристаллах.** При рассмотрении комбинационного рассеяния света в кристаллах удобно перейти к понятию индуцированной поляризуемости кристаллической ячейки (аналог поляризуемости молекулы в молекулярных материалах). Отличие от некристаллических материалов заключается в том, что в случае кристаллов колебания являются хорошо определенной плоской волной, описываемой экспонентой  $e^{i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)}$ . Иными словами, в отличие от некристаллических материалов, смещения атомов в результате колебания в различных кристаллических ячейках скоррелирова-

ны. Соответственно и поляризуемость среды, индуцированная колебательным возбуждением, является плоской волной, что приводит к закону сохранения по волновому вектору (3.3.2). Действительно, в выражении (3.3.12) можно считать, что суммирование производится не по атомам  $\alpha$ , а по кристаллическим ячейкам  $\alpha$ . Тогда, используя однородность материала, можно перейти к выражению, включающему в себя пространственную гармонику колебательной корреляционной функции, и аналог выражения (3.3.15) запишется в следующем виде:

$$I_{if}(\vec{q}, \omega) \propto \frac{(n+1)}{\omega} g(\omega) \sum_j \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial \xi(j, \vec{q})} \right)^2. \quad (3.3.19)$$

В (3.3.19) суммирование проводится по различным колебательным ветвям при данном значении  $\vec{q}$ . Значение  $\vec{q}$  мало по сравнению с зоной Бриллюэна, и с хорошей точностью можно считать, что измерения проводятся при  $\vec{q} = 0$  (т. е. изменение значения частоты данной ветви пренебрежимо мало при изменении  $\vec{q}$  с 0 до максимально доступных  $\vec{q}$ , которые составляют  $\sim 10^{-3}$  от границы зоны Бриллюэна).

В кристаллах также существуют правила отбора по типу колебания. Так как в КРС участвуют фононы с  $\vec{q} = 0$ , то анализ на свойства симметрии колебательных мод проводится в центре зоны Бриллюэна. В кристаллах различные направления не являются эквивалентными, поэтому может случиться так, что колебание, модулирующее определенную компоненту тензора поляризуемости, будет разрешено только для определенной комбинации поляризаций падающего и рассеянного света и запрещено для других. Это свойство используют для анализа спектров КРС в кристаллах по типу колебаний. Существуют справочные материалы, где написано, какие ненулевые значения могут принимать компоненты тензора КРС для данного неприводимого представления, которое описывает рассматриваемое колебательное возбуждение.

В кристаллах, как правило, спектр также представляется в виде достаточно узких линий (т. е. общий вид спектра напоминает рис. 3.3.4).

**Обозначения Порто.** Вид спектра в случае кристаллов может зависеть от того, вдоль какой кристаллической оси направлена поляризация падающего излучения и поляризация рассеянного света. Также часто интенсивности и позиции линий спектра КРС в кристаллическом материале могут меняться в зависимости от того, вдоль каких кристаллографических направлений направлены волновые вектора падающего и рассеянного излучения. Таким образом, при исследовании спектра КРС в кристаллах необходимо отмечать и условия по поляризации, и условия по направлению волновых векторов. Для удобства приняты следующие обозначения (обо-

значения Порто). Запись условия эксперимента вида “A(BC)D” обозначает, что в эксперименте исходное излучение с поляризацией вдоль кристаллографического направления “B” и волновым вектором вдоль кристаллографического направления “A” рассеивалось в излучение с поляризацией вдоль кристаллографического направления “C” и волновым вектором вдоль кристаллографического направления “D”.

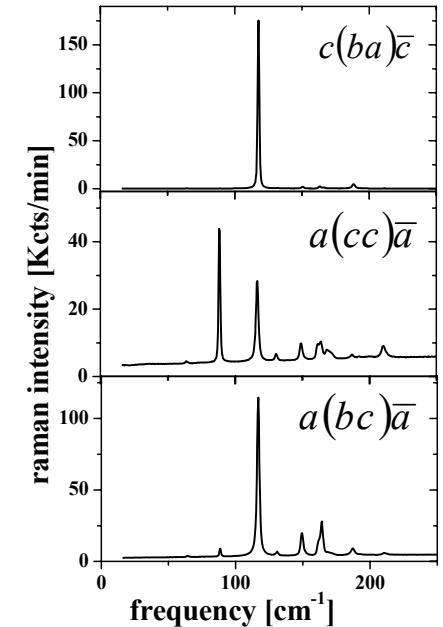


Рис. 3.3.6

### 3.3.3. Схема эксперимента

Характерная схема эксперимента по измерению спектра КРС показана на рис. 3.3.7. В этой схеме линза  $F$  на рис. 3.3.7 собирает рассеянный свет, который включает в себя также рассеяние без изменения частоты в образце и на элементах установки. Обычно упругая линия на несколько порядков превышает полезный сигнал КРС. Для того, чтобы подавить упругую линию, как правило, недостаточно однорешеточного монохроматора (типичные однорешеточные монохроматоры имеют степень подавления  $10^3$ ), поэтому используют двойные и тройные монохроматоры. В некоторых (редких) случаях требуется подавление на уровне до  $10^{10}$  степени.

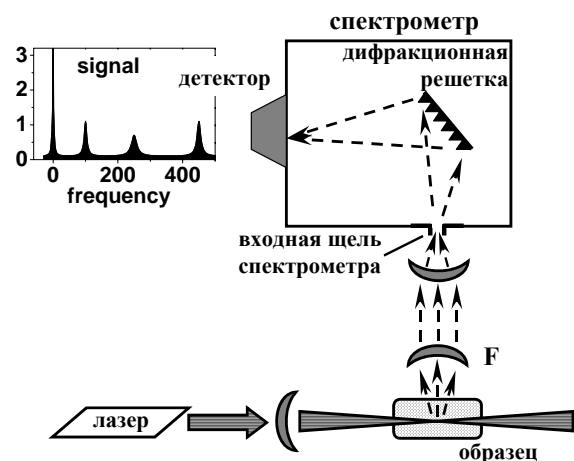


Рис. 3.3.7

Как видно из рис. 3.3.7, в типичной схеме луч лазера фокусируется в объеме образца, а затем изображение сфокусированного луча переносится на входную щель монохроматора. Такое проведение эксперимента определяет ряд особенностей КРС-эксперимента и требования к образцам.

1. Фокусировка луча означает возможность исследования малых образцов, вплоть до  $1 \text{ мкм}^3$ . (Более того, в настоящее время разрабатываются методики, которые позволяют собирать рассеянный свет и с еще более малых объемов, используя тонкое оптоволокно в канале рассеянного света.)

2. Можно проводить измерения КРС от интересующего объекта, находящегося внутри прозрачного тела, исключая при этом сигнал от этой внешней «оболочки». Например, как видно из рис. 3.3.8, можно поместить исследуемую жидкость внутри прозрачной ампулы, а затем перенести изображение на щель спектрометра и диафрагмировать часть изображения, соответствующую пересечению лазерного пучка и стенок ампулы. Аналогично можно исследовать включения в прозрачных образцах. Например, проводить анализ состава жидкости или воздуха внутри минералов или ископаемого льда, исследовать твердофазные включения.

3. Можно применять алмазные наковальни для создания высоких давлений, криостаты и печки для исследования в широком диапазоне температур.

4. Возможно применение высоких значений внешних полей (электрических, магнитных и т. д.).

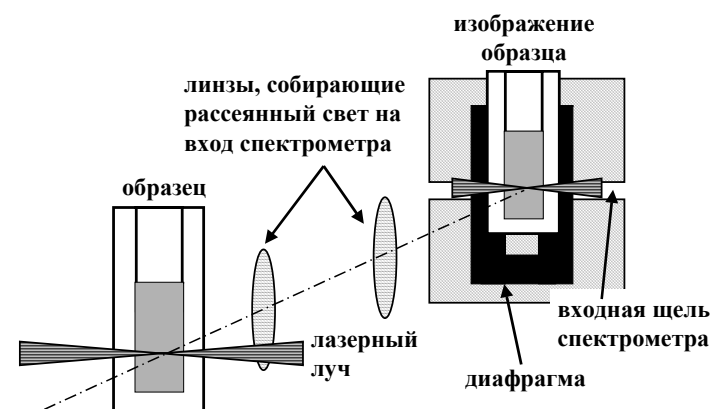


Рис. 3.3.8

*Факторы, мешающие при проведении исследования по КРС.*

1. В некоторых экспериментах интенсивность упругого рассеяния может быть очень большой. Эта проблема становится особенно острой в следующих ситуациях: исследуется низкочастотная часть спектра, ведется работа с непрозрачными материалами, используется геометрия рассеяния назад. При проведении эксперимента в таких условиях требуется очень высокая степень подавления упругой линии. Поэтому при планировании эксперимента, если возможно, стараются избегать ситуаций, сопровождающихся высоким вкладом упругого рассеяния.

2. Для экспериментов по КРС характерен низкий уровень полезного сигнала. В настоящее время использование многоканальных детекторов или фурье-спектрометров, когда одновременно анализируется широкий спектральный диапазон, позволяет измерять значительно более слабые спектры КРС, чем это было возможно ранее. Тем не менее, для ряда специальных задач низкий уровень сигнала КРС остается главным препятствием. Например, таким случаем является попытка создания систем, позволяющих измерять спектры КРС с нанометровым пространственным разрешением.

3. В некоторых случаях вклад фотолюминесценции в спектры неупругого рассеяния света может оказаться серьезным препятствием при исследовании КРС. Так как фотолюминесценция связана с электронным поглощением и последующим испусканием фотона, то в ряде случаев она может иметь интенсивность, заметно превышающую сигнал КРС. Особенно сложен корректный учет вклада фотолюминесценции при изучении широких

полос КРС, поскольку спектральная зависимость фотолюминесценции может заметно отличаться от частотно-независимого приближения. В случае, когда спектр КРС состоит из узких линий, проблема разделения спектра КРС и фотолюминесценции является более простой, потому что, как правило, фотолюминесценция меняется относительно плавно с изменением длины волны. Однако иногда, даже для спектра, состоящего из узких линий, высокий фотолюминесцентный фон может привести к тому, что сигнал КРС потеряется в шуме фотолюминесцентной подставки. Отметим, что схожая проблема может возникнуть при изучении КРС образцов, находящихся при высоких температурах (как правило, выше 1000 °С), так как вклад теплового излучения в такой ситуации может быть достаточно большим.

Есть несколько приемов, которые можно использовать для уменьшения проблемы фотолюминесценции. В ряде случаев (может быть даже в большинстве практических случаев) фотолюминесценция возникает из-за присутствия неконтролируемого количества примесей в исследуемом материале. Поэтому иногда избежать или частично решить проблему можно, уделив внимание синтезу чистого материала.

Так как фотолюминесценция связана с электронным переходом, то ее можно избежать или значительно ослабить при использовании длины волны значительно меньше или больше данного перехода. Как правило, проще реализовать ситуацию, когда энергия кванта света недостаточна для возбуждения электронного перехода (т. е. использование более «красного» света). Иногда удается снизить проблему вклада фотолюминесценции при увеличении энергии фотона. Поскольку полоса фотолюминесценции привязана к абсолютным значениям энергии, то может так случиться, что при более «фиолетовом» возбуждении линии спектра КРС попадут в область между возбуждающей линией и основной частью спектра фотолюминесценции

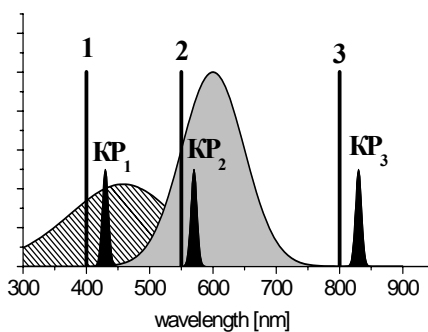


Рис. 3.3.9

Рисунок 3.3.9 иллюстрирует этот прием (выбор длины волны возбуждающего излучения) для подавления вклада фотолюминесценции при изучении колебательного спектра. Широкий серый контур – полоса фотолюминесценции, штрихованный контур – полоса возбуждения фотолюминесценции. Лазерная линия «2» – самый невыгодный случай для возбуждающей линии.

В случае линии «2» спектр КРС (условно обозначен как «КР<sub>2</sub>») попадает на интенсивную широкую полосу фотолюминесценции. Лазерная линия «3» соответствует случаю, когда энергия фотона недостаточна для возбуждения фотолюминесценции, а лазерная линия «1» хотя и возбуждает фотолюминесценцию, но ее спектр КРС попадает в область, относительно свободную от вклада фотолюминесценции.

Еще один методический прием при борьбе с фотолюминесценцией связан с временными характеристиками развития фотолюминесценции. В то время как КРС является мгновенным откликом, фотолюминесценция разгорается и высвечивается сравнительно медленно (от единиц наносекунд до микросекунд и даже миллисекунд). Поэтому, используя импульсное возбуждение и регистрацию сигнала, можно значительно подавить вклад фотолюминесценции в измеряемые спектры. Отметим, что этот же прием является эффективным способом борьбы с вкладом теплового фона.

### 3.3.4. Отличия от идеального колебательного спектра

*Однородное уширение.* Первая поправка, которую стоит обсудить, связана с конечным временем жизни фонона. Это приводит к тому, что функция восприимчивости, входящая в выражение (3.3.13), заменяется лоренцевским контуром, ширина которого связана со временем жизни колебания. Поэтому, изучая ширину линии КРС, часто можно сделать выводы о времени жизни колебания и о его температурной зависимости.

В некоторых случаях по температурной зависимости можно сделать вывод об основном канале релаксации колебательного возбуждения. Например, если основным каналом является развал оптического фонона на два акустических, то ширина линии предсказывается  $\propto(n+1/2)$ , а нелинейные зависимости требуют трехфононного взаимодействия.

В молекулярных жидкостях одной из причин уширения деполаризованных линий КРС может быть ориентационная релаксация молекулы, в то время как для поляризованных линий такого вклада нет. Это свойство используется при исследовании ориентационного движения молекул [20].

Отметим, что простая оценка времени жизни колебательной моды по ширине линии может быть сделана, если другие причины уширения пренебрежимо малы. Такое уширение называют однородным, так как оно одинаково для всех молекул. Более подробно вопрос определения времени жизни колебательной моды рассмотрен в ряде учебников и монографий (например, [1], [9]).

*Неоднородное уширение.*

Неоднородное уширение связано с распределением по частоте. Например, различные молекулы или структурные фрагменты вещества имеют несколько различающее значение частоты для данной колебательной моды. В жидкостях распределение по частоте может иметь динамический характер (для данного момента времени существует распределение по частоте колебания, а после усреднения по времени средняя частота одинакова для всех молекул).

Часто можно предположить, что распределение по частоте колебания описывается некоторым случайным параметром. Так как случайные величины, как правило, подчиняются гауссовой статистике, то ожидается, что и распределение колебательных мод по частоте будет описываться распределением Гаусса. Таким образом, в значительном числе случаев гауссовый контур является хорошим приближением для неоднородного уширения.

Если рассмотреть температурный интервал, в котором материал находится в твердой фазе и не испытывает превращений, то температурная зависимость ширины линии может быть хорошим индикатором механизма уширения. Такая возможность связана с тем, что однородный механизм обычно приводит к зависимости ширины линии от температуры (так как время жизни колебания имеет тенденцию увеличиваться с понижением температуры), а неоднородный – нет.

Другой способ, который используется для отличия однородного и неоднородного характера уширения, связан с различием их контуров. Если контур лоренцевский, то уширение однородное, если гауссов – то неоднородное. Для смешанного случая можно использовать описание контуром Фойгта (Voigt), который является сверткой контуров Гаусса и Лоренца. Описывая форму экспериментального спектра контуром Фойгта, в ряде случаев можно достоверно извлечь оба параметра – гауссов и лоренцевский, которые соответствуют неоднородному и однородному уширению.

### § 3.4. Комбинационное рассеяние света. Нарушение правила отбора по волновому вектору и особые случаи КРС

#### 3.4.1. Нарушение правила отбора по волновому вектору

Правило отбора по волновому вектору (3.3.2) запрещает появление в спектре акустических колебаний, так как для них дисперсия является линейной. Однако в аморфных материалах приближение плоской волны перестает быть справедливым для поляризуемости, индуцированной акустическими колебаниями, когда их эффективная длина становится порядка характерного масштаба неоднородностей в этом материале (1–10 нм). В этом случае в низкочастотной части спектра КРС возможно появление полосы, отражающей акустическую плотность колебаний. Такое происходит, например, в спектре аморфного кремния, стеклов и льда, характеризующегося «ледовым» беспорядком.

Отметим, что есть две причины отклонения волны индуцированной поляризуемости от приближения плоской волны. Первая – когда само акустическое колебание соответствует приближению плоской волны, а производная тензора поляризуемости по смещению в (3.3.11) флуктуирует в образце. Часто подобный тип беспорядка называют *электрическим беспорядком* (доминирует в случае льда и, по-видимому, для аморфного кремния). Вторая причина связана с отклонением самого колебательного возбуждения от приближения плоской волны. В этом случае говорят о *механическом беспорядке*. Характерным признаком механического беспорядка является отклонение от дебаевского приближения для плотности колебательных состояний, которое происходит на частотах значительно более низких, чем ожидаемая особенность на границе зоны Бриллюэна (особенность Ван-Хова [5]).

Нарушение правила отбора по волновому вектору возникает также в случае нанокристаллических материалов. Наиболее известный пример такого сорта – нанокристаллический кремний. В спектре КРС нанокристаллического кремния частично проявляются колебания с большими значениями волновых векторов, чем ожидается из закона сохранения квазиимпульса. Это приводит к понижению среднего положения линии КРС и к ее уширению, поскольку кривая дисперсии имеет максимум в точке Г (см. рис. 1.3.9), а большие значения волновых векторов соответствуют меньшим значениям частоты. Этот эффект используют для оценки размера нанокристаллитов по положению линии КРС.

Другой, часто встречающийся случай, когда нет жесткого правила отбора по волновому вектору, связан с измерением *двухфононного спектра*. Двухфононный спектр возникает по двум причинам:

1) в результате учета квадратичного члена в разложении (3.3.11), что соответствует нелинейной добавке к поляризуемости, индуцированной смещением атома;

2) при отклонении колебательного возбуждения от гармонического приближения. Эта причина появления двухфононного спектра связана с нелинейностью самого колебания (отличие эффективного потенциала от квадратичного).

Обе эти причины приводят к двухфононному спектру. Так как двухфононный процесс включает в себя генерацию/поглощение двух фононов, сумма волновых векторов которых близка к нулю, то понятно, что это могут быть два любых разнонаправленных фонона. Поэтому если колебания не запрещены правилами отбора по типу колебаний, то все они могут проявиться в спектре КРС. Следовательно, в случае кристаллов двухфононные спектры могут быть использованы для изучения плотности колебательных состояний. Например, несовпадение максимума двухфононного спектра в алмазе с удвоенной частотой основной линии послужило стимулом для поиска особенности кривой дисперсии, которая имеет экстремум не в особых точках зоны Бриллюэна.

Надо отметить, однако, что в большинстве случаев двухфононные спектры на три порядка менее интенсивны по сравнению с основным спектром. Это затрудняет их измерение и анализ в тех случаях, когда в области двухфононного рассеяния присутствуют интенсивные линии КРС первого порядка.

### 3.4.2. Особые случаи КРС

Существуют некоторые специфические эффекты в КРС, которые в ряде случаев дают дополнительные возможности для экспериментатора по сравнению с «обычным» КРС, и на их основе реализованы особые экспериментальные методики.

*Поляритоны.* До сих пор кривая дисперсии оптических фононов, рассматривалась нами как не зависящая от волнового вектора вблизи точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ). Однако в случае, когда поперечное колебание сопровождается генерацией дипольного электрического момента,  $\omega(k)$  имеет особенность вблизи  $k = 0$ . Это означает, что колебание как бы включает в себе электромагнитную волну с той же частотой и тем же волновым вектором. Существует точка вблизи  $k = 0$ , когда на этой частоте и при этом вол-

новом векторе в кристалле могла бы распространяться электромагнитная волна (рис. 3.4.1).

Поэтому вблизи точки пересечения кривой дисперсии электромагнитной волны и колебательной моды необходимо совместно решать уравнения для колебания и электромагнитной волны. Решение этих уравнений (подробнее в § 3.5) приводит к расщеплению кривых дисперсии. Образуются две ветви решения, которые вдали от точки пересечения ведут себя подобно чисто колебательному или чисто электромагнитному решению, а вблизи точки пересечения имеют смешанную природу (см. рис. 3.4.1).

Смешанные состояния называются поляритонами. Кривая дисперсии для поляритонов несет в себе информацию о диэлектрической восприимчивости на данных частотах. Поэтому изучение поляритонов интересно для получения значений  $\varepsilon(\omega)$ .

Для изучения поляритонов необходимо реализовать такие условия КРС эксперимента, когда волновой вектор рассеяния  $q$  будет соответствовать волновым векторам вблизи «точки пересечения» на рис. 3.4.1. В реальности волновые вектора поляритонов соответствуют рассеянию волн видимого диапазона на малые углы. Это следует из того, что характерные частоты колебаний ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) во много раз меньше длины волны видимого диапазона ( $\sim 20\,000 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому условие, чтобы волновой вектор рассеяния был мал, соответствует малости угла рассеяния. Обычно при исследовании поляритонов используют углы порядка единиц градусов.

Исследование поляритонов дает возможность определить диэлектрическую проницаемость на таких высоких частотах, которые затруднительно исследовать другими методами.

*Резонансное КРС.* Когда длина волны лазерной линии, используемой при проведении КРС эксперимента, находится вблизи какого-либо из разрешенных переходов, в ряде случаев происходит значительное увеличение интенсивности рассеянного света. Для простой интерпретации этого эффекта рассмотрим описание эффекта КРС на языке урвней. Акт комбина-

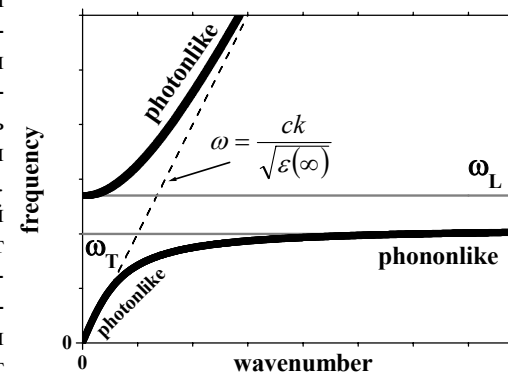


Рис. 3.4.1



ционного рассеяния света рассматривается как одновременное возбуждение молекулы на виртуальный возбужденный уровень и испускание фотона рассеяния. При этом молекула возвращается в состояние с возбужденным колебанием (рис. 3.4.2, левая схема).

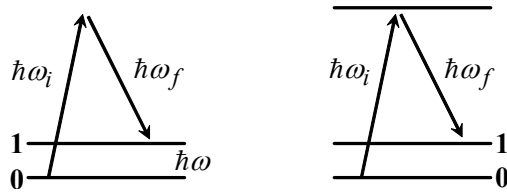


Рис. 3.4.2

Рассмотрим случай, когда виртуальный уровень оказывается близким к электронному уровню, соответствующему разрешенному электронному переходу. В этом случае вероятность процесса комбинационного рассеяния может резко возрасти (рис. 3.4.2, правая схема). Поэтому вблизи края поглощения или полосы поглощения возможно резкое увеличение интенсивности линий КРС. В таком случае говорят, что комбинационное рассеяние света попадает в резонанс с электронным переходом, и эффект усиления интенсивности КРС называют эффектом резонансного комбинационного рассеяния света. В некоторых случаях резонансного КРС линия спектра может усиливаться на несколько порядков по сравнению с нерезонансными условиями.

Рассмотрим эффект резонансного КРС в простом приближении. Эффект комбинационного рассеяния можно описать как модуляцию электронной поляризуемости молекулы колебательной модой. Сигнал рассеянной волны увеличивается при увеличении амплитуды индуцируемой поляризуемости. Можно считать, что если электрическая поляризуемость увеличится по своей величине вследствие каких-то причин, то часть поляризуемости, которая модулируется колебательной модой, также может увеличиться. Электронная поляризуемость возрастает для тех длин волн, которые попадают в область электронного перехода, что может привести к увеличению дополнительного вклада в поляризуемость, который создается колебательной модой. В этом случае получается резонансный эффект увеличения КРС. Отметим, что не всегда попадание в край (полосу) поглощения приводит к резонансному эффекту. Например, электронная поляризуемость может возрастать, а часть поляризуемости, которая модулируется колебательной модой, – нет. Тогда эффекта резонансного КРС не будет.

Это происходит в том случае, когда электронное состояние имеет слабое взаимодействие с колебательной модой (говорят о слабом электрон-фононном взаимодействии).

Резонансное КРС используется и как метод увеличения КРС по сравнению с нерезонансными условиями. Такая необходимость возникает в следующих случаях:

- 1) для увеличения сигнала КРС по сравнению с вкладом фотолюминесценции;
- 2) исследование спектра КРС от распределенных в материале включений, сигнал которых в нерезонансных условиях может оказаться слишком малым;
- 3) когда материал является неоднородным по составу и разные части материала имеют различный край поглощения. В этом случае КРС оказывается резонансным для тех или иных неоднородностей в зависимости от длины волны лазера. Например, углеродные нанотрубки имеют край поглощения, который зависит от диаметра нанотрубки. Поэтому при различных длинах волн возбуждения трубки с разным диаметром оказываются в резонансных условиях. Таким образом, есть возможность, варьируя длину лазерной линии, исследовать спектр углеродных нанотрубок различного диаметра.

*Гиперкомбинационное рассеяние света.* Гиперкомбинационное рассеяние света (ГКР) связано с нелинейностью в разложении диэлектрической проницаемости по полю. Запишем дипольный момент материала, раскладывая его в ряд по электрическому полю:

$$P_i = P_0 + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (3.4.1)$$

Модуляция коэффициента  $\alpha$  колебательной модой приводит к эффекту КРС, а модуляция коэффициента  $\beta$  – к ГКР.

В отсутствие этой модуляции квадратичный член с коэффициентом  $\beta$  является ответственным за генерацию второй гармоники (и некоторые другие нелинейные оптические эффекты). Если коэффициент  $\beta$ , ответственный за удвоение частоты, модулируется смещениями атомов из положения равновесия, то возникает ГКР, где частота колебания определяется как разница между линией неупругого рассеяния света и удвоенной частотой лазерного возбуждения.

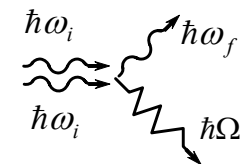


Рис. 3.4.3

Особенностью ГКР является практически полное снятие правил запрета на симметрию колебаний, которые могут давать вклад в ГКР. Поэтому данный метод предоставляет дополнительные возможности исследователям. Основным его недостатком заключается в том, что ГКР является крайне

слабым процессом. Интенсивность ГКР квадратично зависит от возбуждения, поэтому для измерения ГКР используют импульсное возбуждение высокой интенсивности. В некоторых материалах необходимая интенсивность вызывает оптический пробой. Эффект оптического пробоя ограничивает круг материалов, которые могут быть исследованы методом ГКР. Тем не менее, в ряде научных задач ГКР оказывается крайне полезной методикой.

*Вынужденное комбинационное рассеяние света.* Вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР) связано с теми случаями, когда нельзя пренебречь вынужденным испусканием рассеянного фотона в поле волны КРС. Действительно, до сих пор процесс рассеяния считался спонтанным с точки зрения квантовой физики, а при достаточно больших полях на частоте рассеянной волны может оказаться необходимым учет вынужденного рассеяния. Интенсивность вынужденного рассеяния быстро растет с ростом интенсивности, и в первом приближении ВКР описывается как параметрический процесс. (На классическом языке эффект ВКР можно описать как генерацию колебательного возбуждения частотой биения между возбуждающей и рассеянной волной.)

Обычно для генерации ВКР необходимы импульсные лазеры. Однако с появлением длинных оптических волокон ВКР стало наблюдаемым и для относительно низких интенсивностей непрерывных лазеров.

По-видимому, эффект не имеет никакой специфики, которая позволяла бы с его помощью получать новую информацию о конденсированной среде. На практике этот эффект используют для создания новых источников лазерного излучения.

*Активная КР-спектроскопия.* Особенностью процессов ВКР является когерентное состояние генерируемых колебательных мод. Используя эффект ВКР, можно оптическим способом генерировать когерентное состояние колебательных мод, избыточное по сравнению с тепловым распределением. Если затем методом КРС протестировать эти неравновесные состояния, то получится вариант активной спектроскопии. Будем называть его «активной КР-спектроскопией». Область активной КР-спектроскопии является достаточно обширной [1].

Рассмотрим реализацию методики активной КР-спектроскопии на примере прямого исследования времени жизни колебательной моды. В наиболее распространенной схеме фигурируют четыре электромагнитных волны. Две волны большой интенсивности являются волнами накачки, разница между частотами этих волн равна частоте колебательной моды:  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ . Когда интенсивности этих двух волн находятся в режиме ВКР, происходит интенсивное заселение когерентных колебательных со-

стояний. Для их исследования используется третья монохроматическая волна, которую называют «пробной волной», имеющей маленькую интенсивность. Пробная волна рассеивается в образце с поглощением колебательного состояния, сгенерированного первыми двумя модами. В результате этого неупругого рассеяния получается четвертая волна:  $\omega_3 + \Omega = \omega_4$ . Этот процесс называют когерентным антистоксовым комбинационным рассеянием света (КАРС, coherent anti-stokes Raman scattering, CARS).

Описанная схема называется 4-волновым смещением: две волны раскачивают на резонансной частоте молекулярное колебание, а третья волна рассеивается в четвертую с изменением частоты на величину молекулярного колебания:  $\omega_4 = \omega_3 + (\omega_1 - \omega_2)$ . Рисунок 3.4.4 изображает происходящие процессы с квантами света при 4-волновом смещении.

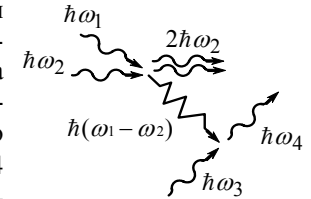


Рис. 3.4.4

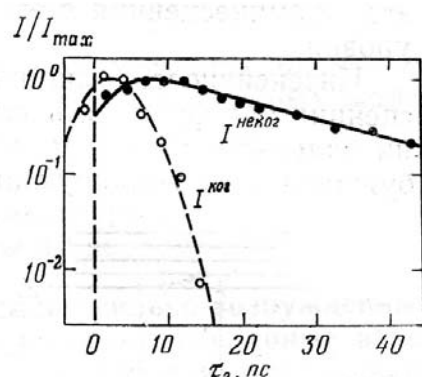
При исследовании времени жизни молекулярного колебания пробная волна запускается в образец с некоторой задержкой  $\tau$  после двух лучей, создающих неравновесные колебательные моды. Измеряется интенсивность сигнала рассеяния для пробного луча как функция времени задержки  $\tau$ . Таким образом, определяется время релаксации колебательной моды. При измерении времени релаксации когерентного состояния  $\tau_2$  (аналог однородной ширины линии в спектре спонтанного КРС) измеряется рассеяние в направлении, определяемом законом сохранения импульса:

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_3 + (\vec{k}_1 - \vec{k}_2). \quad (3.4.2)$$

При исследовании времени затухания неравновесной заселенности  $\tau_1$  исследуется рассеяние под углами, где не выполняется условие (3.4.2). Действительно, эффективный волновой вектор у оптических колебательных возбуждений существует только за счет сфазированности колебательных мод. При отсутствии когерентности колебательных мод нарушается условие (3.4.2). В этом случае происходит рассеяние, превышающее спонтанное КРС без выделенного направления в пространстве за счет избыточной заселенности. Таким образом, зависимость такого некогерентного рассеяния от времени задержки будет характеризовать время релаксации избыточной заселенности  $\tau_1$ .

В описанном методе активной КР-спектроскопии необходимо использовать импульсные лазеры (в пикосекундном диапазоне), иметь возможность создания необходимой отстройки  $\omega_2 - \omega_1$  (перестраиваемый лазер). На рис. 3.4.5 показана зависимость когерентного (светлые кружки) и неко-

герентного рассеяния (черные кружки) от времени задержки. Измерения проводились для валентных колебаний С-Н в этаноле [1].



В реальных материалах отношение  $\tau_1/\tau_2$  меняется от  $10^{11}$  (жидкий азот) до 1,5–3 в сложных молекулах. Преимущества активной КР-спектроскопии при определении времени жизни колебательных мод заключаются в следующем:

- 1) в возможности определения  $\tau_2$  в неоднородно уширенных колебательных полосах;
- 2) в возможности определения  $\tau_1$ , что является недоступным для других экспериментальных методик.

Кроме определения времени жизни, активная КР-спектроскопия дает возможность исследовать неоднородно уширенные полосы и проводить их разложение на составляющие. Можно исследовать канал релаксации возбужденной колебательной моды, т. е. определять, в какое колебание переходит энергия данной колебательной моды при затухании. Для этого можно, например в четырехволновой схеме, измерить интенсивность рассеяния пробной волны, сопровождающегося поглощением другой (не  $\Omega$ ) колебательной моды.

*Гигантское комбинационное рассеяние света.* Эффект гигантского комбинационного рассеяния света (surface enhanced Raman scattering) связан со случаем, когда рассеивающий объем находится рядом с металлической поверхностью, имеющей неровности нанометрового размера, или рядом с металлическими кластерами нанометрового размера. В этом случае также может произойти резкое усиление интенсивности рассеяния. Обычно это происходит, когда металл является Ag, Au, реже Cu Al, и когда используется длина волны лазера, соответствующая частоте плазмонного

резонанса для металлических кластеров (в случае шершавой поверхности – для плазмонного резонанса неровностей поверхности). Частота *плазмонного резонанса* – это частота света, возбуждающая коллективные колебания свободного электронного газа с наибольшей амплитудой. Область проявления эффекта гигантского КРС составляет порядка 1–10 нм от металлической поверхности.

В реальности эффект гигантского КРС позволяет усилить сигнал КРС в  $10^5$ – $10^6$  раз, а теоретические модели предсказывают коэффициенты усиления, достигающие  $10^{10}$  и выше. Поэтому этот эффект привлекает достаточно большое внимание исследователей и активно используется на практике. Эффект гигантского КРС применяют в тех случаях, когда необходимо получить спектр от очень малого количества исследуемого вещества. Обычно это задачи, возникающие при исследованиях в области биологии и медицины, где необходимо зарегистрировать наличие малого количества известного вещества. Другим направлением, активно использующим возможности гигантского КРС, является исследование КРС от малой области исследуемого вещества или даже от одной молекулы. В данном случае измерение сигнала от малого количества вещества позволяет избежать усреднения спектра по большому ансамблю частиц (молекул), что позволяет лучше понять индивидуальные характеристики частиц (молекул).

Существует несколько эффектов, приводящих к гигантскому КРС:

- 1) эффект локального усиления электромагнитного поля вблизи металлического острия (т. е. исследуемая молекула находится в очень интенсивном поле лазерной волны);
- 2) квазирезонанс с плазмонами (некоторый аналог резонансного КРС, где роль переходов играет движение электронов в металлическом кластере);
- 3) химическая связь исследуемой молекулы и металлического кластера, т. е. образуется некоторая новая молекула, обладающая гигантской поляризуемостью.

Гигантское КРС используют также для развития техники измерения КРС от образца нанометрового размера. С помощью оптического микроскопа можно осветить и снять сигнал с области порядка микрона. Поднесение металлического кончика атомно-силового микроскопа усиливает сигнал вокруг этого кончика в диапазоне нескольких нанометров. За счет эффекта гигантского КРС достигаются две цели. Первая – сам сигнал от очень малой области становится многократно усиленным. Вторая – сравнение сигнала от более масштабной области порядка микрона без поднесения иглы со случаем, когда игла поднесена к поверхности, позволяет выделить сигнал, ассоциирующийся именно с этой нанометровой областью.

### § 3.5. Метод поглощения инфракрасного света

Исторически самым первым методом изучения колебательного спектра в конденсированных средах, который получил широкое распространение, был метод измерения спектра поглощения инфракрасного излучения. Действительно, ожидается, что если частота электромагнитной волны и колебания совпадают, то такая электромагнитная волна может поглотиться. В эпоху, когда не было ни реакторов, ни лазеров, метод поглощения инфракрасного излучения был практически единственным для достаточно аккуратного изучения колебательных спектров. Методика комбинационного рассеяния света в «долазерную» эпоху сильно уступала методу инфракрасного (ИК) поглощения по простоте реализации. Вплоть до настоящего времени метод инфракрасного поглощения является одним из лидеров в задачах идентификации материала.

#### 3.5.1. Принцип метода и основные формулы

Если при колебательном возбуждении изменяется локальный дипольный момент, то можно ожидать, что электромагнитная волна с такой же частотой, как колебание, будет эффективно поглощаться этим колебанием. На квантовом языке – будет происходить поглощение фотона с генерацией фонона.

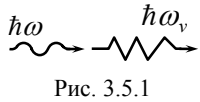


Рисунок 3.5.1 иллюстрирует данный процесс. В процессе поглощения должен выполняться закон сохранения энергии:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_v. \quad (3.5.1)$$

А если колебание описывается плоской волной с некоторым волновым вектором  $q_v$ , то должен выполняться закон сохранения импульса:

$$\vec{q} = \vec{q}_v, \quad (3.5.2)$$

где  $q$  – волновой вектор электромагнитной волны. Коэффициент поглощения  $\alpha_+(\omega)$ , описывающий процесс, изображенный на рис. 3.5.1, записывают в виде

$$\alpha_+(\omega) = \frac{\omega}{2} \frac{1}{\hbar V} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle P(t)P(0) \rangle. \quad (3.5.3)$$

Под  $P$  будем понимать соответствующую проекцию дипольного момента на направление электрического вектора электромагнитной волны.

*Однофононный спектр и колебательные моды.* Разлагая дипольный момент в ряд по нормальным координатам вблизи положения равновесия

$$P(t) = \langle P \rangle + \sum_j \frac{\partial P}{\partial \xi_j} \xi_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 P}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \xi_j(t) \xi_k(t) + \dots, \quad (3.5.4)$$

можно выделить слагаемые для поглощения одного фотона, двухфононное поглощение и т. д.

Учитывая ортогональность нормальных колебаний, из уравнений (3.5.3) и (3.5.4) получаем выражение для однофононного спектра

$$\alpha_+(\omega) = \frac{\omega}{2} \frac{1}{\hbar V} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_j \left( \frac{\partial P}{\partial \xi_j} \right)^2 \langle \xi_j(t) \xi_j(0) \rangle. \quad (3.5.5)$$

Используя ФДТ, перепишем (3.5.5) в следующем виде:

$$\alpha_+(\omega) \propto \omega(n+1) \sum_j \left( \frac{\partial P}{\partial \xi_j} \right)^2 g_j \chi_j''(\omega). \quad (3.5.6)$$

В выражении (3.5.6)  $n$  – распределение Бозе – Эйнштейна,  $g_j$  – количество  $j$ -х колебательных мод, а  $\chi_j''(\omega)$  соответствует восприимчивости  $j$ -й колебательной моды. Для того, чтобы учесть коэффициент  $\omega$  в выражении (3.5.6), удобно представить экспериментальные данные в виде  $\alpha(\omega)/\omega$ .

Если материал характеризуется наличием узких линий в колебательном спектре, то эти линии также проявятся в ИК-спектре поглощения. В случае чисто гармонического спектра:

$$\alpha_+(\omega) \propto \omega(n+1) \sum_j \left( \frac{\partial P}{\partial \xi_j} \right)^2 g_j \delta(\omega - \omega_j). \quad (3.5.7)$$

Таким образом, в ИК-поглощении мы видим плотность колебательных состояний, взвешенную с коэффициентом, определяющим, насколько эффективно данное колебание модулирует дипольный момент.

*Температурная зависимость.* Отметим, что коэффициент  $\alpha_+(\omega)$  не описывает корректно полное поглощение  $\alpha(\omega)$ , так как кроме прямого процесса, изображенного на рис. 3.5.1, есть и обратный процесс испускания фотона с исчезновением колебательного кванта. Рассмотрим однофотонные процессы поглощения и испускания. Применяя ФДТ, коэффициенты для прямого,  $\alpha_+$ , и обратного,  $\alpha_-$ , процессов описываются выражениями

$$\begin{aligned} \alpha_+(\omega) &\propto (n+1) \chi_p''(\omega), \\ \alpha_-(\omega) &\propto n \chi_p''(\omega), \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

а полное поглощение  $\alpha(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \alpha_+(\omega) - \alpha_-(\omega) = \chi_p''(\omega). \quad (3.5.9)$$

Из (3.5.9) следует, что интенсивность однофононного поглощения не зависит от температуры [9]. Для двухфононных процессов это утверждение несправедливо.

**Правило отбора по волновому вектору.** Волновой вектор инфракрасных фотонов очень мал по сравнению с зоной Бриллюэна (здесь еще большая малость, чем для случая видимого света). Обычно можно считать, что  $q = 0$  с точки зрения колебаний, если только не рассматривается специфика поляритонов, которую обсудим отдельно в п. 3.5.3. В выражении, приведенном в п. 3.5.3, учтен фактор  $q$ , а в выражении (3.5.3) он опущен. Пока будем считать, что поляритонное расщепление для нас не важно либо потому, что материал является некристаллическим, либо из-за того, что кристаллическая пластинка (объем изучаемого материала) имеет толщину много меньше, чем длина волны инфракрасного фотона (длина волны инфракрасного фотона с частотой  $1000 \text{ см}^{-1}$  соответствует длине волны  $10 \text{ мкм}$ ).

Интенсивность поглощения инфракрасного излучения колебательной модой зависит от модуляции дипольного момента данным колебанием. Некоторые колебания в силу своих симметричных свойств не могут модулировать дипольный момент, что приводит к правилам отбора для ИК-спектра по типу симметрии колебаний. Правила отбора по типу колебаний обсуждаются, например, в [9]. Рецепт состоит в том, чтобы разложить векторное представление (по которому преобразуется дипольный момент) по неприводимым представлениям для данной молекулы или кристалла в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Те неприводимые представления, которые не содержатся в таком разложении, запрещены для ИК-поглощения.

### 3.5.2. Экспериментальная реализация

Идейно измерение ИК-поглощения очень просто: нужно послать на образец электромагнитную волну и измерить пропускание как функцию частоты этой волны. Из пропускания можно рассчитать коэффициент поглощения, который и связан с колебательными возбуждениями (3.5.7). Первоначально в эксперименте по измерению ИК-поглощения применялись дисперсионные спектрометры с призмами или дифракционными решетками. При использовании дисперсионных элементов исходный белый свет разлагался на монохроматические компоненты и измерялось пропускание или, наоборот, производился спектральный анализ уже прошедшего света.

В современных спектрометрах обычно применяется другой подход к определению спектральной характеристики функции пропускания. В этих спектрометрах используется гармонически модулированный во времени

сигнал и фурье-анализ интенсивности прошедшего сигнала. Эти спектрометры называются *фурье-спектрометрами*. В них используется интерферометр Майкельсона, в котором зеркало одного из оптических плеч является сканируемым. Общая схема фурье-спектрометра показана на рис. 3.5.2. Рассмотрим принципы его работы.

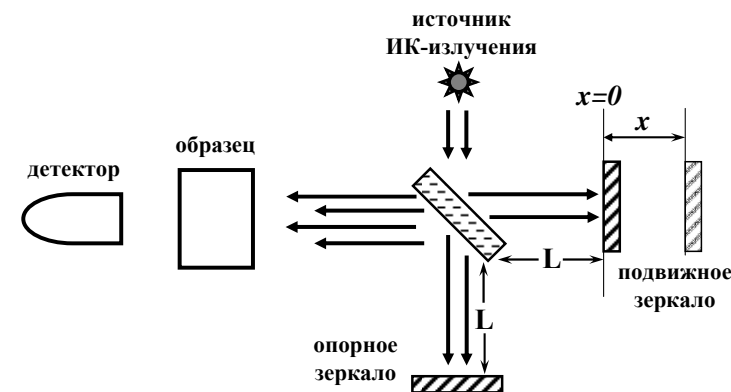


Рис. 3.5.2

Пусть  $R(\omega)$  – спектр источника ИК-излучения, а  $T(\omega)$  – искомая функция ИК-пропускания образца. В «нулевом» положении ( $x = 0$ ) весь спектр источника посылается на образец. При отклонении зеркала от «нулевого» положения интерференция пучков света, пришедших из двух плеч интерферометра, приводит к тому, что интенсивность данной спектральной компоненты, падающей на образец, зависит гармонически от значения  $x$ . Умножая спектр источника на функцию пропускания образца, получаем интенсивность спектральной компоненты прошедшего света через образец при данном положении подвижного зеркала:

$$I_{\omega}(x) = T(\omega)R(\omega)\cos(kx), \quad (3.5.10)$$

где  $k = \omega/c$  – волновой вектор ИК-волны. Суммируя вклад от всех спектральных компонент, получаем сигнал на детекторе фурье-спектрометра:

$$I(x) = \int T(\omega)R(\omega)\cos(ax/c)d\omega. \quad (3.5.11)$$

Таким образом, произведение  $T(\omega)R(\omega)$  определяется обратным фурье-преобразованием по экспериментальным данным  $I(\omega)$ . Измерение сигнала на детекторе в отсутствие образца позволяет определить независимо  $R(\omega)$  и, тем самым, найти искомую  $T(\omega)$ .

Для контроля положения подвижного зеркала (точность определения этого положения влияет на точность определения спектральных позиций линий поглощения) в фурье-спектрометрах используется интерференционная картина от лазера с известной длиной волны.

Преимуществами фурье-спектрометров считаются:

- 1) круговая апертура (нет необходимости в щелях как в дисперсионных спектрометрах);
- 2) одновременность измерения во всем диапазоне, что улучшает соотношение сигнал/шум в 10 раз.

Таким образом, фурье-спектрометры позволяют значительно быстрее и точнее проводить измерение ИК-поглощения по сравнению с дисперсионными спектрометрами.

Существуют также различные схемы эксперимента по измерению ИК-поглощения.

*Эксперимент на пропускание.* Схема, в которой измеряется отношение интенсивностей падающего и прошедшего света как функция частоты электромагнитной волны. Существует оптимум толщины материала для исследования – она должна быть порядка обратной величины линейного коэффициента поглощения для исследуемых линий. В некоторых случаях это требование трудно выполнить, так как для собственных частот коэффициент поглощения может достигать  $10^4$ – $10^5$  1/см, что соответствует размерам образца порядка 0,1–1 мкм. Чтобы приготовить исследуемый материал такой толщины, используют несколько различных приемов: приготовление тонких образцов, растворение исследуемого вещества в буферной жидкости или запрессовывание порошка исследуемого вещества в таблетки из материала, прозрачного в ИК-диапазоне (например, в KBr).

При исследовании примесей в материале высокий коэффициент поглощения является преимуществом ИК-методики на пропускание. Методика ИК-поглощения может регистрировать спектр примесей, содержащихся на уровне сотых долей процента от основного материала.

*Эксперимент на отражение.* В ряде случаев, когда проблематично использование достаточно тонких образцов, исследуют спектры на отражение. В спектрах на отражение получают действительную часть диэлектрической проницаемости. Поглощение, соответствующее мнимой части диэлектрической проницаемости, может быть затем получено с использованием соотношения Крамерса – Кронига.

*Эксперимент с использованием полного внутреннего отражения.* Другой способ исследования тонкого слоя образца использует эффект полного внутреннего отражения (ПВО, в англоязычной литературе ATR – attenuated total reflection).

Идея этого метода представлена на рис. 3.5.3, где исследуемый образец помещен на специальный кристалл ATR. При этом прижатием или другим способом достигается оптический контакт между образцом и кристаллом. Луч инфракрасного света посылается в кристалл так, чтобы на границе кристалла и образца произошло полное внутреннее отражение. За счет волновой природы света в месте отражения пучок инфракрасного света зайдет в исследуемый материал на некоторую глубину  $d_p$ . Таким образом, функция пропускания для света, вышедшего из кристалла ATR, будет включать в себя поглощение исследуемого материала толщиной  $d_p$ .

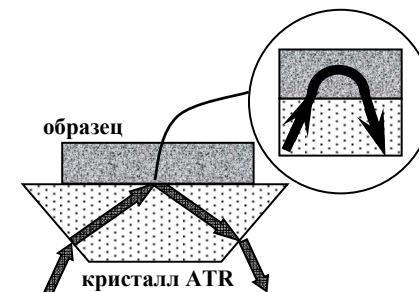


Рис. 3.5.3

Глубина проникновения света в исследуемый материал  $d_p$  определяется значением угла падения  $\theta$ , показателями преломления кристалла  $n_p$  и образца  $n_s$ :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \theta - (n_p - n_s)^2)^{1/2}}. \quad (3.5.12)$$

Характерный масштаб величины  $d_p$  порядка микрона, что, согласно приведенной выше оценке, является подходящей величиной для исследования собственных колебательных мод. Можно варьировать глубину проникновения инфракрасного света, выбирая различные значения угла  $\theta$ , и, например, исследовать свойства материала вблизи поверхности с пространственным разрешением порядка десятых долей микрона.

### 3.5.3. Отклонения от правил отбора

*Многофононные спектры.* Высокая интенсивность ИК-поглощения для разрешенных колебательных мод приводит к тому, что процессы высоких порядков также будут интенсивно проявляться в экспериментальных спектрах. В ряде случаев это может ограничить экспериментатора в спектральной области, которая доступна для исследования малых концентраций примеси в образце, так как в случае «толстого» образца соответствующий спектральный диапазон будет непрозрачным. Например, алмаз поглощает ИК-излучение в области  $1660$ – $5000$   $\text{см}^{-1}$  за счет многофононных процессов,

что затрудняет исследование ИК-поглощения примесей в данном спектральном диапазоне.

При рассмотрении двухфононного поглощения ограничимся случаем, когда двухфононность возникает из-за квадратичного члена в разложении (3.5.4). В случае кристаллов правило отбора по волновому вектору трансформируется в условие на взаимное значение волновых векторов для двух фононов:

$$q_1 \cong q_2. \quad (3.5.13)$$

Двухфононное поглощение имеет более резкую температурную зависимость – оно растет с увеличением температуры:

$$\alpha_2 = (n(\omega_1)+1)(n(\omega_2)+1) - n(\omega_1)n(\omega_2) = 1 + n(\omega_1) + n(\omega_2) \approx 1 + 2n(\omega). \quad (3.5.14)$$

В последнем равенстве предполагается, что выполнено условие (3.5.13) и фононы относятся к одной колебательной ветви.

Так как двухфононное поглощение «снимает» правило отбора по волновому вектору, то в этом случае все колебания данной ветви проявляются в спектре поглощения, и двухфононные спектры можно использовать для получения информации о плотности колебательных состояний (для аккуратного вычисления нужно учесть правила отбора по колебаниям и свертку по различным направлениям). Наиболее интенсивное поглощение должно наблюдаться для фононов, появляющихся вблизи границ зоны Бриллюэна, где плотность колебательных состояний обычно имеет максимум (особенность Ван-Хова).

*Примесное поглощение.* Наличие примесей также снимает правило отбора по волновому вектору и может служить приемом для оценки спектральной формы плотности колебательных состояний, если нет других мешающих факторов.

Действительно, в кристаллическом материале колебательные моды с волновыми векторами, не удовлетворяющими (3.5.2), запрещены для ИК-поглощения. Пусть в материале есть примеси, тогда собственные колебательные моды материала приводят к появлению индуцированного дипольного момента на этих примесях (естественно, на частоте колебательной моды). В отсутствие дальнего порядка в расположении примесей индуцированный дипольный момент не описывается плоской волной, т. е. не имеет волнового вектора и не обязан удовлетворять условию (3.5.2). Таким образом, дипольный момент на примесях, индуцированный собственными колебательными модами кристалла, приведет к появлению «примесного» поглощения. Спектральная форма примесного поглощения будет отражать спектральную форму плотности колебательных состояний кристалла. Таким образом, анализ примесного поглощения может давать информацию о плотности колебательных состояний.

Примесное поглощение может служить причиной непрозрачности материала. Например, в алмазах типа I (содержит примеси) есть поглощение в области  $300\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , причем в области  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  оно приблизительно отражает плотность колебательных состояний алмаза.

Естественно, что метод «примесного поглощения» может быть применен в том случае, если в рассматриваемом спектральном диапазоне нет собственного поглощения исследуемого материала. Обычно этот метод эффективен для материалов, у которых нет собственного ИК-поглощения, либо оно состоит из отдельной очень узкой линии. Кроме того, в данном методе необходимо учесть частотно-зависимый коэффициент пропорциональности между плотностью колебательных состояний и примесным поглощением. Этот коэффициент определяет, насколько сильно проявляется колебание с данным волновым вектором в спектре поглощения.

*Поляритонные эффекты.* Хотя мы обсуждали, что правило отбора по волновому вектору в кристаллах имеет вид (3.5.2), реальная ситуация несколько сложнее из-за поляритонных эффектов (п. 3.4.2). Действительно, если электромагнитная волна и колебание имеют одинаковые частоту и волновой вектор, то их нельзя считать независимыми, если колебание индуцирует дипольный момент. С другой стороны, все ИК-активные колебания с необходимостью индуцируют дипольный момент, поэтому в кристаллах неизбежно при рассмотрении ИК-поглощения проявляются поляритонные эффекты (если только толщина кристалла не оказывается много меньше длины волны соответствующего фонона).

Для рассмотрения поляритонных эффектов необходимо решать совместные уравнения для электромагнитной волны и поперечного колебания. Продольные колебательные моды не взаимодействуют с электромагнитной волной, так как она является поперечной.

Пусть имеется гармоническое решение для смешанного состояния с частотой  $\omega$ . Волновое уравнение для электромагнитной волны записывается в виде

$$c^2 q^2 E = \omega^2 (\varepsilon(\infty)E + 4\pi P). \quad (3.5.15)$$

В уравнении (3.5.15) буквой  $P$  обозначен вектор поляризации материала, а под  $\varepsilon(\infty)$  подразумевается высокочастотная диэлектрическая проницаемость, которая определяется вкладом от движения электронов. Особенность данного рассмотрения заключается в том, что мы будем учитывать вклад в  $P$  от колебательной моды.

В свою очередь, для колебания мы должны написать уравнение осциллятора с той же самой частотой  $\omega$  и вынуждающей силой, которая генерируется электромагнитным полем. Заменяя переменную смещения осцилля-

тора  $u$  на поляризацию  $P = Nzu$ , где  $N$  – число ионных пар, а  $z$  – их эффективный заряд, получаем:

$$-\omega^2 P + \omega_T^2 P = \frac{Nz^2}{M} E, \quad (3.5.16)$$

где  $\omega_T$  – собственная частота осциллятора. Уравнения (3.5.15), (3.5.16) имеют решение, если

$$\begin{vmatrix} \omega^2 \varepsilon(\infty) - c^2 q^2 & 4\pi\omega^2 \\ Nz^2 / M & \omega^2 - \omega_T^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.5.17)$$

Соответственно для каждого  $q$  имеем биквадратное уравнение на частоту. Можно показать, что решение этого уравнения приводит к поляритонному расщеплению вместо пересечения кривых дисперсии электромагнитной волны и колебательной моды, которое ожидается в отсутствие их взаимодействия (см. рис. 3.4.1). Отсутствие взаимодействия соответствует  $z = 0$  в (3.5.17), что дает два ожидаемых закона дисперсии. В частности, колебательная мода имеет частоту  $\omega_L$ .

Решая уравнение (3.5.17) для данного  $q$ , можно найти искомые кривые дисперсии, вид которых показан на рис. 3.4.1. Для обсуждения получаемых решений используют несколько распространенных соотношений и выражений, вывод которых мы приведем ниже.

Для  $q = 0$  получаем решение уравнения (3.5.17), которое называют  $\omega_L$ :

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{4\pi Nz^2 / M}{\varepsilon(\infty)}. \quad (3.5.18)$$

Можно определить диэлектрическую проницаемость, используя выражение (3.5.16) для нахождения отношения  $P/E$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + 4\pi P / E = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi Nz^2 / M}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (3.5.19)$$

Для статического предела получаем соответственно:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi Nz^2 / M}{\omega_T^2}. \quad (3.5.20)$$

Деля обе стороны в (3.5.18) на квадрат  $\omega_T$ , а в (3.5.20) – на электронную поляризуемость и сравнивая эти два выражения, приходим к соотношению Лиддана – Сакса – Теллера:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \quad (3.5.21)$$

Используя (3.5.20), выразим числитель и подставим в (3.5.19):

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = \frac{\varepsilon(\infty)(\omega_T^2 - \omega^2) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = \\ &= \varepsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (3.5.22)$$

При выводе последнего равенства мы использовали соотношение (3.5.21). Из (3.5.22) видно, что между  $\omega_T$  и  $\omega_L$  диэлектрическая проницаемость является отрицательной, что соответствует затухающим волнам (так как волновой вектор из дисперсионного выражения окажется мнимым). Поэтому в эксперименте на пропускание мы увидим, что в спектре ИК-поглощения будет наблюдаться широкая полоса между истинной (в отсутствие электрического поля) частотой  $\omega_T$  и сдвинутым значением  $\omega_L$ . В спектре на отражение в этой области наоборот будут наблюдаться высокие значения для коэффициента отражения, так как наличие запрещенной зоны приводит к тому, что падающая на образец электромагнитная волна не распространяется, а отражается [5].

Названия для частот в отсутствие взаимодействия с электромагнитной волной  $\omega_T$  и при его наличии  $\omega_L$  наводят на ассоциации с поперечной и продольной волной. Это связано с эффектом, когда в кристалле колебание, вырожденное в отсутствие учета электромагнитного взаимодействия, расщепляется на два решения при учете этого взаимодействия. Учет электромагнитного взаимодействия зависит от типа колебания (поперечное или продольное) и приводит к более высокой частоте для продольного колебания. Отметим, что наше рассмотрение поляритонного эффекта не требовало предположения вырожденности колебательной моды.



### § 3.6. Методы исследования акустических спектров

#### 3.6.1. Звуковые волны и их затухание

Экспериментальные методы исследования колебательного спектра, обсуждавшиеся в предыдущих параграфах, были направлены преимущественно на получение информации о колебаниях оптического спектра. Лишь в рассеянии нейтронов и рентгеновских лучей можно получить спектры колебаний акустического типа, но, как правило, экспериментальное разрешение в этих случаях невелико, и исследуется высокочастотная часть спектра. Кроме того, эти методы являются крайне дорогостоящими и не могут претендовать на роль рутинных измерений. В настоящем параграфе мы обсудим другие методы исследования акустического спектра.

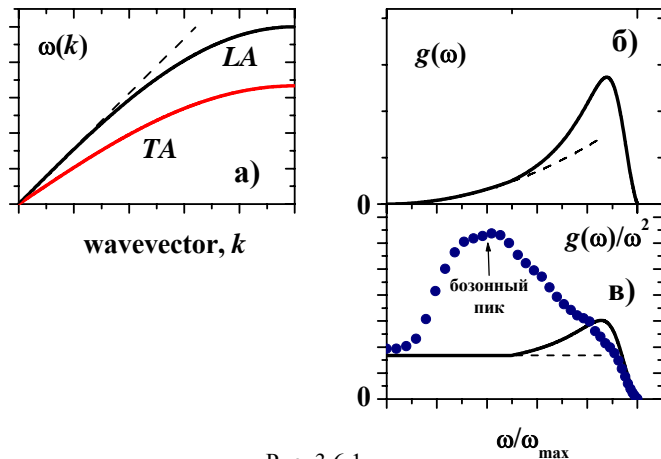


Рис. 3.6.1

На рис. 3.6.1,а показан характерный вид кривых дисперсии акустических волн, где выделена одна продольная и одна дважды вырожденная поперечная ветвь (в кристаллах это вырождение может сниматься). Плотность колебательных состояний (ПКС)  $g(\omega)$  отражает число фононов на единицу частотного интервала. В низких частотах кривые дисперсии характеризуются постоянной скоростью звука (постоянным наклоном на рис. 3.6.1, а). Следовательно, в этой части спектра работает континуальное приближение и  $g(\omega) \propto \omega^2$  (пунктирная линия на рис. 3.6.1, б). Иначе говоря, на низких частотах  $g(\omega)/\omega^2$  не зависит от частоты (дебаевское при-

ближение, см. рис. 3.6.1, в). Сплошной линией на рис. 3.6.1, б и 3.6.1, в показан характерный вид плотности колебательных состояний для случая кристаллов. Максимум в представлении  $g(\omega)/\omega^2$  соответствует так называемой особенности Ван-Хова.

Вид плотности колебательных состояний, показанный на рис. 3.6.1, б и рис. 3.6.1, в сплошной линией, является типичным для кристаллов. В случае стекол плотность колебательных состояний отклоняется от континуального приближения при более низких частотах, формируя в представлении  $g(\omega)/\omega^2$  пик, называемый бозонным пиком.  $g(\omega)/\omega^2$  для случая стекол изображена на рис. 3.6.1, в кружками. Бозонный пик находится на частотах значительно ниже, чем ожидаемая особенность Ван-Хова. Появление бозонного пика связано с отсутствием дальнего порядка в стеклах, что приводит к нарушению приближения плоских волн для колебательных возбуждений с эффективной длиной волны, сравнимой с масштабом межмолекулярного расстояния или с характерным масштабом неоднородностей (средний порядок).

По каким причинам исследователи интересуются акустическим спектром материала? Один очевидный аспект связан просто с научным любопытством – что это за спектры? Какова скорость звука и длина свободного пробега в конденсированной среде? Какие «прикладные» аспекты могут стимулировать исследования скорости звука и его поглощения? Перечислим основные побудительные мотивы.

1. Скорость звука входит в большое количество выражений и уравнений в физике конденсированных сред.
2. Если исследуемое физическое явление включает в себя взаимодействие с акустической плотностью состояний, то величина этого взаимодействия будет зависеть от плотности акустических колебательных состояний. Поэтому в данном случае необходима независимая возможность определения акустической плотности колебательных состояний.
3. Изучение звуковых волн проводят для определения релаксационных процессов, если эти процессы дают вклад в затухание звуковых волн.
4. В ряде задач необходимо определить влияние на частоту и затухание звука специфических взаимодействий типа электрон-фононного, что важно при характеристике проводников, включая полупроводники и сверхпроводники, спин-решеточное взаимодействие в парамагнетике и магнитофононное взаимодействие в ферромагнетике.
5. Изучение и описание различных фазовых переходов, когда в результате прямого или непрямого взаимодействия с параметром порядка изменяется как скорость звука, так и его затухание.

Методы исследования акустического спектра условно можно разбить на три большие группы:

1. «Ультразвуковые» методы, связанные с прямой генерацией звуковой волны и ее детектированием. В этих методах определяется групповая скорость звука по времени, необходимому для прохождения некоторой дистанции, а затухание – по ослаблению интенсивности волны при распространении.

2. Бриллюэновское рассеяние. Методы рассеяния, где информация о звуковой волне получается из характеристик падающего и рассеянного излучения (частиц). Кроме вышеупомянутых методов рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения, сюда относится рассеяние фотонов видимого диапазона – рассеяние Мандельштама – Бриллюэна.

3. Низкотемпературные теплоемкость и теплопроводность.

Как обсуждалось ранее в § 1.3, вдоль каждого направления в конденсированной среде существуют решения в виде акустических волн. В общем случае одно из этих решений является продольной звуковой волной, а два – поперечными. В изотропном материале две поперечные волны имеют одинаковые физические характеристики и отличаются лишь направлениями поляризации. В кристаллических материалах равенство двух поперечных звуковых колебаний выполняется только вдоль особых симметричных направлений. В маловязких жидкостях поперечные волны вообще не могут существовать.

За исключением идеальных гармонических материалов, не существующих в природе, в конденсированной среде звук затухает. Есть два класса причин для этого затухания. Первый связан с упругим рассеянием на дефектах и неоднородностях среды. Отметим, что под неоднородностью нужно понимать либо флуктуации упругих констант при континуальном описании материала, либо отклонение структуры материала от кристаллической. Вторым классом причин связан с диссипативными процессами в материале.

Диссипативные процессы могут быть вызваны:

1) существующим в материале релаксационным процессом. Например, первичная релаксация в жидкостях (см. § 3.7) приводит к затуханию звуковых волн;

2) взаимодействием с другими объектами. Например, звуковая волна может затухать из-за взаимодействия с примесью, если частота какого-нибудь перехода в примеси равна частоте звуковой волны. (Мы говорим о примеси, так как если собственные атомы материала имеют такой переход, то распространение звуковой волны данного частотного диапазона оказы-

вается невозможным.) Примером могут служить уровни в парамагнитном центре;

3) многофононное рассеяние. Эта причина затухания звука является фундаментальной и присутствует всегда в той мере, в которой материал отличается от идеального гармонического твердого тела. Действительно, ангармоничные поправки уже в первом приближении приводят к взаимодействию между различными гармоническими решениями и, тем самым, к конечному времени жизни. Обычно первой ангармоничной поправкой является кубическая поправка, что приводит к трехфононному взаимодействию.

В трехфононном взаимодействии также существуют законы сохранения энергии и квазиимпульса с точностью до вектора обратной решетки:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3 &= 0, \\ \hbar\vec{k}_1 - \hbar\vec{k}_2 - \hbar\vec{k}_3 &= \vec{G}. \end{aligned} \quad (3.6.1)$$

В выражениях (3.6.1) описан процесс, в котором исходный фонон с частотой  $\omega_1$  распадается на два других. Если в законе сохранения квазиимпульса (3.6.1) в правой части стоит 0, то такие процессы называют нормальными ( $N$ -процессы), а если какой-либо ненулевой вектор обратной решетки – их называют процессами переброса ( $U$ -процессы, от нем. Umklapp). Выделение процессов переброса связано с тем, что они играют особую роль в установлении теплового равновесия в среде, так как нормальные процессы, очевидно, не приводят к изменению суммарного импульса фононов.

При изучении звуковых волн под выражением «тепловые фононы» подразумевают фононы, отличные от звуковой волны, сгенерированной источником. При изучении затухания ультразвуковых волн обычно выделяют два предела по отношению ко времени затухания (времени установления равновесия) тепловых фононов  $\tau$ .

$\omega\tau \ll 1$ . Звуковая волна как медленно меняющееся потенциальное поле, вызывающее периодическое возмущение тепловых фононов. Этот предел в обычно рассматриваемой модели (модель Ахиезера) приводит к температурно-независимому коэффициенту затухания.

$\omega\tau \gg 1$ . В этом случае затухание звуковой волны описывается как результат столкновений с тепловыми фононами. Обычно в этом пределе затухание звуковой волны описывается выражением  $\propto \omega T^4$ .

Отметим, что справедливость того или иного предела определяется не только частотой, но и температурой. Это связано с тем, что время установления локального равновесия  $\tau$  для тепловых фононов может сильно зависеть от температуры. Причина резкой зависимости связана с тем, что веро-

ятность процессов переброса зависит от числа заполнения соответствующих фоновых мод (фактор Бозе – Эйнштейна), причем для процессов переброса, очевидно, необходимо участие фононов с модулем волнового вектора не меньше  $G/2$  (т. е. достаточно «энергетичных» фононов).

### 3.6.2. Ультразвуковые методы

Принцип метода заключается в генерации и детектировании звуковых волн. Современные методы покрывают достаточно широкий диапазон от герцовых частот до 100 ГГц. В зависимости от изучаемого частотного диапазона методы генерации и детектирования очень сильно различаются. Кроме того, для данного размера образца нет решений с длиной волны большей, чем удвоенный размер образца. Если принять во внимание, что характерные размеры образцов  $\sim 1$  см, а скорость звука  $\sim 10^5\text{--}10^6$  см/с, то следует рассматривать диапазон частот только выше 0,1 МГц. Поэтому для большинства задач необходимые частоты будут заметно выше звукового диапазона. Условно весь спектральный диапазон можно разбить на две большие области: ультразвуковую (до 1 ГГц) и гиперзвуковую (свыше 1 ГГц, “microwave ultrasonics” в англоязычной литературе), которые как раз наиболее резко отличаются по методам генерации и детектирования.

1. *Ультразвуковой диапазон.* Как правило, используются резонансные пьезоэлектрические преобразователи, которые служат источниками звуковых волн за счет пьезоэффекта и резонансного усиления деформации. Аналогичные преобразователи могут служить в качестве детекторов. Может быть применен также эхо-импульсный метод, когда пьезоэлектрический преобразователь служит не только в качестве источника, но и в качестве детектора звуковой волны, отраженной от противоположной поверхности образца. Обычно к образцам предъявляются требования гладкости и параллельности поверхностей с точностью до долей звуковой волны. Возможны также разновидности метода, когда сам образец возбуждается внешней акустической волной, а изучается резонансный контур поглощения звуковой волны. Тогда резонансная частота образца позволяет рассчитать упругую константу, а экспериментальная добротность позволяет определить затухание звука.

2. *Гиперзвуковой диапазон.* Приготовление резонаторных преобразователей для частот  $> 1$  ГГц сталкивается с рядом сложностей, связанных с необходимостью изготовления преобразователей малой толщины, которые должны удовлетворять высоким требованиям на параллельность. Также в этом случае требуется оптическое качество поверхности образцов. Поэтому в гигагерцовой области обычно используют другие методы:

а) «СВЧ-генерация» – используется нерезонансный преобразователь от короткого импульса в СВЧ-резонаторе. Преобразователь может работать либо на пьезоэлектрическом эффекте, либо на магнитострикционном. Для определения скорости и затухания звуковой волны в методе СВЧ-генерации применяют как детектирование прошедшей через образец звуковой волны другим СВЧ-резонатором, так и эхо-импульсный метод;

б) тонкопленочные преобразователи, напыляемые непосредственно на образец;

с) импульсный лазерный нагрев поверхности образца либо за счет собственного поглощения, либо за счет нанесенной пленки. При этом детектирование может использовать либо брэгговскую дифракцию на распространяющихся звуковых волнах, либо анализ смещений поверхности образца от звуковых волн, отраженных от второй (противоположной) поверхности образца;

д) чувствительными приемниками звуковых волн могут быть также сверхпроводящие болометры (поглощенная звуковая волна, изменяя температуру вблизи фазового перехода, резко увеличивает сопротивление), лавинные полупроводниковые диоды. В случае изучения акустического спектра на низких температурах источниками звуковой волны могут служить электронные переходы в примесных центрах, которыми легируют образец;

е) достаточно мощным источником относительно монохроматического потока фононов может служить вынужденное рассеяние Мандельштама – Бриллюэна, когда значительная часть мощной волны накачки рассеивается назад, генерируя фононы, распространяющиеся в направлении волны накачки.

### 3.6.3. Рассеяние Мандельштама – Бриллюэна

Принцип метода заключается в неупругом рассеянии монохроматической электромагнитной волны видимого диапазона на акустических фононах. Такое рассеяние называют рассеянием Мандельштама – Бриллюэна. Спектр рассеяния дает информацию об акустических волнах, поэтому рассеяние Мандельштама – Бриллюэна используют как методику, позволяющую изучать звуковые волны.

В методике рассеяния Мандельштама – Бриллюэна основные формулы могут формально выглядеть так же, как для комбинационного рассеяния света (см. п. 3.3.1). На рис. 3.6.2 показана кривая дисперсии для акустических ветвей и как волновой вектор рассеяния определяет вид спектра, получаемого при рассеянии света.

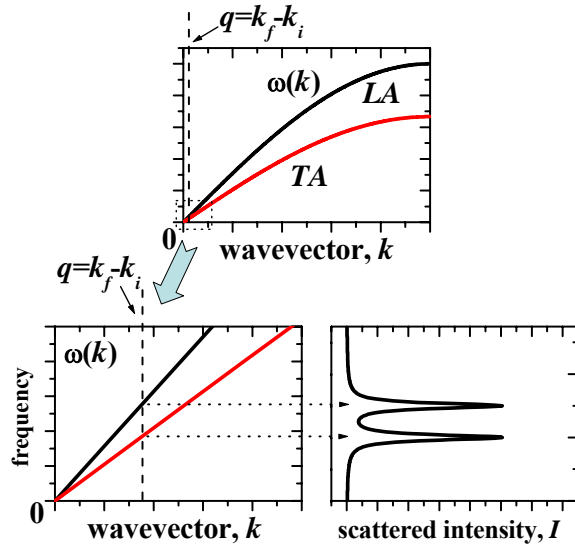


Рис. 3.6.2

Так как изменение частоты рассеянного света мало по сравнению с частотой света в видимом диапазоне, то модуль волнового вектора рассеяния записывается через угол рассеяния  $\theta$ :

$$q = 2nk_0 \sin(\theta / 2). \tag{3.6.2}$$

В (3.6.2)  $k_0$  – волновой вектор лазерного излучения в вакууме, а  $n$  – показатель преломления среды.

Очевидно, что при использовании длин волн видимого диапазона длина волны генерируемых или поглощаемых акустических фононов во много раз превышает межатомное и межмолекулярное расстояние. Действительно, для характерной длины волны возбуждающего света в 500 нм минимальная длина волны для акустического фонона оказывается 200 нм вследствие закона сохранения квазиимпульса, что на 2–3 порядка превосходит межатомные расстояния. Поэтому рассеяние Манделъштама – Бриллюэна описывают в континуальном приближении, в котором интенсивность рассеянного света описывается выражением

$$I_{ik}(\vec{Q}, \omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \delta\varepsilon_{ik}(\vec{Q}, t) \delta\varepsilon_{ik}^*(\vec{Q}, 0) \rangle dt. \tag{3.6.3}$$

В выражении (3.6.3) опущены тривиальные множители: интенсивность возбуждающего лазерного пучка и четвертая степень для абсолютной частоты, которые обсуждались в § 3.3.

Звуковые волны сопровождаются механической деформацией (п. 1.3.A). Флуктуации диэлектрической проницаемости в линейном приближении пропорциональны компонентам тензора деформации (можно аналогично рассуждать для тензора механического напряжения, что не приведет к отличиям):

$$\delta\varepsilon_{ik} = \frac{\partial\varepsilon_{ik}}{\partial\xi_{lm}} \xi_{lm}, \tag{3.6.4}$$

где  $\xi_{lm} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right)$  – тензор деформации, а коэффициент пропорциональности является упруго-оптическим тензором четвертого ранга

$$P_{iklm} = \frac{\partial\varepsilon_{ik}}{\partial\xi_{lm}}.$$

В конденсированных средах акустическая ветвь вдоль определенного направления соответствует определенной симметрии для деформации. В совокупности с симметричными свойствами для упруго-оптического тензора это определяет правила отбора для рассеяния Манделъштама – Бриллюэна: некоторые ветви могут быть запрещены для рассеяния под определенным углом или для конкретной геометрии. Например, в изотропных средах (стекла, жидкости) продольные акустические моды проявляются только для рассеяния с поворотом поляризации, а поперечные моды дают вклад как в рассеяние с поворотом, так и в рассеяние без поворота поляризации, но запрещены для рассеяния назад ( $\theta = 180^\circ$ ).

Принципиально схема эксперимента по рассеянию Манделъштама – Бриллюэна аналогична схеме КРС, но необходимо более высокое спектральное разрешение. С другой стороны, рассматриваемая область спектра в рассеянии Манделъштама – Бриллюэна является узкой, а изучаемые пики, как правило, имеют высокую интенсивность (рис. 3.6.2). Поэтому в спектроскопии Манделъштама – Бриллюэна применяются спектрометры Фабри – Перо. Особенностью спектрометров Фабри – Перо является относительно узкий спектральный диапазон области свободной дисперсии и наложение многих спектральных порядков. Однако при изучении достаточно узких линий рассеяния Манделъштама – Бриллюэна это не создает проблем. Проблемы из-за наложения многих порядков могут возникнуть, когда линии Манделъштама – Бриллюэна имеют уширение, сравнимое по величине с их частотой.

### 3.6.4. Низкотемпературные теплоемкость и теплопроводность

*Теплоемкость.* Принцип метода определения акустической плотности колебательных состояний (ПКС) по низкотемпературной теплоемкости заключается в том, что в твердой непроводящей конденсированной среде теплоемкость определяется фоновой теплоемкостью. А так как число заполнения колебательных мод с данной частотой зависит от температуры, то можно ожидать, что температурная зависимость теплоемкости будет определяться интегральным выражением от ПКС. Естественно, что такой подход может быть реализован, только когда ПКС считается независимой от температуры. Также считается, что вклад в теплоемкость от релаксационных движений и от электронных состояний является пренебрежимо малым.

Запишем колебательную энергию через число фононов на данной частоте и энергию фонона  $\hbar\omega$ . Полная энергия  $U$  определяется интегралом по всем частотам:

$$U = \int_0^{\infty} g(\omega) \hbar\omega n(\omega, T) d\omega, \quad (3.6.5)$$

где  $g(\omega)$  – число фононов с данной частотой (ПКС), а  $n(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$  – распределение Бозе – Эйнштейна.

В пределе больших температур  $n(\omega, T) \cong \frac{k_B T}{\hbar\omega} \Rightarrow U \propto T$ , и теплоемкость

$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = const$  не содержит информации о распределении  $g(\omega)$  по частотам.

При произвольной температуре выражение для теплоемкости может быть найдено дифференцированием выражения (3.6.5). Дифференцируем распределение Бозе – Эйнштейна:  $\frac{\partial n(\omega, T)}{\partial T} = \frac{e^{\beta\omega/T}}{(e^{\beta\omega/T} - 1)^2} \frac{\hbar\omega}{kT^2}$ , где

$\beta = \hbar/k_B$ , и получаем выражение для температурной зависимости теплоемкости:

$$C_V = \int_0^{\infty} g(\omega) \hbar\omega \frac{e^{\beta\omega/T}}{(e^{\beta\omega/T} - 1)^2} \frac{\hbar\omega}{T^2} d\omega. \quad (3.6.6)$$

Рассмотрим еще один важный предельный случай. Пусть справедливо дебаевское приближение и  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Тогда в выражении (3.6.6)  $T^3$  можно вынести за знак интеграла, а оставшийся интеграл не зависит от  $T$  при интегрировании до бесконечности:

$$C_V \propto T^3 \int_0^{\infty} \frac{\omega^4}{T^4} \frac{e^{\beta\omega/T}}{(e^{\beta\omega/T} - 1)^2} d\left(\frac{\omega}{T}\right) \propto T^3. \quad (3.6.7)$$

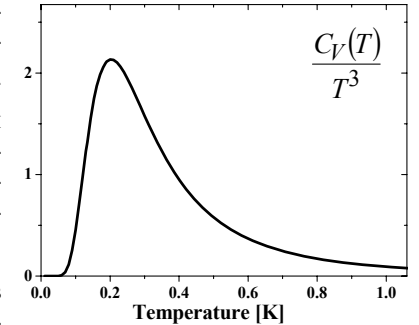
Строгое выражение для теплоемкости через плотность  $\rho$  и усредненную (дебаевскую) скорость звука  $v_D$  имеет следующий вид [5]:

$$C_V = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4}{\hbar^3} \frac{T^3}{\rho v_D^3}, \quad (3.6.8)$$

где дебаевская скорость определяется комбинацией продольной и поперечной скоростей звука:  $\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}$ .

Континуальное приближение предсказывает кубическую зависимость для теплоемкости (3.6.7), а коэффициент пропорциональности перед  $T^3$  содержит в себе дебаевскую скорость звука. Таким образом, измеряя теплоемкость в пределе низких температур, можно определить дебаевскую скорость звука (при известной плотности материала, или это выражение можно пересчитать в дебаевскую ПКС).

Во многих случаях результаты экспериментов удобно представлять в виде зависимости  $C_V(T)/T^3$ . Рассмотрим выражение для теплоемкости (3.6.6) для одного колебания с некоторой частотой. Значение частоты возьмем за единицу. Температурная зависимость в представлении  $C_V(T)/T^3$  показана на рис. 3.6.3. Видно, что в таком представлении имеется максимум, когда



$$T / \beta\omega = 0,2. \quad (3.6.9)$$

Таким образом, каждому колебанию будет соответствовать свой максимум в  $C_V(T)/T^3$  в соответствии с (3.6.9). Поделим выражение (3.6.7) на  $T^3$ :

$$\frac{C_V(T)}{T^3} = \int_0^\infty g(\omega) \hbar \omega \frac{e^{\beta \omega / T}}{(e^{\beta \omega / T} - 1)^2} \frac{\hbar \omega}{T^5} d\omega. \quad (3.6.10)$$

В соответствии с рис. 3.6.3 каждой частоте  $\omega$  соответствует широкий максимум в подынтегральном выражении (3.6.10). При известном  $C_V(T)/T^3$  уравнение (3.6.10) является интегральным уравнением на  $g(\omega)$ . Решая это интегральное уравнение для экспериментально измеренных данных  $C_V(T)$ , можно определить плотность колебательных состояний  $g(\omega)$ . Сложность заключается в том, что с математической точки зрения задача относится к классу некорректных задач, что требует аккуратного подхода к ее решению. Тем не менее, эта сложность может быть преодолена, пример такого подхода представлен в работе [29].

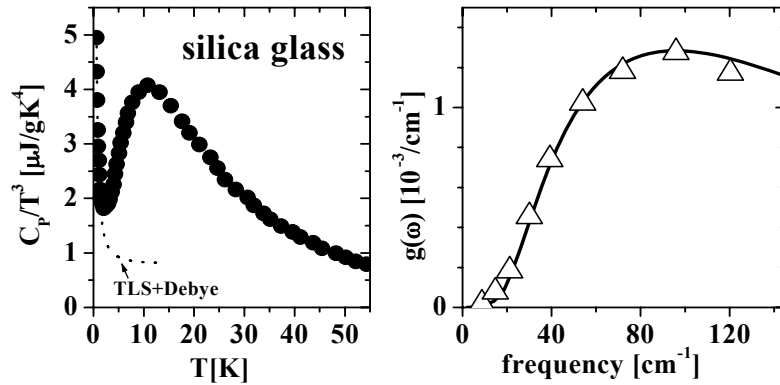


Рис. 3.6.4

На рис. 3.6.4, слева показана экспериментальная теплоемкость для кварцевого стекла в представлении  $C_V(T)/T^3$ . Экспериментальные данные не соответствуют континуальному (дебаевскому) приближению при  $T > 1$  K, соответствуя более сильной частотной зависимости, чем  $g(\omega) \propto \omega^2$ . В пределе очень низких температур ( $T < 1$  K) виден дополнительный вклад, который характерен для стекол и связывается с существованием релаксационных переходов для некоторых локальных структур. Принято описание этого вклада двухуровневыми системами (two-level systems, TLS). На рис. 3.6.4 показано описание низкочастотной части суммой вкладов от двухуровневых систем и дебаевского спектра. Двухуровневый вклад быстро падает с ростом температуры, и им можно пренебречь при решении интегрального уравнения (3.6.10) (либо вычесть, экстраполируя

низкотемпературные данные). На рис. 3.6.4, справа показана  $g(\omega)$  для кварцевого стекла, найденная из решения уравнения (3.6.10) с экспериментальными данными для теплоемкости (линия). На этом же рисунке найденная  $g(\omega)$  сравнивается с данными, полученными из неупругого рассеяния нейтронов (треугольники).

Отметим, что, хотя теоретически такой подход к определению  $g(\omega)$  по данным теплоемкости не ограничивается только акустической ПКС, обычно из экспериментальных данных затруднительно получить аккуратное значение ПКС для частот, много выше частоты колебательных мод, отвечающих за максимум в  $C_V(T)/T^3$ .

*Теплопроводность.* Значение теплопроводности материала определяется как его теплоемкостью, так и длиной свободного пробега колебательного возбуждения. Теплопроводность  $K$  определяется как поток энергии в единицу времени через единицу площади для данного градиента температур. Рассмотрим приближение, когда теплопроводность связана только с колебательными возбуждениями (это справедливо для непроводящих материалов). Тогда теплопроводность от одного колебательного возбуждения (фона) определяется его теплоемкостью  $C$ , скоростью звука  $v$  и длиной свободного пробега  $\ell$ , а полная теплопроводность при данной температуре определяется интегралом по всем колебательным модам:

$$K(T) = \frac{1}{3} \int_0^\infty C(\omega, T) v \ell(\omega, T) d\omega. \quad (3.6.11)$$

При известной ПКС теплоемкость определяется выражением (3.6.6), поэтому для известных экспериментальных данных для  $K(T)$  выражение (3.6.11) является интегральным уравнением.

Проблема применения уравнения (3.6.11) к нахождению длины свободного пробега  $\ell$  связана с тем, что  $\ell$  зависит и от частоты, и от температуры. Иначе говоря, без применения модельных предположений длину свободного пробега  $\ell$  из данных по низкотемпературной теплопроводности не определить. Тем не менее, в тех случаях, когда модельные предположения считаются достаточно хорошо установленными, данные по теплопроводности используются либо для определения  $\ell$ , либо для определения параметров модели.

Обычно для теплопроводности в кристаллах доминирует вклад от процессов переброса (U-процессы), которые становятся существенными при температурах выше нескольких десятков кельвинов. При меньших температурах фононы с волновым вектором, большим половины вектора обратной решетки, оказываются еще незаселенными. Характерный случай теплопроводности кристалла показан на рис. 3.6.5 (кристаллический кварц).

На рисунке использована логарифмическую шкалу для осей абсцисс и ординат, чтобы изобразить большой динамический интервал.

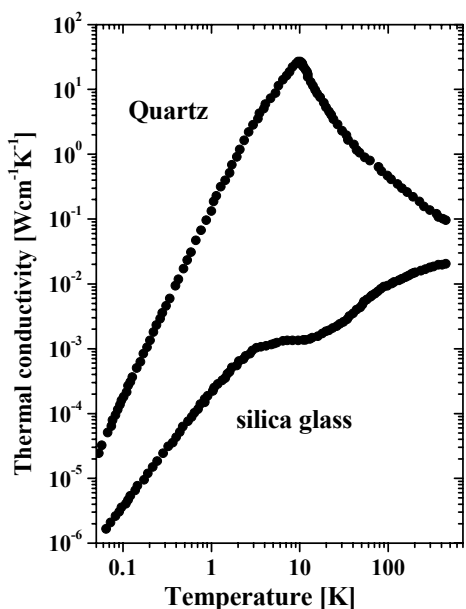


Рис. 3.6.5

Описывая эту ситуацию, говорят, что в случае стекол доминирует рассеяние на статических неоднородностях, а не релаксационное затухание звуковых волн, как в случае кристаллов. Поэтому при высоких температурах теплопроводность стекол в той или иной мере растет, отражая рост теплоемкости, а в случае кристаллов – падает из-за усиления релаксационного вклада с ростом температуры. Таким образом, теплопроводность стекол отличается от теплопроводности кристаллов даже на качественном уровне.

Обычно температурная зависимость теплопроводности стекол показывает плато на температурах, где должны были бы доминировать колебательные моды с длиной волны, приблизительно равной характерному размеру среднего порядка (см. рис. 3.6.5). Это плато связывают с сильной локализацией колебательных мод соответствующего частотного диапазона. При больших температурах теплоемкость продолжает плавно расти с увеличением температуры.

### § 3.7. Релаксационный отклик. Методы для среднего времени релаксации

В предыдущих параграфах мы обсуждали методы, позволяющие исследовать колебательные спектры конденсированных сред. Теперь перейдем к обсуждению методов исследования релаксационного отклика.

#### 3.7.1. Релаксационный отклик

При колебательном движении материальная точка, выведенная из равновесия, совершает движения относительно равновесной позиции, оказываясь в какие-то моменты времени по другую сторону относительно равновесной позиции. Это свойство может быть распространено и на другие параметры системы, например, на термодинамические величины. Колебательное движение в этом случае происходит относительно среднего значения.

Релаксационным движением для материальной точки или термодинамической величины называют такое движение или изменение термодинамической величины, когда она стремится к равновесному значению монотонно и скорость (производная по времени) также монотонно убывает при приближении к равновесному значению. Качественно вид корреляционной функции для релаксационного отклика материала показан на рис. 3.7.1.

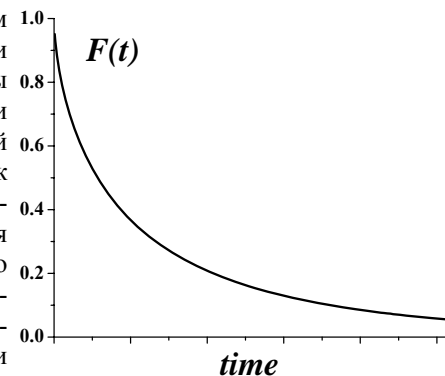


Рис. 3.7.1

Если скорость убывания величины отклонения от равновесного значения пропорциональна этому отклонению, то это обычное экспоненциальное затухание:

$$F(t) = F_0 e^{-t/\tau}. \quad (3.7.1)$$

Когда релаксационный отклик описывается выражением (3.7.1), то говорят об экспоненциальном затухании с одним временем релаксации  $\tau$ . В общем случае релаксация может описываться набором экспонент с некоторым распределением времен релаксации. При этом достаточно часто суммарный релаксационный отклик хорошо описывается выражением затяннутой экспоненты (stretched exponent):

$$F(t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 \leq \beta \leq 1. \quad (3.7.2)$$

Другое название для этого выражения – уравнение Кольрауша – Вильямса – Ваттса (Kohlrausch – Williams – Watts law).  $\beta = 1$  соответствует обычному экспоненциальному закону.

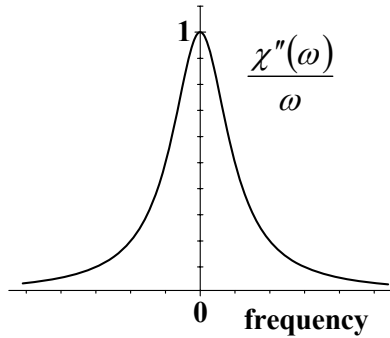


Рис. 3.7.2

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3.7.3)$$

Ширина релаксационного спектра является величиной обратной времени релаксации. Восприимчивость в случае экспоненциального отклика (одно время релаксации) имеет вид

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (3.7.4)$$

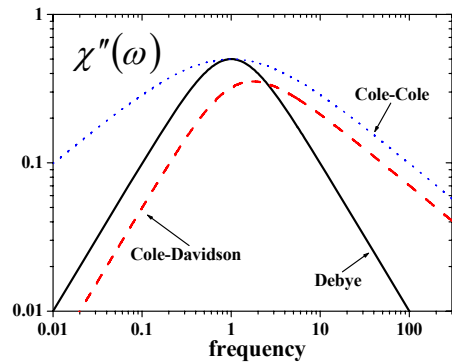


Рис. 3.7.3

В представлении спектральной плотности (восприимчивость, деленная на частоту, § 1.4), которая, как правило, проявляется в экспериментальных методиках, релаксационный отклик имеет вид пика, максимум которого находится на нулевой частоте (рис. 3.7.2). В некоторых случаях для релаксационного спектра используют термин «центральный пик». Если релаксационный отклик описывается одним временем релаксации, то спектральная плотность описывается контуром Лоренца (§ 1.4):

Это выражение называют контуром Дебая. Мнимая часть восприимчивости вида (3.7.4) показана на рис. 3.7.3 в двойных логарифмических координатах, где хорошо видна низкочастотная асимптотика  $\propto \omega$  и высокочастотная асимптотика  $\propto \omega^{-1}$ .

Для случая затянутой экспоненты (3.7.2) восприимчивость неплохо аппроксимируется выражением контура Коль – Давидсона (Cole – Davidson):

$$\chi(\omega) = \frac{1}{(1 - i\omega\tau)^\beta}. \quad (3.7.5)$$

Низкочастотная асимптотика контура Коль – Давидсона  $\propto \omega$ , а высокочастотная  $\propto \omega^{-\beta}$ . Отметим, что выражение (3.7.5) не является аналитическим выражением для восприимчивости, соответствующим корреляционной функции вида (3.7.2), а лишь некоторым приближительным способом описания. Существуют численные расчеты, позволяющие приблизительно сопоставить параметры в выражениях (3.7.2) и (3.7.5). Мнимая часть восприимчивости контура Коль – Давидсона для  $\beta = 0,5$  показана на рис. 3.7.3.

Другой распространенный контур для широкого распределения времен релаксации – это контур Коль – Коля (Cole – Cole):

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1 + i(\omega\tau)^\beta}. \quad (3.7.6)$$

Низкочастотная асимптотика контура Коль – Коля  $\propto \omega^\beta$  и высокочастотная асимптотика  $\propto \omega^{-\beta}$ . Мнимая часть восприимчивости контура Коль – Коля для  $\beta = 0,5$  показана на рис. 3.7.3. Считается, что контур Коль – Коля неплохо описывает релаксационный отклик в случае термоактивационной релаксации

$$\tau(U) = \tau_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (3.7.7)$$

и гауссового распределения по величине барьера  $U$ .

В каких случаях исследователи изучают релаксационный отклик? Приведем несколько наиболее характерных случаев:

- 1) релаксационное движение в жидкостях и стеклющихся материалах;
- 2) диффузные мягкие моды при фазовых переходах (переходы, связанные с упорядочением какого-либо структурного элемента);
- 3) микроскопическое движение в сложных объектах (вращательное, конформационное). Например, жидкие кристаллы, пластические кристаллы, полимеры, биологические материалы;
- 4) некоторые задачи по магнетизму (особенно в неупорядоченных фазах);
- 5) динамика материалов, связанная с квантовым тунеллированием;
- 6) изучение процессов диффузии.



### 3.7.2. Классификация разных типов релаксации

В литературе часто можно встретить названия вида  $\alpha$ - или  $\beta$ -релаксации. Перечислим основные типы релаксации и их свойства.

*Первичная релаксация в жидкостях.* Будем рассматривать локальные флуктуации взаимного расположения группы молекул или атомов. Релаксацию такой флуктуации, если она не является равновесной, или переход из одного равновесного взаимного расположения группы молекул к другой будем называть структурной релаксацией в общем смысле.

Рассмотрим такую структурную релаксацию, которая ответственна за вязкое течение жидкости. При вязком течении часть импульса текущего слоя жидкости передается в соседний слой. Рассматривая макроскопически такой процесс, очевидно, что он сопровождается изменением взаимного расположения соседних молекул. Про изменение взаимного расположения и ориентации группы молекул говорят, что они переходят в новое конфигурационное расположение. Переход из одного конфигурационного расположения в другое описывается релаксационным уравнением. Релаксацию называют  $\alpha$ -релаксацией, а также первичной релаксацией (primary relaxation) или структурной релаксацией (structural relaxation), если она ответственна за элементарный акт вязкого течения.

Так как  $\alpha$ -релаксация отвечает за переход из одного конфигурационного состояния в другое, то она описывает переход и всей рассматриваемой жидкости из одного состояния, определяемого позициями и импульсами всех молекул, в другое. Поэтому можно ожидать, что за характерное время  $\tau_\alpha$  среда теряет память о предыдущем состоянии. В этом смысле  $\alpha$ -релаксация является самой длинновременной релаксацией в жидкости (и обращается в бесконечность при стекловании). Иногда это свойство также берут за определение  $\alpha$ -релаксации. Однако в некоторых случаях в ряде экспериментальных методик могут проявиться специфические движения, которые имеют время релаксации, в некоторое число раз большее, чем  $\tau_\alpha$ . Например, релаксация, описывающая проводимость подвижных ионов в жидкости, длинноволновые флуктуации показателя преломления, перемещение длинных полимерных цепей как целого и т. п. Такие «аномально» длинные релаксационные процессы определяются спецификой отклика, и в некоторых случаях их время релаксации пропорционально  $\tau_\alpha$ .

Еще одна ремарка о структурной релаксации. Можно сказать, что жидкость ведет себя как твердое тело, если характерное время внешнего воздействия значительно короче времени релаксации  $\tau_\alpha$ .

Рассмотрим температурную зависимость для времени структурной релаксации. Если рассматривать акт вязкого течения как конфигурационную

перестройку группы молекул, то вероятность этого процесса определяется температурой и конфигурационной энтропией  $S_c$  наименьшей группы молекул, которые способны к коллективному изменению конфигурационного состояния.

Рисунок 3.7.4 иллюстрирует это утверждение. Для того, чтобы переместить выделенную молекулу на расстояния порядка размера молекулы, на рисунке, схематично изображающем жидкость, пришлось переместить и изменить ориентацию у пяти молекул в выделенной области.

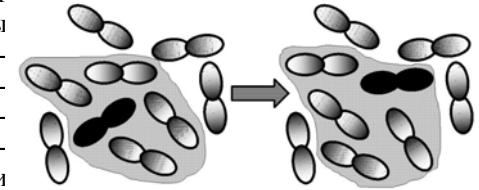


Рис. 3.7.4

В таком рассмотрении температурная зависимость вязкости определяется выражением [19]:

$$\eta(T) \propto e^{B/TS_c}, \quad (3.7.8)$$

где  $S_c$  обозначает конфигурационную энтропию для единицы объема, а  $B$  – некоторый коэффициент. Выражение (3.7.8) соответствует аррениусовскому закону для вязкости и времени  $\alpha$ -релаксации:

$$\eta(T), \tau_\alpha(T) \propto e^{E/k_B T}. \quad (3.7.9)$$

В выражении (3.7.9) опущен предэкспоненциальный множитель  $T$  для вязкости. Альтернативно рассмотрению необходимой конфигурационной перестройки выражение (3.7.9) рассматривают как активационное течение – необходимо преодолеть барьер высоты  $E$ , чтобы произошел акт вязкого течения.

Характерная температурная зависимость  $\tau_\alpha(T)$  для реальных жидкостей показана на рис. 3.7.5. На рисунке использовано аррениусовское представление,  $\lg(\tau_\alpha)$  относительно  $1/T$ , т. е. для термоактивационного закона

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha^\infty \exp(E/k_B T)$$

зависимость  $\tau_\alpha(T)$  изображается прямой линией в этих координатах.

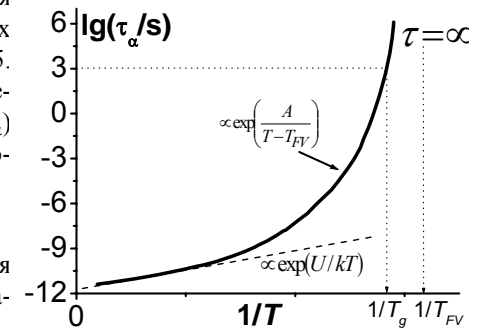


Рис. 3.7.5

На рис. 3.7.5 видно отклонение температурной зависимости  $\tau_\alpha(T)$  от приближения (3.7.9) при низких температурах. В низком температурном диапазоне  $\eta(T)$  и  $\tau_\alpha(T)$  описываются уравнением Фогеля – Фулчера – Таммана (Vogel – Fulcher – Tammann):

$$\eta(T), \tau_\alpha(T) \propto \exp\left(\frac{A}{T - T_{FV}}\right).$$

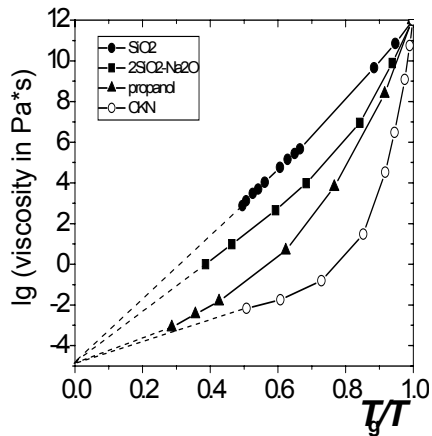


Рис. 3.7.6

Количественно принято характеризовать степень сходства или отличия от аррениусовского поведения индексом фрагильности  $m$ . Индекс фрагильности определяется как наклон на рис. 3.7.6 при температуре стеклования:

$$m = \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g}$$

Индекс фрагильности изменяется от 20 для кварцевого расплава до 100–200 в случае фрагильных материалов (для CKN  $m = 93$ ). Стеклообразующие материалы с сильным неаррениусовским поведением для  $\tau_\alpha(T)$  называют фрагильными (fragile), а материалы с  $\tau_\alpha(T)$ , близким к аррениусовскому закону, называют сильными (strong).

Если релаксация удовлетворяет характерному релаксационному уравнению, то релаксация флуктуации происходит по экспоненциальному закону с одним временем релаксации. Такое приближение достаточно хоро-

шо работает для маловязких жидкостей, но при увеличении вязкости корреляционная функция  $F(t)$  для релаксации отличается от экспоненциального затухания и эмпирически описывается выражением (3.7.2).

Коэффициент  $\beta$  принимает в (3.7.2) значения от 0 до 1. Обычно значение  $\beta$  становится заметно отличным от единицы в области температур, где наблюдается неаррениусовское поведение для времени релаксации. Обычно существует также корреляция между степенью фрагильности материала и значением коэффициента  $\beta$  – для более фрагильных материалов характерны значения  $\beta$ , сильно отличающиеся от 1 ( $\beta = 0,5$  для CKN, для полимеров характерны значения  $\beta \approx 0,3$ ). Для сильных стекол отклонение от экспоненциального поведения меньше –  $\beta$  лежит в диапазоне от 0,7 до 1 для SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> стекол.

*β-релаксация в жидкостях.* Рассмотрим релаксационный отклик жидкости, в котором присутствует основной пик от  $\alpha$ -релаксации. Если температура жидкости достаточно низкая, то можно увидеть еще и дополнительный пик, который находится на значительно более высоких частотах, что соответствует более коротким временам релаксации. Общее название для более высокочастотных релаксационных пиков – вторичная релаксация (secondary relaxation), хотя чаще это название употребляется для так называемой  $\beta$ -релаксации, которая проявляется в диэлектрических спектрах на достаточно низких температурах. Рисунок 3.7.7 характеризует типичный случай.

Обычно по интенсивности проявления пик, соответствующий  $\beta$ -релаксации, значительно слабее пика основной  $\alpha$ -релаксации. Кроме того, с ростом температуры пик  $\beta$ -релаксации медленнее движется в сторону высоких частот, поэтому при повышении температуры он скрывается в крыле  $\alpha$ -релаксации, и его проблематично выделить без моделезависимых предположений. В некоторых материалах трудно однозначно наблюдать

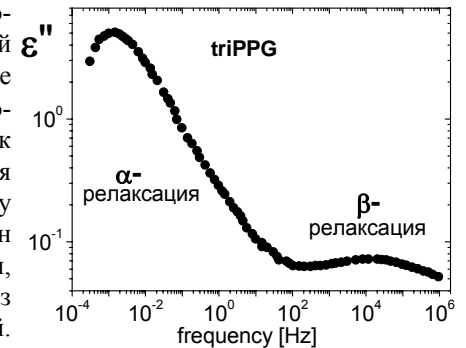


Рис. 3.7.7

$\beta$ -релаксацию, с другой стороны, она наблюдается также в молекулярных материалах, молекулы которых считаются жесткими.

Природа  $\beta$ -релаксации является предметом современных исследований, и существуют разные модели для ее описания. Общепринято, что

$\beta$ -релаксация соответствует локальной релаксации, которая не приводит к конфигурационной перестройке окружающих молекул и, тем самым, не соответствует элементарному акту процесса вязкости.

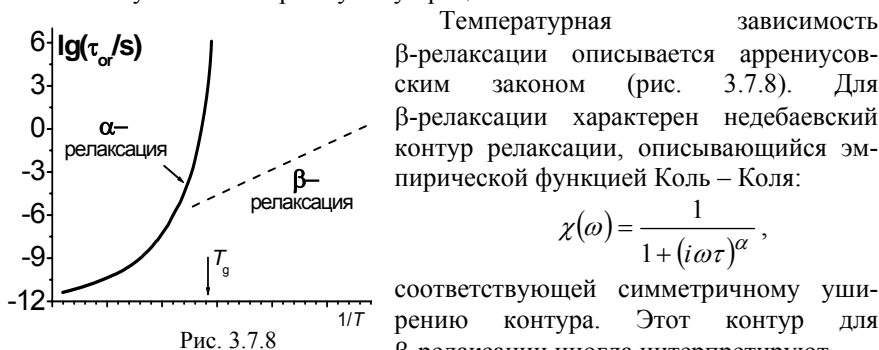


Рис. 3.7.8

как следствие распределения по высоте активационного барьера  $E$  в аррениусовском законе.

В сложных молекулярных системах (например, полимерах) также иногда встречаются еще более высокочастотные релаксационные пики, которые, однако, отражают специфику внутримолекулярного движения. Например, вращение боковых групп. Их называют последовательно  $\gamma$ ,  $\delta$ , ...-релаксациями.

**Быстрая релаксация в стеклах и жидкостях.** В стеклах и жидкостях на высоких частотах существует релаксация, которую называют быстрой релаксацией, а в некоторых случаях  $\beta_{\text{fast}}$ -релаксацией. Характерные частоты для этой релаксации 1–1000 ГГц. Характерное время быстрой релаксации  $\tau_f$  относительно слабо зависит от температуры. Поэтому проявление быстрой релаксации можно увидеть в экспериментальных спектрах даже на очень низких температурах. Природа быстрой релаксации также является объектом современных исследований. Высокие частоты, на которых проявляется быстрая релаксация, близки к частотам, на которых непрерывное приближение перестает работать для стекол и жидкостей. На этих частотах наблюдается недебаевская плотность колебательных состояний (бозонный пик). Считается, что колебательные возбуждения на частотах, близких к бозонному пику, имеют сильное взаимодействие с быстрой релаксацией. В неупорядоченных системах быструю релаксацию необходимо рассматривать совместно с решением колебательной задачи. Возможно, что иногда быстрая релаксация может быть описана как следствие ангармоничности колебательных мод, составляющих бозонный пик.

Интуитивно можно дать следующую картинку для быстрой релаксации.

Молекула или группа молекул имеет две возможные конфигурации, которые разделены очень низким барьером (рис. 3.7.9). Два этих состояния близки по пространственным позициям и ориентациям. Переход из одного состояния в другое и является быстрой релаксацией. Если на частоте, близкой к  $\tau_f^{-1}$ , существует колебание, то оно оказывается связанным с релаксацией, так как имеет эффективный канал для диссипации. Например, если есть локализованное колебание на трех плотно упакованных молекулах в затененной области на рис. 3.7.9, то подобное передвижение выделенной молекулы приведет к затуханию этого колебания.

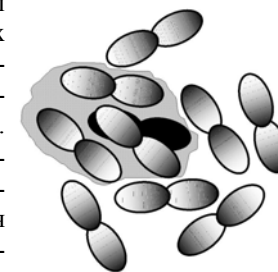


Рис. 3.7.9

**Релаксация параметра порядка.** В кристаллах также может существовать канал релаксации, приводящий к релаксационному пику. В ряде случаев этот пик имеет характеристики, подобные характеристикам быстрой релаксации в стеклах. В качестве примера могут выступать сегнетоэлектрические кристаллы с переходом типа порядок-беспорядок. Локальная флуктуация параметра порядка приводит к релаксационному уравнению и соответственно к релаксационной восприимчивости.

### 3.7.3. Методы для определения среднего времени релаксации

При изучении релаксационного отклика, конечно, хочется определить частотную зависимость релаксационного спектра (см. рис. 3.7.2, 3.7.3) или корреляционную функцию. Методы, позволяющие это сделать, будут рассмотрены в последующих параграфах. Здесь мы рассмотрим некоторые случаи, когда определяется усредненное значение времени релаксации  $\tau$ . В качестве примера релаксации возьмем основной релаксационный процесс в жидкостях – первичную релаксацию.

**Измерение вязкости.** Можно рассмотреть конформационные изменения, приводящие к элементарному акту вязкости, как причину изменения ориентации молекул. Тогда ориентационное время релаксации  $\tau_\alpha$  оказывается связанным с вязкостью соотношением Стокса – Эйнштейна – Дебая:

$$\tau_\alpha = V_a \frac{\eta}{k_B T}. \quad (3.7.10)$$

В этом выражении  $V_a$  – объем молекулы в приближении сферической формы. Отметим, что обычно выражение (3.7.10) справедливо в очень широком интервале вязкостей от маловязких жидкостей ( $10^{-3}$  Па·с) до твердых

тел. Поэтому выражение (3.7.10) часто рассматривают как определение времени релаксации из экспериментов по вязкости.

Таким образом, измеряя вязкость, можно определить среднее время  $\alpha$ -релаксации. Соответственно есть необходимость уметь измерять вязкость в очень широком интервале значений. Существует много различных методик для измерения вязкости. Обсудим лишь основные идеи. Для относительно малых значений вязкости используются методы, основанные на прямой передаче импульса. Например, для исследования сдвиговой вязкости, определяемой как сила, пропорциональная градиенту скорости жидкости в направлении, перпендикулярном потоку, можно измерять силу, создаваемую на втором соосном цилиндре, если внешний цилиндр вращается. Сюда же относится измерение постоянной скорости движения объекта в вязкой жидкости, если к нему приложена внешняя сила.

Прямые методы в области больших вязкостей используют те же принципы, но отличие заключается в том, что перемещение пробных тел становится малым. Здесь можно использовать методы типа вдавливания или деформации материала под действием внешней силы. Обычно требуется аккуратность, чтобы отличить пластическую деформацию от упругой, а также необходимо избежать нелинейного поведения материала при приложенном воздействии. Например, приложение напряжений выше некоторого предела приведет к пластической деформации и в случае материалов с номинально бесконечной вязкостью.

*Измерение коэффициента диффузии.* Поступательная диффузия молекул также требует конфигурационной перестройки группы молекул, поэтому должна быть связь между коэффициентом диффузии  $D$  и вязкостью  $\eta$ . Эта связь описывается соотношением Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}, \quad (3.7.11)$$

где  $a$  – радиус молекулы. Это соотношение хорошо выполняется для мало вязких жидкостей и вместе с (3.7.10) служит способом определения времени релаксации для поступательной диффузии  $\tau_D$ . Коэффициент поступательной диффузии может быть определен в некоторых реализациях ЯМР-эксперимента, нейтронного рассеяния, при изучении релаксации неоднородностей, созданных внешним полем.

Нужно отметить, однако, что при приближении к интервалу стеклования  $\tau_D$  начинает значительно отличаться от  $\tau_\alpha$ , определенного из измерений вязкости (обычно  $\tau_D$  оказывается значительно короче  $\tau_\alpha$ ). Иногда это интерпретируется как отличие в вероятности продиффундировать молекуле мимо других молекул от вероятности конфигурационного изменения вза-

имного расположения молекул. Как мы обсудим дальше, это не единственная причина такого расхождения.

*Уширение линий.* Среднее релаксационное время может также фигурировать во всех методиках, где релаксация приводит к уширению линий (например, уширение линий комбинационного рассеяния света, рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, инфракрасного поглощения и т. д.). Как правило, при описании такого уширения используют также приближение одного времени релаксации в аналитическом выражении для затухающего осциллятора.

*Сравнение разных способов усреднения.*

Обратим внимание, что в разных экспериментальных методиках усредняться может различная величина. Например, в случае вязкости усредняется величина, пропорциональная времени релаксации, т. е.

$$\langle \eta \rangle = \frac{k_B T}{V_\alpha} \langle \tau_\alpha \rangle. \quad (3.7.12)$$

А выражение для коэффициента диффузии связывает  $D$  с величиной обратной времени релаксации. Поэтому если методика непосредственно определяет величину, пропорциональную коэффициенту диффузии, то средняя величина определяется выражением

$$\langle D \rangle = \frac{V_\alpha}{6\pi a} \langle \tau_\alpha^{-1} \rangle. \quad (3.7.13)$$

В случае широкого распределения времени релаксации выбранный способ усреднения может повлиять на оценку времени релаксации  $\tau$ .

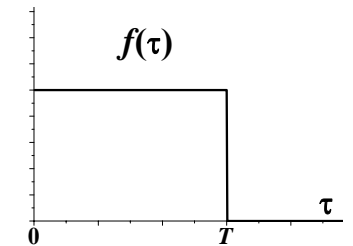


Рис. 3.7.10

Рассмотрим крайний случай. Пусть время релаксации распределено равномерно от нулевого значения до предельного значения  $T$  (рис. 3.7.10). Выражение (3.7.12) требует прямого усреднения по распределению

$$\langle \tau \rangle = \int_0^T \tau \frac{d\tau}{T} = \frac{T}{2}. \quad (3.7.14)$$

Для коэффициента диффузии усредняем величину, обратную времени релаксации:

$$\langle \tau^{-1} \rangle = \int_0^T \tau^{-1} \frac{d\tau}{T} = \frac{\ln T - \ln 0}{T} = \infty. \quad (3.7.14)$$

Таким образом, усредненное время релаксации при измерении коэффициента диффузии в рассматриваемом случае будет равно нулю. Иными словами, при одном способе усреднения мы получили среднее время релаксации  $T/2$ , а при другом – нулевое время релаксации. Этот несколько карикатурный пример отражает общую тенденцию. В случае широкого распределения времени релаксации из-за способа усреднения эффективное время релаксации, полученное из измерения диффузии, будет меньше, чем из методов, определяющих вязкость.

### § 3.8. Релаксационный отклик. Диэлектрическая и нейтронная спектроскопия

В предыдущем параграфе обсуждались методы, позволяющие оценить усредненное время релаксации. В случае широкого распределения времени релаксации такая информация часто недостаточна. Требуется получить либо отклик релаксационной восприимчивости в широком частотном диапазоне, либо временную корреляционную функцию. В настоящем параграфе рассмотрим, какие возможности для получения релаксационного отклика дает диэлектрическая спектроскопия и неупругое рассеяние нейтронов.

#### 3.8.1. Диэлектрическая спектроскопия

Релаксационные процессы приводят к частотно зависимому диэлектрическому отклику конденсированной среды. Действительно, если мы приложим переменное электрическое поле к исследуемому материалу, то его отклик (диэлектрическая проницаемость) будет зависеть от времени приложения электрического поля по сравнению со временем ориентации молекулы. В одном случае дипольные моменты будут успевать выстроиться вдоль приложенного поля, а в другом ориентация молекул останется неизменной.

Диэлектрическая поляризация экспериментально может быть определена через связь между электрической индукцией  $D$  и электрическим полем  $E$ :  $D = \varepsilon \varepsilon_0 E$ .  $D$  определяет электрический заряд на конденсаторе при приложенном внешнем поле. Изменение заряда в переменном поле определяет электрический ток, характеристики которого могут быть экспериментально измерены.

Общая формула для диэлектрической проницаемости связывает диэлектрическую проницаемость с корреляционной функцией  $\Phi(t)$  для дипольного момента:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} = 1 - \frac{i\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \Phi(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.8.1)$$

В выражении (3.8.1) под  $\varepsilon(\infty)$  подразумевается диэлектрический отклик среды, включающий только электронный отклик материала без изменения позиции ядер.

Рисунок 3.8.1 иллюстрирует случай, когда среда представляет собой жидкость с достаточно жесткими молекулами, а диэлектрический отклик определяется ориентацией молекулы. В этом случае корреляционная

функция одной молекулы  $\Phi_d(t)$  определяется корреляционной функцией для косинуса угла  $\theta$ :

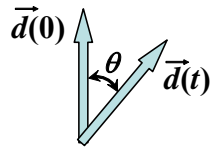


Рис. 3.8.1

$$\Phi_d(t) = \frac{\langle d(t)d(0) \rangle}{d^2} = \langle \cos \theta(t) \rangle, \quad (3.8.2)$$

а суммарный отклик – суммой по всем дипольным моментам:

$$\Phi(t) = \sum_d \Phi_d(t). \quad (3.8.3)$$

Диэлектрическая восприимчивость по своему определению ( $D = \epsilon\epsilon_0 E$ ) является обобщенной восприимчивостью. Диэлектрическая восприимчивость является комплексной величиной: действительная часть  $\epsilon'(\omega)$  описывает отклик, совпадающий по фазе с внешним приложенным полем, а мнимая часть  $\epsilon''(\omega)$  описывает поглощение внешнего поля.

Принципиально существует два сорта экспериментов по диэлектрической спектроскопии.

1. *Временные измерения.* Измерения электрических свойств конденсатора как функции времени при его зарядке или разрядке.

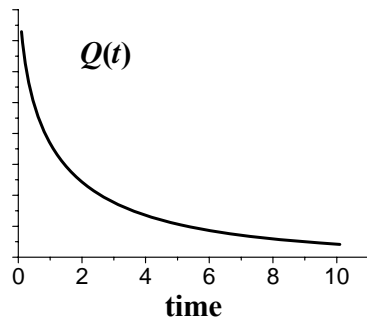


Рис. 3.8.2

Обычно конденсатор заряжают внешним электрическим полем и достаточно быстро его отключают. Затем измеряется заряд на обкладках конденсатора как функция времени. Так как разрядка связана с разориентацией дипольных моментов молекул, то временная зависимость заряда при разрядке пропорциональна временной корреляционной функции ориентационного релаксационного процесса (рис. 3.8.2).

«Временной» метод используют обычно при достаточно больших исследуемых временах ( $1-10^4$  с).

2. *«Частотные» измерения.* Измерение диэлектрического отклика на заданной частоте позволяет сразу получить восприимчивость в частотном представлении. При этом измеряется величина электрического тока и его сдвиг по фазе  $\varphi$  относительно приложенного переменного напряжения.

Величина сдвига  $\varphi$  определяется отношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad \text{поэтому иногда}$$

результаты приводятся для величины  $\operatorname{tg} \varphi$ , которую называют тангенсом угла потерь. Отношение величины заряда (тока) к приложенному напряжению является вторым уравнением, которое позволяет получить значение для обеих величин  $\epsilon', \epsilon''$  при известных геометрических параметрах конденсатора.

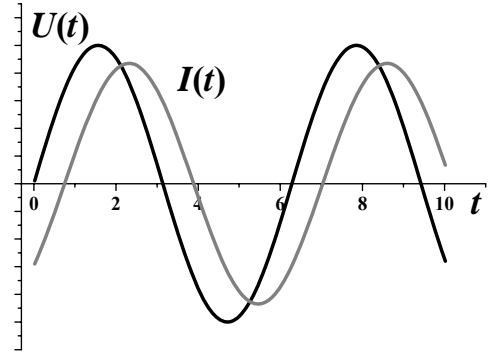


Рис. 3.8.3

В эксперименте по частотной зависимости измеряется отклик конденсатора (например, плоского), заполненного исследуемым материалом. В реальности обычно пустой конденсатор погружается в исследуемую жидкость при заданной температуре. В эксперименте также требуется отделить отклик, связанный со свойством среды, от отклика пустого конденсатора. Проводят два измерения – с пустым и заполненным конденсатором, а затем экспериментальные данные корректируют на пустой конденсатор. Желательно, чтобы пустой конденсатор не давал большого вклада в измеряемый отклик. Поэтому, как правило, используют достаточно тонкие конденсаторы с зазором порядка нескольких десятков или сотен микрон. С такими конденсаторами исследуются частоты от  $10^{-3}$  до  $10^8$  Гц. Для изучения диэлектрического отклика при больших частотах используются волноводы, что дает возможность получить отклик до частот  $\sim 10^{10}$  Гц.

Отметим, что, хотя мы обсуждаем частотные методы для диэлектрического отклика, такой же подход возможен и для упруго-механического отклика, что дает возможность получить частотно-зависимый отклик для вязкости, если изучать соотношение между приложенным напряжением и деформацией. Естественно, что в реальности такие эксперименты проводятся в значительно более узком частотном диапазоне – от долей герца до сотен Гц.

Общей особенностью диэлектрической спектроскопии (и для временного, и для частотного методов) является чувствительность к диполь-активному движению. Если релаксационное движение не меняет дипольный момент молекул, то диэлектрический отклик не будет чувствителен к такому движению. Например, вращение молекул, не обладающих диполь-

ным моментом, не дает вклад в диэлектрический отклик, поэтому диэлектрическая спектроскопия в таком случае не чувствительна к релаксационным движениям, связанным с изменением ориентации этих молекул. В целом, среды с большим дипольным моментом молекул имеют более интенсивные диэлектрические спектры.

Уже упоминавшимся общим свойством является чувствительность диэлектрической спектроскопии к ориентационному отклику, связанному с корреляционной функцией для косинуса угла ориентации. Этот вывод был дан для приближения жестких молекул, но, очевидно, что некоторая аналогия может быть проведена и для приближения нежестких молекул.

При исследовании релаксационных процессов, связанных с ориентацией молекул, методом диэлектрической спектроскопии мешающим фактором является электрическая проводимость среды. Поэтому данным методом изучают непроводящие среды, которые дополнительно очищаются от возможных примесей. С другой стороны, при изучении частотно-зависимого отклика электропроводности проводящих сред также используются методы диэлектрической спектроскопии.

### 3.8.2. Неупругое рассеяние нейтронов. Спектрометры обратного рассеяния

Ранее обсуждалось, как нейтронное рассеяние может применяться для изучения колебательного спектра. При этом дифференциальное сечение рассеяния описывалось выражением

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} \propto \left\langle e^{i\vec{q}\vec{u}_\alpha(t)} e^{-i\vec{q}\vec{u}_\beta(t')} \right\rangle \propto e^{-2W_q} e^{q_i q_j G_{ij}(\alpha, \beta, t-t')}, \quad (3.8.4)$$

где  $G_{ij}(\alpha, \beta, t-t') = \langle u_\alpha(t) u_\beta(t') \rangle$  – корреляционная функция для атомных смещений (в п. 3.1.1 она называлась фонной корреляционной функцией). Очевидно, что (3.8.4) остается также справедливым и в случае, когда смещения атомов вызваны релаксационным движением.

Рассмотрев продольную компоненту смещения, вызванную релаксационным движением и переходя к фурье-представлению для корреляционной функции, аналогично, как в (3.1.10), получим выражение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} \propto e^{-2W_q} q^2 G(\vec{q}, \omega), \quad (3.8.5)$$

где  $G(\vec{q}, \omega) = n(\omega, T) \chi''(\vec{q}, \omega)$ .

Таким образом, после нормировки данных нейтронного рассеяния, вызванных релаксационным процессом, на фактор Дебая – Уоллера  $W_q$  и фактор Бозе  $n(q, \omega)$  можно получить релаксационную восприимчивость. Так

как при характерных температурах, при которых проводятся эксперименты,  $n(q, \omega) \propto T/\omega$ , то релаксационное движение проявляется в спектре нейтронного рассеяния в виде пика с центром на нулевой частоте (иногда говорят о центральном пике). Если релаксация описывается одним временем, то ширина пика непосредственно определяет обратное время релаксации  $\tau$ .

Особенностью эксперимента по нейтронному рассеянию является то, что волновой вектор рассеяния  $q$  может быть порядка межатомного расстояния. Поэтому можно ожидать, что будет существовать зависимость времени релаксации от волнового вектора рассеяния  $\tau(q)$ . Эта зависимость может быть очень информативной для модельных представлений о природе релаксационного пика. Например, в случае сильно локализованной релаксации (длина локализации меньше обратной величины экспериментального волнового вектора рассеяния)  $\tau(q) \approx const$ . В случае нелокальной релаксации, когда флуктуация описывается уравнением диффузии,  $\tau(q) \propto q^{-2}$  (п. 1.4.3).

Другой причиной, определяющей интерес к методике неупругого рассеяния нейтронов для релаксационного движения, является то, что в этой методике отклик связан с движением центра масс молекул (продольное движение). Такая информация является дополнительной к методам, изучающим преимущественно ориентационное движение (например, диэлектрической спектроскопии). Кроме того, в некоторых случаях теория дает предсказания именно для движения центра масс молекул (например, теория связанных мод для стеклования) и неупругое рассеяние нейтронов оказывается прямой методикой, с которой следует сравнивать предсказания теории.

При исследовании релаксационных процессов требования на спектральное разрешение становятся выше, чем при исследовании колебательного спектра. Как уже обсуждалось, достижение высокого разрешения в методике неупругого рассеяния нейтронов является сложной проблемой. Особенно остро эта проблема встает в случае, когда характерная ширина релаксационного пика становится заметно меньше 1 мэВ. Такие потребности возникают при изучении  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации. Обычные времяпролетные методики дают спектральное разрешение  $\sim 1$  мэВ.

Как было показано в § 3.2, схема рассеяния назад позволяет достичь очень высокого разрешения (neutron backscattering spectrometer). Характерная схема для нейтронных спектрометров рассеяния назад показана на рис. 3.8.4, на примере спектрометра IN10 института Лауэ – Ланжевена (Гренобль, Франция). В этой схеме сканируется энергия падающих нейтронов, а регистрация происходит для фиксированной энергии рассеянных нейтронов.

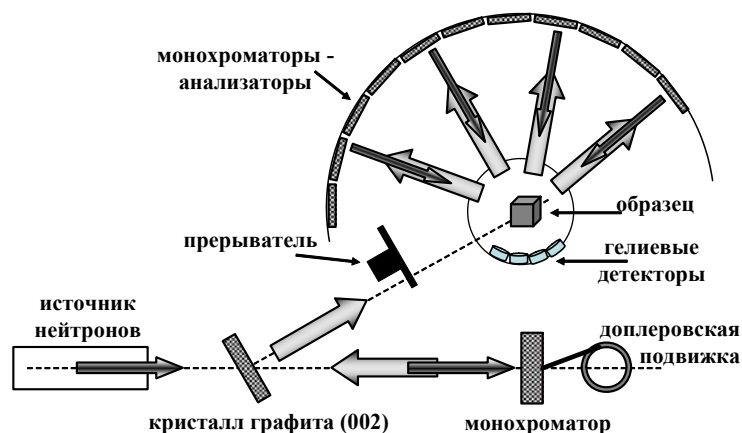


Рис. 3.8.4

В схеме, показанной на рис. 3.8.4, нейтроны с относительно широким распределением по энергии попадают на кристалл-монохроматор в схеме дифракции назад. Сканирование энергии нейтронов происходит либо с использованием доплеровской подвижки (как на рисунке), либо изменением температуры кристалла-монохроматора. Дифрагированный назад монохроматический пучок нейтронов испытывает брэгговскую дифракцию на кристалле графита (этот кристалл стоит несколько выше хода начального пучка нейтронов) и направляется на образец. Нейтроны, рассеянные образцом, рассеиваются в широком телесном угле. Селекция рассеянных нейтронов с заданной энергией производится набором кристаллов-анализаторов в схеме дифракции назад. Дифрагированные назад нейтроны попадают на гелиевые детекторы. Чтобы отделить нейтроны, дифрагированные монохроматорами-анализаторами, от рассеянных нейтронов в направлении детекторов, используется прерыватель, формирующий импульсы нейтронов. Так как время прилета рассеянных нейтронов с образца и нейтронов, дифрагированных анализаторами, различается, то их вклады легко разделяются.

Характерными параметрами для установки IN10 являются: длина волны нейтронов  $\lambda = 6,3 \text{ \AA}$ , разрешение  $\delta E \sim 1 \text{ мкэВ}$ , волновой вектор рассеяния  $q = 0,2\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$ . Таким образом, спектрометры рассеяния назад позволяют определять время релаксации вплоть до  $\sim 1 \text{ нс}$ . Причем эти установки дают возможность получать информацию о зависимости времени релаксации от волнового вектора.

Особенностью нейтронных спектрометров рассеяния назад является слабый сигнал. Причина заключается в том, что процедура выделения из полихроматического пучка очень узкого по энергии потока нейтронов оставляет относительно слабый монохроматический пучок. Поэтому можно измерять интенсивный релаксационный отклик, например,  $\alpha$ -релаксацию, в которую вовлечены одновременно все атомы материала. Но даже в случае  $\alpha$ -релаксации время измерения одного спектра достигает несколько десятков часов. Второй особенностью, которую следует учитывать в планировании экспериментов, связанных с измерением относительно слабых релаксационных процессов на данном типе спектрометров, является контраст инструментального отклика кристаллов-монохроматоров. Если отношение измеряемого неупругого сигнала и упругого рассеяния нейтронов в образце меньше контраста монохроматора, то такой неупругий сигнал «утонет» на фоне упругого рассеяния от нейтронов с данной энергией. Контраст спектрометров также определяет тот факт, что спектрометры обратного рассеяния нейтронов используются только для интенсивных релаксационных процессов типа  $\alpha$ -релаксации.

### 3.8.3. Неупругое рассеяние нейтронов. Спин-эхо-спектрометры

Одна из принципиальных причин, ограничивающих улучшение разрешения в спектрометрах типа обратного рассеяния, связана с тем, что более высокое разрешение требует более узкой селекции нейтронов по энергии. Соответственно при более узкой селекции резко падает поток нейтронов при данной потоковой мощности нейтронного источника. Например, для длины волны  $6,3 \text{ \AA}$  ( $2 \text{ мэВ}$ ) и разрешения  $1 \text{ мкэВ}$  (спектрометр обратного рассеяния IN10) необходимо иметь ширину распределения по скорости порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  от величины средней скорости. Хотелось бы иметь такой метод, когда высокое разрешение нейтронного спектрометра не требовало бы узкой селекции нейтронов по энергии.

Таким методом является спин-эхо-метод рассеяния поляризованных нейтронов, в котором измеряется не спектр рассеянных нейтронов, а корреляционная функция для рассеяния. Принципиальная схема спин-эхо-спектрометра приведена на рис. 3.8.5, на котором изображены основные элементы спектрометра и изменение спинов нейтронов при прохождении этих элементов в отсутствие неупругого рассеяния.

В нейтронном спектрометре спинового эха используются медленные нейтроны (обычно диапазон длин волн от  $4$  до  $10 \text{ \AA}$ ). Проводится предварительная селекция по скорости нейтронов. В распределении нейтронов по скоростям оставляется диапазон  $\sim 10 \%$  от средней скорости нейтронов.



Затем пучок нейтронов поляризуется отражающими сверхрешетками (подробнее об элементах установок с поляризованными медленными нейтронами можно познакомиться в книге [6]). После поляризатора спины нейтронов оказываются направленными вдоль движения. Затем магнитной системой спины поворачиваются поперек движения (см. рис. 3.8.5), и после этой системы нейтроны попадают в длинный магнит (характерная длина порядка  $\sim 2$  м). В этом магните спины нейтронов испытывают ларморовскую прецессию, частота которой зависит от величины магнитного поля.

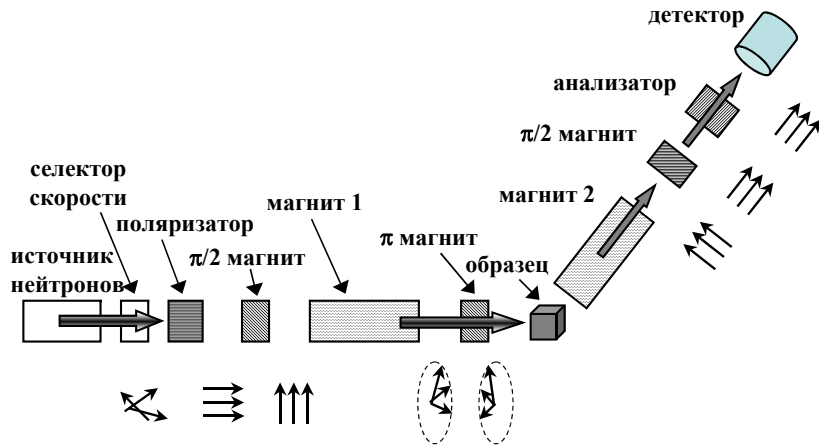


Рис. 3.8.5

Ориентация спинов нейтронов на выходе из этого магнита зависит от длины магнита и скорости нейтронов. Поэтому распределение скоростей нейтронов приводит к распределению ориентации спинов. Одна из главных идей спектрометров спинового эха состоит в том, что если обратить время и снова пропустить нейтроны в обратном направлении, то спины у них окажутся одинаковыми, вне зависимости от скорости нейтрона. Роль такого магнита играет «магнит 2» на рис. 3.8.5, поле которого равно по величине полю «магнита 1», но направлено в противоположную сторону относительно движения нейтронов. Необходимо еще развернуть спины нейтронов на  $180^\circ$ , тогда эволюция спина нейтронов в магните 2 будет эквивалентна обращению во времени для магнита 1. Эту задачу выполняет « $\pi$ -магнит» (см. рис. 3.8.5), который разворачивает спины на  $180^\circ$  относительно вертикальной оси. Таким образом, если произошло упругое рассеяние в образце, то на выходе из магнита 2 все нейтроны имеют одинаковую поляризацию вне зависимости от скорости нейтрона. Для того чтобы

использовать анализатор поляризации, спины нейтронов разворачиваются вдоль движения нейтронов. Сигнал, регистрируемый детектором, соответствует упругому рассеянию нейтронов.

Теперь рассмотрим, чему будет соответствовать сигнал в схеме рис. 3.8.5, если нейтрон испытывает неупругое рассеяние. Основную идею можно проиллюстрировать, проводя рассмотрение в классическом приближении. Более аккуратные теоретические выражения приведены в [24]. По сути, нас интересует, как изменится поляризация нейтрона на выходе из магнита 2, если произошло неупругое рассеяние (рис. 3.8.6).

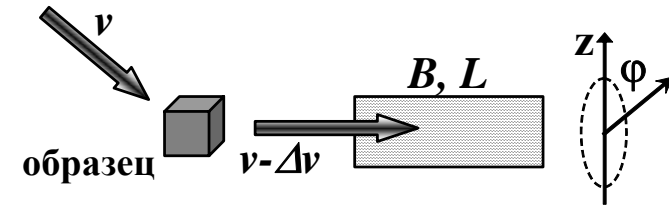


Рис. 3.8.6

При рассмотрении будем считать справедливым, что в результате неупругого рассеяния скорость нейтрона изменяется на небольшую величину:  $v \rightarrow v - \Delta v$ , так что  $\Delta v/v$  достаточно мало, чтобы можно было бы ограничиться только линейной поправкой в разложении по параметру  $\Delta v/v$ .

При движении внутри магнита спин нейтрона испытывает ларморовскую прецессию с частотой, пропорциональной полю внутри магнита  $B$ :

$$\omega_L = A_L B. \quad (3.8.6)$$

Считаем, что спектрометр отъюстирован так, что при данном поле  $B$  на выходе из магнита нейтрон со своей исходной скоростью  $v$  имеет вертикальную поляризацию спина (вдоль  $z$ ). При уменьшении скорости на  $\Delta v$  время пролета увеличивается на величину  $\Delta t \cong \frac{L}{v^2} \Delta v$ . Тогда спин нейтрона приобретет дополнительный угол  $\varphi$  относительно оси  $z$ :

$$\varphi = \omega_L \Delta t = \frac{A_L B L}{v^2} \Delta v. \quad (3.8.7)$$

Изменение скорости  $\Delta v$  соответствует изменению энергии нейтрона  $\Delta \varepsilon \cong m v \Delta v$ . В терминах частотного отклика среды  $\hbar \omega = \Delta \varepsilon$ . Тогда угол поляризации нейтрона запишется в виде

$$\varphi = \frac{A_L BL}{mv^3} \hbar \omega. \quad (3.8.8)$$

$z$ -компонента поляризации может быть записана в виде

$$P_z \propto \cos \varphi = \cos(\omega t(B, v)), \quad (3.8.9)$$

где

$$t(B, v) = \frac{\hbar A_L BL}{mv^3}. \quad (3.8.10)$$

Вероятность рассеяния нейтрона с потерей энергии  $\hbar \omega$  с данным волновым вектором рассеяния описывается динамическим фактором  $S(q, \omega)$ . Так как в рассматриваемой схеме происходят процессы рассеяния нейтронов с различной передаваемой энергией  $\hbar \omega$ , то необходимо просуммировать (проинтегрировать) вклад от всех  $\hbar \omega$ . Тогда выражение для  $z$ -компоненты поляризации приобретает вид:

$$P_z \propto \int S(q, \omega) \cos(\omega t(B, v)) d\omega. \quad (3.8.11)$$

Иными словами, компонента поляризации пропорциональна фурье-компоненте от динамического фактора  $S(q, \omega)$  и имеет простую связь с временным представлением для динамического фактора (корреляционная функция):

$$P_z \propto S(q, t(B, v)). \quad (3.8.12)$$

Таким образом, поляризация спинов в направлении  $z$  описывает корреляционную функцию рассеяния. Варьируя величину магнитного поля  $B$ , мы варьируем время  $t$ . Проведение эксперимента заключается в измерении поляризации рассеянных нейтронов при разных значениях магнитного поля и пересчет этих данных в значение времени из выражения (3.8.10).

Остается обсудить влияние скорости в процессе такого измерения, так как выражение (3.8.10) содержит значение для скорости, т. е. при одном и том же значении поля  $B$  разные  $v$  соответствуют разным  $t$ . Разброс в скоростях нейтронов приводит к некоторому разбросу в пересчитанном временном отклике. В значительной части экспериментальных задач 10 % разброса по скоростям хватает для их решения. Это соответствует примерно 30 %-му уширению во временном отклике из-за кубической зависимости в (3.8.10), но можно ввести корректирующие процедуры, если известно распределение нейтронов по скоростям. В некоторых случаях зависимость времени релаксации от волнового вектора рассеяния нейтрона может компенсировать зависимость от скорости в выражении (3.8.10) [24].

На современных установках по проведению спин-эхо-экспериментов (например, IN11 в Гренобле) временной диапазон, в котором измеряется корреляционная функция, составляет 0,002–50 нс. Наибольшее значение

времени соответствует диапазону энергии от  $1,3 \cdot 10^{-2}$  мкэВ (работы с таким диапазоном редки, чаще используется диапазон по времени, соответствующий энергетическому диапазону от 0,1 мкэВ).

### § 3.9. Оптические методы исследования релаксационного отклика

В настоящем параграфе продолжим обсуждение экспериментальных методов, которые позволяют изучать релаксационный отклик. Будем рассматривать методы, использующие лазерное излучение. Эти методы являются разнообразными по способу реализации, а объединяет их то, что в них изучается изменение оптических свойств среды: поляризуемости, показателя преломления, при каком-то релаксационном процессе.

#### 3.9.1. Общее выражение для методов рассеяния света. «Спектральные» методы

Пусть в конденсированной среде возникла некоторая локальная флуктуация какой-либо термодинамической величины и функция  $\xi(t)$  описывает релаксацию этой величины к своему равновесному значению (среда считается стационарной и однородной). Изменение взаимного расположения атомов (молекул) в общем случае приводит также к флуктуации поляризуемости среды  $\varepsilon_{ik}(t)$ . Обычно используют линейное приближение для связи между величиной  $\xi(t)$  и  $\varepsilon_{ik}(t)$ . В этом случае корреляционная функция для амплитуды рассеянной электромагнитной волны пропорциональна корреляционной функции для  $\xi(t)$  (считаем характерное время релаксации много больше периода электромагнитной волны и опускаем поправку, связанную с четвертой степенью для абсолютной частоты рассеянного света):

$$\langle E_k(t)E_k(0) \rangle \propto \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial \xi} \right)^2 \langle \xi(t)\xi(0) \rangle. \quad (3.9.1)$$

Произведя фурье-преобразование и используя флуктуационно-диссипационную теорему, получаем общее выражение, связывающее интенсивность рассеянного света  $I(\omega)$  с восприимчивостью для релаксационного процесса:

$$I_{kj}(\omega) \propto \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial \xi} \right)^2 (n+1) \chi''_{rel}(\omega). \quad (3.9.2)$$

В этом выражении  $\omega$  – разница частот между падающим и рассеянным светом, индексы используются для обозначения поляризации падающего и рассеянного излучения. Выражение (3.9.2) связывает спектр рассеянного света с релаксационной восприимчивостью.

При изучении релаксационного отклика практически всегда выполняется условие  $n \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega} \gg 1$ . Следовательно, экспериментальный спектр  $I(\omega)$  пропорционален спектральной плотности  $\chi''(\omega)/\omega$ .

Спектральная плотность для релаксационного процесса имеет максимум для нулевой отстройки частоты  $\omega$  (рис. 3.9.1, см. обсуждение в п. 1.4.1). Спектр такого вида называют «центральным пиком», его ширина отражает среднее время релаксации. Если приближения одного времени релаксации недостаточно, то необходимо использовать выражение (3.9.2) для получения более полной информации.

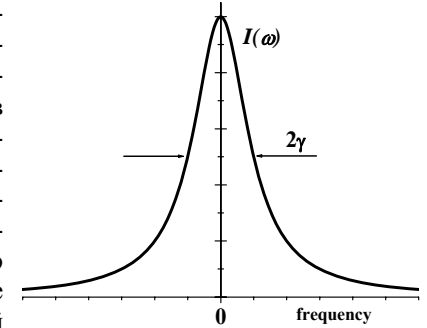


Рис. 3.9.1

Иногда приближение локальности флуктуации по сравнению с длиной волны используемого лазерного излучения может быть недостаточно аккуратным. Для учета нелокальности флуктуации необходимо проинтегрировать вклад в рассеяние от разных элементов объема среды, учитывая фазу падающего и рассеянного излучения, что приводит к появлению члена с волновым вектором рассеяния  $\vec{q}$  (см. рис. 2.12 и его описание в § 2.1):

$$\langle E_k(t)E_k(0) \rangle \propto \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial \xi} \right)^2 \int d\vec{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} \langle \xi(\vec{r}, t)\xi(0,0) \rangle. \quad (3.9.3)$$

Для спектра рассеянного света:

$$I_{kj}(\vec{q}, \omega) \propto \left( \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial \xi} \right)^2 (n+1) \chi''_{rel}(\vec{q}, \omega). \quad (3.9.4)$$

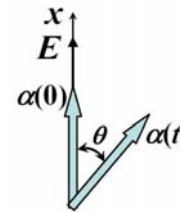


Рис. 3.9.2

Справедливость выражений (3.9.2), (3.9.4) связана с приближением линейности связи  $\xi(t)$  и  $\varepsilon_{ik}(t)$ . Такое приближение может не выполняться для конкретного выбора параметра  $\xi(t)$ . Например, рассмотрим случай линейной молекулы с поляризуемостью  $\alpha$  вдоль оси и релаксационного отклика, связанного с изменением ориентации молекулы (рис. 3.9.2).

Сигнал рассеянного света с поляризацией вдоль оси  $x$  пропорционален  $\langle d_x(t)d_x(0) \rangle$ , где  $\mathbf{d}$  – дипольный момент, наведенный полем лазерной электромагнитной волны. Пусть поле волны направлено вдоль  $x$ , в начальный момент молекула была ориентирована вдоль  $x$ , а в момент  $t$  в результате релаксации начального выделенного направления молекула образует угол  $\theta$  с осью  $x$ . Тогда проекция электромагнитного поля на ось молекулы равна  $E_0 \cos \theta$ , а наведенный дипольный момент  $\alpha E_0 \cos \theta$ .

Следовательно, проекция дипольного момента на ось  $x$  равна  $\alpha E_0 \cos^2 \theta$ , т. е. в данном случае корреляционная функция для поля рассеянной волны будет отражать корреляционную функцию для квадрата косинуса от угла поворота:

$$\langle E(t)E(0) \rangle \propto \langle \cos^2 \theta(t) \rangle. \quad (3.9.5)$$

Выражение (3.9.5) линейно по  $\cos^2 \theta$ , но не является линейным по углу поворота  $\theta$  или  $\cos \theta$ . Строго говоря, в выражениях (3.9.2, 3.9.4) должна подразумеваться восприимчивость, где в качестве релаксирующего параметра выбрана величина, по которой отклик в эксперименте по рассеянию света является линейным. Этот момент становится особо актуальным при сравнении результатов, полученных разными экспериментальными методами. Если отклик жесткой молекулы исследовать спектроскопией ИК-поглощения или диэлектрической спектроскопией, то получаемая в эксперименте диэлектрическая восприимчивость пропорциональна корреляционной функции проекции дипольного момента на ось  $x$ , т. е. в приближении жесткой линейной молекулы:

$$\langle \varepsilon(t)\varepsilon(0) \rangle \propto \langle \cos \theta(t) \rangle. \quad (3.9.6)$$

Предположим, что в методе диэлектрической спектроскопии данные описаны экспоненциальной функцией затухания с временем релаксации  $\tau$ :

$$\cos \theta(t) \propto e^{-t/\tau}.$$

Тогда  $\cos^2 \theta(t) \propto (e^{-t/\tau})^2 = e^{-t/(\tau/2)}$ . Таким образом, в рассматриваемом примере время релаксации, извлекаемое из экспериментов по рассеянию света, будет в 2 раза меньше, чем из данных диэлектрической спектроскопии.

Этот частный случай отражает общее правило: обычно в рассеянии света время релаксации несколько короче, чем в диэлектрической спектроскопии. Ожидается, что это отличие сильнее в случае, когда релаксация связана с изменением ориентации молекул, и исчезает, когда ориентация молекул не вносит вклада в релаксационный отклик.

Итак, изучение спектра рассеянного света дает информацию о релаксационной восприимчивости. Экспериментальные методы, в которых рассеянный свет раскладывается в спектр с использованием дисперсионного элемента, будем условно называть «спектральными». Техника эксперимента в данном случае аналогична технике комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама – Бриллюэна. Соответственно используется два типа приборов.

*1. Спектрометры с дифракционными решетками.* Обычно используются те же спектрометры, что и при изучении колебательного спектра методом комбинационного рассеяния света (КР-спектрометры). Здесь интерес представляет низкочастотная область спектра, так как релаксационный спектр даже с очень короткими временами релаксации лежит в спектральном диапазоне ниже  $100 \text{ см}^{-1}$ . Часто требуется измерять (например, при изучении релаксации в жидкостях) релаксационный отклик, соответствующий центральному пику с шириной порядка нескольких  $\text{см}^{-1}$ . КР-спектрометры, применяемые в этих задачах, должны обладать высоким разрешением и высоким контрастом (подавлением упругой линии) при малых отстройках от возбуждающей линии. Как правило, для этих целей используются либо двухрешеточные или трехрешеточные монохроматоры, либо современные трехрешеточные спектрометры с многоканальной регистрацией (T64000 Jobin-Yvon, TriVista Acton). В этих приборах наименьшей частотой, до которой можно получать достоверный спектр, оказывается значение порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  (30 ГГц). Таким образом, на этих приборах можно изучать релаксационные процессы со временем релаксации 5 пс и короче. Основной проблемой КР-спектрометров является короткий спектральный интервал, не позволяющий измерять релаксационный отклик с временами, существенно большими 5 пс. С другой стороны, возможность измерять релаксационный отклик в диапазоне  $10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$  проблематична для других методов и здесь КР-спектрометры имеют заметное преимущество. Достоинством спектрометров КРС является возможность нормировать интенсивность релаксационного спектра на КР-линиях, соответствующих колебательным модам.

*2. Интерферометры Фабри – Перо.* Интерферометры, использующиеся для изучения линий рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, могут также быть применены для изучения релаксационного спектра. Особенностью при их использовании является учет перекрытия различных порядков спектра. В случае одиночного эталона Фабри – Перо такое перекрытие приводит к неизбежному искажению спектра. В случае, если релаксационный спектр не описывается одним временем релаксации, априорное получение релаксационной восприимчивости, используя одиночный эталон Фабри –

Перо, становится невозможным. Альтернативой является применение тандема эталонов Фабри – Перо, в котором рассеянный свет проходит через два эталона, отличающихся по базе. Например, использование отличия в базе на 5 % приводит к тому, что при согласовании интерферометров для нулевого порядка проходят одновременно только порядки, кратные 20. Эти порядки могут быть удалены при необходимости узкополосным интерференционным фильтром или дисперсионным элементом (призма, дифракционная решетка). Кроме того, использование тандема позволяет получать очень высокий контраст при малых отстройках от возбуждающей линии. Характерный диапазон частот, доступный для тандема интерферометров Фабри – Перо: 0,1–1000 ГГц (время релаксации до ~1,5 нс).

Отметим, что есть перекрытие спектральных диапазонов у КР-спектрометров и интерферометров Фабри – Перо. Это позволяет, комбинируя измерения на установках двух типов, получать релаксационный отклик от 0,1 ГГц (верхняя граница не ограничена для реальных случаев релаксационного отклика) с нормировкой на колебательные моды.

Еще можно отметить возможность получения ориентационных спектров по уширению колебательных линий в спектрах КРС (п. 3.3.4). По сути, время реориентации молекулы также является релаксационным откликом, но этот метод в реальности достаточно ограничен и дает некоторое усредненное значение времени релаксации.

### 3.9.2. Оптические методы определения корреляционной функции

Существующие методики разложения рассеянного света в спектр не дают возможности уйти в диапазон ниже 0,1 ГГц. Таким образом, в «спектральных» методиках нет возможности изучать времена релаксации больше единиц наносекунд. Альтернативной возможностью является непосредственное использование выражения (3.9.1), что подразумевает прямое измерение корреляционной функции поля рассеянной волны. Рассмотрим методы, позволяющие определять корреляционную функцию для поля рассеянной волны.

1. *Фотон-корреляционная спектроскопия* (photon-correlation spectroscopy). Исходная идея этой методики заключается в непосредственном использовании выражения (3.9.1) для тепловых флуктуаций в конденсированной среде. На образец посылается лазерный луч и измеряется интенсивность рассеянного света как функция времени. Чтобы использовать выражение (3.9.1), необходимо измерить корреляционную функцию для рас-

сеянной волны  $F_1(t) = \langle E^s(t)E^s(0) \rangle$ . Если  $F_1(t)$  найдена в эксперименте, то, согласно (3.9.1), определяется корреляционная функция для релаксационного отклика. Однако в видимом диапазоне существующие приемники измеряют интенсивность света, а не значение поля, т. е. из эксперимента находится корреляционная функция для интенсивности:  $\langle I(t)I(0) \rangle$ . Различают два метода в фотон-корреляционной спектроскопии: гомодинный и гетеродинный.

В *гомодинном методе* измеряется только свет, рассеянный на флуктуациях. Таким образом определяется гомодинная корреляционная функция  $F_2(t)$ :

$$F_2(t) = \langle |E^s(t)|^2 |E^s(0)|^2 \rangle. \quad (3.9.7)$$

Можно показать [14], что если размер флуктуаций (рассеивающий объем) много меньше длины волны и верна центральная предельная теорема для флуктуаций (ЦПТ, что означает большое число независимых рассеивающих центров), то

$$F_2(t) = |F_1(0)|^2 + |F_1(t)|^2. \quad (3.9.8)$$

В принципе, выражение (3.9.8) позволяет определить искомую корреляционную функцию, но в случае, когда релаксация описывается широким распределением времени релаксации, а реально определяемая  $F_2(t)$  ограничена для коротких и длинных времен, может возникнуть некоторая неопределенность в интерпретации эксперимента.

В *гетеродинном методе* измеряется интерференция света, рассеянного на динамических флуктуациях, с частью основного лазерного пучка. При этом обычно рассматривается случай, когда интенсивность части стационарного лазерного пучка ( $I_L$ ) заметно больше интенсивности рассеянного света ( $I^s$ ). В гетеродинном методе измеряется результат интерференции:

$$\langle I(t)I(0) \rangle = \langle |E_L + E^s(0)|^2 |E_L + E^s(t)|^2 \rangle.$$

В этих условиях [14]

$$\langle I(t)I(0) \rangle \cong I_L^2 + 2I_L \operatorname{Re} F_1(t). \quad (3.9.9)$$

При исследовании релаксационного отклика от жидкостей в качестве опорного света для гетеродинного метода часто может служить свет, упруго рассеянный на оптических элементах, примесях в образце и т. д.

В фотон-корреляционной спектроскопии используют быстрые, малощумящие ФЭУ. При этом существует оптимальное значение для телесного

угла, в котором следует собирать рассеянный свет, чтобы, с одной стороны, сигнал был максимальным, а с другой – рассеянный свет приходил с одинаковой фазой на поверхность детектора (область когерентности  $A_{coh}$  [14]). Оценка оптимальной площади детектора  $A_{coh}$  [14] определяется выражением  $A_{coh} \approx \frac{\lambda^2}{\Omega}$ , где  $\Omega$  – телесный угол сбора на детектор.

Характерный диапазон, в котором можно получить данные для релаксационного отклика методом фотон-корреляционной спектроскопии, составляет  $\sim 1-10^6$  Гц. Очевидно, что если упругое рассеяние в образце (например, на статических или очень медленных флуктуациях) дает доминирующий вклад в измеряемый сигнал, то метод фотон-корреляционной спектроскопии сталкивается с непреодолимыми трудностями. Поэтому в таких экспериментах очень важен низкий вклад упругого рассеяния, что соответствует требованию высокой степени чистоты исследуемого материала. Кроме того, фотон-корреляционной спектроскопией можно исследовать лишь очень интенсивные релаксационные процессы. Например, в жидкостях этим методом можно исследовать  $\alpha$ -релаксацию, но невозможно изучать  $\beta$ -релаксацию или быструю релаксацию.

2. *Оптический эффект Керра* (optical Kerr effect). В предыдущем методе флуктуации в образце создавались спонтанно в результате теплового движения. Альтернативной возможностью является создание флуктуаций внешним полем и исследование их развития во времени.

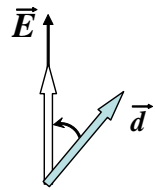


Рис. 3.9.3

Например, интенсивный короткий лазерный импульс с линейной поляризацией создаст поле, в котором молекулы, обладающие дипольным моментом, будут стремиться ориентироваться вдоль поля (рис. 3.9.3). После окончания импульса молекулы жидкости будут терять выделенную ориентацию под воздействием теплового движения. Изменяя временную зависимость анизотропии среды после импульса, можно непосредственно определить временную корреляционную функцию  $F_1(t)$  для релаксации молекул по ориентации (считается, что центр масс молекул не успевает смещаться за эти времена).

Дополнительная поляризуемость среды в интенсивном электрическом поле может приводить к кубической поправке по полю для наведенного дипольного момента или к квадратичной по полю поправке для показателя преломления. Такая зависимость от внешнего поля для показателя преломления известна как эффект Керра (нелинейность оптического отклика, кубическая по полю также называется керровской нелинейностью). В случае

жидкости ориентация молекул является одним из основных механизмов керровской нелинейности. Поэтому оптический метод, основанный на эффекте ориентации молекул, называют оптическим эффектом Керра, или время-разрешенным эффектом Керра, или динамическим эффектом Керра.

Для метода динамического эффекта Керра используются фемтосекундные лазеры и системы быстрой регистрации. Характерная длина импульса  $\sim 100$  фс, интенсивность  $\sim 100$  мкДж. Следовательно, интенсивность достигает порядка  $\sim 1$  ГВт. Гигаватные мощности на квадратный сантиметр соответствуют характерным интенсивностям, когда начинает проявляться эффект Керра. При реализации используется лазерный импульс, часть которого с малой интенсивностью задерживается и используется в качестве пробного импульса. Пробный импульс должен протестировать анизотропию среды, наведенную исходным (накачивающим) мощным импульсом. Наведенная оптическая анизотропия среды приводит к наведенному двулучепреломлению исходно изотропной жидкости. Выделенное направление совпадает с направлением линейной поляризации накачивающего лазерного импульса. При распространении света с исходно линейной поляризацией, которая не совпадает с поляризацией мощного импульса, произойдет разложение света на обыкновенную и необыкновенную волны, фазовые скорости распространения которых будут несколько отличаться. В результате на выходе из среды поляризация пробного импульса приобретет некоторую эллиптичность, ось которой будет повернута относительно исходной линейной поляризации.

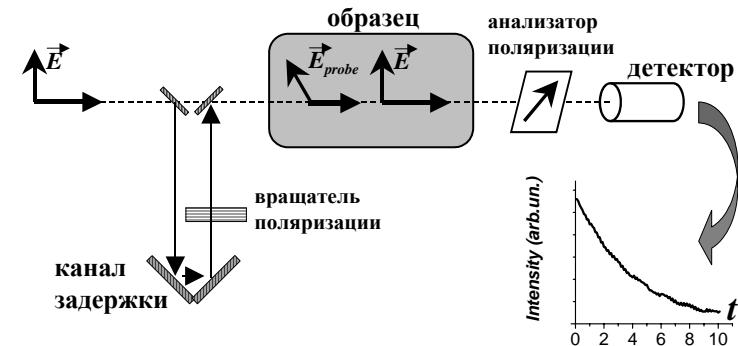


Рис. 3.9.4

Поэтому для тестирования наведенного двулучепреломления линейная поляризация пробного импульса поворачивается на некоторый угол относительно накачивающего импульса. На выходе ставится поляризатор, ориентированный так, чтобы не пропускать линейную поляризацию пробного импульса, когда наведенного двулучепреломления нет. В эксперименте измеряется интенсивность прошедшего через поляризатор пробного импульса как функция времени задержки  $t$  (рис. 3.9.4).

Характерный диапазон, в котором изучают динамический эффект Керра, соответствует времени задержки от 1 пс до 1 нс.

3. *4-волновое смешение* (могут быть разные названия в англоязычной литературе: *four-wave mixing*, *transient grating*). Под этим названием мы объединили экспериментальные приемы, в которых, как в динамическом эффекте Керра, создается неравновесное состояние и отслеживается его эволюция во времени. В отличие от эффекта Керра, здесь другой временной (частотный) диапазон и используется пространственная модуляция наведенных изменений (пространственная решетка, иногда используют термин «голограмма»). В методах, объединенных под названием «4-волновое смешение», два пучка лазера под некоторым углом пересекаются в образце и «записывают» изменение свойств материала (например, за счет нагрева) в виде пространственной решетки. Записанная решетка приводит к пространственной решетке показателя преломления, а третий лазерный луч (пробный пучок) испытывает брэгговскую дифракцию на этой решетке, рождая четвертый (дифрагированный) пучок.

На рис. 3.9.5 показана характерная схема для методик типа «4-волнового смешения». Обычно записывающие пучки и пробный пучок имеют разные длины волн, чтобы было удобно отселектировать дифрагированный луч от записывающих пучков.

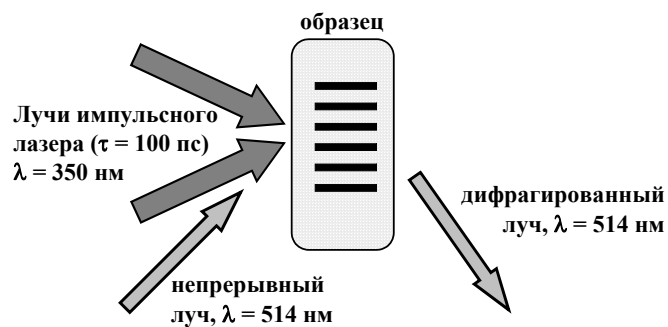


Рис. 3.9.5

Пробный луч падает на образец под другим углом, чем записывающие, так, чтобы для него выполнялось условие дифракции на объемной пространственной решетке. Для характерных времен, использующихся в этой методике, хватает временного разрешения детектора. Поэтому пробным лучом может быть излучение непрерывного лазера, при этом во времени измеряется коэффициент дифракции пробного луча.

В некоторых случаях в образец добавляют малое количество поглотителя, чтобы увеличить коэффициент поглощения для записывающих лучей. Характерные времена, на которых измеряется кинетика стирания записанной решетки, лежат в диапазоне от 1 нс до 1 мкс. В этом временном интервале уже нельзя пренебречь расплыванием записанной решетки за счет звуковых волн и теплопроводности (в отличие от динамического эффекта Керра). Поэтому интерпретация кинетики стирания несколько усложняется.

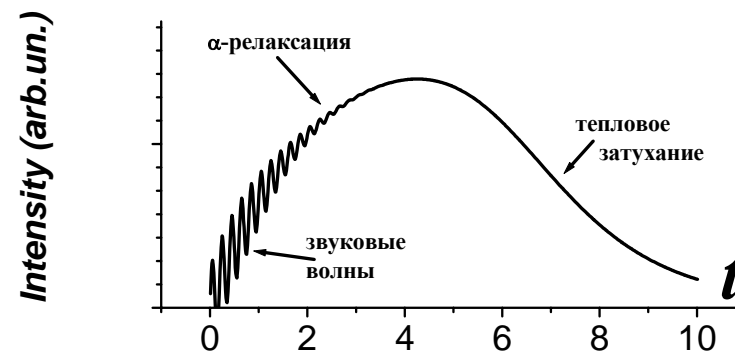


Рис. 3.9.6

После поглощения энергии записывающих пучков в месте максимумов интерференционной картины образуются максимумы повышенной температуры по сравнению с минимумами интерференционной картины. Повышение температуры за счет стремления образца расширяться приводит к повышенному давлению, которое в первое время сбрасывается за счет разбегающихся звуковых волн. За счет упругооптического эффекта изменение давления также отражается в изменении показателя преломления записанной решетки (затухающая синусоида на малых временах, рис. 3.9.6). На больших временах изменение показателя преломления начинает определяться преимущественно  $\alpha$ -релаксацией, которая и является целью исследования в релаксационном отклике жидкости.  $\alpha$ -релаксация описывает переход материала к новому состоянию, соответствующему повышенной

температуре в максимумах интерференционной картины. При еще больших временах начинает давать вклад теплопроводность (тепловое затухание), которая стирает решетку, приводя материал к исходному состоянию.

Обсуждаемые три вклада в кинетику записи/стирания решетки разделить проблематично. В таком случае для интерпретации удобно использовать различную зависимость этих вкладов от волнового вектора  $q$ . Волновой вектор решетки является величиной, обратной к ее периоду, и для данной длины волны записывающих пучков определяется углом между ними. Поэтому у экспериментатора есть возможность варьировать угол схождения и, тем самым, варьировать  $q$ .

Частота генерируемых звуковых волн пропорциональна  $q$  (линейная дисперсия для звука). Время теплового затухания определяется уравнением теплопроводности и пропорционально  $q^2$ . Особенностью  $\alpha$ -релаксации является независимость времени релаксации от  $q$  для периода решетки порядка сотни нанометров, который реализуется в данном типе эксперимента. Анализируя результаты записи/стирания решетки, полученные для разных  $q$ , в ряде случаев можно разделить вклады различных процессов и, тем самым, получить интересующую информацию о релаксационном отклике.

*4. Некоторые фотолюминесцентные методы.* Строго говоря, фотолюминесцентные методы не относятся к обсуждаемым здесь оптическим методам, в которых измеряется спектральная функция или временная корреляционная функция изменения поляризуемости среды в результате тепловых или наведенных флуктуаций. Тем не менее, фотолюминесцентные методы также относятся к оптическим методам и в ряде случаев имеют общие черты с обсуждавшимися выше методами.

В фотолюминесцентных методах измеряется интенсивность фотолюминесценции после поглощения пробной молекулой кванта света. Для определения или оценки характерного времени релаксации могут использоваться два эффекта. Первый – конкуренция излучательного процесса, определяющего интенсивность фотолюминесценции, с безызлучательным. Если в безызлучательном процессе, снимающем заселенность верхнего уровня, участвует релаксационное движение, то более интенсивное релаксационное движение приведет к эффективному тушению интенсивности фотолюминесценции. В этом случае, зная характерные времена для высвечивания фотолюминесценции, можно оценить время  $\alpha$ -релаксации. Второй метод использует эффект, когда линейная поляризация возбуждающего света приводит к преимущественно линейной поляризации кванта фотолюминесценции при неподвижной фотолюминесцирующей молекуле. Если за время между поглощением кванта и высвечиванием фотолюминесцентного кванта происходит поворот молекулы, то «поляризация» фотолюми-

несценции разрушается. В этом варианте фотолюминесцентного метода экспериментально определенная степень деполаризации позволяет оценить время реориентации молекулы при известном времени высвечивания фотолюминесценции.

Иногда «фотолюминесцентные» методы используются для получения информации о свойствах основной среды (т. е. предполагается, что динамика пробной молекулы и молекул основной среды одинакова). Иногда интересны релаксационные (диффузные) свойства именно фотолюминесцирующих молекул. С этими целями возможно применение методов фотон-корреляционной спектроскопии для сигнала фотолюминесценции (fluorescence correlation spectroscopy). Время релаксации, определенное таким способом, будет характеризовать динамический отклик фотолюминесцирующих молекул.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Монографии, учебные и учебно-методические пособия

1. *Ахманов С. А., Коротеев Н. И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., 1981.
2. *Ботвич А. Н., Подопригора В. Г., Шабанов В. Ф.* Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск, 1989.
3. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М., 1982.
4. *Исюмов Ю. А., Черноплеков Н. А.* Нейтронная спектроскопия. М., 1983.
5. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М., 1978.
6. *Крупчицкий П. А.* Фундаментальные исследования с поляризованными медленными нейтронами. М., 1985.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М., 1987.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика М., 2001. Ч. 1.
9. *Наберухин Ю. И.* Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск, 1973.
10. *Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хеннинг К.* Нейтронная спектроскопия. М., 1979.
11. *Пуле А., Матъе Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973.
12. *Рейсленд Дж.* Физика фононов. М., 1975.
13. *Шаскольская М. П.* Кристаллография. М., 1976.
14. *Berne V. J., Pecora R.* Dynamic light scattering. N. Y., 1976.
15. *Chaikin P. M., Lubensky T. C.* Principles of condensed matter physics. Cambridge, 2000.
16. *Elliott S. R.* Physics of amorphous materials. L., 1990.
17. *Боровский И. Б., Ведринский Р. В., Крайзман В. Л., Саченко В. П.* EXAFS-спектроскопия – новый метод структурных исследований // Успехи физических наук. 1986. Т. 149. С. 275.
18. *Семенов В. Г., Москвин Л. Н., Ефимов А. А.* Аналитические возможности мессбауэровской спектроскопии // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 354.
19. *Adam G., Gibbs J. H.* On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 139.
20. *Bartoli F. J., Litovitz T. A.* Analysis of orientational broadening of Raman line shapes // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 404.
21. *Burkel E.* Phonon spectroscopy by inelastic X-ray scattering // Rep. Prog. Phys. 2000. Vol. 63. P. 171.
22. *Chumakov A. I., Sturhahn W.* Experimental aspects of inelastic nuclear resonance scattering // Hyperfine Interactions. 1999. Vol. 123/124. P. 781.
23. *Chumakov A. I., Sergueev I., van Bürck U., Schirmacher W., Asthalter A., Rüffer R., Leupold O., Petry W.* Collective nature of the boson peak and universal transboson dynamics in glasses // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. № 245508.
24. *Hayter J. B.* Theory of neutron spin-echo spectrometer // Neutron Spin Echo. серия "Lecture Notes in Physics". 1980. Vol. 128. P. 53.
25. *Lee P., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M.* Extended X-ray absorption fine structure – its strength and limitations as a structural tool // Rev. Mod. Phys. 1981. Vol. 53. P. 769.
26. *Lytle F. W., Greeger R. B., Panson A. J.* Discussion of X-ray-absorption near-edge structure: Application to Cu in the high  $T_c$  superconductors  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 1550.
27. *Nicklow R. M., Young R. A.* Lattice vibrations in aluminum and the temperature dependence of X-ray Bragg intensities // Phys. Rev. 1966. Vol. 152. P. 591.
28. *Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W.* New method to measure structural disorder: Application to  $\text{GeO}_2$  glass // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 35. P. 584.
29. *Surovtsev N. V.* Evaluation of terahertz density of vibrational states from specific-heat data: Application to silica glass // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64. № 061102.

### Статьи, тезисы