УДК 533.361

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯННОГО СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ КВАРЦА

В. С. Горелик, С. Д. Точилин

Рассчитаны изочастотные зависимости неупругого рассеяния света в кристаллах кварца вблизи точки фазового перехода, учитывающие как пространственно-неоднородные флуктуации параметра порядка, так и конечное значение спектральной ширины щели спектрометра. Установлено удовлетворительное согласие теории с экспериментальными данными по динамической опалесценции, наблюдаемой в кристаллах кварца при фазовом превращении.

Ключевые слова: кварц, опалесценция, мягкая мода, фазовый переход, параметр порядка.

Исследование рассеяния света в кварце вблизи точки фазового перехода из α в β-фазу началось с классической работы [1] и впоследствии проводилось во многих экспериментальных и теоретических работах. В работе [2] для узкого интервала температур ($\sim$0.1 K) в окрестности перехода ($\theta = 846$ K) был обнаружен эффект опалесценции, характеризующийся резким возрастанием интегральной интенсивности рассеянного света.

В дальнейшем было установлено [3], что наблюдавшаяся в работе [2] опалесценция была связана с помутнением образца в точке перехода из-за образования большого числа квазистатических дефектов. В соответствии с этим был сделан вывод [3] о том, что опалесценция, наблюдавшаяся в [2], носила квазистатический характер.

В то же время согласно общей теории рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах [4] делается вывод [5] о том, что в кристаллах вблизи точки фазового перехода должна проявляться динамическая опалесценция (ДО). Этот эффект связан с

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru.

существованием так называемой “мягкой” моды – колебания кристаллической решетки, частота которого обращается в нуль в точке перехода.

Структура низкотемпературной α-фазы кварца относится к тригональной кристаллической системе с симметрией D_3. При этом, как показывает теоретико-групповой расчет, в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), при $X(ZZ)Y$-геометрии рассеяния, должны проявляться 4 колебательных моды A_1-типа симметрии [6].

Анализ температурных измерений спектров КРС в α-фазе кварца показал [3, 6, 7], что для них, в $X(ZZ)Y$-спектре рассеяния, действительно реализуется мягкая мода, характеризующаяся уменьшением частоты при приближении к точке перехода. Однако ее роль выполняет не одна из четырех линий A_1 (частоты 207, 356, 468 и 1085 см$^{-1}$, при 300 K), а дополнительная линия (147 см$^{-1}$, 300 K). Эта линия представляет собой связанное состояние (бифонон), возникающее вследствие резонанса Ферми [8].

По данным работы [7], “лишняя” линия с нагреванием кристалла уменьшается по частоте от 147 см$^{-1}$ при 300 K, до $\sim$40 см$^{-1}$ при 819 K. При более высоких температурах в несимметричной фазе спектр КРС принимает вид континуума с максимумом на нулевой частоте и проследить за изменением частоты мягкой моды не представляется возможным.

Информацию о параметрах мягкой моды, даже в случае ее передемпфирования, можно получить при анализе так называемых изочастотных зависимостей неупругого рассеяния света [5]. Эта методика основана на записи зависимостей, регистрируемых при фиксированных частотах Ω в области существования мягкой моды и медленном изменении температуры. Анализ состоит в сравнении экспериментальных изочастотных зависимостей с теоретическими, полученными на основе общей теории рассеяния света вблизи точки фазового перехода [4].

Исследования температурных изочастотных зависимостей для наиболее низких частот Ω интересны и в связи с тем, что при этом должна обнаруживаться опалесценция динамической природы. Эффект динамической опалесценции (ДО) для ряда кристаллов, в том числе и в кристаллах кварца, наблюдался нами ранее в работе [9].

В то же время в работе [9] при обсуждении эффекта ДО указывалось на необходимость учета пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка, которые обуславливают дисперсию частоты мягкой моды и ее конечное значение в окрестности точки фазового превращения. Однако анализ экспериментальных данных по ДО в [9] с учетом пространственно-неоднородных флуктуаций такого рода не рассматривался.

В настоящей работе, в целях детального описания ДО в кристаллах кварца и определения конечного значения частоты мягкой моды в окрестности точки превращения α-фазы кристаллов кварца, анализируются экспериментальные данные [9] с учетом как пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка, так и реальной величины спектрального интервала наблюдения.

Теоретический анализ изочастоных зависимостей. Для количественного описания ДО в кристаллах кварца, испытывающих переход первого рода, нами использовалась общая теория рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах [4]. В соответствии с ней выражение для спектральной интенсивности J рассеянного света в кристаллах в случае однокомпонентного параметра порядка η, без учета пространственно-неоднородных флуктуаций, для релаксационной модели мягкой моды может быть записано в виде:

$$J = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi \cdot \gamma \left(\frac{\Phi_{\eta\eta}^2}{\gamma^2} + \Omega^2 \right)} = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi \cdot \gamma \left(\frac{\Omega_0^4}{\Gamma^2} + \Omega^2 \right)} = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi \cdot \gamma(\Omega_R^2 + \Omega^2)}. \tag{1}$$

Здесь C – постоянная величина, не зависящая от температуры T и частоты Ω, $\eta_0(T)$ – температурная зависимость равновесного значения параметра порядка, $\Phi_{\eta\eta} = \partial^2\Phi/\partial\eta^2$, Φ – термодинамический потенциал системы, Γ – коэффициент затухания, $\Gamma = \gamma/m$, m и γ – масса и коэффициент сопротивления движения, соответственно, для осциллятора, представляющего мягкую моду, Ω_0, Ω_R – частота и “частота” релаксации мягкой моды, соответственно, $\Omega_0 = \sqrt{\Phi_{\eta\eta}/m}$, $\Omega_R = \Omega_0^2/\Gamma$.

В случае фазовых переходов первого рода, вблизи температуры спинодали несимметричной фазы T_{S1}, имеем [4]:

$$\eta_0^2(T) \cong B, \;\; \Phi_{\eta\eta} = \sqrt{b(T_{S1} - T)} = \sqrt{bx}, \tag{2}$$

где b и B – постоянные коэффициенты, $x = T_{S1} - T$.

В то же время, в соответствии с [4] , коэффициент γ в рассматриваемом случае не зависит от температуры.

При количественном анализе температурных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света могут быть использованы приведенные изочастотные зависимости $I(\Omega, x) = J/(nT)$, $n = BC/(\gamma\pi)$:

$$I(\Omega, x) = (\Omega_R^2 + \Omega^2)^{-1} = (cx + \Omega^2)^{-1}, \tag{3}$$

где c – постоянный коэффициент, $c = b/\gamma$.

Функция (3) при $\Omega = \mathrm{const}$ имеет максимум с координатами:

$$I_0 = \Omega^{-2},\ x_0 = 0. \tag{4}$$

Как следует из (4), при $\Omega \to 0$ максимум интенсивности I_0 неупругого рассеяния должен неограниченно возрастать в точке фазового перехода, что и соответствует эффекту ДО. Однако из физических соображений следует, что величина I_0 не должна быть бесконечно большой.

Устранить расходимость в (4) позволяет учет пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка [5, 9].

В этом случае для определения J и $I(\Omega, x)$ в соответствии с [4] вместо (1) и (3) следует использовать выражения:

$$J = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi\cdot\gamma\left[\frac{(\Phi_{\eta\eta}+aq^2)^2}{\gamma^2}+\Omega^2\right]} = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi\cdot\gamma\left[\frac{(\Omega_0^2+\Omega_{0L}^2)^2}{\Gamma^2}+\Omega^2\right]} = \frac{CT\eta_0^2(T)}{\pi\cdot\gamma[(\Omega_R+\Omega_{RL})^2+\Omega^2]}, \tag{5}$$

$$I(\Omega, x) = [(\Omega_R+\Omega_{RL})^2+\Omega^2]^{-1} = [(\sqrt{cx}+\Omega_{RL})^2+\Omega^2]^{-1}, \tag{6}$$

где Ω_{0L}, Ω_{RL} – предельная частота и предельная "частота" релаксации мягкой моды, соответственно, $\Omega_{0L} = q\sqrt{a/m} = \rho\cdot q$, q – модуль волнового вектора колебания, рассеивающего свет, a, ρ – постоянные коэффициенты, величина ρ характеризует дисперсию мягкой моды, $\eta_0(T)$ – равновесное значение параметра порядка.

При этом между Ω_{0L} и Ω_{RL} имеет место соотношение:

$$\Omega_{0L} = \sqrt{\Omega_{RL}\Gamma}. \tag{7}$$

Для приведенной спектральной интенсивности, регистрируемой в интервале изменения частоты пропускания ω спектрального прибора, характерном для данной аппаратной функции $A(\omega-\Omega)$, имеем:

$$I(\Omega, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega, x)A(\omega-\Omega)d\omega. \tag{8}$$

При регистрации изочастотных зависимостей реализуется прямоугольная аппаратная функция, для которой справедливы соотношения [10]:

$$A(\omega-\Omega) = \begin{cases} A_0, |\omega-\Omega| \le \delta/2, \\ 0, |\omega-\Omega| > \delta/2, \end{cases} \tag{9}$$

где δ – спектральная ширина щели, A_0 – постоянная величина.

Принимая во внимание (9), вместо (8) получаем:

$$I(\Omega, x) = \int\limits_{\Omega-\delta/2}^{\Omega+\delta/2} A_0 I(\omega, x) d\omega. \tag{10}$$

С учетом пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка, а также того, что в процессе исследований спектральный прибор анализирует не фиксированную частоту Ω излучения, а интервал частот $\Omega \pm \delta/2$, выражение (10) для приведенной спектральной интенсивности приобретает вид:

$$I(\Omega, x) = \int\limits_{\Omega-\delta/2}^{\Omega+\delta/2} \frac{A_0 d\omega}{(\sqrt{cx} + \Omega_{RL})^2 + \omega^2}. \tag{11}$$

Функция (11) при $\omega = \text{const}$ имеет максимум с координатами:

$$I_0 = \int\limits_{\Omega-\delta/2}^{\Omega+\delta/2} \frac{A_0 d\omega}{\Omega_{RL}^2 + \omega^2} = \frac{A_0}{\Omega_{RL}} \left(\text{arctg} \frac{\Omega + \delta/2}{\Omega_{RL}} - \text{arctg} \frac{\Omega - \delta/2}{\Omega_{RL}} \right),\ x_0 = 0. \tag{12}$$

Как следует из (12), в случае учета как пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка, так и конечного значения спектральной ширины щели спектрометра, в точке фазового перехода первого рода в кристаллах с одной передемпфированной мягкой модой, следует ожидать проявления эффекта ДО. В данном случае, при $\Omega \to 0$, максимум интенсивности I_0 неупругого рассеяния имеет в точке фазового перехода конечное значение, равное $2A_0\Omega_{RL}^{-1}\text{arctg}(\delta/2\Omega_{RL})$.

Анализ экспериментальных данных. Проанализируем экспериментальные данные по ДО в кристаллах кварца вблизи точки фазового перехода первого рода ($T_{S2} = 846$ K) [9] с использованием полученных выше соотношений. В [9] изочастотные зависимости регистрировались при $X(ZZ)Y$-геометрии рассеяния с использованием аргонового лазера ($\lambda = 488.0$ нм) и спектрометра ДФС-24. В ходе эксперимента спектральная ширина щели составляла значение 1 см$^{-1}$.

Наблюдаемые и приведенные изочастотные зависимости для кристаллов SiO_2 в области низких частот Ω имели максимумы неупругого рассеяния света, проявляющиеся при одной и той же температуре – точке спинодали фазового превращения ($x_0 = 0$) [9].

Экспериментальные и теоретические значения I_0 для кристаллов SiO_2, полученные в интервале частот от 0 до 21 см$^{-1}$ и совмещенные по величине I_0 для $\Omega = 11$ см$^{-1}$, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения I_0 для кристаллов кварца

Ω, см$^{-1}$	0	5	7	9	11	13	15	17	19	23
I_0, отн.ед., (эксперимент [5])	$6.1 \cdot 10^4$	395	208	128	100	73	57	48	41	38
I_0, отн.ед., выражение (4)	∞	484	247	149	100	72	54	42	34	23
I_0, отн.ед., выражение (12)	$7.5 \cdot 10^4$	486	247	149	100	72	54	42	33	23

Как видно из табл. 1, в области низких частот характер изменения интенсивности рассеяния приобретал вид опалесценции. При этом при переходе от частот Ω порядка 21 см$^{-1}$ до минимально возможных интенсивность максимумов экспериментальных изочастотных зависимостей в исследованных образцах возрастала в $\approx 10^3$ раз.

Теоретические значения I_0 определялись нами из соотношения (4), справедливого для приближения одной мягкой моды.

Как видно из табл. 1, в этом случае имеет место удовлетворительное согласие с экспериментом для всех частот наблюдения, кроме $\Omega = 0$ см$^{-1}$. Для уточнения характера зависимости $I_0(\Omega)$ мы использовали соотношение (12), учитывающее дисперсию частоты мягкой моды и конечное значение спектральной ширины щели спектрометра.

Была создана компьютерная программа на языке программирования C^{++}. При совмещении теоретических и экспериментальных данных по I_0 для частот наблюдения 0 и 5 см$^{-1}$ определялось значение Ω_{RL}. Затем вычислялись значения I_0 для всего исследованного диапазона частот и нормировались на величину I_0 для $\Omega = 11$ см$^{-1}$. Определялась также величина предельного значения частоты мягкой моды Ω_{0L}, при помощи выражения (7). При вычислениях полагалось, что для кристаллов кварца $\Gamma = 47$ см$^{-1}$ [7].

Как видно из табл. 1, теоретические выражения I_0, определенные с использованием (12), удовлетворительно описывают экспериментальные данные для кристаллов SiO_2 во всем исследованном диапазоне частот.

В то же время рассчитанное программой значение предельной частоты и предельной частоты релаксации мягкой моды для кристаллов SiO_2 было равно 3.9 и 0.3 см$^{-1}$, соответственно.

Полученное значение Ω_{0L} близко к значениям частот компонент рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в кристаллах кварца [9].

Такой результат анализа изочастотных зависимостей в SiO_2 позволяет сделать вывод о том, что размягчение мягкой оптической моды в кристаллах кварца, проявляющееся в эффекте ДО, реализуется до спектральной области акустических мод.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе были рассчитаны изочастотные зависимости неупругого рассеяния света для случая одной передемпфированной мягкой моды вблизи точки фазового перехода в кристаллах кварца, с учётом как пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка, так и конечного значения спектральной ширины щели спектрометра.

Установлено, что полученные теоретические изочастотные зависимости удовлетворительно описывают наблюдаемые температурные изменения сигнала ДО в кристаллах кварца.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт 16.513.11.3116) и проектов РФФИ №№ 10–02–00293, 11–02–00164, 11–02–12092, 12–02–90021, 12–02–90025, 12–02–90422, 12–02–00491.

ЛИТЕРАТУРА

[1] G. S. Landsberg and L. I. Mandelstam, Zs. Phys. **58**, 250 (1929).
[2] И. А. Яковлев, Л. М. Михеева, Т. С. Величкина, Докл. АН СССР **107**(5), 675 (1956).
[3] S. M. Shapiro and H. Z. Cummins, Phys. Rev. Let. **21**, 1578 (1968).
[4] V. L. Ginzburg, A. P. Levanyuk, and A. A. Sobyanin, Phys. Reports. **57**, 151 (1980).
[5] В. С. Горелик, Труды ФИАН **180**, 180 (1987).
[6] J. F. Scott and S. P. S. Porto, Phys. Rev. **161**(3), 903 (1967).
[7] В. С. Горелик, С. В. Иванова Л. П. Осипова, Препринт ФИАН № 58 (М., ФИАН, 1982).
[8] А. А. Аникьев, В. С. Горелик, Б. С. Умаров, ФТТ **26**, 2772 (1984).
[9] V. S. Gorelik and S. D. Tochilin, J. Rus. Las. Res. **24**(4), 335 (2003).
[10] В. В. Лебедева, *Экспериментальная оптика* (М., Физический факультет МГУ, 2005).
[11] И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света* (М., Наука, 1965).

Поступила в редакцию 22 июня 2012 г.