

а в слабых полях — в (12). Для магнитных жидкостей кривую намагничивания можно аппроксимировать ланжевеновской зависимостью:

$$M = M_S L = 3\chi_0 L H / \xi, \quad (14)$$

где $\xi = \frac{H}{H_T}$, $\chi_0 = \frac{M_S}{3H_T}$, $L = \text{cth } \xi - \xi^{-1}$. Заменяя в (12) начальную восприимчивость χ_0 на интегральную восприимчивость $\chi = 3\chi_0 L / \xi$, получим

$$F_n^{(n)} = \pi R^2 \mu_0 H_T^2 \left(\frac{R}{a} \right)^4 \cdot \frac{9}{2} \frac{\chi_0^3 L^3 (\xi + 3\chi_0 L) \xi}{(2\xi + 3\chi_0 L) (\xi + 2\chi_0 L)^2}. \quad (15)$$

При изменении поля изменяется ланжевеновский аргумент ξ . В сильных полях ($\xi \gg 1$) из (15) следует (13), в слабых полях ($\xi \ll 1$) получаем (12).

На рис. 2 приведен график зависимости относительной силы $\hat{F}_n = F_n / (\pi R^2 \mu_0 H_T^2 (R/a)^4)$ от ξ для различных значений χ_0 . Штриховая линия показывает изменение положения максимума при изменении χ_0 . Приведем численную оценку. В качестве характерного значения χ_0 для магнитной жидкости возьмем $\chi_0 = 3$. Как видно из рис. 2, максимальное значение силы в этом случае достигается при $\xi \approx 7,5$. Полагая также $H_T = 15$ кА/м, получим $F_n^{(n)} \approx 720$ (Па) $\cdot \pi R^2 (R/a)^4$.

При $\xi \approx 7,5$ магнитная жидкость близка к состоянию насыщения, поэтому полученная оценка справедлива при произвольных расстояниях сферы от границы раздела. Если сфера соприкасается с границей ($R/a = 1$), на каждый квадратный сантиметр ее поперечного сечения действует сила отталкивания порядка сотых долей ньютона.

Качественный характер зависимости $F_n^{(n)}$ от расстояния сферы до границы и от напряженности поля согласуется с результатами экспериментальной работы [6]. Проведение количественного сопоставления затруднительно из-за отсутствия данных о характеристиках использованной в экспериментах [6] жидкости.

Список литературы

1. Rosenweig R. E. // AIAAJ. 1966. V. 4. P. 1751.
2. Шульман З. П., Кордонский В. И. Магнитореологический эффект, Мнск, 1982.
3. Баштовой В. Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М., 1985.
4. Вислович А. Н., Краков М. С. // Одиннадцатое рижское совещание по магнитной гидродинамике. Саласпилс, 1984. Т. 3. С. 187.
5. Шимони К. Теоретическая электротехника. М., 1964.
6. Стругов В. Г., Чеканов В. В. // Одиннадцатое совещание по магнитной гидродинамике. Саласпилс, 1984. Т. 3. С. 103.

Поступила в редакцию 31.03.86.

УДК 535.33 : 535.36

А. М. МАЛЯРЕВИЧ, М. Р. ПОСЛЕДОВИЧ, Е. В. ТАРАСЕВИЧ

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ В СПЕКТРАХ КР КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

В основе природы сегнетоэлектрических превращений лежат малые смещения структурных элементов кристаллической решетки. Сложность строения ряда сегнетоэлектрических кристаллов затрудняет однозначное установление связи между макроскопическими электрофизическими свойствами и смещением атомов в элементарной ячейке при фазовом переходе. Ценную информацию при решении этого вопроса можно полу-

чить из изменений, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния (КР) в широком диапазоне температур, так как фазовый переход в общем случае сопровождается искажением симметрии атомных групп или симметрии их окружения.

Предлагаемая работа посвящена изучению температурных зависимостей относительных интенсивностей, полуширин и положения максимумов полос спектров комбинационного рассеяния сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС). Несмотря на большое число публикаций, вопрос о природе фазового перехода в этом кристалле остается дискуссионным.

Спектры комбинационного рассеяния ориентированных монокристаллических образцов регистрировались на установке, собранной на базе двойного дифракционного монохроматора ДФС-12. В качестве возбуждающего потока использовалось излучение аргонового лазера 1ЛА-120 на длине волны 514,5 нм (мощность излучения 300 мВ). Регистрация спектров велась по 90°-й схеме. Для выделения рассеянного излучения с определенным состоянием поляризации перед входной щелью монохроматора помещали поляроидную пленку. Поворот плоскости поляризации возбуждаемого пучка осуществляли с помощью полуволновой пластинки; температуру образца контролировали термопарой.

Анализ относительной интенсивности $I_{i(k)j}$ колебательных полос в комбинационном рассеянии (i и j — направления возбуждающего и рассеянного потоков, k и l — их поляризация соответственно) позволил отнести внешнее и внутреннее колебания кристаллической решетки ТГС к A и B типам симметрии в соответствии с правилами отбора [1] для centrosymmetric класса $2/m$ моноклинной сингонии выше точки Кюри и noncentrosymmetric класса 2 ниже точки фазового перехода [2].

В исследованном нами температурном интервале спектры комбинационного рассеяния кристаллов ТГС претерпевают изменения, заключающиеся в частотном сдвиге полос, в увеличении или уменьшении полуширины и относительной интенсивности их.

В области внутренних колебаний кристалла ТГС с наибольшей интенсивностью проявляется полоса 978 см^{-1} , принадлежащая полностью симметричному валентному колебанию $\nu_1(A)$ сульфатной группы SO_4^{2-} . В интервале температур от -180 до $+80^\circ\text{C}$ наблюдается смещение частоты этой полосы. Из рис. 1 видно, что с ростом температуры ее максимум плавно сдвигается в сторону низких частот, причем скорость изменения частоты возрастает с повышением температуры. Относительная интенсивность полосы при этом увеличивается в два раза. Указанные зависимости можно объяснить структурными изменениями, вызывающими пространственное перераспределение зарядов, что приводит в конечном счете к изменению силовых постоянных связей. Отмечаемое увеличение интенсивности связано, по-видимому, с некоторым повышением симметрии группы SO_4^{2-} , которое, однако, происходит в рамках одной и той же точечной группы. Об этом свидетельствует тот факт, что наблюдается полное снятие вырождения с вырожденных колебаний сульфатной группы во всем температурном интервале, в котором проводились исследования.

Наблюдаемые изменения связей в сульфатных группах кристалла ТГС теснейшим образом связаны со структурными деформациями атомных группировок глициновых молекул (Gly) вследствие сложной системы сильных водородных связей в кристалле [3, 4]. В первую очередь это должно было сказаться на колебаниях групп NH_2 и связи $\text{C}=\text{O}$, так как, согласно рентгеноструктурным исследованиям, именно между этими группами и сульфат-ионами существуют сильные водородные связи.

Колебание связи $\text{C}=\text{O}$ лежит в области $1700\text{—}1750\text{ см}^{-1}$ [5]. В спектре кристалла ТГС здесь проявляются две полосы с максимумами 1707 и 1751 см^{-1} . С ростом температуры наблюдается небольшое увеличение интенсивности и полуширины обеих полос. Однако полоса с частотой

1751 см^{-1} при изменении температуры не обнаруживает заметного частотного сдвига, в то время как другая полоса (1707 см^{-1}) при возрастании температуры смещается в сторону высоких частот (до 1712 см^{-1}) (см. рис. 1). Линейная зависимость частоты этого колебания от температуры свидетельствует о равномерном ослаблении энергии взаимодействия этой связи с окружением. Так как сильная водородная связь кислорода группы SO_4^{2-} существует только с GlyI, можно утверждать, что полоса 1707 см^{-1} принадлежит валентному колебанию карбонильной GlyI, а полоса 1751 см^{-1} — колебаниям карбонильных групп GlyII и GlyIII, у которых с сульфатными группами существуют более слабые водородные связи. Увеличение частоты в первом случае (при 1707 см^{-1}) можно объяснить тем, что с повышением температуры атом водорода сдвигается в сторону сульфатной группы, и, следовательно, его воздействие на эту группу возрастает, а взаимодействие со связью $\text{C}=\text{O}$ GlyI уменьшается, что приводит к росту ее силовой постоянной.

Валентное колебание NH_3 -группы проявляется в области 2730—2770 см^{-1} . В кристалле ТГС полосы, соответствующие этим колебаниям, имеют слабую интенсивность и сильно перекрываются. Полосы, относящиеся к деформационным колебаниям этой группы, также сильно перекрываются другими колебательными полосами, и для температурных исследований нами была выбрана полоса 874 см^{-1} , принадлежащая веерным колебаниям NH_3 -группы.

Как видно из рис. 1, частота веерного колебания NH_3 -группы уменьшается с ростом температуры. Такое поведение частоты веерных колебаний этой группы коррелирует с описанными изменениями водородных связей. Смещение атомов водорода в сторону сульфатных групп приводит к более жесткому их закреплению в решетке кристалла вследствие усиления энергии взаимодействия с атомами кислорода SO_4^{2-} -групп и, как следствие, к торможению веерных колебаний NH_3 -групп. Подтверждением этому служит также изменение полуширины этой полосы с рос-

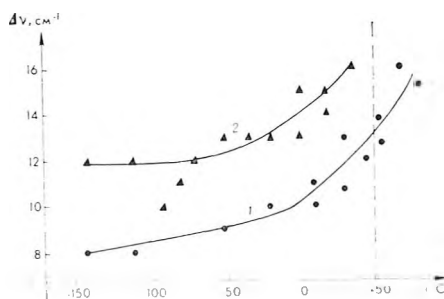
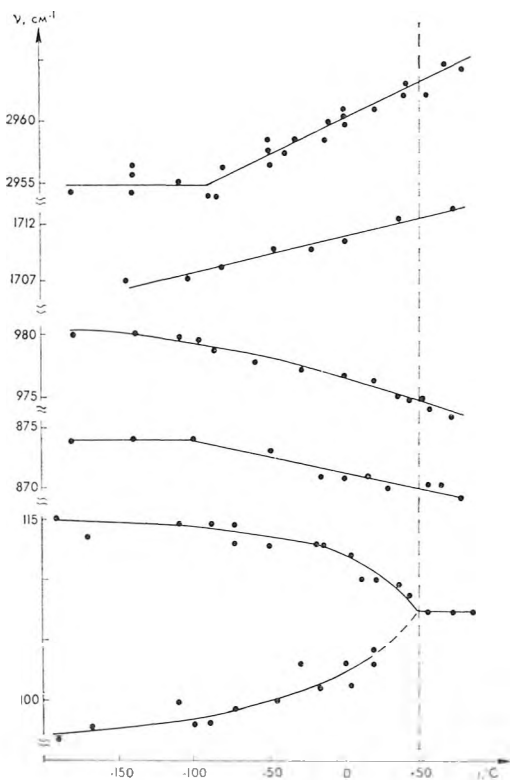


Рис. 1. Температурная зависимость положения максимумов полос комбинационного рассеяния кристалла ТГС

Рис. 2. Температурная зависимость полуширин полос комбинационного рассеяния кристалла ТГС:

1 — 874; 2 — 2954 см^{-1}

том температуры. С повышением температуры от -150°C до $+80^{\circ}\text{C}$ полуширина этой полосы изменяется от 8 до 16 см^{-1} , что служит однозначным доказательством усиления взаимодействия NH_2 -группы с ближайшим окружением, причем этот процесс начинает существенно проявляться при температуре $+10^{\circ}\text{C}$ и усиливается с ростом температуры (рис. 2).

Валентное симметричное колебание группы CH_2GlyI проявляется в спектре КР частотой 2954 см^{-1} при температуре -180°C . С повышением температуры частота этого колебания существенно увеличивается. Максимум этой полосы остается практически неизбежным до температуры -110°C (см. рис. 1). Затем наблюдается быстрый линейный рост частоты этого колебания вплоть до температуры $+80^{\circ}\text{C}$. В точке фазового перехода никаких существенных изменений не отмечено. Ход зависимости частоты этого колебания не дает возможности предположить, что наиболее существенное изменение в группе CH_2 происходит при температуре -110°C .

Таким образом, с повышением температуры уменьшается энергия связей атомов водорода с атомами кислорода, азота и углерода глициновых молекул и в первую очередь GlyI. При этом подвижность остова GlyI увеличивается, что в конечном счете приводит к фазовому переходу [6].

Полосы, ответственные за внешние колебания кристаллической решетки ТГС, также обнаруживают интересные зависимости. На рис. 1 показана зависимость частот полос 94 и 115 см^{-1} , которые связаны соответственно с колебаниями сульфатной группы как целого и трансляционными колебаниями GlyII и GlyIII друг относительно друга [7, 8]. С приближением к температуре перехода (пунктирная линия) наблюдается постепенное сближение частот этих колебаний. Наличие системы водородных связей между указанными группами приводит к появлению резонанса между близкими по частоте колебаниями, и в точке Кюри наблюдается слияние полос в одну. В изотропной фазе эта полоса соответствует колебанию сульфатных и глициновых групп друг относительно друга.

Проведенные исследования показали, что при изменении температуры кристалла ТГС происходят структурные изменения во всех группах, образующих кристаллическую решетку. Различная скорость температурного изменения частот полос и их полуширин в исследованном температурном интервале свидетельствует о неоднозначности процессов перестройки этих структурных групп.

Список литературы

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965.
2. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973.
3. Hoshino S., Okaya Y., Pepinski R. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 323.
4. Гурская Г. В. Структура аминокислот. М., 1968.
5. Галанов Е. К. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. С. 137.
6. Кисловский Л. Д., Галанов Е. К., Шувалов Л. Д. Там же. С. 102.
7. Бродский И. А., Галанов Е. К. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 9. С. 2485.
8. Шабанов В. Ф., Сорокин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975. Т. 39. Вып. 4.

Поступила в редакцию 06.01.86.