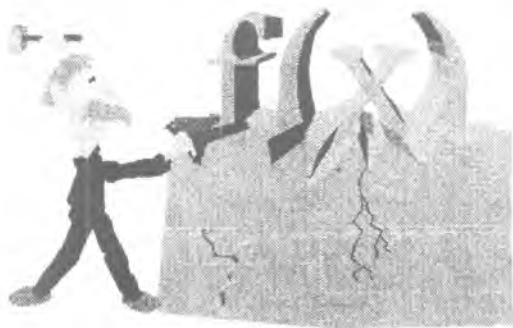


АКТУАЛЬНЫЯ ПРАБЛЕМЫ

*фізікі,
матэматыкі,
інфарматыкі*



ческой фазе, молекула L-валина ориентирует группу NH_2 молекулы глицина-I таким образом, что суммарный дипольный момент этих групп направлен противоположно во внутреннему полю сульфат-ионов. Отсутствие униполярности кристаллов LVTGS, выращенному в паразлектрической фазе, связано с тем, что деформационное влияние ионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ на группы сульфат-ионов не имеет преобладающего направления так как процесс замещения происходит в отсутствие ориентирующего поля спонтанной поляризации. В то же время, температура выращивания на ориентацию молекул L-валина существенного влияния не оказывает.

Литература

1. Цедрик М. С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата в зависимости от условий выращивания. Мн., 1986.
2. Галстян Г. Т., Рез И. С., Рейзер М. Ю. О природе примесной униполярности кристаллов триглицинсульфата // Физика твердого тела. 1982. Вып. 7. Т. 24. С. 2186–2190.
3. Bhalal A. S., Fang C. S., Gross L. E., Xi Y. Pyroelectric properties of the modified triglycine sulphate (TGS) single crystals // Ferroelectrics. 1984. Vol. 54. N 1–4. P. 491–494.
4. Способ получения легированного монокристалла триглицинсульфата из раствора / Марголин Л. Н., Гонтарев В. Ф. и др. (РБ) № 1346; Опубл. 20.03.96.
5. Мерц В. Образование домена и движение доменной стенки в сегнетоэлектрическом монокристалле // Физика диэлектриков. М., 1960. С. 286–289.
6. Цедрик М. С., Заборовский Г. А., Януть В. И. Импульсная переполаризация высоколегированных кристаллов LATGS // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1989. С. 21–27.
7. Grannier W. Etude cristalochimique et structurale des composés oxyfluoré du P^{V} tetraedrique // Toulouse, 1975. 262 p.
8. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г. и др. Происхождение спонтанной поляризации и сегнетоэлектрического фазового перехода в ТГС // Физика твердого тела. 1969. Вып. 9. Т. 11. С. 2452–2458.

А. А. Кухта, В. И. Януть

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОДИФИЦИРОВАННОМ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ

Термодинамическое описание

Суть эффекта ЭКЭ заключается в изменении энтропии (S) системы при помещении ее в электрическое поле. Так, следуя [1] и записывая энтропию как функцию температуры (T) и электрического поля (E), имеем:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (1)$$

Если учесть, что при выполнении условий адиабатичности ($dS = 0$)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{c_E}{T}\right),$$

то согласно [2],

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E. \quad (2)$$

Если в качестве независимых переменных взять поляризацию (P) и T , то по аналогии с (2) имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P, \quad (3)$$

где c_E и c_P — теплоемкости при постоянном поле и постоянной поляризации соответственно.

Анализ (2) и (3) дает возможность представить изменение температуры при ЭКЭ в виде:

$$dT = -\frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (4)$$

или

$$dT = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dP \quad (5)$$

Таким образом, при адиабатических условиях изменение напряженности электрического поля приводит к изменению температуры кристалла.

Согласно феноменологической теории Гинзбурга-Девоншира, выражение (5) в случае сегнетоэлектрика с фазовым переходом II рода, каковым является триглинсульфат (TGS), имеет следующий вид:

$$dT = \frac{4\pi T}{c_W c_P} P \cdot dP \quad (6)$$

Проинтегрировав (6), получаем:

$$\Delta T = 2\pi \cdot \frac{T}{c_P c_W} (P^2 - P_S^2). \quad (7)$$

Здесь $c_W = 4\pi/\alpha_0$; α_0 — первый, независимый от температуры коэффициент разложения термодинамического потенциала по степеням поляризации.

Зависимость $\Delta T(E)$ в общем случае не имеет такой простой формы, как $\Delta T(P)$, так как значения коэффициентов разложения P по степеням E зависят от температуры. Однако в паразлектрической фазе во всех сегнетоэлектриках выполняется закон Кюри-Вейсса. Тогда

$$\Delta T = \frac{1}{8\pi} \frac{c_W}{c_E} \frac{E_2}{T - T_C} \quad (8)$$

Приняв $P_S = 0$, а также $P = \epsilon_0 \epsilon E$, получим:

$$\Delta T = 2\pi \frac{T}{c_E c_W} \epsilon_0^2 \epsilon^2 E^2, \quad (9)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Из выражения (7) можно довольно точно определить P_S в непосредственной близости точки Кюри. Для этого следует произвести измерения при одинаковых температурах ΔT при ЭКЭ и полной поляризации P . Затем, построив график зависимости $\Delta T(P^2)$, экстраполировать его к значению $\Delta T = 0$. Полезность такого способа определения P_S вблизи ФП очевидна ввиду большой нелинейности поляризации в этой температурной области.

Использование выражений (8) или (9) для расчета ΔT при ЭКЭ и исследования температурных зависимостей коэффициентов разложения термодинамического потенциала ненадежно по причине непостоянства c_p , c_w и ϵ при изменении T и E . Это свидетельствует о необходимости экспериментального изучения ЭКЭ с целью определения характера фазовых переходов при воздействии интенсивных электрических полей.

В настоящей работе экспериментально изучен ЭКЭ в модифицированном триглицинсульфате (кристаллы TGSPF и ATGSPF [3]) в широком интервале полевых и температурных воздействий.

Результаты исследований

Нами обнаружены максимумы на зависимостях $\Delta T(t_c)$ всех исследованных кристаллов TGSPF и ATGSPF. Значения ΔT_m для TGSPF несколько ниже по сравнению с TGS, однако с увеличением содержания x в растворе это уменьшение незначительно. При этом температура максимума T_{CK} смещается влево по температурной шкале.

Изменение формы кривых $\Delta T(E)$ исследуемых образцов при изменении температуры до и после фазового перехода носит различный характер. Так, в области комнатных температур в стабильной сегнетоэлектрической фазе наблюдается линейная зависимость $\Delta T(E)$, а в области ФП — выпуклости кривых. В параэлектрической фазе зависимость $\Delta T(E)$ постепенно переходит в квадратичную. Этот переход осуществляется сначала в области слабых полей, затем с увеличением температуры смещается в область больших значений E .

Качественно зависимости $\Delta T(E)$ можно объяснить, рассмотрев «доменный» механизм. При комнатной температуре домены «заморожены» и в ЭКЭ участвует их небольшая часть, которая может быть линейно увеличена полем. По мере приближения к ФП возрастает подвижность и энергия доменов. Вследствие этого повышаются численные значения ΔT , причем в большей степени в слабых полях. Таким образом, для сегнетоэлектрической фазы, где определяющую роль играет спонтанная поляризация, нами получена линейная зависимость $\Delta T(E)$ для всех кристаллов, что хорошо соответствует характеру термодинамического разложения поляризации по степеням напряженности и указывает на необязательность учета высших степеней E при расчете P .

Полученная зависимость $\Delta T(E)$ в параэлектрической фазе хорошо согласуется с выражениями (8) и (9). Однако, несмотря на качественно одинаковый харак-

тер зависимостей $\Delta T(E)$, их детальный анализ позволяет сделать вывод о наибольшей подвижности доменной структуры кристаллов TGS по сравнению с TGSPF и ATGSPF и указывает на ухудшение их переключательных свойств по мере увеличения степени замещенности сульфатной группы.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что при существенном изменении макроскопических свойств кристаллов TGSPF и ATGSPF относительно TGS при их модификации интерпретация процесса изменения этих свойств возможна в рамках вышеотмеченной феноменологической теории

Литература

1. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1968.
2. Гинзбург В. Л., Физика твердого тела. 1960. Т. 2. С. 20–31.
3. Василевский С. А., Янугъ В. И. // Сегнетоэлектрики: Сб. науч. тр. Мн., 1986. С. 72–76.

Т. В. Деревинская, Ю. И. Миксюк

АНАЛИЗ ПРОЯВЛЕНИЙ ФОТОИНИЦИИРУЕМЫХ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СПЕКТРАЛЬНОМ ОТКЛИКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Фотопротолитические превращения, при которых молекула отдает либо присоединяет протон в возбужденном состоянии, поглотив квант света, привлекают как академический, так и практический интерес исследователей. Являясь простейшим примером фотохимических реакций, они удобны для проведения модельных исследований общих закономерностей поведения молекул в электронно-возбужденном состоянии. Играя существенную роль во многих биологических процессах, они находят все более широкое практическое использование. В частности, возможность реализации в молекулярных системах, подверженных фотопереносу протона, резкого фотоиндуцированного изменения pH на несколько порядков, другими словами фотоиндуцированного самовоздействия молекул, открывает перспективы достижения на указанных системах нелинейного отклика на световое воздействие, реализации новых возможностей импульсного управления оптическими свойствами.

В работе подробно рассмотрена динамика фотопереноса протона на примере жидких полярных растворов 3-метоксибензантрацена и 2-нафтиламина в протонных и апротонных растворителях. На основе представления о параллельном протекании диффузионно ограниченного и более быстрого процессов переноса протона в исследуемых растворах дана оценка доли возбужденных молекул, участвующих в быстрой фотопротолитической реакции. Для вывода удобной при использовании в расчетах формулы, определяющей долю возбужденных молекул красителя $\alpha(S)$, способных к участию в реакции по быстрому механизму, когда усредненная по раствору концентрация доноров (акцепторов) протона равна S (моль/л), использовалась аналогия модели фотопротолитической реакции, включающей понятие эффективного объема, с моделью тушения флуоресценции, использующей понятие сферы тушения.