

УДК 539.2

©1995

ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИПОЛЬНЫХ ПОПРАВК НА ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ, АДсорБИРОВАННЫХ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

В.Е.Клименко, В.М.Розенбаум

Отдел теплофизики Академии наук Узбекистана,
700135, Ташкент, Узбекистан
(Поступила в Редакцию 9 декабря 1994 г.)

Для произвольно ориентированных линейных полярных молекул, адсорбированных в узлах двумерной решетки Браве, получено мультипольное разложение энергий кулоновских взаимодействий. Тензоры мультипольных взаимодействий выражаются через экспоненциально сходящиеся ряды цепочечного представления. Рассчитаны значения компонент этих тензоров для треугольной и квадратной решеток. Показано, что высшие мультипольные взаимодействия снимают вырождение ферроэлектрического основного состояния диполей на треугольной решетке и вихревого антиферроэлектрического основного состояния диполей на квадратной решетке, причем в последнем случае происходит стабилизация дальнего ориентационного порядка.

Кулоновские взаимодействия молекул, адсорбированных на поверхности твердого тела, ответственны за формирование возникающих двумерных структур, а также определяют характер колебательных и электронных спектров, с помощью которых эти структуры могут быть зафиксированы в экспериментах [1-3]. Особый интерес представляют ансамбли полярных молекул с поворотной степенью свободы, в которых могут происходить ориентационные фазовые переходы [4-6]. Для таких систем основной вклад в латеральные взаимодействия можно получить в диполь-дипольном приближении. Разработанная в [4-8] теория двумерных дипольных систем, использующая эффективный аналитический метод расчета диполь-дипольных взаимодействий (цепочечное представление), позволило классифицировать основные состояния (состояния при нулевой температуре) для произвольных решеток Браве, найти важнейшие характеристики ориентационных фазовых переходов и колебательных спектров.

Тем не менее для ряда систем и анализа некоторых тонких эффектов необходим выход за рамки диполь-дипольного приближения. Прежде всего это относится к плотным системам, для которых характерный малый параметр диполь-дипольного приближения $\xi = l/a$ (отношение молекулярного размера l к межмолекулярному расстоянию a) уже не может считаться достаточно малым. Однако наиболее существен учет

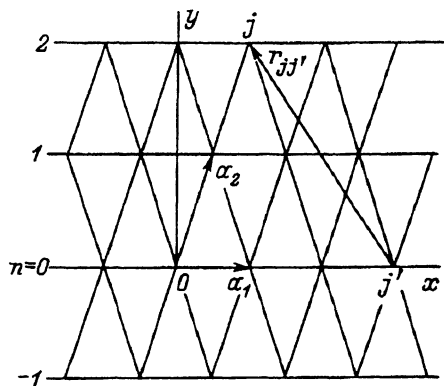


Рис. 1. Выбор координатных осей и цепочек узлов на двумерной решетке Браве.

мультипольных поправок при описании состояний, которые в диполь-дипольном приближении оставались вырожденными [9].

В данной статье мы покажем, что если ограничиться классом линейных полярных молекул, то эффективные методы расчетов дипольных решеточных сумм могут быть с успехом распространены и на высшие мультипольные поправки. Нахождение последних позволит разобраться в ряде вопросов, актуальных для теории двумерных дипольных систем.

Рассмотрим двумерную решетку Браве с элементарной ячейкой, задаваемой основными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 (рис. 1). Будем считать, что в узлах этой решетки фиксированы одинаковые атомы линейных полярных молекул, характеризующихся дипольными моментами $\mu = ql$ (q — эффективный заряд). Их ориентации относительно узлов решетки могут быть произвольными и описываются единичными векторами \mathbf{e}_j (j — номер узла). Параметр мультипольного разложения определим отношением $\xi = l/a_1$. Измеряя межузельные расстояния $\mathbf{r}_{jj'}$ в единицах a_1 , приходим к следующему компактному мультипольному представлению кулоновской энергии системы, содержащей N молекул:

$$H = \frac{1}{2} N \frac{\mu^2}{a_1^3} \sum_{p=2}^{\infty} H_p \xi^{p-2}, \quad (1)$$

$$H_p = \frac{1}{N} \sum_{j \neq j'} D_{(\mathbf{r}_{jj'})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} \sum_{m=1}^{p-1} \frac{(-1)^{m+1}}{m!(p-m)!} e_j^{\alpha_1} \dots e_j^{\alpha_m} e_{j'}^{\alpha_{m+1}} \dots e_{j'}^{\alpha_p}, \quad (2)$$

где

$$D_{(\mathbf{r})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} = - \lim_{|\mathbf{R}| \rightarrow 0} \frac{\partial^p}{\partial R^{\alpha_1} \dots \partial R^{\alpha_p}} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (3)$$

— тензор мультипольных взаимодействий, симметричный по своим индексам и удовлетворяющий тождествам

$$D_{(\mathbf{r})}^{\alpha \alpha \alpha_3 \dots \alpha_p} = 0, \quad D_{(-\mathbf{r})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} = (-1)^p D_{(\mathbf{r})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p}. \quad (4)$$

Здесь и далее под дважды повторяющимся греческим индексом декартовых осей координат подразумевается суммирование.

Важной характеристикой кулоновских взаимодействий на решетке является фурье-компонента тензора мультипольного взаимодействия

$$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} = \sum_{j'} D_{(\mathbf{r}_{jj'})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{jj'}), \quad (5)$$

которая эффективно рассчитывается в цепочечном представлении. Преимущество этого представления состоит в том, что взаимодействия цепочек молекул (нумерованных n на рис. 1), ориентированных вдоль осей цепочек, экспоненциально быстро спадают с увеличением междоцепочечного расстояния a_{2y}

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{(k_y)}^{\overbrace{x \dots x}^p} &= -2p! \zeta(p+1) - \\ &- (-1)^{p/2} 8(2\pi)^p \sum_{n, h=1}^{\infty} h^p K_0(2\pi a_{2y} n h) \cos(2\pi a_{2x} n h) \cos(k_y a_{2y} n). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\zeta(p)$ — дзета-функция Римана, описывающая вклад внутрицепочечных взаимодействий, $K_0(z)$ — функция Макдональда, обеспечивающая экспоненциальное убывание, p — четное число. Аналогичный, но более громоздкий вид имеют другие компоненты тензора и случай $k_x \neq 0$. Их отличие от (6) состоит в появлении дополнительных слагаемых, которые описывают междоцепочечное взаимодействие, убывающее по степенному закону. Другим выбором системы координат, например заменой осей $x \leftrightarrow y$ на рис. 1, можно получить из формулы (6) компоненту $\tilde{D}_{(k_x)}^{y \dots y}$ (при этом надо помнить, что все линейные размеры в (1)–(6) измеряются в единицах a_1).

В случае ферроэлектрической структуры ориентаций дипольных моментов ($\mathbf{e}_j = \mathbf{e}$ при любых j) соотношение (2) упрощается и непосредственно выражается через фурье-компоненту (5) с $\mathbf{k} = 0$

$$H_p = \frac{2}{p!} \tilde{D}_{(0)}^{\alpha_1 \dots \alpha_p} e^{\alpha_1} \dots e^{\alpha_p}. \quad (7)$$

Такая ферроэлектрическая структура реализуется на треугольной решетке и в диполь-дипольном приближении характеризуется однопараметрическим вырождением по угловой переменной φ , задающей ориентации вектора $\mathbf{e} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$ [10]. Анализ симметрии тензоров мультипольных взаимодействий на треугольной решетке и цепочечное представление (6) приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} H_2 &= \tilde{D}_{(0)}^{xx} = \tilde{D}_{(0)}^{yy}, & H_4 &= \frac{1}{12} \tilde{D}_{(0)}^{xxxx} = \frac{1}{12} \tilde{D}_{(0)}^{yyyy} = \frac{1}{3} \tilde{D}_{(0)}^{xxyy}, \\ H_6 &= \frac{1}{360} \left\{ \tilde{D}_{(0)}^{xxxxxx} + \left[\tilde{D}_{(0)}^{yyyyyy} - \tilde{D}_{(0)}^{xxxxxx} \right] \sin^2 3\varphi \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\tilde{D}_{(0)}^{xxxxxy} = -\frac{2}{5} \tilde{D}_{(0)}^{xxxxxx} + \frac{3}{5} \tilde{D}_{(0)}^{yyyyyy},$$

$$\tilde{D}_{(0)}^{xyxyxy} = \frac{3}{5} \tilde{D}_{(0)}^{xxxxxx} - \frac{2}{5} \tilde{D}_{(0)}^{yyyyyy},$$

(неуказанные компоненты с $\alpha = x, y$ равны нулю);

$$H = \frac{1}{2} N \frac{\mu^2}{a^3} [-5.517088 - 1.9018\xi^2 + (-6.548 + 10.675 \sin^2 3\varphi)\xi^4]. \quad (9)$$

Видно, что упомянутое вырождение снимается шестипольным потенциалом, обусловленным мультипольными поправками порядка ξ^4 . Для параметров $\mu^2/a^3 \sim 20 \text{ meV}$ ($\mu \sim 2D$, $a \sim 5 \text{ \AA}$), $\xi \sim 0.2$ ($l \sim 1 \text{ \AA}$), соответствующих треугольной решетке групп ОН на поверхности SiO_2 [5,6], амплитуда шестипольного потенциала ΔU_6 составляет $\sim 5 \text{ meV}$, а частота ориентационных колебаний по углу φ групп ОН с моментом инерции $I \approx 1.5 \cdot 10^{-40} \text{ g}\cdot\text{cm}^2$ оценивается $\omega_{\text{ор}} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Эти значения на порядок меньше величины барьера переориентаций $\Delta U_B \sim 50 \text{ meV}$ в трехпольном потенциале, обусловленном взаимодействием с ближайшими к группе ОН атомами подложки, и частоты наблюдаемого колебания $\omega_{\text{ор}} \sim 100 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, высшие мультипольные поправки вносят небольшой вклад в формирование локального потенциала.

Для треугольной решетки диполей вырожденное основное состояние устойчиво относительно термодинамических флуктуаций [7] и высшие мультипольные поправки приводят только к снятию вырождения, не изменяя дальнего ориентационного порядка в системе. Для квадратной решетки диполей основное антиферроэлектрическое состояние вихревого типа [10,11] (рис. 2)

$$\mathbf{e}_r = \left((-1)^{b_2 x/2\pi} \cos \varphi, (-1)^{b_1 y/2\pi} \sin \varphi, 0 \right) \quad (10)$$

(b_1 и b_2 — векторы обратной решетки) также однопараметрически вырождено по угловой переменной φ , однако оно неустойчиво относительно термодинамических флуктуаций, и при низких температурах реализуется фаза Березинского–Костерлица–Таулесса с ближним порядком [7]. В [9] показано, что квадруполь-квадрупольные взаимодействия (и другие мультипольные взаимодействия того же порядка ξ^2)

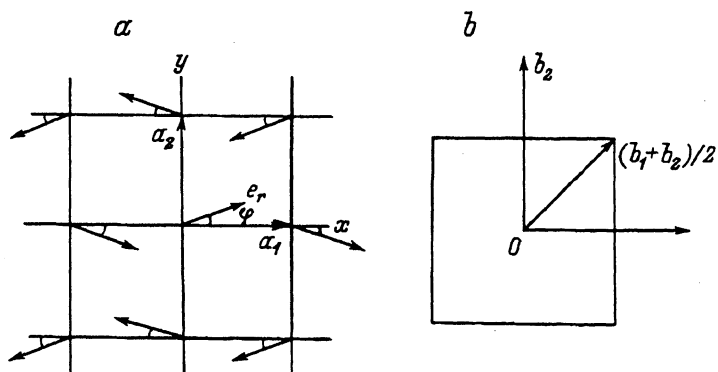


Рис. 2. Антиферроэлектрическая вихревая структура диполей на квадратной решетке (а) и соответствующие ей симметричные точки первой зоны Бриллюэна (б).

Значения фурье-компонент тензоров мультипольных взаимодействий на квадратной решетке в симметричных точках первой зоны Бриллюэна (точность представленных значений составляет $3 \cdot 10^{-6}$)

Компонента $\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{\alpha_1 \dots \alpha_p}$	Значение волнового вектора \mathbf{k}			
	0	$\mathbf{b}_1/2$	$\mathbf{b}_2/2$	$(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{xx}$	-4.516811	6.034335	-5.098873	1.322943
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{yy}$	-4.516811	-5.098873	6.034335	1.322943
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{zz}$	9.033622	-0.935462	-0.935462	-2.645886
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{xxxx}$	-61.461608	20.849080	-38.113905	71.043733
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{yyyy}$	-61.461608	-38.113905	20.849080	71.043733
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{xxyy}$	38.555448	11.250053	11.250053	-56.236123
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{zzzz}$	-45.812320	5.235281	5.235281	29.615220
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{zzxx}$	22.906160	-32.099133	26.863852	-14.807610
$\tilde{D}_{(\mathbf{k})}^{zzyy}$	22.906160	26.863852	-32.099133	-14.807610

снимают указанное вырождение, разрушая голдстоуновскую моду в спектре ориентационных колебаний, и тем самым стабилизируют дальний ориентационный порядок. Учет дальнего действия в [9] проводился в рамках метода Латтинжера-Тиссы. Здесь же мы воспользуемся общим разложением (1), (2) по тензорам мультипольных взаимодействий (3), (5). Подставляя (10) в (2) и проводя суммирование по узлам решетки, получаем

$$H = \frac{1}{2} N \frac{\mu^2}{a^3} \left[\tilde{D}_{(\mathbf{b}_2/2)}^{xx} + (b + c \sin^2 2\varphi) \xi^2 \right],$$

$$b = -\frac{1}{4} \tilde{D}_{(0)}^{xxxx} + \frac{1}{3} \tilde{D}_{(\mathbf{b}_2/2)}^{xxxx} = 2.660767,$$

$$c = -\frac{1}{8} \tilde{D}_{(0)}^{xxyy} - \frac{1}{4} \tilde{D}_{((\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/2)}^{xxyy} + \frac{1}{2} \tilde{D}_{(\mathbf{b}_2/2)}^{xxyy} + \frac{1}{2} b = 13.534243. \quad (11)$$

Численные значения тензоров представлены в таблице. Для их нахождения использовалось цепочечное представление (6), первое тождество в (4) и следующие, установленные в [12] свойства симметрии:

$$\tilde{D}_{((\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/2)}^{xx} = (2^{-1/2} - 1) \tilde{D}_{(0)}^{xx}, \quad \tilde{D}_{(\mathbf{b}_1/2)}^{xx} = 2^{-1} (1 - 2^{1/2}) \tilde{D}_{(0)}^{xx} - \tilde{D}_{(\mathbf{b}_2/2)}^{xx},$$

$$\tilde{D}_{((\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/2)}^{\alpha_1 \dots \alpha_4} = -\frac{7}{8} \tilde{D}_{(0)}^{\alpha_1 \dots \alpha_4} - \tilde{D}_{(\mathbf{b}_1/2)}^{\alpha_1 \dots \alpha_4} - \tilde{D}_{(\mathbf{b}_2/2)}^{\alpha_1 \dots \alpha_4}. \quad (12)$$

Обсудим физические следствия, вытекающие из угловой зависимости $H(\varphi)$ (11). Минимальные значения $H(\varphi)$ соответствуют $\varphi = \pi s/2$ (s — целое число), когда диполи коллинеарны одной из осей квадратной решетки. Именно такая структура проекций дипольных моментов на плоскость решетки наблюдалась в системе Co/NaCl (100) [13]. Низкотемпературные ($k_B T \ll \mu^2/a^3$) угловые флуктуации молекул с

моментами инерции I определяются законом дисперсии $\omega^2(\mathbf{k})$ ориентационных колебаний вблизи основного состояния

$$\langle \varphi_j^2 \rangle \approx \left(\frac{a}{2\pi} \right)^2 \frac{k_B T}{I} \int \frac{d\mathbf{k}}{\omega^2(\mathbf{k})}. \quad (13)$$

В рамках диполь-дипольного приближения $\omega(\mathbf{b}_1/2) = \omega(\mathbf{b}_2/2) = 0$, причем $\omega^2(\mathbf{k})$ пропорционально второй степени смещений волнового вектора \mathbf{k} от этих симметричных граничных точек первой зоны Бриллюэна. За счет этого флуктуации $\langle \varphi_j^2 \rangle$ расходятся по логарифмическому закону, дальний ориентационный порядок отсутствует, а низкотемпературное состояние соответствует фазе Березинского-Костерлица-Таулесса [7]. Мультипольные поправки порядка ξ^2 в (11) снимают вырождение основного состояния и разрушают голдстоуновскую моду $\omega(\mathbf{k})$, поскольку теперь минимальная частота угловых колебаний

$$\omega_{\min} = \left[H''_{(\varphi)} / I \right]_{\varphi=\pi s/2}^{1/2} = 2\mu\xi(c/Ia^3)^{1/2} \quad (14)$$

не равна нулю. Интеграл в (13) принимает ограниченное значение, так что дальний ориентационный порядок стабилизируется и в данной системе.

Эта работа была поддержана грантом Фонда Дж. Сороса, присужденным Американским физическим обществом, а также Фондом фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Люксютов И.Ф., Наумовец А.Г., Покровский В.Л. Двумерные кристаллы. Киев (1988). 219 с.
- [2] Браун О.М., Медведев В.К. УФН 157, 4, 631 (1989).
- [3] Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. УФН 158, 3, 421 (1989).
- [4] Огенко В.М., Розенбаум В.М. ТЭХ 17, 1 66, (1981).
- [5] Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. Киев (1991). 352 с.
- [6] Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. УФН 161, 10, 79 (1991).
- [7] Malozovsky Yu.M., Rozenbaum V.M. Physica A 175, 1, 127 (1991).
- [8] Розенбаум В.М. ЖЭТФ 99, 6, 1836 (1991).
- [9] Klyumenko V.E., Rozenbaum V.M., Kukhtin V.V., Shramko O.B. Solid State Commun. 88, 5, 373 (1993).
- [10] Розенбаум В.М., Огенко В.М. ФТТ 26, 5, 1448 (1984).
- [11] Белобров П.И., Гехт Р.С., Игнатченко В.А. ЖЭТФ 84, 3, 1097 (1983).
- [12] Розенбаум В.М. Письма в ЖЭТФ 59, 3, 163 (1994).
- [13] Heidberg J., Kampshoff E., Kühnemuth R. Surf. Sci. 269/270, 1, 128 (1992).