

УДК 535.376.2

© 1990

КИНКИ В КВАЗИДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ

О. М. Браун, Ю. С. Кившарь

Рассмотрена двумерная система, состоящая из параллельных цепочек Френкеля—Конторовой (X -цепочек, каждая из которых представляет собой одномерную цепочку атомов, взаимодействующих по гармоническому закону и помещенных в периодический внешний потенциал). Изучен случай, когда каждая из X -цепочек содержит один кинк (X -кинк, описывающий состояние X -цепочки с одним избыточным по сравнению с соизмеримой структурой атомом). Определены условия, при выполнении которых X -кинки в соседних цепочках притягиваются друг к другу, так что в основном состоянии X -кинки образуют цепочку кинков (Y -цепочку), перпендикулярную исходным X -цепочкам атомов. Выведен эффективный гамильтониан, описывающий поведение Y -цепочки, и найдены параметры топологических возмущений Y -цепочки — Y -кинков. Обсуждается применимость предложенной модели к описанию динамики двумерного слоя атомов, адсорбированных на поверхности кристалла.

1. Изучение нелинейных систем с размерностью, большей единицы, представляет значительный интерес (см., например, [1]). В частности, большое значение имеет исследование динамики двумерного слоя атомов, адсорбированного на поверхности кристалла (см., например, [2]). Изучение изотропного адслоя является весьма сложной задачей [3]. Однако в некоторых случаях адпленка сильно анизотропна и может рассматриваться как квазидвумерная система (см., например, [2, 4]). Именно при адсорбции на бороздчатых или ступенчатых поверхностях кристаллов в первом приближении можно предположить, что адатомы двигаются только в одном направлении (вдоль борозд или ступенек). Тогда поведение адпленки можно рассматривать в рамках квазидвумерной модели, описывающей систему параллельных цепочек Френкеля—Конторовой (ФК) [5]. Модели такого типа с гармоническим локальным взаимодействием между цепочками изучались в ряде работ (см., например, [2, 6]). В настоящей работе будет предложена и изучена квазидвумерная система параллельных цепочек ФК с локальной связью более общего типа между цепочками.

2. Изолированную цепочку адатомов удобно рассматривать в рамках модели Френкеля—Конторовой [5], описывающей поведение цепочки атомов массы m_a , помещенных в периодический потенциал подложки с периодом a и амплитудой ϵ_a и взаимодействующих по гармоническому закону с постоянной g , так что гамильтониан цепочки имеет вид

$$H_c = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} m_a \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} \epsilon_a [1 - \cos(2\pi u_i/a)] + \frac{1}{2} g (u_i - u_{i-1})^2 \right\}, \quad (1)$$

где u_i — смещение i -го адатома из ближайшего минимума потенциального рельефа подложки. В дальнейшем будем использовать систему единиц, в которой $a=2\pi$, $m_a=1$ и $\epsilon_a=2$. Отметим, что гамильтониан (1) описывает не только адсистемы, но и множество других явлений — дислокации в твердых телах, доменные стенки в магнитных материалах, вихри в длинных джозефсоновских контактах, волны зарядовой плотности в квазиодномерных проводниках и другие (см., например, [2, 7]).

Хорошо известно, что в модели ФК перенос массы осуществляется топологическими солитонами, так называемыми кинками, которые описывают поведение избыточного атома в соизмеримой цепочке адатомов. Эти «первичные» кинки будем в дальнейшем называть X -кинками и соответственно исходные цепочки ФК — X -цепочками. X -кинк является квазичастицей, которая характеризуется некоторой координатой X , размером (шириной) d_0 и эффективной массой m_0 , причем для рождения пары кинк—антикинк в исходной соизмеримой структуре требуется некоторая энергия $2\epsilon_0$. В случае жесткой цепочки ($g \gg 1$) можно использовать континуальное приближение, в рамках которого гамильтониан модели ФК принимает вид гамильтониана уравнения SG

$$H[u] = a^{-1} \int dx \left[\frac{1}{2} \dot{u}^2 + (1 - \cos u) + \frac{1}{2} d_0^2 (u')^2 \right]. \quad (2)$$

Соответствующее X -кинку решение гамильтониана (2) имеет вид

$$u(x) = u_{SG}(x; X, d_0) = 4 \operatorname{arctg} \exp[-(x - X)/d_0], \quad (3)$$

$$d_0 = a \sqrt{g}, \quad m_0 = 4/\pi d_0, \quad \epsilon_0 = 4d_0/\pi. \quad (4)-(6)$$

Учет эффектов дискретности при переходе от (1) к (2) приводит к тому, что движение кинка происходит в рельефе Пайерлса, который имеет период a и амплитуду ϵ_p , связанную с шириной кинка d приближенным соотношением (см., например, [1])

$$\epsilon_p \simeq (4/3) \pi^2 d^2 \exp(-\pi d/2). \quad (7)$$

В общем случае из-за взаимодействия между атомами, адсорбированными в различных одномерных каналах, имеется и взаимодействие между цепочками адатомов. Отметим, что энергия взаимодействия двух адатомов $v(x)$, адсорбированных в соседних каналах и сдвинутых относительно друг друга на расстояние x , может быть как экспериментально измерена, так и оценена теоретически (см. обзор [8]). В работе [4] была предложена следующая локальная форма для энергии взаимодействия двух соседних цепочек адатомов:

$$H_{\text{int}}[u_1, u_2] = a^{-1} \int dx \left\{ -\alpha [1 - \cos(u_1 - u_2)] + \gamma u_1' u_2' \right\}, \quad (8)$$

где $u_1(x)$ и $u_2(x)$ — сдвиги атомов в соседних цепочках, а параметры α и γ связаны с потенциалом $v(x)$ приближенными соотношениями (подробнее см. в [4])

$$\alpha \simeq -\partial^2 v(x)/\partial x^2, \quad \gamma \simeq a^{-1} \int dx v(x). \quad (9), (10)$$

Видно, что параметры α и γ положительны, если потенциал взаимодействия $v(x)$ является отталкивающим и монотонно спадающим с увеличением x ; аналогично в случае притяжения адатомов $\alpha, \gamma < 0$.

В настоящей работе будет рассмотрена квазидвумерная система параллельных цепочек ФК, которой соответствует гамильтониан

$$\mathcal{H} = \sum_n \{ H[u_n] + H_{\text{int}}[u_n, u_{n-1}] \}, \quad (11)$$

где индекс n нумерует цепочки, а величины H и H_{int} описываются выражениями (2) и (8). Отметим, что упрощенный вариант данной модели с гармоническим взаимодействием между цепочками (т. е. при $\gamma=0$ и $|u_n - u_{n-1}| \ll 2\pi$) исследовался в ряде работ (см., например, [2, 6]).

3. Рассмотрим ситуацию, когда постоянная концентрация адатомов на поверхности такова, что в каждой цепочке ФК содержатся по одному X -кинку. Известно [4], что в зависимости от параметров системы X -кинки в соседних X -цепочках ФК могут как отталкиваться, так и притягиваться

друг к другу. Очевидно, что в последнем случае в основном состоянии X -кинки будут образовывать линейную цепочку, которую будем называть Y -цепочкой X -кинок. Полагая в (11) $u_n(x) = u(x)$ для всех n , получаем

$$\mathcal{H}_0 = Na^{-1} \int dx [1/2 \dot{u}^2 + (1 - \cos u) + 1/2 d^2 (u')^2], \quad (12)$$

где N — число X -цепочек ($N \rightarrow \infty$), а

$$d = (d_0^2 + 2\gamma)^{1/2}. \quad (13)$$

Таким образом, форма X -кинок, составляющих Y -цепочку, описывается выражением $u(x) = u_{sc}(x; X, d)$, т. е. взаимодействие цепочек приводит к изменению ширины X -кинка: она увеличивается ($d > d_0$) в случае отталкивания атомов ($\gamma > 0$) и уменьшается ($d < d_0$) в случае притяжения ($\gamma < 0$).

Для исследования устойчивости Y -цепочки подставим в (11), (2) и (8) выражения

$$u_n(x) = u(x) + \psi_n(x), \quad |\psi_n(x)| \ll 2\pi, \quad (14)$$

и линеаризуем полученное выражение по малым смещениям ψ_n . В результате стандартных преобразований получаем

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2a} \int dx \hat{\Psi}^* \hat{L} \hat{\Psi}, \quad (15)$$

где через $\hat{\Psi}$ обозначен вектор-столбец с элементами $\psi_n(x)$, а через \hat{L} — трехдиагональная симметричная матрица, на главной диагонали которой находятся операторы

$$L_0 = \cos u(x) - 2a - d_0^2 (\partial^2 / \partial x^2), \quad (16)$$

а рядом с диагональными находятся операторы

$$L_1 = a - \gamma (\partial^2 / \partial x^2). \quad (17)$$

Легко видеть, что нижайшими по энергии возбужденными состояниями Y -цепочки являются ее колебания с некоторым волновым числом κ ($|\kappa| < \pi$):

$$\psi_n(x) = \exp(ixn) \psi(x), \quad (18)$$

где $\psi(x)$ является собственным вектором, соответствующим оператору $L = L_0 + (e^{ix} + e^{-ix})L_1$. Таким образом, приходим к задаче на собственные значения, $L(x)\psi(x) = \lambda(x)\psi(x)$, с оператором

$$L(x) = \cos u(x) - 2x(1 - \cos x) - [d^2 - 2\gamma(1 - \cos x)] (\partial^2 / \partial x^2). \quad (19)$$

Подставляя в (19) выражение для $u(x)$, получаем, что оператор $L(x)$ является оператором типа Пешля—Теллера (см. [9], с. 106), минимальное собственное значение которого равно

$$\lambda_{\min}(x) = 1 - 2a(1 - \cos x) - \mu^2 [1 - 2\beta(1 - \cos x)], \quad (20)$$

где $\beta = \gamma/d^2$, а величина μ определяется квадратным уравнением

$$\mu(\mu + 1) = 2/[1 - 2\beta(1 - \cos x)]. \quad (21)$$

Y -цепочка будет устойчива, если при возбуждении ее колебаний энергия системы повышается, т. е. если $\lambda_{\min}(x) > 0$. Несложно показать, что наименьшей устойчивостью обладают колебания с максимальным волновым числом. Подставляя $x = \pi$ в выражения (20) и (21), получаем, что условием устойчивости Y -цепочки является выполнение неравенства

$$\beta(1 - 4a) + a(3 + 4a) < 0. \quad (22)$$

При слабой связи между цепочками ($|a|, |\beta| \ll 1$) это условие переходит в более слабое неравенство

$$\beta + 3\alpha < 0, \quad (23)$$

которое было получено в [4] с помощью теории возмущений.

4. В случае $|\beta| \ll 1$ (т. е. $|d-d_0| \ll d_0$), а также в случае малых относительных сдвигов X -кинков в соседних цепочках адатомов можно пренебречь изменением формы кинков при их сдвиге относительно друг друга. Тогда, подставляя в гамильтониан (11) с (2) и (8) выражения

$$u_n(x, t) = u_{SG}(x; X_n(t), d), \quad (24)$$

а также искусственно учитывая тот факт, что движение X -кинков происходит в периодическом рельефе Пайерлса (7), получаем эффективный гамильтониан, описывающий поведение Y -цепочки X -кинков в адиабатическом приближении

$$\mathcal{H}_{ad} = \sum_n [\epsilon + \frac{1}{2}m\dot{X}_n^2 + V(X_n - X_{n-1}) + \frac{1}{2}\epsilon_p(1 - \cos X_n)]. \quad (25)$$

Здесь аналогично (5) и (6)

$$m = 4/\pi d, \quad \epsilon = 4d/\pi, \quad (26)$$

а потенциальная энергия взаимодействия кинков определяется выражениями

$$V(X) = -\epsilon [aW_1(X/d) + \beta W_2(X/d)], \quad (27)$$

$$W_1(Y) = (1 + Y/\text{sh } Y) \text{th}^2(Y/2), \quad W_2(Y) = 1 - Y/\text{sh } Y, \quad (28), (29)$$

так что при малых $X \ll d$

$$V(X) \simeq \frac{1}{2}GX^2, \quad (30)$$

где

$$G = -m(a + \beta/3), \quad (31)$$

а при $X \rightarrow \infty$

$$V(\infty) = E_{dis} = -\epsilon(a + \beta). \quad (32)$$

Таким образом, X -кинки образуют Y -цепочку, перпендикулярную исходным X -цепочкам адатомов, если выполняется условие $G > 0$, что совпадает с ранее полученным выражением (23). Видно, что гамильтониан (25) с (30) снова оказывается гамильтонианом модели Френкеля—Конторовой. Наиболее интересными возбуждениями гамильтониана (25) являются топологически устойчивые Y -кинки, описывающие состояние Y -цепочки с перегибом, когда одна половина Y -цепочки смещена в соседний минимум потенциального рельефа Пайерлса для X -кинков.

В случае $G \gg \epsilon_p$ Y -кинки характеризуются шириной (вдоль оси OY)

$$D \simeq b(2G/\epsilon_p)^{1/2}, \quad (33)$$

где b — расстояние между X -цепочками, эффективной массой

$$M \simeq \frac{2m}{\pi^2 \sqrt{2G/\epsilon_p}} \simeq \frac{4}{\pi} \left[-\frac{2d}{\pi(3\alpha + \beta)} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi d}{4}\right) \quad (34)$$

и энергией образования пары кинк—антикинк, равной $2E$, где

$$E \simeq 4(2\epsilon_p G)^{1/2} \simeq \frac{16}{3} \pi^2 [-2\pi d(3\alpha + \beta)]^{1/2} \exp(-\pi d/4). \quad (35)$$

При этом движение Y -кинка вдоль оси OY осуществляется в периодическом рельефе Пайерлса с амплитудой

$$E_p \simeq \frac{16}{3} \pi^4 G \exp[-\pi^2(2G/\epsilon_p)^{1/2}]. \quad (36)$$

В противоположном случае слабой связи между X -кинками ($G \ll \epsilon_p$) имеем $D \simeq b$, $M \simeq 1$,

$$E \simeq 2\pi^2 G, E_p \simeq \epsilon_p - \pi^2 G. \quad (37), (38)$$

Отметим также, что бесконечная Y -цепочка может быть разорвана на две полубесконечные Y -цепочки, удаленные друг от друга вдоль оси OX на достаточно большое расстояние $X \gg d$; для этого необходимо затратить энергию $\approx E_{\text{dis}}$. Соответственно для удаления одного X -кинка из Y -цепочки требуется энергия $\approx 2E_{\text{dis}}$.

Интересно, что при одновременном выполнении двух неравенств $a > 0$ и $-3a < b < -a$ получается $G < 0$ и $E_{\text{dis}} > 0$, т. е. потенциал $V(X)$ достигает минимума при некотором ненулевом значении X_0 (подробнее см. в [4]). В этом случае X -кинки должны объединяться в «косую» Y -цепочку, которая образует с исходными X -цепочками острый угол, причем в общем случае величина X_0 является несоизмеримой с периодом потенциального рельефа Пайерлса, равного $a = 2\pi$.

Известно [7], что отклонение уравнений движения системы от уравнения SG нарушает исходную точную интегрируемость системы. Однако решения типа кинков существуют и в возмущенной системе, поскольку SG -кинки являются топологически устойчивыми объектами. При этом возмущение изменяет форму кинка и, следовательно, его ширину d_0 и эффективную массу m_0 . Изменяется также и динамика системы — движение кинка вдоль цепочки в возмущенной системе сопровождается уменьшением его кинетической энергии (этот эффект можно описать с помощью введения некоторого эффективного трения), а столкновения кинков в отличие от исходного уравнения SG являются неупругими. Для случая взаимодействия соседних цепочек SG указанные эффекты были подробно рассмотрены в [4], а роль столкновений кинков в возникновении ненулевой энтропии Колмогорова—Синая (т. е. стохастизации движения системы) была изучена в [10]. К аналогичным эффектам приводит и отклонение от точной интегрируемости, обусловленное дискретностью цепочки атомов. Кроме этого, дискретность приводит к возникновению эффективного рельефа Пайерлса для кинков. Вследствие этого кинкам будет энергетически выгодно смещаться в ближайшие минимумы потенциального рельефа Пайерлса (так называемый пиннинг «солитонных» структур адатомов), так что несоизмеримые «солитонные» сверхструктуры могут существовать лишь при достаточно сильной связи между адатомами и ненулевой температуре системы. Подробно эффект пиннинга и связь его со стохастизацией движения системы описаны, например, в [2]. В целом же эффект «стохастизации» не должен изменить вид полученных выше решений.

5. Рассмотрим теперь применимость предложенной модели к описанию адсорбированных слоев. В случае хемосорбции адатомы практически всегда имеют некоторый экспериментально измеряемый дипольный момент p . Поэтому всегда имеется диполь-дипольное отталкивание между адатомами с потенциалом [8]

$$U_{\text{dip}}(r) = 2p^2/r^3, \quad (39)$$

где r — расстояние между адатомами. Если это отталкивание является основным взаимодействием между атомами вдоль цепочки, то

$$g = 12U_{\text{dip}}(a)/a^2, \quad d_0 = \sqrt{12U_{\text{dip}}(a)}. \quad (40), (41)$$

Помимо взаимодействия (39) во многих адсистемах важную роль играет также анизотропное «непрямое» взаимодействие адатомов, обусловленное обменом электронами через подложку [8]. Если этот обмен между двумя адатомами, расположенными, например, в соседних бороздках грани (112) ОЦК-кристалла, осуществляется через ближайший «выступающий» атом подложки, то можно предположить, что энергия «непрямого» взаимодействия описывается законом $U_{\text{ind}} \sim \exp(-x^2/a^2)$. Тогда потенциал $v(x)$ принимает вид

$$v(x) = U_{\text{dip}}'(\sqrt{b^2 + x^2}) - U_{\text{ind}}(b) \exp(-x^2/a^2), \quad (42)$$

и из (9) и (10) получаем

$$\alpha = 3U_{\text{dip}}(b)/b^2 - 2U_{\text{ind}}(b)/a^2, \quad \gamma = 2\nu U_{\text{dip}}(b) - \pi^{1/2} U_{\text{ind}}(b), \quad (43), (44)$$

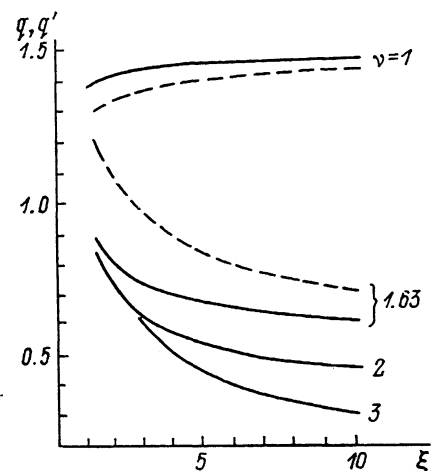
где $\nu = b/a$. Из (23) следует, что X-кинки в соседних X-цепочках притягиваются, если выполняется неравенство

$$U_{\text{ind}}(b) > qU_{\text{dip}}(b), \quad (45)$$

где величина q определяется решением следующего уравнения:

$$6\xi(3 - 2\nu^2q)(6\nu^3 + 2\nu - q\sqrt{\pi}) + (2\pi)^2\nu^5(\nu - q\sqrt{\pi}/2) = 0,$$

а параметр $\xi = U_{\text{dip}}(a)/\epsilon_a$. Аналогично можно определить величину q' , соответствующую выполнению условия $E_{\text{dis}} = 0$. Зависимости величин q и q' от ξ при $\nu = 1, 2$ и 3 , а также при $\nu = 1.63$ (эта величина ν соответствует грани (112) ОЦК-кристалла) изображены на рисунке (q — сплошная линия, q' — штриховая).



Зависимости q и q' от ξ .

Таким образом, в зависимости от параметров адсистемы возможны следующие ситуации.

а) Если $U_{\text{ind}}(b) > U_{\text{dip}}(b)$, то должны образовываться Y-цепочки адатомов. Такая ситуация наблюдается во многих адсистемах [8].

б) Если $U_{\text{ind}}(b) > qU_{\text{dip}}(b)$, то должны образовываться Y-цепочки X-кинков. Такая ситуация наблюдается экспериментально при адсорбции лития на поверхности (112) вольфрама или молибдена вблизи относительного покрытия подложки адатомами $\theta \leq 1$ [8]. Интересно, что при $\nu > 1$

обычно выполняется $q < 1$, т. е. Y-цепочки кинков могут образовываться и в тех случаях, когда образование Y-цепочек адатомов невыгодно.

в) При выполнении условия

$$qU_{\text{dip}}(b) < U_{\text{ind}}(b) < q'U_{\text{dip}}(b)$$

должны образовываться «косые» цепочки X-кинков. Возможно, подобная ситуация имеет место при адсорбции лития или натрия на поверхности (112) вольфрама и молибдена вблизи покрытия $\theta \geq 0.5$ [8].

г) Наконец, в случае $U_{\text{ind}}(b) < \max(q, q')U_{\text{dip}}(b)$ X-кинки отталкиваются друг от друга, так что с повышением концентрации адатомов выше концентрации, соответствующей соизмеримой решетке адатомов, X-кинки должны образовывать структуры типа $c(2 \times 2)$ с плавно изменяющимся периодом вдоль оси OX. По-видимому, такие структуры наблюдаются при адсорбции цезия и калия на бороздчатых гранях W, Mo и Re [8].

Термодинамические характеристики различных «солитонных» структур адатомов рассматриваются в книге [2]. Здесь мы кратко обсудим, как образование Y-цепочек X-кинков может сказаться на диффузионных характеристиках адслоев. Прежде всего напомним, что в отсутствие взаимодействия X-цепочек энергия активации поверхностной диффузии ϵ_B равна высоте рельефа Пайерлса $\epsilon_p(d_0)$. Известно также (см., например, [11]), что отталкивание X-кинков (случай г) должно приводить к понижению активационного барьера: $\epsilon_B < \epsilon_p$. В случае же притяжения X-кинков (случай б) величина ϵ_B обычно должна возрастать. Например, движение Y-цепочки X-кинков конечной длины должно происходить путем рождения Y-кинка на одном конце Y-цепочки и движения его вдоль оси OY к другому концу цепочки, так что $\epsilon_B \approx E + E_p$ [12]. В случае беско-

нечной Y -цепочки X -кинков движение начинается с рождения пары Y -кинк— Y -антикинк с последующим движением их в противоположные стороны, для чего необходима энергия активации $\varepsilon_B \simeq 2E + E_p$. При этом на пути движения бесконечной Y -цепочки могут встречаться различные примеси — «стопоры», так что для дальнейшего движения Y -цепочки ее необходимо «разорвать», для чего необходимо затратить энергию E_{dis} [2]. Наконец, при наличии «косых» Y -цепочек X -кинков (случай в) энергия активации поверхностной диффузии может как превышать величину ε_p (при $X_0 \simeq na$, где n — целое число), так и быть меньше ее в случае несоизмеримой цепочки (при $X_0 \simeq (n+1/2)a$).

Таким образом, в квазидвумерной системе адатомов в зависимости от параметров адсистемы могут возникать различные структуры X -кинков («прямые» или «косые» Y -цепочки, структуры $c(2 \times 2)$), приводящие к особенностям в динамических и термодинамических характеристиках адслоев.

Авторы признательны В. К. Медведеву, А. Г. Наумовцу и А. Г. Федорусу за полезные обсуждения работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 245 с.
- [2] Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л. Двумерные кристаллы. Киев: Наукова думка, 1988. 218 с.
- [3] Lomdahl P. S., Srolovitz D. J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 21. P. 2702—2705.
- [4] Braun O. M., Kivshar Yu. S., Kosevich A. M. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 21. P. 3881—3900.
- [5] Конторова Т. А., Френкель Я. И. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. № 1. С. 89—95.
- [6] Kato H., Okwamoto Y., Nakayama T. J. // Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 10. P. 3334—3340.
- [7] Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988.
- [8] Браун О. М., Медведев В. К. // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631—666.
- [9] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974.
- [10] Imada M. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 6. P. 1946—1956.
- [11] Naumovets A. G., Vedula Yu. S. // Surf. Sci. Reports. 1984. V. 4. N 7/8. P. 365—434.
- [12] Markov I., Milchev A. // Thin Solid Films. 1985. V. 126. P. 83—93.

Институт физики АН УССР
Киев
Физико-технический институт
низких температур АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
28 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
16 ноября 1989 г.