

Трансляционно-ротационное взаимодействие в динамике и термодинамике 2D-атомарного кристалла с молекулярными примесями

© Т.Н. Анцыгина, М.И. Полтавская, К.А. Чишко

Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

E-mail: chishko@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 13 мая 2003 г.

В окончательной редакции 28 октября 2003 г.)

Теоретически исследована проблема взаимодействия вращательных степеней свободы двухатомной примесной молекулы с фоновыми возбуждениями двумерной (2D) атомарной матрицы, соизмеримой с подложкой. Показано, что трансляционно-ротационное взаимодействие приводит к перенормировке констант кристаллического поля, а также к изменению вида оператора кинетической энергии вращательного движения по сравнению с аналогичным выражением для свободного ротатора. Вычислен вклад, обусловленный вращательными степенями свободы примесей, в низкотемпературную теплоемкость слабого раствора двухатомных молекул в атомарной 2D-матрице. Обсуждается возможность экспериментального наблюдения полученных эффектов.

1. Введение

Исследование эффектов взаимодействия вращательных и трансляционных степеней свободы в твердых телах представляет собой одну из важных задач физики конденсированных сред [1]. Так, например, только с учетом указанных эффектов стала возможной адекватная количественная интерпретация низкотемпературных аномалий теплоемкости, обусловленных вращательными степенями молекулярных примесей замещения в трехмерных атомарных криоматрицах [2–7].

Что же касается двумерных (2D) молекулярно-атомарных криорастворов, динамика примесной молекулы в которых значительно сложнее, чем в соответствующей трехмерной системе, то пока они остаются еще мало изученными как экспериментально, так и теоретически. Наличие дополнительных факторов (таких как тип подложки, плотность покрытия и др.), определяющих физические свойства 2D-кристаллов, позволяет при разных условиях реализовать принципиально различающиеся по своим качествам системы [8], в которых можно ожидать проявления широкого спектра эффектов, связанных с трансляционно-вращательным взаимодействием.

В общей постановке задачи динамика молекулярной примеси в атомарной матрице при учете взаимного влияния фоновых мод кристалла и вращательных мод примеси достаточно сложна [1]. Поэтому в работе [9] нами была изучена модель, в рамках которой движение двухатомной примеси замещения происходит в кристаллическом поле, создаваемом неподвижным окружением, и учитываются только эффекты, возникающие вследствие взаимодействия вращательных степеней свободы молекулы с трансляциями ее центра инерции. Даже такая упрощенная модель дает возможность получить точное представление об основных особенностях динамики молекулярной примеси с подвижным центром инерции

во внешнем кристаллическом поле низкой симметрии, характерном для двумерных систем.

Учет фоновых степеней свободы представляется не только естественным шагом в обобщении проведенного ранее рассмотрения [9], но является принципиально необходимым для корректного описания низкотемпературной термодинамики 2D-атомарной матрицы с молекулярными примесями. При этом задача в отличие от рассмотренной в [9] становится многочастичной, а также возникает нетривиальная проблема адекватного описания взаимодействия вращательных степеней свободы с локальными и квазилокальными уровнями фонового спектра примесного кристалла. Целью настоящей работы является теоретический анализ влияния трансляционно-ротационного взаимодействия на вращательную динамику двухатомных примесей в 2D-атомарной плотноупакованной матрице и на примесную теплоемкость системы.

2. Постановка задачи

Рассмотрим двухатомную гомоядерную молекулу с массой M и межъядерным расстоянием $2d$, которая является примесью замещения в двумерной плотноупакованной одноатомной матрице (координационное число в слое $z_1 = 6$), помещенной на подложку. Изучим случай, когда структуры матрицы и подложки являются соизмеримыми, так что атом имеет z_2 соседей в подложке. Подложка образует либо треугольную ($z_2 = 3$), либо гексагональную ($z_2 = 6$) решетку. Для определения будем предполагать, что примесь расположена в начале координат, ось OZ выбрана перпендикулярно слою и направлена от подложки, а оси OX и OY ориентированы в плоскости матрицы. Дальнейшее рассмотрение ограничим случаем изотопической примеси. Полный

гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_{\text{rot}} + H_{\text{ph}} + H_1. \quad (1)$$

Здесь H_{rot} — кинетическая энергия примесной молекулы, определяемая соотношением

$$H_{\text{rot}} = -B \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (2)$$

где $B = \hbar^2/(2I)$ — вращательная постоянная примесной молекулы, $I = Md^2$ — момент инерции молекулы, ϑ и φ — азимутальный и полярный углы, определяющие ориентацию оси молекулы. Гамильтониан фононной подсистемы H_{ph} имеет вид

$$H_{\text{ph}} = H_{\text{ph}}^{(0)} + \varepsilon \frac{p_0^2}{2M}, \quad (3)$$

где

$$H_{\text{ph}}^{(0)} = \sum_f \frac{\mathbf{p}_f^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}', i, j} \Lambda_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}^{ij} u_{\mathbf{f}}^i u_{\mathbf{f}'}^j, \quad (4)$$

— фононный гамильтониан беспримесного атомарного слоя, m — масса атома матрицы, $\varepsilon = (m - M)/m$ — дефект массы, $\mathbf{u}_{\mathbf{f}}$ — смещение атома, находящегося в узле \mathbf{f} , из положения равновесия, $\mathbf{p}_{\mathbf{f}} = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{u}_{\mathbf{f}}$, $\Lambda_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}^{ij}$ — матрица силовых постоянных, $i, j = x, y, z$.

Разложим векторы смещения $\mathbf{u}_{\mathbf{f}}$ по единичным векторам поляризации \mathbf{e}_{ν} фононных возбуждений беспримесного монослоя

$$\mathbf{u}_{\mathbf{f}} = N^{-1/2} \sum_{\nu} \xi_{\nu} \mathbf{e}_{\nu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{f}}),$$

где $\nu = (\mathbf{k}, \alpha)$, \mathbf{k} — двумерный волновой вектор, $\alpha = l, t, z$ — индекс, характеризующий поляризацию ветви фононного спектра (l, t отвечают соответственно продольной и поперечной модам, поляризованным в плоскости слоя, а z — моде, поляризованной перпендикулярно слою), $\mathbf{R}_{\mathbf{f}}$ — радиус-вектор узла \mathbf{f} ; ξ_{ν} — коэффициенты разложения, N — полное число частиц в слое. Тогда гамильтониан (3) принимает вид

$$H_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \left(\frac{|\pi_{\nu}|^2}{m} + m\Omega_{\nu}^2 |\xi_{\nu}|^2 \right) + \frac{\varepsilon}{2MN} \sum_{\nu, \nu'} (\mathbf{e}_{\nu}, \mathbf{e}_{\nu'}) \pi_{\nu} \pi_{\nu'}^*, \quad (5)$$

где $\pi_{\nu} = -i\hbar\partial/\partial\xi_{\nu}$, а Ω_{ν} — частоты фононных возбуждений беспримесного кристалла. В рассматриваемом нами случае двумерной соизмеримой структуры спектр идеальной треугольной решетки может быть вычислен точно. Соответствующие выражения для трех ветвей

спектра Ω_{ν} можно представить в виде [10]

$$\Omega_{l,t}^2(\mathbf{k}) = \Delta^2 + \frac{4}{3}(\Omega^2 + D) [1 - \cos 2\chi \cos(\chi + \nu) \cos(\chi - \nu)] \pm \frac{\Omega^2}{3} [(\cos 4\chi - \cos 2\chi \cos 2\nu)^2 + 3 \sin^2 2\chi \sin^2 2\nu]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\Omega_z^2(\mathbf{k}) = \Delta_z^2 + \frac{4}{3}D [1 - \cos 2\chi \cos(\chi + \nu) \cos(\chi - \nu)], \quad (7)$$

причем

$$\chi = \frac{k_x R_1}{4}, \quad \nu = \frac{\sqrt{3}k_y R_1}{4}, \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y).$$

Здесь $\Delta, \Delta_z, \Omega, D$ — константы, выражающиеся через массу атома решетки и параметры потенциалов взаимодействия атомов слоя между собой и подложкой [10], R_1 — расстояние от атома матрицы до ближайшего соседа в слое. Как видно из выражений (6), (7), все ветви фононного спектра беспримесной соизмеримой структуры являются щелевыми, причем $\Delta_z > \Delta$ и, как правило, $D \ll \Omega^2$, так что z -мода является практически бездисперсионной. При наличии изотопической примеси в фононном спектре появляются локальные и квазилокальные частоты [11–13]. В случае легкой примеси ($\varepsilon > 0$) локальные уровни ω_{loc} расположены выше верхней границы сплошного спектра, а в случае тяжелой примеси ($\varepsilon < 0$) частоты ω_{loc} лежат ниже его нижней границы, т.е. находятся в щели.

Гамильтониан H_1 , входящий в (1), описывает взаимодействие примеси с окружением, которое будем учитывать в приближении атом-атомных потенциалов [14]

$$H_1 = \sum_{\delta} \{ V_1(|\mathbf{r}_{\delta} - \mathbf{r}_a|) + V_1(|\mathbf{r}_{\delta} - \mathbf{r}_b|) - U_1(|\mathbf{r}_{\delta} - \mathbf{u}_0|) \} + \sum_{\Delta} \{ V_2(|\mathbf{r}_{\Delta} - \mathbf{r}_a|) + V_2(|\mathbf{r}_{\Delta} - \mathbf{r}_b|) - U_2(|\mathbf{r}_{\Delta} - \mathbf{u}_0|) \}, \quad (8)$$

где потенциалы в (8) описывают взаимодействия (V_1, V_2 — атома примеси с атомом подложки соответственно, U_1 — атомов матрицы между собой, а U_2 — атома матрицы с атомом подложки); $\mathbf{r}_{a,b} = \mathbf{u}_0 \pm \mathbf{w}d$ — координаты атомов примесной молекулы, $\mathbf{w} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$ — единичный вектор, задающий пространственную ориентацию примеси, $\mathbf{r}_{\delta} = R_1 \delta + \mathbf{u}_{\delta}$ и $\mathbf{r}_{\Delta} = R_2 \Delta$ — координаты атома слоя и атома подложки из ближайшего окружения, R_2 — расстояние от атома матрицы до ближайшего соседа в подложке, δ, Δ — единичные векторы, направленные на ближайших соседей в матрице и в подложке, \mathbf{u}_0 и \mathbf{u}_{δ} — смещения центра инерции молекулы и атома решетки из положения равновесия.

При записи (8) мы учли, что примесь является изотопической, т.е. равновесное положение ее центра инерции лежит в плоскости слоя, а также ограничились

приближением жесткой подложки. Кроме того, предполагалось, что потенциалы $V_i(r)$ и $U_i(r)$ являются короткодействующими (что действительно имеет место для реальных систем), поэтому в гамильтониане (8) учтено взаимодействие только с ближайшими соседями. Предполагаемая далее теория справедлива для потенциалов $V_i(r)$ и $U_i(r)$ произвольного вида. Произведем все дальнейшие расчеты, не конкретизируя их форму, и только при выполнении численных оценок будем для определенности полагать, что межатомное взаимодействие описывается потенциалом Леннарда–Джонса [14].

Предполагая, что смещение центра инерции примесной молекулы из положения равновесия мало по сравнению с расстояниями R_i , а также учитывая малость отношений d/R_i , разложим (5) по этим малым параметрам [9]. При этом во всех последующих расчетах будем опускать несущественные константы, приводящие лишь к изменению начала отсчета энергии.

Члены первого порядка не зависят от ориентации оси молекулы и определяют равновесное положение слоя относительно подложки. В отличие от трехмерных кристаллов, обладающих кубической симметрией, где кристаллическое поле H_c возникает только в четвертом по d/R порядке [15], в рассматриваемой системе такие слагаемые возникают уже во втором порядке. Тем не менее будем удерживать в выражении для кристаллического поля также члены четвертого порядка, поскольку, как показано далее, взаимодействие фононов с примесной молекулой существенным образом затрагивает эти слагаемые. В результате

$$H_c = -\frac{G_0}{2} w_z^2 + \frac{1}{2} [G_1 w_z^4 + \Delta_{z_2,3} G_2 w_y w_z (w_y^2 - 3w_x^2)]. \quad (9)$$

Здесь

$$G_0 = d^2 \left\{ \sum_{i=1,2} z_i \mathcal{M}_i - z_2 (1 - b^2) [3\mathcal{M}_2 + d^2 (5b^2 - 2) \mathcal{P}_2] \right\},$$

$$G_1 = \frac{d^4}{2} \left[\sum_{i=1,2} z_i \mathcal{P}_i + \frac{5}{3} z_2 (1 - b^2) (1 - 7b^2) \mathcal{P}_2 \right],$$

$$G_2 = \frac{4d^4}{3} z_2 b^3 \sqrt{1 - b^2} \mathcal{P}_2,$$

$$\mathcal{M}_i = A_i + \frac{d^2}{8} R_i \frac{d}{dR_i} \left(\frac{1}{R_i} \frac{dA_i}{dR_i} \right),$$

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{8} R_i \frac{d}{dR_i} \left(R_i^3 \frac{d}{dR_i} \frac{A_i}{R_i^4} \right),$$

$$A_i = R_i \frac{d}{dR_i} \left(\frac{1}{R_i} \frac{dV_i}{dR_i} \right), \quad (10)$$

а параметр b равен $R_1/(\sqrt{3}R_2)$ и $R_1/(3R_2)$ для подложек с треугольной и гексагональной решетками соответственно. Как видно из (10), вклады в коэффициенты $G_{0,1}$ от взаимодействия примеси со слоем и с подложкой являются аддитивными. Анализ $G_{0,1}$ показывает,

что поле подложки стремится уложить молекулу в плоскость слоя, а поле матрицы ориентировать ее в направлении, перпендикулярном подложке. В результате равновесное положение примеси определяется конкуренцией двух указанных факторов. Из (9) также следует, что выражения для кристаллического поля различны в случаях $z_2 = 6$ и $z_2 = 3$. При $z_2 = 3$ кристаллическое поле обладает симметрией группы S_6 (зеркально-поворотная ось шестого порядка) [16,17], причем слагаемое, определяющее такую симметрию, имеет порядок $(d/R_i)^4$, а коэффициент G_2 при нем зависит только от параметров поля подложки (см. (9), (10)). В случае $z_2 = 6$ симметрия кристаллического поля должна была бы отвечать симметрии группы G_6 , однако соответствующие слагаемые возникают только в шестом порядке по d/R_i , который здесь не рассматривается. В результате симметрия H_c при $z_2 = 6$ соответствует непрерывной двумерной группе вращений C_∞ .

Слагаемые, описывающие взаимодействие фононной подсистемы с вращательными степенями свободы примесной молекулы, возникают только начиная с членов третьего порядка малости [9,18]. В этом приближении интересующий нас гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$H_{\text{int}} = -\frac{d^2}{2\sqrt{N}} \sum_v (f_v^* \xi_v + \text{с.с.}), \quad f_v = \Gamma_v^{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + C_v. \quad (11)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\Gamma_v^{\alpha\beta} = s^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) e_v^\gamma + 2h^\alpha(\mathbf{k}) e_v^\beta,$$

$$C_v = \frac{1}{3} [s^{\alpha\alpha\gamma}(\mathbf{k}) + 5h^\gamma(\mathbf{k})] e_v^\gamma, \quad (12)$$

$$s^{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{k}) = \mathcal{K}_1 \sum_\delta \delta^\alpha \delta^\beta \delta^\gamma \exp(i\mathbf{k}\delta R_1) + \mathcal{K}_2 \sum_\Delta \Delta^\alpha \Delta^\beta \Delta^\gamma, \quad (13)$$

$$h^\alpha(\mathbf{k}) = \kappa_1 \sum_\delta \delta^\alpha \exp(i\mathbf{k}\delta R_1) + \kappa_2 \sum_\Delta \Delta^\alpha, \quad (14)$$

$$\mathcal{K}_i = R_i^2 \frac{d}{dR_i} \frac{A_i}{R_i^2}, \quad \kappa_i = \frac{A_i}{R_i}, \quad (15)$$

где $Q_{\alpha\beta} = w_\alpha w_\beta - \Delta_{\alpha\beta}/3$ — безразмерный квадрупольный момент примесной молекулы. Таким образом, полный гамильтониан рассматриваемой системы представляет собой сумму выражений (2), (5), (9) и (11).

3. Динамика примесной молекулы

В данном разделе исследовано влияние взаимодействия вращательных степеней свободы примеси с фононами матрицы на характер вращательного движения примесной молекулы. Для вычисления величины соответствующих эффектов воспользуемся методом функционального интегрирования [19]. С точностью до несущественного нормировочного множителя статистическая

сумма Z имеет вид

$$Z = \int D[\xi(\tau)] D[\mathbf{w}(\tau)] \exp(S/\hbar), \quad (16)$$

$$S = \int_0^{\beta\hbar} d\tau L(\tau), \quad L = L_{\text{ph}} + L_{\text{rot}} + L_{\text{int}} + L_{\text{c}}, \quad (17)$$

$$L_{\text{ph}} = -\frac{m}{2} \sum_{\nu} \left[|\dot{\xi}_{\nu}|^2 + \Omega_{\nu}^2 |\xi_{\nu}|^2 - \frac{\varepsilon}{N} \sum_{\nu'} (\mathbf{e}_{\nu}, \mathbf{e}_{\nu'}) \dot{\xi}_{\nu} \dot{\xi}_{\nu'}^* \right],$$

$$L_{\text{rot}} = -\frac{I}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial \tau} \right)^2 = -\frac{I}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta),$$

$$L_{\text{int}} + L_{\text{c}} = -(H_{\text{int}} + H_{\text{c}}),$$

где $\beta = 1/T$ (постоянную Больцмана полагаем равной единице), τ — мнимое время. Точка обозначает дифференцирование по τ . Представим действие (17) в виде суммы двух слагаемых, первое из которых (S_0) зависит только от вращательных степеней свободы примесной молекулы, а второе (S_1) наряду с вращательными содержит также и фоновые переменные

$$S_0 = \int_0^{\beta\hbar} d\tau (L_{\text{rot}} + L_{\text{c}}), \quad S_1 = \int_0^{\beta\hbar} d\tau (L_{\text{ph}} + L_{\text{int}}). \quad (18)$$

Разложим входящие в S_1 функции $\xi_{\nu}(\tau)$ и $f_{\nu}(\tau)$ в ряд по мацубаровским частотам:

$$\xi_{\nu}(\tau) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{\xi}_{\nu}(\omega_n) \exp(-i\omega_n\tau), \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{\beta\hbar},$$

после чего подынтегральное выражение в (16) примет вид билинейной формы по Фурье-амплитудам $\tilde{\xi}_{\nu}$ и \tilde{f}_{ν} . Эта форма приводится к диагональному виду заменой переменных

$$\tilde{\xi}_{\nu}(\omega_n) = \xi_{\nu}(\omega_n) + \Phi_{\nu}(\omega_n),$$

$$\Phi_{\nu}(\omega_n) = \frac{d^2}{m(\omega_n^2 + \Omega_{\nu}^2)} \left[\tilde{f}_{\nu}(\omega_n) + \frac{\varepsilon\omega_n^2}{1 - \varepsilon\omega_n^2\sigma_{\alpha}} (\mathbf{e}_{\nu}\mathbf{g}) \right], \quad (19)$$

где

$$\mathbf{g} = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{\tilde{f}_{\nu}(\omega_n)\mathbf{e}_{\nu}}{\omega_n^2 + \Omega_{\nu}^2},$$

$$\sigma_{l,t} \equiv \sigma_{\perp} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \gamma=l,t} \frac{1}{\omega_n^2 + \Omega_{\gamma}^2(\mathbf{k})},$$

$$\sigma_z = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega_n^2 + \Omega_z^2(\mathbf{k})}.$$

Интегрируя по фоновым переменным, для статистической суммы получаем

$$Z = Z_{\text{ph}} Z_1, \quad Z_1 = \int D[\mathbf{w}(\tau)] \exp\left(\frac{S_0 + \Delta S}{\hbar}\right), \quad (20)$$

$$\Delta S = \frac{d^4}{2m\beta\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{|\tilde{f}_{\nu}(\omega_n)|^2}{\omega_n^2 + \Omega_{\nu}^2} + \varepsilon\omega_n^2 \left[\frac{|g_z|^2}{1 - \varepsilon\omega_n^2\sigma_z} + \frac{|\mathbf{g}_{\perp}|^2}{1 - \varepsilon\omega_n^2\sigma_{\perp}} \right] \right\}. \quad (21)$$

$$\mathbf{g}_{\perp} = (g_x, g_y, 0).$$

Сомножитель Z_{ph} в выражении (20) представляет собой фоновую статистическую сумму 2D-кристалла, а Z_1 относится к вращательному движению молекулы с учетом влияния на него фоновой подсистемы. Как видно из соотношений (20), (21) указанное взаимодействие приводит к появлению в действии дополнительного слагаемого ΔS . Выражение (21) в принципе дает решение поставленной задачи. Для дальнейшего его анализа примем во внимание, что вращательные состояния для большинства молекулярных примесей в двумерных атомарных решетках являются низкоэнергетическими (расстояние между основным и первым возбужденным вращательными уровнями, как правило, меньше Δ [17]), и, следовательно, специфические эффекты, обусловленные наличием вращательных возбуждений, проявляются исключительно при низких температурах. По этой причине нас будет интересовать область температур $T \leq \hbar\Delta, \hbar\omega_{\text{loc}}$. Выполняя преобразования, аналогичные проведенным в работах [9,18,20], получаем, что в основном приближении по $T/(\hbar\Delta)$ или $T/(\hbar\omega_{\text{loc}})$ добавка ΔS распадается на слагаемые двух типов. Первые из них перенормируют константы кристаллического поля

$$\tilde{H}_{\text{c}} = H_{\text{c}} + \Delta H_{\text{c}}, \quad \Delta H_{\text{c}} = -\frac{d^4}{2mN} \sum_{\nu} \frac{|f_{\nu}|^2}{\Omega_{\nu}^2}, \quad (22)$$

а вторые приводят к изменению вида кинетической энергии

$$\tilde{H}_{\text{rot}} = H_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{rot}},$$

$$\Delta H_{\text{rot}} = \frac{d^4}{2m} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{|f_{\nu}|^2}{\Omega_{\nu}^4} - \varepsilon \left| \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{f_{\nu}\mathbf{e}_{\nu}}{\Omega_{\nu}^2} \right|^2 \right\}. \quad (23)$$

В отличие от поправки (22) к кристаллическому полю добавка к кинетической энергии (23) зависит от дефекта масс ε . Это очевидно уже из общего выражения (21). Действительно, слагаемое, зависящее от ε , содержит множитель ω_n^2 , т.е. определяется производными от безразмерного квадрупольного момента, и, следовательно, вносит вклад в кинетическую энергию системы. Обратим внимание также на то, что, поскольку $\varepsilon < 1$ и для любой функции F_{ν} , справедливо неравенство

$$\frac{1}{N} \sum_{\nu} |F_{\nu}|^2 \geq \left| \frac{1}{N} \sum_{\nu} F_{\nu} \right|^2, \quad (24)$$

добавка ΔH_{rot} является неотрицательной величиной.

Проанализируем соотношения (22), (23) и выясним, к каким физическим эффектам приводит наличие добавок ΔH_c и ΔH_{rot} . Прежде всего отметим, что выражение для f_v (см. (11)–(14)) содержит суммирование по ближайшим соседям в плоскости слоя. Для решеток с достаточно большим координационным числом эффективным способом вычисления таких сумм является замена суммирования по ближайшим соседям интегрированием по окружности единичного радиуса [10,21]. Это приближение тем более оправдано, поскольку поправки (22), (23) являются интегральными характеристиками, малочувствительными к зависимости подынтегральных функций от направления волнового вектора. В результате суммы, входящие в (12)–(14), преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_1} \sum_{\delta} \delta^{\alpha} \delta^{\beta} (\mathbf{e}_v, \delta) \exp(i\mathbf{k}\delta R_1) &\rightarrow -iJ_3(kR_1) (\mathbf{e}_v, \mathbf{n}_k) n_k^{\alpha} n_k^{\beta} \\ &+ \frac{iJ_2(kR_1)}{kR_1} [e_v^{\alpha} n_k^{\beta} + n_k^{\alpha} e_v^{\beta} + (\mathbf{e}_v, \mathbf{n}_k) \Delta_{\alpha\beta}], \\ \frac{1}{z_1} \sum_{\delta} \delta^{\alpha} \exp(i\mathbf{k}\delta R_1) &\rightarrow iJ_1(kR_1) n_k^{\alpha}, \end{aligned} \quad (25)$$

где $J_n(x)$ — функция Бесселя порядка n . Кроме того, для удобства вычислений вместо точных выражений (6), (7) могут быть использованы аппроксимационные формулы для ветвей фононного спектра [10,21], полученные в упомянутом выше приближении:

$$\begin{aligned} \Omega_{i,t}^2(kR_1) &= \Delta^2 + (\Omega^2 + D)[1 - J_0(kR_1)] \pm \Omega^2 J_2(kR_1), \\ \Omega_z^2(kR_1) &= \Delta_z^2 + D[1 - J_0(kR_1)]. \end{aligned}$$

Подставляя (11)–(14) в (22) и используя (25), находим, что при учете взаимодействия вращательных степеней свободы примеси с фононами сохраняется общий вид выражения для кристаллического поля (9), но перенормируются все входящие в него коэффициенты

$$\begin{aligned} H_c \rightarrow \tilde{H}_c &= -\frac{\tilde{G}_0}{2} w_z^2 \\ &+ \frac{1}{2} [\tilde{G}_1 w_z^4 + \Delta_{z,2,3} \tilde{G}_2 w_y w_z (w_y^2 - 3w_x^2)]. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь

$$\tilde{G}_i = G_i + \Delta G_i, \quad \Delta G_i = \Delta G_i^L + \Delta G_i^S, \quad i = 0, 1, 2,$$

где индексы L и S указывают на то, что вклад обусловлен главным образом взаимодействием примесной молекулы с атомами матрицы или подложки соответственно. Из соображений симметрии заранее очевидно, что учет взаимодействия примеси с соседями в слое приводит только к перенормировке коэффициентов G_0 и G_1 и не

затрагивает последнего слагаемого в (26). Соответствующие поправки $\Delta G_{0,1}^L$ имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta G_0^L &= -\frac{z_1^2 d^4}{6m} (\mathcal{A}_1 + 3\mathcal{B}_1 + C_1), \\ \Delta G_1^L &= -\frac{z_1^2 d^4}{4m} (\mathcal{A}_1 + \mathcal{B}_1), \end{aligned} \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_m &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\alpha_1^2}{\Omega_l^{2m}}, \\ \mathcal{B}_m &= \frac{1}{8N} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{(\alpha_2 - \alpha_3)^2}{\Omega_l^{2m}} + \frac{(\alpha_2 + \alpha_3)^2}{\Omega_l^{2m}} \right], \\ C_m &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\alpha_1(3\alpha_2 - \alpha_1)}{\Omega_l^{2m}}, \quad \alpha_1 = (\mathcal{K}_1 + 2\kappa_1)J_1(kR_1), \\ \alpha_2 &= (\mathcal{K}_1 + 4\kappa_1)J_1(kR_1), \quad \alpha_3 = \mathcal{K}_1 J_3(kR_1). \end{aligned} \quad (28)$$

Из (27), (28) следует, что величины ΔG_0^L и ΔG_1^L отрицательны. Добавки к кристаллическому полю, возникающие вследствие взаимодействия с неподвижной подложкой, представляются в виде

$$\begin{aligned} \Delta G_0^S &= \frac{z_2^2 d^4}{2m} [(2K_0^2 - K_2^2 \Delta_{z,2,3}) s_{\perp}^{(1)} - K_0 K_1 s_z^{(1)}], \\ \Delta G_1^S &= \frac{z_2^2 d^4}{4m} [(4K_0^2 - K_2^2 \Delta_{z,2,3}) s_{\perp}^{(1)} - K_1^2 s_z^{(1)}], \\ \Delta G_2^S &= -\frac{z_2^2 d^4}{m} K_0 K_2 s_{\perp}^{(1)}, \end{aligned} \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} K_0 &= \sqrt{1 - b^2} (b^2 \mathcal{K}_2 + 2\kappa_2), \\ K_1 &= \sqrt{1 - b^2} [(3b^2 - 2)\mathcal{K}_2 - 4\kappa_2], \quad K_2 = \frac{b^3}{2} \mathcal{K}_2, \end{aligned} \quad (30)$$

$$s_{\perp}^{(m)} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \alpha=l,t} \frac{1}{\Omega_{\alpha}^{2m}}, \quad s_z^{(m)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\Omega_z^{2m}}. \quad (31)$$

Отметим, что для короткодействующих потенциалов (типа Леннарда–Джонса) имеют место соотношения $K_0 > 0$, $K_1 < 0$, $|K_2| < K_0$, откуда следует, что $\Delta G_0^S > 0$.

Кристаллическое поле (9) содержит аддитивные вклады, обусловленные взаимодействием молекулы с атомами слоя и подложки, каждый из которых, как показывает анализ, уменьшается по амплитуде благодаря возникающим вследствие трансляционно-ротационного взаимодействия добавкам (27) и (29) соответственно. Такой результат физически вполне понятен: ротор движется в окружении подвижных атомов матрицы, причем наибольшее влияние на него оказывают высокочастотные фононы, создающие максимальные деформации в первой координационной сфере вокруг примеси. В этом смысле рассматриваемая нами задача близка к известной задаче о движении частицы в быстро осциллирующем поле [22], где после усреднения по осцилляциям глубина исходной потенциальной ямы эффективно уменьшается.

Совершенно иная ситуация имеет место при исследовании добавок к кинетической энергии. Из (23) следует, что взаимодействие вращательных степеней свободы молекулы с фононами приводит к существенному изменению самого вида H_{tot} . Действительно, после соответствующих преобразований ΔH_{tot} можно записать как

$$\Delta H_{\text{tot}} = \frac{1}{2} (\Delta I_{\perp} \dot{w}_{\perp}^2 + \Delta I_z \dot{w}_z^2 + \Delta_{z_2,3} \Delta I_{ij} \dot{w}_i \dot{w}_j). \quad (32)$$

Здесь поправки $\Delta I_{\perp,z}$ к моменту инерции примесной молекулы имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta I_{\perp,z} &= \Delta I_{\perp,z}^L + \Delta I_{\perp,z}^S, \quad \Delta I_{\perp}^L = \frac{z_1^2 d^4}{m} \mathcal{B}_2 w_{\perp}^2, \\ \Delta I_z^L &= \frac{z_1^2 d^4}{m} \mathcal{A}_2 w_z^2, \quad \Delta I_{\perp}^S = \frac{z_2^2 d^4}{m} \xi_{\perp} (K_0^2 w_z^2 + \Delta_{z_2,3} K_2^2 w_{\perp}^2), \\ \Delta I_z^S &= \frac{z_2^2 d^4}{m} [K_0^2 \xi_{\perp} (1 - 3w_z^2) + K_1^2 \xi_z w_z^2], \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$\xi_{\perp,z} = s_{\perp,z}^{(2)} - \varepsilon (s_{\perp,z}^{(1)})^2.$$

Кроме того, для подложек с треугольной решеткой ($z_2 = 3$) возникает также слагаемое, содержащее недиагональные по $\dot{w}_i \dot{w}_j$ члены,

$$\begin{aligned} \Delta I_{ij} &= -\frac{z_2^2 d^4}{m} \xi_{\perp} K_0 K_2 \\ &\times \begin{bmatrix} 2w_y w_z & 2w_x w_z & 2w_x w_y \\ 2w_x w_z & -2w_y w_z & w_x^2 - w_y^2 \\ 2w_x w_y & w_x^2 - w_y^2 & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (34)$$

Таким образом, взаимодействие примесной молекулы с фононами приводит к радикальному изменению ее инерционных свойств, а именно: эффективная кинетическая энергия ротатора приобретает вид обобщенной положительно-определенной квадратичной формы (см. (23)) компонент угловой скорости, которая отвечает симметрии рассматриваемой системы (C_{∞} или S_6). В силу положительной определенности (32) коэффициенты $\Delta I_{\perp,z} > 0$. Действительно, поскольку $\xi_{\perp,z} \geq 0$ (см. (24)), величины $\Delta I_{\perp,z}^L$ и $\Delta I_{\perp,z}^S$ очевидным образом положительны. Что же касается ΔI_z^S , то в принципе она может оказаться отрицательной при некоторых ориентационных молекулах, однако суммарная величина ΔI_z всегда положительна. В результате взаимодействие вращательных степеней свободы примеси с фононами приводит к увеличению главных моментов инерции примесной молекулы, т. е. к ее эффективному утяжелению.

Отметим, что разделение перенормировок кристаллического поля и моментов инерции на вклады от слоя и подложки, принятое в настоящей работе, является в некотором смысле условным. Хотя каждый из этих вкладов явно зависит от параметров потенциала какой-либо одной из частей системы (только подложки или только

матрицы), все они, как следует из (27)–(29) и (33), являются функциями частот фононных возбуждений Ω_{ν} , характеризующих систему в целом.

Все поправки как к кристаллическому полю, так и к моменту инерции имеют порядок $(d/R)^4$. Явное же их выражение через параметры системы в общем случае имеет довольно сложный вид (см. (27)–(31)). Ситуация, однако, упрощается в некоторых случаях, например в пределе сильной связи, когда кристаллическое поле достаточно велико по сравнению с вращательной постоянной примеси. Если при этом также выполняется условие $G_0 - 2G_1 > 0$, то молекула совершает малые либрации около положения равновесия, в котором ее ось направлена перпендикулярно слою. В этом случае недиагональные элементы тензора инерции, возникающие вследствие трансляционно-ротационного взаимодействия, оказываются пренебрежимо малыми, а существенными являются лишь поправки к диагональным элементам. Мы выполнили численные расчеты перенормировок для ряда систем в предположении, что взаимодействие примесной молекулы с атомами как матрицы, так и подложки описывается потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами, соответствующими межатомному взаимодействию в газовой фазе [15]. Оказалось, что максимальное относительное изменение момента инерции составляет около 30%, а перенормировки амплитуды кристаллического поля могут достигать 50–60%. Разумеется, проведенные оценки являются достаточно грубыми, поскольку использованный нами потенциал Леннарда–Джонса чрезвычайно чувствителен к выбору параметров, реальные значения которых в 2D-системе могут заметно отличаться от таковых в газовой фазе [21]. Тем не менее можно утверждать, что эффект перенормировок, обусловленных трансляционно-ротационным взаимодействием, является существенным и должен учитываться при обсуждении физических явлений в рассматриваемых системах.

Наконец, отметим, что в пределе неподвижного окружения выражения для перенормировок констант кристаллического поля и добавок к вращательной кинетической энергии примесной молекулы переходят в соответствующие выражения, полученные в работе [9].

4. Примесная теплоемкость

Вычислим вклад, вносимый в низкотемпературную термодинамику 2D-атомарного кристалла вращательными степенями свободы системы невзаимодействующих двухатомных примесных молекул, с учетом трансляционно-ротационного взаимодействия. Рассмотрение проведем в пределе сильной связи, когда молекула совершает малые либрации вблизи положения равновесия, совпадающего с нормалью к плоскости слоя. В этом случае гамильтониан системы может быть получен, если

положить [20]

$$Q_{\alpha\beta} = \langle Q_{\alpha\beta} \rangle + q_{\alpha\beta}, \quad \xi_v = \langle \xi_v \rangle + \eta_v, \quad (35)$$

где величины в угловых скобках означают термодинамические средние соответствующих функций; $q_{\alpha\beta}$ — малая добавка. Ненулевыми являются только диагональные элементы $\langle Q_{xx} \rangle = \langle Q_{yy} \rangle = -1/3$, $\langle Q_{zz} \rangle = 2/3$, а величины $\langle \xi_v \rangle$, отличные от нуля в меру трансляционно-ротационного взаимодействия, удовлетворяют соотношению [20]

$$\langle \xi_v \rangle = \frac{d^2}{\sqrt{N}} \frac{\langle f_v \rangle}{m\Omega_v^2}. \quad (36)$$

Отклонение оси ротатора от положения равновесия удобно описывать в переменных $u = \sin \vartheta \cos \varphi$, $v = \sin \vartheta \sin \varphi$, которые для рассматриваемой системы являются малыми. При этом вектор \mathbf{w} принимает вид

$$\mathbf{w} = \left(u, v, 1 - \frac{u^2 + v^2}{2} \right). \quad (37)$$

Подставляя (35)–(37) в выражения (2), (5), (9), (11) и ограничиваясь членами второго порядка малости, для гамильтониана системы получаем

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{ph}} + \mathcal{H}_2, \quad (38)$$

где \mathcal{H}_{ph} — гамильтониан фононной подсистемы,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ph}} = & \frac{1}{2} \sum_v \left(\frac{|\pi_v|^2}{m} + m\Omega_v^2 |\eta_v|^2 \right) \\ & + \frac{\varepsilon}{2MN} \sum_{v,v'} (\mathbf{e}_v, \mathbf{e}_{v'}) \pi_v \pi_{v'}^*, \end{aligned} \quad (39)$$

а \mathcal{H}_2 — гамильтониан, обусловленный вращательными степенями свободы примеси,

$$\mathcal{H}_2 = \frac{B}{\hbar^2} (P_u^2 + P_v^2) + \kappa(u^2 + v^2). \quad (40)$$

Гамильтониан \mathcal{H}_1 , описывающий взаимодействие вращательных степеней свободы молекулы с фононными возбуждениями, имеет вид

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_v (b_v u + c_v v) (\eta_v + \eta_v^*). \quad (41)$$

Здесь приведены следующие обозначения:

$$\pi_v = -i\hbar\partial/\partial\eta_v, \quad P_{u(v)} = -i\hbar\partial/\partial u(v),$$

$$\begin{aligned} \kappa = & \frac{B}{4} + \frac{G_0}{2} - G_1 \\ & + \frac{d^4}{4m} \left[z_2^2 K_1 (K_1 - K_0) s_z^{(2)} + \frac{z_1^2}{3} (2\mathcal{A}_2 - C_2) \right], \end{aligned} \quad (42)$$

$$b_v = z_2 d^2 K_0 e_v^x, \quad c_v = z_2 d^2 K_0 e_v^y. \quad (43)$$

Гамильтониан (39) описывает фононную подсистему двумерного кристалла на подложке, содержащего изотопический дефект. Известно, что наличие такого дефекта приводит к возникновению в колебательном спектре локальных и квазилокальных частот [11]. В отличие от трехмерного кубического кристалла, где все локальные частоты трехкратно вырождены [11–13], в 2D-атомарном кристалле на подложке имеются двукратно вырожденное колебание, поляризованное в плоскости слоя, и невырожденное колебание, поляризованное перпендикулярно слою. Соответствующие уравнения для определения локальных и квазилокальных частот имеют вид [10]

$$\begin{aligned} 1 - \varepsilon\omega^2 S_{\perp}(\omega) = 0, \quad S_{\perp}(\omega) = & \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \gamma=l,t} \frac{1}{\omega^2 - \Omega_{\gamma}^2(\mathbf{k})}, \\ 1 - \varepsilon\omega^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega^2 - \Omega_z^2(\mathbf{k})} = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Еще одной особенностью 2D-системы (по сравнению с трехмерным случаем) является отсутствие в ней порогового значения дефекта массы для существования локализованных колебаний, т. е. локализованные колебания имеют место при любом $\varepsilon < 1$, причем каждому локальному уровню обязательно соответствует сопряженное ему квазилокальное состояние. Этот результат оказывается аналогичным полученному для локализованных состояний вблизи прямолинейной дислокации [23]. Трансляционно-ротационное взаимодействие наряду с перенормировками вращательных параметров примесной молекулы приводит также и к некоторой модификации колебательного спектра системы.

Для вычисления термодинамических характеристик системы, описываемой гамильтонианом (38), воспользуемся следующим приемом. Введем вспомогательный числовой множитель λ , так что

$$\mathcal{H}_{\lambda} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1. \quad (45)$$

Очевидно, что гамильтониан (45) совпадает с (38) при $\lambda = 1$. Для свободной энергии, соответствующей гамильтониану (45), имеет место соотношение

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \mathcal{H}_1 \rangle_{\lambda}, \quad \langle \mathcal{H}_1 \rangle_{\lambda} = \frac{\text{Sp}[\mathcal{H}_1 \exp(-\beta\mathcal{H}_{\lambda})]}{\text{Sp}[\exp(-\beta\mathcal{H}_{\lambda})]}. \quad (46)$$

Тогда свободную энергию рассматриваемой нами системы можно представить в виде

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \Delta\mathcal{F}, \quad \Delta\mathcal{F} = \int_0^1 \langle \mathcal{H}_1 \rangle_{\lambda} d\lambda, \quad (47)$$

где $\Delta\mathcal{F}$ — добавка, обусловленная трансляционно-ротационным взаимодействием, а \mathcal{F}_0 — свободная энергия в отсутствие указанного взаимодействия, которая включает в себя вклады, вносимые беспримесным слоем, локализованными и квазилокальными частотами, а

также вращательными степенями свободы примесей с неперенормированными параметрами.

Таким образом, задача сводится к вычислению величины $\langle \mathcal{H}_1 \rangle_\lambda$, для нахождения которой воспользуемся техникой двухвременных функций Грина. Двухвременная запаздывающая коммутаторная функция Грина определяется выражением [24]

$$\langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle.$$

Уравнения для Фурье-компонент по времени от функции Грина системы, описываемой гамильтонианом (45), имеют вид

$$\begin{aligned} i\omega \langle \langle \eta_v | u \rangle \rangle_\omega &= \frac{1}{m} \langle \langle \pi_v | u \rangle \rangle_\omega + \frac{\varepsilon}{MN} \sum_{v'} (\mathbf{e}_v, \mathbf{e}_{v'}) \langle \langle \pi_{v'} | u \rangle \rangle_\omega, \\ i\omega \langle \langle \pi_v | u \rangle \rangle_\omega &= -m\Omega_v^2 \langle \langle \eta_v | u \rangle \rangle_\omega - \lambda b_v \langle \langle u | u \rangle \rangle_\omega, \\ i\omega \langle \langle u | u \rangle \rangle_\omega &= \frac{2B}{\hbar} \langle \langle P_u | u \rangle \rangle_\omega, \\ i\omega \langle \langle P_u | u \rangle \rangle_\omega &= -\frac{2\chi}{\hbar} \langle \langle u | u \rangle \rangle_\omega - \frac{\lambda}{\hbar} \sum_v b_v \langle \langle \eta_v | u \rangle \rangle_\omega - \frac{1}{\hbar}. \end{aligned} \quad (48)$$

Уравнения для функций Грина с переменной v выглядят аналогично. После исключения функций $\langle \langle \pi_v | u \rangle \rangle_\omega$ и $\langle \langle P_u | u \rangle \rangle_\omega$ (48) сводится к системе двух интегральных уравнений с вырожденными ядрами, решение которой можно найти в явном виде. В результате для интересующей нас функции Грина

$$\mathcal{G}_\lambda(\omega) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_v (b_v \langle \langle \eta_v | u \rangle \rangle_\omega + c_v \langle \langle \eta_v | v \rangle \rangle_\omega) \quad (49)$$

находим

$$\mathcal{G}_\lambda(\omega) = \frac{2\lambda\Phi}{1 - \lambda^2\Phi}. \quad (50)$$

Здесь

$$\Phi = \frac{aS_\perp(\omega)}{(\omega^2 - \omega_0^2)[1 - \varepsilon\omega^2 S_\perp(\omega)]}, \quad (51)$$

где $\omega_0 = 2\sqrt{\chi B}/\hbar$ — частота либраций ротатора в отсутствие трансляционно-ротационного взаимодействия, $a = 2z^2 d^4 K_0^2 B / (m\hbar^2)$ — параметр, характеризующий интенсивность указанного взаимодействия. Как следует из (44) и (51), в рассматриваемом нами приближении смещения центра инерции молекулы вдоль оси OZ не влияют на характер ее вращательного движения. Это очевидно уже из структуры выражения (41), куда входят компоненты смещения центра инерции ротатора лишь в плоскости монослоя.

Используя спектральное представление для функции Грина [24]

$$\langle \mathcal{H}_1 \rangle_\lambda = \frac{i\hbar}{2\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{G}_\lambda(\omega + i\delta) - \mathcal{G}_\lambda(\omega - i\delta)}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega, \quad (52)$$

а также соотношение (47) после интегрирования по λ , получаем следующее выражение для добавки к свободной энергии

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{F} &= -\frac{i\hbar}{2\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \\ &\times \left\{ \ln[1 - \Phi(\omega + i\delta)] - \ln[1 - \Phi(\omega - i\delta)] \right\}. \end{aligned} \quad (53)$$

После подстановки (51) в (53) и ряда преобразований $\Delta\mathcal{F}$ может быть представлена в виде трех слагаемых, два из которых компенсируют вклад в \mathcal{F}_0 , обусловленный вращательными степенями свободы ротатора с неперенормированными параметрами, и вклады, вносимые локальными и квазилокальными состояниями фононного спектра, поляризованными в плоскости слоя. Третье слагаемое представляет собой ту часть примесного вклада в свободную энергию, которая модифицируется за счет трансляционно-ротационного взаимодействия. Это последнее слагаемое, содержащее вклады как от ротационных, так и от трансляционных степеней свободы примеси, может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mathcal{F}} &= \frac{\hbar}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega}{2} \phi(\omega, \delta), \\ \phi(\omega, \delta) &= \operatorname{arctg} \left(\frac{P(\omega, \delta)}{R(\omega)} \right). \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь

$$\begin{aligned} P(\omega, \delta) &= 2\omega\delta [1 - \varepsilon\rho(\omega)(2\omega^2 - \omega_0^2)] \\ &\quad - \mu(\omega) [\varepsilon\omega^2(\omega^2 - \omega_0^2) + a], \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} R(\omega) &= (\omega^2 - \omega_0^2) [1 - \varepsilon\omega^2\rho(\omega)] - a\rho(\omega), \\ S_\perp(\omega + i\delta) &= \rho(\omega) + i\mu(\omega). \end{aligned} \quad (56)$$

Способ вычисления интеграла (54) зависит от того, как расположена частота либраций ω_0 по отношению к нижней границе Δ сплошного спектра (здесь и далее под сплошным спектром будем понимать только возбуждения, относящиеся к l, t -модам беспримесного монослоя).

В большинстве реальных систем частота либраций неперенормированного ротатора ω_0 мала по сравнению с верхней границей Ω_{\max} непрерывного спектра беспримесного 2D-кристалла, т.е. ω_0 может либо попадать в щель ($\omega_0 < \Delta$), либо находиться в области сплошного спектра вблизи его нижней границы. Именно случай малых ω_0 представляет интерес с точки зрения возможного экспериментального наблюдения эффектов, связанных с вращательной теплоемкостью. В самом деле, в примесной системе наряду с вкладом, обусловленным вращательными степенями, существуют вклады, вносимые трансляционными возбуждениями (как

сплошного спектра, так и локальных и квазилокальных состояний), и выделить на их фоне вращательную часть теплоемкости тем проще, чем меньше ω_0 и чем ниже температура.

Начнем с рассмотрения систем, у которых частота либраций ω_0 попадает в щель фононного спектра ($\omega_0 < \Delta$). В случае легкой примеси ($\varepsilon > 0$) ее локальные и квазилокальные трансляционные уровни находятся вблизи Ω_{\max} , и их влиянием на низкотемпературную термодинамику системы можно пренебречь. Вклады же в свободную энергию и теплоемкость (на одну частицу), вносимые вращательными степенями свободы, как следует из (52)–(54), имеют в этом случае вид

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\mathcal{F}}_{\text{rot}} &= 2T \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{2T}\right), \\ \Delta C &= 2\left(\frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{2T} \operatorname{arcsch} \frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{1T}\right)^2,\end{aligned}\quad (57)$$

где $\tilde{\omega}_0$ — наименьший корень уравнения

$$R(\omega) = 0, \quad (58)$$

равный

$$\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2[1 - a\xi_{\perp}] - as_{\perp}^{(1)}. \quad (59)$$

В отсутствие трансляционно-ротационного взаимодействия $\tilde{\omega}_0$ совпадает с частотой невозмущенных либраций ω_0 . Результат (57) соответствует теплоемкости двумерного эйнштейновского осциллятора с перенормированной частотой либраций $\tilde{\omega}_0$. Легко проверить, что (59) совпадает с результатом, который в пределе сильной связи следует из формул (27), (29), (33), (34). Как и должно быть, перенормировка параметров вращательного движения приводит к эффективному понижению ω_0 и, следовательно, к увеличению относительной доли вращательных степеней в низкотемпературной теплоемкости системы.

В случае тяжелой примеси ($\varepsilon < 0$) наряду с ω_0 в щели имеется также локальный колебательный уровень $\omega_{\text{loc}} < \Delta$, добавка от которого в термодинамические функции может оказаться сравнимой с добавкой от вращательных степеней свободы. При этом основной вклад в свободную энергию и теплоемкость, обусловленный наличием примеси, состоит из двух слагаемых вида (57) с частотами, определяемыми как корни уравнения (58), которое теперь удобно представить в виде

$$(\omega^2 - \omega_0^2)(\omega^2 - \omega_{\text{loc}}^2) - a\omega_{\text{loc}}^2(s_{\perp}^{(1)} + \omega^2 s_{\perp}^{(2)}) = 0. \quad (60)$$

В том случае, когда расстояние между невозмущенными частотами ω_{loc} и ω_0 велико по сравнению с интенсивностью трансляционно-ротационного взаимодействия, так что выполняется условие $a \ll (\omega_{\text{loc}}^2 - \omega_0^2)^2$, рассматриваемые возбуждения по-прежнему могут быть классифицированы как либрационные и локальные с

перенормированными значениями частот

$$\begin{aligned}\tilde{\omega}_0^2 &= \omega_0^2[1 - af(\omega_0, \omega_{\text{loc}})] - as_{\perp}^{(1)}, \\ \tilde{\omega}_{\text{loc}}^2 &= \omega_{\text{loc}}^2[1 + af(\omega_0, \omega_{\text{loc}})], \\ f(\omega_0, \omega_{\text{loc}}) &= \frac{s_{\perp}^{(1)} + \omega_{\text{loc}}^2 s_{\perp}^{(2)}}{\omega_{\text{loc}}^2 - \omega_0^2}.\end{aligned}\quad (61)$$

Как видно из соотношений (61), вне зависимости от взаимного расположения перенормированных либрационного и локального уровней трансляционно-ротационное взаимодействие приводит к понижению свободной энергии, а следовательно, и к увеличению теплоемкости рассматриваемой системы при низких температурах. Легко видеть, что при $\omega_{\text{loc}} \gg \omega_0$ соотношение (61) для $\tilde{\omega}_0$ совпадает с выражением (59).

В том случае, когда взаимодействие сравнимо или превосходит расстояние между вращательным и локальным уровнями, т.е. при $a \geq (\omega_{\text{loc}}^2 - \omega_0^2)^2$, происходит „перепутывание“ частот, и в результате либрации молекулы и локальные колебания перестают быть хорошо определенными собственными состояниями системы.

Более сложной является ситуация, когда частота либраций попадает в область сплошного спектра фононных возбуждений, оставаясь вблизи его нижнего края ($\omega_0 > \Delta$) [12,20]. Если при этом мы имеем дело с тяжелой примесью ($\omega_{\text{loc}} < \Delta$), то вклад в термодинамические функции системы, обусловленный вращательными степенями свободы, будет малым по сравнению с вкладом, вносимым локальными частотами. Поэтому наиболее интересным здесь представляется случай легкой примеси, который мы и рассмотрим. Для того чтобы получить вклад в свободную энергию, связанный с вращательными степенями свободы, представим выражение (54) в виде

$$\Delta\tilde{\mathcal{F}} = -\frac{2T}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\Delta}^{\infty} d\omega \ln 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right) \frac{\partial\phi(\omega, \delta)}{\partial\omega}. \quad (62)$$

Аналитическое и численное исследование функции $\partial\phi/\partial\omega$ показало, что она имеет острый пик на частоте $\tilde{\omega}_0$ и быстро спадает при удалении от этой частоты. При этом значение $\tilde{\omega}_0$ с высокой степенью точности совпадает со значением, которое следует из соотношения (59). Указанное совпадение объясняется тем, что плотность фононных состояний в рассматриваемой системе резко возрастает при $\omega \rightarrow \Omega_{\max}$, и, следовательно, при $\omega_0 - \Delta \ll \Delta$ основной вклад в перенормировку частоты вращательного движения примеси вносят высокочастотные фононы.

Аппроксимируя $\partial\phi/\partial\omega$ вблизи максимума, получаем вклад в свободную энергию, обусловленный вращатель-

ным движением молекулы, в виде

$$\Delta\tilde{\mathcal{F}} = \frac{2T}{\pi} \int_{\Delta}^{\Omega_{\max}} d\omega \ln 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right) \frac{\gamma_0}{(\omega - \tilde{\omega}_0)^2 + \gamma_0^2}, \quad (63)$$

где $\gamma_0 = -a\mu(\tilde{\omega}_0)/(2\tilde{\omega}_0)$ — полуширина лоренцевского пика подынтегральной функции вблизи $\tilde{\omega}_0$. Подчеркнем, что представление (63) справедливо, если частота ω_0 расположена не слишком близко к нижней границе сплошного спектра, т.е. выполнено условие $\omega_0 - \Delta \gg \gamma_0$.

Подынтегральное выражение (63) имеет вид стандартной дисперсионной зависимости, в которой полуширина γ_0 пропорциональна параметру взаимодействия a . Физически такой результат связан с тем, что фононная подсистема, возбуждаемая движущимся ротатором, оказывает на него обратное действие, которое, как и для любой распределенной системы, происходит с некоторым запаздыванием, определяемым ее собственной функцией отклика. Действительно, в величину γ_0 наряду с параметром взаимодействия входят и характеристики собственно фононной подсистемы.

Ввиду малости γ_0 вклад в теплоемкость от вращательных степеней свободы примеси приближенно можно представить в виде (57). Таким образом, вращательная часть теплоемкости при низких температурах имеет экспоненциальный вид

$$\Delta C = 2 \left(\frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{T}\right) \quad (64)$$

в отличие от трехмерного кристалла, где соответствующая зависимость является степенной [20]. Такой результат обусловлен щелевым характером фононного спектра для соизмеримого с подложкой 2D-атомарного кристалла [8,21]. В связи с этим напомним, что теплоемкость матрицы также имеет экспоненциальный вид [8,21]

$$C_{\text{ph}} \sim \frac{\Delta}{T} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right),$$

ее температурная зависимость отличается от (64) предэкспоненциальным множителем. Учет этого обстоятельства может оказаться полезным при выделении вращательного вклада из общей, экспериментально измеряемой теплоемкости системы, в особенности в тех случаях, когда ω_0 и Δ имеют близкие значения.

5. Заключение

Поведение двухатомной примеси, помещенной в двумерную атомарную матрицу на подложке, оказывается гораздо более сложным по сравнению со случаем примесной молекулы в трехмерной атомарной матрице кубической симметрии [18,20]. Если в 3D-системе вследствие высокой симметрии окружения взаимодействие ротатора с фононами лишь увеличивает его момент инерции,

не изменяя характера вращательного движения, то в 2D-системе, где имеется принципиальная анизотропия, связанная с наличием выделенного направления (перпендикулярного плоскости слоя), такое взаимодействие приводит к более существенным изменениям, а именно у компонент тензора инерции возникает зависимость от ориентации оси примесной молекулы. При этом, если атомы подложки образуют гексагональную структуру, тензор инерции остается диагональным, а для подложек с треугольной решеткой в нем появляются также недиагональные компоненты. Таким образом, примесная молекула в 2D-матрице на подложке представляет собой параметрический ротатор, динамическое поведение которого существенным образом отличается как от поведения свободного ротатора, так и от поведения ротатора в трехмерной кубической решетке.

При добавлении молекулярных примесей в 2D-атомарную решетку в низкотемпературной теплоемкости системы возникает дополнительный вклад, обусловленный вращательными степенями свободы примеси, доступный для экспериментального наблюдения. Для соизмеримых структур более простыми с точки зрения эксперимента представляются 2D-растворы легких примесей, поскольку при этом вклад в теплоемкость, вносимый локальными трансляционными частотами, не будет искажать вклад, связанный с вращательными степенями свободы. Более интересный с теоретической точки зрения случай тяжелой примеси является и более сложным для экспериментального исследования ввиду трудности корректного разделения вкладов, обусловленных локализованными и вращательными состояниями.

В целом результаты настоящей работы показывают, что учет трансляционно-ротационного взаимодействия является существенным при интерпретации эффектов, связанных как с динамикой, так и с термодинамикой молекулярных примесей в двумерных кристаллах.

Список литературы

- [1] R.M. Lynden-Bell, K.H. Michel. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 3, 721 (1994).
- [2] А.И. Кривчиков, М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, И.Я. Минчина, П.И. Муромцев. *ФНТ* **14**, 11, 1208 (1988).
- [3] П.И. Муромцев, М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, И.Я. Минчина, А.И. Кривчиков. *ФНТ* **16**, 8, 1058 (1990).
- [4] П.И. Муромцев, М.И. Багацкий, В.Г. Манжелей, И.Я. Минчина. *ФНТ* **20**, 3, 247 (1994).
- [5] В.Г. Манжелей, Е.А. Кособуцкая, В.В. Сумароков, А.Н. Александровский, Ю.А. Фрейман, В.А. Попов, В.А. Константинов. *ФНТ* **12**, 2, 151 (1986).
- [6] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. *ФНТ* **19**, 1, 102 (1993).
- [7] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. *ФНТ* **20**, 3, 255 (1994).
- [8] J.G. Dash. *ФНТ* **1**, 7, 839 (1975).
- [9] Т.Н. Анцыгина, М.И. Полтавская, К.А. Чишко. *ФТТ* **44**, 7, 1215 (2002).
- [10] T.N. Antsygina, K.A. Chishko, I.I. Poltavsky. *JLTP* **126**, 1/2, 15 (2002).

- [11] I.M. Lifshits, A.M. Kosevich. Rep. Progr. Phys. **29**, 217 (1966).
- [12] Ю. Каган, Я. Иосилевский. ЖЭТФ **45**, 3, 819 (1963).
- [13] Х. Бетгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986).
- [14] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1972).
- [15] Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько. Наук. думка, Киев (1983).
- [16] М.И. Полтавская, К.А. Чишко. ФНТ **26**, 4, 394 (2000).
- [17] М.И. Полтавская, К.А. Чишко. ФНТ **26**, 8, 837 (2000).
- [18] N. Antsygina, K.A. Chishko, V.A. Slusarev. Phys. Rev. B **55**, 6, 3548 (1997).
- [19] Р. Фейнман, А. Хибс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. Мир, М. (1968).
- [20] Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев. ТМФ **77**, 2, 234 (1988).
- [21] Т.Н. Анцыгина, И.И. Полтавский, М.И. Полтавская, К.А. Чишко. ФНТ **28**, 6, 621 (2002).
- [22] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Наука, М. (1965).
- [23] А.М. Косевич. Теория кристаллической решетки. Вища шк., Харьков (1988).
- [24] Д.Н. Зубарев. Неравновесная статистическая термодинамика. Наука, М. (1971).