

Флуктуационное взаимодействие изинговских подсистем

В. М. Розенбаум¹⁾, А. Н. Морозов

Институт химии поверхности НАН Украины, 03164 Киев, Украина

Поступила в редакцию 26 апреля 2002 г.

Построена фазовая диаграмма двух изинговских подсистем σ и s на решетке Бете с координационным числом 4 (упрощенном аналоге квадратной решетки). В отличие от известной модели Эшкина–Теллера, взаимодействие между этими подсистемами имеет чисто флуктуационную природу, то есть не проявляется в основном состоянии и обращает в нуль суммы произведений средних спинов $\langle\sigma\rangle\langle s\rangle$ (взаимодействия такого рода реализуются в решеточных адсорбированных системах с дипольно-подобными межмолекулярными взаимодействиями и сильной азимутальной угловой зависимостью адсорбционного потенциала симметрии C_4). Кроме обычных состояний, высокотемпературного неупорядоченного ($\langle\sigma\rangle = \langle s\rangle = 0$) и низкотемпературного упорядоченного ($\langle\sigma\rangle$ и $\langle s\rangle \neq 0$), рассматриваемая система также может находиться и в коррелированном состоянии ($\langle\sigma s\rangle \neq 0$ при $\langle\sigma\rangle = \langle s\rangle = 0$). В теории ориентационных фазовых переходов такое состояние соответствует принципиально новой, промежуточной по температуре фазе, в которой возникает выделенное направление длинных осей молекул при отсутствии спонтанной поляризации. Результаты монте-карловского моделирования на квадратной решетке согласуются с выводами, полученными для решетки Бете. Обсуждаются характеристики ориентационного фазового перехода в монослой 2×1 молекул CO, адсорбированных на поверхности NaCl(100).

PACS: 64.60.Cn, 68.35.Rh

Простейшим примером системы с флуктуационными взаимодействиями является квадратная решетка, каждый узел которой nm содержит две спиновые переменные $\sigma_{nm} = \pm 1$ и $s_{nm} = \pm 1$, а взаимодействия между соседними узлами описывается гамильтонианом [1]

$$H = \sum_{nm} [-J_1(\sigma_{nm}\sigma_{n,m+1} + s_{nm}s_{n,m+1} + \sigma_{nm}\sigma_{n+1,m} + s_{nm}s_{n+1,m}) - J_2(\sigma_{nm}s_{n,m+1} + s_{nm}\sigma_{n,m+1} - \sigma_{nm}s_{n+1,m} - s_{nm}\sigma_{n+1,m})]. \quad (1)$$

Основное состояние этого гамильтониана $H_0 = -4NJ_1$ (N – число узлов решетки) при $J_1 \geq J_2 \geq 0$ не зависит от константы взаимодействия J_2 спинов различных подрешеток. Попытка анализа состояний такой системы в рамках приближения самосогласованного поля, не учитывающего взаимодействий термодинамических флуктуаций, терпит полный провал, поскольку сумма произведений средних спинов $\langle\sigma\rangle\langle s\rangle$ обращается в нуль и результат не будет зависеть от J_2 . Поэтому взаимодействия спиновых подсистем σ и s , описываемых гамильтонианом (1), будем называть флуктуационными. В обсуждении моделей с взаимодействующими изинговскими подсистемами

нельзя не упомянуть известную изотропную модель Эшкина–Теллера [2]

$$H_{\text{AT}} = \sum_{nm} [-J_1(\sigma_{nm}\sigma_{n,m+1} + s_{nm}s_{n,m+1} + \sigma_{nm}\sigma_{n+1,m} + s_{nm}s_{n+1,m}) - J_4(\sigma_{nm}s_{nm}s_{n,m+1}\sigma_{n,m+1} + \sigma_{nm}s_{nm}\sigma_{n+1,m}s_{n+1,m})]. \quad (2)$$

основные черты фазовой диаграммы которой могут быть воспроизведены даже в приближении самосогласованного поля [3, 4].

Системы с флуктуационными взаимодействиями вида (1) являются дискретным аналогом более широкого класса систем с непрерывно вырожденным основным состоянием, к которым относится дипольная близкодействующая модель [5]

$$H_{\text{Dip}} = \sum_{nm} [D_1(\mathbf{e}_{nm}\mathbf{e}_{n,m+1} + \mathbf{e}_{nm}\mathbf{e}_{n+1,m}) + D_2(e_{nm}^x e_{n,m+1}^x + e_{nm}^y e_{n+1,m}^y)]. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{e}_{nm} – единичные векторы, а e_{nm}^x и e_{nm}^y – их проекции на оси квадратной решетки. Вырожденное основное состояние $H_0 = -N|D_2|$ реализуется при $0 < D_1 < -D_2$. Этот случай соответствует параметрам реального дипольного взаимодействия $D_1 = \mu_2/a^3$, $D_2 = -3\mu^2/a^3$ (μ – дипольный момент, a –

¹⁾e-mail: vrozen@mail.kar.net

постоянная решетки) [6–8] или параметрам квадрупольных взаимодействий $D_1 = 3Q^2 \sin^2 2\theta/4a^5$, $D_2 = -15Q^2 \sin^2 2\theta/4a^5$ (Q – квадрупольный момент) неполярных молекул, ориентированных квазинормально к плоскости поверхности (под малым углом θ к ее нормали) [1]. В системах адсорбированных молекул с сильной азимутальной угловой зависимостью адсорбционного потенциала симметрии C_4 могут оказаться допустимыми только 4 дискретные ориентации векторов e_{nm} вдоль осей квадратной решетки (как, например, в монослое 2×1 молекул CO, адсорбированных на поверхности NaCl(100) [9]). Если характеризовать ориентации e_{nm} спиновыми пе-

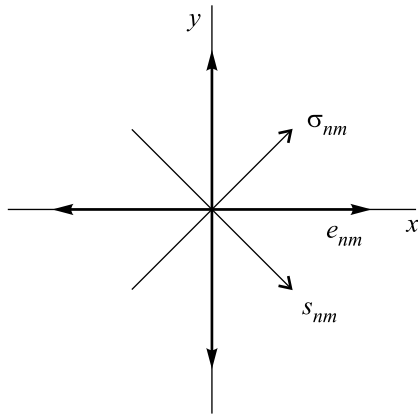


Рис.1. Схема соответствия четырех ориентаций векторов e_{nm} четырем парам значений спиновых переменных $\sigma_{nm} = \pm 1$ и $s_{nm} = \pm 1$

ременными σ_{nm} и s_{nm} (рис.1)

$$e_{nm} = \frac{1}{2}((-1)^n(\sigma_{nm} + s_{nm}), (-1)^m(\sigma_{nm} - s_{nm}), 0), \quad (4)$$

то гамильтониан (3) сводится к (1) с $J_1 = -D_2/4$ и $J_2 = -D_2/4 - D_1/2$. При ориентациях e_{nm} вдоль диагоналей квадратной решетки, $e_{nm} = 2^{-1/2}((-1)^n \sigma_{nm}, (-1)^m s_{nm}, 0)$, реализуется случай не взаимодействующих между собой изинговских подсистем [10].

Таким образом, гамильтониан (1) определяет не только новую и интересную модель в теории фазовых переходов, но и имеет конкретные приложения в изучении ориентационных состояний решеточных систем адсорбированных молекул. Поскольку точное решение для такой модели на квадратной решетке не известно, а приближение самосогласованного поля не способно описать флуктуационные взаимодействия, то естественно обратиться к соответствующей модели на решетке Бете (согласно известному подходу Бэкстера [4], решения, полученные для этой решетки, можно рассматривать как точные).

Монте-карловское моделирование позволяет контролировать, насколько такое описание соответствует квадратной решетке. Результаты, полученные в этих направлениях, представлены в данном сообщении.

Статистическая сумма для гамильтониана (1) на решетке Бете с координационным числом 4 может быть представлена в виде

$$Z = \sum_{i=1}^4 x_i^2 y_i^2, \quad (5)$$

где величины x_i и y_i для узлов, расположенных глубоко внутри дерева Кейли (то есть бесконечно далеко от его границы), определяются системой уравнений:

$$x_i = \sum_{j=1}^4 \Lambda_{ij}^{(x)} x_j y_j^2, \quad y_i = \sum_{j=1}^4 \Lambda_{ij}^{(y)} y_j x_j^2. \quad (6)$$

Индексы $i, j = 1, 2, 3, 4$ соответствуют здесь следующим значениям пар спиновых переменных σ и s : $+1, +1$; $-1, -1$; $+1, -1$; $-1, +1$. Матрицы $\Lambda^{(x)}$ и $\Lambda^{(y)}$ размерности 4×4 имеют блочный вид:

$$\Lambda^{(x)} = \begin{pmatrix} A & C \\ C & B \end{pmatrix}, \quad \Lambda^{(y)} = \begin{pmatrix} B & C \\ C & A \end{pmatrix},$$

$$A = \begin{pmatrix} e^{2(K_1+K_2)} & e^{-2(K_1+K_2)} \\ e^{-2(K_1+K_2)} & e^{2(K_1+K_2)} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$B = \begin{pmatrix} e^{2(K_1-K_2)} & e^{-2(K_1-K_2)} \\ e^{-2(K_1-K_2)} & e^{2(K_1-K_2)} \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$$

где $K_{1,2} = J_{1,2}/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Средние значения спиновых переменных определяются уравнениями:

$$\langle \sigma \rangle = Z^{-1} \sum_{i=1}^4 \sigma_i x_i^2 y_i^2, \quad \langle s \rangle = Z^{-1} \sum_{i=1}^4 s_i x_i^2 y_i^2,$$

$$\langle \sigma s \rangle = Z^{-1} \sum_{i=1}^4 \sigma_i s_i x_i^2 y_i^2, \quad (8)$$

Прежде всего, заметим, что симметрия задачи обеспечивает равенство $\langle \sigma \rangle = \pm \langle s \rangle$. Без ограничения общности можно считать, что $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle$, и тем самым при $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle > 0$ выделяется правая ориентация средних значений векторов e_{nm} на рис.1. Тогда $x_3 = x_4$ и $y_3 = y_4$. Условию $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = 0$ удовлетворяет еще одна пара равенств: $x_1 = x_2$ и $y_1 = y_2$. При наложении дополнительного требования, $\langle \sigma s \rangle = 0$, имеем: $x_1 = x_2 = y_3 = y_4$ и $x_3 = x_4 = y_1 = y_2$.

Для анализа решений системы уравнений (6) удобно оперировать собственными значениями матриц $\Lambda^{(x)}$ и $\Lambda^{(y)}$

$$\lambda_1 = a_1, \quad \lambda_2 = b_1, \quad (9)$$

$$\lambda_{3,4} = \frac{1}{2} \left[a_2 + b_2 \mp \sqrt{(a_2 - b_2)^2 + 16} \right],$$

которые выражаются через собственные значения матриц A и B :

$$a_1 = 2 \sinh 2(K_1 + K_3), \quad a_2 = 2 \cosh 2(K_1 + K_3), \quad (10)$$

$$b_1 = 2 \sinh 2(K_1 - K_3), \quad b_2 = 2 \cosh 2(K_1 - K_3).$$

Кроме того, удобно обозначить отношения переменных x_i и y_i как

$$\xi_{ij} = x_i/x_j, \quad \eta_{ij} = y_i/y_j \quad (11)$$

($\xi_{34} = \eta_{34} = 1$ в силу принятого выше условия $x_3 = x_4, y_3 = y_4$) и ввести параметры

$$\gamma_{3,4} = \frac{1}{4} \left[\sqrt{(a_2 - b_2)^2 + 16} \pm (a_2 - b_2) \right],$$

$$\varphi = \frac{\xi_{31}^2 + \gamma_4 \eta_{24}}{1 + \gamma_4 \eta_{24}}, \quad \psi = \frac{\eta_{24}^2 + \gamma_4 \xi_{31}}{1 + \gamma_4 \xi_{31}}. \quad (12)$$

В этих обозначениях решение, соответствующее случаю $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = \langle \sigma s \rangle = 0$, принимает вид

$$\xi_{21} = \eta_{12} = 0, \quad \xi_{31}^2 = \eta_{24}^2 = \frac{\lambda_3 \gamma_3 + \lambda_4 \gamma_4}{\lambda_3 \gamma_4 + \lambda_4 \gamma_3} = \frac{b_2}{a_2},$$

$$x_1^2 = y_4^2 = (\lambda_4 \varphi)^{-1}. \quad (13)$$

В области значений $a_2 b_2 \geq 16$, то есть при достаточно низких температурах, существует и другое решение с $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = 0, \langle \sigma s \rangle \neq 0$:

$$\xi_{21} = \eta_{12} = 0, \quad \xi_{31}, \eta_{24} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{b_2}{a_2}} (\sqrt{a_2 b_2} \mp \sqrt{a_2 b_2 - 16}),$$

$$x_1^2 = (\lambda_4 \varphi)^{-1}, \quad y_4^2 = (\lambda_4 \psi)^{-1}, \quad (14)$$

$$\langle \sigma s \rangle = \frac{\eta_{34}^2 - \xi_{31}^2}{\eta_{34}^2 + \xi_{31}^2} \geq 0.$$

Решения с $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle \geq 0$ возникают при выполнении условия

$$\lambda_4^2 \varphi \psi - (\lambda_1 \eta_{24}^2 \varphi + \lambda_2 \psi) \lambda_4 - 3 \lambda_1 \lambda_2 \eta_{24}^2 = 0, \quad (15)$$

когда ξ_{21} и η_{12} стремятся к единице по законам

$$\xi_{21} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 1 - 2\varepsilon, \quad \eta_{12} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 1 + 2\delta\varepsilon, \quad \delta = \frac{2\lambda_2}{\lambda_4 \varphi - \lambda_2}. \quad (16)$$

Очевидно, что при выполнении условия $a_2 b_2 \leq 16$ в уравнения (15), (16) надо подставить значения ξ_{31}

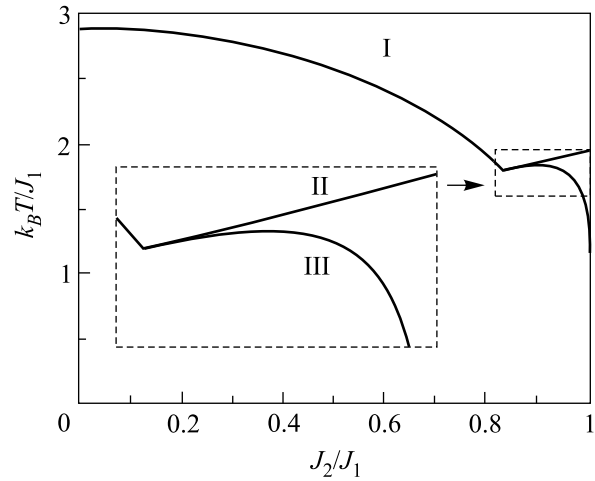


Рис.2. Фазовая диаграмма двух флуктуационно-взаимодействующих изинговских подсистем (1) на решетке Бете с координационным числом 4. Для фаз I, II и III $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = \langle \sigma s \rangle = 0, \langle \sigma \rangle = \langle s \rangle \neq 0$, и $\langle \sigma s \rangle \neq 0$ при $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = 0$, соответственно

и η_{24} из выражения (13). В этом случае уравнение (15) определяет линию сосуществования неупорядоченной высокотемпературной фазы I и упорядоченной низкотемпературной фазы II с $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle > 0$ (рис.2). При выполнении условия $a_2 b_2 > 16$ в уравнения (15), (16) подставляются значения ξ_{31} и η_{24} из выражения (14). Тогда уравнение (15) определяет линию сосуществования фаз II и III, а уравнение $a_2 b_2 = 16$ – фаз III и I, где фаза III характеризуется нулевыми средними $\langle \sigma \rangle$ и $\langle s \rangle$, но ненулевым значением $\langle \sigma s \rangle$. Полезно объяснить физический смысл этой фазы в терминах средних значений векторов e_{nm} (см. рис.1 и уравнение (4)): $\langle e_{nm} \rangle = 0, \langle (e_{nm}^x)^2 \rangle = (1 + \langle \sigma s \rangle)/2 > \langle (e_{nm}^y)^2 \rangle = (1 - \langle \sigma s \rangle)/2$, то есть выделенного направления в системе нет, но ориентации, параллельные оси x , предпочтительнее, чем параллельные оси y .

Анализ фазовой диаграммы на рис.2 показывает, что безразмерные температуры $\tau \equiv k_B T / J_1$ фазовых переходов I–II уменьшаются от значения 2.89, соответствующего модели Изинга на решетке Бете ($\exp(2K_1) = 2$), до значения 1.79 в точке сосуществования фаз I, II и III, когда отношение взаимодействия $\kappa \equiv J_2 / J_1$ принимает значение 0.84. Фаза III существует в области достаточно больших значений κ : $0.84 < \kappa < 1$. При этом безразмерные температуры τ фазовых переходов I–III и III–II изменяются от значения 1.79 в точке сосуществования трех фаз до значений 1.94 и 0, соответственно. Обращение в нуль температуры перехода в фазу с $\langle e_{nm} \rangle = 0$ при $J_2 = J_1$ отмечалось в работе [1], однако возникновение фазы III

за счет флуктуационных взаимодействий там замечено не было. Результаты монте-карловского моделирования на квадратной решетке даже для сравнительно малого кластера 10×10 с периодическими граничными условиями согласуются с предлагаемой фазовой диаграммой. Отличие состоит только в значениях τ для линий фазовых переходов, которые всегда ниже, чем на решетке Бете. Величина τ убывает от 2.27 – характерного значения для модели Изинга на квадратной решетке ($\sinh 2K_1 = 1$) – до 1.8 в точке сосуществования трех фаз и остается примерно постоянной вдоль линии I–III. При $J_2 = J_1$ и $\tau < 1.8$ действительно выполняются условия существования фазы III: $\langle \sigma s \rangle > 0$, $\langle \sigma \rangle = \langle s \rangle = 0$.

Для адсорбированных систем с квазинормальными молекулярными ориентациями относительно плоскости поверхности, в которых доминируют квадрупольные межмолекулярные взаимодействия, параметр κ равен 0.6, и ему, согласно монте-карловским расчетам, соответствует $\tau = 2.1$. Оценивая энергию Q^2/a^5 квадрупольных взаимодействий между соседними молекулами CO на поверхности NaCl(100) в 1.63 мэВ [1] ($Q = 1.62 \cdot 10^{-26}$ СГСЭ и $a = 5.64/\sqrt{2}$ Å) и используя значение $\theta \approx 25^\circ$ для экспериментально определенных [9] углов наклона молекул к нормали к поверхности, получаем: $J_1/k_B \approx 10.4$ К и $T_c \approx 22$ К. Исчезновение давидовского расщепления спектральных линий, характерного для низкотемпературной 2×1 ориентационной структуры, происходит в интервале температур $17.5 \div 21.5$ К [11], что хорошо согласуется с рассчитанным значени-

ем T_c . Последнее можно уточнить путем введения дополнительного взаимодействия изинговских подрешеток вида Эшкина–Теллера (4) с отрицательным значением коэффициента J_4 ($J_4/J_1 = -0.207$ для CO/NaCl(100)) [1]. Исследование обобщенной модели Эшкина–Теллера с флуктуационными взаимодействиями представляется очень перспективным, поскольку в ней также могут быть получены новые фазовые состояния, наблюдаемые в реальных системах.

1. V. M. Rozenbaum and S. H. Lin, J. Chem. Phys. **112**, 9083 (2000).
2. J. Ashkin and E. Teller, Phys. Rev. **64**, 178 (1943).
3. R. V. Ditzian, J. R. Banavar, G. S. Grest, and L. P. Kadanoff, Phys. Rev. **B22**, 2542 (1980).
4. R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, London, 1982.
5. В. М. Розенбаум, ЖЭТФ **111**, 669 (1997) [JETP **84**, 368 (1997)].
6. П. И. Белобров, Р. С. Гехт, В. А. Игнатченко, ЖЭТФ **84**, 1097 (1983) [Sov. Phys. JETP **57**, 636 (1983)].
7. В. М. Розенбаум, В. М. Огенько, ФТТ **266**, 1448 (1984) [Sov. Phys. Solid States **26**, 877 (1984)].
8. S. Prakash and C. L. Henley, Phys. Rev. **B42**, 6574 (1990).
9. J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth et al., Surf. Sci. **269/270**, 128 (1992).
10. В. М. Розенбаум, В. М. Огенько, Письма в ЖЭТФ **35**, 151 (1982) [JETP Lett. **35**, 184 (1982)].
11. J. Heidberg, M. Grunwald, M. Hustedt, and F. Traeger, Surf. Sci. **368**, 126 (1996).