

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



C 326

M-747

3854/2-77

26/ix - 77

P17 - 10794

А.Е.Мозольков, В.К.Федянин

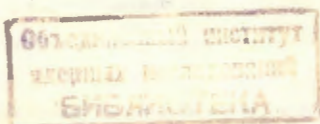
ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
VI. Двумерные фазовые переходы

1977

P17 - 10794

А.Е.Мозольков, В.К.Федянин

ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
VI. Двумерные фазовые переходы



Мозольков А.Е., Федянин В.К.

P17 - 10794

Дифракция медленных электронов периодической структуры в модели решеточного газа. VI. Двумерные фазовые переходы

Проанализированы экспериментальные данные по дифракции электронов малой энергии на системах водород-вольфрам и окись углерода - никель. Показано, что в системе хемсорбированных адатомов имеет место двумерный фазовый переход второго рода. При этом использованы результаты Онсагера и идея Фишера об аналогии хемсорбции при половинном покрытии антиферромагнетика в нулевом магнитном поле. При адсорбции H на W(100) получен параметр эффективного взаимодействия $|\epsilon|$ между адатомами. Вычисленное значение $|\epsilon| = 0,145 \pm 0,17$ эВ хорошо согласуется с $|\epsilon|$, найденным из калориметрических измерений.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Mozolkov E.A., Fedyanin V.K.

P17 - 10794

Diffraction of Slow Electrons by the Periodic Structure in the Lattice Gas Model. VI. Two-Dimensional Phase Transitions

Experimental data on diffraction of small energy electrons on the systems: hydrogen-tungsten and hydrogen oxide-nickel has been analysed. It was shown that in the hemsorbed adatom system the two-dimensional phase transition of another type there occurs. The results of Onsager as well as Fischer's idea about the analogy of hemsorption at a half overlap of antiferromagnetic in a zero magnetic field were applied. The parameter of effective interaction $|\epsilon|$ between adatoms was obtained at the adsorption of H on W(100). The estimated value $|\epsilon| = 0.145 \pm 0.17$ eV agrees well with $|\epsilon|$ from calorimetric measurements.

The investigation has been performed at the Laboratory Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

I. Введение

Дифракция медленных электронов является новым перспективным методом экспериментального исследования двумерных фазовых переходов^{/1-3/}. Как показано в работах^{/4-7/}, о некоторых характерных чертах поведения двумерной системы адсорбат-адсорбент можно судить по зависимости интенсивности дополнительных дифракционных пятен, появление которых характерно для дифракции медленных электронов при наличии адсорбции, от температуры и энергии налетающих электронов.

Если зависимость интенсивности от характеристик электронного пучка связана с деталями механизма дифракции на системе рассеивателей (двукратное и многократное рассеяние^{/5/}), то температурная зависимость и зависимость от давления с определенностью свидетельствует о статистическом характере адсорбции. Статистическая природа адсорбции отмечается во многих экспериментальных работах^{/8,9/}. Последовательная квантостатистическая теория адсорбции, развитая в цикле исследований^{/10/}, основывается на выборе гаммильтониана в виде

$$H = -\sum_r n_r - \frac{\epsilon}{2} \sum_{r_1 r_2} n_{r_1} n_{r_2}, \quad \psi = \beta^{-1} \text{tr} \left[\frac{\beta R \exp(\beta \epsilon_c + n \mu_c) f_c(\beta)}{f_c(\beta)} \right]^{N/4} \quad (1)$$

ψ — есть функция температуры $k_B T = \beta^{-1}$, давления p_0 , "внутренних свойств" адатомов $f_c(\beta)$, молекул в газовой фазе $f_g(\beta)$, характеристик электронной системы μ_c , ϵ — эффективное взаимодействие; n — коэффициент диссоциации при адсорбции: $A_n \rightarrow n [4]$; суммирование в (1) ведется по узлам решетки в первом слагаемом и по всем парам ближайших соседей во втором. Существенным достоинством теории, развитой в [10], явилась возможность стандартно и последовательно количественно проанализировать вклад корреляционных эффектов в равновесные и кинетические характеристики адсорбции. Они существенны и для систем с притяжением ($\epsilon > 0$), и для систем с отталкиванием ($\epsilon < 0$) (см. [10]).

Появление дополнительных дифракционных максимумов при рассеянии медленных электронов согласно [4] характерно для систем с отрицательным параметром ϵ в (1), то есть в нашей форме записи H по (1) для решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей, и обусловлено эффектами корреляции в адсорбате. Этот случай моделирует весьма важный процесс — хемосорбцию. Более того, полученное в работах [11, 12] выражение для парной корреляционной функции в суперпозиционном приближении в некоторых предельных случаях дает явное указание на возможность возникновения в решеточном газе с отталкиванием упорядоченного состояния типа "шахматного порядка" [6, 7]. Аналогичный результат получался ранее [13] на основе анализа единственности гиббсовского состояния. В настоящей работе подробно исследуются изменения дифракционной картины рассеяния медленных электронов, сопровождающие двумерные фазовые переходы.

2. Переходы типа $C (2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ при адсорбции H на $W (100)$

Согласно [4] при учете лишь однократного рассеяния выражение для дифференциального сечения рассеяния медленных электронов на двумерной квадратной решетке при наличии на ней адсорбированных частиц (адатомов) имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^2 A N \delta(\varphi) \delta(\varphi') + B N \sum_{\kappa, \kappa'} \langle n_{\kappa} n_{\kappa'} \rangle e^{-i(\kappa \varphi + \kappa' \varphi')} \quad (2)$$

где A и B — есть некоторые комбинации амплитуд рассеяния электронов на атомах и адатомах, — конкретные выражения приведены в [4], N — полное число узлов решетки, φ, φ' — безразмерные переменные, $\langle n_{\kappa} n_{\kappa'} \rangle$ — парная корреляционная функция. Усреднение ведется с гамильтонианом (1), δ — функции в (2) имеют период 2π , $\kappa, \kappa' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Выражение для парного коррелятора в суперпозиционном расщеплении [11, 12] имеет вид

$$\langle n_{\kappa} n_{\kappa'} \rangle = \theta^2 + \theta(1-\theta) \lambda^{|\kappa|+|\kappa'|} \quad (3)$$

где

$$\lambda = \frac{\sqrt{(1-2\theta)^2 + \exp(\beta\epsilon)[1-(1-2\theta)^2]} - 1}{\sqrt{(1-2\theta)^2 + \exp(\beta\epsilon)[1-(1-2\theta)^2]} + 1} \quad (4)$$

Величину $\theta \equiv \langle n_r \rangle = \frac{N_a}{N}$ — среднее число адатомов — в физике поверхностных явлений принято называть покрытием (при монослойном заполнении $0 \leq \theta \leq 1$). Для систем с половинным покрытием ($\theta = 1/2$) (3) с учетом (4) примет вид

$$\langle n_{\kappa} n_{\kappa'} \rangle = \frac{1}{4} \left[1 + \left(\text{th} \frac{\beta|\epsilon|}{4} \right)^{|\kappa|+|\kappa'|} (-1)^{|\kappa|+|\kappa'|} \right] \quad (5)$$

($\epsilon < 0$, так как мы рассматриваем случай отталкивания).

Отсюда видно, что при $\beta = \infty$ ($T = 0$) в системе возникает дальний порядок. При этом выражение для парного коррелятора (5) примет вид

$$\langle n_c n_{kk'} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{если } |k| + |k'| \text{ четно,} \\ 0, & \text{если } |k| + |k'| \text{ нечетно;} \end{cases} \quad (6)$$

при отсутствии упорядочения $\langle n_c n_{kk'} \rangle \rightarrow \langle n_c \rangle \langle n_{kk'} \rangle = \theta^2 = \frac{1}{4}$. Упорядочение, определяемое коррелятором (6), соответствует, очевидно, упоминавшемуся во введении "шахматному порядку". Подстановка (6) в (2) дает

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^2 (A + \frac{1}{4}B) N \delta(\varphi) \delta(\varphi') + \pi^2 B N \delta(\varphi + \pi) \delta(\varphi' + \pi) \quad (7)$$

Первый член в (7) соответствует обычным брэгговским максимумам интенсивности дифракции, имеющим в переменных $(\varphi/2\pi, \varphi'/2\pi)$ координаты (n, n') , второй описывает дополнительные пятна $(n + 1/2, n' + 1/2)$. Соответствующие дифракционные картины в номенклатуре, принятой в теории поверхностных явлений, обозначаются (1×1) и $C(2 \times 2)$, то есть дифракционная картина (1×1) соответствует неупорядоченному состоянию адатомов, а картина $C(2 \times 2)$ характерна для их упорядоченного состояния типа "шахматного порядка". Возникновение дальнего порядка при $T = 0$ характерно для одномерных систем [14], поэтому суперпозиционное расщепление является как бы "квазиодномерным" (и, действительно, для одномерных систем оно является точным решением модели Изинга). Однако если в одномерном случае фазовый переход при $T = 0$ имеет чисто формальный смысл, то в двумерном возникновение дальнего порядка лишь при $T = 0$ указывает на приближенность суперпозиционного расщепления и возможность фазового перехода

при $T = T_c > 0$ при более точном рассмотрении. Дело в том, что, если для широкого класса систем (в основном металлы на металлах) интенсивность небрэгговских максимумов с ростом температуры и давления при фиксированном покрытии, ослабляясь и размываясь, исчезает при высоких температурах - все это хорошо передается формулой (5), - то существует система водород на вольфраме (H/W), для которой налицо "критическое поведение" интенсивности [3]. Здесь процесс ослабления интенсивности дополнительного пятна идет при сохранении его локализации, причем полное исчезновение пятна имеет место при $T = T_c$.

Чтобы описать двумерный фазовый переход в системах типа H/W при $T = T_c > 0$, будем считать исходную квадратную решетку ($z = 4, d = 2$) состоящей из двух квадратных подрешеток, одна из которых в случае полного упорядочения ($T = 0$) оказывается полностью покрытой адатомами, вторая - пустой. В общем случае при $T \neq 0$ одной из этих подрешеток можно приписать некоторое покрытие $\theta'(T)$. Поскольку общее покрытие $\theta = 1/2$, то покрытие второй подрешетки равно $1 - \theta'(T)$. Введем в парный коррелятор (5) вместо $(\frac{1}{2} \beta |E| / 4)^{|k| + |k'|}$ функцию $F(\theta')$

$$\langle n_c n_{kk'} \rangle = \frac{1}{4} [1 + F(\theta') (-1)^{|k| + |k'|}] \quad (8)$$

Потребуем, чтобы выполнялись условия

$$F(1) = F(0) = 1, \quad F(1/2) = 0 \quad (9)$$

Равенство $\theta'(T) = 1/2$, очевидно, соответствует $T = T_c$.

Простейшей функцией, удовлетворяющей условиям (9), является функция

$$F(\theta') = 1 - 4\theta'(1 - \theta') = (1 - 2\theta')^2 = S^2, \quad (10)$$

где $S = 1 - 2\theta'$, очевидно, является параметром порядка. Подстановка (8) и (10) в (2) дает выражение для интенсивности дифракции медленных электронов

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^2 \left(A + \frac{1}{4}B\right) N \delta(\varphi) \delta(\varphi') - \pi^2 B N S^2 \delta(\varphi - \pi) \delta(\varphi' - \pi), \quad (11)$$

то есть интенсивность пятен оказывается пропорциональной квадрату параметра порядка:

$$I_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \propto S^2. \quad (12)$$

Поскольку хемосорбция H на W при $\theta = 1/2$ (отталкивание между соседними атомами) полностью аналогична антиферромагнетику, то, воспользовавшись подходом М.Фишера^{/15/}, можно рассчитать параметр порядка на основе сверхобменной модели решеточного газа с отталкиванием^{/6/}. Для этого в качестве исходной решетки рассмотрим простую квадратную решетку, частично покрытую атомами с притяжением ближайших соседей. Гамильтониан такого решеточного газа также имеет вид (1), но $\mathcal{E} > 0$. Такую решетку можно "трансформировать", заменяя прямые взаимодействия "трансформированными", которые связывают ближайшие соседние атомы n_1 и n_2 не непосредственно, а через "трансформирующую" физическую систему. Будем считать, в частности, что на каждой вертикальной связи между ближайшими соседними узлами исходной решетки находится узел некоторой другой решетки (всего N узлов), обладающий таким свойством, что атом, попавший в него, притягивается к атомам, находящимся в ближайших к нему узлах исходной решетки, причем константа этого притяжения равняется \mathcal{E} . Предположим также, что и на горизонтальных связях находится N узлов, но попавшие в них атомы отталкиваются от ближайших к ним атомов, находящихся в узлах основной решетки, с констан-

той $-\mathcal{E}$. Получившаяся трансформированная квадратная решетка изображена на рис. 1.

Всего, таким образом, имеется $3N$ узлов. Допустим, что на них располагается N атомов. Тогда при $T = 0$ такая система будет полностью упорядочена: будут свободны все узлы основной решетки и узлы на вертикальных связях введенной сверхобменной решетки. Узлы же сверхобменной решетки, находящиеся на горизонтальных связях, окажутся занятыми. Точно такое же упорядочение, как для сверхобменной решетки, при $T = 0$ характерно и для исходной квадратной решетки, наполовину покрытой атомами. Оно соответствует, как уже отмечалось, в принятой номенклатуре структуре $C(2 \times 2)$. Если для сверхобменной решетки параметры, соответствующие \mathcal{V} в (1), обозначить через \mathcal{V}_+ , \mathcal{V}_- , то часто энергия всей системы, зависящая от числа заполнения n^+ (см. рис. 1), будет иметь вид

$$H(n^+) = -\mathcal{E}(n_1 + n_2)n^+ - \mathcal{V}_+ n^+.$$

Для n^- аналогично получим

$$H(n^-) = \mathcal{E}(n_1 + n_3)n^- - \mathcal{V}_- n^-.$$

Потребовав далее тождественного выполнения равенств

$$\sum_{n^+=0,1} \exp\{\beta\mathcal{E}(n_1 + n_2)n^+ + \beta\mathcal{V}_+ n^+\} = \int_0^1 \exp\{\beta E_+ n_1 n_2 + \beta L_+(n_1 + n_2)\}, \quad (13)$$

$$\sum_{n^-=0,1} \exp\{-\beta\mathcal{E}(n_1 + n_3)n^- + \beta\mathcal{V}_- n^-\} = \int_0^1 \exp\{\beta E_- n_1 n_3 + \beta L_-(n_1 + n_3)\},$$

можно свести статистическую сумму трансформированной решетки к статистической сумме некоторой простой квадратной решетки с притяжением. Первое равенство (13) выполняется при

$$E_+ = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{(\exp\{2\beta\mathcal{E} + \beta\mathcal{V}_+\} + 1)(\exp\{\beta\mathcal{V}_+\} + 1)}{(\exp\{\beta\mathcal{E} + \beta\mathcal{V}_+\} + 1)^2} \right], \quad (14)$$

$$L_+ = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\exp\{\beta\varepsilon + \beta v_+\} + 1}{\exp\{\beta v_+\} + 1} \right), \quad f_+ = 1 + \exp\{\beta v_+\}$$

Из второго уравнения (13) аналогично получим

$$E_- = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{(\exp\{-2\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1)(\exp\{\beta v_-\} + 1)}{(\exp\{-\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1)^2} \right], \quad (14')$$

$$L_- = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\exp\{-\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1}{\exp\{\beta v_-\} + 1} \right), \quad f_- = 1 + \exp\{\beta v_-\}$$

Наложим на параметры (14), (14') еще два условия:

$$E_+ = E_- = E, \quad 2L_+ + 2L_- + v = -2E, \quad (15)$$

первое из которых необходимо для симметрии решетки, второе соответствует условию равенства нулю магнитного поля для спиновой системы. С помощью (14), (14') уравнения (15) можно переписать так:

$$\frac{(\exp\{2\beta\varepsilon + \beta v_+\} + 1)(\exp\{\beta v_+\} + 1)}{(\exp\{\beta\varepsilon + \beta v_+\} + 1)^2} = \frac{(\exp\{-2\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1)(\exp\{\beta v_-\} + 1)}{(\exp\{-\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1)^2} \quad (16)'$$

$$\frac{(\exp\{2\beta\varepsilon + \beta v_+\} + 1) \exp\{\beta v_+\}}{\exp\{\beta v_+\} + 1} = \frac{\exp\{\beta v_-\} + 1}{\exp\{-2\beta\varepsilon + \beta v_-\} + 1}$$

Первое уравнение (16) обращается в тождество при $v_+ = -\varepsilon$,

$v_- = \varepsilon$. Тогда для выполнения второго уравнения (16) необходимо, чтобы $v = 0$. Константа взаимодействия введенной решетки

Изинга с притяжением E согласно (14), (14') и (15) имеет вид

$$E = \frac{1}{\beta} \ln \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\beta\varepsilon}{2} \right). \quad (17)$$

Согласно точному решению Онзагера^{/16/} критическая температура для такой решетки определяется равенством

$$\exp\left\{\frac{\beta_c E_c}{2}\right\} = 1 + \sqrt{2}. \quad (18)$$

Используя (17), из (18) получим

$$|E| = \frac{2 \operatorname{Arch}(1 + \sqrt{2})}{\beta_c} = \frac{3,06}{\beta_c}. \quad (19)$$

Если ввести обозначения $\theta_+ = \langle n_+ \rangle$, $\theta_- = \langle n_- \rangle$, то параметр порядка интересующей нас сверхобменной решетки S' будет равняться, очевидно,

$$S' = \theta_+ - \theta_- \sim S_0, \quad (20)$$

где S_0 - параметр порядка стандартной квадратной решетки Изинга с константой эффективного притяжения E , даваемой (17). Согласно работам^{/16,17/} S' определяется формулой Онзагера

$$S_0 = \begin{cases} (1 - \operatorname{sh}^{-4} \frac{\beta E}{2})^{\frac{1}{2}}, & \beta E \geq \beta_c E_c, \\ 0, & \beta E < \beta_c E_c. \end{cases} \quad (21)$$

Чтобы вычислить коэффициент пропорциональности в (20), рассмотрим статистическую сумму трансформированной решетки

$$Z(\varepsilon; v_+, v_-, v_-) = \sum_{n_i=0,1} \sum_{n_j=0,1} \sum_{n_k=0,1} \exp\left\{\beta\varepsilon \sum_i (n_i n_j^- - n_i n_k^-) + \beta v_+ \sum_i n_i + \beta v_- \sum_j n_j^+ + \beta v_- \sum_k n_k^-\right\} \quad (22)$$

и обозначим символом "lim" предельный переход $v \rightarrow 0$, $v_+ \rightarrow -\varepsilon$, $v_- \rightarrow \varepsilon$. Тогда покрытие θ_0 исходной решетки, а также θ_+ и θ_- определяются выражениями

$$\theta_0 = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\frac{\partial}{\partial v}} \ln Z(\varepsilon; v_+, v_-, v_-),$$

$$\theta_+ = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \nu} \ln Z(\varepsilon, \nu, \nu_+, \nu_-),$$

$$\theta_- = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \nu} \ln Z(\varepsilon, \nu, \nu_+, \nu_-). \quad (23)$$

С помощью (13) из (22) можно получить

$$Z(\varepsilon, \nu, \nu_+, \nu_-) = f_+^N f_-^N Q(E_+, E_-, M), \quad (24)$$

где $M = \nu + 2L_+ + 2L_-$, а предельный переход \lim означает $E_+ \rightarrow E$, $E_- \rightarrow E$, $M \rightarrow -2E$; $Q(E_+, E_-, M)$ - статистическая сумма решетки с параметрами взаимодействия E_+ , E_- , переходящая в указанном пределе в статистическую сумму простой квадратной решетки Изинга в нулевом магнитном поле.

С помощью (23) и (24) далее получаем

$$\theta_+ = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial M}{\partial \nu} \frac{\partial}{\partial M} \ln Q(E_+, E_-, M) +$$

$$+ N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial E_+}{\partial \nu} \frac{\partial}{\partial E_+} \ln Q(E_+, E_-, M) + \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \nu} \ln f_+,$$

$$\theta_- = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial M}{\partial \nu} \frac{\partial}{\partial M} \ln Q(E_+, E_-, M) +$$

$$+ N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial E_-}{\partial \nu} \frac{\partial}{\partial E_-} \ln Q(E_+, E_-, M) + \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \nu} \ln f_-.$$

Для θ_0 аналогично (23) можно написать

$$\theta_0 = N^{-1} \frac{1}{\beta} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial M} \ln Q(E_+, E_-, M). \quad (26)$$

С помощью (14) и (14') нетрудно проверить, что

$$\frac{\partial E_+}{\partial \nu} \Big|_{\nu=-\varepsilon} = \frac{\partial E_-}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\varepsilon}. \quad (27)$$

Поэтому подстановка (25) в (20) с учетом (26) и (27) дает

$$S = \left(\frac{\partial M}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\varepsilon} - \frac{\partial M}{\partial \nu} \Big|_{\nu=-\varepsilon} \right) \theta_0 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \nu} \ln f_+ \Big|_{\nu=\varepsilon} - \frac{\partial}{\partial \nu} \ln f_+ \Big|_{\nu=-\varepsilon} \right),$$

или

$$S = -2\theta_0 th \frac{\beta \varepsilon}{2} + th \frac{\beta \varepsilon}{2} = th \frac{\beta \varepsilon}{2} (1 - 2\theta_0) = th \frac{\beta \varepsilon}{2} S_0. \quad (28)$$

Подставляя (21) в (28), получим окончательно

$$S = th \frac{\beta \varepsilon}{2} \left[1 - \frac{16}{sh^4 \frac{\beta \varepsilon}{2}} \left(1 + \frac{1}{sh^2 \frac{\beta \varepsilon}{2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

(напомним, что здесь $\varepsilon > 0$).

Таким образом, выражение для сечения рассеяния медленных электронов (II), где S' определяется (29) ($S' = 0$ при $T > T_c$), описывает изменение дифракционной картины при переходе $C(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ ($\theta = 1/2$).

При $\beta \rightarrow \beta_c$ из (29) будем иметь

$$S' = \sqrt{2(\sqrt{2}-1)} (4\sqrt{\sqrt{2}-1} \beta_c \varepsilon)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\beta_c}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (30)$$

Из (12) и (30) видно, что при $T \rightarrow T_c$

$$I_{\frac{1}{2}} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2\beta_c}, \quad (31)$$

где $\beta_c = 1/8$.

Соотношение (31) можно рассматривать также как следствие теории динамического подобия ("скейлинга") /14, 18/. В этом случае связь между β_c и ε не обязательно определяется уравнением (19), а можно использовать, например, оценки для β_c работы /13/, согласно которой для гамильтониана (I) при $|\varepsilon| > |\tilde{\nu}|/2$,

$$\beta > (|\varepsilon| - \frac{|\tilde{\nu}|}{2})^{-1} C, \text{ где } \tilde{\nu} = \nu - \bar{\nu} = \nu - 2|\varepsilon|, \quad (32)$$

существуют по крайней мере два разных гиббсовских распределения. Поскольку $\theta = 1/2$ соответствует в случае спиновых систем нулевому магнитному полю, аналогом которого в случае решеточно-го газа согласно /19/ является величина

$$\nu + 2\varepsilon = \nu - 2|\varepsilon| = \tilde{\nu},$$

то из (32) можно получить оценку сверху для ε :

$$|\varepsilon| = \frac{C}{\beta c}, \quad (33)$$

где C является положительным корнем уравнения /13/

$$\frac{4}{3} \frac{\exp\{-c + 2 \ln 3\}}{(1 - \exp\{-c + 2 \ln 3\})^2} = \frac{1}{2}, \quad (34)$$

удовлетворяющим условию $\exp\{-c + 2 \ln 3\} < 1$. Решая (34) и подставляя в (33), получим

$$|\varepsilon| = \frac{2(\ln 3 + \operatorname{Arsh} \sqrt{\frac{2}{3}})}{\beta c} = \frac{3,6}{\beta c}. \quad (35)$$

Из (19) и (35) видно, что сверхобменная модель дает несколько заниженное значение параметра эффективного взаимодействия ад-атомов по сравнению с оценкой с помощью метода /13/. Однако важным преимуществом сверхобменной модели является то, что она позволяет по (29) и (30) рассчитать параметр порядка S для произвольной температуры. Для эксперимента по критическому рассеянию электронов при адсорбции H на $W(100)$, см. /1/ ($\beta_0 = 1/8$, $T_c = 550^\circ K$), оценки (19) и (35) дают следующие, хорошо согласующиеся между собой значения $|\varepsilon| = 0,145 \text{ эВ}$ и $|\varepsilon| = 0,17 \text{ эВ}$ соответственно. Численно это хорошо согласуется с данными по измерению полного перепада теплоты хемо-

сорации /8/: $(\Delta q)_{\text{экс.}} \approx (26,7 + 30) \text{ ккал/моль}$. Действительно, если воспользоваться формулой для $\Delta q, \equiv q_r(\theta=0) - q_r(\theta=1)$, полученной в /10/,

$$(\Delta q)_{\text{теор.}} = n z N_A |\varepsilon| \quad (36)$$

(здесь $n=2$ ($H_2 \rightarrow 2[H]$), $z=4$, N_A - число Авогадро) и численным значением $|\varepsilon|$, приведенным выше, то $(\Delta q)_{\text{теор.}} \approx (27+31) \text{ ккал/моль}$ соответственно.

Таким образом, эксперименты по критической ДМЭ дают возможность определить ε - важнейший и единственный параметр теории поверхностных явлений. Заметим, что попытки расчета ε на базе квантовой механики в рамках моделей Андерсона, Хаббарда и т.п. пока не увенчались успехом.

Поиски новых систем адсорбат-адсорбент, обнаруживающих критическое поведение интенсивности, представляются нам весьма актуальными.

3. Переходы типа $C(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ при адсорбции CO на $Ni(100)$

Специфика системы $CO-Ni(100)$ состоит в том, что размер адсорбированных частиц настолько велик, что выполняется неравенство

$$z > \frac{d}{2}, \quad (37)$$

где z - ковалентный "радиус" адатома, d - расстояние между узлами решетки; то есть мы имеем как бы экспериментальную реализацию решеточной модели с твердой сердцевиной /13/. В этом случае на конфигурации адсорбированных частиц наложено единственное ограничение, состоящее в том, что два соседних узла решетки не могут быть одновременно заняты. Поэтому параметр взаимодействия

ε в гамильтониане (I) логично выбрать таким:

$$\varepsilon = -\infty \quad (38)$$

Формальная подстановка (38) в (4) дает

$$\lambda = -\frac{\theta}{1-\theta}, \quad 0 < \theta < \frac{1}{2} \quad (39)$$

Поэтому из (3) с помощью (39) вместо (5) теперь будем иметь

$$\langle n_c n_{kk'} \rangle = \theta^2 \left[1 + \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^{|k|+|k'|-1} (-1)^{|k|+|k'|} \right] \quad (40)$$

Из (40) видно, что дальний порядок в суперпозиционном расщеплении возникает только при $\theta = 1/2$. Экспериментально же наличие фазовый переход при $T = T_c(\theta)$, $0 < \theta < \frac{1}{2}$: фиксированному покрытию на плоскости (100), $z = 4$, отвечает "своя" температура фазового перехода (см. рис. 2).

Чтобы описать фазовый переход при произвольном покрытии θ из интервала ($0 < \theta < 1/2$), введем, как и ранее, в парный коррелятор (40) вместо $\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^{|k|+|k'|-1}$ квадрат параметра порядка S^2 :

$$\langle n_c n_{kk'} \rangle = \theta^2 \left[1 + S^2 (-1)^{|k|+|k'|} \right] \quad \text{при } |k|+|k'| > 0, \quad (41)$$

$$\langle n_c n_{kk'} \rangle = \theta \quad \text{при } |k|+|k'| = 0.$$

Подставляя (40) в (2), получим выражение для сечения рассеяния медленных электронов на системе типа CO-Ni (100):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^2 (A + B\theta^2) N \delta(\phi) \delta(\phi') + \theta [1 - \theta(1 + S^2)] + 4\pi^2 B N \theta^2 S^2 \delta(\phi + \pi) \delta(\phi' + \pi). \quad (42)$$

Сравнение (42) и (II) показывает, что для системы с твердой сердцевиной в отличие от системы с эффективным отталкиванием, рассмотренной во втором разделе, характерно наличие постоянного (не зависящего от переменных ϕ, ϕ') фона, описываемого вторым слагаемым в (42). Следует отметить также, что параметр порядка S в этом случае определяется формулой

$$S = 1 - \frac{\theta'(T)}{\theta(T)}, \quad (43)$$

где $\theta'(T)$ - покрытие одной из квадратных подрешеток, $\theta(T)$ - покрытие "основной" решетки. При $\theta = 1/2$ (43) принимает вид (10). Как уже отмечалось, при $T \rightarrow T_c$ согласно (42) и теории скейлинга^[14,18] интенсивность пятен ($n + \frac{1}{2}, n' + \frac{1}{2}$) определяется соотношением (31). Однако теперь T_c есть функция покрытия θ : $T_c = T_c(\theta)$, и поэтому (36) принимает вид

$$I_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c(\theta)} \right)^{2,3}$$

Как показано в^[13], для решеточной модели с твердой сердцевиной при

$$\nu(\theta) > 0, \quad \beta > \frac{2c}{\nu(\theta)} \quad (44)$$

существуют по крайней мере два разных гиббсовских распределения. Из (44) получаем оценку для $\nu(\theta)$:

$$\nu(\theta) = \frac{2c}{\beta_c(\theta)} = \frac{3,6}{\beta_c(\theta)}. \quad (45)$$

Экспериментальная зависимость критической температуры T_c перехода $C(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ при адсорбции CO на Ni(100) изображена на рис. 2^[21].

Поскольку ν является перенормированным химическим потенциалом, в который "загнана" вся информация о силах связи адсорбент-адсорбат (см. (I) и^[10,11]), то оценки величины $\nu(\theta)$ по

формуле (45) в характерных точках с помощью рис. 2 (0,05 эВ при $\theta \rightarrow 0$ и 0,25 эВ при $\theta = 1/2$) дают нам некоторое представление о порядке величины энергии взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Оценки (44) могут быть обобщены и на случай учета взаимодействия ближайших соседей^{/13/}. Для системы $Ni(100) + CO$, поскольку упорядоченное состояние типа $C(2 \times 2)$ сохраняется при очень малых покрытиях $\theta/2,8/$, взаимодействие это, во всяком случае при малых θ , является эффективным притяжением. Это естественно, поскольку при малых покрытиях эффектами перекрывания электронных оболочек адатомов можно пренебречь. Рассчитать количественно величину эффективного притяжения так же, по-видимому, сложно, как рассчитать квантово-механически величину отталкивания между ближайшими соседями (о чем упоминалось выше). Однако в рамках некоторого варианта приближения среднего поля, постулируя слабую связь адатома с поверхностью, это можно сделать^{/20/}. В^{/20/} показано, что в зависимости от соотношения между радиусом "активного центра" R_0 и "эффективным" расстоянием между адатомами (оно определяется параметрами затравочного потенциала взаимодействия) возможно как притяжение, так и отталкивание ($\epsilon > 0$, $\epsilon < 0$).

Но если рассматривать это взаимодействие просто так феноменологический параметр $\epsilon'(\theta)$ (зависимость от остальных характеристик опускаем), то вместо (44) согласно^{/13/} будем иметь

$$\nu(\theta) > 4\epsilon'(\theta), \quad \beta > \frac{1}{2} \left(\frac{\nu(\theta)}{4} - 2\epsilon' \right)^{-1} c. \quad (46)$$

Из (46) получаем уравнение

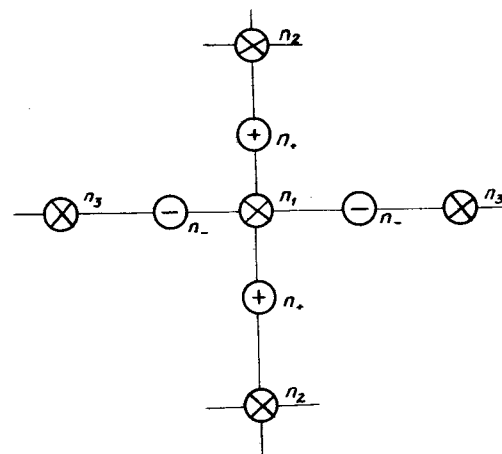


Рис. 1. Трансформированная квадратная решетка.

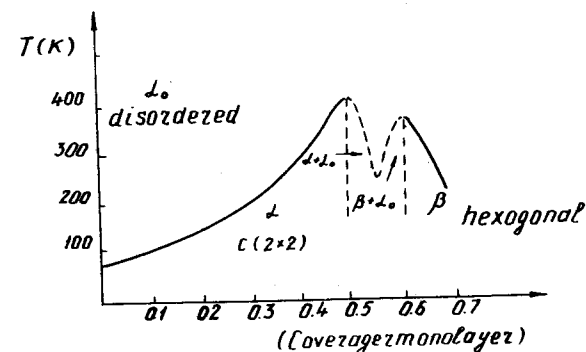


Рис. 2. Фазовая диаграмма для CO на (100) Ni.

$$\nu(\theta) - 8\varepsilon'(\theta) = \frac{2c}{R(\theta)} = \frac{3,6}{R_c(\theta)}$$

позволяющее, зная одну из величин $\nu(\theta)$ или $\varepsilon'(\theta)$, определять другую по $R_c(\theta)$ - величине, известной экспериментально. Уместно отметить, что и $\nu(\theta)$, и $\varepsilon'(\theta)$ могут быть рассчитаны при малых θ в рамках определенных модельных представлений (см. (I) и (20)). Эта задача актуальна и позволит проанализировать самосогласованность варианта теории поверхностных явлений /10/ и экспериментальных данных (равновесных, кинетических и по ДМЭ).

Мы рассмотрели критическое рассеяние электронов на системе $Ni(100) + CO$ только при переходе $C(2 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$. При $\theta > \frac{1}{2}$, как видно из рис. 2, возможно возникновение гексагонального упорядоченного состояния. Изучение перехода гексагональная структура $\leftrightarrow (1 \times 1)$ является, однако, предметом отдельного исследования.

Литература

1. P.J.Estrup. In "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", ed. by G.A.Somorjai (Wiley, New York, 1969), p. 191.
2. J.C.Tracy. J.Chem. Phys., 56, 2736; 2748, 1972.
3. А.Г.Наумовец, А.Г.Федорус. Письма в ЖЭТФ, 10, II, 1969.
4. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. ДАН СССР, 219, 393, 1974; ОИЯИ PI7-9530, Дубна, 1976.
5. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. ОИЯИ PI7-9531, Дубна, 1976; ОИЯИ PI7-9532, Дубна, 1976; ОИЯИ PI7-9934, Дубна, 1976.
6. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения PI7-9935, ОИЯИ, Дубна, 1976.

7. А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Сообщения ОИЯИ PI7-9687, Дубна, 1976.
8. L.D.Schmidt. In "Interactions on Metal Surfaces", ed. by R.Gomer (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975), p. 63.
9. D.Menzel. In "Interactions on Metal Surfaces", ed. by R.Gomer (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975), p. 101.
10. В.К.Федянин. ЖФЛ, 44, 495, 1970; 45, 2867, 1971; 46, II9, 1972; Тр. I Всесоюзн. конфер.по поверхностным явлениям, ЛГУ, 1972, стр. 27; Кинетика и катализ, 10, 6, 1969; 11, 1353, 1971; Ю.К.Товоин, В.К.Федянин. Кинетика и катализ, 13, 1078, 1972; 15, 524, 1974; ЖФЛ, 47, 2886, 1973; 50, 209, 1976; ФТТ, 17, 1511, 1975.
11. В.К.Федянин. В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н.Н.Боголюбова, "Наука", 1973.
12. В.К.Федянин. Международн. конгресс по магнетизму, II, М., 1974, стр. 148.
13. Р.Л.Добрушин. Функциональный анализ и его приложения, 4, 44, 1968.
14. Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления, "Мир", 1973.
15. M.E.Fisher. Proc.Roy.Soc., A254, 66; A256, 502, 1960.
16. L.Onsager. Nuovo Cim. (Suppl.), 6, 261, 1949.
17. C.N.Yang. Phys.Rev., 85, 808, 1952.
18. L.P.Kadanoff, et al. Rev.Mod.Phys., 39, 615, 1967.
19. В.К.Федянин. Метод корреляционных функций в модели Изинга. Изд-во Тартусского гос.ун-та, 1971.
20. В.К.Федянин. ЖФЛ, 47, 1287, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 июня 1977 года