

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P17-85-513

О.Ю.Баталин, В.Б.Приезжев, В.К.Федянин

**ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КВАДРАТОВ
С ДВУМЯ ТИПАМИ КОНТАКТНЫХ УЧАСТКОВ**

Направлено в "Журнал физической химии"

1985

I. Постановка задачи

При адсорбции на кристаллической поверхности возникают разнообразные формы периодических молекулярных структур^{/1/}. Недавно при изучении адсорбции молекул азота на графите был обнаружен новый тип упорядочения. В узком интервале при температуре около 30К наблюдался переход в ориентационно упорядоченную фазу: молекулы азота в зависимости от принадлежности к определенной подрешетке ориентировались вдоль одного из трех направлений^{/2/}.

Новый тип фазового перехода исследовался методами численного моделирования^{/3,4/}. Рассматривались частицы, центры масс которых фиксировались в узлах решетки. Допускалось вращение молекул и взаимодействие между ними полагалось зависящим от взаимной ориентации частиц. Наблюдался фазовый переход второго рода^{/4/}.

В случае, если повороты молекулы дискретны, можно говорить о модели, в которой энергия зависит от того, какими гранями касаются друг друга соседние частицы. Можно соответствующим образом ввести энергии контактных взаимодействий.

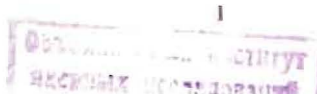
Понятие контактных взаимодействий успешно используется в решеточной теории ассоциированных растворов, в которой изучается ассоциация молекул из-за действия сильных водородных связей^{/5/}. Однако локализация контактных участков на поверхности частиц точно не указывается и ориентационные эффекты не учитываются.

С целью изучения ориентационного упорядочения, возникающего из-за межмолекулярного взаимодействия, рассмотрим задачу о квадратах, совпадающих с ячейками квадратной решетки. Квадраты полностью покрывают все ячейки и могут размещаться так, что стороны их параллельны координатным осям.

Будем считать, что стороны квадрата принадлежат к двум классам контактных участков (далее будем говорить о двух вариантах окраски). Рассмотрим три случая (рис. I). В первом случае одна сторона квадрата окрашена одним цветом, а три оставшиеся другим (а); во втором случае две противоположные стороны имеют один цвет (б); в третьем одинаковую окраску имеют смежные стороны (в).

При касании сторон соседних квадратов возникают следующие типы энергетических связей: I-I, I-2, 2-2, которые определяются по типу взаимодействующих сторон. Им соответствуют энергии ϵ_{11} , ϵ_{12} , ϵ_{22} .

Отметим, что рассматриваемая возможность ориентационного упорядочения имеет существенное отличие от случая жидких кристаллов, который моделируется системой длинных твердых стержней, занимающих несколько последовательных узлов решетки^{/6/}. В случае нематического упорядочения определяющую роль играет конфигурационный фактор: ориента-



ция части молекул в некотором направлении приводит к преимущественной ориентации других молекул в том же направлении. Из-за запрета на возможные пересечения поперечные положения частиц маловероятны.

Ориентационное упорядочение димеров, возникающее из-за взаимодействий контактного типа, рассматривалось в работе /10/.

2. Первый вариант окраски

Статистическая сумма в данном случае запишется в виде

$$Z = \exp\{-\beta(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{22})L\} \sum_{N_{11}=0}^{L/2} e^{2\beta\omega N_{11}} \bar{g}(N_{11}), \quad (1)$$

где $\bar{g}(N_{11})$ есть число различных конфигураций квадратов, которые имеют N_{11} связей типа I-I; ω - энергия взаимодействия, $\omega = (\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2)$; L - число узлов решетки; $\beta = 1/k_B T$. При выводе (1) были использованы соотношения

$$L = 2N_{11} + N_{12}, \quad (2)$$

$$3L = 2N_{22} + N_{12},$$

которые получаются, если рассмотреть, с каким сортом контактных участков взаимодействуют контактные участки i -го типа. Здесь N_{ij} есть число связей $i-j$.

Заметим, что связь I-I образуют два квадрата, которые повернуты друг к другу выделенной стороной. В случае сильной связи два таких квадрата "димеризуются". Просматривается аналогия с задачей о размещении димеров. Попробуем поэтому выразить конфигурационный фактор $\bar{g}(N_{11})$ через фактор $g(N)$ мономер-димерной задачи. По определению $g(N)$ есть число различных размещений N димеров на квадратной решетке. Обычно считается, что оставшиеся $L - 2N$ узлов заполнены мономерами.

Воспользуемся принципом включения и исключения /7/. Определим для этого свойство i , заключающееся в том, что два ближайших узла решетки покрыты одним "квазидимером". Другими словами, на этих узлах находятся квадраты, которые повернуты друг к другу выделенной стороной.

Определим суммы S_ℓ :

$$S_1 = \sum n_i, S_2 = \sum n_{ij}, S_3 = \sum n_{ijk}, \dots, \quad (3)$$

где $i < j < k \leq L/2$; n_{i_1, i_2, \dots, i_s} означает число конфигураций, у которых на связях i_1, i_2, \dots, i_s находятся квазидимеры.

Из принципа включения и исключения следует, что число конфигураций квадратов, у которых точно n квазидимеров, определяется формулой

$$\bar{g}(n) = \sum_{k=0}^{L/2-n} (-1)^k \binom{n+k}{n} S_{n+k}. \quad (4)$$

В рассматриваемой задаче

$$S_\ell = g(\ell) 4^{L-2\ell}, \quad \ell \leq L/2. \quad (5)$$

Действительно, если на определенных ℓ связях разместить димеры (всего возможно $g(\ell)$ димерных конфигураций), то остается еще свобода поворота $L - 2\ell$ квадратов, каждый из которых может иметь 4 различные ориентации.

Подставим (5) в (4) и получим выражение, которое определяет фактор $\bar{g}(n)$, связанный с размещением квадратов, через фактор $g(N)$ мономер-димерной задачи.

$$\bar{g}(n) = \sum_{k=0}^{L/2-n} (-1)^k \binom{n+k}{n} g(n+k) 4^{L-2(n+k)}. \quad (6)$$

Отметим, что систему (6) можно обратить:

$$g(n) = 4^{-(L-2n)} \sum_{k=0}^{L/2-n} \binom{n+k}{k} \bar{g}(n+k). \quad (7)$$

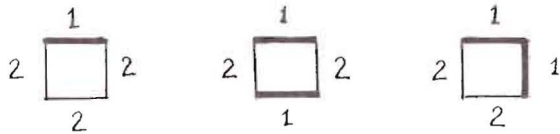
Подставим теперь полученное выражение (6) в формулу (1). После упрощений получаем

$$Z = \exp\{-\beta(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{22})L\} Z_1, \quad (8)$$

$$Z_1 = 4^L \sum_{\ell=0}^{L/2} g(\ell) \left[\frac{\varphi-1}{16} \right]^\ell, \quad (9)$$

где $\varphi = \exp(2\beta\omega)$. Выражение, стоящее в квадратной скобке, играет роль активности димеров Z в мономер-димерной задаче,

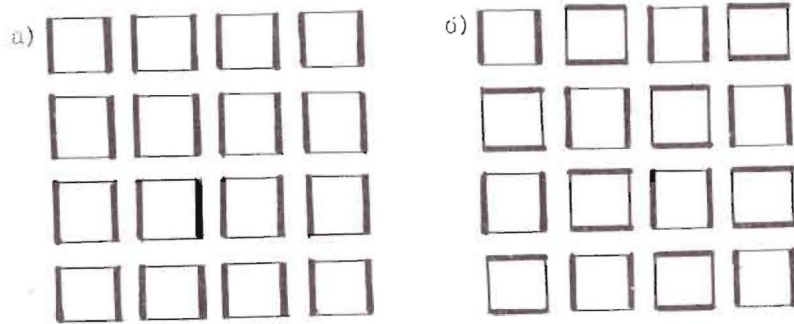
$$Z = (\varphi - 1) / 16. \quad (10)$$



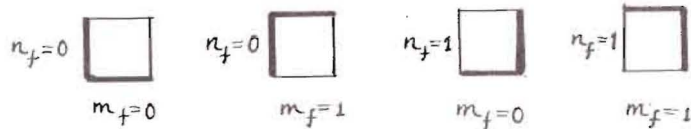
Р и с. 1. Три варианта раскраски сторон квадрата.



Р и с. 2. Два возможных положения квадрата.



Р и с. 3. Два типа упорядочения квадратов.



Р и с. 4. Четыре поворота квадрата.

Сделаем обобщение на другие виды частиц и сведем задачу к размещению димеров на соответствующей решетке.

Рассмотрим размещение частиц в узлах некоторой решетки \mathcal{L} с координационным числом q . Частицы должны вписываться в примитивную ячейку Вигнера - Зейтца. Будем учитывать контактные взаимодействия только с ближайшими соседями. Одна из q взаимодействующих граней является контактным участком первого типа (выделенной гранью), оставшиеся относятся ко второму. Необходимо также, чтобы частица могла повернуться выделенной гранью ко всем ближайшим соседям, т.е. могла иметь q ориентаций. Статистическая сумма запишется

$$Z = \exp\left\{-\beta \left(\frac{q-2}{2} \varepsilon_{22} + \varepsilon_{12}\right)L\right\} Z_1,$$

$$Z_1 = \sum_{N_{11}=0}^{L/2} \exp\{2\beta w N_{11}\} \bar{g}_d(N_{11}), \quad (I)$$

где $\bar{g}_d(\ell)$ - число конфигураций, у которых ℓ ближайших пар частиц повернуты друг к другу выделенной гранью.

Поступая совершенно аналогично задаче о квадрате, получим

$$Z_1 = q^L \sum_{\ell=0}^{L/2} g_d(\ell) \left[\frac{\varphi-1}{q^2}\right]^\ell, \quad (II)$$

где $g_d(\ell)$ - число размещений ℓ димеров на решетке \mathcal{L} . Таким образом, задача свелась к размещению димеров с активностью $Z = (\varphi-1)/q^2$ на решетке \mathcal{L} . В зависимости от w значения Z изменяются в пределах $(-1/q^2, \infty)$.

В работе^[8] показано, что нули статистической суммы Z_{MD} мономер-димерной задачи, записанной относительно активностей мономеров x_M , лежат на чисто мнимой оси. Простое преобразование

$$Z_{MD} = \sum g(\ell) x_M^{L-2\ell} = x^L \sum g(\ell) Z_D^\ell, \quad (III)$$

где $Z_D = x_M^{-2}$, показывает, что в комплексной плоскости Z_D нули лежат на отрицательной части действительной оси и находятся левее некоторого $(-z_0)$. Здесь Z_D можно рассматривать как активность димеров. В^[8] получена верхняя оценка: $(-z_0) < -1/4(q-1)$. Но, так как при $q > 2$ выполняется $-1/4(q-1) < Z$, где $Z \in (-1/q^2, \infty)$, заключаем, что в задаче о частицах с одной выделенной гранью фазовый переход отсутствует (см. таблицу).

Представляет интерес Φ_α - число поворотов частицы при условии запрета касаний выделенными гранями. По определению $\Phi_\alpha^L = \bar{g}_\alpha(0)$. Так как при $\varepsilon_{11} \rightarrow \infty$, $\bar{z} = \bar{g}_\alpha(0)$, с использованием известного разложения статистической суммы по степеням активности димеров [9], получаем

$$\Phi_\alpha = q \left[1 + \sum_{s=1}^{\infty} q_s^\alpha \left(-\frac{1}{q^2}\right)^s \right], \quad (14)$$

где коэффициенты ряда q_s^α приведены в [9]. Значения Φ_α/q для некоторых решеток приведены в таблице.

Таблица

Тип решетки				
Квадратная	4	0,0625	0,0889	0,84388
Треугольная	6	0,02777	0,0560	0,904347
Тетраэдрическая	4	0,0625	0,0850	0,843781
Кубическая	6	0,02777	0,0520	0,904231
О Ц К	8	0,015625	0,0373	0,9308366
Г Ц К	12	0,0069444	0,0242	0,955507498

3. Второй вариант окраски

Рассмотрим второй вариант окраски, когда контактные участки одного типа расположены на противоположных сторонах квадрата. Энергия системы U в данном случае есть

$$U = L (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) + N_{12} \omega, \quad (15)$$

где ω , как и ранее, есть $\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$. Нетрудно видеть, что величина конфигурационной энергии зависит только от числа разномысленных связей N_{12} . Постоянное слагаемое при этом не сказывается на термодинамических характеристиках системы.

В некотором узле f квадрат может иметь одну из двух возможных ориентаций, см. рис. 2. Введем оператор n_f , который ставит в соответствие одному из этих положений число 0, а другому 1, как, например, показано на рисунке.

Число связей N_{12} запишется

$$N_{12} = \sum_f \sum_g n_f (1 - n_g), \quad (16)$$

где суммирование ведется по всем узлам, которые являются ближайшими. Отбрасывая постоянное слагаемое, получаем гамильтониан

$$\mathcal{H} = \omega \sum_f \sum_g n_f (1 - n_g). \quad (17)$$

Если ввести спиновые операторы S_f по правилу $n_f = (S_f + 1)/2$, $S_f = \pm 1$ и перейти к суммированию по связям, получим

$$\mathcal{H} = -\frac{\omega}{2} \sum_{\langle f, g \rangle} S_f S_g. \quad (18)$$

Таким образом, задача сводится к гамильтониану Изинга в отсутствие магнитного поля. Это означает, что, в зависимости от знака ω , ниже некоторой критической температуры система становится упорядоченной по типу ферро-, либо антиферромагнетика, см. рис. 3.

Нетрудно видеть, что в случае частиц продолговатой формы при низких температурах происходит упорядочение по типу (нд) и параметр порядка $\langle S_f \rangle$ изменяется с температурой непрерывным образом. Нам представляется, что этот вариант может моделировать переход, который наблюдался экспериментально [2] и исследовался численно [3, 4].

Если преобладает притяжение между одноцветными сторонами квадратов, то происходит упорядочение по типу (а).

4. Третий вариант окраски

Рассмотрим случай, когда одинаково окрашены смежные стороны квадрата. Введем операторы n_f и m_f , которые определяют, каким образом размещены окрашенные первой краской стороны квадрата, или, иначе, каким образом повернут квадрат. Оператор n_f учитывает окраску вертикальных сторон, а m_f - горизонтальных сторон квадрата (см. рис. 4). Отметим, что $[m_f, n_f] = 0$. Так как в данном случае $U = 2\varepsilon_{12}L - 2\omega N_{12}$, гамильтониан запишется

$$\mathcal{H} = -2\omega \sum_{\substack{\langle f, g \rangle_\alpha \\ f < g}} n_f (1 - n_g) - 2\omega \sum_{\substack{\langle f, g \rangle_\beta \\ f < g}} m_f (1 - m_g), \quad (19)$$

где символ $\langle f, g \rangle_\alpha$ указывает, что суммирование производится только по горизонтальным связям, а $\langle f, g \rangle_\beta$ - по вертикальным. В силу независимости операторов n_f и m_f система распадается на $2M$ линейных цепочек (M - линейный размер системы, $M \times M = L$). Можно записать

$$\mathcal{H} = -4M\omega \sum_{j < g} n_j (1 - n_g); \quad j, g = 1, 2, \dots, M. \quad (20)$$

Переходя к спиновым переменным, получим гамильтониан линейной цепочки спинов в нулевом магнитном поле

$$\mathcal{H} = M w \sum_{j < g} S_j (1 - S_g). \quad (21)$$

В линейной цепочке, как известно, фазовый переход отсутствует.

Отметим, что, если на кубической решетке рассмотреть взаимодействующие кубы, у которых три одноцветные грани примыкают к одной вершине, то и в этом случае задача сводится к линейной цепочке спинов.

Литература:

1. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл - газ. М.: Мир, 1981, с.540.
2. Diehl R.D., Toney M.F., Fain S.C. Jr. Orientational Ordering of Nitrogen Molecular Axes for a Commensurate Monolayer Physisorbed on Graphite. Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, No 3, p. 177-180.
3. Moritsen O.G., Berlinsky A.J. Fluctuation-Induced First-Order Phase Transition in Anisotropic Planar Model of N₂ on Graphite. Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, No 3, p. 181-184.
4. Kalia R.K., Vashishta P., Mahantti S.D. Orientational Order-Disorder Transition on a Surface. Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, No 9, p. 676-680.
5. Barker J.A. Cooperative Orientational Effects in Solutions. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, No 10, p. 1526-1532.
6. DiMarzio E.A. Statistics of Orientation Effects in Linear Polymer Molecules. - J. Chem Phys., 1961, v. 35, No 2, p. 658-669.
7. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1984, т. I, с. 527.
8. Heilmann O.J., Lieb E.H. Theory of Monomer-Dimer Systems. Comm. Math. Phys., 1972, v. 25, No 3, p. 190-232.
9. Gaunt D.S. Exact Series-Expansion Study of Monomer-Dimer Problem. Phys. Rev., 1969, v. 179, No 1, p. 174-186.
10. Heilmann O.J., Lieb E.H. Lattice Model for Liquid Crystals. J. Stat. Phys., 1979, v. 20, No 6, p. 679-694.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 июля 1985 года.

Баталин О.Ю., Приезжев В.Б., Федянин В.К.

P17-85-513

Ориентационное упорядочение квадратов с двумя типами контактных участков

Рассматривается плотноупакованная система квадратов, центры которых совпадают с узлами квадратной решетки. Энергия складывается из суммы контактных взаимодействий сторон соседних квадратов. Стороны относятся к двум различным классам энергонасыщенности (имеют два варианта "окраски"). Рассмотрено три возможных случая. В первом одна сторона квадрата окрашена одним цветом, а три оставшиеся другим, во втором противоположные стороны имеют один цвет, в третьем одинаковую окраску имеют смежные стороны квадрата. Показано, что рассматриваемые случаи сводятся соответственно: а) к мономер-димерной задаче; б) к гамильтониану Изинга с двумя типами упорядочения ниже критической температуры и в) к одномерной цепочке спинов. В двух случаях оказывается возможным обобщить задачу на другие виды частиц.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод авторов

Batalin O.Yu., Priezzhev V.B., Fedyanin V.K.

P17-85-513

Oriental Ordering of Squares with Two Types of Contact Parts

The tightly packed system of squares is considered, whose centers coincide with the square lattice points. The energy is the sum of contact interactions of the sides of adjacent squares. The sides correspond to two different classes of energy saturation (have two variants of "colour"). Three possible cases are considered. In the first case one side is painted one colour and the rest three another one, in the second case the opposite sides have the same colour and in the third the adjacent sides have the same colour. It is shown that the cases under consideration are respectively reduced to i) the monomer-dimer problem, ii) the Ising hamiltonian with two types of ordering below the critical temperature and iii) the one-dimensional chain of spins. In the two cases the problem can be generalized to other types of particles.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985