

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



C 326
M-747

3579/2-76

13/12-76

P17 - 9935

А.Е.Мозольков, В.К.Федянин

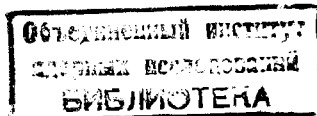
ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
V. Критическое рассеяние

1976

P17 - 9935

А.Е.Мозольков, В.К.Федянин

ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
V. Критическое рассеяние



В работах^{/1,2/} была построена теория небрэгговских максимумов интенсивности дифракции (дополнительных пятен), возникновение которых характерно для дифракции медленных электронов при наличии адсорбции. Было показано, что своим происхождением дополнительные пятна обязаны корреляционным эффектам в системе адатомов. Поскольку эффекты корреляции зависят от температуры, то интенсивность дополнительных пятен также является функцией температуры. При этом, если температурная зависимость дополнительных пятен известна из эксперимента, можно оценить величину эффективного отталкивания адатомов, находящихся на ближайших соседних узлах. Все это, однако, относится хотя и к широкому, но вполне определенному классу адсорбционных систем. А именно, при таком рассмотрении можно ожидать хорошего согласия с экспериментом только в тех случаях, когда на заданном интервале температур интенсивность дополнительных пятен является плавно убывающей функцией температуры, причем с повышением температуры одновременно с ослаблением интенсивности дополнительного пятна идет процесс его пространственного "размывания". Полное исчезновение пятна наблюдается при $T \rightarrow \infty (\beta \rightarrow 0)$.

§ I. Полуфеноменологическая теория критического рассеяния

Кроме описанных выше известен целый ряд систем, для которых, как показывает эксперимент^{/3,4/}, интенсивность небрэгговских максимумов при изменении температуры проявляет критическое поведение, характеризующееся следующими двумя признаками. Во-первых, процесс ослабления интенсивности дополнительного пятна идет при сохранении строгой локализации пятна в

пространстве. Во-вторых, полное исчезновение пятен наблюдается не при $T \rightarrow \infty$, а при некотором конечном значении $T = T_c$. Такое температурное поведение интенсивности пятен дробного порядка при $T \rightarrow T_c$ уже не описывается формулами для эффективного взаимодействия ε , полученными в работе^{/2/}, а именно

$$\varepsilon = - \frac{\ln \frac{M_1}{M_2}}{\beta_1 - \beta_2}, \quad 3 \left(\frac{M_1}{M_2} e^{\beta_2 \varepsilon} - e^{\beta_1 \varepsilon} \right) = 5 \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right).$$

Однако, используя полуфеноменологический подход, можно попытаться объяснить температурное поведение интенсивности неорбгговских максимумов и для такого класса систем.

Проанализируем более детально различие систем двух выше-названных классов. Выражение для парного коррелятора в суперпозиционном расщеплении в случае квадратной решетки, наполовину покрытой адатомами ($\theta = 1/2$) с отталкиванием между ближайшими соседями ($\varepsilon < 0$), согласно^{/5,6/}, имеет вид

$$\langle n_0 n_{kk'} \rangle = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \left(\text{th} \frac{\beta |\varepsilon|}{4} \right)^{|k|+|k'|} (-1)^{k+k'}. \quad (I)$$

Отсюда следует, что при $T = 0$ ($\beta = \infty$), когда

$$\text{th} \frac{\beta |\varepsilon|}{4} = 1,$$

в системе возникает дальний порядок: $\langle n_0 n_{kk'} \rangle \neq \theta^2 = 1/4$.

При этом выражение для парного коррелятора, согласно (I), принимает вид

$$\langle n_0 n_{kk'} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{если } |k|+|k'| \text{ четно,} \\ 0, & \text{если } |k|+|k'| \text{ нечетно.} \end{cases} \quad (2)$$

Упорядочение, определяемое коррелятором (2), соответствует, очевидно, упоминавшейся в работе^{/2/} структуре $C(2 \times 2)$. При таком расположении адатомов один из любых двух соседних узлов всегда занят, второй - свободен. Такое упорядочение аналогично антиферромагнитному упорядочению в случае спиновых систем. И это естественно, поскольку рассматривается решеточный газ с отталкиванием. Мы еще используем эту аналогию во втором параграфе.

Подстановка в выражение для дифференциального сечения рассеяния^{/1,2/}

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^2 \left(A + \frac{1}{4} B \right) N \delta(\varphi) \delta(\varphi') + \pi^2 N \delta(\varphi + \pi) \delta(\varphi' + \pi), \quad (3)$$

парного коррелятора (2) дает

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

где все δ -функции имеют период 2π . Как видно из (4), возникновению дальнего порядка в системе при $T = 0$ соответствует

δ -образная пространственная локализация дополнительных пятен с индексами $(n + 1/2, n' + 1/2)$. При этом дополнительные пятна не отличаются от основных по размеру и уступают им

лишь по яркости. При $T > 0$ дальний порядок исчезает, интенсивность дополнительных пятен уменьшается, а сами пятна становятся более размытыми. При $T \rightarrow \infty$ дополнительные пятна постепенно исчезают, и $\langle n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'} \rangle$ при $T \rightarrow \infty$ стремятся к $\theta^2 = 1/4$. Таким образом, парный коррелятор в суперпозиционном приближении для решеточного газа с отталкиванием (I) хорошо описывает поведение систем первого из двух вышеназванных классов.

Адсорбционную систему второго класса можно представить состоящей из двух квадратных подрешеток, одна из которых, в случае полного упорядочения, оказывается полностью покрытой адатомами, вторая — пустой. В общем случае частичного разупорядочения одну из этих решеток можно характеризовать некоторым покрытием θ' . Поскольку общее покрытие $\theta = 1/2$, то покрытие второй подрешетки равно $1 - \theta'$. Предположим теперь, что зависимость парного коррелятора (I) от температуры выражается не через $(t\hbar(\rho|\epsilon|/4))^{|\mathbf{k}|+|\mathbf{k}'|}$, а функцией $F(\theta')$

$$\langle n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'} \rangle = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} F(\theta') (-1)^{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \quad (5)$$

При этом потребуем, чтобы выполнялись условия

$$F(1) = F(0) = 1, \quad F\left(\frac{1}{2}\right) = 0. \quad (6)$$

Равенство $\theta' = 1/2$, очевидно, соответствует $T = T_c$. Независимость функции F от \mathbf{k}, \mathbf{k}' обеспечивает сохранение δ -образной пространственной локализации дополнительных пятен при изменении температуры, характерной для систем с критическим

поведением второго класса. Простейшей функцией, удовлетворяющей условиям (6), является функция

$$F(\theta') = 1 - 4\theta'(1-\theta') = (1-2\theta')^2 = S^2, \quad (7)$$

где $S = 1 - 2\theta'$, очевидно, есть параметр порядка. Подстановкой (5) и (7) в (3) получаем следующее выражение для интенсивности дифракции медленных электронов:

$$\frac{dI}{d\Omega} = 4\pi^2 (A + \frac{1}{4}B) N \delta(\phi) \delta(\phi') + \kappa^2 B N S^2 \delta(\phi + \pi) \delta(\phi' + \pi), \quad (8)$$

то есть интенсивность пятен $(n + 1/2, n' + 1/2)$ для систем второго класса оказывается пропорциональной квадрату параметра порядка

$$M \propto S^2. \quad (9)$$

Параметр S при $T \rightarrow T_c$ ведет себя как^{7/}

$$S \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta, \quad (S=0, T > T_c), \quad (10)$$

где β — критический индекс. Поэтому температурная зависимость интенсивности дополнительных пятен согласно (9) и (10) при $T \rightarrow T_c$ определяется соотношением

$$M \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2\beta}, \quad (M=0, T > T_c).$$

В приближениях Брэгга-Вильямса, суперпозиционном и полиномиальном^{/5/}, $\beta = 1/2$. Точное решение Онзагера^{/8/} дает $\beta = 1/8$.

В первом случае получается удовлетворительное совпадение экспериментальной температурной зависимости интенсивности пятна (1/2, 1/2) для структуры C (2x2)-H на W (100) с кривой

$$M \propto (1 - \frac{T}{T_c})$$

при $T_c = 625^\circ\text{K}/3/$. Особенно хорошим это совпадение получается для точного решения Онзагера

$$M \propto (1 - \frac{T}{T_c})^{\frac{1}{4}}$$

(II)

при $T_c = 550^\circ\text{K}/3/$. Хотя для ферромагнитной квадратной решетки Изинга в нулевом поле существует однозначная связь между T_c и параметром взаимодействия ближайших соседей, приведенные экспериментальные значения критических температур не позволяют непосредственно оценить параметр взаимодействия ближайших соседей \mathcal{E} для решеточного газа с отталкиванием "в лоб", поскольку для последнего, как уже отмечалось выше, $T_c = 0$. Тем не менее, можно попытаться оценить параметр эффективного взаимодействия адсорбат-адсорбат \mathcal{E} , используя аналогию между спиновой антиферромагнитной системой и решеточным газом с отталкиванием. Согласно работам^{/9, 10/} для этого необходимо ввести некоторую трансформированную квадратную решетку с притяжением между ближайшими соседями, параметр взаимодействия $\tilde{\mathcal{E}}$ которой уже однозначно связан с критической температурой T_c , при этом интересующая нас решетка по отношению к этой трансформированной решетке будет являться сверх-

обменной (мы сохраняем терминологию, принятую для спиновых систем). Тогда зависимость $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{\mathcal{E}}(\epsilon)$ позволит оценить параметр взаимодействия сверхобменной решетки \mathcal{E} по экспериментально известной критической температуре T_c .

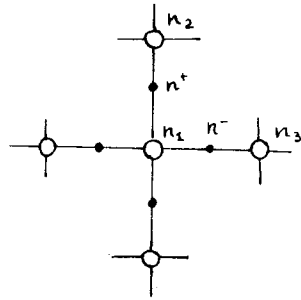
§ 2. Сравнение с экспериментом для сверхобменной модели

Следуя работам^{/9, 10/}, в качестве исходной решетки рассмотрим простую квадратную решетку, частично покрытую адатомами с притяжением между ближайшими соседями. Гамильтониан такого решеточного газа согласно работам^{/11/} имеет вид

$$H = -\nu \sum_f n_f - \frac{\epsilon}{2} \sum_{f_1+f_2} n_{f_1} n_{f_2}, \quad \epsilon > 0. \quad (12)$$

Такую решетку можно "трансформировать", заменяя прямые взаимодействия "трансформированными", связывающими ближайшие соседние адатомы 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 адатом, попавший в него, притягивается к адатомам, находящимся в ближайших к нему узлах исходной решетки, причем константа этого притяжения равняется \mathcal{E} ($\mathcal{E} > 0$). Предположим также, что и на горизонтальных связях находится N узлов, но

попавшие в них адатомы отталкиваются от ближайших к ним адатомов, находящихся в узлах основной решетки, с константой $-\xi$. Получившаяся трансформированная квадратная решетка изображена на рисунке.



Трансформированная квадратная решетка

Таким образом, имеется всего $3N$ узлов. Допустим, что на них располагается N адатомов. Тогда при $T=0$ такая система будет упорядочена так, что будут свободными 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, характерно и для простой квадратной решетки при $T=0$, когда она наполовину покрыта адатомами с прямым отталкиванием. Как уже отмечалось, такое упорядочение в принятой номенклатуре соответствует структуре С (2x2). Если для сверхобменной решетки параметры, соответствующие ν в (I2), обозначить через ν_+ , ν_- , то часть энергии всей системы, зависящая от числа заполнения n^+ (см. рис.), будет иметь вид:

$$H(n^+) = -\xi(n_1 + n_2)n^+ - \nu_+ n^+$$

Для n^- аналогично получим

$$H(n^-) = \xi(n_1 + n_2)n^- - \nu_- n^-$$

Потребовав далее тождественного выполнения равенств

$$\sum_{n^+=0,1} e^{\beta\xi(n_1+n_2)n^+ + \beta\nu_+ n^+} = f_+ e^{\beta\xi_+ n_1 n_2 + \beta L_+ n_1 + \beta L_+ n_2} \quad (I3)$$

$$\sum_{n^-=0,1} e^{-\beta\xi(n_1+n_2)n^- + \beta\nu_- n^-} = f_- e^{\beta\xi_- n_1 n_2 + \beta L_- n_1 + \beta L_- n_2} \quad (I4)$$

можно свести статистическую сумму трансформированной решетки к статистической сумме некоторой простой квадратной решетки с притяжением. Равенство (I3) выполняется при

$$E_+ = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{(e^{2\beta\xi + \beta\nu_+} + 1)(e^{\beta\nu_+} + 1)}{(e^{\beta\xi + \beta\nu_+} + 1)^2} \right], L_+ = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{e^{\beta\xi + \beta\nu_+} + 1}{e^{\beta\nu_+} + 1} \right), f_+ = 1 + e^{\beta\nu_+} \quad (I5)$$

Из уравнения (I4) аналогично получим

$$E_- = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{(e^{-2\beta\xi + \beta\nu_-} + 1)(e^{\beta\nu_-} + 1)}{(e^{-\beta\xi + \beta\nu_-} + 1)^2} \right], L_- = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{e^{-\beta\xi + \beta\nu_-} + 1}{e^{\beta\nu_-} + 1} \right), f_- = 1 + e^{\beta\nu_-} \quad (I6)$$

Наложим на параметры (I5), (I6) еще два условия

$$E_+ = E_- = E; \quad 2L_+ + 2L_- + \nu = -2E, \quad (I7)$$

первое из которых необходимо для симметрии решетки, второе - соответствует условию равенства нулю магнитного поля для спиновой системы. С помощью (I5), (I6) уравнения (I7) можно представить в виде

$$\frac{(e^{2\beta E + \beta \nu_+} + 1)(e^{\beta \nu_+} + 1)}{(e^{\beta E + \beta \nu_+} + 1)^2} = \frac{(e^{-2\beta E + \beta \nu_-} + 1)(e^{\beta \nu_-} + 1)}{(e^{-\beta E + \beta \nu_-} + 1)^2}, \quad (I8)$$

$$\frac{e^{2\beta E + \beta \nu_+} + 1}{e^{\beta \nu_+} + 1} e^{\beta \nu} = \frac{e^{\beta \nu} + 1}{e^{-2\beta E + \beta \nu_-} + 1}. \quad (I9)$$

Уравнение (I8) обращается в тождество при $\nu_+ = -E$, $\nu_- = E$.

Тогда для выполнения уравнения (I9) необходимо равенство $\nu = 0$. Такой выбор параметров ν_+ , ν_- и ν отчасти оправдывается тем, что получившаяся решетка Изинга с притяжением дает хорошо согласующуюся с экспериментом температурную зависимость дополнительных пятен интенсивности дифракции медленных электронов при $T \rightarrow T_c$ (II). Константа взаимодействия такой решетки согласно (I5), (I6) и (I7) имеет вид

$$E = \frac{1}{\beta} \ln \left(\text{ch}^2 \frac{\beta E}{2} \right). \quad (20)$$

Согласно точному решению Онзагера^{/8/}, критическая температура для такой решетки определяется равенством

$$e^{\frac{\beta_c E_c}{2}} = 1 + \sqrt{2}. \quad (21)$$

Используя (20) и (21), получим

$$\beta_c E = 2 \text{Arch} (1 + \sqrt{2}) = 3,05714. \quad (22)$$

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

$$S = \theta_- - \theta_+ \sim S_0, \quad (23)$$

где S_0 - параметр порядка стандартной квадратной решетки Изинга с параметром эффективного притяжения E (20). Согласно работам^{/8,12/}, S_0 определяется формулой Онзагера-Янга

$$S_0 = \begin{cases} \left(1 - \text{sh}^{-4} \frac{\beta E}{2}\right)^{\frac{1}{8}}, & \beta E \geq \beta_c E_c, \\ 0, & \beta E < \beta_c E_c. \end{cases} \quad (24)$$

Подставив в (24) вместо E его выражение через ε (20), получим

$$S_0 = \left[1 - \frac{16}{\text{sh}^4 \frac{\beta \varepsilon}{2}} \left(1 + \frac{1}{\text{sh}^2 \frac{\beta \varepsilon}{2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{8}}. \quad (25)$$

Учитывая, что коэффициент пропорциональности в (23) равен $th(\beta\varepsilon/2) / 10$, из (25) получим окончательно

$$S = th \frac{\beta\varepsilon}{2} \left[1 - \frac{16}{sh^2 \frac{\beta\varepsilon}{2}} \left(1 + \frac{1}{sh^2 \frac{\beta\varepsilon}{2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{8}}. \quad (26)$$

Подстановка параметра порядка (26) в выражение для сечения рассеяния (8) позволяет решить задачу о дифракции медленных электронов на адсорбционных системах второго класса.

При $\beta \rightarrow \beta_c$ из (26) будем иметь

$$S = \sqrt{2(\sqrt{2}-1)} (4\sqrt{2}-1)^{\frac{1}{8}} \beta_c \varepsilon^{\frac{1}{8}} \left(1 - \frac{\beta_c}{\beta} \right)^{\frac{1}{8}}. \quad (27)$$

Подстановка (27) в (8) приводит к соотношению (II), которое дает хорошее совпадение с экспериментом по измерению температурной зависимости интенсивности пятна (I/2, I/2) при изучении адсорбции H на W (100), если принять, что

$T_c = 550^\circ K^{3/}$. Подставив это значение T_c в (22) и определив отсюда величину ε ($\varepsilon = 0,145 eV$), для перепада теплоты адсорбции Δq , если воспользоваться формулами (II), получим величину

$$\Delta q = 2z N_A \varepsilon = 26,7 \text{ ккал/моль},$$

близкую к экспериментально измеренному перепаду теплоты при адсорбции H₂ на W (100) $\Delta q = 26$ ккал/моль^{13/}. Хорошее совпадение с экспериментом объясняется тем, что система W (100) + H (или D) является одной из наиболее удобных систем для количественного изучения переходов типа "порядок-беспорядок".

В самом деле, критическая температура адсорбата для такой системы намного ниже температур, при которых становится существенным вклад в сечение рассеяния фактора Дебая-Валлера^{3/}, и, следовательно, при $T \approx T_c$ температурная зависимость интенсивности дополнительного дифракционного пятна (I/2, I/2) полностью определяется корреляционными эффектами между адатомами.

Таким образом, вся информация о характере взаимодействия адсорбат-адсорбат и о величине константы ε этого взаимодействия содержится в температурной зависимости интенсивности дополнительных дифракционных пятен. В случае квадратной решетки константа ε для систем первого и второго классов соответственно определяется формулами

$$|\varepsilon| = \frac{e_n \frac{M_1}{M_2}}{\beta_1 - \beta_2}, \quad |\varepsilon| = 2Azc h(1+\sqrt{2}) \frac{1}{\beta_c}. \quad (28)$$

При этом надо помнить, что первая из формул (28) применяется в тех случаях, когда с повышением температуры одновременно с ослаблением интенсивности дополнительного пятна идет процесс его пространственного "размывания", вторая - в случаях, когда процесс ослабления интенсивности дополнительного пятна идет при сохранении строгой локализации пятна в пространстве, причем полное исчезновение пятна наблюдается не при $T \rightarrow \infty$, а при некотором конечном значении $T = T_c$. Именно эта температура T_c ($T_c = 1/\kappa\beta_c$) фигурирует во второй формуле (28). При малых значениях β_1 , β_2 и β_c обе формулы (28)

должны корректироваться с учетом вклада в сечение рассеяния фактора Дебая-Валлера e^{-2W} .

В заключение отметим, что парный коррелятор для систем второго класса

$$\langle n_{\sigma} n_{\kappa\kappa'} \rangle = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} S^2 (-1)^{k+k'}, \quad (29)$$

где S определяется выражением (26), так же, как и парный коррелятор для системы первого класса в суперпозиционном приближении (1), принимает вид (2) только при $T = 0$. Таким образом, полное упорядочение, соответствующее образованию структуры $C(2 \times 2)$, для систем обоих классов имеет место только при $T = 0$. Поэтому, на наш взгляд, при $T > 0$ было бы более правильным говорить не о "структуре $C(2 \times 2)$ ", а о "дифракционной картине $C(2 \times 2)$ ". Выражение же "упорядоченная структура $C(2 \times 2)$ " при $T > 0$ является оправданным лишь для тех систем второго класса, для которых при всех температурах из интервала наблюдения выполнено условие $\beta \epsilon \gg 1$, что характерно для хемосорбции. При этом, согласно (26), $S \approx 1$ и парный коррелятор (29) принимает вид (2), соответствующий структуре $C(2 \times 2)$. Это замечание относится также и к приведенному в работе /2/ правилу для установления соответствия между дифракционной картиной и поверхностной структурой.

Литература

1. А.Е. Мозольков, В.К. Федянин, ДАН СССР, 219, 393, 1974.
2. А.Е. Мозольков, В.К. Федянин. Сообщения ОИЯИ, Р17-9530, Дубна, 1976.
3. P.J.Estrup. In "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", ed. by G.A.Somorjai (Wiley, New York, 1969), p.19-1.
4. А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. Письма в ЖЭТФ, 10, II, 1969.
5. В.К. Федянин. В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н.Н. Боголюбова, "Наука", 1973.
6. В.К. Федянин. Международный конгресс по магнетизму, II, М., 1974, стр. 148.
7. Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления, "Мир", 1973.
8. L.Onsager. Nuovo Cimento (Suppl.), 6, 261, 1949.
9. М. Фишер. Природа критического состояния, "Мир", 1968.
10. М.Е. Fisher. Proc.Roy.Soc., A254, 66; A256, 502, 1960.
11. В.К. Федянин. ЖФХ, 44, 495, 1970; 45, 2867, 1971; 46, II9, 1972; Тр. I Всесоюзн. конференц. по поверхностным явлениям, ЛГУ, 1972, стр. 27.
12. C.N.Yang. Phys.Rev., 85, 808, 1952.
13. L.D.Schmidt. In "Interactions on Metal Surfaces", ed. by R.Gomer (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1975), p.225.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 июля 1976 года