

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С 36

К-21

19/III/73

P4 - 6900

1045/2-73

В.Д.Караиванов

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ КРИСТАЛЛА  
С АДСОРБИРОВАННЫМИ  
НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АТОМАМИ

**1973**

ЛАБОРАТОРИЯ  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

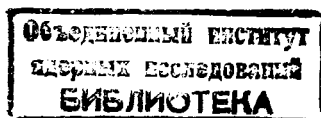
P4 - 6900

В.Д.Караиванов\*

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ КРИСТАЛЛА  
С АДСОРБИРОВАННЫМИ  
НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АТОМАМИ

---

\* Софийский университет, физический факультет,  
София, 26, Болгария.



Одной из актуальных задач современной теории колебания кристаллической решетки является учет влияния поверхности. Основные данные по этому вопросу изложены в <sup>/1,2/</sup>. В современной литературе проявляются два подхода к задаче о поверхностном дефекте. Первый из них - вычисление спектра и функции распределения частот из динамической матрицы, полученной на основании определенной модели. Показательной для этого направления является работа <sup>/3/</sup>, где приводятся подробные ссылки. Второй подход заключается в использовании уравнения теории упругости /см. например, <sup>/4,5/</sup>.

В данной работе рассматривается задача о влиянии шероховатости поверхности типа адсорбированных атомов /адатомов/ на колебательный спектр кристалла. Для решения этой задачи применяется теория возмущений.

Будем рассматривать макроскопический кристалл, одна из стенок которого является адсорбционной поверхностью. Над ней создается мономолекулярный слой со свойствами двумерного твердого тела, т.е. характерным движением для адатомов является колебание вокруг равновесного положения. Примем, что структура адсорбированного мономолекулярного слоя определяется двумерной решеткой  $a$ , которая в общем случае не совпадает с двумерной решеткой кристаллической поверхности.

Для сил, действующих на адатомы, используется гармоническое приближение. Тогда гамильтониан системы "кристалл плюс мономолекулярный слой" можно записать в виде

$$H = H_0 + H'$$

где  $H_0$  - гамильтониан колебаний кристалла, а  $H'$  имеет вид

$$H' = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{R}_a} c(\vec{R}_a) \sum_{l=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial u_l^2(\vec{R}_a)} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_a, \vec{R}_\beta} c(\vec{R}_a) \sum_{l,j=1}^3 \gamma^{lj}(\vec{R}_\beta - \vec{R}_a) \times$$

$$\begin{aligned} & \times [u_i(\vec{R}_a) - u_i(\vec{R}_\beta)] [u_j(\vec{R}_a) - u_j(\vec{R}_\beta)] + \quad /1/ \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_a, \vec{R}_\alpha} c(\vec{R}_a) c(\vec{R}_\alpha) \sum_{i,j=1}^3 \gamma^{ij} (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_a) \times \\ & \times [u_i(\vec{R}_a) - u_i(\vec{R}_\alpha)] [u_j(\vec{R}_a) - u_j(\vec{R}_\alpha)]. \end{aligned}$$

Здесь первая сумма описывает кинетическую энергию атомов, вторая - взаимодействие этих атомов с атомами кристалла, а третья - взаимодействие между самими атомами. Приняты следующие обозначения:  $m$  - масса одного атома,  $\vec{R}_a, \vec{R}_\alpha$  - радиус-векторы узлов в двухмерной решетке  $a$ ,  $\vec{R}_\beta$  - радиус-векторы узлов решетки кристалла,  $u_i \quad |i=1,2,3|$  - компоненты смещения,  $\gamma^{ij} \quad |i,j=1,2,3|$  - компоненты силовых тензоров. Суммирование по  $\vec{R}_\beta, \vec{R}_\alpha$  происходит по всем атомам соответствующего вида, которые взаимодействуют с атомом в узле  $R_a$ . /Приближение ближайших соседей не обязательно/.

Функция  $c(\vec{R}_a)$  описывает структуру мономолекулярного слоя. Она определяется следующим образом:  $c(\vec{R}_a) = 1$ , если в узле  $\vec{R}_a$  находится атом, и  $c(\vec{R}_a) = 0$  в противном случае. Концентрация  $c$  связана с  $c(\vec{R}_a)$  следующим соотношением:

$$c = \frac{1}{N_a} \sum_{\vec{R}_a} c(\vec{R}_a),$$

где  $N_a$  обозначает число узлов в решетке  $a$ .

Наличие адсорбированного слоя на свободной поверхности вообще видоизменяет поверхностный дефект, и это ведет к изменению спектра колебаний кристалла. Будем считать, что соответствующие поправки включены в  $H_0$ .

Мы будем рассматривать случай малых концентраций  $c \ll 1$  и отсутствие корреляций в расположении атомов в узлах решетки  $a$ . Так как последняя сумма в /1/ содержит  $c(\vec{R}_a) c(\vec{R}_\alpha) - c^2$ , то ее не будем учитывать. Это означает, что мы пренебрежем взаимодействием между атомами. В свете сделанных предположений это оправдано.

Пусть  $a^+(\vec{q}, s)$  и  $a(\vec{q}, s)$  обозначают операторы рождения и уничтожения фонона с волновым вектором  $\vec{q}$  типа  $s$  и частотой соответственно  $\omega(\vec{q}, s)$ . Тогда

$$H_0 = \sum_{\vec{q}, s} h \omega(\vec{q}, s) [a^+(\vec{q}, s) a(\vec{q}, s) + \frac{1}{2}],$$

$$\begin{aligned} \vec{u}(\vec{R}_\beta) &= \sum_{\vec{q}, s} \left[ \frac{h}{2NM\omega(\vec{q}, s)} \right]^{1/2} \times \\ & \times [a(\vec{q}, s) + a^*(-\vec{q}, s)] \vec{e}(\vec{q}, s) \exp\{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_\beta\}. \quad /2/ \end{aligned}$$

Здесь  $N$  - число узлов в кристалле,  $M$  - масса одной элементарной ячейки,  $\vec{e}$  - вектор поляризации. /Индекс, обозначающий положение узла в одной элементарной ячейке, явно не выписывается/.

Запишем  $H'$  в следующей форме:

$$H' = H_1 + H_2 + H_3,$$

где

$$H_1 = \sum_{\vec{R}_a} c(\vec{R}_a) H(\vec{R}_a),$$

$$H(\vec{R}_a) = - \frac{h^2}{2m} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial u_i^2(\vec{R}_a)} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_\beta} \sum_{i,j=1}^3 \gamma^{ij} (\vec{R}_\beta - \vec{R}_a) u_i(\vec{R}_a) u_j(\vec{R}_a),$$

$$H_2 = \sum_{\vec{R}_a, \vec{R}_\beta} c(\vec{R}_a) \sum_{i,j=1}^3 \gamma^{ij} (\vec{R}_\beta - \vec{R}_a) u_i(\vec{R}_a) u_j(\vec{R}_\beta), /3/$$

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_a, \vec{R}_\beta} c(\vec{R}_a) \sum_{i,j=1}^3 \gamma^{ij} (\vec{R}_\beta - \vec{R}_a) u_i(\vec{R}_\beta) u_j(\vec{R}_\beta). /4/$$

Оператор  $H(\vec{R}_a)$  можно диагонализировать. Получается набор гармонических осцилляторов с частотами  $\omega_\ell(\vec{R}_\beta)$  ( $\ell=1,2,3$ ), не зависящими от  $\vec{R}_a$  и  $c(\vec{R}_a)$ . Для упрощения обозначений будем писать только один индекс:  $\ell=1,2,\dots,3k$ , где  $k$  - число узлов решетки кристалла. Соответственно получаем:

$$H_1 = \sum_{\ell=1}^{3k} h \omega_\ell \sum_{\vec{R}_a} c(\vec{R}_a) [b_\ell^+(\vec{R}_a) b_\ell(\vec{R}_a) + \frac{1}{2}],$$

где  $b_\ell^+(\vec{R}_a)$  и  $b_\ell(\vec{R}_a)$  обозначают операторы рождения и уничто-

жения фонона типа  $\ell$  в узле  $\vec{R}_a$ . Аналогично /2/  $\vec{u}(\vec{R}_a)$  можно записать в виде

$$\vec{u}(\vec{R}_a) = \sum_{\ell=1}^{3k} \vec{A}_\ell [b_\ell(\vec{R}_a) + b_\ell^+(\vec{R}_a)]. \quad /5/$$

$H_2 + H_3$  будем считать возмущением. Тогда поправки, пропорциональные  $c$ , получаются в первом приближении. Из /2/, /3/ и /5/ следует, что  $H_2$  есть линейная комбинация операторов типа  $ab$ ,  $a^+b$  и т.п. Следовательно, в первом приближении теории возмущений  $H_2$ , как линейный по смещениям, дает нулевой вклад.

Из /2/ и /4/ получаем:

$$H_3 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}_a} c(\vec{R}_a) \sum_{\vec{R}_\beta} \sum_{\vec{q}, \vec{q}', s, s'} \sum_{i, j=1}^3 \gamma^{ij}(\vec{R}_\beta - \vec{R}_a) \times \\ \times e_i(\vec{q}, s) e_j(\vec{q}', s') \frac{\hbar}{2NM} [\omega(\vec{q}, s) \omega(\vec{q}', s')]^{-1/2} \times \\ \times \exp\{-i(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \vec{R}_\beta\} \times \\ \times [a(\vec{q}, s) a(\vec{q}', s') + a^+(-\vec{q}, s) a(\vec{q}', s') + \\ + a(\vec{q}, s) a^+(-\vec{q}', s') + a^+(-\vec{q}, s) a^+(-\vec{q}', s')].$$

В первом приближении отличны от нуля только следующие матричные элементы:

$$\langle \Psi | a^+(-\vec{q}, s) a(\vec{q}', s') | \Psi \rangle = n(\vec{q}, s) \Delta(\vec{q} + \vec{q}') \Delta(s - s')$$

$$\langle \Psi | a(\vec{q}, s) a^+(-\vec{q}', s') | \Psi \rangle = [n(\vec{q}, s) + 1] \Delta(\vec{q} + \vec{q}') \Delta(s - s'),$$

где  $n(\vec{q}, s)$  обозначает число фононов типа  $(\vec{q}, s)$ , а  $\Delta(\dots)$  - единичная матрица соответствующего типа.

Соответственно для поправки энергии фононной системы кристалла  $\Delta E[n(\vec{q}, s)]$  получаем:

$$\Delta E[n(\vec{q}, s)] = \sum_{\vec{q}, s} \frac{c \hbar N_a}{2NM \omega(\vec{q}, s)} \times \\ \times [n(\vec{q}, s) + \frac{1}{2}] A(\vec{q}, s),$$

где

$$A(\vec{q}, s) = \sum_{\vec{r}} \sum_{i, j=1}^3 \gamma^{ij}(\vec{r}) e_i(\vec{q}, s) e_j(\vec{q}, s).$$

Суммирование по  $\vec{r} = \vec{R}_\beta - \vec{R}_a$  ведется по всем  $\vec{r}$  при фиксированном  $\vec{R}_a$ .

Выражение

$$\Delta \omega(\vec{q}, s) = \frac{c N_a A(\vec{q}, s)}{2NM \omega(\vec{q}, s)}$$

дает поправку к дисперсионному закону. Существенным в этом выражении является отношение  $N_a/N$ . Когда  $N_a/N \sim N^{1/3} \gg 1$ , то  $\Delta \omega(\vec{q}, s)$  исчезающе мало. Для акустических мод это тоже справедливо. Действительно, когда  $q = |\vec{q}|$  мало, то  $\omega(\vec{q}, s) \sim v/L$ , где  $v$  - скорость звука, а  $L$  - длина образца. Тогда

$$\Delta \omega \sim \frac{c A L}{M v N^{1/3}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Следовательно,  $\Delta \omega(\vec{q}, s)$  заметно только для образцов в виде тонких пластинок, когда, например,  $N_a/N \sim 10^{-1}$ .

Таким образом, при малых концентрациях и отсутствии корреляций колебания адатомов дают не связанные друг с другом осцилляторы с одинаковыми частотами независимо от места нахождения адатомов. Этот результат является обобщением и обоснованием простой модели несвязанных осцилляторов, которая применялась в /6/ для учета колебаний адатомов и их вклада в теплоемкости мелких частиц. Обсуждение этой работы дано в /2/.

### Литература

1. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, "Мир", Москва, 1965.
2. А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. "Мир", Москва, 1968.
3. R.E.Allen, G.P.Aldredge, F.W. de Wette. *Phys.Rev.*, *B4*, 1648, 1661, 1682 (1971).
4. H.Ezawa. *Ann.Phys.*, *67*, 438 (1971).
5. Я.А.Иосилевский. *ЖЭТФ*, *61*, 2006 /1971/.
6. J.A.Morrison, D.Patterson. *Trans.Farad.Sos.*, *52*, 764 (1956).

Рукопись поступила в издательский отдел  
19 января 1973 года.