

Термодинамика атомарного монослоя с двухатомными примесями замещения

М. И. Полтавская, К. А. Чишко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: chishko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 октября 1999 г.

Теоретически исследована низкотемпературная термодинамика двумерной одноатомной кристаллической матрицы, содержащей примеси двухатомных молекул. Типичными примерами систем такого рода являются моноатомные слои инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), включающие молекулы типа N_2 , O_2 . Еще одним примером служат пленки водорода, представляющие собой смесь орто- и паракомпонентов. Получены выражения, описывающие кристаллическое поле для двухатомной примеси, учитывающие как вклад атомов $2D$ матрицы, так и поле, создаваемое атомами подложки. Таким образом, эффективное кристаллическое поле оказывается сложной функцией ориентации примеси-ротатора. В частности, равновесная ориентация ротатора существенно зависит от соотношения между амплитудами полей матрицы и подложки. Так, если притяжение со стороны подложки является преобладающим, то в состоянии равновесия ротатор ориентирован перпендикулярно слою, в противном случае равновесная ориентация ротатора соответствует одному из его положений в плоскости слоя. В указанных двух случаях спектры вращательных состояний двухатомных примесей и, следовательно, термодинамические характеристики системы оказываются существенно различными. В температурной зависимости примесной теплоемкости системы наблюдается низкотемпературный пик, положение которого отвечает температурам $T \sim B/2$ (B — вращательная постоянная примеси) для ротаторов, лежащих в плоскости слоя, и $T \sim \sqrt{KB}$ (K — амплитуда кристаллического поля) для ротаторов, перпендикулярных слою. Такое поведение системы в принципе доступно для экспериментального обнаружения.

Теоретично досліджено низькотемпературну термодинаміку двовимірної одноатомної матриці, що вміщує домішки двоатомних молекул. Типовими прикладами систем такого роду є моноатомні шари інертних газів (Ne, Ar, Kr, Xe), які містять молекули типу N_2 , O_2 . Ще одним прикладом є плівки водню, що являють собою суміш орто- і паракомпонентів. Одержано вирази, що описують кристалічне поле для двоатомної домішки, з врахуванням як внесків атомів $2D$ матриці, так і полів, що створюють атоми підкладки. Таким чином, ефективне кристалічне поле виявляється складною функцією орієнтації домішки-ротатора. Зокрема, рівноважна орієнтація ротатора суттєво залежить від співвідношення між амплітудами полів матриці та підкладки. Так, якщо притягання з боку підкладки переважає, тоді у стані рівноваги ротатор орієнтований перпендикулярно шару, у протилежному випадку рівноважна орієнтація ротатора відповідає одному з його положень у площині шару. У зазначених двох випадках спектри обертованих станів двоатомних домішок та, внаслідок цього, термодинамічні характеристики системи виявляються суттєво різними. В температурній залежності домішкової теплоємності системи спостерігається низькотемпературний пік, положення якого відповідає температурам $T \sim B/2$ (B — обертована стала домішки) для ротаторів, що лежать у площині шару, та $T \sim \sqrt{KB}$ (K — амплітуда кристалічного поля) для ротаторів, які перпендикулярні шару. Така поведінка системи принципово доступна для експериментального виявлення.

PACS: 68.35.Md, 82.65.Dy

1. Введение

Исследования молекулярных кристаллов и твердых растворов на их основе представляют собой весьма обширную область современной физики твердого тела. Интерес к таким системам

связан прежде всего с тем, что в большинстве случаев их свойства обусловлены проявлением разнообразных квантовых эффектов, не доступных для наблюдения в классических кристаллах при высоких температурах. В частности, термодинамика молекулярных криосистем (отвердевших

инертных газов, O_2 , N_2 , CH_4 и др., а также их растворов) целиком определяется характером близкодествующих ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярной связи. Таким образом, анализ особенностей в термодинамических функциях указанных систем позволяет сделать определенные заключения о природе межмолекулярного взаимодействия в них.

Наиболее полно в настоящий момент исследованы термодинамические свойства трехмерных кристаллов [1,2]. Что касается термодинамики двумерных (2D) систем такого рода, то она остается пока что малоизученной. Причина этого связана с трудностями соответствующих экспериментов на 2D образцах. Поэтому для 2D кристаллов хорошо исследованы структурные характеристики, фазовые диаграммы и некоторые детали процессов плавления-кристаллизации [3-6]. В последние несколько лет появились новые экспериментальные возможности для изучения 2D пленок при сверхнизких температурах, однако выполненные с их помощью исследования относятся почти исключительно к слоям 3He на графите [7-11], а также к комбинированным системам, состоящим из нескольких слоев водорода и гелия [12]. Очевидно, что изучение термодинамики двумерных слоев на основе других инертных газов (в частности, при наличии в них молекулярных примесей) также представляет несомненный интерес.

В настоящей статье мы хотим обратить внимание на некоторые интересные особенности в низкотемпературной теплоемкости 2D одноатомных матриц, содержащих двухатомные примеси. Получены выражения, описывающие кристаллическое поле для двухатомной примеси, учитывающие как вклад атомов 2D матрицы, так и поле, создаваемое атомами подложки. Эффективное кристаллическое поле оказывается сложной функцией ориентации примеси-ротатора. Рассчитаны спектры вращательных состояний двухатомных примесей, найдена теплоемкость системы при различных соотношениях между вкладами подложки и матрицы в суммарный кристаллический потенциал, определяющий спектр примесных возбуждений.

2. Кристаллический потенциал для двухатомной примеси в моноатомном слое

Рассмотрим моноатомный слой из атомов инертного газа, содержащий молекулы двухатомной гомоядерной примеси замещения (симметричный ротатор). Атомы в слое образуют плотноупакованную плоскую структуру, в которой каждый атом матрицы окружен шестью соседями, находящимися друг от друга на расстоянии a . Ограни-

чимся случаем достаточно слабых растворов, когда примеси в слое окружены только атомами матрицы и межпримесным взаимодействием можно пренебречь. При этом, однако, необходимо учитывать взаимодействие примеси с подложкой, в качестве которой выбрана плотноупакованная система из атомов, расстояния между которыми также равны a , но потенциальная энергия их взаимодействия с примесью отлична от таковой для взаимодействия примеси с матричными атомами. Межслоевое расстояние примем равным $c/2 = \beta a$, где параметр β в случае идеальной ГПУ структуры равен $\sqrt{2/3}$, однако здесь мы не будем накладывать на β никаких специальных ограничений. Выберем систему координат таким образом, что слой атомов инертного газа расположен в плоскости $z = 0$, а ротатор находится в начале координат. В этом случае ближайшие соседи примеси-ротатора имеют координаты $\pm a(1, 0, 0)$; $\pm a(\pm \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ (соседи в слое) и $a(\pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, -\beta)$, $a(0, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\beta)$ (соседи в подложке). Отметим, что ось z является осью симметрии третьего порядка в системе.

Необходимая нам схема расчета должна включать определение кристаллического потенциала для примеси замещения и решение уравнения Шредингера с этим потенциалом для нахождения спектра вращательных состояний дефекта. Суммарное кристаллическое поле, создаваемое окружающими примесь атомами, представим в виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1, 2} U_{\alpha}, \quad (1)$$

где U_1 — поле соседних атомов в слое; U_2 — поле атомов подложки. Ниже индексом «1» мы будем отмечать величины, относящиеся к атомам слоя, а индексом «2» — к атомам подложки.

Поскольку наше рассмотрение относится к молекулярным системам, ограничимся рассмотрением степенных потенциалов (а именно, потенциалом Леннарда-Джонса). В принципе такое ограничение не является существенным, и приведенные ниже расчеты могут быть выполнены также и для экспоненциальных потенциалов типа Букингема. В приближении ближайших соседей кристаллический потенциал для примеси может быть получен разложением суммы атом-атомных потенциалов окружения по степеням параметра $\xi = r/a$, где \mathbf{r} — радиус-вектор атома матрицы

(или подложки), отсчитанный от узла, в котором расположена примесь;

$$U_{\alpha} = 4\varepsilon_{\alpha} \left[\sigma_{\alpha}^{12} u_{12}^{(\alpha)}(r) - \sigma_{\alpha}^6 u_6^{(\alpha)}(r) \right],$$

где ε_{α} и σ_{α} — параметры потенциала Леннард-Джонса [13], а $u_{2\nu}^{(\alpha)}(r)$ ($2\nu = 6, 12$) имеет вид

$$u_{2\nu}^{(\alpha)}(r) = \sum_{i=1}^{z_{\alpha}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^{-2\nu} = \sum_{i=1}^{z_{\alpha}} R_i^{-2\nu} (1 + \xi_i^2 - 2\xi_i \cos \chi_i)^{-\nu}, \quad (2)$$

z_1 — число соседей в слое, а z_2 — в подложке; суммирование в (2) производится по координатам соседей \mathbf{R}_i ; χ_i — угол между радиус-векторами \mathbf{r} и \mathbf{R}_i . Выражение (2) может быть преобразовано к виду [14]:

$$(1 + \xi_i^2 - 2\xi_i \cos \chi_i)^{-\nu} = \sum_{m=0}^{\infty} F_m^{(\nu)}(\xi_i) \cos^m(\chi_i), \quad (3)$$

где

$$F_m^{(\nu)}(\xi) = \frac{(2\xi)^m (\nu + m - 1)!}{m! (\nu - 1)! (1 + \xi^2)^{\nu+m}}.$$

Расчет функции $F_m^{(\nu)}(\xi)$ приведен в Приложении.

Используя выражения (1), (3) и выполняя суммирование по атомам примеси, в сферической системе координат, в которой угол θ отсчитывается от оси, перпендикулярной слою, а угол φ — от центра одного из атомов слоя, получаем кристаллический потенциал для двухатомной гомоядерной примеси в виде

$$U = \frac{1}{a^{2\nu}} \sum_{m=0}^{\infty} F_m^{(\nu)}(\xi_1) \Phi_m^{(1)}(\theta, \varphi) + \left(\frac{b}{a}\right)^{(2\nu)} \sum_{m=0}^{\infty} F_m^{(\nu)}(\xi_2) \Phi_m^{(2)}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

где

$$\xi_1 = d/a, \quad \xi_2 = b d/a, \quad b = (1/3 + \beta^2)^{-1/2};$$

$2d$ — межъядерное расстояние в молекуле, а

$$\Phi_m^{(\alpha)}(\theta, \varphi) = \sum_{i=1}^{z_{\alpha}} \cos^m(\chi_i).$$

Выпишем несколько первых функций $\Phi_m^{(1)}$, $\Phi_m^{(2)}$:

$$\Phi_0^{(1)} = 6; \quad \Phi_2^{(1)} = 3 \sin^2 \theta; \quad \Phi_4^{(1)} = \frac{9}{4} \sin^4 \theta;$$

$$\Phi_6^{(1)} = \frac{3}{16} [10 + \cos 6\varphi] \sin^6 \theta.$$

Все функции $\Phi_m^{(1)}$ с нечетными m равны нулю. Далее имеем

$$\Phi_0^{(2)} = 3; \quad \Phi_1^{(2)} = -3b\beta \cos \theta;$$

$$\Phi_2^{(2)} = b^2 \left[3\beta^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right];$$

$$\Phi_3^{(2)} = -3b^3 \left[\beta^3 \cos^3 \theta + \frac{1}{2} \beta \cos \theta \sin^2 \theta - \frac{1}{12\sqrt{3}} \sin^3 \theta \sin 3\varphi \right];$$

$$\Phi_4^{(2)} = b^4 \left[3\beta^4 \cos^4 \theta + 3\beta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{\beta}{\sqrt{3}} \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + \frac{1}{8} \sin^4 \theta \right];$$

$$\Phi_5^{(2)} = -5b^5 \left[\frac{3}{5} \beta^5 \cos^5 \theta + \beta^3 \cos^3 \theta \sin^2 \theta - \frac{1}{2\sqrt{3}} \beta^2 \cos^2 \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + \frac{1}{8} \beta \cos \theta \sin^4 \theta - \frac{1}{48\sqrt{3}} \sin^5 \theta \sin 3\varphi \right];$$

$$\Phi_6^{(2)} = b^6 \left[3\beta^6 \cos^6 \theta + \frac{15}{2} \beta^4 \cos^4 \theta \sin^2 \theta - \frac{5}{\sqrt{3}} \beta^3 \cos^3 \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + \frac{15}{8} \beta^2 \cos^2 \theta \sin^4 \theta - \frac{5}{8\sqrt{3}} \beta \sin^5 \theta \cos \theta \sin 3\varphi + \sin^6 \theta \left(\frac{1}{144} \sin^2 3\varphi + \frac{1}{32} \right) \right].$$

С точностью до членов порядка $(d/a)^6$ искомым потенциал имеет вид

$$U(\theta, \varphi) = \mathcal{K}_1 \sin^2 \theta + \mathcal{K}_2 \sin^2 \theta (1 + v_1 \sin^2 \theta + v_2 \sin \theta \cos \theta \sin 3\varphi) + \mathcal{K}_3 \sin^2 \theta [1 + v_3 \sin^2 \theta + (w_1 + w_2 \sin^2 \theta) \sin \theta \cos \theta \sin 3\varphi + (w_3 \cos 6\varphi + w_4) \sin^4 \theta]. \quad (5)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\mathcal{K}_1 = 6V_2^{(1)} - b^2(6\beta^2 - 1)V_2^{(2)};$$

$$\mathcal{K}_2 = -6b^4(2\beta^4 - \beta^2)V_4^{(2)};$$

$$\mathcal{K}_3 = -6b^6\left(3\beta^6 - \frac{5}{2}\beta^4\right)V_6^{(2)};$$

$$v_1 = \frac{1}{\mathcal{K}_2}\left[\frac{9}{2}V_4^{(1)} + b^4\left(6\beta^4 - 6\beta^2 + \frac{1}{4}\right)V_4^{(2)}\right];$$

$$v_2 = -\frac{2b^4\beta}{\sqrt{3}\mathcal{K}_2}V_4^{(2)};$$

$$v_3 = \frac{6b^6}{\mathcal{K}_3}(3\beta^6 - 5\beta^4 + \frac{5}{8}\beta^2)V_6^{(2)};$$

$$w_1 = -\frac{10b^6\beta^3}{\sqrt{3}\mathcal{K}_3}V_6^{(2)};$$

$$w_2 = \frac{5b^6}{\sqrt{3}\mathcal{K}_3}(2\beta^3 - \beta/4)V_6^{(2)};$$

$$w_3 = \frac{1}{\mathcal{K}_3}\left(\frac{3}{8}V_6^{(1)} - \frac{b^6}{144}V_6^{(2)}\right);$$

$$w_4 = \frac{1}{\mathcal{K}_3}\left[\frac{15}{4}V_6^{(1)} - b^6\left(6\beta^6 - 15\beta^4 + \frac{15}{4}\beta^2 - \frac{5}{72}\right)V_6^{(2)}\right],$$

где

$$V_i^{(1)} = 4\epsilon_1\left[\left(\frac{\sigma_1}{a}\right)^{12} F_i^{(6)}(\xi_1) - \left(\frac{\sigma_1}{a}\right)^6 F_i^{(3)}(\xi_1)\right]; \quad (6)$$

$$V_i^{(2)} = 4\epsilon_2\left[\left(\frac{\sigma_2 b}{a}\right)^{12} F_i^{(6)}(\xi_2) - \left(\frac{\sigma_2 b}{a}\right)^6 F_i^{(3)}(\xi_2)\right], \quad (7)$$

значение индекса i равно порядку соответствующего члена в разложении по d/a .

Выражение (5) представляет собой разложение кристаллического потенциала по степеням параметра d/a . Первое слагаемое в (5) имеет порядок $(d/a)^2$ и дает основной вклад в потенциал, второе и третье слагаемые имеют порядок $(d/a)^4$ и $(d/a)^6$ соответственно. Отсутствие в разложении членов, отвечающих нечетным степеням, связано с тем, что мы рассматриваем только гомоядерные примеси, для которых кристаллическое поле имеет центр инверсии, и, следовательно,

перестановка атомов в молекуле-ротаторе (замена d на $-d$) не должна изменять вид выражения для потенциала. Зависимость от угла φ возникает во втором и третьем слагаемых в (5), причем члены, содержащие $\sin 3\varphi$, возникают вследствие влияния подложки, а наличие членов, содержащих $\cos 6\varphi$, связано как с подложкой, так и с вкладом соседей в слое. Отметим, что при записи потенциала для примеси в трехмерном кристалле [14], где имеются симметрично расположенные идентичные атомы верхнего и нижнего слоев, слагаемые четвертого и шестого порядков малости, пропорциональные $\sin 3\varphi$, исчезают, и зависимость от φ остается только в слагаемом шестого порядка, включающем сомножитель $\cos 6\varphi$.

Знак отдельных слагаемых в потенциале (5) определяется относительной величиной и знаком параметров (6) и (7), через которые выражаются коэффициенты \mathcal{K} , v и w . Величины (6) и (7) сложным образом зависят как от параметров потенциала Леннард-Джонса σ и ϵ , так и от параметров решетки a и β . Последние, в свою очередь, зависят от распределения потенциальных минимумов на подложке, так что в конечном итоге их значения могут заметно отличаться от таковых для массивного кристалла. Таким образом, амплитуда и знак кристаллического поля, в котором движется примесный ротатор, могут быть различными в зависимости от конкретной структуры системы.

Обратим внимание на то, что в настоящем разделе выписан потенциал с точностью до членов порядка $(d/a)^6$. Такое представление не является случайным. Несмотря на то что следующий раздел будет посвящен в основном вычислению вращательного спектра примеси в главном по d/a приближении, слагаемые потенциала (5) $\propto (d/a)^6$ понадобятся для выполнения оценок, относящихся к режиму плоского ротатора (см. разд. 3). Помимо этого, приведенное представление позволяет проиллюстрировать все особенности структуры потенциала, связанные с его симметрией.

3. Спектр вращательных состояний примесной молекулы

Вращательные состояния примесной молекулы определяются как решения уравнения Шредингера с потенциалом (5):

$$\left[-\Delta_{\theta,\varphi} + \frac{1}{B}U(\theta, \varphi)\right]\psi_{lm}(\theta, \varphi) = \epsilon_{lm}\psi_{lm}(\theta, \varphi), \quad (8)$$

где $\Delta_{\theta,\varphi}$ — угловая часть лапласиана; $B = \hbar^2/2I$ — вращательная постоянная; I — момент инер-

ции молекулы; $\varepsilon_{lm} = E_{lm}/B$, E_{lm} — энергия вращательного состояния, которое классифицируется по квантовым числам l и m (в случае свободного ротатора эти числа отвечают значениям квадрата и z -проекции полного момента примесной молекулы). Поскольку потенциал (5) имеет достаточно сложный вид, получить решение уравнения (8) в общем случае возможно только численными методами.

Начнем рассмотрение с построения некоторых приближенных решений, что позволит описать свойства интересующей нас системы аналитически и выяснить основные принципиальные черты ее поведения. Тем самым получим качественную физическую картину изучаемого явления, которая в дальнейшем при необходимости может быть уточнена в различных деталях.

Естественным способом построения приближенных решений уравнения (8) представляется ограничение числа слагаемых в кристаллическом потенциале (5). В качестве основного приближения рассмотрим решение, которое получается с первым членом потенциала (5):

$$\mathcal{U}(\theta) = K \sin^2 \theta, \quad (9)$$

где $K \approx \mathcal{K}_1$ — константа кристаллического поля. В силу сделанных в конце предыдущего раздела замечаний ясно, что из общих соображений не может быть сделано никаких предварительных заключений относительно знака K . В связи с этим следует рассматривать оба случая, $K > 0$ и $K < 0$. Совершенно очевидно, что эти случаи отвечают двум физически различным ситуациям. Так, при $K > 0$ ротатор в своем равновесном положении ориентирован перпендикулярно слою. При этом слабовозбужденные состояния примеси представляют собой осцилляции в двумерной изотропной параболической яме (либрационное движение). При $K < 0$ в положении равновесия примесь лежит в плоскости слоя, и ее поведение при низких температурах должно быть аналогично движению плоского ротатора, момент которого прецессирует вокруг оси z . Таким образом, можно ожидать, что термодинамические характеристики примесной подсистемы в пределе низких температур должны быть существенно различными в двух перечисленных случаях.

Следует, однако, отметить одно важное обстоятельство. Если в случае $K > 0$ (осциллятор) свойства системы определяются только характером зависимости потенциала от угла θ , а зависимость от угла φ оказывается несущественной, то в случае $K < 0$ (плоский ротатор) ситуация весьма нетривиальна и требует специального учета зави-

симости потенциала от φ . Возникающие при этом проблемы будут специально обсуждены в конце данного раздела.

Итак, мы решаем уравнение Шредингера

$$\left[-\Delta_{\theta,\varphi} + \frac{K}{B} \sin^2 \theta \right] \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = \varepsilon_{lm} \Psi_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10)$$

Поскольку потенциал в уравнении (10) не зависит от φ , будем искать решение в виде

$$\Psi_{lm} = \Psi_{lm}(\theta) e^{im\varphi},$$

где m — квантовое число, имеющее обычный смысл проекции момента на ось z . Функция $\Psi_{lm}(\theta)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{d\Psi_{lm}}{dx} + \frac{m^2}{1-x^2} \Psi_{lm} \pm p^2 (1-x^2) \Psi_{lm} = \varepsilon_{lm} \Psi_{lm}, \quad (11)$$

где $x = \cos \theta$; $p = \sqrt{|K|/B}$, а знак перед p^2 в (11) совпадает со знаком K . Собственными функциями уравнения (11) являются сплюснутые или вытянутые угловые сфероидальные функции [15,16] со знаком плюс или минус в указанном уравнении соответственно. Поскольку потенциал (9) есть четная функция, решения уравнения (11) классифицируются по четности, т.е. четным и нечетным состояниям соответствуют четные и нечетные значения параметра $l-m$ [15]. Основное состояние ε_{00} является невырожденным, как и все состояния с $m=0$, а все остальные состояния с $l \geq 1$ двукратно вырождены ($m \leq l$).

В общем случае решения уравнения (11) представляются в виде разложений по присоединенным полиномам Лежандра [15]. Во многих физически интересных случаях, однако, свойства рассматриваемых систем таковы, что вращательная константа B примеси достаточно мала, а кристаллическое поле имеет значительную интенсивность, так что параметр $|K|/B \gg 1$ (в качестве примера сошлемся на растворы типа Ag-N_2 , для которых типичное значение $K/B \sim 20$ [2]). В этом случае спектр может быть получен аналитически с помощью асимптотических методов [15]. Поскольку, как будет видно ниже, соответствующие асимптотики достаточно точно отражают положение нижних уровней в системе, есть основания полагать, что с их помощью можно получить вполне адекватное описание термодинамики примесной подсистемы при низких температурах. По этой причине в настоящей работе ограничимся исследованием систем, для которых $p^2 \gg 1$.

Дальнейший анализ должен быть проведен раздельно для случаев положительных и отрицательных значений константы кристаллического поля K .

Начнем со случая $K > 0$, для которого воспользуемся известным асимптотическим представлением спектра [15]:

$$\epsilon_{lm} = 2ps - \frac{1}{2}(s^2 + 1 - m^2), \quad (12)$$

где $s = 2n + m + 1$, а

$$n = \begin{cases} (l - m)/2 & l - m \text{ четное,} \\ (l - m - 1)/2 & l - m \text{ нечетное.} \end{cases} \quad (13)$$

При записи (12) мы ограничились двумя старшими членами разложения, опустив слагаемые $\sim 1/p$ и выше. Кроме того, мы пренебрегли экспоненциально малыми слагаемыми ($\sim p^{s+1} \times \exp(-2p)$) асимптотического ряда. Следует подчеркнуть, что в действительности параметром разложения здесь является отношение s/p [15,16], так что представление (12) справедливо, по существу, для низколежащих уровней с $l \leq 3$. Поскольку нас интересует прежде всего низкотемпературное поведение системы, далее ограничимся учетом только этих уровней. Для дальнейшего также будет важна классификация состояний по четности, так как в зависимости от изотопной модификации примесная молекула может иметь четный или нечетный полный спин, и это, в свою очередь, влияет на вид статистической суммы системы [17]. Примером различного термодинамического поведения криорастворов с такими примесями могут служить системы $^{14}\text{N}_2\text{-Ar(Kr)}$ и $^{15}\text{N}_2\text{-Ar(Kr)}$ [18]. Таким образом, мы выделяем систему четных

$$\begin{aligned} \epsilon_{00}^g &= 2p - 1; & \epsilon_{11}^g &= 4p - 2, \\ \epsilon_{20}^g &= 6p - 5; & \epsilon_{22}^g &= 6p - 3 \end{aligned} \quad (14)$$

и нечетных

$$\begin{aligned} \epsilon_{10}^u &= 2p - 1; & \epsilon_{21}^u &= 4p - 2, \\ \epsilon_{30}^u &= 6p - 5; & \epsilon_{32}^u &= 6p - 3 \end{aligned} \quad (15)$$

уровней, имеющих различные относительные кратности вырождения g_g и g_u . Как видно из (12), при $p \rightarrow \infty$ примесь ведет себя как гармонический осциллятор, что и было отмечено выше.

В случае $K < 0$ асимптотический спектр (в котором также опущены слагаемые порядка $1/p$ и выше) имеет вид [15]

$$\begin{aligned} \epsilon_{lm} &= -p^2 + p - \frac{3}{4} + (2p - \frac{1}{2})(l - m) - \\ & - \frac{1}{2}(l - m)^2 + m^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь фактическим малым параметром разложения является отношение $[2(l - m) + 1]/p$, так что и в этом случае мы ограничиваемся уровнями с $l \leq 3$. Таким образом, имеем четные

$$\begin{aligned} \epsilon_{00}^g &= -p^2 + p - 3/4; & \epsilon_{11}^g &= -p^2 + p + 1/4; \\ \epsilon_{22}^g &= -p^2 + p + 13/4 \end{aligned} \quad (17)$$

и нечетные

$$\epsilon_{10}^u = -p^2 + 3p - 7/4; \quad \epsilon_{21}^u = -p^2 + 3p - 3/4 \quad (18)$$

уровни. При $p \rightarrow \infty$ спектр (16) с точностью до константы, как и следовало ожидать, совпадает со спектром плоского свободного ротатора [19].

Обратим внимание на то, что случай $K < 0$ требует более обстоятельного рассмотрения. Этот случай соответствует движению ротатора вблизи экваториальной плоскости $\theta = \pi/2$ по потенциальному рельефу, который формируется, с одной стороны, слагаемыми и сомножителями, зависящими от θ (они формируют «желоб», в котором гантель, вращаясь по ϕ , совершает либрации по θ). С другой стороны, при смещении вдоль «желоба» примесь движется в поле, зависящем от ϕ . Эта зависимость определяется опущенными ранее слагаемыми в разложении потенциала (5). Такие слагаемые могут оказаться существенными в том случае, если они приведут к появлению в системе уровней, которые попадут в интервал энергий, отвечающих нижним уровням для движения по θ (см. (16)–(18)), и тем самым определяют (вместо выписанного ранее спектра (16)) низкотемпературную термодинамику системы.

Приведем некоторые оценки, относящиеся к анализу указанной ситуации. Будем считать, что движение происходит в столь узком интервале углов $\theta = \pi/2 + \gamma$ ($\gamma \ll 1$), что для его описания можно ограничиться членами нулевого порядка по γ . Таким образом, движение определяется уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} - \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \sigma_0 \cos 6\phi \right] \Psi(\gamma, \phi) = \epsilon \Psi(\gamma, \phi), \quad (19)$$

в котором

$$\sigma_0 = \mathcal{K}_3 \omega_3 / B, \quad (20)$$

а потенциал зависит только от одной переменной φ . При этом переменная γ формально принадлежит интервалу $[-\pi/2; \pi/2]$. Переменные в уравнении (19) разделяются, и зависящая от γ часть отделяется очевидным образом, после чего для определения движения вдоль φ получаем уравнение Матье:

$$-\frac{\partial^2 \psi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + (n^2 - \varepsilon + \sigma_0 \cos 6\varphi) \psi(\varphi) = 0,$$

где n — константа разделения ($n = 0, 1, \dots$). Первые пять уровней имеют значения

$$\begin{aligned} (\varepsilon_0^g - n^2)/9 &= -q^2/2; \quad (\varepsilon_1^g - n^2)/9 = 1 + q - q^2/8; \\ (\varepsilon_2^g - n^2)/9 &= 4 + 5q^2/12 \end{aligned} \quad (21)$$

(четные уровни) и

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1^u - n^2)/9 &= 1 - q - q^2/8; \quad (22) \\ (\varepsilon_2^u - n^2)/9 &= 4 - q^2/12 \end{aligned}$$

(нечетные уровни), причем $q = \sigma_0/18$. Все уровни с $n \neq 0$ двукратно вырождены.

Обратим внимание на то, что, как показывают численные оценки для конкретных систем, $q \ll 1$ (например, для примеси N_2 в аргоне $q \sim 10^{-3}$). Таким образом, слагаемые в (21), (22), зависящие от q , можно при оценках опустить. С этой точностью получаем спектр, нижайшие уровни в котором имеют вид $\varepsilon \sim n^2$. Этот результат связан именно с финитным движением по углу θ и с достаточной точностью совпадает с (17), (18). По этой причине ясно, что при $K < 0$ положение нижайших уровней в спектре и, следовательно, низкотемпературная термодинамика будут определяться прежде всего зависимостью потенциала от переменной θ . Это, в частности, означает, что с принятой здесь асимптотической точностью нам достаточно пользоваться спектром, описываемым выражениями (17), (18).

4. Теплоемкость примесной подсистемы

Статистическую сумму и термодинамические функции системы можно получить стандартным образом с использованием спектров возбуждений, приведенных в предыдущем разделе. Статистическая сумма двухатомной примеси может быть представлена в виде [17]

$$Z = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (23)$$

где Z_g и Z_u — вклады четных и нечетных состояний соответственно. Поскольку здесь нас интере-

сует в первую очередь получение качественной картины явлений, ограничимся случаем, когда спин ядер ротатора равен единице. В этом случае $g_g = 2/3$ и $g_u = 1/3$.

Внутренняя энергия примесной подсистемы в расчете на одну молекулу примеси равна

$$E = T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Соответственно примесная теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, есть

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v.$$

Остановимся вначале на аналитических асимптотиках. Для случая $K > 0$ получаем

$$\begin{aligned} C_v &= \Theta^{-2} \left[2(2p-1)^2 \exp\left(-\frac{2p-1}{\Theta}\right) + \right. \\ &\quad \left. + (4p-4)^2 \exp\left(-\frac{4p-4}{\Theta}\right) \right], \end{aligned} \quad (24)$$

где $\Theta = T/B$ — безразмерная температура. Формула (24) представляет собой первые два члена в разложении теплоемкости по степеням малого параметра $\exp(-2p/\Theta) \ll 1$. В случае $K < 0$ теплоемкость имеет вид

$$\begin{aligned} C_v &= \tilde{Z}^{-1} \Theta^{-2} \left\{ 2g_g \left[\exp\left(-\frac{1}{\Theta}\right) + 16 \exp\left(-\frac{4}{\Theta}\right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + g_u \left[(2p-1)^2 \exp\left(-\frac{2p-1}{\Theta}\right) + 8p^2 \exp\left(-\frac{2p}{\Theta}\right) \right] \right\} - \\ &\quad - \left(\frac{E}{B\Theta} \right)^2, \end{aligned} \quad (25)$$

здесь

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= g_g \left\{ 1 + 2 \left[\exp\left(-\frac{1}{\Theta}\right) + \exp\left(-\frac{4}{\Theta}\right) \right] \right\} + \\ &\quad + g_u \left[\exp\left(-\frac{2p-1}{\Theta}\right) + 2 \exp\left(-\frac{2p}{\Theta}\right) \right]; \\ \frac{E}{B} &= \tilde{Z}^{-1} \left\{ 2g_g \left[\exp\left(-\frac{1}{\Theta}\right) + 4 \exp\left(-\frac{4}{\Theta}\right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + g_u \left[(2p-1) \exp\left(-\frac{2p-1}{\Theta}\right) + 4p \exp\left(-\frac{2p}{\Theta}\right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

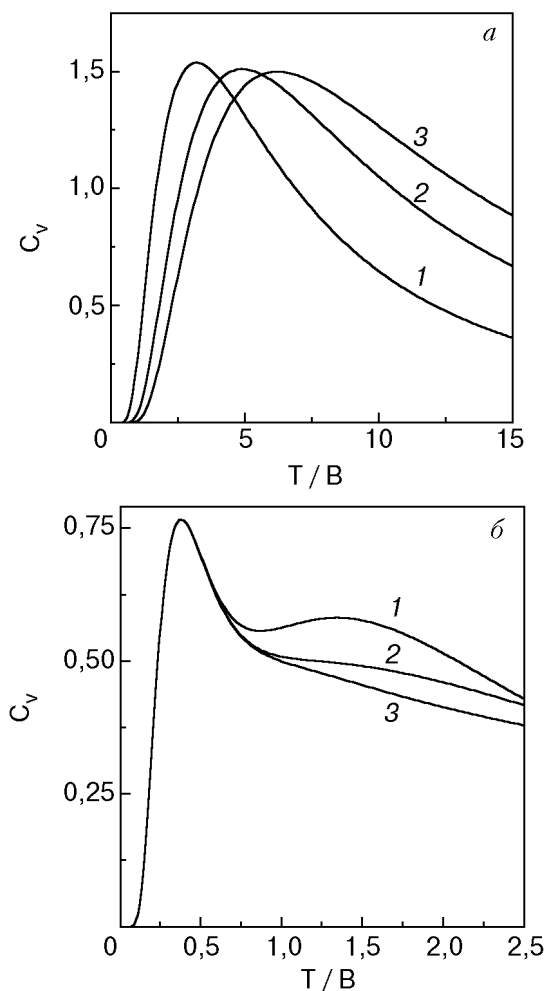


Рис. 1. Температурные зависимости примесной теплоемкости для случаев $K > 0$ (а) и $K < 0$ (б) при различных значениях амплитуды кристаллического поля p^2 : 10 (1), 20 (2) и 30 (3). Безразмерная теплоемкость рассчитана на одну молекулу примеси.

На рис. 1,а представлены температурные зависимости примесной теплоемкости для случая $K > 0$ (либрационный режим) при трех значениях амплитуды кристаллического поля $p^2 = 10, 20, 30$. Максимум теплоемкости находится при температуре $T \sim B(\sqrt{K/B} - 1/2)$. По мере увеличения интенсивности кристаллического поля (с ростом K) максимум теплоемкости сдвигается в сторону высоких температур, незначительно уменьшаясь по амплитуде. При $T \rightarrow \infty$ чисто осцилляторная теплоемкость должна была бы выходить на закон равномерного распределения ($C_v \rightarrow 2$), однако при достаточно высоких температурах становится заметным вклад от второго слагаемого в (12), и кривая теплоемкости уходит вниз, приближаясь к зависимости, которая имела бы место для заторможенного пространственного ротатора (энергия становится сравнимой с глубиной ямы). Поскольку, однако, нас интересуют низкотемпературные осо-

бенности теплоемкости, не будем далее обсуждать высокотемпературную часть рассчитанной зависимости.

На рис. 1,б приведена температурная зависимость примесной теплоемкости для случая $K < 0$ (заторможенный плоский ротатор), имеющая выраженный низкотемпературный пик при $T \sim B/2$, положение которого не зависит от амплитуды кристаллического поля. Обратим внимание на то, что расчет, основанный лишь на учете нескольких нижайших уровней, справедлив для не слишком высоких температур. Тем не менее ясно, что в наиболее интересной для нас области низкотемпературного пика теплоемкости результаты, полученные с помощью аналитических асимптотик, дают качественно верную физическую картину изучаемого явления.

Проведенный анализ показывает, что подсистема двухатомных молекулярных примесей-ротаторов в двумерной одноатомной криоматрице демонстрирует наличие выраженных аномалий примесной теплоемкости в области низких температур. Положение низкотемпературных пиков теплоемкости и их зависимость от значения константы кристаллического поля оказываются различными в зависимости от соотношения между параметрами взаимодействия примеси с подложкой и атомами матрицы. Таким образом, можно ожидать, что экспериментальное наблюдение и исследование описанных выше эффектов может дать полезную информацию о деталях этого взаимодействия.

Приложение 1

Выражение $(1 + \xi^2 - 2\xi \cos \chi)^{-\nu}$ является производящей функцией для ультрасферических многочленов (полиномов Гегенбауэра $C_n^{(\nu)}(x)$ [16]:

$$(1 + \xi^2 - 2\xi \cos \chi)^{-\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{(\nu)}(\cos \chi) \xi^n, \quad (\text{П.1})$$

где

$$C_n^{(\nu)}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^m \frac{\Gamma(\nu + n - m)}{m!(n - 2m)!} (2x)^{n-2m}. \quad (\text{П.2})$$

Квадратные скобки в верхнем пределе суммирования — оператор взятия целой части от числа. Для удобства расчетов далее будем полагать, что ν — целое число.

Если $n = 2N$, то преобразуем полином $C_n^{(\nu)}(x)$ следующим образом:

$$C_{2N}^{(v)}(x) = \frac{1}{\Gamma(v)} \sum_{m=0}^N (-1)^m \frac{\Gamma(v + 2N - m)}{m!(2(N - m))!} (2x)^{2(N-m)}, \quad = \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{K-1} \frac{z^{K-1}}{z+1} = \sum_{j=0}^{K-1} \binom{K-1}{j} \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^j \frac{1}{z+1} \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{K-1-j} z^{K-1} =$$

произведем замену $p = N - m$:

$$C_{2N}^{(v)} = \frac{(-1)^N}{\Gamma(v)} \sum_{p=0}^N (-1)^p \frac{\Gamma(v + N + p)}{(N - p)!(2p)!} (2x)^{2p}. \quad (\text{П.3})$$

Аналогично для $n = 2N + 1$ получаем

$$C_{2N+1}^{(v)} = \frac{(-1)^N}{\Gamma(v)} \sum_{p=0}^N (-1)^p \frac{\Gamma(v + N + p + 1)}{(N - p)!(2p + 1)!} (2x)^{2p+1}. \quad (\text{П.4})$$

Подставим формулы (П.3) и (П.4) в выражение (П.1):

$$(1 + \xi^2 - 2\xi \cos \chi)^{-v} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[C_{2n}^{(v)}(\cos \chi) \xi^{2n} + C_{2n+1}^{(v)}(\cos \chi) \xi^{2n+1} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\xi^{2n} \frac{(-1)^n}{\Gamma(v)} \sum_{p=0}^n (-1)^p \frac{\Gamma(v + n + p)}{(n - p)!(2p)!} (2 \cos \chi)^{2p} + \xi^{2n+1} \frac{(-1)^n}{\Gamma(v)} \sum_{p=0}^n (-1)^p \frac{\Gamma(v + n + p + 1)}{(n - p)!(2p + 1)!} (2 \cos \chi)^{2p+1} \right].$$

В последнем выражении поменяем порядок суммирования и произведем замену $m = n - p$. В результате получим

$$(1 + \xi^2 - 2\xi \cos \chi)^{-v} = \sum_{p=0}^{\infty} F_p^{(v)}(\xi) (\cos \chi)^p, \quad (\text{П.5})$$

где

$$F_p^{(v)}(\xi) = \frac{(2\xi)^p}{\Gamma(v)p!} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\Gamma(v + m + p)}{m!} \xi^{2m}. \quad (\text{П.6})$$

Чтобы получить более простое выражение для функции $F_p^{(v)}$, рассмотрим следующую сумму:

$$\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\Gamma(K + m)}{m!} z^m = \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{K-1} z^{K-1} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m z^m =$$

$$= \frac{(K - 1)!}{(z + 1)^K} \sum_{j=0}^{K-1} \binom{K-1}{j} (-1)^j (z + 1)^{K-1-j} z^j = \frac{\Gamma(K)}{(z + 1)^K}.$$

Таким образом,

$$\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\Gamma(K+m)}{m!} z^m = \frac{\Gamma(K)}{(z+1)^K}, \quad (\text{П.7})$$

где $\binom{i}{j}$ — биномиальный коэффициент; $\Gamma(n)$ — гамма-функция. Подставим (П.7) в формулу (П.6) и окончательно получим

$$F_p^{(v)}(\xi) = \frac{\Gamma(v + p)}{\Gamma(v) \Gamma(p + 1)} \frac{(2\xi)^p}{(1 + \xi^2)^{v+p}} = \frac{(v + p - 1)!}{(v - 1)!p!} \frac{(2\xi)^p}{(1 + \xi^2)^{v+p}}. \quad (\text{П.8})$$

1. *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Academic Press (1977).
2. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP, New York (1997).
3. J. G. Dash, *ФНТ* **1**, 839 (1975).
4. K. J. Standburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
5. M. H. W. Chan, A. D. Migone, K. D. Miner, and Z. R. Li, *Phys. Rev.* **B30**, 2681 (1984).
6. R. D. Eppers and B. Kuchta, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 272 (1998).
7. D. S. Greywall, *Phys. Rev.* **B41**, 1842 (1990).
8. M. Siqueira, J. Niéki, B. Cowan, and J. Saunders, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2600 (1997).
9. K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3451 (1997).
10. C. Bauerle, J. Bossy, Yu. M. Bunkov, A. S. Chen, and H. Gogfrin, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 345 (1998).
11. M. Roger, C. Bauerle, Yu. M. Bunkov, A. S. Chen, and H. Gogfrin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1308 (1998).
12. O. E. Vilches, R. C. Ramos, Jr., and D. A. Ritter, *Czech. J. Phys.* **46-Suppl S1**, 397 (1996).
13. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
14. К. А. Чишко, *ФНТ* **13**, 296 (1987).
15. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сфероидалные функции*, Наука, Москва (1976).
16. *Справочник по специальным функциям*, М. Абрамовиц, И. Стиган (ред.), Наука, Москва (1979).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
18. T. N. Antsygina, K. A. Chishko, and V. A. Slusarev, *Phys. Rev.* **B55**, 3548 (1997).
19. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*. Мир, Москва (1974).

Thermodynamics of atomic monolayer with diatomic substituting impurities

M. I. Poltavskaya and K. A. Chishko

The low temperature thermodynamics of a two-dimensional ($2D$) monoatomic crystalline matrix containing diatomic molecular impurities has been investigated theoretically. Monoatomic layers of inert gases (Ne, Ar, Kr, Xe) that include molecules like N_2 , O_2 , etc. are typical examples of such the systems. The pure hydrogen layers can be considered as another example of the above mentioned crystals because they are in fact the mixtures of ortho- and para-components. Taking into account the contribution from both $2D$ matrix and substrate atoms we have obtained expressions which describe a crystal field for a diatomic impurity. The effective crystal

field turned out be a complicated function of the impurity rotator orientation. In particular, the rotator equilibrium orientation depends strongly on the relation between amplitudes of the matrix and substrate fields. If an attraction for the substrate is dominant, the rotator in equilibrium is aligned with the normal to the layer. In the opposite case its equilibrium orientation corresponds to one of the three equivalent positions in the layer plane. In the above two cases the spectra of rotational states of diatomic impurities and, therefore, the thermodynamical characteristics of the system are essentially different. The impurity heat capacity shown a low temperature peak at temperature $T \sim B/2$ (B is the rotating constant) for the rotator in the layer plane, and at $T \sim \sqrt{KB}$ (K is the crystal field amplitude) for the rotator normal to the layer. The behavior of the system is in principle available for experimental observation.