

## КУЛОНОВСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА СИММЕТРИЧНЫХ ПЛОСКИХ РЕШЕТКАХ

*В.М.Розенбаум*

*Институт химии поверхности АН Украины  
252022 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 7 декабря 1993 г.

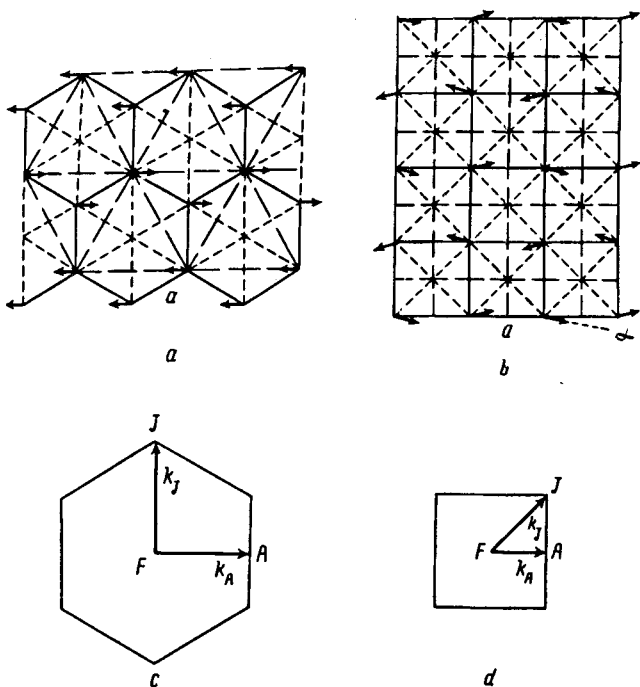
Свойства симметрии фурье-компонент тензоров мультипольных разложений в симметричных точках первой зоны Бриллюэна квадратной и треугольной решеток, а также цепочечное представление кулоновских взаимодействий позволили установить энергетические характеристики ориентационных структур с помощью минимального числа независимых параметров. Определено, в частности, основное состояние диполей на сложной шестиугольной решетке.

Характер ориентационного упорядочения молекул, адсорбированных на поверхностях твердого тела или интеркалированных в слоистые кристаллы, определяется видом адсорбционных потенциалов и типом межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Для полярных молекул на диэлектрических подложках доминируют диполь-дипольные взаимодействия, которые при достаточной поворотной подвижности молекул в плоскости поверхности формируют однородные или слоистые (с удвоенным периодом решетки) ориентационные структуры, устойчивые относительно термодинамических флуктуаций в определенной области низких температур [3] (такое упорядочение при  $T < 25$  К недавно наблюдалось в системе  $\text{CO}/\text{NaCl}(100)$  [4]). Ориентационные конфигурации молекул органических красителей на подложках также отличаются большим разнообразием, причем их экситонные состояния определяются кулоновскими взаимодействиями электронных возбуждений отдельных молекул [5, 6]. Таким образом, актуально построение теории дипольных (и высших мультипольных) взаимодействий на плоских решетках, которая в отличие от прямых численных расчетов (не имеющих большой эвристической ценности) дала бы возможность найти аналитические связи между структурой системы и различными ее наблюдаемыми свойствами. Такая программа частично реализована в работе [7], где энергии и структуры основных состояний диполей, частоты их ориентационных колебаний и температуры фазовых переходов оказались при помощи цепочечного представления взаимодействий достаточно просто связанными с геометрическими параметрами двумерной решетки Брауэ.

В данном сообщении мы опишем основное состояние диполей на сложной шестиугольной решетке и покажем, что при адсорбционных потенциалах, стремящихся ориентировать диполи перпендикулярно поверхности, колебательный (или электронный) спектр системы с наклонными ориентациями дипольных моментов характеризуется давидовским расщеплением спектральных линий (аналогично экспериментальному результату на квадратной решетке [4]). Это обстоятельство представляется нам достаточно важным, поскольку шестиугольные решетки реализуются на базисной грани графита и для этой подложки накоплен большой объем адсорбционных исследований [8, 9]. Кроме того, будет показано, что всего двумя независимо вычисляемыми решеточными суммами определяются характеристики основных ориентационных состояний диполей

на треугольной и шестиугольной решетках, причем эти суммы вычисляются практически точно при учете нескольких первых членов ряда цепочечного представления взаимодействий. Такое же утверждение справедливо и для квадратной решетки.

Идея цепочечного представления взаимодействий дипольных решеток принадлежит Ван-дер-Хоффу и Бенсону [10]. С ее помощью в работе [11] была впервые записана энергия взаимодействия двух параллельных цепочек диполей с произвольной сдвижкой узлов в соседних цепочках (необходимые соотношения можно найти также в [1, 2, 7]), анализ которой показал, что диполям выгодно ориентироваться вдоль осей цепочек с наименьшими межузельными расстояниями и иметь параллельные ориентации в цепочках со сдвинутыми узлами (например, треугольная решетка) или антипараллельные в цепочках с несмещенными узлами (прямоугольная решетка). Понимание этой закономерности оказывается достаточным для предсказания структуры ориентаций диполей в основном состоянии на шестиугольной решетке (см. рисунок *a*). Соответствующую энергию взаимодействия можно вычислить непосредственно в цепочечном представлении. Однако гораздо изящнее связать эту величину с уже рассчитанными ранее параметрами треугольной решетки, используя соображения дуальности и подобия плоских решеток, хорошо зарекомендовавшие себя в статистической физике точно решаемых моделей [12].



Преобразования дуальности и подобия плоских симметричных решеток: *a* – структура ориентаций дипольных моментов в основном состоянии на шестиугольной решетке и связанные с ней треугольные решетки и подрешетки; *b* – дуальные квадратные решетки и подрешетки; *c* и *d* – первые зоны Бриллюэна треугольной и квадратной решеток

При этом уместно заметить, что узлы шестиугольной решетки со стороны шестиугольника, равной  $a$ , образуют две треугольные подрешетки со сторонами  $a\sqrt{3}$ , а также совпадают с  $2/3$  узлов треугольной решетки со сторонами  $a$ . В этой структуре каждый третий горизонтальный ряд узлов оказывается свободным от диполей. Структуры с различными ориентациями диполей в подрешетках масштаба  $a\sqrt{3}$  могут описываться соответствующей

фурье-компонентой взаимодействий на треугольной решетке масштаба  $a$  или линейными комбинациями этих компонент в симметричных точках первой зоны Бриллюэна (рисунок с). И, наконец, для взаимодействий, спадающих степенным образом с расстоянием по закону  $r^{-n}$  ( $n = 3$  для диполь-дипольных взаимодействий), можно связать между собой энергии однородных структур на подобных решетках разного масштаба, выражая, тем самым, энергии взаимодействий подрешеток. Тогда энергия шестиугольной решетки диполей (с дипольными моментами  $\mu$ ), содержащая  $N$  узлов в основной области

$$\tilde{H}_{F,A} = \frac{1}{2} N \frac{\mu^2}{a^3} \tilde{D}_{F,A}, \quad (1)$$

в ферроэлектрическом ( $F$ ) и слоистом антиферроэлектрическом ( $A$ ) состояниях определяется минимальными собственными значениями фурье-компонент тензора диполь-дипольных взаимодействий на треугольной решетке в симметричных точках первой зоны Бриллюэна  $k = 0$  ( $D_F = -5,517088$ ) и  $k = k_A$  ( $D_A = -4,094910$ ):

$$\begin{aligned} \tilde{D}_F &= 2^{-1}(1 + 3^{-3/2})D_F = -3,289426, \\ \tilde{D}_A &= 2^{-1}[3^{-1}D_F + (1 + 3^{-1/2})D_A] = -4,149068 \end{aligned} \quad (2)$$

(здесь и ниже все цифры, за исключением последней, являются точными). Последнее значение минимально возможно и определяет структуру основного состояния, изображенную на рисунке а.

В случае наклонных ориентаций диполей к плоскости решетки (с углом  $\theta$ , отсчитываемым от нормали к этой плоскости) возникает ориентационная неэквивалентность молекул, приходящихся на одну элементарную ячейку двумерного кристалла, и давидовское расщепление спектральных линий в двух перпендикулярных поляризациях:

$$\Delta\omega_{D_{av}} = \omega_{k=0}^{\parallel} - \omega_{k=0}^{\perp} = (\chi/a^3)\omega_0[(\tilde{D}_F - \tilde{D}_A)\sin^2\theta - (\tilde{D}_F^z - \tilde{D}_A^z)\cos^2\theta], \quad (3)$$

где  $\chi$  и  $\omega_0$  - поляризуемость и частота индивидуальной молекулы (колебательная или электронная в зависимости от типа изучаемого спектра), а  $z$ -е проекции соответствующих фурье-компонент определяются соотношениями

$$\tilde{D}_F^z = -2\tilde{D}_F = -(1 + 3^{-3/2})D_F; \quad \tilde{D}_A^z = -\tilde{D}_A - \tilde{D}_{A'} = 3^{-1}D_J = 6^{-1}(3^{-1/2} - 1)D_F. \quad (4)$$

Здесь  $\tilde{D}_{A'}$  ( $> \tilde{D}_A$ ) - второе собственное значение рассматриваемого тензора для шестиугольной решетки в точке  $k = k_A$ . Отметим, что тождества  $D_F^z = -2D_F$ ,  $D_J^z = -2D_J$  имеют место и для треугольной решетки, а  $D_A^z = -D_A - D_{A'} = D_F/3$ . Таким образом, все необходимые дипольные решеточные суммы на шестиугольной и треугольной решетках выражаются через две суммы  $D_F$  и  $D_A$  на треугольной решетке.

Соотношения вида (3) для величин давидовских расщеплений спектра системы с наклонными ориентациями дипольных моментов к плоскостям прямоугольной или квадратной решеток были получены в [13, 14] и содержали в качестве величин  $D$  решеточные суммы соответствующих решеток. Используя преобразования дуальности и подобия для квадратных решеток с масштабами  $a$ ,  $2a$  и  $a/\sqrt{2}$  (рисунок б), аналогичные приведенным выше, получаем следующие связи между решеточными суммами в симметричных точках первой зоны

Бриллюэна (рисунок *d*):

$$D_F^z = -2D_F, \quad D_A^z = -D_A - D_{A'} = 2^{-1}(2^{1/2} - 1)D_F, \quad D_J^z = -2D_J = (2 - 2^{1/2})D_F, \quad (5)$$

$$D_F = -4,516811, \quad D_A = -5,098873.$$

Приведенные величины определяют и структуры устойчивых конфигураций диполей квадратной решетки во внешнем электрическом поле [15]. Поэтому все результирующие соотношения для упомянутых в этой заметке задач можно выразить через две независимые решеточные суммы:  $D_F$  и  $D_A$ .

В заключение отметим, что цепочечное представление дипольных взаимодействий, используемое для точного расчета величин  $D_F$  и  $D_A$  на различных решетках, может быть обобщено для случая кулоновских взаимодействий двух линейных подсистем с произвольной плотностью заряда  $\rho(x)$ , которые отстоят друг от друга на расстояние  $y_0$  и смещены вдоль оси  $x$  на расстояние  $x_0$ :

$$U(x_0, y_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(x)\rho(x')dx dx'}{[(x_0 + x - x')^2 + y_0^2]^{1/2}} = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_k|^2 e^{ikx_0} K_0(|ky_0|) dk \quad (6)$$

( $K_0(z)$  – функция Макдональда). Такое обобщение позволяет легко продвинуться по пути аналитической записи результатов для высших мультипольных поправок. В частности, исследованное в [16] снятие вырождения по углу  $\alpha$  основного состояния с вихревой структурой (рисунок *b*)

$$H_A = \frac{1}{2} N \frac{\mu^2}{a^3} [D_A + (b + c \sin^2 2\alpha)\xi^2] \quad (7)$$

( $\xi$  – отношение линейного размера полярной молекулы к постоянной  $a$  квадратной решетки) можно дополнить точными значениями коэффициентов  $b$  и  $c$ :  $b = 2,660767$ ,  $c = 13,534243$ .

Эта работа была поддержана грантом Фонда Сороса, присужденным Американским физическим обществом, а также Государственным фондом фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

1. В.М.Огенко, В.М.Розенбаум, А.А.Чуйко, Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов, Киев: Наукова думка, 1991.
2. В.М.Розенбаум, В.М.Огенко, А.А.Чуйко, УФН **161** (10), 79 (1991).
3. Ю.М.Малозовский, В.М.Розенбаум, ЖЭТФ **98**, 265 (1990).
4. J.Heidberg, E.Kampshoff, R.Kühnemuth et al., Surf. Sci. **269/270**, 128 (1992).
5. K.Norland, A.Ames, and T.Taylor, Photogr. Sci. Eng. **14**, 295 (1970).
6. C.Reich, Ibid. **18**, 335 (1974).
7. В.М.Розенбаум, ЖЭТФ **99**, 1836 (1991).
8. И.Ф.Люксютов, А.Г.Наумовец, В.Л.Покровский, Двумерные кристаллы, Киев: Наукова думка, 1988.
9. И.Г.Черныш, И.И.Карпов, Г.П.Приходько, В.М.Шай, Физико-химические свойства графита и его соединений, Киев: Наукова думка, 1990.
10. В.М.Е. Van der Hoff and G.C.Benson, Can. J. Phys. **31**, 1087 (1953).
11. В.М.Розенбаум, Е.В.Артамонова, В.М.Огенко, Укр. физ. журн. **33**, 625 (1988).
12. Р.Бэкстер, Точно решаемые модели в статистической механике, М.: Мир, 1985.
13. В.М.Розенбаум, ФНТ **18**, 1390 (1992).
14. V.M.Rozenbaum, Phys. Lett. A **176**, 249 (1993).
15. V.E.Klymenko, V.V.Kukhtin, V.M.Ogenko, and V.M.Rozenbaum, Ibid. **150**, 213 (1990).
16. V.E.Klymenko, V.M.Rozenbaum, V.V.Kukhtin, and O.V.Shramko, Sol. State Commun. **88**, 373 (1993).