

Спектр вращательных состояний двухатомной примеси в атомарном $2D$ кристалле

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: poltavskaya@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 23 марта 2000 г., после переработки 8 апреля 2000 г.

Рассчитан спектр вращательных состояний пространственного ротатора в трехпараметрическом потенциале, имеющем симметрию группы S_6 (зеркально-поворотная ось шестого порядка). Указанный потенциал моделирует кристаллическое поле, создаваемое для двухатомной гомоядерной примесной молекулы двумерной одноатомной матрицей (с координационным числом $z = 6$), помещенной на подложку, представляющую собой плотноупакованную кристаллическую плоскость. Основой вычислительного алгоритма является вариационная процедура Ритца с пробными функциями, классифицированными по симметрии основного и возбужденных состояний ротатора. Построены статистические суммы и рассчитаны примесные теплоемкости двумерных криоматриц (типа Ag и Kr), содержащих подсистему невзаимодействующих примесей различных спиновых модификаций (типа $^{14}N_2$ или $^{15}N_2$). Показано, что при различных соотношениях между параметрами кристаллического потенциала для указанных двух типов примесей наблюдаются характерные низкотемпературные аномалии теплоемкости в виде пиков, высота, ширина и положение которых на оси температур определяются параметрами межмолекулярного взаимодействия в системе. Предсказанные теорией эффекты должны быть вполне доступны для обнаружения в эксперименте.

Розраховано спектр обертальних станів просторового ротатора у трипараметричному потенціалі, що має симетрію групи S_6 (дзеркально-поворотна вісь шостого порядку). Зазначений потенціал моделює кристалічне поле, що його створює для двоатомної гомоядерної домішкової молекули двовимірна одноатомна матриця (з координаційним числом $z = 6$), вміщена на підкладку, яка являє з себе щільноупаковану кристалічну площину. Основою обчислювального алгоритму є варіаційна процедура Рітца з пробними функціями, класифікованими по симетрії основного та збуджених станів ротатора. Побудовано статистичні суми та розраховано домішкові теплоємності двовимірних криоматриць (типу Ag і Kr), які вміщують підсистему невзаємодіючих домішок різних спинових модифікацій (типу $^{14}N_2$ або $^{15}N_2$). Показано, що при різних співвідношеннях між параметрами кристалічного потенціалу для зазначених двох типів домішок спостерігаються характерні низькотемпературні аномалії теплоємності у вигляді піків, висота, ширина та локалізація яких на вісі температур визначаються параметрами міжмолекулярної взаємодії у системі. Ефекти, які завбачає теорія, повинні бути цілком доступними для експериментального виявлення.

PACS: 68.35.Md

1. Введение

Низкоразмерные молекулярные кристаллические системы являются предметом интенсивных экспериментальных исследований в течение последних сорока лет [1–9]. Указанные исследования включают в себя широкий круг вопросов, касающихся структурных, термодинамических и магнитных свойств двумерных ($2D$) монослоев N_2 , O_2 , H_2 , D_2 , CH_4 и др., напыленных на различные подложки (графит, BN, Cu, Pt и т.д.).

Известные в литературе результаты относятся в основном к беспримесным $2D$ кристаллам, за исключением, может быть, пленок водорода, которые представляют собой смесь орто- и паракомпонент в различных концентрациях. Наряду с экспериментальными результатами имеется также достаточно детальное теоретическое описание, основанное на модели классических ротаторов [7]. Кроме того, известны работы [10–12], в которых рассмотрены вращательные состояния двухатом-

ной молекулы в кристаллическом поле, соответствующем потенциалу для уединенной молекулы, адсорбированной на поверхности кристалла.

В то же время есть основания ожидать, что ряд интересных термодинамических свойств может быть обнаружен при исследовании низкотемпературной теплоемкости двумерных одноатомных криоматриц, в которых двухатомные молекулы присутствуют как примесная подсистема. В работе [13] были предсказаны особенности низкотемпературной теплоемкости подсистемы примесей-ротаторов в такой системе и показано, что характер этих особенностей существенным образом определяется соотношением между вкладами матричных атомов и атомов подложки в кристаллическое поле примеси. При этом в равновесии ротатор может быть ориентирован либо перпендикулярно подложке, либо вдоль одного из симметричных направлений в плоскости слоя. Очевидно, что в упомянутых случаях оказываются различными спектры вращательных состояний примеси и, следовательно, температурные зависимости примесной теплоемкости.

Эффективное кристаллическое поле оказывается сложной функцией угловых координат θ , φ , задающих ориентацию примеси-ротатора [13]. Результаты [13] получены при весьма сильных упрощающих предположениях, в частности в пренебрежении зависимостью потенциала от угла φ , что позволило получить основные качественные черты интересующих нас явлений. Вместе с тем представляет интерес построение точного решения квантовомеханической задачи о вращательном спектре ротатора в $2D$ атомарной криоматрице на подложке и получение на этой основе термодинамических характеристик системы. Очевидно, что такая задача может быть решена только с использованием численных методов. Принципиальным фактором в этой задаче является симметрия кристаллического поля, которая в пренебрежении взаимодействием между примесями определяется симметрией как окружения, так и подложки. По этой причине соответствующая численная процедура вне зависимости от конкретной ее реализации должна существенным образом опираться на симметричный анализ, позволяющий *a priori* получить правильную классификацию состояний. Целью настоящей работы является реализация указанной программы.

2. Постановка задачи

Рассматриваемая система представляет собой моноатомный слой из атомов инертного газа, содержащий молекулы двухатомной гомоядерной

примеси замещения (симметричный ротатор). Примеси предполагаются немагнитными и, таким образом, в рассмотрение не включаются молекулы типа O_2 . Атомы в слое образуют плотноупакованную плоскую структуру, где каждый атом матрицы окружен шестью соседями, имеются также три ближайших соседа в подложке. В случае достаточно слабых растворов, когда межпримесным взаимодействием можно пренебречь, примеси могут рассматриваться как независимые. Разумеется, дальнедействующее межпримесное взаимодействие может оказать существенное влияние на термодинамику системы [14]. Мы пренебрегаем всеми возможными косвенными взаимодействиями, несмотря на то что, как известно [15,16], в трехмерных кристаллах они обладают заметным дальнедействием. Оправданием нашей модели может служить то, что, во-первых, из-за влияния подложки межатомные расстояния в $2D$ матрице заметно превышают таковые в массивном кристалле, а, во-вторых, механизмы, основанные на обмене виртуальными фононами в двумерной системе оказываются малоэффективными, поскольку $2D$ матрица жестко фиксирована полем подложки, так что трансляционные возбуждения атомов матрицы пренебрежимо малы.

Кристаллический потенциал для уединенной примеси получен в [13]. Здесь мы перепишем его в несколько отличном от [13] виде, повернув систему координат на угол $\pi/6$ в плоскости слоя и перегруппировав слагаемые потенциала в соответствии с их симметрией. В результате

$$\begin{aligned} \frac{U(\theta, \varphi)}{B} = & p_1 \sin^2 \theta + p_2 \sin^4 \theta + p_3 \sin^6 \theta + \\ & + p_4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi + p_5 \sin^5 \theta \cos \theta \cos 3\varphi + \\ & + p_6 \sin^6 \theta \cos 6\varphi, \end{aligned} \quad (1)$$

где $B = \hbar^2/2I$ — вращательная постоянная, I — момент инерции примесной молекулы, угол θ отсчитывается от направления нормали к поверхности, а коэффициенты p определяются геометрией системы (равновесные расстояния между атомами в слое, между слоем и подложкой и т.д.) и параметрами потенциала межмолекулярного взаимодействия. Величины p выражаются через введенные в [13] параметры K , v , w следующим образом:

$$p_1 = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{B}; \quad p_2 = \frac{K_2 v_1 + K_3 v_3}{B};$$

$$p_3 = \frac{K_3 \omega_4}{B}; p_4 = \frac{K_2 v_2 + K_3 \omega_1}{B}; \quad (2)$$

$$p_5 = \frac{K_3 \omega_2}{B}; p_6 = -\frac{K_3 \omega_3}{B}.$$

Поскольку кристаллический потенциал (1) является многопараметрическим, довольно сложно получить подробные результаты, относящиеся к случаю произвольного соотношения между коэффициентами p_i . В случае, когда результаты теории применяются для интерпретации конкретных экспериментальных данных, эти параметры следует, как правило, рассматривать как подгоночные, предварительно оценив их величины по известным в литературе данным [9,17]. Целью настоящей работы является обсуждение принципиальных качественных черт термодинамики $2D$ криорастворов. Поэтому ограничимся использованием модельного потенциала, построенного в соответствии со следующими соображениями. Во-первых, модельный потенциал должен содержать минимум параметров, но сохранить все основные черты исходного потенциала (1). Это означает, что он должен содержать три слагаемых, симметрия которых полностью соответствует трем слагаемым разной симметрии в (1), а три амплитуды указанных слагаемых будут варьируемыми параметрами. Во-вторых, ограничим области изменения параметров потенциала (и, следовательно, ограничим возможные соотношения между ними), опираясь на оценки, относящиеся к некоторым реалистическим моделям. В качестве последних выберем две системы: примеси N_2 в матрице Ag (Kr) на подложке из атомов Ag (Kr). Для системы $Ag-N_2$:

$$p_1 = -6,6464; p_2 = -1,0766; p_3 = 0,2095;$$

$$p_4 = 0,1306; p_5 = 0,0861; p_6 = -0,0124.$$

Для системы $Kr-N_2$:

$$p_1 = -6,1604; p_2 = -1,0547; p_3 = 0,0653;$$

$$p_4 = 0,2391; p_5 = 0,0269; p_6 = -0,0039.$$

Доминирующим слагаемым в потенциале (1) в обоих случаях является член $\sim \sin^2 \theta$, слагаемые $\sim \cos 3\phi$ и $\sim \cos 6\phi$ можно рассматривать как малые поправки. Отметим, что это обстоятельство оправдывает приближения, сделанные ранее в [13]. Величины параметров p_i примерно соотносятся как

$$p_2 = p_1/6; p_3 = -p_2/5; p_5 = 2p_4/3, \quad (3)$$

что позволяет с хорошей точностью представить модельный потенциал в виде

$$\frac{U(\theta, \phi)}{B} = p_1 \sin^2 \theta + \frac{p_1}{6} \sin^4 \theta - \frac{p_1}{30} \sin^6 \theta +$$

$$+ p_4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi + \frac{2p_4}{3} \sin^5 \theta \cos \theta \cos 3\phi +$$

$$+ p_6 \sin^6 \theta \cos 6\phi. \quad (4)$$

На основании приведенных данных выберем границы изменения параметров, для которых будет изучаться спектр и термодинамика системы в настоящей работе, следующим образом: $p_1 = -10 \dots 10$; $p_4 = -1 \dots 1$; $p_6 = -0,05 \dots 0,05$. Отметим, что численные оценки параметров потенциала должны рассматриваться лишь как результат для сопоставления абсолютных величин p_i . Действительно, отрицательный знак коэффициента p_1 возникает потому, что взаимодействие с атомами подложки выбрано таким же, как взаимодействие с атомами матрицы, и в равновесии ротатор лежит в плоскости слоя, поскольку он испытывает притяжение со стороны большего числа соседей (по сравнению с ориентацией, перпендикулярной слою). Если же материал подложки отличен от материала в слое, то система может быть сконструирована таким образом, что притяжение со стороны подложки будет велико, и равновесное положение ротатора будет перпендикулярным слою. По этой причине мы рассматриваем положительные значения параметров потенциала наряду с отрицательными.

Таким образом, будем искать вращательные состояния примесной молекулы как решения уравнения Шредингера

$$\left[-\Delta_{\theta, \phi} + \frac{1}{B} U(\theta, \phi) \right] \psi(\theta, \phi) = \epsilon \psi(\theta, \phi) \quad (5)$$

с потенциалом (4), где $\Delta_{\theta, \phi}$ — угловая часть лапласиана; $\epsilon = E/B$; E — энергия вращательного состояния примеси.

3. Спектр вращательных состояний примеси

Первая часть задачи состоит в расчете спектра вращательных состояний примеси, который определяется собственными значениями уравнения (5). Для их нахождения используем приближенный метод, эквивалентный вариационной процедуре Ритца. Такой метод был использован в клас-

сической работе Девоншира [18] и позже обобщен Зауэром [19] для описания состояний двухатомной примеси в кристаллическом поле кубической симметрии. Согласно этому методу, ищем волновую функцию примеси-ротатора в виде разложения по конечному базису сферических гармоник и таким образом сводим задачу о нахождении спектра к обычной алгебраической проблеме собственных значений.

Для корректного осуществления такой процедуры необходимо выполнить симметричный анализ с использованием известных методов теории групп [20]. Именно, каждая волновая функция представляется в виде линейной комбинации сферических гармоник, преобразующихся одинаковым образом при инверсии и принадлежащих определенному неприводимому представлению инвариантной подгруппы C_3 группы симметрии гамильтониана S_6 . Выделим две совокупности сферических гармоник, к первой из которых отнесем функции, инвариантные по отношению к инверсии, $Y_{2i,m}$, а ко второй — гармоники, антисимметричные относительно инверсии, $Y_{2i+1,m}$. В каждой из выделенных совокупностей необходимо определить, по какому из неприводимых представлений преобразуются отдельные функции. Группа C_3 обладает всего тремя одномерными неприводимыми представлениями, два из которых комплексно сопряжены.

Рассмотрим первую совокупность функций. По представлению A^+ преобразуются гармоники $Y_{2i,3m}$ ($i = 0, 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). По представлению E^+ преобразуются $Y_{2i,3m-1}$, а также функции, комплексно сопряженные им. Плюс (минус) у символа представления отвечает четности (нечетности) соответствующих функций относительно инверсии. Во второй совокупности по A^- преобразуются $Y_{2i+1,3m}$, а по E^- — $Y_{2i+1,3m-1}$ и комплексно сопряженные им функции.

Таким образом, можно получить шесть типов волновых функций, принадлежащих разным представлениям:

$$A^+: \Psi = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-[2i/3]}^{[2i/3]} a_{im}^+ Y_{2i,3m}; \quad (6)$$

$$E^+: \Psi_1 = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=[(1-2i)/3]}^{[(1+2i)/3]} e_{im}^+ Y_{2i,3m-1}; \quad \Psi_2 = \Psi_1^*; \quad (7)$$

$$A^-: \Psi = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-[(2i+1)/3]}^{[(2i+1)/3]} a_{im}^- Y_{2i+1,3m}; \quad (8)$$

$$E^-: \Psi_1 = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-[2i/3]}^{[2(i+1)/3]} e_{im}^- Y_{2i+1,3m-1}; \quad \Psi_2 = \Psi_1^* \quad (9)$$

([...] — оператор взятия целой части). При этом состояния, описываемые функциями, принадлежащими представлениям E^+ и E^- , двукратно вырождены (Ψ_1 и Ψ_2 с одинаковыми коэффициентами при соответствующих гармониках принадлежат одному и тому же уровню энергии). Отметим, что разложения (6)–(9) представляют собой точные выражения для волновых функций; соответствующие пробные функции получим из них, ограничиваясь в каждом из рядов N слагаемыми, причем величина N подбирается из соображений достижения требуемой точности вычислений.

Дальнейшая схема расчетов состоит в следующем. Выписываем гамильтониан системы в каждом из четырех представлений, отвечающих подпространствам (6)–(9). Для того чтобы матрицы, реализующие соответствующие представления, получились симметричными, в рядах (6)–(9) нужно использовать нормированные сферические гармоники. Расчет матричных элементов весьма громоздок, поэтому приведем лишь схему их получения в Приложении.

Результаты расчета спектра с модельным потенциалом (4) для случая $p_4 = p_6 = 0$ представлены на рис. 1. Расчеты выполнены с использованием пробных функций, отвечающих базису из $N = 25$ сферических гармоник в каждом из подпространств, соответствующих представлениям (6)–(9). Мы не будем приводить здесь спектры, относящиеся к случаю не равных нулю параметров p_4 , p_6 , поскольку, как показали наши вычисления, включение соответствующих слагаемых потенциала приводит лишь к незначительному расщеплению (не более 1% в исследуемом интервале p_i) той части уровней, относящихся к представлениям A^+ , A^- , вырождение которых в случае $p_4 = p_6 = 0$ связано с отсутствием в потенциале (4) слагаемых, зависящих от ϕ . Такой результат представляется несколько неожиданным, однако он вполне согласуется, например, с данными работы [10].

Спектр исследуемой нами системы имеет одну особенность, которую следует отметить специально. Уровни, из которых состоит спектр (рис. 1), могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся двукратные уровни (обозначенные символами $A^\pm(2)$), вырождение которых может быть снято добавлением в потенциал слагаемых, зависящих от ϕ . Вторую группу составляют уровни E^\pm , которые нельзя расщепить полем,

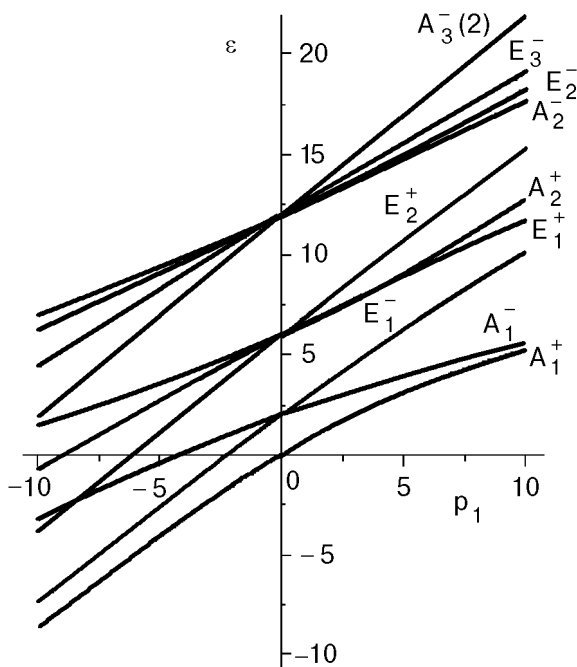


Рис. 1. Спектр вращательных состояний двухатомной молекулы с потенциалом (4) при $p_4 = p_6 = 0$.

имеющим симметрию группы S_6 (так же как, разумеется, и более высокую симметрию).

И, наконец, для иллюстрации структуры вращательных состояний примеси-ротатора на рис. 2 изображены волновые функции основных состояний при отрицательных (плоский ротатор) и положительных (двумерный осциллятор) значениях параметра p_1 . Как и следовало ожидать, при $p_1 > 0$ примесная молекула ориентирована преимущественно в направлении, перпендикулярном подложке, в то время как при $p_1 < 0$ она локализована в плоскости слоя. При этом волновые

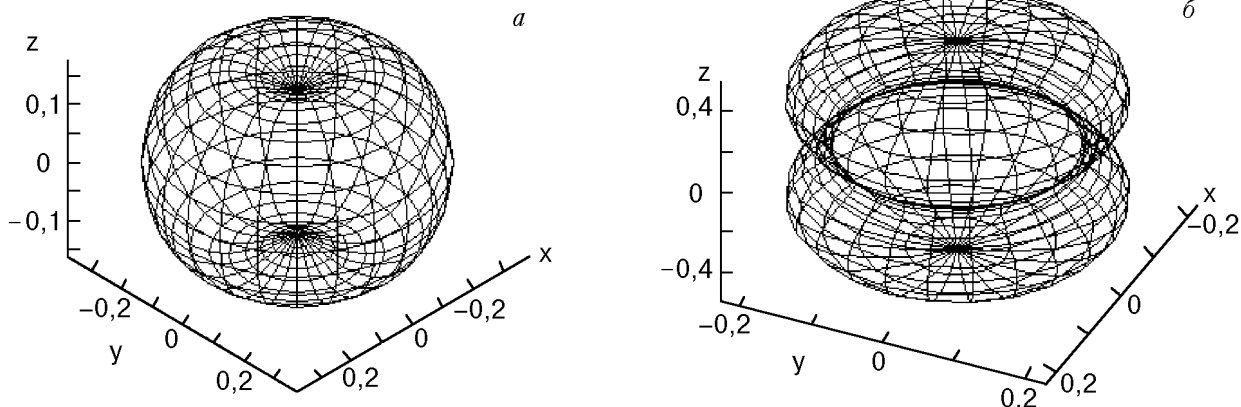


Рис. 2. Волновые функции основного состояния при $p_1 = -6,5$ (а) и $6,5$ (б). Значения остальных параметров одинаковы для обоих случаев: $p_2 = p_1/6$, $p_3 = -p_2/5$, $p_4 = 0,1$, $p_5 = 2p_4/3$, $p_6 = -0,01$.

функции основного состояния практически не зависят от угла ϕ (относительный вклад слагаемых, зависящих от этой переменной, не превышает $5 \cdot 10^{-4}$).

4. Теплоемкость примесной подсистемы

Статистическая сумма двухатомной примеси может быть представлена в виде [21]

$$Z = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (10)$$

где Z_g и Z_u — соответственно вклады состояний, симметричных и антисимметричных относительно инверсии (например, для молекулы $^{14}\text{N}_2$ $g_g = 2/3$ и $g_u = 1/3$, а для $^{15}\text{N}_2$ $g_g = 1/4$, $g_u = 3/4$). Как будет видно из дальнейшего, различие в кратностях вырождения для молекул $^{14}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}_2$ существенным образом влияет на температурные зависимости теплоемкости системы.

Внутренняя энергия примесной подсистемы в расчете на одну молекулу примеси равна

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

Соответственно примесная теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, есть

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

(здесь и ниже использована система единиц, в которой постоянная Больцмана $k_B = 1$).

Зависимости теплоемкости от температуры при различных значениях постоянных кристаллического поля p_i для молекул $^{14}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}_2$ приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

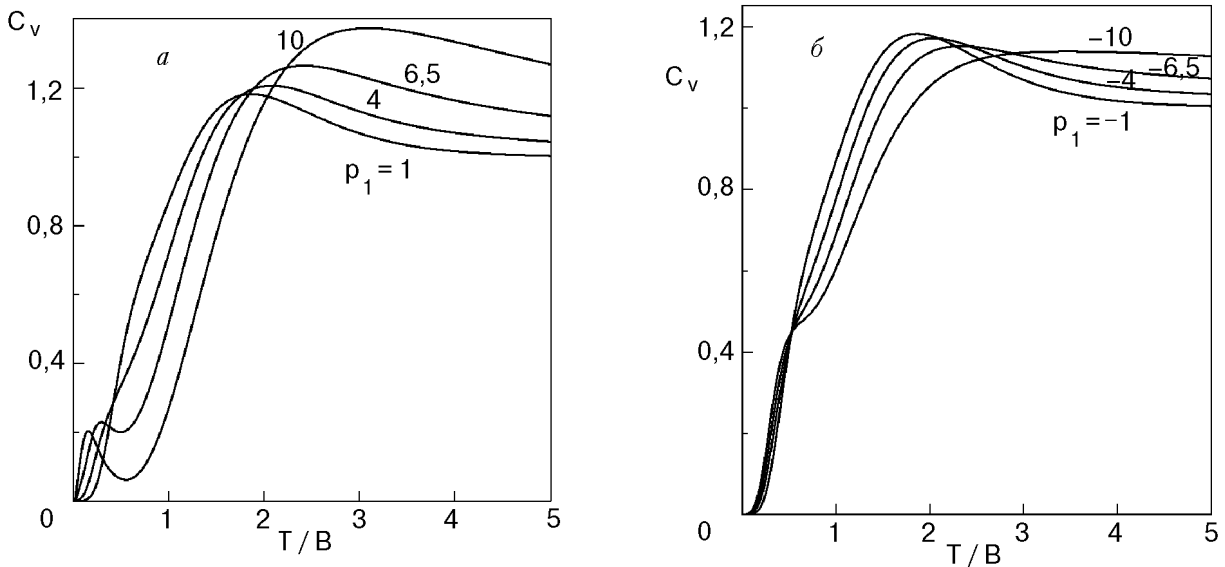


Рис. 3. Теплоемкость на одну примесную молекулу как функция температуры для подсистемы примесей $^{14}\text{N}_2$ при значениях параметра $p_1 > 0$ (а) и $p_1 < 0$ (б).

Обратимся сначала к примеси $^{14}\text{N}_2$. При $p_1 > 0$ (рис. 3,а) теплоемкость имеет низкотемпературный пик, который становится более выраженным и сдвигается в сторону более низких температур с увеличением p_1 (при малых p кривая теплоемкости в области низких температур остается монотонной и близкой к теплоемкости свободного ротатора). При отрицательных p_1 на кривых теплоемкости вместо пика появляется точка перегиба (рис. 3,б). Такие результаты качественно вполне объясняются характером вращательного спектра (рис. 1). В самом деле, с увеличением p_1 в положительном направлении нижайший уровень A_1^+ сближается с первым возбужденным состоянием A_1^- , что приводит к появлению локального пика теплоемкости. При увеличении p_1 в отрицательном направлении основное состояние A_1^+ сближается с другим возбужденным состоянием, E_1^- , и хотя это сближение оказывается не столь значительным, как в первом случае, но уровень E_1^- двукратно вырожден, и потому особенность (перегиб) на кривых теплоемкости появляется примерно при тех же температурах и значениях $|p_1|$, что и пик в случае $p_1 > 0$.

В случае молекулы $^{15}\text{N}_2$ при положительных значениях константы кристаллического поля p_1 мы наблюдаем трансформацию пика теплоемкости свободного ротатора (при $T \sim B$) в низкотемпературную особенность, которая представляет собой локальный максимум, сдвигающийся в сторону низких температур с ростом p_1 (рис. 4,а). По сравнению с $^{14}\text{N}_2$ относительные заселенности нижайших уровней в $^{15}\text{N}_2$ существенно выше (по

отношению к нижайшему уровню A_1^+ заселенность уровня A_1^- равна $g_u/g_g = 3$, а заселенность уровня E_1^- равна $2g_u/g_g = 6$). Именно с этим связана более резкая перестройка теплоемкости с изменением p_1 и большие амплитуды низкотемпературных пиков в $^{15}\text{N}_2$ по сравнению с $^{14}\text{N}_2$. В случае $^{15}\text{N}_2$ в формировании низкотемпературной теплоемкости участвуют три уровня. При некоторых не слишком больших значениях p_1 эти уровни примерно эквидистантны, и в этой области низкотемпературный пик выражен слабо. Затем с ростом p_1 уровни A_1^+ и A_1^- резко сближаются, а уровни A_1^- и E_1^- раздвигаются. Благодаря этому возникает резко выраженный пик, положение которого определяется расстоянием между уровнями A_1^+ и A_1^- , а амплитуда его несколько уменьшается с ростом p_1 в результате увеличения расстояния между A_1^- и E_1^- .

Теплоемкость примесной подсистемы при отрицательных значениях константы p_1 представлена на рис. 4,б. При всех значениях $p_1 < 0$ теплоемкость имеет единственный пик, который представляет собой трансформированный максимум $C_v(T)$ свободного ротатора, дополнительные низкотемпературные пики в этом случае не возникают. Уменьшение амплитуды максимума с увеличением $|p_1|$ обусловлено раздвижкой уровней E_1^- и A_1^- (рис. 1), а его смещение в сторону более низких температур — уменьшением расстояния $\epsilon(E_1^-) - \epsilon(A_1^+)$.

В пределе $T \rightarrow \infty$ все зависимости на рис. 3, 4, как и должно быть, выходят на закон равномерного распределения ($C_v \rightarrow 1$).

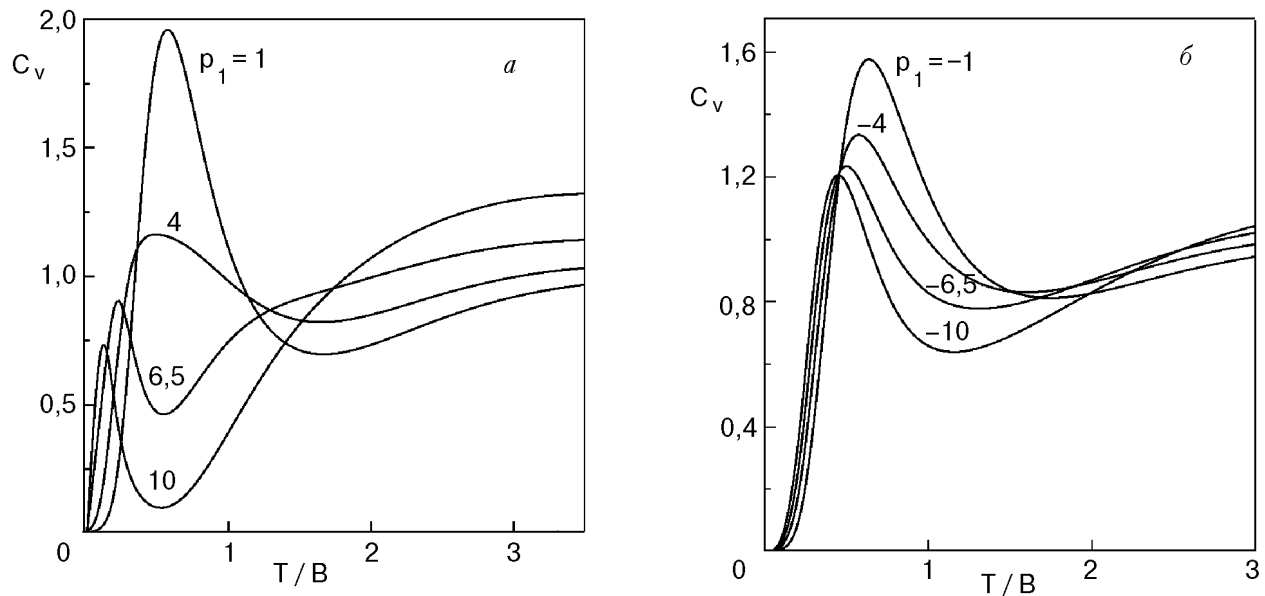


Рис. 4. Теплоемкость на одну примесную молекулу как функция температуры для подсистемы примесей $^{15}\text{N}_2$ при значениях параметра $p_1 > 0$ (а) и $p_1 < 0$ (б).

Заключение

Как видно из проведенного выше рассмотрения, полученные нами результаты обладают достаточной общностью для описания термодинамики двухатомных примесных молекул при различных соотношениях между параметрами решетки двумерного кристалла и подложки. Разработанное программное обеспечение в принципе позволяет проанализировать любую двумерную молекулярную систему, отвечающую конфигурации, при которой примесная молекула окружена шестью матричными атомами в слое и имеет три ближайших соседа в подложке, расположенных таким образом, что кристаллическое поле для примеси имеет группу симметрии S_6 . В частности, описанная схема без каких-либо изменений может быть применена для двухатомной примесной молекулы в монослое со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [1,7,8]. В нашей модели постановка такой задачи сводится просто к выбору необходимых межатомных расстояний в коэффициентах потенциала $U(\theta, \varphi)$ [13]. Мы проделали соответствующие расчеты для системы с такой структурой, выбрав параметры атом-атомных потенциалов, отвечающие молекуле N_2 в матрице Кг на подложке Кг. Оказывается, что в этом случае ведущими слагаемыми потенциала (1) оказываются $p_2 \sin^4 \theta$ и $p_4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi$, где $p \approx 0,12$, а $p_4 \approx 0,09$ (остальные коэффициенты p_i минимум на порядок меньше). Более того, поскольку сами p_2 и p_4 малы по сравнению с единицей, кристаллическое поле в этом случае незначительно, и молекула движется почти как

свободный ротатор. С другой стороны, этот случай близок к ситуации, отвечающей молекуле, адсорбированной на поверхности кристалла. Укажем, что задача о спектре и теплоемкости такой молекулы рассматривалась в работах [10,11], где авторы исходили из модели потенциала $U = \lambda \cos^2 \theta$ при $\lambda > 0$. Как показывают наши результаты, для этой системы более реалистичным может оказаться потенциал $\sim \sin^4 \theta$.

Что же касается теплоемкости двухатомных примесей в плотноупакованной $2D$ атомарной матрице, то, как видно на рис. 3, 4, здесь возможно появление разнообразных низкотемпературных особенностей, характер которых непосредственно связан с параметрами межмолекулярного взаимодействия. Совершенно очевидно, что указанные особенности представляют несомненный интерес в плане их экспериментального обнаружения.

Приложение

При расчете матричных элементов гамильтониана (5) возникает проблема выражения произведений типа $U(\theta, \varphi) \bar{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$ через подходящие линейные комбинации сферических гармоник. Запишем указанное выражение в виде

$$\frac{U}{B} \bar{Y}_{l,m} = \left[p_1(1-x^2) \bar{P}_l^m(x) + p_2(1-x^2)^2 \bar{P}_l^m(x) + p_3(1-x^2)^3 \bar{P}_l^m(x) \right] e^{im\varphi / \sqrt{2\pi}} +$$

$$\begin{aligned}
& + p_4(1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m(x) \cos 3\varphi e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi} + \\
& + p_5(1-x^2)^{5/2} x \bar{P}_l^m(x) \cos 3\varphi e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi} + \\
& + p_6(1-x^2)^3 \bar{P}_l^m(x) \cos 6\varphi e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}, \quad (\text{П.1})
\end{aligned}$$

где $x = \cos \theta$, а также воспользуемся определением сферических гармоник $\bar{Y}_{l,m} = \bar{P}_l^m(x) e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}$, где $\bar{P}_l^m(x)$ — нормированные присоединенные полиномы Лежандра.

В первом слагаемом (П.1) достаточно применить рекуррентную формулу

$$x P_l^m = \frac{1}{2l+1} \left[(l+m) P_{l-1}^m + (l+1-m) P_{l+1}^m \right] \quad (\text{П.2})$$

нужное число раз и учесть нормировочные коэффициенты, после чего это выражение представляется в виде линейной комбинации нормированных сферических гармоник.

С остальными тремя слагаемыми так поступить нельзя из-за присутствия в потенциале множителя, зависящего от φ . Рассмотрим, например, второе слагаемое. Поскольку $\cos 3\varphi e^{im\varphi} = (e^{i(m+3)\varphi} + e^{i(m-3)\varphi})/2$, то нам понадобятся два соотношения:

$$(1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m = \sum_{(j)} a_j \bar{P}_j^{m+3}, \quad (\text{П.3})$$

$$(1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m = \sum_{(k)} b_k \bar{P}_k^{m-3}. \quad (\text{П.4})$$

Чтобы получить, например, соотношение (П.3), воспользуемся известной формулой для полиномов Лежандра [22]

$$P_l = \frac{1}{2l+1} \left(\frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx} \right) \quad (\text{П.5})$$

и выпишем соотношение

$$\begin{aligned}
P_l &= \frac{1}{(2l+1)(2l+3)(2l+5)} \frac{d^3 P_{l+3}}{dx^3} - \\
& - \frac{3}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \frac{d^3 P_{l+1}}{dx^3} + \\
& + \frac{3}{(2l-3)(2l+1)(2l+3)} \frac{d^3 P_{l-1}}{dx^3} -
\end{aligned}$$

$$- \frac{1}{(2l-3)(2l-1)(2l+1)} \frac{d^3 P_{l-3}}{dx^3}. \quad (\text{П.6})$$

Затем, используя (П.6) и определение присоединенных полиномов Лежандра

$$P_l^m = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l,$$

получим

$$\begin{aligned}
(1-x^2)^{3/2} P_l^m &= (1-x^2)^{(m+3)/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l = \\
&= \frac{1}{(2l+1)(2l+3)(2l+5)} P_{l+3}^{m+3} - \\
& - \frac{3}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)} P_{l+1}^{m+3} + \\
& + \frac{3}{(2l-3)(2l+1)(2l+3)} P_{l-1}^{m+3} - \\
& - \frac{1}{(2l-3)(2l-1)(2l+1)} P_{l-3}^{m+3}. \quad (\text{П.7})
\end{aligned}$$

Умножим последнее равенство на x и воспользуемся формулой (П.2), что приведет к изменению только в нижних индексах (П.7). Далее, используя нормировочные коэффициенты, приходим к искомой формуле для нормированных полиномов. Мы не выписываем здесь окончательное выражение, так как оно имеет довольно громоздкий вид.

Перейдем теперь к выражению (П.4). Оказывается, что коэффициенты b_k связаны с коэффициентами a_j весьма простым соотношением, которое можно получить следующим образом. Перепишем равенства (П.3) и (П.4) в виде

$$(1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m = \sum_{j=-4}^4 a_j (l, m) \bar{P}_{l+j}^{m+3}, \quad (\text{П.8})$$

$$(1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m = \sum_{k=4}^4 b_k (l+j, m+3) \bar{P}_{l+j+k}^m, \quad (\text{П.9})$$

где j, k — четные числа. Домножим (П.8) на \bar{P}_{l+j}^{m+3} , а (П.9) на \bar{P}_l^m и проинтегрируем оба равенства по x в пределах от -1 до 1 :

$$\int_{-1}^1 dx (1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m \bar{P}_{l+j}^{m+3} = a_j(l, m), \quad (\text{П.10})$$

$$\int_{-1}^1 dx (1-x^2)^{3/2} x \bar{P}_l^m \bar{P}_{l+j}^{m+3} = b_{-j}(l+j, m+3). \quad (\text{П.11})$$

Приравнивая правые части (П.10), (П.11), получаем

$$b_j(l, m) = a_{-j}(l+j, m-3). \quad (\text{П.12})$$

Отметим, что для базиса ненормированных полиномов Лежандра аналогичная формула была получена в [18].

Действуя по такой же схеме, можно разложить третье и четвертое слагаемые в (П.1) и получить представление $UY_{l,m}/B$ в виде суммы нормированных сферических гармоник.

1. J. G. Dash, *ФНТ* **1**, 839 (1975).
2. M. H. W. Chan, A. D. Migone, K. D. Miner, and Z. R. Li, *Phys. Rev.* **B30**, 2681 (1984).
3. R. D. Etters and B. Kuchta, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 272 (1998).
4. J. Stoltenberg and O. E. Vilches, *Phys. Rev.* **B22**, 2920 (1980).
5. R. Marx and R. Braun, *Solid State Commun.* **33**, 229 (1980).
6. O. E. Vilches, R. C. Ramos, Jr., and D. A. Ritter, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl S1, 397 (1996).
7. N. S. Sullivan and K. Kim, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 705 (1998).
8. N. S. Sullivan and K. Kim, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 597 (1998).
9. *Rare gas solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Academic Press (1977), v. 1, 2.
10. T. B. McRury and J. R. Sams, *Mol. Phys.* **19**, 337 (1970).
11. T. B. McRury and J. R. Sams, *Mol. Phys.* **19**, 353 (1970).
12. T. B. McRury and J. R. Sams, *Mol. Phys.* **20**, 49 (1971).
13. М. И. Полтавская, К. А. Чишко, *ФНТ* **26**, 304 (2000).
14. T. N. Antsygina, K. A. Chishko, and V. A. Slusarev, *Phys. Rev.* **B55**, 3548 (1997).

15. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **101**, 596 (1992).
16. M. A. Ivanov, V. M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
17. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Y. A. Freiman (eds.), AIP, New York (1997).
18. A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.* **A153**, 601 (1936).
19. P. Sauer, *Z. Phys.* **194**, 360 (1966).
20. М. Хамермеш, *Теория групп и ее применение к физическим проблемам*, Мир, Москва (1966).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
22. *Справочник по специальным функциям*, М. Абрамовиц, И. Стиган (ред.), Наука, Москва (1979).

Spectrum of rotational states of a diatomic impurity in a atomic 2D cryocrystal

M. I. Poltavskaya and K. A. Chishko

The spectrum of the rotational states of the spatial rotator in a three-parameter potential of the S_6 symmetry group (six-fold specular-rotation axis) is calculated. The potential mentioned simulates the crystal field excited for the diatomic homonuclear impurity molecule by the two-dimensional one-atom matrix (coordination number $z = 6$) on the substrate which is a close-packed crystal plane. The computational algorithm is based on the Ritz variation procedure with the trial functions classified according to the symmetry of the ground and excited states of the rotator. The statistical sums are constructed and the impurity heat capacities of two-dimensional cryomaterials (Ar, Kr type) containing a subsystem of non-interacting impurities of different spin modifications ($^{14}\text{N}_2$ or $^{15}\text{N}_2$ type) are calculated. It is shown that for different correlations of the crystal potential parameters of the above two types of impurity there exist characteristic low temperature anomalies of heat capacity seen as peaks whose height, width and positions in the temperature axis are dependent on the parameters of the intermolecular interaction in the system. The theoretically predicted effects should be quite detectable in experiment.