

## Динамика решетки и теплоемкость двумерного моноатомного кристалла на подложке

Т. Н. Анцыгина, И. И. Полтавский, М. И. Полтавская, К. А. Чишко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: antsygina@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2001 г., после переработки 13 февраля 2002 г.

Предложена модель, дающая аналитическое описание динамики коллективных возбуждений двумерных плотноупакованных атомарных кристаллических решеток (атомарные монослои на подложках). В рамках модели учтены как взаимодействие между атомами слоя, так и взаимодействие слоя с подложкой. Найдены фононные спектры идеальной треугольной решетки, а также треугольной решетки с однородной дисторсией вдоль одного из направлений плотной упаковки в плоскости слоя. Построены температурные зависимости теплоемкости как соизмеримых, так и несоизмеримых с подложкой двумерных кристаллических структур. Полученные теоретические результаты применены для детального обсуждения и интерпретации известных из литературы экспериментальных данных по спектрам решеточных возбуждений и теплоемкости монослоев инертных газов, в том числе  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , на подложках различных типов.

Запропоновано модель, що дає аналітичний опис динаміки колективних збуджень двовимірних щільноупакованих атомарних кристалічних ґраток (атомарні моношари на підкладках). В межах моделі враховано як взаємодію між атомами шару, так і взаємодію шару з підкладкою. Знайдено фононні спектри ідеальної трикутної ґратки, а також трикутної ґратки з однорідною дисторсією вздовж одного з напрямів щільної упаковки у площині шару. Побудовано температурні залежності теплоємності як сумірних, так і несумірних з підкладкою двовимірних кристалічних структур. Одержані теоретичні результати застосовані для детального обговорення і інтерпретації відомих з літератури експериментальних даних по спектрах ґраткових збуджень та теплоємності моношарів інертних газів, у тому числі  $^3\text{He}$  і  $^4\text{He}$ , на підкладках різних типів.

PACS: 63.22.+m, 68.35.Ja, 68.35.Md

### 1. Введение

Исследование термодинамических свойств двумерных ( $2D$ ) кристаллов (твердые моно- и мультислои атомарных и молекулярных веществ на подложках различной природы) является одной из важных проблем низкотемпературной физики конденсированных сред. Низкоразмерные системы, как структурно упорядоченные, так и разупорядоченные, активно изучаются в течение многих лет (обзор проблематики, связанной с такими системами, а также обширная литература по данному вопросу представлены в [1]). В этом

ряду кристаллы представляют выделенную группу объектов, обладающих присущими только им специфическими особенностями в низкотемпературной термодинамике и кинетике [2].

В настоящее время техника эксперимента стала настолько совершенной, что позволяет не только исследовать структуру и термодинамику двумерных кристаллов, но и непосредственно измерять дисперсионные кривые их фононных мод даже в случае, когда на подложку нанесен один слой адатомов. Что касается теоретического описания фононных спектров  $2D$  кристаллов, то здесь обычно либо используется длинноволновое

приближение [2,3], либо расчет производится с помощью численных методов [4–6]. Таким образом, очевидна актуальность получения соответствующих дисперсионных соотношений в аналитическом виде, что, во-первых, дало бы возможность однозначно интерпретировать экспериментальные данные по спектрам, и, во-вторых, оказалось бы полезным при изучении термодинамических и кинетических свойств рассматриваемых систем.

Целью настоящей работы является построение теоретической модели, дающей аналитическое описание динамики коллективных возбуждений, а также термодинамики двумерных атомарных кристаллических решеток на подложках. Рассчитаны фононные спектры идеальной треугольной решетки, а также треугольной решетки с однородной дисторсией вдоль одного из направлений плотной упаковки в плоскости слоя. Теоретические результаты, полученные в работе, применены для детального обсуждения и интерпретации известных из литературы экспериментальных данных по спектрам решеточных возбуждений и теплоемкости  $2D$  криокристаллов на графите и металлах.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим помещенный на подложку слой атомов инертного газа массы  $M$ , образующих в плоскости  $z = 0$  треугольную решетку. Ось  $Oz$  декартовой системы координат выбрана перпендикулярной слою и направлена от подложки, а начало координат помещено в один из узлов решетки. Взаимодействие адсорбированных атомов (адатомов) друг с другом, так называемое латеральное взаимодействие  $V_1(\mathbf{r})$  (где  $\mathbf{r}$  — трехмерный радиус-вектор,  $\mathbf{r} = (\mathbf{R}, z)$ ,  $\mathbf{R} = (x, y)$ ), может быть описано в приближении атом-атомных потенциалов и является функцией расстояния между атомами  $r$  [7]. Потенциал  $V_1(r)$  предполагается короткодействующим, так что для наших целей достаточно ограничиться учетом только ближайших соседей (координационное число в слое  $z_a = 6$ ). Что же касается взаимодействия атомов монослоя с атомами подложки  $V_2(\mathbf{r})$ , то его явный вид существенным образом зависит от материала подложки. В качестве такового обычно используют графит, а также различные металлы.

В случае металлических подложек существенную роль во взаимодействии с адсорбатом играют свободные электроны, так что приближение атом-атомных потенциалов для описания взаимодействия адсорбат–подложка в таких системах представляется неадекватным. Вопрос о явном виде

$V_2(\mathbf{r})$  является предметом активной дискуссии в литературе (см., например, обзор [8]). В общем случае, учитывая периодичность  $V_2(\mathbf{r})$  в плоскости  $xOy$ , его можно представить в виде

$$V_2(\mathbf{r}) = U_0(z) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} U_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{G}$  —  $2D$  вектор обратной решетки периодического поля подложки. Величина  $U_0(z)$  представляет собой так называемый усредненный по поверхности потенциал. Попытки получить аналитическое выражение для  $U_0(z)$  были предприняты [8], однако и до настоящего времени его явный вид окончательно не установлен. Точно известна лишь его асимптотика на больших расстояниях  $U_0(z) \propto -c/z^3$  [9], где коэффициент  $c$  зависит как от диэлектрической проницаемости металла, так и от поляризуемости атома адсорбата. Расчеты для отталкивательного слагаемого в  $U_0(z)$  выполнены в работах [10,11], где показано, что в случае подложек из благородных металлов отталкивательная часть  $U_0(z)$  экспоненциально спадает с расстоянием. На сегодняшний день наиболее часто для описания взаимодействия атомов монослоя с металлом используется трехпараметрический потенциал Видали–Коула–Клейна [11], который учитывает указанные выше особенности поведения  $U_0(z)$  как на далеких, так и на близких расстояниях. Что же касается фурье-амплитуд  $U_{\mathbf{G}}(z)$ , то известно, что они зависят от формы поверхности и очень быстро спадают с ростом  $|\mathbf{G}|$ . Поэтому в (1), как правило, ограничиваются учетом только первой гармоники (см., например, [6,12]). В результате выражение (1) принимает вид

$$V_2(\mathbf{r}) = U_0(z) + U_1(z) \sum_j \exp(i\mathbf{G}_j \mathbf{R}), \quad (2)$$

где суммирование производится по кратчайшим векторам обратной решетки.

Взаимодействие атомов адсорбата с графитом довольно часто описывают суммой парных потенциалов типа Леннарда-Джонса [13–15]. Такое рассмотрение, однако, не учитывает в должной мере ковалентность графита. Попытки улучшить описание указанного взаимодействия приводят к выражению для  $V_2(\mathbf{r})$ , аналогичному (2) [13].

Еще одним довольно распространенным типом подложек являются графит и металлы, покрытые подслоем инертного элемента (чаще всего аргонном). Как показали исследования [16], такое покрытие делает адсорбирующую поверхность более гладкой и однородной по сравнению с соответ-

вующей чистой подложкой. Замечательное свойство таких систем заключается в том, что поведение адсорбата, нанесенного на покрытую подложку, не зависит от материала чистой подложки, и даже в том случае, когда покрытие представляет собой всего лишь один слой, его роль во взаимодействии с адсорбатом оказывается определяющей [16]. Таким образом, при рассмотрении указанных систем подложку можно считать диэлектрической и использовать для  $V_2(\mathbf{r})$  модель короткодействующих атом-атомных потенциалов, являющихся функциями только расстояния  $r$ .

Хорошо известно, что монослои адатомов могут образовывать как соизмеримые (эпитаксиальные), так и несоизмеримые структуры. Соизмеримые структуры, периоды которых кратны периодам решетки подложки, формируются только при определенных плотностях покрытий  $\rho$  (число адатомов на единицу площади). В этом случае все адатомы занимают позиции, соответствующие минимумам периодического потенциального рельефа поверхности  $V_2(\mathbf{r})$ . Таким образом, каждый адатом движется в локальной потенциальной яме, создаваемой подложкой, и при описании его движения необходимо учитывать зависимость  $V_2(\mathbf{r})$  от всех трех компонент вектора  $\mathbf{r}$ .

При увеличении плотности покрытия взаимодействие между адатомами возрастает, и именно оно определяет структуру монослоя. В этом случае образуются плотноупакованные несоизмеримые пленки, все атомы которых в смысле взаимодействия с подложкой находятся в разных условиях, так что слой чувствует потенциал подложки «в целом», и зависимость  $V_2(\mathbf{r})$  от  $\mathbf{R}$  не является существенной. Поэтому при описании динамики слоя представляется естественным использование потенциала, усредненного по переменным  $\mathbf{R}$  [3,4]

$$V_s(z) = \frac{1}{S} \int_S V_2(\mathbf{r}) d\mathbf{R}, \quad (3)$$

где  $S$  — площадь поверхности подложки. Для несоизмеримых решеток характерно то, что параметры их структуры можно изменять непрерывно (изменяя  $\rho$ ) при постоянных параметрах решетки подложки.

Следует отметить, однако, что для некоторых систем образование соизмеримых структур невозможно в принципе, поскольку диаметр адатомов превышает характерное расстояние между адсорбционными центрами на подложке. Примером такого рода может служить ксенон на графите.

### 3. Спектр возбуждений монослоя с идеальной треугольной решеткой

Вычислим спектр фононных возбуждений монослоя атомов инертного элемента на подложке для случая, когда адатомы образуют идеальную треугольную решетку. Предложенный ниже подход позволяет единым образом описать как эпитаксиальные, так и неэпитаксиальные пленки, нанесенные на подложки различных типов, и получить дисперсионные соотношения для ветвей фононного спектра в явном виде.

Гамильтониан рассматриваемой системы в гармоническом приближении имеет вид

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{f}} \mathbf{p}_{\mathbf{f}}^2 + \frac{\kappa_1^2}{2} \sum_{\mathbf{f}, \delta} (\delta \mathbf{u}_{\mathbf{f}, \delta})^2 + \frac{q}{2} \sum_{\mathbf{f}, \delta} \mathbf{u}_{\mathbf{f}, \delta}^2 + \frac{\kappa_2^2}{2} \sum_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}}^{\alpha} u_{\mathbf{f}}^{\alpha} + \frac{\kappa_3^2}{2} \sum_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}}^z u_{\mathbf{f}}^z, \quad (4)$$

где  $\mathbf{u}_{\mathbf{f}}$  — смещение атома, находящегося в узле  $\mathbf{f}$ , из положения равновесия;  $\mathbf{u}_{\mathbf{f}, \delta} = \mathbf{u}_{\mathbf{f}} - \mathbf{u}_{\mathbf{f}+\delta}$ ;  $\mathbf{p}_{\mathbf{f}} = -i\hbar \partial / \partial \mathbf{u}_{\mathbf{f}}$ ;  $\delta$  — единичные векторы, соединяющие ближайших соседей в слое;  $\alpha = x, y$ . Здесь и ниже используется система единиц, в которой постоянная Планка  $\hbar$  и постоянная Больцмана  $k_B$  равны единице. При записи гамильтониана (4) мы считали атомы подложки неподвижными (жесткая подложка). Это предположение является общепринятым [3,4,7,17] и оправдано для рассматриваемых систем в силу того, что упругие модули материалов, из которых изготавливаются подложки, существенно превышают таковые для адсорбата.

Второе и третье слагаемые в (4) обусловлены межатомным взаимодействием в слое:

$$\kappa_1^2 = \frac{1}{2} \left[ V_1''(R_0) - \frac{V_1'(R_0)}{R_0} \right], \quad q = \frac{V_1'(R_0)}{2R_0}. \quad (5)$$

Здесь  $R_0$  — равновесное расстояние между ближайшими атомами монослоя, а штрих обозначает дифференцирование по аргументу. Отметим, что для ангармонических кристаллов или кристаллов, находящихся под давлением, производная  $V_1'(R_0)$  отлична от нуля даже в случае, когда учитывается взаимодействие только между ближайшими соседями. Однако доминирующую роль играют старшие производные по  $R_0$ , поскольку эффективный межмолекулярный потенциал  $V_1$  является быстро меняющейся функцией  $R_0$ . Два

последних слагаемых в (4) возникают за счет взаимодействия атомов слоя с подложкой. При этом явный вид коэффициентов  $\kappa_2$  и  $\kappa_3$  определяется как материалом подложки, так и тем, соизмеримы ли структуры монослоя и подложки.

Рассмотрим вначале эпитаксиальные пленки. Расчеты для этого класса систем будут произведены на примере так называемой структуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , наиболее часто обсуждаемой в литературе [1]. В случае, когда взаимодействие атомов монослоя с подложкой можно описать в приближении короткодействующих атом-атомных потенциалов, коэффициенты  $\kappa_2$  и  $\kappa_3$  имеют вид

$$\begin{aligned} \kappa_2^2 &= \frac{\sigma^2}{2} V_2''(r_0), \\ \kappa_3^2 &= (z_s - \sigma^2) V_2''(r_0) = 2\kappa_2^2 \left( \frac{z_s}{\sigma^2} - 1 \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $r_0$  — равновесное расстояние между атомом слоя и его ближайшим соседом в подложке, определяемое из уравнения равновесия  $V_2'(r_0) = 0$ ;  $z_s$  — число ближайших соседей в подложке, а  $\sigma$  — безразмерный геометрический параметр, связывающий  $R_0$  и  $r_0$ : для подложки с гексагональной структурой  $z_s = 6$ ,  $\sigma = \sqrt{2/3} (R_0/r_0)$ , а для подложек с треугольной решеткой  $z_s = 3$ ,  $\sigma = R_0/r_0$ . В случае, когда взаимодействие с подложкой описывается выражением (2), соответствующие коэффициенты принимают вид

$$\kappa_2^2 = -48 \pi^2 \frac{U_1(0)}{R_0^2}, \quad \kappa_3^2 = [U_0''(z) + 6U_1''(z)]|_{z=0}. \quad (7)$$

Для несоизмеримых пленок коэффициенты  $\kappa_2$  и  $\kappa_3$  можно записать единым образом для всех типов взаимодействия. Используя (3), приходим к гамильтониану (4), в котором

$$\kappa_2^2 = 0, \quad \kappa_3^2 = V_s''(z)|_{z=0}. \quad (8)$$

После преобразования Фурье гамильтониан (4) принимает вид

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{-\mathbf{k}} + \left[ \left( \frac{\kappa_1^2}{2} + q \right) z_a + \frac{\kappa_2^2}{2} \right] \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} - \\ &- \kappa_1^2 \sum_{\mathbf{k}, \delta} \delta_{\alpha} \delta_{\beta} u_{\mathbf{k}}^{\alpha} u_{-\mathbf{k}}^{\beta} \exp(i\mathbf{k}\delta R_0) - q \sum_{\mathbf{k}, \delta} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\delta R_0) - \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2} (\kappa_1^2 z_a + \kappa_2^2 - \kappa_3^2) \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^z u_{-\mathbf{k}}^z, \quad (\alpha, \beta = x, y). \quad (9)$$

Дальнейшее упрощение в задаче может быть достигнуто, если учесть, что обратное координационное число для соседей в слое,  $1/z_a$  ( $z_a = 6$ ), является достаточно малой величиной. Это позволяет заменить суммирование по ближайшим соседям интегрированием по окружности единичного радиуса. Другими словами, будем предполагать, что для произвольной функции  $F(\delta)$  имеет место соотношение

$$\frac{1}{z_a} \sum_{\delta} F(\delta) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int d\omega F(\omega). \quad (10)$$

Суммы по  $\delta$ , входящие в гамильтониан (9), могут быть вычислены с использованием очевидных соображений симметрии

$$\begin{aligned} &\frac{1}{z_a} \sum_{\delta} \delta_{\alpha} \delta_{\beta} \exp(i\mathbf{k}\delta R_0) \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{2\pi} \int d\phi \exp(i\mathbf{k}\omega R_0) \omega_{\alpha} \omega_{\beta} = A_0 n_{\mathbf{k}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}}^{\beta} + B_0 \Delta_{\alpha, \beta}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ . Коэффициенты  $A_0$  и  $B_0$  определяются из следующей системы уравнений:

$$A_0 + 2B_0 = \frac{1}{2\pi} \int d\phi \exp(i\mathbf{k}\omega R_0) = J_0(kR_0),$$

$$\begin{aligned} A_0 + B_0 &= \frac{1}{2\pi} \int d\phi \exp(i\mathbf{k}\omega R_0) (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \omega)^2 = \\ &= J_0(kR_0) - \frac{J_1(kR_0)}{kR_0}. \end{aligned}$$

В результате находим

$$A_0 = -J_2(x), \quad B_0 = \frac{J_1(x)}{x}, \quad x = kR_0, \quad (12)$$

где  $J_n(x)$  — функции Бесселя первого рода. Используя (11) и (12), после ряда преобразований для гамильтониана (9) получим

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_1^{(0)}(x) u_{\mathbf{k}}^{\alpha} u_{-\mathbf{k}}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_2^{(0)}(x) (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}) (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_3^{(0)}(x) u_{\mathbf{k}}^z u_{-\mathbf{k}}^z . \quad (13)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} F_1^{(0)}(x) &= \kappa_2^2 + z_a(\kappa_1^2 + 2q)(1 - 2B_0) - 2z_a q A_0 = \\ &= \kappa_2^2 + z_a(\kappa_1^2 + 2q)[1 - J_0(x)] - z_a \kappa_1^2 J_2(x) , \\ F_2^{(0)}(x) &= -2z_a \kappa_1^2 A_0 = 2z_a \kappa_1^2 J_2(x) , \\ F_3^{(0)}(x) &= \kappa_3^2 + 2z_a q(1 - A_0 - 2B_0) = \\ &= \kappa_3^2 + 2z_a q[1 - J_0(x)] . \end{aligned} \quad (14)$$

Используя стандартную процедуру вычисления спектра, для продольной ( $l$ ) и двух поперечных ( $t, z$ ) фононных мод имеем

$$\omega_{l,t}^2(x) = \Delta^2 + (\Omega^2 + D)[1 - J_0(x)] \pm \Omega^2 J_2(x) , \quad (15)$$

$$\omega_z^2(x) = \Delta_z^2 + D[1 - J_0(x)] , \quad (16)$$

где

$$\Delta^2 = \frac{\kappa_2^2}{M} , \quad \Delta_z^2 = \frac{\kappa_3^2}{M} , \quad \Omega^2 = z_a \frac{\kappa_1^2}{M} , \quad D = 2z_a \frac{q}{M} . \quad (17)$$

Выражения (15) и (16) имеют физический смысл только при  $k \leq k_D$ , где  $k_D = R_0^{-1} \sqrt{8\pi/\sqrt{3}}$  — дебаевский волновой вектор. Как видно из соотношения (17), величины  $\Delta$  и  $\Delta_z$  полностью обусловлены взаимодействием атомов монослоя с подложкой. В соизмеримой фазе, когда  $\kappa_2$  отлично от нуля, все ветви фононного спектра имеют щели в центре зоны Бриллюэна (при  $\mathbf{k} = 0$ ), равные  $\Delta$  для мод  $l, t$  в плоскости слоя и  $\Delta_z$  для моды, поляризованной перпендикулярно слою. При этом, если взаимодействие с подложкой  $V_2(\mathbf{r})$  описывается с помощью атом-атомных потенциалов, то в силу (6) величины щелей  $\Delta$  и  $\Delta_z$  связаны соотношением  $\Delta_z/\Delta = [2(z_s/\sigma^2 - 1)]^{1/2}$ . В случае металлических подложек, когда  $V_2(\mathbf{r})$  определяется согласно (2), величины щелей формально независимы. Как следует из (8), для несоизмеримых монослоев  $\kappa_2 = 0$ , и моды в плоскости слоя являются акустическими (бесщелевыми), в то время как  $z$ -мода по-прежнему имеет щель. Подчеркнем, что величина дисперсии  $z$ -моды оп-

ределяется коэффициентом  $D$  (см. (17)), пропорциональным первой производной от потенциала  $V_1$ . Поскольку, как отмечено выше, эта производная мала, поляризованная перпендикулярно плоскости слоя мода оказывается слабодисперсионной. Именно такое поведение наблюдалось экспериментально в работах [5,6,18].

Обратим внимание на то, что в рассматриваемой нами задаче фононный спектр может быть вычислен точно, однако соответствующие выра-

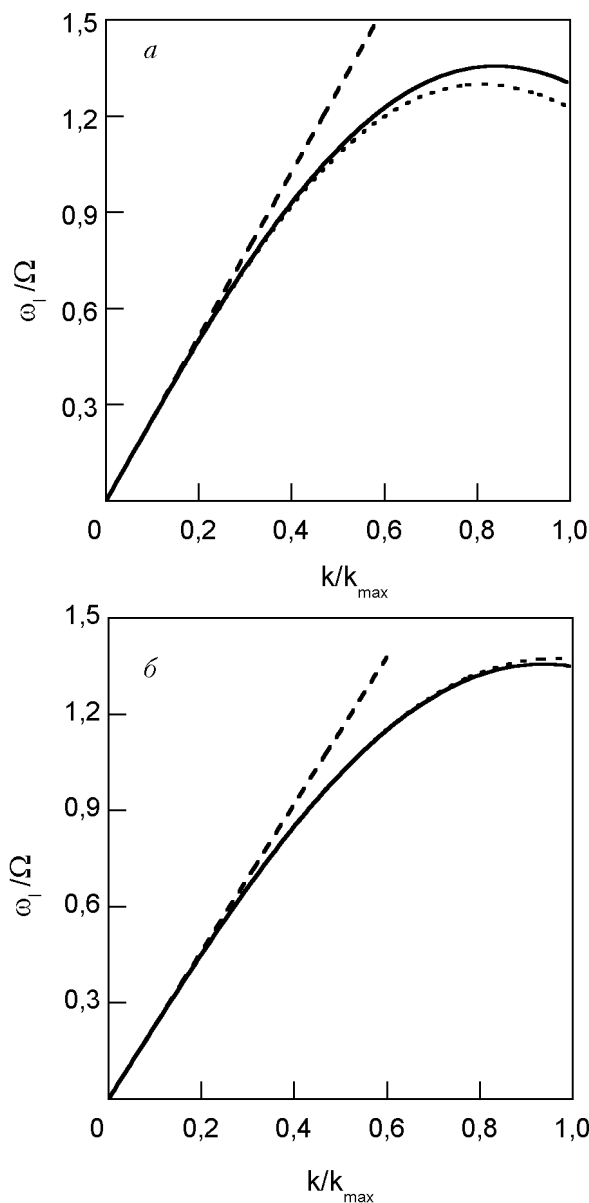


Рис. 1. Дисперсионные кривые для продольной моды  $\omega_l/\Omega$  как функции  $k/k_{\max}$ , где  $k_{\max}$  — граница зоны Бриллюэна ( $D = 0, \Delta = 0$ ). Сплошные кривые — соотношение (15), пунктир — точный спектр для направлений волнового вектора: вдоль оси  $0x$  (а), под углом  $\pi/12$  к оси  $0x$  (б), штриховая линия — дебаевское приближение.

жения получаются довольно громоздкими, и мы их здесь не приводим. Для иллюстрации эффективности предложенного подхода на рис. 1 приведена зависимость  $\omega(kR_1)$ , определяемая соотношением (15), в сравнении с точным спектром для двух направлений  $\mathbf{k}$ . Как следует из рис. 1, во всей зоне Бриллюэна соотношение (15) дает достаточно хорошее количественное описание для измеряемой в эксперименте продольной моды фононного спектра двумерной треугольной решетки.

#### 4. Спектр возбуждений в монослое с дисторсией

Предложенный выше подход позволяет рассмотреть также случай, когда структура монослоя не является строго треугольной, а имеет слабое однородное растяжение (или сжатие) вдоль одного из плотноупакованных направлений исходной решетки. Такая ситуация возникает, например, когда адатомы наносятся на подложку, образованную срезом по неплотнупакованной плоскости кубического кристалла [1,18]. При этом формируется структура с квазитрехугольной решеткой, в которой расстояние до двух ближайших соседей (для определенности будем считать их расположенными на оси  $0x$ ) равно  $a$ , а до каждого из оставшихся четырех —  $a_1$  (см. рис. 2), так что  $|a_1 - a|/a \ll 1$ . Кроме того предполагается, что площадь элементарной ячейки после искажения остается неизменной. Ограничим рассмотрение нижайшим порядком теории возмущений по параметру  $|a_1 - a|/a$ . В этом случае гамильтониан имеет вид, аналогичный (9), с той разницей, что в показателе экспоненты во втором и третьем слагаемых вместо  $\mathbf{k}\delta R_0$  должна стоять величина  $\mathbf{k}\delta_{\mathbf{R}}$ , где  $\mathbf{R}_{\delta}$  — вектор, соединяю-

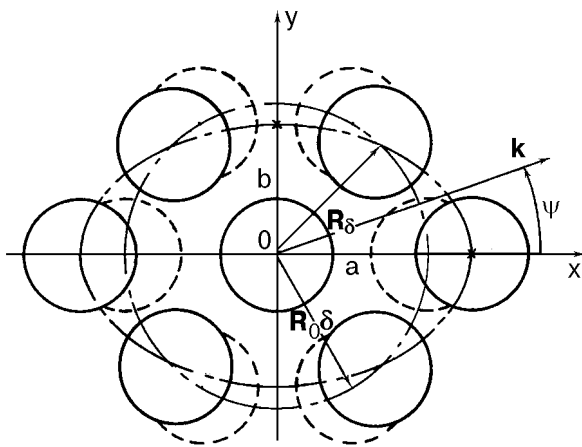


Рис. 2. Конфигурация ячейки треугольной решетки с дисторсией.

щий ближайших соседей в искаженной решетке. Входящие в гамильтониан системы единичные векторы  $\delta$  по-прежнему направлены на ближайших соседей в идеальной решетке (см. рис. 2). Действительно, добавка в гамильтониан от приращений этих векторов оказывается величиной второго порядка малости по дисторсии, и ею можно пренебречь. Отметим также, что в соотношениях (5) параметр  $R_0$  следует заменить величиной  $(a + 2a_1)/3$ .

Как и в случае идеальной треугольной решетки, заменим суммирование по ближайшим соседям интегрированием, которое теперь производится по эллипсу с полуосями  $a$  и  $b = a\sqrt{4(a_1/a)^2 - 1}/3$ . В низшем порядке теории возмущений по параметру  $\xi = (a - b)/a \ll 1$  получаем

$$\frac{1}{z} \sum_{\delta} \delta_{\alpha} \delta_{\beta} \exp(ik\mathbf{R}_{\delta}) \rightarrow \rightarrow An_{\mathbf{k}}^{\alpha} n_{\mathbf{k}}^{\beta} + B\Delta_{\alpha,\beta} + Q(\Delta_{\alpha,x}\Delta_{\beta,x} - \Delta_{\alpha,y}\Delta_{\beta,y}). \quad (18)$$

Здесь

$$A = A_0 + A_1, \quad B = B_0 + B_1, \\ A_1 = -\frac{\xi y}{4} \{J_1(y) - J_3(y) - \cos 2\psi [J_3(y) - J_5(y)]\}, \\ B_1 = -\frac{\xi}{2} \{J_2(y) + \cos 2\psi [J_2(y) - 2J_4(y)]\}, \\ Q = -\frac{\xi}{2} \{J_2(y) - J_4(y)\},$$

где  $A_0(y)$  и  $B_0(y)$  определяются согласно (12),  $y = kb$ , а  $\psi$  — угол между осью  $0x$  и волновым вектором. Используя полученные выражения, для гамильтониана системы находим

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_1(y) u_{\mathbf{k}}^{\alpha} u_{-\mathbf{k}}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_2(y) (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}) (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{-\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} F_3(y) u_{\mathbf{k}}^z u_{-\mathbf{k}}^z + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{F}(y) (u_{\mathbf{k}}^x u_{-\mathbf{k}}^x - u_{\mathbf{k}}^y u_{-\mathbf{k}}^y), \quad (19)$$

где  $F_i$  связаны с  $A$  и  $B$  такими же соотношениями, как  $F_i^{(0)}$  с  $A_0$  и  $B_0$  (см. (14)), а  $\mathcal{F}(y) = -2\kappa_1^2 z_a Q$ .

В анизотропном случае, как и для идеальной треугольной решетки, мода, поляризованная перпендикулярно плоскости слоя, отделяется. Что же касается уравнений движения для компонент

$u_{\mathbf{k}}^x, u_{\mathbf{k}}^y$  в плоскости слоя, то из-за наличия в (19) дополнительного (по сравнению с (13)) линейного по параметру  $\xi$  слагаемого они становятся неэквивалентными и имеют вид

$$(m\omega^2 \mp \mathcal{F} - F_1)u_{\mathbf{k}}^{x,y} - F_2 n_{\mathbf{k}}^{x,y} (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}) = 0. \quad (20)$$

Как видно из системы (20), для большинства направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$  отсутствуют решения в виде волн с чисто продольной или чисто поперечной поляризацией в плоскости слоя. Эта ситуация полностью аналогична той, которая имеет место в трехмерном случае, где указанное обстоятельство является одним из основных проявлений анизотропии кристалла [19]. Малость  $\xi$  позволяет искать решение системы (20) в виде суммы квазипродольной ( $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\parallel}$ ) и квазипоперечной  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\perp}$  мод:

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\parallel} + \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\perp}, \quad (21)$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\parallel} = u_{\mathbf{k}}^{\parallel} (\mathbf{n}_{\mathbf{k}} + \nu \mathbf{e}_{\mathbf{k}}), \quad \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{\perp} = u_{\mathbf{k}}^{\perp} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}} - \nu \mathbf{n}_{\mathbf{k}}),$$

где единичные векторы  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}}$  и  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$  удовлетворяют соотношению  $(\mathbf{n}_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}}) = 0$ . Подставляя (21) в (20), получаем

$$\nu = \frac{\mathcal{F}}{F_2} \sin 2\psi = \frac{\xi}{2} [1 - J_4(y)/J_2(y)] \sin 2\psi, \quad (22)$$

а соответствующие дисперсионные соотношения для квазипродольной ( $\parallel$ ), квазипоперечной ( $\perp$ ) и  $z$ -мод имеют вид

$$\omega_{\parallel, \perp}^2 = \omega_{l,t}^2 + \xi \{ 2(\Omega^2 + D)\Lambda_0(y) \pm \Omega^2 [\Lambda_0(y) - \Lambda_1(y)] \}; \quad (23)$$

$$\tilde{\omega}_z^2 = \omega_z^2 + 2\xi D \Lambda_0(y), \quad (24)$$

где

$$\Lambda_n = \frac{y}{8} \{ 2J_{2n+1}(y) + [(-1)^n J_1(y) - J_{2n+3}(y)] \cos 2\psi \}.$$

Легко видеть, что при  $\xi = 0$  соотношения (23), (24) переходят в выражения (15), (16) для частот в изотропном случае.

Как следует из (22), только возбуждения, распространяющиеся вдоль осей симметрии второго порядка (оси  $0x$  и  $0y$ ), являются строго продольными и поперечными волнами. Для остальных направлений волнового вектора в силу малости параметра  $\nu$  эти возбуждения являются хорошо определенными квазипродольными и квазипоперечными волнами.

Максимальное отклонение вектора смещения в квазипродольной моде от направления  $\mathbf{k}$  имеет место при углах  $\psi = \pi(2n + 1)/4$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$  (см. (22)).

## 5. Теплоемкость

Рассмотрим случай, когда адатомы образуют идеальную треугольную решетку. Теплоемкость монослоя в расчете на один узел имеет вид

$$\frac{C}{N} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \sum_{j=l,t,z} \int_0^{k_D R_0} x \Phi \left( \frac{\omega_j(x)}{T} \right) dx, \quad (25)$$

$$\Phi(u) = \frac{u^2}{4} \operatorname{sh}^{-2} \frac{u}{2},$$

где частоты  $\omega_j$  определяются соотношениями (15), (16). При произвольных температурах интегрирование в (25) может быть выполнено только численными методами. Аналитические же результаты удастся получить в пределе низких температур, когда  $T$  является самым малым энергетическим параметром задачи. В этом случае основной вклад в термодинамику системы дают длинноволновые возбуждения  $kR_0 \ll 1$ . Кроме того, без ограничения общности ниже в выражениях для частот (15), (16) можно пренебречь малой величиной  $D$ . В результате получаем

$$\omega_l^2 = \Delta^2 + \frac{3}{8} \Omega^2 (kR_0)^2, \quad \omega_t^2 = \Delta^2 + \frac{\Omega^2}{8} (kR_0)^2, \quad (26)$$

$$\omega_z^2 = \Delta_z^2.$$

Напомним, что щель  $\Delta_z$  в  $z$ -моде присутствует всегда и для всех известных нам реальных двумерных систем имеет величину по крайней мере порядка нескольких градусов [5,6,18,20], так что в интересующей нас области температур справедливо соотношение  $\Delta_z \gg T$ . Что же касается ветвей спектра, поляризованных в плоскости монослоя, то, как уже отмечено выше, они могут как иметь щель, так и быть бесщелевыми. При выводе низкотемпературных асимптотик теплоемкости указанные два случая удобно рассматривать раздельно.

Пусть  $\Delta = 0$ . Тогда при  $T \ll \Omega$  интегрирование в (25) выполняется аналитически, и для теплоемкости получаем

$$\frac{C}{N} = \frac{16\sqrt{3}}{\pi} \zeta(3) \left( \frac{T}{\Omega} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_z}{T} \right)^2 \exp \left( -\frac{\Delta_z}{T} \right), \quad (27)$$

где  $\zeta(x)$  — дзета-функция Римана. Первое слагаемое, обусловленное модами, поляризованными в плоскости слоя, имеет вид, аналогичный тому, который получается в дебаевском приближении для двумерных кристаллов [21]. При этом величина  $\Omega$  связана с дебаевской температурой  $\Theta_D$  соотношением

$$\Omega = \left( \frac{2}{\pi\sqrt{3}} \right)^{1/2} \Theta_D \approx 0,6063\Theta_D. \quad (28)$$

Второе слагаемое в (27) представляет собой вклад в теплоемкость от возбуждений, перпендикулярных плоскости монослоя, и имеет вид, характерный для эйнштейновского осциллятора. Отметим, что при малых отличных от нуля  $\Delta$  асимптотика (27) также оказывается справедливой в области температур  $\Delta \ll T \ll \Omega$ .

В случае, когда  $l$ ,  $t$ -моды имеют щель, удовлетворяющую условию  $\Delta \gg T$ , асимптотическое выражение для теплоемкости имеет следующий вид:

$$\frac{C}{N} = \frac{8}{\pi\sqrt{3}} \left( \frac{\Delta}{\Omega} \right)^2 \left( \frac{\Delta}{T} \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) + \left( \frac{\Delta_z}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta_z}{T}\right). \quad (29)$$

Здесь, как и в (27), первое слагаемое обусловлено вкладом от возбуждений, поляризованных в плоскости слоя, а второе — от  $z$ -поляризованных фононов. Отметим, что возбуждения первого типа дают в низкотемпературной теплоемкости предэкспоненциальный множитель  $\sim T^{-1}$ , в отличие от предэкспоненты  $\sim T^{-2}$  во втором члене (29). На возможность существования слагаемого вида  $T^{-1} \exp(-\Delta/T)$  в случае  $2D$  квадратной решетки было также указано в работе [17].

## 6. Обсуждение результатов. Сравнение с экспериментом

Различные аспекты интересующей нас задачи рассматривались в литературе как в чисто теоретическом плане, так и в связи с приложениями к реальным экспериментам [17,20,22–24]. В частности, обсуждался вопрос о природе щелей в спектре возбуждений  $2D$  кристалла на подложке и о проявлении щелевого характера спектров в термодинамике системы [2,3,17]. В большинстве теоретических работ расчеты спектра выполнены с применением численных методов. Использование численных процедур подразумевает привязку к конкретным системам, т.е. необходимость явно задавать потенциалы латерального взаимодейст-

вия и взаимодействия с подложкой, что не позволяет получить в общем виде связь спектральных и термодинамических характеристик системы с параметрами указанных потенциалов. В результате для описания экспериментальных данных по теплоемкости обычно используются аппроксимационные формулы или соотношения, полученные на основе феноменологических соображений [17,20,22,25], что, в свою очередь, делает интерпретацию эксперимента не всегда однозначной.

Преимущество предложенного в настоящей работе аналитического подхода состоит в том, что он позволяет найти фононный спектр  $2D$  кристалла в явном виде. При этом параметры спектра выражаются через параметры потенциалов межатомного взаимодействия в слое и взаимодействия слой–подложка, вид которых, в принципе, может быть выбран произвольно. Таким образом, легко прослеживается связь между характером взаимодействий в системе и видом температурных зависимостей теплоемкости.

Сравним теперь результаты настоящей работы с известными из литературы экспериментальными данными. Начнем с дисперсионных соотношений для фононных мод, непосредственно измеренных с использованием метода, основанного на неупругом рассеянии атомов гелия [4–6,18]. Так, в работах [5,6] были получены экспериментальные зависимости  $\omega(\mathbf{k})$  для монослоев Хе, адсорбированных на подложках Cu (111) и Cu (100). Следует отметить, что техника эксперимента позволяет измерить только продольную моду в плоскости слоя и  $z$ -моду. В случае, когда в качестве подложки выбран Cu (100), так что монослой Хе образует несоизмеримую структуру, щель в центре зоны Бриллюэна для  $l$ -моды не наблюдается. Мода, поляризованная перпендикулярно плоскости слоя, оказывается практически бездисперсионной с щелью, равной 31 К. Авторы [5,6] выполнили численный расчет для соответствующих мод и привели результаты в виде графиков. Для описания взаимодействия с подложкой ими использовался потенциал, усредненный по  $\mathbf{R}$ , взаимодействие в слое учитывалось в приближении ближайших соседей, а силовые константы Хе–Хе взаимодействия рассматривались как подгоночные параметры. На рис. 3 приведено сравнение данных [5,6] для Хе/Cu (100) с результатами настоящей работы. В качестве подгоночных параметров мы использовали  $\Omega = 18,71$  К,  $\Delta_z = 31$  К,  $D = 0$ . Силовые константы, вычисленные с помощью этих подгоночных параметров, практически совпадают с соответствующими значениями, приведенными в [6]. Таким образом видно, что ана-



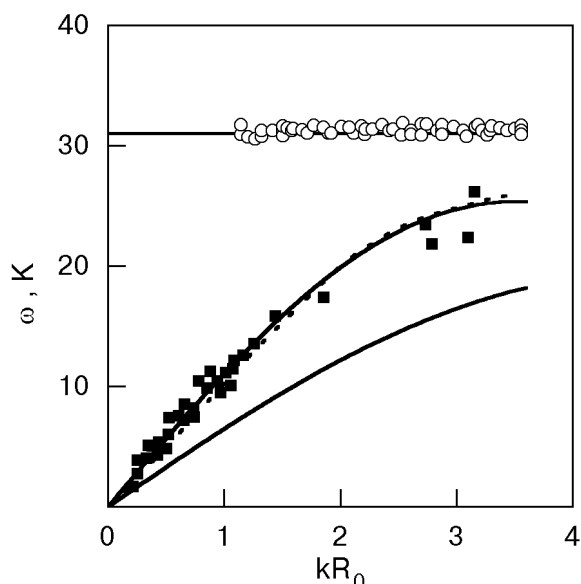


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые для Хе/Си (100): ■ и ○ — экспериментальные данные [6] для  $l$ - и  $z$ -мод, сплошные кривые — результаты расчета по формулам (15), (16), штриховая линия — расчет [6].

литический подход, основанный на приближении (11), правильно учитывает все принципиальные особенности изучаемой системы.

В работах [5,6] были также измерены дисперсионные соотношения для соизмеримого  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  монослоя Хе на Си(111). Важным результатом, полученным впервые, оказалось на-

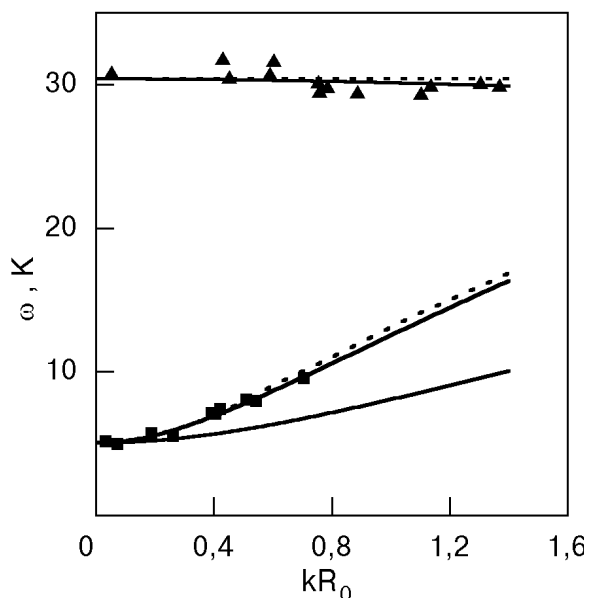


Рис. 4. Фононные дисперсионные кривые для Хе/Си (111): ■ и ▲ — экспериментальные данные [6] для  $l$ - и  $z$ -мод, сплошные кривые — результаты расчета по формулам (15), (16), штриховая линия — расчет [6].

личие щели (равной 5,06 К) в продольной моде при  $\mathbf{k} = 0$ . Как видно из экспериментальных данных [6],  $z$ -мода также имеет щель в центре зоны Бриллюэна (равную 30,4 К) и обладает очень слабой дисперсией. При выполнении численного расчета фононного спектра авторы [6] по-прежнему описывали Хе-Хе взаимодействие в приближении ближайших соседей, а при учете взаимодействия с подложкой принимали во внимание не только структуру подложки, но и движение ее атомов. На рис. 4 представлены данные [6] и результаты настоящего расчета. Для подгоночных параметров были выбраны значения  $\Omega = 20$  К,  $\Delta_z = 30,4$  К,  $D = -35$  К<sup>2</sup>,  $\Delta = 5,06$  К. Так же как и для несоизмеримого случая, силовые константы, вычисленные с их помощью, оказываются очень близкими к приведенным в работе [6]. Это свидетельствует о том, что движение атомов подложки мало влияет на характер фононных мод монослоя Хе.

В работе [18] были измерены фононные дисперсионные соотношения для монослоя Хе, адсорбированного на Си (110), в направлении  $[1\bar{1}0]$ . Специфика геометрии подложки в таких системах приводит к дисторсии монослоя Хе, который в результате упаковывается в слабоанизотропную квазитреугольную решетку. На рис. 5 представлены зависимости  $\omega_{||}(\mathbf{k})$  для случаев идеальной решетки ( $R_0 = 4,31$  Å) и решетки с дисторсией ( $a = 4,42$  Å,  $a_1 = 4,23$  Å). Взаимодействие между атомами Хе в слое моделировалось

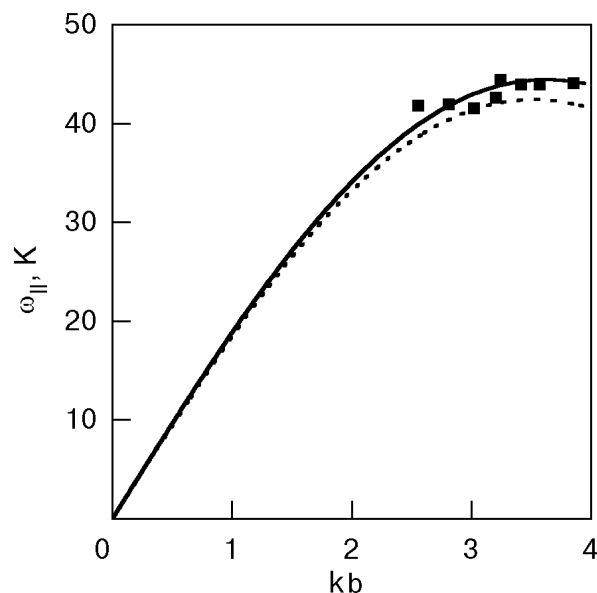


Рис. 5. Дисперсионные кривые  $\omega_{||}(\mathbf{k})$  для Хе/Си (110): ■ — экспериментальные данные [18], сплошная кривая — расчет для решетки с дисторсией ( $\xi = 0,055$ ), штриховая линия — расчет для идеальной решетки.

потенциалом Леннард-Джонса с параметрами  $\epsilon = 230,4$  К,  $\sigma = 3,84$  А. Как видно на рис. 5, учет дисторсии, несмотря на ее малость, оказывается важным при интерпретации экспериментальных данных.

Обратим внимание на то, что в системах Хе/Си хорошее совпадение теории с экспериментом достигается изменением параметра  $\sigma$  менее чем на 4% по сравнению с его значением в газовой фазе [26,27] при неизменном  $\epsilon$ . Такого же результата можно добиться, если для  $\sigma$  сохранить значение, соответствующее газовой фазе, но «смягчить» отталкивательную часть потенциала, как это сделано в работе [6].

Представляет интерес сравнить наши теоретические результаты с экспериментальными данными по теплоемкости. В литературе имеется обширный материал по результатам измерений теплоемкости монослоев инертных газов на различных подложках [2,17,20,22,25,28–33]. Для монослоев классических инертных газов (Ne, Ar) в соизмеримой фазе наблюдалась экспоненциальная зависимость  $C(T)$  при низких температурах [17]. Этот факт четко указывает на наличие щели в дисперсионных соотношениях для мод, поляризованных в плоскости слоя. Такое же поведение  $C(T)$  следует и из теоретического рассмотрения, выполненного в настоящей работе (см. (29)). К сожалению, имеющиеся в литературе экспериментальные данные для указанных систем в низкотемпературной области представлены в таком виде, что провести количественное сравнение теории с экспериментом не представляется возможным.

Особое внимание экспериментаторы уделяют исследованию пленок изотопов гелия. Первые измерения теплоемкости монослоев гелия на графите были проведены довольно давно [2,25,28–31]. В последнее время интерес к этим системам возобновился. Так, в работе [20] были промерены зависимости  $C(T)$  монослоев  $^4\text{He}$  на графите для 84 значений плотностей покрытий при температурах, начиная со 100 мК и выше. Особенность монослоев изотопов гелия по сравнению с классическими инертными газами состоит в том, что даже в соизмеримой фазе их низкотемпературная теплоемкость демонстрирует зависимость  $C(T) \propto T^2$ . Этот факт указывает на отсутствие щелей (или их существенную малость  $\Delta < 100$  мК) для  $l$ -,  $t$ -мод. В работе [20] было показано, что для плотности  $\rho_A = 0,0637 \text{ \AA}^{-2}$ , отвечающей соизмеримой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  фазе, и близкой к ней плотности  $\rho_B = 0,0663 \text{ \AA}^{-2}$ , экспериментальные данные в области температур  $0,3 \text{ К} < T < 1,5 \text{ К}$

хорошо подгоняются аппроксимационной формулой

$$\frac{C}{N} = \alpha + \beta T^2 + (\gamma/T)^2 \exp(-\Delta/T), \quad (30)$$

где  $\Delta = (10,5 \pm 0,1) \text{ К}$ ,  $\gamma = (12 \pm 1) \text{ К}$  для обеих плотностей покрытий, а  $\alpha$  и  $\beta$  равны соответственно  $(19 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ ,  $(1,75 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-2}$  для  $\rho_A$  и  $(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ ,  $(1,45 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-2}$  для  $\rho_B$ . Слагаемое, пропорциональное  $T^2$ , автор [20] связывал с вкладом от жидкой фазы, в которой находится приблизительно 3% атомов монослоя. Наши результаты позволяют интерпретировать

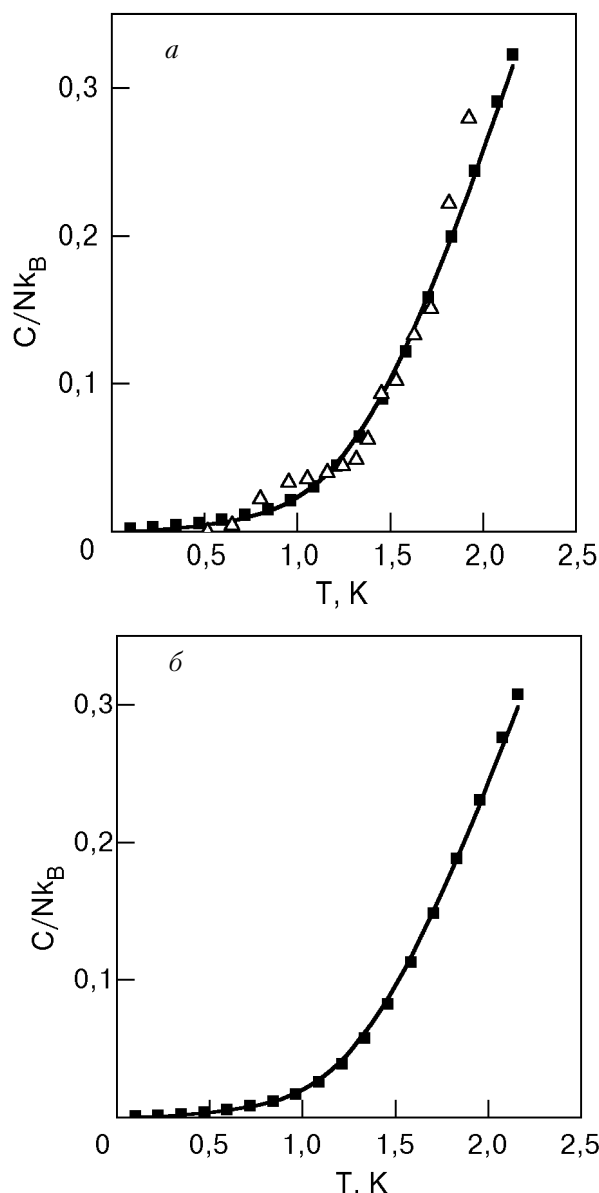


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости  $^4\text{He}/\text{Gr}$  для покрытий  $\rho_A = 0,0637 \text{ \AA}^{-2}$  (а) и  $\rho_B = 0,0663 \text{ \AA}^{-2}$  (б): ■ — сглаженные экспериментальные данные [20],  $\Delta$  — экспериментальные данные [29], сплошная кривая — теория.

экспериментально наблюдаемое поведение системы без привлечения предположений о наличии каких-либо дополнительных фаз, кроме твердой. Для объяснения эксперимента достаточно воспользоваться соотношением (27), в котором следует положить  $\Delta = 9,8$  К для обоих покрытий, а  $\Omega = 24,6$  и  $27,0$  К для  $\rho_A$  и  $\rho_B$  соответственно. На рис. 6 приведено сравнение температурных зависимостей теплоемкости  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$ , полученных с помощью настоящего подхода, сглаженных экспериментальных результатов (30) и данных работы [29].

В работах [2,28,29] показано, что для плотных покрытий ( $\rho > 0,077 \text{ \AA}^{-2}$ ), когда монослои изотопов гелия находятся в несоизмеримой фазе, указанные системы при низких температурах ведут себя как идеальные двумерные кристаллы в том смысле, что влияние графитовой подложки на их тепловые свойства оказывается незначительным, и низкотемпературная теплоемкость монослоев  ${}^3\text{He}$  ( ${}^4\text{He}$ ) достаточно хорошо описывается простой двумерной моделью Дебая [21]. Область применимости дебаевского приближения, однако, весьма узка ( $T/\Theta_D \leq 0,07$ ) [2,28,29]. Малость влияния подложки, по-видимому, означает, что измерения проводились при температурах  $T \ll \Delta_z$ , при которых вкладом в теплоемкость от поляризованной перпендикулярно слою моды в выражениях (25), (27) можно пренебречь.

Для интерпретации экспериментальных данных [25,28–30] по теплоемкости  ${}^3\text{He}$  ( ${}^4\text{He}$ )/Gr в области температур, где наблюдается отклонение от закона  $C \propto T^2$ , мы воспользовались выражением (25), в котором фоновые частоты  $\omega_{l,t}$  определяются соотношением (15) при  $D = 0$ . На рис. 7 представлены теплоемкости монослоев  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  на графите как функции  $T^2$  при высоких плотностях покрытий. В качестве экспериментальных данных для  ${}^4\text{He}$  мы использовали подгоночную формулу, приведенную в [30]. Кривые, построенные с ее помощью, по утверждению авторов [30], проходят через все экспериментальные точки. Каждому покрытию сопоставлена определенная эмпирическая дебаевская температура  $\Theta_D$ , которая является единственным подгоночным параметром (частота  $\Omega$  однозначно связана с  $\Theta_D$  соотношением (28)). Для сравнения на рис. 7 приведены также дебаевские зависимости (штриховые линии). Теоретические кривые очевидным образом укладываются на экспериментальные зависимости как при низких, так и при более высоких температурах, где дебаевское приближение становится неэффективным.

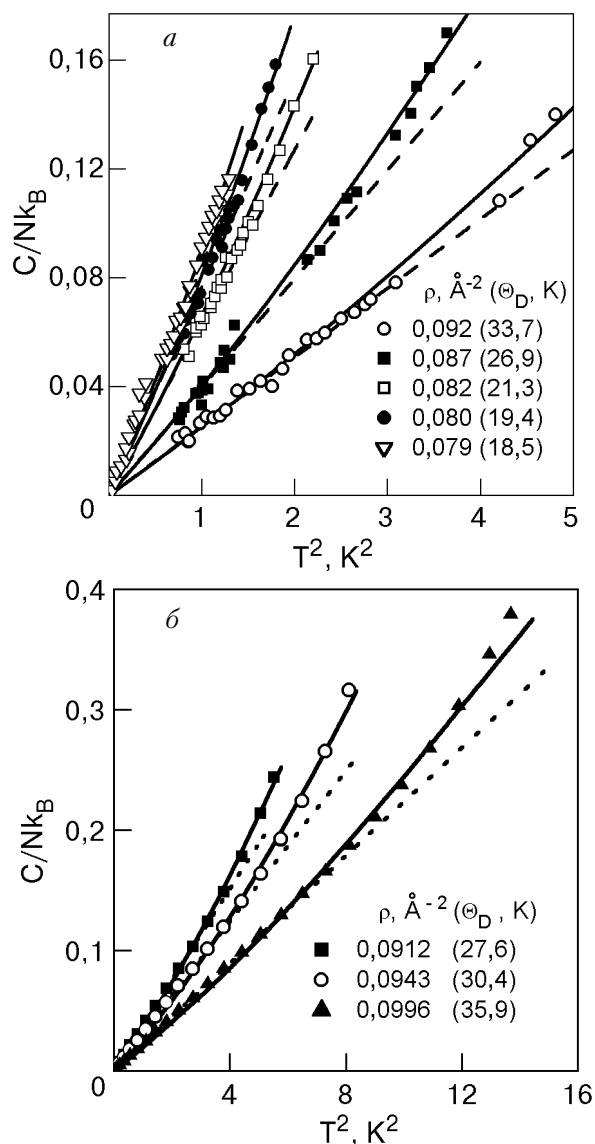


Рис. 7. Теплоемкость как функция  $T^2$  для  ${}^3\text{He}/\text{Gr}$  (а) и  ${}^4\text{He}/\text{Gr}$  (б) в несоизмеримой фазе при различных плотностях покрытий  $\rho$ : символы (а) — экспериментальные данные [28,29], символы (б) — сглаженные экспериментальные данные [25,30], сплошные кривые — настоящая теория, штриховые линии — дебаевское приближение.

Предложенная модель позволяет также интерпретировать экспериментальные данные по теплоемкости монослоев гелия на металлических подложках. По сравнению с графитовыми металлическими подложки являются более гладкими и однородными, и взаимодействие адсорбат–подложка в таких системах можно описать с помощью усредненного потенциала (2). Кроме того известно, что взаимодействие адсорбат–металл является более слабым, чем адсорбат–графит. Первое обстоятельство приводит к тому, что  $l$ ,

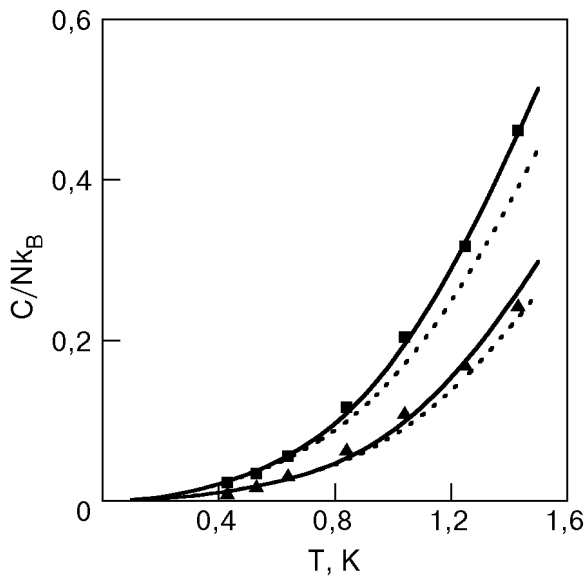


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости  ${}^4\text{He}/\text{Au}$ . Экспериментальные данные [22]: ■ —  $\rho = 0,067 \text{ \AA}^{-2}$ , ▲ —  $\rho = 0,096 \text{ \AA}^{-2}$ ; сплошные кривые получены с помощью (25), штриховые — (27).

$t$ -моды в таких системах оказываются акустическими ( $\Delta = 0$ ), а второе означает, что величина щели  $\Delta_z$  в случае металлических подложек меньше соответствующего значения для систем на графите. Таким образом, вклад в теплоемкость от  $z$ -моды начинает проявляться при достаточно низких температурах. Мы произвели сравнение теоретических и экспериментальных данных [22] по теплоемкости монослоев  ${}^4\text{He}$ , адсорбированных на золоте, для плотностей покрытий  $\rho = 0,067, 0,096 \text{ \AA}^{-2}$ . Результаты сравнения представлены на рис. 8. Теоретические кривые (сплошные линии) получены с использованием соотношения (25) в пренебрежении дисперсией  $z$ -моды ( $D = 0$ ). Подгоночные параметры, дающие наилучшее согласие с экспериментом, оказались равными  $\Delta_z = 7,8 \text{ К}$ ,  $\Omega = 9,07 \text{ К}$  для  $\rho = 0,067 \text{ \AA}^{-2}$  и  $\Delta_z = 8,5 \text{ К}$ ,  $\Omega = 12,65 \text{ К}$  для  $\rho = 0,096 \text{ \AA}^{-2}$ . Штриховыми линиями показаны теплоемкости, найденные с помощью асимптотики (27) при тех же значениях параметров. Как видно на рис. 8, асимптотическое выражение не позволяет описать эксперимент во всей области температур, где производились измерения, и адекватная интерпретация поведения  $C(T)$  возможна только при использовании точного спектра (15), (16).

Попытка вычислить  $\Omega$  и  $D$  для монослоев гелия, используя известные атом-атомные потенциалы с параметрами, полученными по измерениям в газовой фазе, приводит к физически бессмысленным значениям этих величин. Такой

результат, хорошо известный для трехмерных кристаллов гелия [34], не является неожиданным. Действительно, гелий представляет собой квантовый кристалл, большие среднеквадратичные смещения атомов которого приводят к тому, что равновесное межатомное расстояние в нем значительно превышает расстояние, отвечающее минимуму потенциала парного He–He взаимодействия. С другой стороны, тот факт, что значения подгоночных параметров  $\Omega$  и  $D$ , полученные при сравнении теории и эксперимента, оказываются разумными, означает, что при описании динамики монослоев изотопов гелия можно использовать гамильтониан (4), в котором, так же как и в  $3D$  случае, коэффициенты не сводятся просто к производным от атом-атомных потенциалов, а должны определяться некоторым самосогласованным образом [34]. Нахождение связи указанных коэффициентов с параметрами потенциала He–He взаимодействия представляет собой отдельную задачу, выходящую за рамки настоящего рассмотрения. Отметим только, что для ее решения, по видимому, можно использовать методы, хорошо разработанные для трехмерных квантовых кристаллов [34,35].

Квантовый характер поведения монослоев гелия может также являться причиной упомянутого выше отсутствия (или существенной малости) щелей в спектрах  $l$ -,  $t$ -возбуждений соизмеримой фазы. Действительно, амплитуда нулевых колебаний атомов гелия в плоскости слоя велика, и при своем движении они «чувствуют» поле не только ближайших, но и более далеких соседей в подложке. В результате происходит эффективное «усреднение» поля подложки в плоскости слоя, и, как следствие, исчезают (или существенно уменьшаются) щели в спектрах  $l$ -,  $t$ -мод, что в конечном счете и приводит к низкотемпературной теплоемкости вида  $C(T) \propto T^2$ , наблюдаемой в эксперименте.

В заключение сделаем еще одно замечание, относящееся к использованной нами модели. Следуя общепринятой концепции [1,3,4,7,17], мы полагали, что  $2D$  кристалл расположен на подложке, атомы которой являются неподвижными. Указанное приближение представляется оправданным по следующим причинам. Прежде всего, рассматриваемый класс объектов создавался с целью исследования физических свойств именно двумерных систем. Поэтому материал подложки, на которую наносится слой, специально выбирается так, чтобы его влияние на свойства  $2D$  кристалла было бы по возможности минимальным.

Тем не менее вопрос о взаимном влиянии фононных мод подложки и адсорбата представляет самостоятельный интерес и является принципиальным для экспериментального исследования термодинамики таких систем, поскольку теплоемкость слоя находится как разность между полной теплоемкостью системы и теплоемкостью пустого калориметра, которая должна быть точно известна. В работе [17] были проведены детальные калориметрические измерения, которые показали, что влияние монослоев гелия, неона и аргона на теплоемкость медных подложек несущественно в пределах экспериментальной погрешности.

Что касается влияния подложки на колебательные моды  $2D$  кристаллов, то интерес к этой проблеме значительно усилился после того, как удалось экспериментально измерить спектры возбуждений монослоев. Подробный теоретический анализ указанной проблемы был выполнен в работе [36], где получены аналитические результаты в рамках модели, рассматривающей подложку как полубесконечный упругоизотропный континуум, а также проделаны численные расчеты для кристаллических подложек конечной толщины. Основные результаты этого анализа сводятся к следующему. В случае несоизмеримой структуры движение атомов подложки не влияет на  $l$ - и  $t$ -моды монослоя ввиду того, что скорости звука в подложках значительно превышают скорости звука в монослое. Взаимодействие с модами подложки имеет место только для бездисперсионной ветви, поляризованной перпендикулярно слою. При этом основной эффект возникает от пересечения  $z$ -моды слоя с рэлеевской ветвью спектра подложки, которое имеет место вблизи центра зоны Бриллюэна. Гибридизация мод, однако, происходит в настолько узком интервале значений волнового вектора, что этот эффект долго не удавалось обнаружить экспериментально. Указанное взаимодействие проявляется также в возникновении дополнительной слабой дисперсии  $z$ -моды и в уширении спектральных линий слоя за счет перекачки энергии мод адсорбата в подложку. Вместе с тем, как отмечено в [7,36], для наблюдения последних двух эффектов необходимо наличие методик, обладающих чрезвычайно высоким разрешением. Отметим также, что в случае соизмеримых структур, когда  $l$ - и  $t$ -моды адсорбата являются целевыми, имеет место их пересечение с модами подложки при очень малых  $k$ , однако связанные с этим эффекты на сегодняшний день экспериментально не обнаружены.

Из сказанного ясно, что движение атомов подложки не может сколько-нибудь существенно от-

разиться на такой интегральной характеристике монослоя как теплоемкость. Поэтому модель жесткой подложки оказывается вполне достаточной для описания поведения рассматриваемых систем.

1. И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. Л. Покровский, *Двумерные кристаллы*, Наукова думка, Киев (1988).
2. J. G. Dash, *Fiz. Nizk. Temp.* **1**, 839 (1975).
3. A. D. Novaco, in: *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, J. Daunt and E. Lerner (eds.), Plenum Press, New York (1973), p. 75.
4. K. D. Gibson, S. J. Sibener, B. M. Hall, D. L. Mills, and J. E. Black, *J. Chem. Phys.* **83**, 4256 (1985).
5. J. Braun, D. Fuhrmann, A. Siber, B. Gumhalter, and Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 125 (1998).
6. A. Siber, B. Gumhalter, J. Braun, A. P. Graham, M. F. Bertino, J. P. Toennis, D. Fuhrmann, and Ch. Wöll, *Phys. Rev.* **B59**, 5898 (1999).
7. B. Hall, D. L. Mills, P. Zeppenfeld, K. Kern, U. Becher, and G. Comsa, *Phys. Rev.* **B40**, 6326 (1989).
8. G. P. Brivio and M. I. Trioni, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 231 (1999).
9. Е. М. Лифшиц, *ЖТФ* **29**, 94 (1955).
10. K. E. Zaremba and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B15**, 1769 (1977).
11. G. Vidali, M. W. Cole, and J. R. Klein, *Phys. Rev.* **B28**, 3064 (1983).
12. W. Steele, *Surf. Sci.* **36**, 317 (1973).
13. M. W. Cole, D. R. Frankl, and D. L. Goodstein, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 199 (1981).
14. F. J. Milford, in: *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, J. Daunt and E. Lerner (eds.), Plenum Press, New York (1973), p. 53.
15. M. W. Ross and M. Salazar, *Surf. Sci.* **441**, 270 (1999).
16. J. G. Daunt, S. J. Hegde, and E. Lerner, in: *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, J. Daunt and E. Lerner (eds.), Plenum Press, New York (1973), p. 19.
17. G. A. Stewart and J. G. Dash, *J. Low Temp. Phys.* **5**, 1 (1971).
18. P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David, G. Comsa, C. Ramseyer, and C. Girardet, *Phys. Rev.* **B50**, 14667 (1994).
19. Ф. И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, Наука, Москва (1965).
20. D. Greywall, *Phys. Rev.* **B47**, 309 (1993).
21. А. А. Марадудин, Э. Монролл, Дж. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, Мир, Москва (1965).
22. J. T. Birmingham and P. L. Richards, *J. Low Temp. Phys.* **109**, 267 (1997).

23. M.-C. Chung and I. Peschel, *Phys. Rev.* **B62**, 4191 (2000).
24. J. M. Gottlieb and L. W. Bruch, *Phys. Rev.* **B41**, 7195 (1990).
25. R. L. Elgin and D. L. Goodstein, *Phys. Rev.* **A9**, 2657 (1974).
26. J. A. Barker, *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Academic Press, London (1976), v. 1.
27. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, Изд-во иностр. лит., Москва (1961).
28. S. V. Hering and O. E. Vilches, in: *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, J. G. Daunt and E. Lerner (eds.), Plenum Press, New York (1973), p. 1.
29. M. Bretz, J. G. Dash, D. C. Hickernell, E. O. McLean, and O. E. Vilches, *Phys. Rev.* **A8**, 1589 (1973).
30. R. L. Elgin and D. L. Goodstein, in: *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, J. G. Daunt and E. Lerner (eds.), Plenum Press, New York (1973), p. 65.
31. M. Bretz, G. B. Huff, and J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 729 (1972).
32. G. B. Huff and J. G. Dash, *J. Low Temp. Phys.* **24**, 155 (1976).
33. T. T. Chung, *Surf. Sci.* **87**, 348 (1979).
34. Р. Гюйе, в кн.: *Квантовые кристаллы*, Мир, Москва (1975), с. 23.
35. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. И. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
36. B. Hall, D. L. Mills, and J. E. Black, *Phys. Rev.* **B32**, 4932 (1985).

Lattice dynamics and heat capacity  
of a two-dimensional monoatomic crystal  
on a substrate

T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky,  
M. I. Poltavskaya, and K. A. Chishko

A model for analytical description of the dynamics of collective excitations in two-dimensional close-packed atomic crystals (atomic monolayers on substrates) is proposed. The model takes into account both the interaction between atoms in the layer and the interaction of the layer atoms with the substrate. Phonon spectra of a perfect triangular lattice and a triangular lattice with homogeneous distortion along a close packing direction are calculated. Temperature dependences of heat capacities for commensurate and incommensurate monolayer structures are found. The obtained theoretical results are used for a detailed discussion and interpretation of available experimental data on lattice phonon spectra and heat capacities of rare gas monolayers (including  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ ) adsorbed on substrates of different kinds.