

19. 弾性場と相互作用する離散系のなすパターン (一次元及び二次元系)

群馬大学教養、工* 山本隆夫、石村禮和*

§ 1. はじめに

清浄結晶表面への原子吸着は、実験、理論両面から広く研究されている。吸着系の示す現象のうち特に興味深いものの一つに整合不整合転移がある。整合相においては、吸着子は明確な周期構造を持ち、その周期と基盤格子の周期は整数比となっている。一方、不整合相では、吸着子はそれほど明確ではない周期構造を持ち、かつ、その周期と基盤格子の周期は整数比とならない。¹⁾

整合不整合転移は主としてグラファイトや金属表面への希ガスの吸着のような物理吸着について調べられている。このようなファンデルワールス力による吸着系では、多くの場合、一つの整合相のみが存在し、不整合相へと転移する。二次元固体としての吸着子系の基盤格子の影響下に於ける融解現象としての性格が強いからである。整合不整合転移は化学吸着系においても見られる。化学吸着系においては、複数の整合相が見られる場合もあり、温度一定であっても異なった周期を持つ整合相が現われる。²⁾

このような複数の整合相の生じる原因はANNNIモデルにみられるようなエントロピー効果³⁾ではなくエネルギー的な効果であると考えられる。我々は、化学吸着では吸着子と基盤格子との相互作用が強いため吸着によって基盤格子の再構成を誘発するという考え方を基にして、たくさんの整合相を持つような吸着モデルを提案した。⁴⁻⁶⁾ このモデルは、再構成を記述する弾性場(連続変数)に格子に吸着原子がいるかいないかを示す離散変数をカップリングさせた構造を持つ。一種原子吸着系では、この離散変数は二状態をとる。二種以上の吸着子の場合や分子の吸着などを考えるとき、離散変数の状態数は三以上に拡張する必要がある。⁶⁾ このようなことから、離散変数の状態数を拡張したモデルを考え、その一般的性質を調べてみることをした。すなわち、 n 個の状態を持つ離散変数と弾性場が相互作用する系について述べる。⁷⁾

§ 2. 簡単な一次元系

二次元結晶の一次元表面に原子が吸着するモデルを考える。吸着原子は、図1のようにBridge Site吸着の場合と図2のようなon-Top吸着の場合を考えることができる。基盤結晶格子は、表面の第一層のみ変形するものとする。変位は基盤に平行なもののみ考慮し、

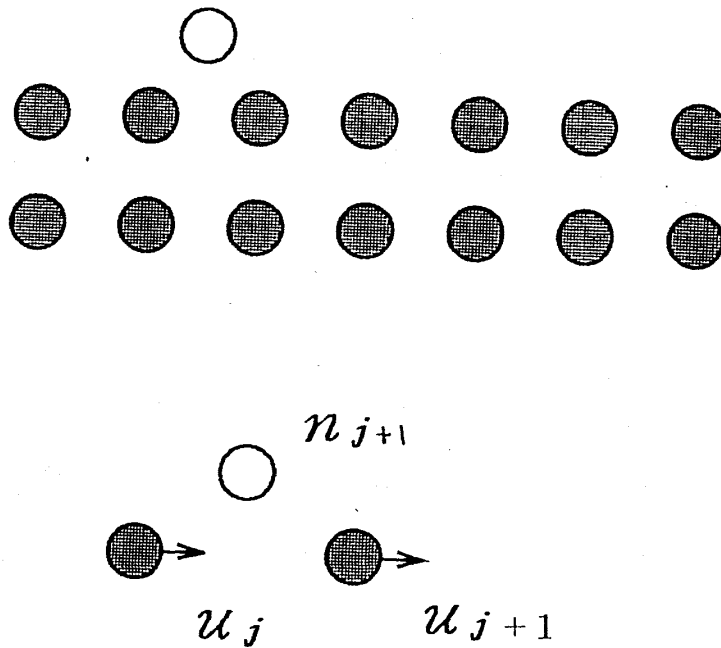


図1 (上図)一次元Bridge Site吸着。白円が吸着子で、陰のついているのが基盤原子。第二層まで示す。(下図)基盤格子の変位。

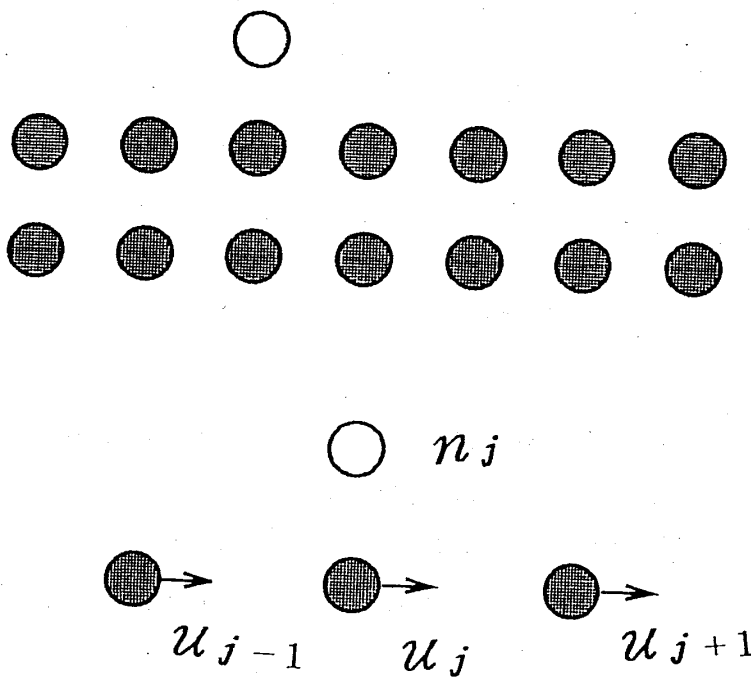


図2 (上図)一次元on-Top吸着。(下図)基盤格子の変位。

j 番目の基盤原子の変位を u_j と書く。変形にともなう弾性エネルギーは、

$$(1) \quad H_0 = \frac{1}{2} \sum_j [K_0 u_j^2 + K_1 (u_{j+1} - u_j)^2]$$

となる。 K_0 、 K_1 は正の定数。ここで、基盤の二層以下の部分は変形しない下地としての役割を果たしているものとした。吸着子と基盤との相互作用は、現象論的に最も簡単なものを選ぶ。Bridge Siteでは、

$$(2) \quad H_1 = \sum_j \alpha n_j (u_{j+1} - u_j)$$

ここで、 n_j は吸着子の占有状態を示す変数で、図1に示すような j 番目と $j+1$ 番目の基盤原子の間(Bridge Site)に吸着子が存在するとき $n_j=1$ 存在しないとき $n_j=0$ という二状態をとる離散変数である。on-Top吸着では、

$$(3) \quad H_1 = \sum_j \alpha n_j (u_{j+1} - u_j + u_j - u_{j-1}) = \sum_j \alpha n_j (u_{j+1} - u_{j-1})$$

と書ける(図2参照)。どちらの吸着タイプに対しても、全ハミルトニアンは、

$$(4) \quad H = H_0 + H_1 - \mu \sum_j n_j$$

と成る。ここで、 μ は吸着子の化学ポテンシャルである。

§ 3. 一次元長距離斥力系

§2で論じた吸着系は、吸着子間に格子変位 u_j を媒介として“長距離”の斥力相互作用が働く。故に、Devil's Staircase と呼ばれる非常に複雑な基底状態をもつ。このことは、適当な変換で、変位 u_j と離散変数 n_j を分離することで明らかになる。Bridge Site吸着について論じる。on-Top吸着についても同様に考えることができるので、こちらは省略する。(4)式で示されるハミルトニアンは、

$$(5) \quad H = \frac{1}{2} \sum [K_0 \tilde{u}_j^2 + K_1 (\tilde{u}_{j+1} - \tilde{u}_j)^2] + H_{ad}$$

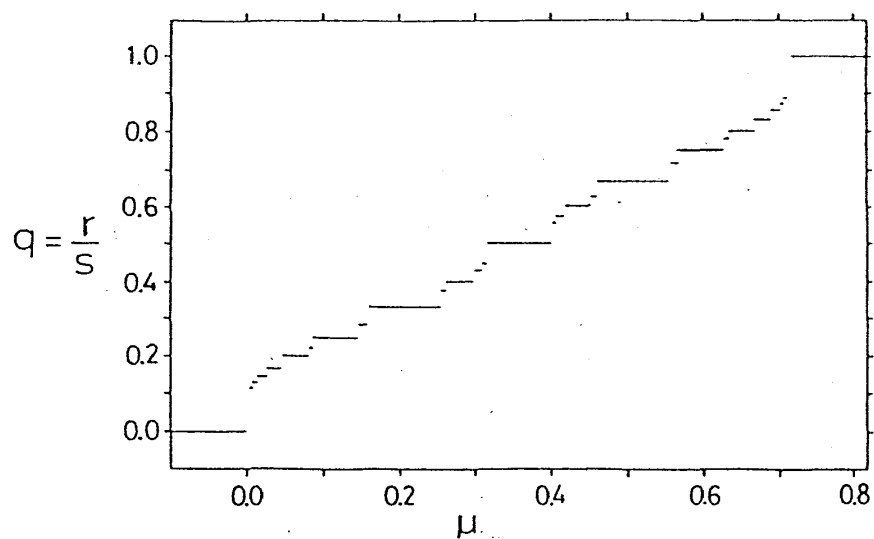


図3 基底状態における相図。各ステップが一つの整合相にあたる。

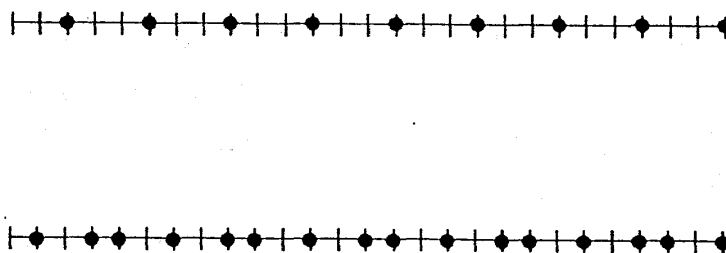


図4 $q=1/3$ (上図) と $q=3/5$ (下図) のときの吸着子の配置。吸着子を黒まるで示す。

$$(6) \quad H_{ad} = \sum_j \sum_{t \geq 0} J(t) n_j n_{j+t} - \mu \sum_j n_j$$

と書き換えられる。ここで、

$$(6) \quad \tilde{u}_j = u_{j-\frac{1}{2}} \alpha \frac{1}{N} \sum_q \sum_l \frac{e^{iq(j-l)} - e^{iq(j-l-1)}}{K_0 + 2K_1 - 2K_1 \cos q} n_l$$

ただし、

$$q = 2\pi \nu / N, \quad \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

カップリング定数 $J(t)$ は、

$$(7) \quad J(t) = J_0 \lambda^{t-1}$$

ここで、

$$(8) \quad \lambda = \frac{2K_1}{K_0 + 2K_1} \frac{1}{1 + \sqrt{1 - [2K_1 / (K_0 + 2K_1)]^2}}$$

$$(9) \quad J_0 = \frac{\alpha^2}{2(K_0 + 2K_1)} \frac{(1-\lambda)(1+\lambda^2)}{1+\lambda}$$

$J_0 > 0, 1 > \lambda > 0$ なので、吸着子間に働く力は斥力で、指数関数的ではあるが長距離まで伝達する事が解る。 $J(t)$ は下に凸な関数なので、 $S_j = 2n_j - 1$ で定義するスピン変数 ($S_j = \pm 1$) で書き直した H_{ad} は、Bak と Bruinsuma (BB) によって論じられた反強磁性イジングモデルとなる。^{8) 9)} BBタイプのイジングモデルは基底状態を正確に求めることができ、Devil's Staircase と呼ばれる複雑な構造の基底状態図が得られる。図3に適当なパラメータのときの基底状態における被覆率 q と化学ポテンシャルの関係を示す。 $q = r/s$ は、周期 s の詰まり方をしていてその中に r 個の吸着子がある事を示す。吸着子間の間隔はその周期で許される最大のものを取る。図4に $q = 1/3, q = 3/5$ の場合を示す。黒丸が吸着子である。

§4. 二次元吸着系

§3の吸着系を二次元に拡張する。fcc(110)面への吸着は、Bridge Site 吸着の二次元モ

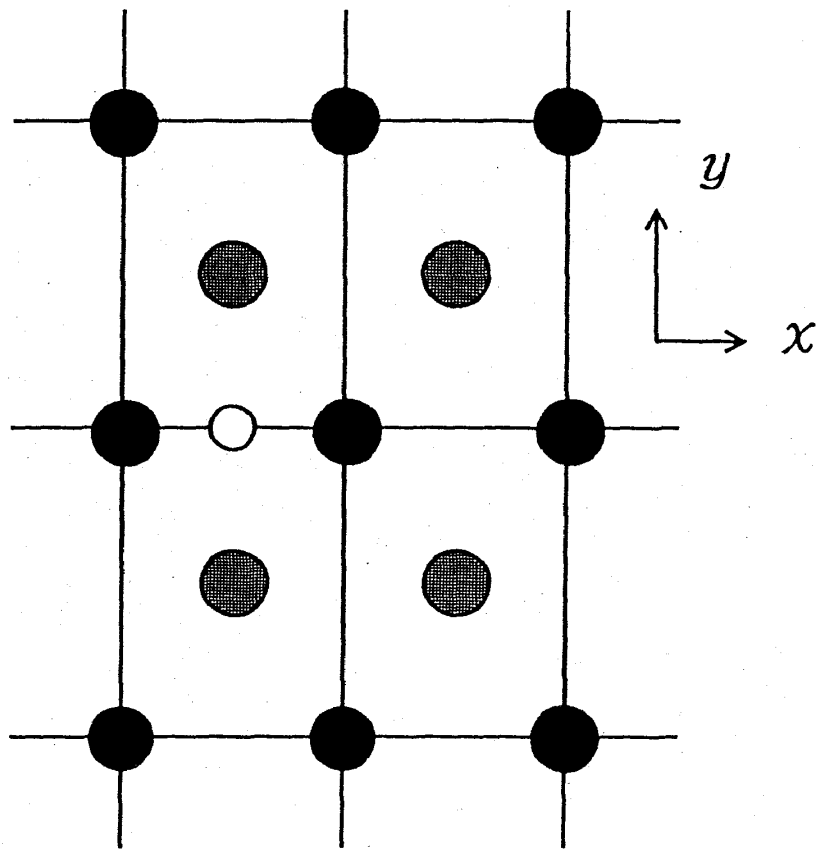


図5 fcc(110)面 Bridge Site への吸着。黒円、陰のついた円はそれぞれ基盤第一層、第二層原子。小白円が吸着子。

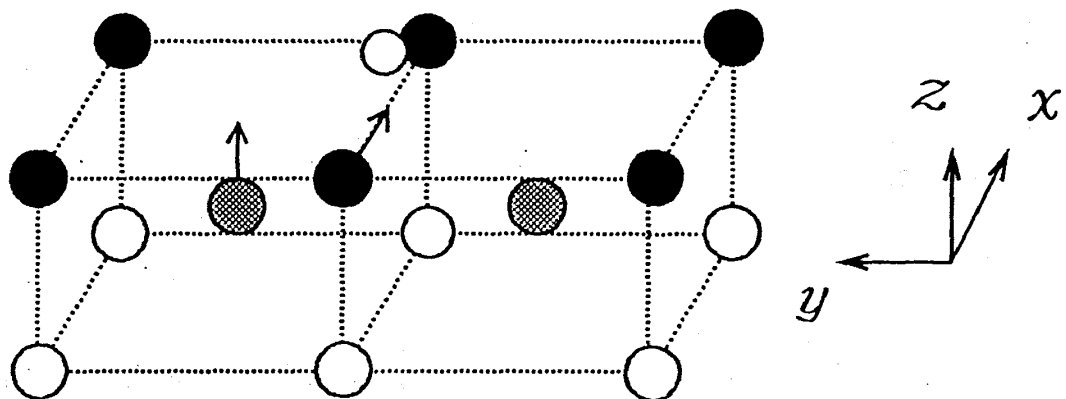


図6 基層格子の変位。大きな白円は、基盤第三層原子を示す。第一層は x 軸方向、第二層は z 軸方向の変位のみを考える。

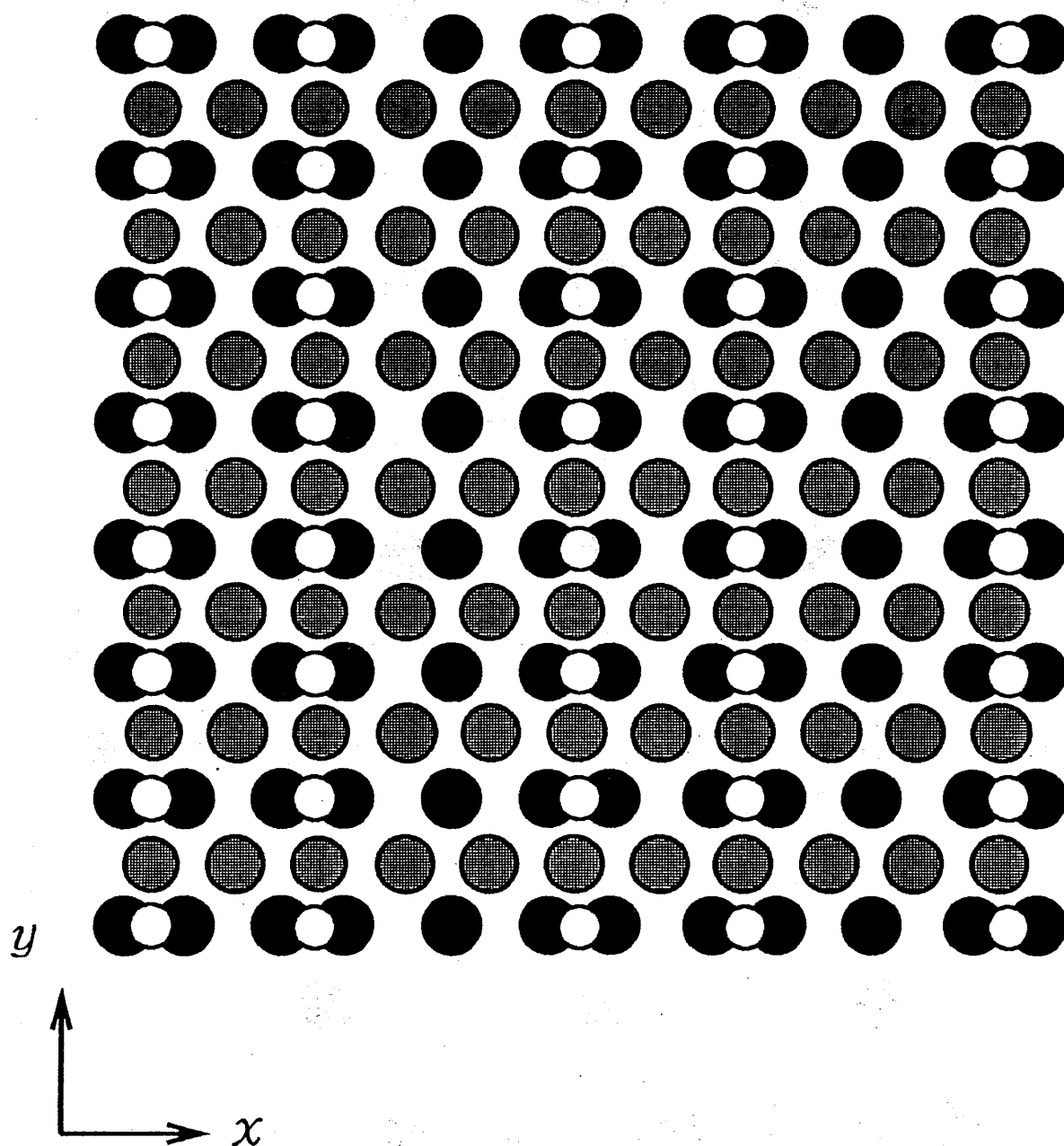


図7 fcc(110)面 Bridge Site 吸着パターン。基盤原子の変位も含めて示す。

デルである。⁴⁾ 図5に示すようなfcc(110)面のく形格子の短辺上に吸着するモデルを考える。基盤第一層格子の変形だけでなく二層格子の変形も考える。(図6) この結果、 x 軸方向には第一層格子変形による斥力相互作用が生じ、 y 軸方向には、第二層格子変形による引力相互作用が現れる。よって、この二次元系の基底状態は、一次元の Bridge Site 吸着モデルを y 軸方向に並べたものになる。図7に $q=2/5$ の場合の基底状態を基盤格子の変形も含めて示す。基底状態の相図は一次元の場合(図3)と同じになる。

正方格子上へのon-Top吸着は、一次元on-Top吸着を素直に一般化したものである。⁵⁾ 基盤格子原子は、図8に示すように面に平行な方向の変位のみを考える。この系のハミルトニアンを、

$$(10) \quad H = H_{\text{sub}} + H_I - \mu \sum_{i,j} n_{ij},$$

$$(11) \quad H_{\text{sub}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [K_0 u_{ij}^2 + K_1 (u_{ij} - u_{i+1,j})^2 + K_0 v_{ij}^2 + K_1 (v_{ij} - v_{i,j+1})^2]$$

$$(12) \quad H_I = \sum_{i,j} \alpha (u_{i+1,j} - u_{i-1,j} + v_{i,j+1} - v_{i,j-1}) n_{ij}$$

ここで、 $n_{ij} = \pm 1$ は、基盤正方格子の (i, j) site の吸着の様子を示す。(10)式で示されるハミルトニアンは、

$$(12) \quad H = H_x + H_y,$$

$$(13) \quad H_x = \sum_{i,j} [Q(u_{ij}, u_{i+1,j}, n_{ij}, n_{i+1,j}) - \frac{1}{2} \mu n_{ij}]$$

$$(14) \quad H_y = \sum_{i,j} [Q(v_{ij}, v_{i,j+1}, n_{ij}, n_{i,j+1}) - \frac{1}{2} \mu n_{ij}]$$

$$(15) \quad Q(\phi', \phi, n', n) = \frac{1}{2} [K_0 \phi'^2 + K_1 (\phi' - \phi)^2] + \alpha (\phi - \phi') (n' + n)$$

のように、一つの関数 Q を用いて書ける。このことより、二次元吸着パターンは(1)、(3)、(4)式で示される一次元系の吸着パターンを斜めにずらして並べたものとなることが解る(図9)。すなわち、基底状態の相図も一次元のものと同じになる。

Bridge Site 吸着モデルも on-Top 吸着のモデルも一次元吸着系の基底状態より基底状態を組み立てることができた。そして、一次元系同様、基盤格子変形を媒介にして吸着子

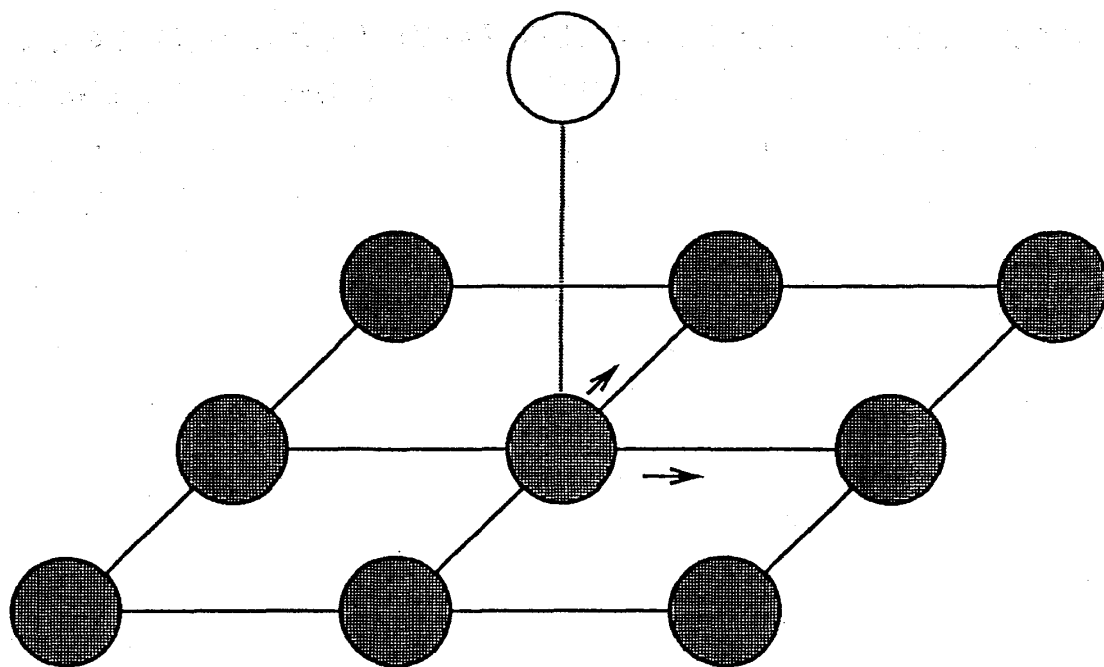


図8 正方格子on-Top吸着。陰のついた円は基盤原子。白円は吸着子。基盤原子は、表面に平行な方向のみに変位する。

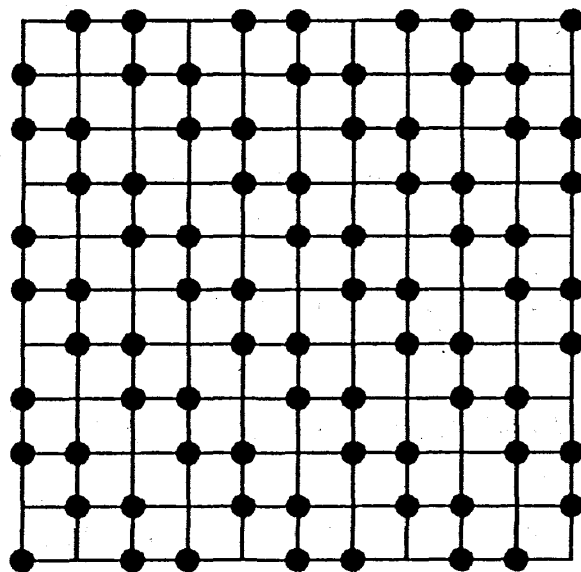


図9 $q=2/3$ のときの吸着パターン。一次元吸着系の $q=2/3$ のパターンを吸着子の位置をひとつ左にずらしながら上から下に並べることで得られる。

間に“長距離”(指数関数的に減少するが)斥力が働く。これによって、競合が生じ、化学ポテンシャルの変化に伴い数多くの(無数の)整合相が現れる(図3)。ここでのモデルでは、基底状態が正確に求まるようにするため、基盤格子変形を基盤の表層のみに限り、かつ、変形のハミルトニアンを、(11)式のようなやや理想化したものをとった。しかし、化学吸着のように基盤と吸着子との相互作用が強いときには、基盤格子変形を通じての吸着子間の斥力相互作用による多数の整合層の出現というシナリオは、吸着現象の重要な一面を書き表していると思われる。

§5. n 状態モデルへの一般化とFrenkel-Kontrova モデルとの関係

前章までは 離散変数 n_j は二状態、連続変数 u_j のハミルトニアンも、(1)式で示されるような限られたものを論じて来た。ここでは、一次元系に限って、この離散変数+連続変数のモデルを一般化する。⁷⁾

(4)式を素直に一般化すると、

$$(16) \quad H = \sum_j [V(u_j) + W(u_{j+1} - u_j, \tau_{j+1})]$$

$$(17) \quad W(u, \tau) = W_1(u) + \alpha \sigma(\tau) u - \eta(\tau)$$

ここで、 $\tau=1, 2, \dots, n$ 、 $\sigma(\tau)$ は τ の適当な多項式で、 n 状態離散変数。 $\eta(\tau)$ は、離散変数に加わる外場に相当する項。(16)式から離散変数を消去する。そのため、有限温度の問題を考え、そして、絶対零度極限を取る。分配関数は、

$$(18) \quad Z = \sum_{\{\tau_j\}} \int \prod_j du_j e^{-\beta H}$$

$$= \int \prod_j du_j \prod_j [e^{-\beta [V(u_j) + W_1(u_j - u_{j-1})]} \sum_{\tau_j} e^{-\beta [\alpha \sigma(\tau_j)(u_j - u_{j-1}) - \eta(\tau_j)]}]$$

$$\xrightarrow{(\beta \rightarrow \infty)} \int \prod_j du_j e^{-\beta H_{FK}}$$

ここで、

$$(19) \quad H_{FK} = \sum_j [V(u_j) + W_1(u_{j+1} - u_j) + \Delta W_{eff}(u_{j+1} - u_j)]$$

$$(20) \quad \Delta W_{eff}(u) = \min_{\tau} [\alpha \sigma(\tau) u - \eta(\tau)]$$

すなわち、(16)式で示される連続変数+離散変数の系は、基底状態については、連続変数のみのFrenkel-Kontrova¹⁰⁾ (FK)タイプのモデル(19)に同値であることが解る。消去した離散変数の基底状態における値 $\{\tau_j^*\}$ は、

$$(21) \quad \tau_j^* = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \tau_j \rangle$$

で求められる。 $\langle \cdot \rangle$ は熱平均を示す。すなわち、 $\{u_j^*\}$ で H_{FK} の基底状態を示すとする、 τ_j^* は、 $\alpha \sigma(\tau)(u_j^* - u_{j-1}^*) - \eta(\tau)$ を最小にする τ の値である。

$n=2$ の場合について考えよう。離散変数をスピン変数 $S_j = \pm 1$ で書くとなると、

$$(22) \quad H = \sum_j [V(u_j) + W_1(u_j - u_{j-1}) + \alpha(u_j - u_{j-1}) S_j - h S_j]$$

離散変数を消去したハミルトニアンは、

$$(23) \quad H_{FK}^{n=2} = \sum_j [V(u_j) - W_1(u_{j+1} - u_j) - | \alpha(u_{j+1} - u_j) - h |]$$

(22)式は

$$(24) \quad \begin{cases} V(u) = \frac{1}{2} K_0 u^2 \\ W_1(u) = \frac{1}{2} K_1 u^2 \end{cases}$$

としスピン変数を吸着子の占有状態を示す変数 n_j に書き換え、 h を化学ポテンシャルとすれば、§2で示したBridge Siteの吸着モデルのハミルトニアンとなる。そして、§3で論じたように基底状態は正確に求めることができ、Devil's Staircaseをなすことが示される。一方、(24)式のような V 、 W_1 をもつFKモデルは、Marchand¹¹⁾らによって数値的に調べられ、基底状態はDevil's Staircaseをなすのではないかと予想されている。(22)と(23)の基底状態の同値性よりこの予想は正しいことが解る。

$n=3$ については、二種類の原子の吸着モデルに相当する。⁶⁾ (24)式で示される連続変数についてのハミルトニアンをもつ系についての二、三の同値関係を述べておく。スピン1

のイジングスピン変数 $S_j = 0, \pm 1$ を用いて、

$$(35) \quad \sigma_j \equiv \sigma(\tau_j) = \gamma_1 S_j + \gamma_2 S_j^2$$

$$(36) \quad \eta(S_j) = h_1 S_j + h_2 S_j^2$$

とおけるから、 S_j を消去したFKタイプモデルは、

$$(37) \quad H_{FK}^{n=3} = \sum_j [V(u_j) + W_1(u_{j+1} - u_j) + \Delta W_{eff}^{n=3}(u_{j+1} - u_j)]$$

ここで、

$$(38) \quad \Delta W_{eff}^{n=3}(u) = [\gamma_2 u - h_2 - |\gamma_1 u - h_1|] \theta(|\gamma_1 u - h_1| - (\gamma_2 u - h_2))$$

$\theta(x)$ は、ステップ関数を示す。この基底状態の u_j の値 $\{u_j^*\}$ から離散変数の値 $\{S_j^*\}$ は、

$$(39) \quad S_j^* = -\text{sgn}(\gamma_1(u_j^* - u_{j-1}^*) - h_1) \\ \times \theta(|\gamma_1(u_j^* - u_{j-1}^*) - h_1| - [\gamma_2(u_j^* - u_{j-1}^*) - h_2])$$

となる。連続変数 u_j を消去したBBタイプのモデルは、

$$(39) \quad H_{BB}^{n=3} = J_0 \sum_{i \geq j} \lambda^{i-j-1} (\gamma_1 S_i + \gamma_2 S_i^2)(\gamma_1 S_j + \gamma_2 S_j^2) - \sum_j (h_1 S_j + h_2 S_j^2)$$

となる。 $\gamma_2 = 0$ 、 $h_2 \geq 0$ の時、(23)式のステップ関数部分は常に1なので、FKタイプのモデルとしては、 $n=2$ の時と同じになる。ゆえに、Devil's Staircase 構造がスピン1のBBタイプのイジング系においても現れることが解る。

§5. 終わりに

基盤格子の変形を誘発する一次元吸着系を提案した。このモデルでは、基盤格子変形を媒介として吸着子間に長距離斥力が生じる。その結果、基底状態相図には多数の整合相が

現れる。この一次元モデルをうまく組み合わせることで基底状態を正確に求めることのできる二次元吸着モデルを作ることができる。基盤格子変形による吸着子間斥力は、ここで論じたモデル特有なものではなく、一般の二次元吸着系においても、特に基盤と吸着子の相互作用が強いとき、重要な役割をもつと考えられる。格子変形+吸着子系は、連続変数+ n 状態離散変数系に一般化することができる。それから、連続変数又は離散変数を消去した同値な基底状態をもつモデルを作ることにもできることを示した。

<参考文献>

- (1) J. Villain, in Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems, edited by T. Riste (Plenum, New York, 1980), p. 221; P. Bak, Rept. Progr. Phys. 45 (1982) 587.
- (2) Ch. Park, E. Bauer and H. M. Kramer, Surface Sci. 119 (1982) 251.
- (3) P. Bak and J. von Boehm, Phys. Rev. B21 (1980) 5297
- (4) N. Ishimura and T. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 4288.
- (5) N. Ishimura and T. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 2439.
- (6) N. Ishimura and T. Yamamoto, submitted.
- (7) T. Yamamoto and N. Ishimura, submitted.
- (8) P. Bak and R. Burinsuma, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 249.
- (9) R. Burinsuma, P. Bak and J. B. Toorance, Phys. Rev. B27 (1983) 456.
- (10) J. Frenkel and T. Kontorova, J. Phys. USSR 1 (1939) 137.
- (11) M. Marchand, K. Hood and A. Caillé, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1660.