



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-05-17U

Т.М.Верхоляк

ОГЛЯД ДЕЯКИХ ГРАТКОВИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСУ
ПОВЕРХНЕВИХ ПРОЦЕСІВ

УДК: 517.958:536; 533.583.2

PACS: 67.70.+n; 68.43.De; 68.43.Mn

Огляд деяких ґраткових моделей для опису поверхневих процесів

Т.М.Верхоляк

Анотація. Здійснено огляд вибраних моделей для опису процесів адсорбції і десорбції на поверхні матеріалу. Звичайна модель ґраткового газу дозволяє відтворити ізотерми одно- та багаточислової адсорбції простих газів. Узагальнення цієї теорії на випадок реальних об'єктів не є тривіальним, і включає в себе ряд модифікованих моделей, що дозволяють теоретичний опис, зокрема, каталітичних процесів та адсорбції у пористих матеріалах. Кінетика адсорбції-десорбції та дифузії на поверхні кристалу може розглядатись як ефективна квантово-механічна задача. Проаналізовано відповідність між динамікою поверхневих процесів та квантовими спіновими моделями.

Review of some lattice models for the description of surface processes

T.M.Verkholyak

Abstract. A review of models for the description of the adsorption-desorption processes on a surface has been made. A simple model of the lattice gas allows to recover the mono- and multilayer adsorption isotherms of simple gases. A generalization of this theory to real materials is not trivial and includes a number of modified models which allow the theoretical description of some catalytic processes and adsorption in porous materials. Kinetics of adsorption-desorption and diffusion processes on a crystal surface can be considered as an effective quantum-mechanical problem. The correspondence between dynamics of surface processes and quantum spin models is analyzed as well.

1. Вступ

Граткові моделі займають особливе місце у теоретичному дослідженні поверхневих явищ. Хоча в загальному випадку процеси на поверхні є складними — у них беруть участь не лише ядра, а й електронна підсистема, зазвичай адіабатичне наближення, яке нехтує електронними збудженнями індукованими рухом ядер, є справедливим [1]. Його строго застосовність все ще важко довести, але з одного боку малим параметром наближення є відношення маси електрона і ядра, з іншого боку, якщо електронне збудження вимагає скінченної енергії, електронні неадіабатичні переходи є малоімовірними. У фізиці поверхні це характерно для діелектриків і напівпровідників з достатньо широкою щільною між електронними зонами. На поверхні металів немає жодної щільності в спектрі електронних збуджень так, що як завгодно мале збудження може виникнути. Проте сильна взаємодія електронів у широкій зоні провідності веде до короткого часу життя збуджених станів і до швидкого їх заморожування. Отже, як правило структура поверхні повторює об'ємну фазу матеріалу і володіє трансляційною інваріантністю. Таке уявлення про поверхню і дозволяє сформулювати ряд граткових моделей придатних для опису складних поверхневих явищ. Серед них рівноважна адсорбція і десорбція частинок [2], їх динаміка [3–5], явища реконструкції поверхні [6].

В даній роботі зроблено короткий огляд основних моделей в теорії адсорбції на поверхню. Вже звичайна модель граткового газу задовільно описує ізотерми адсорбції простих газів (криптон, ксенон, метан) на графітову підкладку [2]. В межах цієї моделі моношари виявляють термодинамічну поведінку схожу на поведінку об'ємної фази. Проте існують явища в адсорбованих плівках, що не мають аналогів в об'ємній фазі матеріалу. Це, зокрема, ситуація, коли відстань між адсорбційними центрами поверхні не співпадає з мінімумом потенціалу між адсорбованими частинками, що веде до появи неспівмірних фаз та до інших специфічних типів впорядкувань у системі. Адсорбція на неупорядкованій поверхні дозволяє описати широкий клас явищ, пов'язаних з каталізом [7–9] та термодинамічними властивостями пористих матеріалів [10]. Найпростіші моделі адсорбції як на ідеальну, так і на частково зруйновану поверхню розглянуто в розділах 2 і 3. В розділі 4 зроблено огляд моделей, які дозволяють описати кінетику процесів на поверхні і допускають зображення квантовими спіновими моделями.

2. Адсорбція частинок на поверхню: модель локалізованої адсорбції

При достатньо низьких температурах поверхня матеріалу утворює правильну гратку, потенціал взаємодії вільних частинок з поверхнею буде періодичний, а його мінімуми утворюватимуть гратку з тією ж симетрією, що і поверхня матеріалу підкладки. Припустивши, що потенціальний бар'єр між сусідніми мінімумами є високий в порівнянні із взаємодією між адсорбованими частинками та їх кінетичною енергією, модель адсорбції таких частинок може бути представлена гратковим газом [2].

В найпростішому випадку можна розглянути ідеальний одноатомний газ над плоскою поверхнею з N потенціальними мінімумами, на які можуть осідати частинки [11]. Така проста модель дозволяє отримати ізотерму Ленгмюра для одношарової адсорбції: $\Theta = p/(p + p_0(T))$, де Θ — число частинок, які осіли на одиницю поверхні, а p — зовнішній тиск, $p_0(T)$ — тиск, при якому заповнено половину вузлів поверхні. В цій моделі було покладено, що адсорбція може відбуватися лише на незайняті вузли. Можна відкинути це обмеження і розглянути наступні адсорбовані шари у припущенні, що енергія зв'язку з поверхнею частинок, які осідають на вже зайняті вузли буде іншою ϵ'_2 . Залежність числа адсорбованих частинок від тиску відтворює в цьому випадку ізотерму Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ). Ізотерма має при низьких тисках плато, яке відповідає формуванню першого шару, а при більших тисках розбігається. Якщо обмежитись лише випадком двошарової адсорбції, залежність покриття від тиску виходитиме на насичення і матиме два плато.

Врахування взаємодії між адсорбованими частинками приводить до моделі граткового газу на напівобмеженій гратці [12]. Припускають, що вплив підкладки можна представити у вигляді одночастинкового потенціалу u_i , який діє на адсорбовані атоми, а енергія парної міжатомної взаємодії v_{ij} . Це приводить до такого гамільтоніану [13]:

$$H - \mu N = \sum_{\langle ij \rangle} v_{ij} n_i n_j + \sum_i (u_i - \mu) n_i, \quad (2.1)$$

де $n_i = 0, 1$ — число заповнення на вузлі i . У цьому представленні рухом частинок по поверхні нехтують, а класичне врахування їх кінетичної енергії приводить до перенормування хімічного потенціалу:

$$\mu = \mu_{phys} + T d \ln(a/\Lambda),$$

де a — період гратки, а $\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$ — довжина теплової

хвилі. З іншого боку, припускаючи, що газ частинок є ідеальним в об'ємній фазі, можна знайти наступне співвідношення між хімічним потенціалом і тиском: $\mu = \mu_{phys} + k_B T \ln p$ [2]. Таким чином, експериментально спостережуваним ізотермам адсорбції відповідає $\langle n \rangle - -\mu$ -ізотерма у формалізмі ґраткового газу.

Якщо припустити, що взаємодія між поверхнею і адсорбатом є ван-дер-Вальсового типу, то вона спадає як $\frac{1}{z^3}$, де z — відстань від поверхні [17]. Тому поверхневий потенціал ґраткового газу можна вибрати у вигляді $u_n = -A\delta_{n1} - Bn^{-3}$ [12], де n — номер адсорбованого шару, або врахувати лише його короткосяжну частину, тобто взаємодію поверхні лише з частинками приповерхневого шару ($u_n = -u\delta_{n1}$) [13].

Модель (2.1) зручно переформулювати у вигляді неоднорідної моделі Ізінга:

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_i (h - h_i) \sigma_i - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j,$$

де $\sigma_j = \pm 1$, а параметри гамільтоніану виражаються через параметри ґраткового газу наступним чином: $\sigma_i = 2n_i - 1$, $h = \frac{1}{2}(\mu - \frac{1}{2} \sum_i v_{ij})$, $h_i = \frac{1}{2}(u_i - \frac{1}{2} \sum_i v_{ij})$, $J_{ij} = -\frac{1}{4}v_{ij}$. Поведінка моделі і її фазова діаграма сильно залежать від відношення інтенсивностей міжчастинкової взаємодії і взаємодією з поверхнею u/v . В роботі [13] в рамках наближення молекулярного поля досліджено як зміна цих параметрів приводить до широкого кола фізичних явищ, включаючи поширення адсорбцію та змочування. В моделі існує три режими поведінки: сильної ($u/v \gg 1$), проміжної ($u/v \ll 1$) та слабкої адсорбції ($u/v \sim 1$). Коли потенціал взаємодії з поверхнею є великим ($u/v \gg 1$), система зазнає безмежну кількість фазових переходів пов'язаних, з послідовною конденсацією моношарів. В системі існує безмежна кількість трикритичних точок $T_{c_n} > T_{c_{n-1}}$ для фазового переходу в n -му моношарі. Коли сила поверхневого потенціалу зменшується до певного критичного значення u_w , досягається режим проміжної адсорбції, при якому вже не відбувається фазових переходів у моношарах, проте на фазовій діаграмі присутня крива співіснування і виникає характерна для моделі температура змочування. У випадку слабого потенціалу поверхні газова фаза системи не виявляє жодних аномалій. Слід зауважити, що наведений нижче розгляд має кілька недоліків: наближення молекулярного поля не достатньо точне, оскільки нехтує парними кореляціями, що особливо важливо для низьковимірних систем, а числове обчислення дозволяє розглянути лишень скінчене число моношарів.

Результати наближення молекулярного поля було перевірено методом Монте-Карло в роботі [16] і виявлено якісну згоду між наближеним і числовим результатом. Зокрема, знайдено поверхневу трикритичну точку в припущенні, що радіус взаємодії частинок з поверхнею є більшим за відстань між найближчими сусідами. Слід також зауважити, що в реальних системах потенціал адсорбції, як правило, значно перевищує міжчастинкову взаємодію [14].

Загальні закономірності фазових переходів у ґратковому газі можна дослідити методом ренормгрупи. Довгохвильові властивості поверхні адсорбованих частинок описуються гамільтоніаном [15]:

$$H = \frac{J}{2} \sum_{j,\delta} (h_j - h_{j+\delta})^2 + \sum_j V(h_j) - \frac{J}{2} y_0 \sum_j \cos 2\pi h_j, \quad (2.2)$$

де h_j означає відстань від підкладки на позиції j і змінюється неперервно. Разом з тим останній доданок гамільтоніану робить конфігурації з цілими значеннями h_j найбільш імовірними. Хоча h_j можна розглядати як висоту взаємодіючих стовпців, перший доданок гамільтоніану можна також інтерпретувати як взаємодію між адсорбованими частинками. Ефективний потенціал стовпців

$$V(h) = \delta\mu h + c(h + \frac{1}{2})^{-2} + V_0 \quad (2.3)$$

містить доданок, пропорційний до хімічного потенціалу μ , а також потенціал ван-дер-Вальсової взаємодії частинок з поверхнею проінтегрований за конфігураціями.

Континуальний аналог цієї моделі [18]

$$H = \int dr [\frac{J}{2} |\vec{\nabla} h(\vec{r})|^2 + V(h(\vec{r}))] \quad (2.4)$$

дозволяє вивчити області її поведінки поблизу фазових переходів. Тут запроваджено такі позначення $V(h) = \delta f + ch^{-2} + y \cos(2\pi h) + V_0$, $\delta f \sim \ln(P_\sigma/P)$ — різниця енергій вільної і адсорбованої фаз. Другий доданок у гамільтоніані характеризує адсорбційний потенціал. Для ренормгрупового розгляду можна розкласти неперіодичну частину навколо локального мінімуму:

$$V(h) = g(h - h_0)^2 - y \cos(2\pi h), \quad (2.5)$$

де $h_0 = (2c/\delta f)^{1/3}$. Якщо періодичний потенціал досить сильний, то адсорбція має локальні мінімуми навколо $h_0 = \frac{1}{2}(\text{mod } 1)$. Розклад

в ряд Тейлора біля цих мінімумів аналогічний до польового зображення моделі Ізінга. Це означає, що лінія фазових переходів розпадування є лінією фазових переходів першого роду у моделі Ізінга. Ренорм-груповий аналіз системи навколо цих локальних мінімумів вказує на таку асимптотичну поведінку температур фазових переходів:

$$T_R - T_{c,n} \sim \frac{1}{\ln^2 n}. \quad (2.6)$$

3. Адсорбція частинок на неідеальну поверхню

Моделі адсорбції, розглянуті в попередньому параграфі, передбачають, що поверхня є ідеальною, в той час як температурні флуктуації змінюють її. Взаємовплив реконструкції поверхні та поверхневої адсорбції може приводити до складних кооперативних ефектів, зокрема, руйнування впорядкованої структури поверхні [19], зміни температури фазового переходу до шорсткої поверхні [20], адсорбції у кремнегелях та пористих склах [10], каталітичних реакцій [8, 9] та появи осциляцій у них [7].

Взаємовплив поверхневої шорсткості і адсорбції було досліджено у [20]. Аналіз базується на RSOS моделі, яка знаходиться у термодинамічній рівновазі з середовищем. Загальний гамільтоніан моделі

$$H = H_{\text{RSOS}} + H_b + H_{AM}^u + H_{AM}^l + H_A^l \quad (3.1)$$

включає енергію чистої поверхні H_{RSOS} , потенціал адсорбції на поверхні $H_b = -D \sum_i n_i$, та взаємодію адсорбованих частинок з поверхневими неоднорідностями H_{AM}^u , H_{AM}^l , H_A^l . Поверхня описується гамільтоніаном RSOS моделі [21]

$$H_{\text{RSOS}} = \frac{K}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \delta(|h_i - h_j| - 1), \quad (3.2)$$

в яких поверхня моделюється стовпцями дискретної висоти h_i . Енергія утворення сходинки між вузлами поверхні $K > 0$, а сама сходинка не може бути вищою за постійну ґратки. Енергія взаємодії адсорбованої частинки з різними конфігураціями поверхні може бу-

ти записана у вигляді:

$$H_{AM}^u = -\epsilon_{AM}^u \sum_{ij} n_i \delta(h_i - h_j - 1), \quad (3.3)$$

$$H_{AM}^l = \epsilon_{AM}^l \sum_{ij} n_i \delta(h_i - h_j + 1), \quad (3.4)$$

$$H_A^l = -\epsilon_{AA}/2 \sum_{ij} n_i n_j \delta(h_i - h_j). \quad (3.5)$$

В границі повного насичення $\theta = \langle n_i \rangle = 1$ приходимо до звичайної RSOS моделі з перенормованою взаємодією дефектів поверхні $\tilde{K} = |2K + 2(\epsilon_{AM}^u - \epsilon_{AM}^l + \epsilon_{AA})|/2$. Звідси можна отримати температуру переходу до шорсткої поверхні повністю заповненої поверхні

$$T_R(1) = T_R(0) \frac{\tilde{K}}{K}.$$

Згідно цієї формули температура переходу може бути зменшена через

- а) індуковане адсорбцією послаблення взаємодії між атомами поверхні ($\epsilon_{AM}^u > 0$);
- б) притягальну бічну взаємодію адсорбату з поверхнею ($\epsilon_{AM}^l > 0$);
- в) відштовхувальну взаємодію між адсорбованими частинками на поверхні ($\epsilon_{AA} > 0$).

Аналіз моделі при проміжних концентраціях адсорбату є складним, а наївне застосування наближення типу середнього поля приводить до лінійної залежності температури фазового переходу від параметра покриття поверхні θ :

$$T_R(\theta) = T_R(0) + (T_R(1) - T_R(0))\theta. \quad (3.6)$$

Проте такий вираз не відповідає залежності, отриманій методом Монте-Карло.

Нелінійну залежність температури шорсткування від параметру покриття поверхні, яка добре узгоджується з числовими даними було отримано в роботі [22]. У ній розглянуто узагальнену SOS модель [23] і взаємодія ґраткового газу з неоднорідностями поверхні розглядалась методом кумулянтних розкладів. Це є можливим оскільки критичні температури ізольованих підсистем є достатньо рознесені, щоб

уникнути кросоверу. Близько до температури шорсткування гратковий газ можна вибрати як базисну систему і в наближенні кумулянта другого порядку приходимо до ефективного гамільтоніану SOS моделі:

$$H = H_{\text{SOS}} - \sum_i \gamma_i \Theta_i h_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} [\Gamma_{ij}(|h_i - h_j|)] \chi_{ij}(\Theta), \quad (3.7)$$

де H_{SOS} — гамільтоніан ізольованої SOS моделі, γ_i характеризує залежність потенціалу адсорбції від висоти стовпця поверхні h_i , Γ_{ij} описує залежність взаємодії між адсорбатом від конфігурації поверхні, $\Theta_i = \langle n_i \rangle$ — параметр покриття поверхні, а $\chi_{ij}(\Theta) = \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$ — парна кореляційна функція. Другий доданок гамільтоніану вказує на те, що взаємодія підсистем індукує локальний ріст підкладки. Константа K сходинкової взаємодії перенормовується як $\tilde{K} = K + \Gamma \chi(\Theta)$, де $\chi(\Theta)$ сприйнятливості граткового газу в наближенні середнього поля. Звідси можна легко знайти залежність температури шорсткування від покриття поверхні:

$$\tilde{T}_R = T_R^0 \left(1 + \frac{\Gamma}{J} \chi(\Theta) \right). \quad (3.8)$$

У високотемпературній границі незалежної адсорбції гамільтоніан набуває вигляду:

$$H = H_{\text{SOS}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} [\Gamma_{ij}(|h_i - h_j|)] \Theta_i \Theta_j. \quad (3.9)$$

Як наслідок залежність температури шорсткування стає особливо простою:

$$\tilde{T}_R = T_R^0 \left(1 + \frac{\Gamma}{J} \Theta^2 \right), \quad (3.10)$$

і повторює результати отримані числовим способом [20]. Слід також зауважити, що самоузгоджене визначення Θ дозволяє отримати немонотонну залежність близько половинного заповнення гратки. Розглядалась також зворотня задача щодо впливу поверхневої структури на адсорбцію частинок показала, що реконструкція поверхні сприяє адсорбції при $\Gamma < 0$ та пригнічує її у протилежному випадку.

Адсорбція у непорядкованих пористих матеріалах теж може бути досліджена на основі граткової моделі [10, 24]. Коли флюїди адсорбуються у мікро- та мезопористі матеріали, їхні термодинамічні властивості радикально змінюються. Гелі — це дуже розрізнені матеріали, які займають лише кілька відсотків від повного

об'єму. Фазова діаграма флюїду помітно модифікується: критична точка зсувається до температури характерної для областей поблизу притягальних кремнієвих ниток; область співіснування теж значно звужується. Такі ефекти не можна врахувати в рамках стандартних підходів до опису явищ змочування для систем з обмеженою геометрією. Альтернативний підхід, що нехтує фактором геометричного обмеження, зображає ці системи як експериментальну реалізацію моделі Ізінга у випадковому полі [25]. Проте і він не дає задовільного пояснення. Одночасний опис обмеженої геометрії, ефектів змочування і безладу може бути здійснений в рамках моделі, яка розглядає “загартовано-відпалену” бінарну суміш, у якій молекули флюїду знаходяться в рівновазі з матрицею безладно заморожених частинок [26]. У роботах [10, 24] таку бінарну суміш досліджують як гратковий газ із взаємодією найближчих сусідів на d -вимірній гіперкубічній гратці. Вузли можуть бути зайняті або частинками матриці, або флюїду, і всі парні потенціали містять твердосферне відштовхування, яке виключає багатократне заповнення вузла. Гамільтоніан такої системи:

$$H = -\omega_{11} \sum_{ij} \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j - \omega_{01} \sum_{ij} (\tau_i \eta_i (1 - \eta_j) + \tau_j \eta_j (1 - \eta_i)), \quad (3.11)$$

де $\tau_i = 1$ — вузол зайнятий адсорбатом, η_i — змінна загартованого вузлового безладу матриці, що приймає значення 0, 1; $\omega_{11} > 0$ і ω_{01} — константи взаємодії між адсорбованими частинками та між частинками і матрицею відповідно.

Така модель розглядалась в наближенні середнього поля методу функціоналу густини [24], в якому виділено середнє значення числа заповнення на вузлі:

$$\begin{aligned} \tau_i \eta_i &= \rho_i + \delta \rho_i = \rho_i + (\tau_i \eta_i - \rho_i), \\ \tau_i \tau_j \eta_i \eta_j &= -\rho_i \rho_j + \rho_i \tau_j \eta_j + \rho_j \tau_i \eta_i, \end{aligned} \quad (3.12)$$

де $\rho_i = \langle \tau_i \eta_i \rangle$. Гамільтоніан моделі в цьому наближенні має вигляд:

$$\begin{aligned} H_{mf} &= -H_0 - \sum_i \tau_i \eta_i \left\{ \sum_j [\omega_{11} \rho_j + \omega_{01} (1 - \eta_j)] \right\}, \\ H_0 &= -\omega_{11} \sum_{i < j} \rho_i \rho_j. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ітераційний розв'язок виявляє додаткові метастабільні стани, які формують кілька петель Ван-дер-Ваальса. Теоретичні ізотерми, отримані таким способом, повторюють поведінку адсорбції у кремнієвому ксерогелі.

Моделі адсорбції на неідеальну поверхню можуть описувати каталітичні процеси [8,9]. Металічні каталізатори, зазвичай, мають складну структуру: злами на поверхні, кінки і сходинки. Як правило, саме сходинки є активними в підтримці реакції, а, отже, ефективна каталітична підкладка — це геометрична структура, сформована ними. В роботі [9] стаціонарний каталіз на поверхні розглядався в рамках моделі реакції мономер-мономер на випадковій підкладці. Вона описується двосортним ґратковим газом на двовимірній ґратці. Взаємодіючі частинки сортів A і B знаходяться в термодинамічній рівновазі з середовищем, а пари частинок різних сортів з'єднуються каталітичними зв'язками. Для відпаленого типу безладу каталітичних зв'язків (вони знаходяться в термодинамічній рівновазі з середовищем) систему можна зобразити моделлю Блюма-Емері-Гріфітса. Частинкам A і B відповідають хімічні потенціали $\mu_{A,B} > 0$, які включають також енергію зв'язку адсорбційного вузла. Частинок моделюються твердими сферами і взаємодія між $A-A$, $B-B$, $A-B$ на сусідніх вузлах є притягальною ($J_A > 0$, $J_B > 0$, $J_{AB} > 0$). Частина, яка відповідає взаємодії нереагуючих частинок є такою:

$$H_0 = - \sum_{\{ij\}} [J_A n_i n_j + J_B m_i m_j + J_{AB} (n_i m_j + n_j m_i)] - \sum_i (\mu_A n_i + \mu_B m_i), \quad (3.14)$$

де $n_i(m_i) = 0, 1$ — число заповнення вузла i атомом A (B). При цьому одночасне заповнення вузла частинками різних сортів заборонено твердо-сферним відштовхуванням. Деяким вузлам на ґратці надають каталітичних властивостей: тобто, якщо частинки A та B займають сусідні вузли, з'єднані каталітичним зв'язком, вони спонтанно реагують і залишають поверхню. В іншому випадку вони співіснують. Каталітичний характер зв'язків описується випадковими змінними $\zeta_{\langle ij \rangle}$ ($\zeta_{\langle ij \rangle} = 1$, якщо $\langle ij \rangle$ — каталітичний зв'язок, $\zeta_{\langle ij \rangle} = 0$ в протилежному випадку), що підлягають такому випадковому розподілу:

$$\rho(\zeta) = q\delta(\zeta - 1) + (1 - q)\delta(\zeta), \quad 0 \leq q \leq 1. \quad (3.15)$$

Випадки $q = 0, 1$ відповідають інертній і однорідно каталітичній підкладці. Умова спонтанної реакції $A + B \rightarrow \emptyset$ еквівалентна до безмежно сильної відштовхувальної взаємодії ($\lambda \rightarrow \infty$) для пар $A - B$ з'єднаних каталітичними зв'язками. Це призводить до появи у га-

мільтоніані частини, що відповідає за каталітичну реакцію:

$$H_\lambda(\zeta) = \lambda \sum_{\{ij\}} \zeta_{\langle ij \rangle} (n_i m_j + n_j m_i). \quad (3.16)$$

Статистичну суму моделі $Z_N(\zeta) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \text{Tr} \exp(-\beta H)$ можна усереднити за конфігураціями каталітичних зв'язків. Результат зображається як статистична сума нового ефективного гамільтоніану:

$$H = - \sum_{\{ij\}} \{J_{AB} + \beta^{-1} \ln(1 - q)(n_i m_j + n_j m_i)\} + J_A n_i n_j + J_B m_i m_j - \sum_i (\mu_A n_i + \mu_B m_i) \quad (3.17)$$

Перейшовши до спінових змінних ($\sigma_i = -1, 0, 1$: $n_i = (\sigma_i + \sigma_i^2)/2$, $m_i = (-\sigma_i + \sigma_i^2)/2$, $\sigma_i = \pm 1$, якщо вузол зайнятий частинкою A чи B , $\sigma_i = 0$, якщо вузол пустий), отримують гамільтоніан узагальненої спин-1 моделі. Подальше дослідження моделі ґрунтується на використанні відомих результатів для моделі Блюма-Емері-Гріфітса. Дослідження виявили зокрема, що існує критичне значення хімічного потенціалу частинок, який пов'язаний з зовнішнім тиском, вище якого густина одного із сортів різко падає і прямує до нуля. Таким чином поверхня підкладки отруюється, тобто стає покритою частинками одного із сортів. Якщо хімічні потенціали частинок відрізняються, то перехід до отруєного стану розмивається, проте залишається помітним. Слід зауважити, що такий фазовий перехід можливий лише завдяки частково-каталітичним властивостям підкладки і настає при $q > \frac{1}{\sqrt{3}}$. Заморожений безлад для каталітичних зв'язків якісно не змінює рівноважних властивостей моделі [8].

4. Динаміка поверхневих процесів у формалізмі квантових систем

Рівноважні процеси, розглянуті в попередніх параграфах, дозволяють сформулювати проблему в межах класичних ґраткових систем, а кінетичні властивості таких моделей можна формально звести до вивчення динаміки квантових моделей [3-5]. Серед задач хімічної кінетики, для яких існує таке зображення, можна виділити [3]: а) дифузії двох сортів A , B , що підлягає однонапрямленій задачі з інертним продуктом \emptyset ; б) флуоресценцію деяких рідин і аморфних напівпровідників, в яких електрони і дірки рекомбінують і випромінюють при цьому фотони; в) вивчення структури твердих тіл з

дефектами (вакансіями), які можуть блукати і рекомбінувати з надлишковими атомами, або ж досягати поверхні, де вони ефективно зникають.

Зокрема, дифузю у ґратковій моделі зображають таким кінетичним рівнянням:

$$\partial_t P(\mathbf{R}|t) = -\mathcal{D} \sum_{\delta} \{P(\mathbf{R}|t) - P(\mathbf{R} + \delta|t)\}, \quad (4.1)$$

де $P(\mathbf{R}|t)$ — імовірність перебування частинки в точці \mathbf{R} в момент часу t . Це рівняння описує випадковий перескок частинки з заданої точки \mathbf{R} на сусідні вузли $\mathbf{R} + \delta$. У континуальній границі приходимо до звичайного рівняння дифузії з коефіцієнтом дифузії $D \rightarrow \mathcal{D}/a^2$, де $a \rightarrow 0$ — період ґратки. Дифузійне рівняння (4.1) можна формально переписати у такій операторній формі:

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -\mathcal{D}\Omega |\psi(t)\rangle, \quad (4.2)$$

$$\Omega = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\delta} (a_{\mathbf{R}}^+ a_{\mathbf{R}} - a_{\mathbf{R}+\delta}^+ a_{\mathbf{R}}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\delta} (a_{\mathbf{R}}^+ - a_{\mathbf{R}+\delta}^+) a_{\mathbf{R}}. \quad (4.3)$$

Тут $|\psi(t)\rangle$ — “квантовий” стан, який визначає імовірність різних конфігурацій системи частинок, а Ω — відповідний “квантовий” гамільтоніан, який визначає еволюцію системи. Алгебра квантово-статистичних операторів народження і знищення $a_{\mathbf{R}}^+$ і $a_{\mathbf{R}}$ може бути різною в залежності від типу задачі. Вакуум односортної системи $|0\rangle$ є стан без частинок ($a_{\mathbf{R}}|0\rangle = 0$). Якщо в моделі задається твердосферне відштовхування, то повинна задовільнятися тотожність $a_{\mathbf{R}}^+{}^2 \equiv 0$. Таким чином, матриці Паулі утворюють повний набір у двокомпонентному просторі кожного вузла:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}'} - a_{\mathbf{R}'} a_{\mathbf{R}} &= [a_{\mathbf{R}}, a_{\mathbf{R}'}] = [a_{\mathbf{R}}^+, a_{\mathbf{R}'}^+] = [a_{\mathbf{R}}^+, a_{\mathbf{R}'}] = 0 \quad \text{для } \mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \\ a_{\mathbf{R}}^2 &= a_{\mathbf{R}}^+{}^2 = 0, \quad a_{\mathbf{R}}^+ a_{\mathbf{R}} + a_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}}^+ \equiv \{a_{\mathbf{R}}^+, a_{\mathbf{R}}\} = 1. \end{aligned} \quad (4.4)$$

В одновимірному просторі дифузійний оператор (4.3) має такий вигляд:

$$\mathcal{D}\Omega_{\mathcal{D}} = \mathcal{D} \sum_{i=1}^N (2a_i^+ - a_{i+1}^+ - a_{i-1}^+) a_i. \quad (4.5)$$

Хімічна реакція між двома частинками на сусідніх вузлах може бути зображена оператором:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \{(a_i^+ a_{i+1}^+ - 1) a_{i+1} a_i\}, \quad (4.6)$$

де τ_i — обернена константа реакції. Повний оператор $\Omega_{tot} = \mathcal{D}\Omega_{\mathcal{D}} + \Gamma$ визначає часову еволюцію системи $|\psi(t)\rangle = e^{-t\Omega_{tot}} |\psi(0)\rangle$. Можна переконатись, що частина гамільтоніану, яка зберігає число частинок, відповідає анізотропній XXZ моделі Гайзенберга у зовнішньому магнітному полі. Цей результат можна також узагальнити на простори більших розмірностей.

Важливий клас стохастичних динамічних систем, які також допускають опис квантовими спіновими моделями, є процеси адсорбції-десорбції протяжних об'єктів [27]. Вони стосуються експериментальних досліджень поверхневого осідання колоїдних частинок і протейнів, а також гетерогенного каталізу. Керуюче рівняння для розподілу $P(s, t)$, що задає імовірність знайти систему в певному стані $|s\rangle$ в час t , має такий вигляд:

$$\partial_t P(s, t) = \sum_{s'} [W(s' \rightarrow s) P(s', t) - W(s \rightarrow s') P(s, t)], \quad (4.7)$$

де $W(s \rightarrow s')$ — імовірність переходу за одиницю часу з конфігурації $|s\rangle$ у конфігурацію $|s'\rangle$. Задавши початковий стан $|P(0)\rangle = \sum_s P(s, 0) |s\rangle$, можна записати формальний розв'язок рівняння:

$$|P(t)\rangle = e^{-tH} |P(0)\rangle. \quad (4.8)$$

Тут матричні елементи оператора H визначаються імовірностями переходу $W(s \rightarrow s')$:

$$\begin{aligned} \langle s' | H | s \rangle &= -W(s \rightarrow s'), \quad s' \neq s, \\ \langle s | H | s \rangle &= \sum_{s' \neq s} W(s \rightarrow s'). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Використовуючи спінорний базис для опису станів на поверхні ($|\uparrow\rangle$ відповідає частинці, а $|\downarrow\rangle$ — вакансії), імовірність зміни стану зображається як процес перевороту спіна:

$$W(s \rightarrow s') = \begin{cases} \epsilon & |\downarrow_{r_1}\rangle \dots |\downarrow_{r_k}\rangle \rightarrow |\uparrow_{r_1}\rangle \dots |\uparrow_{r_k}\rangle, \\ \epsilon' & |\uparrow_{r_1}\rangle \dots |\uparrow_{r_k}\rangle \rightarrow |\downarrow_{r_1}\rangle \dots |\downarrow_{r_k}\rangle, \end{cases} \quad (4.10)$$

де ϵ (ϵ') — імовірність адсорбції (десорбції) k -мера. При цьому позадіагональну частину H_1 оператора еволюції записують у вигляді:

$$H_1 = - \sum_{r_1, \dots, r_k} (\epsilon \hat{A}_{r_1, \dots, r_k}^+ + \epsilon' \hat{A}_{r_1, \dots, r_k}), \quad (4.11)$$

де $\hat{A}_{r_1, \dots, r_k}^+ = \prod_{j=1}^k \sigma_{r_j}^+$ і його ермітове спряження задає оператор адсорбції і десорбції. Діагональна частина перераховує усі конфігурації $|s'\rangle$, які внаслідок адсорбції чи десорбції переходять у $|s\rangle$:

$$H_2 = \sum_{r_1, \dots, r_k} \left[\epsilon \prod_{j=1}^k (1 - \hat{n}_{r_j}) + \epsilon' \prod_{j=1}^k \hat{n}_{r_j} \right]. \quad (4.12)$$

Загальний “квантовий” гамільтоніан $H = H_1 + H_2$ матиме такий вигляд:

$$H = \sum_{r_1, \dots, r_k} \left(\epsilon \hat{A}_{r_1, \dots, r_k}^+ + \epsilon' \hat{A}_{r_1, \dots, r_k} \right) \left(\epsilon \hat{A}_{r_1, \dots, r_k}^+ + \epsilon' \hat{A}_{r_1, \dots, r_k} - 1 \right). \quad (4.13)$$

Він має невід’ємний спектр, оскільки являє собою стохастичний оператор. Його основний стан $|\psi\rangle$ має прямує до нуля власне значення, відповідає стаціонарному стану в процесі адсорбції-десорбції, а власне значення E ($\text{Re}E > 0$) пов’язане зі збудженими станами з часом життя $1/\text{Re}E$.

Якщо обмежитись випадком димерної адсорбції і десорбції, то гратку Λ можна розбити на дві підгратки Λ_a, Λ_b і переозначити спінові оператори таким чином:

$$\begin{aligned} \tau_r &\equiv \sigma_r, & r \in \Lambda_a, \\ \tau_r &\equiv (\sigma_r^x, -\sigma_r^y, -\sigma_r^z), & \tau_r^\pm \sigma_r^\mp, r \in \Lambda_b, \end{aligned} \quad (4.14)$$

В термінах нових операторів приходимо до анізотропної моделі Гайзенберга у знакозмінному зовнішньому полі:

$$H = \frac{\epsilon' - \epsilon}{2} \sum_{r,j} h_r (\tau_r^z + \tau_r^+ \tau_{r+\delta_j}^- - \tau_r^- \tau_{r+\delta_j}^+) - \frac{\epsilon' + \epsilon}{4} \sum_{r,j} (\tau_r \tau_{r+\delta_i} - 1), \quad (4.15)$$

де $h_r = +(-)1$ якщо $r \in \Lambda_a(\Lambda_b)$. Таким чином перший доданок гамільтоніану відповідає знакозмінному зовнішньому полю, а наступних два — взаємодії Дзялошинського-Морія [28]. Якщо ж дозволити частинками на поверхні дифундувати на сусідні вузли з імовірністю h і h' , то отримуємо такий гамільтоніан для одновимірної системи:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{4}(b-d) \sum_j (\sigma_j^z \sigma_{j+1}^z + \sigma_j^y \sigma_{j+1}^y) - \frac{1}{4}(b+d) \sum_j (\sigma_j^x \sigma_{j+1}^x - 1) \\ &+ \frac{a}{2} \sum_j \sigma_j^z + \frac{i}{4}(a+c) \sum_j \sigma_j^x \sigma_{j+1}^y + \frac{i}{4}(a-c) \sum_j \sigma_j^y \sigma_{j+1}^x, \end{aligned} \quad (4.16)$$

де $a = \epsilon' - \epsilon$, $b = \epsilon' + \epsilon$, $c = h' - h$, $d = h' + h$. Стохастична динаміка може бути розв’язана точно для окремих випадків $\epsilon = \epsilon'$, $h = h'$ та $\epsilon + \epsilon' = h + h'$. Перший випадок відповідає одновісному XXZ феромагнетику. Внаслідок анізотропії у системі виникає щільна в спектрі збуджень, яка призводить до експоненційної релаксації. Другий випадок відповідає XY моделі, де внаслідок застосування перетворення Йордана-Вігнера взаємодія може бути усунута.

5. Висновки

У даній роботі здійснено огляд деяких моделей у теорії адсорбції на поверхню. Зокрема зазначено, що модель локалізованої адсорбції на основі граткового газу дозволяє здійснити задовільний опис адсорбції простих газів на поверхню матеріалу. Система зазнає каскаду переходів моношарової адсорбції, і вже найпростіше наближення молекулярного поля якісно відтворює термодинамічну поведінку системи.

Взаємовплив адсорбції та реконструкції поверхні ще одна проблема, що може досліджуватись з використанням граткових моделей. Зокрема вона розглядалась методами Монте-Карло [20] та кумулянтних розкладів [22]. При цьому встановлено, що адсорбція частинок може приводити до зниження температури шорсткування поверхні.

Кінетика поверхневих процесів, розглянута в останньому розділі, може бути описана в термінах квантових операторів. Зокрема показано, що адсорбція і десорбція димерів на поверхню описується моделлю Гайзенберга із взаємодією Дзялошинського-Морія.

Література

1. Groß A., Theoretical surface science, Springer 2003, 275p.
2. Patrykiewicz A., Sokołowski S., Binder K. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice. // Surf. Sci. Rep. **37** (2000) 207-344; Binder K., Landau D. P., in Advances in Chemical Physics, Wiley Chichester, 1989, p.91.
3. Mattis D. C., Glasser M. L. The uses of quantum field theory in diffusion-limited reactions. // Rev. Mod. Phys. **70** (1998) 979-1001.
4. Schütz G. M. Exactly Solvable models for many body systems far from equilibrium, in Phase Transition and Critical Phenomena, vol.19, ed. Domb C., Lebowitz J. (Academic Press 2001);

- Schütz G. M. Critical phenomena and universal dynamics in one-dimensional driven diffusive systems with two species of particles. // *J. Phys. A* **36** (2003) R339-R379.
5. Stinchcombe R. Stochastic non-equilibrium systems. // *Adv. Phys.* **50** (2001) 431-496.
 6. Bernasconi M., Tosatti E. Reconstruction, disordering and roughening of metal surfaces. // *Sur. Sci. Rep.* **17** (1993) 363-422.
 7. Zhdanov V. P., Kasemo B. Monte Carlo simulation of oscillations in the NO/H₂ reaction on Pt(1 0 0). // *Appl. Catal. A* **187** (1999) 61-71;
Zhdanov V. P. Surface restructuring, kinetic oscillations, and chaos in heterogeneous catalytic reactions. // *Phys. Rev. E* **59** (1999) 6292-6305.
 8. Oshanin G., Burlatsky S. F. Adsorption of reactive particles on a random catalytic chain: An exact solution. // *Phys. Rev. E* **67** (2003) 016115, 14p;
Oshanin G., Popescu M. N., Dietrich S. Equilibrium properties of a monomer-monomer catalytic reaction on a one-dimensional chain. // *Phys. Rev. E* **68** (2003) 016109, 10p.
 9. Oshanin G., Popescu M. N., Dietrich S. Exactly solvable model of monomer-monomer reactions on a two-dimensional random catalytic substrate. // *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 020602, 4p.
 10. Kierlik E., Rosinberg M. L., Tarjus G., Pitard E. Mean-spherical approximation for a lattice model of a fluid in a disordered matrix. // *Mol. Phys.* **95** (1998) 341-351;
Kierlik E., Monson P.A., Rosinberg M. L., Tarjus G. Adsorption hysteresis and capillary condensation in disordered porous solids: a density functional study. // *J. Phys. Cond. Matt.* **14** (2002) 9295-9315.
 11. Desjonqueres M. C., Spanjaard D. *Concepts in Surface Physics*, Springer-Verlag, 1993, 565p.
 12. de Oliveira M. J., Griffiths R. B. Lattice-gas model of multiple layer adsorption. // *Surf. Sci.* **71** (1978) 687-694.
 13. Pandit R., Wortis M. Surfaces and interfaces of lattice models: Mean field theory as an area-preserving map. // *Phys. Rev. B* **25** (1982) 3226-3241; Pandit R., Schick M., Wortis M. Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates. // *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5112-5140.
 14. *Phase Transitions in Surface Films*, ed. Dash J. G., Ruvalds R., Plenum, New York, 1980.
 15. Weeks J. D. Structure and thermodynamics of the liquid-vapor in-

- terface. // *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 3106-3121;
Weeks J. D. Variational theory of multilayer solid adsorption. // *Phys. Rev. B* **26** (1982) 3998-4000.
16. Patrykiewicz A., Landau D. P., Binder K. Lattice gas models for multilayer adsorption: variation of phase diagrams with the strength of the substrate potential. // *Surf. Sci.* **238** (1990) 317-329.
 17. Zaremba E., Kohn W. Van der Waals interaction between an atom and a solid surface. // *Phys. Rev. B* **13** (1976) 2270-2285.
 18. Huse D. A. Renormalization-group analysis of layering transitions in solid films. // *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1371-1376.
 19. Zhdanov V. P. Simulation of CO adsorption and oxidation on Pt(1 1 0). // *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 5351-5357.
 20. Zhdanov V. P., Kasemo B. Surface roughening: Kinetics, adsorbate-induced effects and manifestation in catalytic reactions. // *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 45824590;
Zhdanov V. P., Kasemo B. Effect of adsorption on surface roughening. // *Phys. Rev. B* **56** (1997) R10067-R10070.
 21. den Nijs M., Rommelse K. Preroughening transitions in crystal surfaces and valence-bond phases in quantum spin chains. // *Phys. Rev. B* **40** (1989) 4709-4734.
 22. Vakarin E. V., Badiali J. P. Roughening transition in the presence of adsorbates. // *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2064-2067.
 23. Chui S. T., Weeks J. D. Phase transition in the two-dimensional Coulomb gas, and the interfacial roughening transition. // *Phys. Rev. B* **14** (1976) 4978-4982.
 24. Sarkisov L., Monson P. A. Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations. // *Phys. Rev. E* **65** (2002) 011202, 8p.
 25. Maritan A., Swift M. R., Cieplak M., Chan M. H. W., Cole M. W., Banavar J. R. Ordering and phase transitions in random-field Ising systems. // *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1821-1824.
 26. Madden W. G. Fluid distributions in random media: Arbitrary matrices. // *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 5422-5432.
 27. Grynberg M. D. *Annual Rev. Comp. Phys.* **IV** (1996) 185;
Grynberg M. D., Newman T. J., Stinchcombe R. B. Exact solutions for stochastic adsorption-desorption models and catalytic surface processes. // *Phys. Rev. E* **50** (1994) 957-971.
 28. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория "слабого" ферромагнетизма антиферромагнетиков. // *ЖЭТФ* **32** (1957) 1547-1562; Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. // *Phys. Rev.* **120** (1960) 91-97.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Тарас Михайлович Верхоляк

ОГЛЯД ДЕЯКИХ ГРАТКОВИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСУ ПОВЕРХНЕВИХ ПРОЦЕСІВ

Роботу отримано 27 грудня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені