

# $W(112)p(2 \times 1)-O$ 化学吸附系统 有序-无序相变的重整化群理论分析\*

赵 立 华

(湖南大学物理系)

冯克安 伍乃娟

(中国科学院物理研究所)

1985 年 1 月 11 日收到

## 提 要

用位置空间的重整化群方法,讨论  $W(112)p(2 \times 1)-O$  化学吸附系统的有序-无序相变. 采用周期性集团的递推关系,进行了将格点组成单胞,再将单胞组成周期性集团的  $4 \times 4$  重整化变换,考虑最近邻、次近邻氧原子之间的对相互作用以及三个氧原子之间和四个氧原子之间的相互作用,求出重整化群耦合参数  $k_a$  和格点间相互作用参数  $k_s$  之间的关系,确定了固定点  $k_a^*$ , 求出不同覆盖度下的临界温度  $T_c$ , 得到与实验结果相符合的  $W(112)p(2 \times 1)-O$  相图.

## 一、引 言

在单晶表面的化学吸附中,吸附原子在晶体表面(衬底)上有规则地铺开,形成一种有序的超结构. 当温度升高到临界温度  $T_c$  时,发生有序-无序相变,吸附原子在衬底上呈无序的晶格气体状态. 这种有序-无序相变可用一个长程序参数  $\eta$  来描述. 当  $T \geq T_c$  时,  $\eta = 0$ ; 当  $T < T_c$  时,  $\eta$  为一个有限值. 研究化学吸附系统的有序-无序相变,对于研究表面化学反应、表面催化和二维统计现象有着重要的意义.

低能电子衍射 (LEED) 是研究化学吸附系统有序-无序相变的主要实验手段<sup>[1]</sup>. 它通过测量和分析不同温度 and 不同覆盖度情况下的超结构衍射束强度的峰值和角分布,去确定有序-无序相变的相界和临界指数.  $W(112)$  试样由于其表面结构在一个相当大的温度范围内是稳定的,而且其无缺陷畴的平均尺寸可达到  $200 \text{ \AA}$  以上,因而是研究化学吸附系统有序-无序相变的理想衬底. 最近, LEED 的实验结果表明<sup>[2]</sup>, 对于  $O/W(112)$  化学吸附系统,当  $T < T_c$  时,氧原子在  $W(112)$  表面形成长程有序的  $p(2 \times 1)$  超结构,其吸附岛尺寸是覆盖度  $\theta$  的函数. 当  $T \geq T_c$  时,长程有序消失,氧原子在  $W(112)$  表面形成无序的晶格气体. 系统在  $T = T_c$  处有一个有序-无序二类相变. 临界温度  $T_c$  决定于覆盖度  $\theta$ , 当  $\theta = 0.5$  时,  $T_c = 899 \text{ K}$ .  $O/W(112)$  相图基本上对称于  $\theta = 0.5$ .

本文根据位置空间的非线性重整化群变换<sup>[3]</sup>, 讨论  $W(112)p(2 \times 1)-O$  系统的有序-

\* 中国科学院科学基金资助的课题.

无序相变, 计算出不同覆盖度下的临界温度  $T_c$ , 得到与 LEED 实验结果相符合的相图.

## 二、临界温度的确定

在讨论化学吸附中, 李-杨晶格气体模型<sup>[4]</sup>是研究系统相变的有力手段. 该模型的统计变量为格点占据数  $n_i$ ,  $n_i = 1$  代表格点被原子占据,  $n_i = 0$  代表格点空缺. 显然, 对于一个具有  $N$  个格点数和  $N_a$  个占据格点数的系统, 其覆盖度  $\theta = N_a/N$ . 由于晶格气体模型与 Ising 模型存在着一一对应的关系<sup>[5]</sup>, 即格点占据 ( $n_i = 1$ ) 对应于自旋向上 ( $\sigma_i = 1$ ), 格点空缺 ( $n_i = 0$ ) 对应于自旋向下 ( $\sigma_i = -1$ ), 因此, 我们在下面利用  $\sigma_i = 1$  的 Ising 模型来讨论 W(112)p(2×1)-O 化学吸附系统.

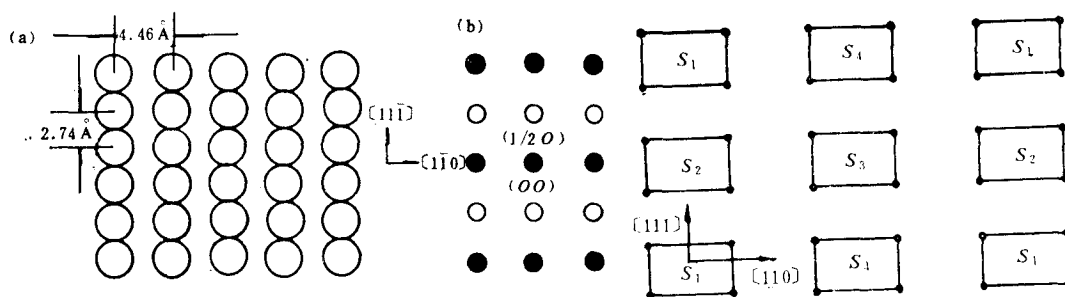


图 1

图 2 W(112) 表面 4×4 单胞-集团周期性排列示意图

图 1 中给出 W(112) 清洁表面结构示意图 (a) 和覆盖度  $\theta = 0.5$  时 W(112)p(2×1)-O 的低能电子衍射图形 (b). 衍射图中的黑点代表整数指数光束, 圆圈代表指数为 1/2 的光束. 根据衬底原子和吸附原子对称性的分析, O/W(112) 系统的有序-无序相变属于 Ising 普适类<sup>[6]</sup>, 序参数为一维, 基态为二度简并.

Lu 和 Wang<sup>[7]</sup> 利用各向异性的最近邻相互作用 Ising 模型和相互作用能之间的关系, 指出吸附氧原子在  $[11\bar{1}]$  方向上的最近邻之间的对相互作用能和次近邻之间的对相互作用能分别估计为 0.18 eV/atom 和 -0.16 eV/atom, 在  $[1\bar{1}0]$  方向上的最近邻之间的对相互作用能估计为 -0.09 eV/atom. 考虑到氧原子最近邻之间相互作用能的这种各向异性, 我们将与 W(112)p(2×1)-O 化学吸附系统相对应的  $\sigma_i = 1$  的 Ising 模型的哈密顿量写成为

$$\beta H(\sigma) = -k_1 \sum_i \sigma_i - k_2 \sum_{\langle ij \rangle_y} \sigma_i \sigma_j - k_3 \sum_{\langle ij \rangle_x} \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

式中  $\langle ij \rangle_x, \langle ij \rangle_y$  分别表示  $x$  方向 (即  $[1\bar{1}0]$  方向) 和  $y$  方向 (即  $[11\bar{1}]$  方向) 上的最近邻格点对.  $k_1, k_2, k_3$  为作用常数, 其中  $k_2 > 0, k_3 < 0$ .  $\sigma_i = \pm 1$  表示第  $i$  个格点的自旋.

对于 Niemeyer 和 van Leeuwen 所提出的位置空间非线性重整化群变换<sup>[3]</sup>, 通常采用累积展开法和周期性集团法来完成<sup>[8,9]</sup>. 我们在这里采用周期性集团的方法, 即将整个

晶格分割成单胞,每个单胞由 4 个格点组成.再将单胞组合成集团,每个集团由 4 个单胞组成,并按周期性排列,如图 2 所示.显然,经过这种  $4 \times 4$  重整化变换,单胞仍保持了原衬底表面所具有的对称性.

对于每一个单胞,通常都必须按照一定的规则定义一个自旋值.如单胞内所包含的格点数为奇数,可采用“多数规则”,即定义  $S_\alpha = \text{sgn} \left( \sum_{i=1}^L \sigma_i \right)$ . 如单胞内的格点数为偶数,可采用其他不同的方法.我们在这里采用 Nauenberg 和 Nienhuis 所提出的方法<sup>[9]</sup>来定义单胞的自旋值.这种方法的特点是将  $S = -1$  的格点自旋组态看成是  $S = 1$  的格点自旋组态的倒向,即当格点自旋组态取  $(++++)$ ,  $(-+++)$ ,  $(+-++)$ ,  $(++-+)$ ,  $(+++ -)$ ,  $(++--)$ ,  $(+-+-)$  和  $(+---)$  时,单胞自旋定义为  $S_i = 1$ ,反之,则定义为  $S_i = -1$ .

按照重整化群理论,变换后的单胞自旋( $S_i$ )系统的哈密顿量  $H'(S)$  和格点自旋 ( $\sigma_i$ ) 系统的哈密顿量  $H(\sigma)$  之间有着如下关系<sup>[10]</sup>:

$$e^{G-\beta H'(S)} = \text{Tr}_{\tau_i} e^{-\beta H(\sigma)}, \quad (2)$$

式中  $G$  为吉布斯自由能附加常数,右边为迹的部分求和.在我们这种情况下,  $\tau_i = 2^{(4-1) \times 4} = 2^{12}$ ,它表示集团内一个单胞自旋组态所包含的格点自旋组态的数目.

定义

$$f(s) \equiv e^{G-\beta H'(s)},$$

则有

$$f(s) = \text{Tr}_{\tau_i} e^{-\beta H(\sigma)}. \quad (3)$$

由于我们讨论的是含有四个单胞的集团,所以上式可写成

$$f(s_1, s_2, s_3, s_4) = \text{Tr}_{\tau_i} e^{-\beta H(\sigma)}. \quad (4)$$

对于一个集团,共有  $2^4=16$  个单胞自旋组态,但只有以下七个自旋组态是独立的:  $f(1111)$ ,  $f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $f(111\bar{1})$ ,  $f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $f(11\bar{1}\bar{1})$ ,  $f(1\bar{1}\bar{1}1)$  和  $f(1\bar{1}\bar{1}1)$ . 因此,  $f(s_1, s_2, s_3, s_4)$  必须能产生七个独立项,即必须具有七个耦合参数,唯一的选择是

$$\begin{aligned} \ln f(s_1, s_2, s_3, s_4) &= G - \beta H'(s) \\ &= a_1 k'_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) \\ &\quad + a_2 k'_2 (s_1 s_2 + s_3 s_4) \\ &\quad + a_3 k'_3 (s_1 s_4 + s_2 s_3) \\ &\quad + a_4 k'_4 (s_1 s_3 + s_2 s_4) \\ &\quad + a_5 k'_5 (s_1 s_2 s_3 + s_2 s_3 s_4 + s_3 s_4 s_1 + s_4 s_1 s_2) \\ &\quad + a_6 k'_6 s_1 s_2 s_3 s_4 + 4g, \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $k'_1$  为与温度有关的常数,  $k'_2$  和  $k'_3$  分别为  $[11\bar{1}]$  和  $[1\bar{1}0]$  方向上的最近邻耦合参数,  $k'_4$  为次近邻耦合参数,  $k'_5$  和  $k'_6$  分别为三个自旋之间和四个自旋之间的耦合参数,  $4g$  为一个集团的自由能附加常数,  $a_i = (1, 2, 2, 4, 4, 4)$  表示同一作用项在周期性集团排列中所出现的次数,它由集团的周期性决定.

将七个独立的自旋组态代入(5)式,即得到重整化耦合参数所满足的方程为

$$k'_1 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f^2(111\bar{1})/f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(\bar{1}\bar{1}\bar{1}1)], \quad (6a)$$

$$k'_2 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(11\bar{1}\bar{1})/f^2(1\bar{1}\bar{1}1)f^2(1\bar{1}1\bar{1})], \quad (6b)$$

$$k'_3 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}\bar{1}1)/f^2(11\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}1\bar{1})], \quad (6c)$$

$$k'_4 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}1\bar{1})/f^2(11\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}\bar{1}1)], \quad (6d)$$

$$k'_5 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f^2(\bar{1}\bar{1}\bar{1}1)/f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(111\bar{1})], \quad (6e)$$

$$k'_6 = \frac{1}{16} \ln [f(1111)f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(11\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}1\bar{1})f^2(1\bar{1}\bar{1}1)/f^4(111\bar{1})f^4(\bar{1}\bar{1}\bar{1}1)], \quad (6f)$$

$$g = \frac{1}{4} \ln [f(1111)f(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1})f^2(11\bar{1}\bar{1})f^2(1\bar{1}1\bar{1})f^2(1\bar{1}\bar{1}1)f^4(111\bar{1})f^4(\bar{1}\bar{1}\bar{1}1)]. \quad (6g)$$

任取一组自旋作用常数 ( $k_1, k_2, k_3$ ) 作为初始值,由方程 (4)–(6) 即可求出第一次变换后的重整化参数 ( $k_1^{(1)}, k_2^{(1)}, k_3^{(1)}, k_4^{(1)}, k_5^{(1)}, k_6^{(1)}$ ). 再用该组重整化参数作为第二次变换的基础,可得到第二次变换后的重整化参数  $k_a^{(2)}$ . 大约经过 20 次叠代后,可以得到一组固定点  $k_a^*$ . 这个固定点决定有序-无序相变的临界温度  $T_c$ . 由计算发现,作用常数  $k_a$  的初始值可以任意选取,叠代后所得到的  $T_c$  是唯一确定的.

### 三、相界的确定

为了求出 W(112)p(2 × 1)-O 系统有序-无序相变的相界,通常采用的方法是求出不同覆盖度下的临界温度  $T_c$ . 覆盖度  $\theta$  与每个格点自旋的吉布斯自由能  $F_1(k_a)$  存在着如下关系<sup>[11]</sup>:

$$\theta = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\partial}{\partial k_1} F_1(k_a) \right], \quad (7)$$

$$F_1(k_a) = \frac{1}{N} \ln (\text{Tr} e^{-\beta H(\sigma)}), \quad (8)$$

其中  $N$  代表格点自旋总数. 在我们的叠代过程中,吉布斯自由能  $F_1(k_a)$  为一个迅速收敛的由自由能附加常数  $g(k_a)$  所组成的级数之和<sup>[10]</sup>,即

$$F_1(k_a) = \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{L^n} g(k_a^{(n)}), \quad (9)$$

其中  $L$  代表每个单胞内的格点自旋数目,此处  $L = 4$ .

我们首先从  $k_1^{(0)} = 0$ , 而将  $k_2^{(0)}, k_3^{(0)}, \dots, k_6^{(0)}$  固定在不动点上开始叠代,由(6)式求出  $k_a^{(1)}$  后,再用 ( $k_1^{(1)}, k_2^{(1)}, \dots, k_6^{(1)}$ ) 作为第二次叠代的基础,如此反复叠代. 在整个叠代过程中,我们发现  $k_2^{(n)}, k_3^{(n)}, \dots, k_6^{(n)}$  总是固定在不动点上,而  $k_1^{(n)}$  则渐渐趋近于不动点,大约叠代 10 次左右,  $k_1^{(n)} = k_1^*$ . 每叠代完一次,由(7)和(9)式可求出一个相界点  $(\theta, T_c)$ . 由计算得到的相图如图 3 的实线所示,它与 LEED 实验结果(图 3 的虚线

部分)大致是符合的. 理论相图相对于  $\theta = 0.5$  对称, 是由于我们不仅考虑了氧原子之间的对相互作用, 还考虑了三个氧原子之间和四个氧原子之间的相互作用.

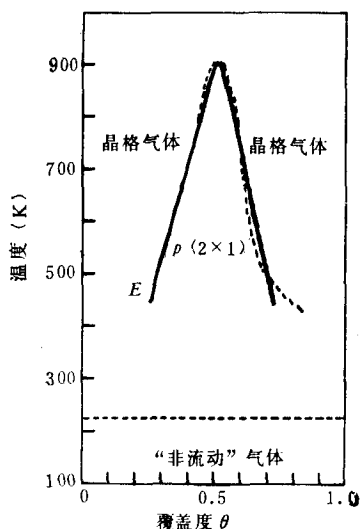


图3 W(112) $p(2 \times 1)$ -O 吸附系统相图

#### 四、讨 论

由图3可以看出, 在我们的理论相图上出现了一个终止点  $E$ . 而在已有的用重整化变换计算相图的讨论中<sup>[8,12]</sup>, 其  $T/T_c-\theta$  曲线是从  $T=0$  开始的, 没有出现这种终止点. 这是由于在他们的讨论中, 系统哈密顿量中的最近邻相互作用用同一参数表示, 不涉及最近邻格点之间对相互作用的各向异性. 在 O/W(112) 化学吸附系统的讨论中, 我们考虑了最近邻格点之间的相互作用在  $[11\bar{1}]$  方向上和  $[1\bar{1}0]$  方向上是不同的, 前者表现为相互排斥, 后者表现为相互吸引. 为此, 用不同的参数来表示系统哈密顿量中的最近邻相互作用.

这样, 在 W(112) $p(2 \times 1)$ -O 相图上就出现了一个终止点. 随着覆盖度的增加, 当温度升高时, 最近邻格点之间在  $[11\bar{1}]$  和  $[1\bar{1}0]$  方向上的相互作用发生变化, 当满足一定的条件时, 就出现了有序-无序相变点.

这个终止点的出现, 说明 W(112) $p(2 \times 1)$ -O 化学吸附系统只有在一定的温度和覆盖度范围内, 才能产生有序-无序相变. 事实上, 根据 LEED 实验结果<sup>[7]</sup>, 氧原子在 W(112) 表面上吸附时, 在低覆盖度情况下, 对于指数为  $1/2$  的衍射束, 其强度-温度曲线不出现拐点, 没有第二类相变发生. 而当温度低于 225K 时, 氧原子在 W(112) 面上不可能形成超结构. 这个事实正是我们的理论计算所预计的结果.

作者衷心感谢 T.- M. Lu 和 G.- C. Wang 在通讯中所提供的有益建议和最新实验数据.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] M. B. Webb and M. G. Lagally, *Solid State Phys.*, **28**(1973), 301.
- [ 2 ] G.-C. Wang and T.-M. Lu, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 2014.
- [ 3 ] T. Niemeijer, and J. M. J. van Leeuwen, *Physica (Utr.)*, **71**(1974), 17; *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 1411.
- [ 4 ] C. N. Yang and T. D. Lee, *Phys. Rev.*, **87**(1952), 404; T. D. Lee and C. N. Yang, *Phys. Rev.*, **87**(1952), 410.
- [ 5 ] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, (1963), Chap. 16.
- [ 6 ] E. Domany, M. Schick and J. S. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 1148; E. Domany, M. Schick, J. S. Walker, and R. B. Griffiths, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 2209.
- [ 7 ] T.-M. Lu and G.-C. Wang, private communication.
- [ 8 ] M. Schick, J. S. Walker and M. Wortis, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 2205; *Phys. Lett.*, **A58**(1976), 479.
- [ 9 ] M. Nauenberg, and B. Nienhuis, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1598; *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 477.
- [ 10 ] T. Niemeijer, and J. M. T. van Leeuwen, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, Academic, New York, (1977), Vol. 6, p. 425.
- [ 11 ] T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill New York, (1956), Chap. 7.
- [ 12 ] K. R. Subbaswamy and G. D. Mahan, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 642; M. Schick, *Physica*, **109/110B**(1982), 1811.

## RENORMALIZATION GROUP STUDY OF ORDER-DISORDER TRANSITIONS IN THE $W(112)p(2 \times 1)-O$ SYSTEM

ZHAO LI-HUA

(Department of Physics, Hunan University, Changsha)

FENG KE-AN    WU NAI-JUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The position-space renormalization group method is employed to investigate the order-disorder transitions in the  $W(112)p(2 \times 1)-O$  system. The recursion relations are based on the periodically continued cluster of four cells with four sites each. We consider the pairwise interactions between nearest, nextnearest neighbours as well as the three-particle and four-particle interactions and formulate the relationships between renormalized coupling parameters  $K'_a$  and interaction constants  $K_a$ . From the renormalization iteration, we find the fixed point  $K_a^*$  and the critical temperature  $T_c$  for various monolayer coverages. The phase diagram of the  $W(112)p(2 \times 1)-O$  overlayer obtained is found to be in agreement with the existing experimental results.