

Ordre i transicions de fase en sistemes bidimensionals de partícules

Eduard Vives *

Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria. Universitat de Barcelona

Consideracions generals

L'espai en el qual vivim i on la majoria de fenòmens físics ocorren té 3 dimensions (3d), i no és obvi perquè el físics s'han de preocupar d'allò que passa en més o menys dimensions. L'interès en 4 o més dimensions sembla ser purament teòric, però els sistemes bidimensionals (2d) i unidimensionals (1d) tenen a la vegada un interès aplicat. De fet la física dels sistemes 2d i 1d ha permès nombrosos avenços tecnològics tals com el desenvolupament dels circuits integrats, els superconductors d'alta temperatura, les estructures multicapa, etc.

En aquest treball ens centrarem en els sistemes bidimensionals formats per àtoms o molècules i deixarem de banda els formats per altres constituents com poden ser els electrons. Estudiarem en primer lloc el comportament col·lectiu d'aquests sistemes des d'un punt de vista teòric, i després estudiarem sistemes experimentals més concrets.

Les transicions de fase

Les transicions de fase són familiars en la vida quotidiana. La física s'ha interessat pel seu estudi des dels inicis. En el segle passat es va començar a elaborar-ne la termodinàmica però no es va trobar una descripció microscòpica fins el 1936 quan Peierls va demostrar que un model teòric proposat per Ising 11 anys abans presentava una transició de fase de tipus ferromagnètic-paramagnètic. El model d'Ising (figura 1) consisteix en un conjunt de N moments magnètics (també anomenats *spins*) que es troben situats en els nusos d'una xarxa periòdica, i que prenen valors $S_i = \pm 1 (i = 1, \dots, N)$. La interacció entre els moments magnètics és tal que quan una parella de moments veïns tenen el mateix valor contribueixen a l'energia total amb un valor $-J$ i quan tenen valors diferents, amb $+J$. L'energia del sistema H es pot escriure com:

$$H = -J \sum_{i,j}^{n.n.} S_i S_j$$

*Eduard Vives Santa-Eulàlia (Barcelona, 1964) és doctor en Física per la Universitat de Barcelona (1991), va obtenir el Premi "Eduard Fontserè" de la S.C.F.(1993) i treballa en el grup de Transicions de Fase del Departament d'E.C.M.

on el sumatori amb el símbol *n.n.* representa la suma sobre totes les parelles de moments que són veïns propers (*nearest-neighbours*). A baixes temperatures els moments s'ordenen en un estat ferromagnètic en el qual tots prenen el mateix valor: $+1$ o -1 . El model pot formular-se en xarxes de qualsevol dimensió. Curiosament o no, el model no presenta transició de fase per al cas 1d, però sí per al cas 2d. Els moments magnètics passen d'estar ordenats a estar completament desordenats per sobre de la temperatura de transició, també anomenada temperatura crítica (T_c). El 1944 Onsager va obtenir el valor exacte de T_c i el comportament d'altres propietats termodinàmiques en 2d, i la solució analítica 3d encara resta pendent actualment.

En principi, les transicions de fase semblen ser la part més difícil d'entendre d'un sistema físic. En els punts de transició alguna de les variables termodinàmiques presenta divergències, mentre que fora dels punts de transició, és fàcil formular equacions d'estat analítiques per descriure els sistemes. Ara bé, l'avantatge que presenten les transicions de fase és que algunes (les anomenades transicions de fase contínues o de segon ordre) tenen un comportament universal. És a dir que sistemes molt diferents, prop de la transició de fase, es comporten de la mateixa manera. N'hi ha prou d'estudiar un dels sistemes (el més senzill) per tenir una bona descripció d'allò que passa en tots els altres sistemes que pertanyen a la mateixa classe d'universalitat. Aquesta és la idea d'universalitat, introduïda per L.P.Kadanoff fa 20 anys, que incrementa la importància que té resoldre models simples per entendre'n de més complicats. La raó d'aquest comportament universal es troba en el comportament de les fluctuacions en el sistema. Les fluctuacions són variacions locals de les propietats del sistema (densitat, moment magnètic, etc.) causades, per exemple, per la temperatura. Normalment les fluctuacions en dos punts diferents del sistema separats unes quantes distàncies atòmiques són estadísticament independents: diem que la longitud de correlació de les fluctuacions ξ és petita. Prop de les transicions de segon ordre (punts crítics) la longitud de correlació de les fluctuacions tèrmiques es fa molt gran i el comportament passa a ser independent dels detalls microscòpics de les

interaccions i depèn només de propietats globals tals com la dimensió del sistema o l'existència de lleis de conservació i simetries.

Peculiaritats de l'ordre en 2d

Comencem analitzant les estructures ordenades que poden formar-se en un sistema bidimensional a baixa temperatura. Hem dit que el model d'Ising presentava, en 2d, una transició de fase entre una fase ferromagnètica amb tots els moments magnètics ordenats a baixa temperatura i una fase desordenada paramagnètica a alta temperatura. En 1d, en canvi, la transició de fase és inexistente. Per què?

A nivell local, els dos sistemes (1d i 2d) són gairebé idèntics: a baixes temperatures els moments magnètics volen prendre el mateix valor que els seus veïns, per tal de minimitzar l'energia. Això estableix un *ordre local*, és a dir si un moment magnètic té un valor +1, la probabilitat que un dels seus veïns sigui +1 és força alta. Ara bé, allò que en física s'anomena *ordre* o *ordre de llarg abast* no és un efecte local, sinó un efecte col·lectiu de tots els elements del sistema: si un moment magnètic en una determinada posició pren el valor +1, tots els moments magnètics dins d'una regió de mida macroscòpica prendran el valor +1.

Per justificar l'existència d'una transició de fase cal demostrar que la fase ordenada ferromagnètica amb ordre de llarg abast és més estable que una fase desordenada, a temperatures suficientment baixes. L'estabilitat relativa d'una fase qualsevol enfront d'una altra, es mesura amb l'energia lliure F . Aquesta es defineix com:

$$F = E - TS$$

on E és l'energia, T la temperatura, i S l'entropia del sistema. A una temperatura determinada, cada fase tindrà una energia lliure diferent. La fase amb menys energia lliure serà la fase termodinàmicament estable.

Calculant la diferència d'energies lliures entre la fase ferromagnètica totalment ordenada i la fase desordenada, podem veure quina és més estable. Per calcular la diferència d'energia, imaginem una cadena unidimensional amb tots els moments magnètics ordenats. La seva energia és $-JN$, on N és el nombre de moments magnètics. Per passar a la fase desordenada cal invertir almenys un segment de moments magnètics. El cost energètic per fer-ho és: $\Delta E = 2J$ (J per cada parella de moments magnètics veïns que estan invertits), independentment de la mida del segment que invertim. Analitzem ara el canvi en l'entropia. Pot calcular-se usant la fórmula de Boltzmann: $S = k_B \ln \Omega$, on Ω és el nombre de possibles configuracions del sistema i k_B és la constant de Boltzmann. Per a la fase ordenada, tenim únicament $\Omega = 2$ possibilitats, tots els moments magnètics +1 o -1. Per tant $S = k_B \ln 2$. Per a la fase desordenada, el nombre de configuracions possibles que tenen un segment qualsevol invertit és $\Omega \sim N^2$. Això

implica que $S \simeq k_B \ln N^2$. Si comparem ara les energies lliures, veiem que si N és prou gran a qualsevol temperatura diferent de zero la fase desordenada (amb un domini girat) és més estable. Encara més si desordenem més d'un domini.

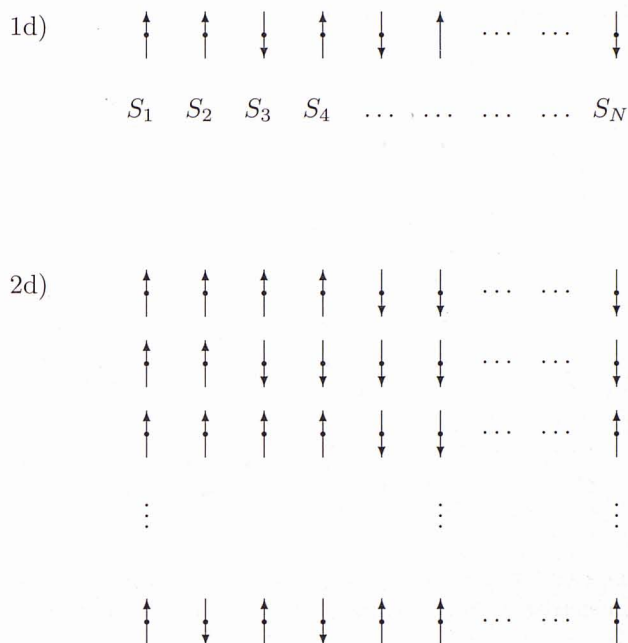


Figura 1: Model d'Ising en 1d i 2d. Les sagetes mostren la direcció dels moments magnètics (o spins) a cada nus de la xarxa, que només pot prendre dos valors: +1 i -1

En 2d, en canvi, la inversió d'un domini té un cost energètic proporcional a la longitud ℓ de la seva frontera ($\Delta E \simeq k\ell$). L'entropia associada a aquest estat amb un domini invertit és difícil de calcular, però podem trobar-ne una fita superior. En una xarxa quadrada, el nombre de configuracions amb un domini (amb frontera de longitud ℓ) invertit serà menor que el nombre de maneres que tenim de dibuixar una línia amb ℓ segments sobre la xarxa (no imposen el fet que la línia sigui tancada). Aquest nombre és 3^ℓ , ja que cada segment de la frontera pot anar en 3 direccions i no pot tornar sobre si mateix. Això dóna: $S < \ell k_B \ln 3$. Calculant la diferència d'energies lliures, veiem que existeix una temperatura $T_c > k/k_B \ln 3$ per sota de la qual la fase ferromagnètica és estable. Les taules 1 i 2 resumeixen aquests càlculs aproximats. Aquest és, més o menys, l'argument que va utilitzar Peierls per justificar l'estabilització de la fase ferromagnètica a temperatures finites i per tant la transició de fase en el model d'Ising bidimensional.

Taula 1

Fase (1d)	E	S	F
Ordenada	$-JN$	$k_B \log 2$	$-JN - k_B T \log 2$
Desordenada	$-JN + 2J$	$k_B \log N^2$	$-JN + 2J - K_B T \log N^2$
Diferències	$2J$	$k_B \log(N^2/2)$	$2J - TK_B \log(N^2/2)$

Taula 2

Fase (2d)	E	S	F
Ordenada	$-2JN$	$k_B \log 2$	$-2JN - k_B T \log 2$
Desordenada	$-2JN + k\ell$	$< k_B \ell \log 3$	$> -2JN + k\ell - K_B T \ell \log 3$
Diferències	$k\ell$	$k_B(\ell \log 3 - \log 2)$	$k\ell - TK_B(\ell \log 3 - \log 2)$

Pensem ara en un model bidimensional però continu, per exemple si considerem que els moments magnètics del model d'Ising són vectors que poden orientar-se en qualsevol direcció de l'espai. El producte $S_i S_j$ de l'equació 1 ara s'escriu com el producte escalar de dos vectors $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$. Aquest és el model de Heisenberg clàssic (figura 2). En aquest cas la frontera entre regions de moments magnètics orientats en direccions diferents ja no és abrupta, sinó que es pot fer amb un cost molt més baix d'energia. Això fa que en aquest cas la fase ordenada torni a ser inestable a baixa temperatura, en 1d i en 2d. Aquest raonament que explica l'absència de ferromagnetisme al model de Heisenberg en 2d va ser enunciat rigorosament per Mermin i Wagner el 1966 (Mermin, 1966). Dos anys més tard (Mermin, 1968) es va estendre a l'estudi de l'ordre cristal·lí i es va provar que en condicions molt generals no pot existir un cristall ordenat bidimensional.

Les desviacions dels àtoms respecte a una possible estructura cristal·lina ordenada es fan més i més grans com més gran és la distància entre ells. Per veure-ho més detalladament, considerem un conjunt d'àtoms que a $T = 0$ formen una xarxa cristal·lina perfecta amb paràmetre de xarxa a . Prenguem una cadena qualsevol d'àtoms i numerem-los. A $T > 0$ podem calcular la desviació de la distància entre els àtoms 0 i n del seu

valor ideal na :

$$\delta_n \equiv (x_n - x_0) - na$$

Fent una expansió en modes normals de vibració i considerant que la temperatura és prou elevada, es pot arribar a les expressions següents per la desviació quadràtica mitjana:

$$\begin{aligned} \langle \delta_n^2 \rangle_{1d} &= \frac{na^2 k_B T}{2mc^2} \\ \langle \delta_n^2 \rangle_{2d} &= \frac{a^2 k_B T}{mc^2} (\log n + C_1) \\ \langle \delta_n^2 \rangle_{3d} &= C_2 \frac{a^2 k_B T}{mc^2} \end{aligned}$$

on m és la massa dels àtoms, c la velocitat del so en el medi, i C_1 i C_2 són constants. Per tant quan $T > 0$ les fluctuacions $\langle \delta_n^2 \rangle$ creixen proporcionalment a n en 1d, logarímicament en 2d i són independents de n en 3d. Això significa que estructures amb ordre posicional de llarg abast existeixen únicament en 3d. En 2d el creixement logarímic de les fluctuacions fa que, si bé l'ordre estricte de llarg abast no és possible, es poden tenir estructures finites ordenades de mides considerables.

De fet gairebé totes les simulacions que s'han fet de cristalls bidimensionals coincideixen en el fet que



Figura 2: Model de Heisenberg clàssic. Els moments magnètics poden orientar-se en un conjunt continu de direccions en l'espai, la qual cosa afavoreix la formació de fronteres entre regions ordenades en diferents direccions

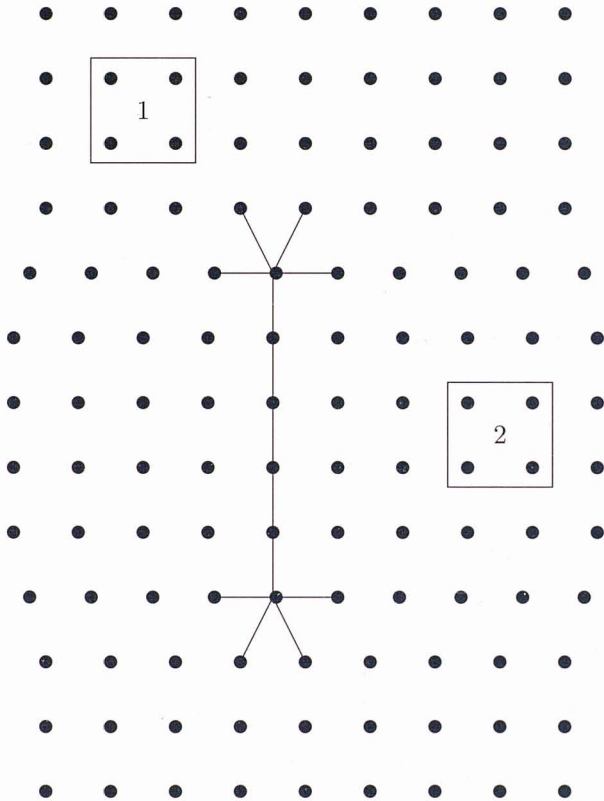


Figura 3: Representació esquemàtica d'un sòlid bidimensional a baixa temperatura. Es mostra un defecte típic consistent en dues dislocacions (àtoms amb 5 veïns) aparellades. Coneixent la posició dels àtoms en la zona 1, no es pot preveure quin serà la posició dels àtoms en la zona 2. Aquest és el mecanisme responsable que no pugui existir veritable ordre de llarg abast en 2d

només per a sistemes molt grans, possiblement fins i tot més grans que la majoria de sistemes experimentals, es comença a notar l'efecte de desordre a causa d'aquest mecanisme. Aquestes estructures que presenten creixement logarímic de les desviacions quadràtiques mitjanes es diu que tenen ordre posicional de quasi-llarg abast, per contrast amb el veritable ordre posicional de llarg abast de les estructures amb desviacions quadràtiques independents de la distància.

Aquestes consideracions sobre l'ordre posicional de les partícules que constitueixen el cristall no poden estendre's a altres tipus d'ordre com per exemple el que s'anomena l'ordre orientacional dels enllaços entre partícules. Aquest correspon a l'orientació relativa a uns eixos fixos a l'espai dels enllaços entre àtoms veïns. Els cristalls bidimensionals poden tenir veritable ordre orientacional de llarg abast, és a dir la desviació entre l'orientació de l'enllaç entre els àtoms 0 i 1 i l'orientació de l'enllaç entre els àtoms n i $n + 1$ no depèn de la distància n .

Fusió bidimensional

Fins aquí hem estudiat les diferències en l'ordre a baixes temperatures entre sistemes 1d, 2d i 3d. El comportament a temperatures més elevades presenta també diferències però les teories existents sobre com els cristalls bidimensionals es desordenen en augmentar la temperatura (*2d-melting* o fusió bidimensional) són força discutides.

En 3d sabem que en arribar a la temperatura de fusió els cristalls experimenten una transició de fase cap a l'estat líquid. La transició de fase és de primer ordre i presenta una discontinuïtat en l'energia i en l'entropia. En 2d, d'entrada partim d'un cristall que té ordre posicional de quasi-llarg abast i que per tant és força més fàcil de desordenar. Si existissin alguna o algunes transicions de fase cap a un estat líquid clarament seran a temperatures més baixes que les corresponents a la fusió 3d. El 1978, Halperin i Nelson (Halperin, 1978) varen desenvolupar les idees inicials de Kosterlitz i Thouless (Kosterlitz, 1973) i van proposar un mecanisme pel qual els cristalls bidimensionals passen a l'estat líquid desordenat a través de dues transicions de fase contínues consecutives, amb una fase intermèdia anomenada hexàtica, que encara avui dóna maldecaps a molts investigadors. La teoria va ser completada per Young el 1979 i des d'aleshores s'anomena teoria KTHNY. En paraules senzilles l'escenari és el següent: a baixa temperatura la fase sòlida té ordre posicional de quasi llarg abast i veritable ordre orientacional dels enllaços. Una fase així es caracteritza perquè té una sèrie de defectes anomenats dislocacions que es troben sempre aparellades. Una dislocació en una xarxa quadrada 2d es pot pensar com un àtom amb 5 veïns. La figura 3 mostra un esquema d'un cristall bidimensional amb dues dislocacions aparellades

que de fet equivalen a introduir una cadena d'àtoms extra. Es pot veure que coneguda la posició dels àtoms en una zona tal com la 1, no es pot preveure quina serà la posició exacta dels àtoms en una zona llunyana 2, ja que entremig pot haver-hi un nombre indeterminat de dislocacions aparellades. Aquest efecte és el responsable de l'augment logarítmic de la desviació quadràtica mitjana amb la distància. També es pot apreciar com aquestes dislocacions, si estan aparellades, no alteren l'ordre orientacional dels enllaços. Les dislocacions es poden entendre com elements que es mouen en el cristall a causa de les fluctuacions tèrmiques, però sempre de forma aparellada. En arribar a una certa temperatura es produeix el desaparellament de les dislocacions i això dóna lloc a la fase hexàtica on l'ordre posicional es perd del tot però encara hi ha ordre orientacional de quasi llarg abast (les correlacions decauen logarítmicament amb la distància). Aquesta és la transició de fase anomenada transició de Kosterlitz i Thouless. Un fenomen similar al desaparellament de les dislocacions, però associat a un altre tipus de defecte anomenat discliniació fa que a una temperatura més elevada es perdi l'ordre orientacional de quasi-llarg abast i es passi a una fase sense ordre orientacional ni posicional que correspon a la fase líquida. La taula següent resumeix les propietats de les diferents fases:

Fase	Ordre posicional	Ordre orientacional
Sòlida hexàtica	Quasi llarg abast No	Llarg abast Quasi llarg abast
Líquida	No	No

Un estudi detallat de les dues transicions de fase demostra que són contínues, és a dir sense calor latent (al contrari que la fusió en els cristalls 3d). Ara bé, cal dir que aquesta teoria està en clara oposició a la majoria de resultats de simulació per ordinador existents que mostren que hi ha una única transició de primer ordre i que en tot cas existeix una zona de coexistència de les dues fases. La comparació amb resultats experimentals és també molt dubtosa ja que per un costat la majoria d'experiments es realitzen amb sistemes que es troben sobre un substrat, i no és clar quin paper hi fa aquest, i en els pocs sistemes de capes primes de cristalls líquids la comparació és difícil ja que les molècules tenen una forma molt allargada que fa que hi apareguin altres fases intermèdies (fase smèctica, fase nemàtica...).

Exemples de sistemes 2d i pseudo-2d

Presentem aquí alguns dels sistemes que s'utilitzen a nivell experimental per estudiar els comportaments que hem explicat als apartats anteriors. Podem distingir tres tipus de sistemes que es representen esquemàticament a la figura 4:

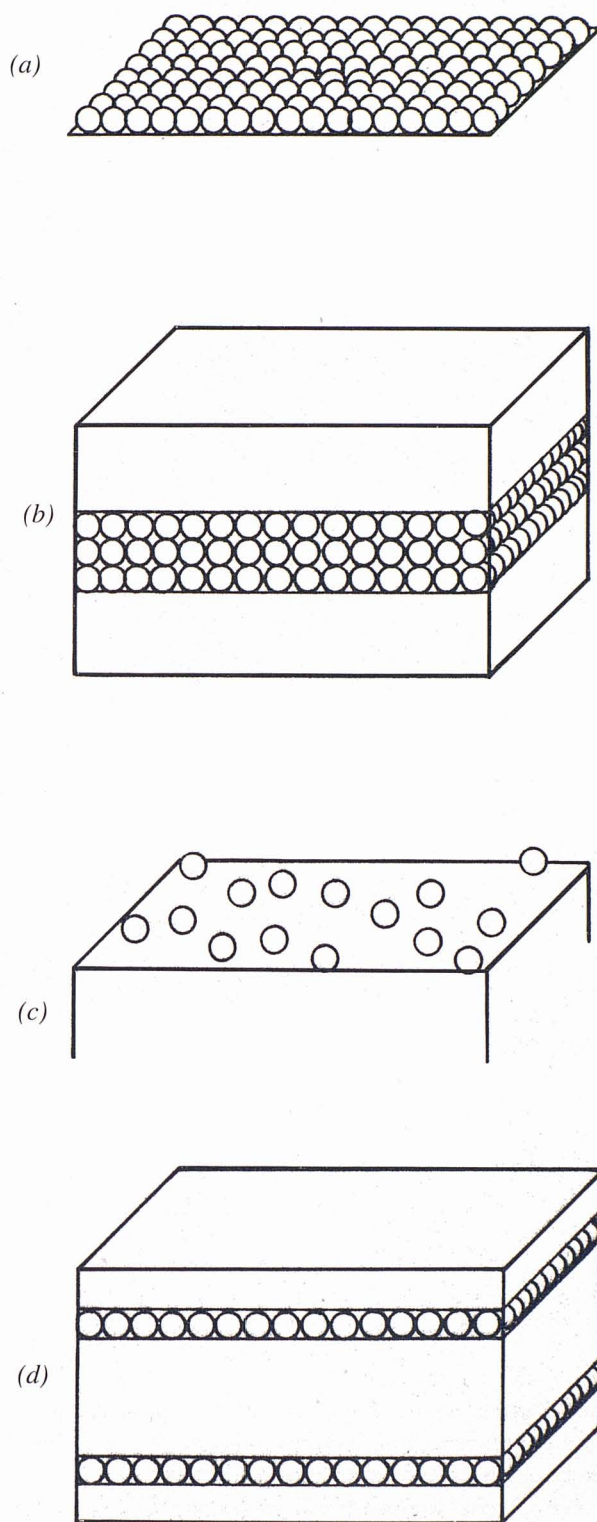


Figura 4: Exemples de sistemes 2d: (a) sistemes idealment 2d, (b) i (c) capes primes i (d) sistemes pseudo-2d

- a) Sistemes constituïts per unitats (àtoms o molècules) que es disposen formant una superfície 2d aïllada. No se'n coneixen, encara que poden simular-se amb ordinador. La física experimental ha fet i està fent molts esforços per preparar-ne. S'han estabilitzat superfícies formades per dues capes monomoleculars de cristall líquid, que han permès estudiar la formació d'una estructura sòlida a baixes temperatures i la seva fusió cap a la fase líquida. Ara bé, aquest ha resultat un exemple complex i és difícil treure'n conclusions.
- b) Sistemes formats per capes primes amb un gruix de pocs àtoms o molècules que es comporten bidimensionalment en certes condicions. Prop de les transicions de fase de segon ordre, quan la longitud de correlació ξ es fa molt gran i excedeix la mida del sistema en alguna direcció, el sistema passa a comportar-se bidimensionalment. Això és el que passa per exemple en capes primes de pocs àtoms que tenen un comportament 3d lluny del punt crític i presenten un *crossover* cap a un comportament 2d quan s'hi atansen. Els cristalls constituïts per capes d'àtoms amb moment magnètic separades per un nombre gran de capes no magnètiques presenten l'efecte contrari. Lluny dels punts crítics la interacció entre plans magnètics és negligible i el sistema es comporta bidimensionalment, però quan la longitud de correlació augmenta, prop del punt crític, per petita que sigui la interacció entre plans, és suficient per acoblar-los i provocar un canvi gradual (*crossover*) cap a un comportament 3d.
- c) Sistemes pseudo-bidimensionals (pseudo-2d) formats per una monocapa d'àtoms o molècules que es troben sobre un substrat que sol ser un cristall 3d, encara que també pot ser la superfície d'un líquid. Són molt nombrosos i en certs casos l'efecte del substrat pot minimitzar-se molt, per tal d'apropar-se als sistemes 2d purs.

Com a exemple més ideal cal mencionar els sistemes artificials d'esferes de plàstic (poliestirè per exemple) sobre una superfície d'aigua o esferes de metall carregades sobre una superfície carregada amb el signe oposat. Cal considerar els resultats corresponents a aquests sistemes com a simulacions analògiques més que com a propis sistemes reals. En aquests casos la influència del substrat és mínima. Els resultats, però, són contradictoris i no han permès resoldre la disjuntiva entre la teoria KTHNY i la de la transició de fase de primer ordre.

La major part d'experiments s'han fet amb sistemes en els quals una capa monoparticular (àtoms o molècules) d'una substància es troba adsorbida sobre un substrat que normalment és la superfície d'un cristall. Segons la naturalesa de les forces que adhireixen les

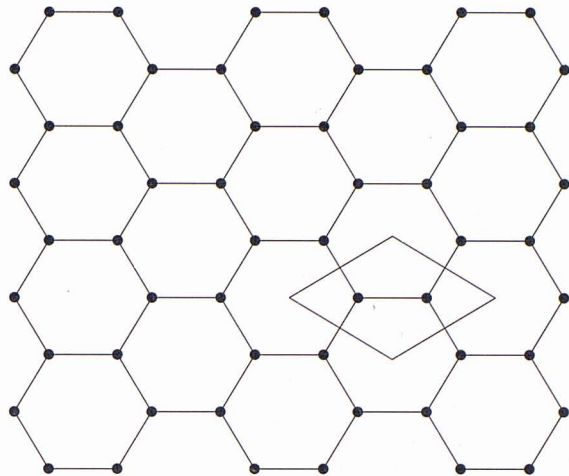


Figura 5: Superfície basal del grafit. Els punts negres representen els àtoms de carboni que formen una estructura tipus niu d'abella. Es mostra la cel·la unitària de la xarxa que té simetria hexagonal

partícules al substrat podem distingir dos tipus principals de sistemes de partícules adsorbides:

Gasos nobles/Grafit Quan es posa la superfície basal del grafit en contacte amb una atmosfera de gas noble (He, Ne, Ar, Kr o Xe), els àtoms d'aquest s'adhereixen sobre la superfície a causa de forces de tipus Van der Waals. L'energia d'interacció que manté els àtoms enganxats a la superfície és de l'ordre dels 10^{-2} eV. La superfície basal del grafit presenta una simetria hexagonal i no pot considerar-se totalment plana. Els àtoms de carboni es disposen en forma de niu d'abelles i els àtoms de gas noble tenen més tendència a situar-se en el centre de les cel·les hexagonals que en els vèrtexs o costats dels hexàgons (figura 5). Aquesta diferència energètica entre els llocs favorables i els desfavorables es coneix com a potencial de corrugació i és de l'ordre de 0.5×10^{-3} eV. També es poden considerar dins d'aquest grup el cas de les molècules lleugeres com l'hidrogen, H_2 , el deuteri, D_2 , i la molècula mixta, HD , que també s'adsorbeixen sobre el grafit. Per a cert rang de temperatures aquestes molècules poden considerar-se esfèriques i s'assemblen força a les dels gasos nobles encara que amb correccions a causa dels efectes de les vibracions quàntiques (*zero point motion*).

Àtoms alcalins/Superfícies metàl·liques

En aquest cas les forces que mantenen els àtoms sobre la superfície són de tipus iònic i molt més elevades. Els àtoms alcalins cedeixen un electró a la superfície i experimenten una repulsió entre ells.

El potencial de corrugació en aquest cas és també més elevat però la relació entre el potencial de corrugació i la interacció entre les partícules (que determinarà l'estructura del sistema) és del mateix ordre de magnitud que en el cas anterior, de manera que s'observa una fenomenologia molt similar. En aquest cas, però, els substrats poden presentar diferents simetries depenent de l'estructura cristal·lina del metall i de l'orientació de la superfície que s'usa com a substrat. Alguns exemples són Pt(111), Au(111), Ag(111), Ru(001) amb simetria hexagonal; W(110), Cu(110) amb simetria rectangular i Au(100), Cu(100) amb simetria quadrada (els nombres entre parèntesi indiquen la direcció del vector perpendicular a la superfície).

També es consideren sistemes pseudo-2d els compostos d'intercalació en els quals entre dos plans prou separats d'un cristall (grafit per exemple) s'introdueixen àtoms que poden formar diferents estructures.

Un altre cas força estudiat són els sistemes formats per electrons que leviten sobre He líquid. Mitjançant l'aplicació d'un camp elèctric perpendicular a la superfície del He es contraresta la força de repulsió entre el He i els electrons. Quan la densitat d'electrons és petita, aquests es comporten clàssicament, i aquest sistema semblaria un candidat bo per ser un cas on no hi ha influència del substrat. En realitat, però, no és així ja que els mateixos electrons indueixen una corrugació en la superfície del He líquid.

Tots aquests sistemes pseudo-2d són més fàcils d'estudiar experimentalment, però no són tan nets des del punt de vista teòric ja que cal tenir-hi en compte l'existència del substrat, que permet per exemple l'estabilització d'ordre cristal·lí de llarg abast prohibit com hem vist abans en els veritables sistemes 2d. En el següent punt ens centrarem en aquests sistemes pseudo-2d i deixant una mica de banda el problema de la fusió estudiarem alguns fenòmens que hi poden aparèixer a causa, precisament, de l'existència del substrat com són l'estabilització de fases commensurades i incommensurades i la rotació epitaxial.

Model per als sistemes de partícules adsorbides

Per tal d'entendre aquests sistemes cal formular un model matemàtic que inclogui les interaccions que hem esmentat en el punt anterior. Considerem un conjunt de N partícules que es troben sobre una superfície en posicions \mathbf{r}_i . Tal com hem dit, l'energia del sistema contindrà diferents termes. Per un costat trobem la interacció entre les partícules que podem modelitzar amb un potencial d'interacció a parelles com es fa amb els gasos en tres dimensions. De fet, per al cas dels gasos nobles adsorbits sobre grafit una bona aproximació és prendre el potencial de Lennard-Jones que reproduceix

molt bé les propietats dels gasos nobles en 3d. La figura 6a mostra com és aquest potencial. En general el potencial d'interacció a parelles serà de la forma $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ però per simplicitat el prendrem isòtrop $V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Habitualment és un potencial repulsiu a petites distàncies, a causa de la interacció entre els núvols electrònics de les partícules. Per al cas dels gasos nobles presenta un mínim a una distància r_0 , i és atractiu a llargues distàncies.

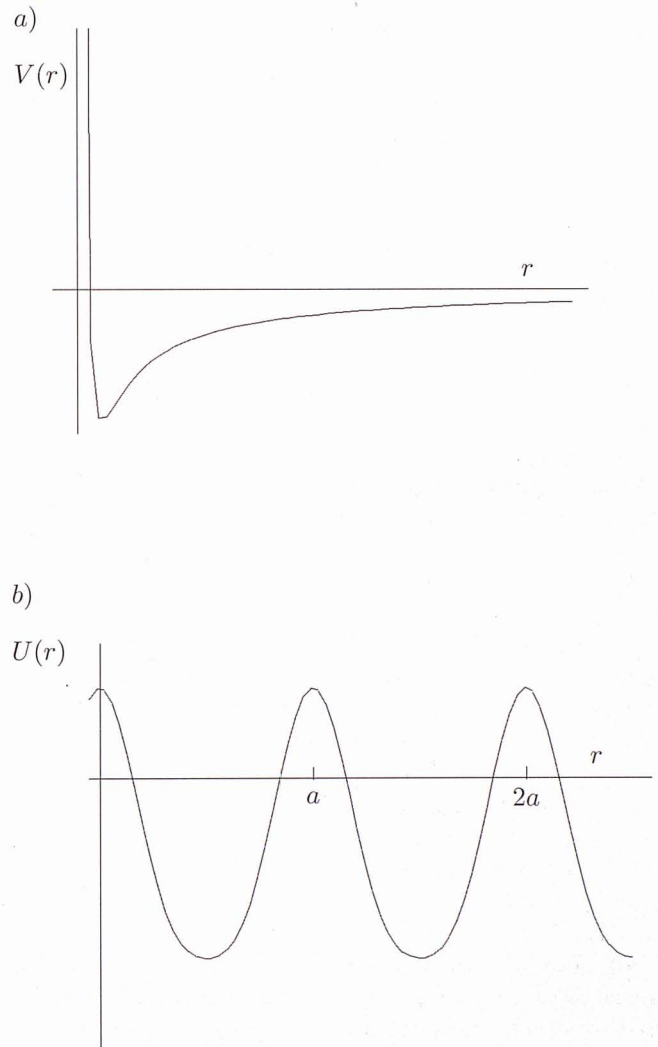


Figura 6: (a) Potencial d'interacció entre partícules $V(r)$. El mínim correspon a la distància òptima entre parelles. (b) Potencial d'interacció entre cada partícula i el substrat $U(r)$, que té la simetria de la xarxa

Cal tenir en compte també el terme d'interacció de les partícules amb el substrat $U(\mathbf{r}_i)$. Com hem vist,

els substrats són superfícies de cristalls que tenen una simetria molt ben determinada, amb un paràmetre de xarxa conegut. Encara que no coneguem exactament com és la interacció de cada partícula amb el substrat, sí que sabem que el potencial es repetirà amb la mateixa simetria (figura 6b), és a dir $U(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = U(\mathbf{r})$, on \mathbf{a} és un vector de la xarxa del substrat. Això permet expressar la interacció amb el substrat com un desenvolupament de Fourier (en dues dimensions):

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{HK} U_{HK} e^{i\mathbf{Q}_{HK}\mathbf{r}}$$

on els \mathbf{Q}_{HK} ($H, K \in Z$) són els vectors de la xarxa recíproca del substrat (més endavant n'explicarem la utilitat però ara n'hi ha prou de considerar que per un a substrat hexagonal, la xarxa recíproca també és hexagonal), i els U_{HK} són els coeficients del desenvolupament. El terme U_{00} ens dona l'energia mitjana d'interacció, que és la responsable que les partícules s'adhereixin sobre la superfície. Aquest terme és irrellevant per a l'estudi de les estructures que es formen sobre la superfície. Els altres termes tenen en compte el fet que hi haurà llocs al substrat més favorables que d'altres per a les partícules, és a dir determinen l'energia de corrugació. Podem imaginar que la superfície no és plana sinó que és ondulada (com un plàstic amb bombolles com els que s'utilitzen per embalar) i les partícules que hi ha a sobre prefereixen estar-se als mínims que als màxims. Ens centrarem en el cas de substrats hexagonals, en els quals es compleix $U_{10} = U_{01} = U_{-10} = U_{0-1} = U_{1-1} = U_{-11}$. Ens quedarem únicament amb aquests 6 primers termes del desenvolupament la qual cosa equival a dir que la superfície és de forma sinusoidal, i negligirem els termes d'ordre superior que són correccions a l'energia de corrugació. Per tant l'energia total del sistema s'escriurà:

$$H = \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i U(\mathbf{r}_i) \quad (1)$$

on el primer sumatori és sobre totes les parelles ij i el segon sobre totes les partícules. Hem definit $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Com hem esmentat abans, els dos termes de l'equació anterior poden ser similars en magnitud, i d'aquí la dificultat de fer estudis teòrics d'aquests sistemes, ja que cap dels dos termes pot tractar-se com una pertorbació a l'altre i cal incloure'ls conjuntament en els càlculs. Per això, en aquests casos, la simulació numèrica per ordinador és una eina indispensable per obtenir resultats quantitius. Ara bé, podem fer alguns raonaments qualitius. Si el terme d'interacció entre partícules és molt més important que el terme de corrugació, som en el cas més similar al dels sistemes 2d sense substrat. A baixa temperatura, les partícules es disposaran formant una fase sòlida (de fet ja hem vist que tindrà ordre posicional de quasi llarg abast) que per a aquest cas de potencial isòtrop tindrà simetria hexagonal. Aquesta fase tindrà un paràmetre de xarxa proper

a r_0 que és la distància preferida entre partícules, independentment de quin sigui el paràmetre de xarxa del substrat a . Diem que es forma una fase incommensurada. Si la interacció amb el substrat és totalment inexistente, aquesta fase hexagonal incommensurada podrà orientar-se en qualsevol direcció sobre el pla, independentment de l'orientació del substrat.

En el cas contrari, quan la interacció partícula-partícula sigui negligible enfront del potencial partícula-substrat, el que passarà és que les partícules se situaran als mínims del potencial de corrugació, independentment de la situació de les partícules veïnes, formant una fase amb la mateixa simetria i paràmetre de xarxa que el substrat. Ara bé, la repulsió a curtes distàncies entre les partícules adsorbides mai és despreciable, i per tant si les partícules no poden situar-se omplint tots els mínims del substrat perquè són massa grosses, se situaran saltant un mínim de cada dos, o tres, o els que siguin necessaris. Diem que es forma una estructura commensurada. Aquestes estructures s'anomenen (1×1) si s'omplen tots els mínims, (2×2) si s'omple un mínim cada 2, etc. En la figura 7 es mostren aquests dos casos per al cas d'un substrat amb simetria quadrada, conjuntament amb l'estructura anomenada $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sobre substrat hexagonal que és la més típica per als gasos nobles adsorbits sobre grafit, ja que a causa dels seus radis atòmics és impossible, excepte per al He i el Ne formar l'estructura 1×1 . Per al cas del Xe, de radi més gros, l'estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ també està prohibida, i es forma una estructura commensurada 2×2 .

Per al cas dels gasos nobles sobre grafit el pes dels dos termes en l'equació (1) pot variar-se canviant el nombre de partícules sobre el substrat N . Usualment s'utilitza la quantitat anomenada *coverage* (ρ) que és proporcional a la densitat de partícules sobre el substrat però es normalitza de manera que valgui 1 quan l'estructura és una estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ perfecta. Per variar ρ cal canviar la pressió del gas que es troba en contacte amb el substrat. Quan hi ha poques partícules, es troben molt separades entre elles i només hi juga el terme partícula-substrat donant lloc a una fase commensurada. Quan el *coverage* ρ augmenta la interacció partícula-partícula comença a jugar-hi i si el ρ és prou gran ($\rho > 1.8$) es forma una estructura incommensurada (figura 8).

En la zona intermèdia quan hi ha competència forta entre els dos termes és quan apareixen els efectes més interessants. Destaquem dos fenòmens importants: la rotació epitaxial de les fases incommensurades i la formació d'estructures multi-q. Per entendre-les cal abans aprofundir en el concepte de xarxa recíproca.

Xarxa recíproca i experiments de *scattering*

Quan hem introduït el model per als sistemes de partícules adsorbides hem desenvolupat el potencial partícula substrat $U(\mathbf{r})$ en sèrie de Fourier i hem vist que apareixien uns termes, cada un associat a un vec-

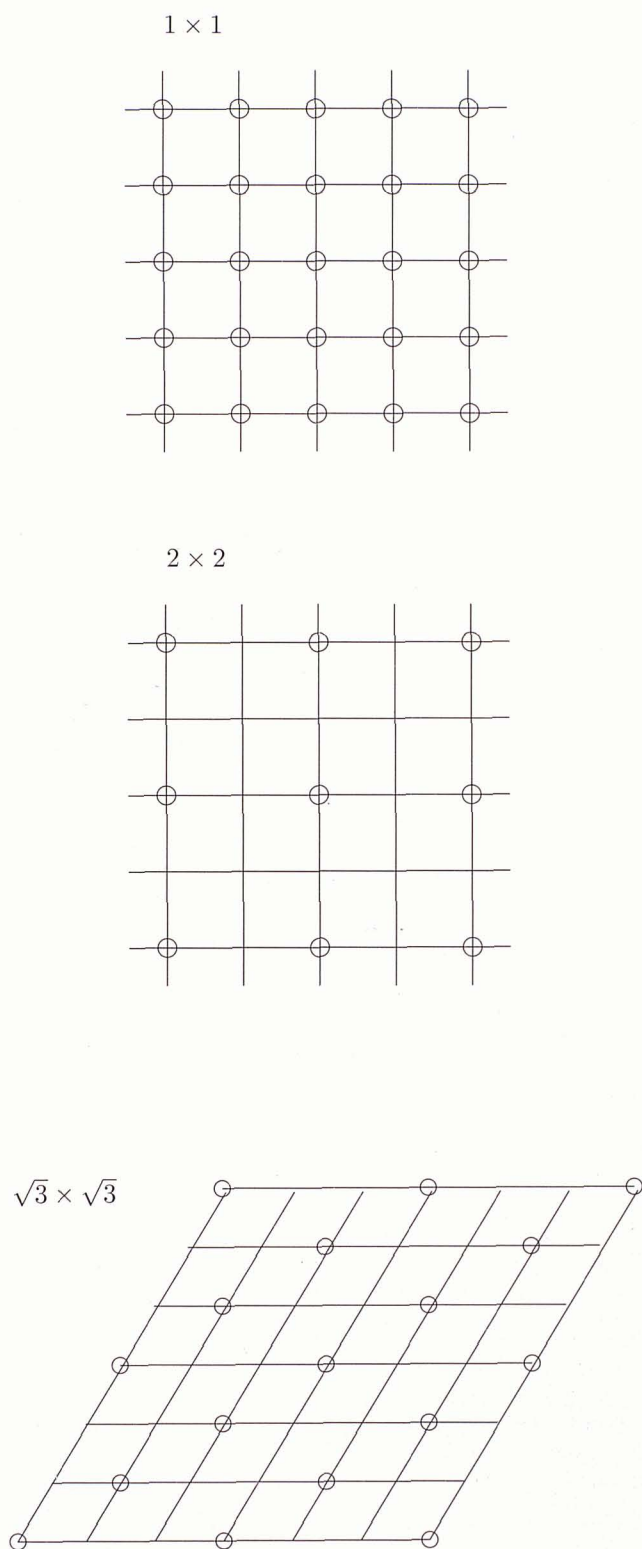


Figura 7: Exemple de diferents estructures commensurades sobre dues xarxes quadrades i sobre una xarxa hexagonal com la del grafit

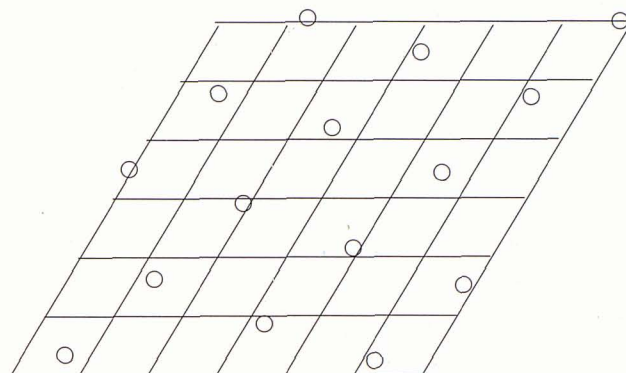


Figura 8: Exemple d'estructura incommensurada sobre una xarxa hexagonal

tor \mathbf{Q}_{HK} de l'anomenada xarxa recíproca. Per entendre què és aquesta xarxa recíproca considerem una xarxa cristal·lina constituïda per tots els punts $\mathbf{r} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b}$ on \mathbf{a} i \mathbf{b} són els vectors que defineixen la cella unitat de la xarxa. En qualsevol xarxa regular, poden identificar-se conjunts de plans paral·lels en diferents direccions. La xarxa recíproca es construeix a partir d'aquests conjunts de plans. A cada conjunt de plans separats una distància x entre si correspon un vector de la xarxa recíproca que té per mòdul $2\pi/x$ i direcció la perpendicular als plans. La figura 9 representa una xarxa rectangular i la seva xarxa recíproca (que en aquest cas és també rectangular però girada 90°) i s'hi indiquen alguns dels conjunts de plans i els seus vectors recíprocs corresponents. Cal adonar-se que els vectors \mathbf{q} de mòdul petit corresponen a plans que estan molt separats en l'espai real. Per al cas d'una xarxa hexagonal, la xarxa recíproca també és hexagonal però està girada 30° . L'interès d'aquesta xarxa recíproca no és únicament matemàtic, sinó que els experiments de *scattering* de neutrons, electrons o qualssevol partícules de fet mesuren les distàncies entre plans, i el que donen és una visió (a vegades distorsionada per altres efectes) de la xarxa recíproca i no de la xarxa real. És, per tant, lògic que la majoria de problemes es descriguin amb un llenguatge associat amb l'espai recíproc. Encara que teòricament el coneixement total de la xarxa recíproca d'una estructura implica el coneixement de la xarxa real, a la pràctica això no és cert ja que la xarxa recíproca només es pot conèixer parcialment per limitacions experimentals. De fet l'estructura real de moltes de les fases que es formen en els sistemes de partícules adsorbides és desconeguda. La figura 10 mostra uns exemples típics de xarxes recíproques associades a diferents fases adsorbides sobre grafit. En els

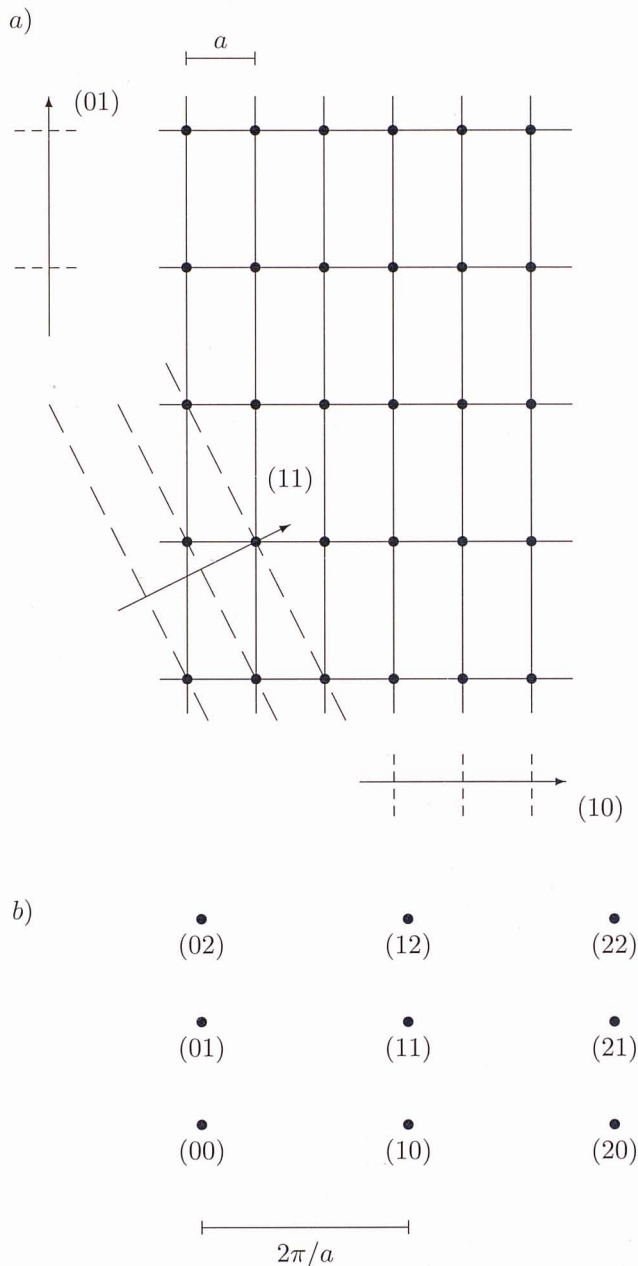


Figura 9: Xarxa real o directa de tipus rectangular (a) i la seva xarxa recíproca (b) corresponent. En la xarxa real s'indiquen alguns conjunts de plans equivalents als nusos de la xarxa recíproca (10), (01) i (11)

experiments cada un dels punts de la xarxa recíproca apareix en forma de pic de Bragg on la intensitat difractada és màxima. En primer lloc s'observen sempre els pics de Bragg associats a la xarxa recíproca del substrat. Per al cas de substrats hexagonals aquests formen una xarxa hexagonal (cercles negres petits). L'estructura de la fase adsorbida hi apareix sobreposada. Per exemple una fase incommensurada de tipus hexagonal hi apareix com una nova xarxa hexagonal de mida diferent que se sobreposa (figura 10a) de manera que cap dels seus pics de Bragg coincideix amb els del substrat (aquesta afirmació està evidentment limitada pel fet que com a màxim es pot mesurar fins a un cert valor màxim de q). La coincidència d'algun dels pics de Bragg de la fase adsorbida amb els pics del substrat és l'evidència que la fase és commensurada (figura 10b).

Rotació epitaxial

Les fases incommensurades, si no hi hagués cap efecte del substrat, podrien orientar-se en qualsevol direcció. Ara bé, quan el substrat comença a tenir importància la degeneració orientacional de les fases incommensurades es trenca, i l'estructura adsorbida s'orienta de manera que forma un angle ben determinat amb el substrat. Aquest és l'angle de rotació epitaxial ϕ (figura 10a). En molts casos varia de forma contínua quan es canvia el coverage, i en d'altres ho fa de forma discreta. Existeixen diverses teories que intenten predir quin és aquest angle per a cada sistema i coverage particular, però la veritat és que encara no existeix una explicació coherent amb tots els resultats experimentals.

La teoria més tradicional és la de Novaco i Mc Tague (Novaco, 1977), i proposa que la selecció de l'angle ϕ és deguda als efectes elàstics en el sistema adsorbit. Quan el sistema adsorbit s'orienta en determinats angles, la seva xarxa 2d és més fàcilment deformable i es pot adaptar millor al substrat. Ara bé, la teoria només funciona per al cas de partícules prou grans i falla per a partícules més lleugeres (D_2 , H_2 , etc.). A més la teoria depèn de nombrosos paràmetres que són difícilment mesurables experimentalment.

Una teoria més moderna donada per Grey i Bohr (Grey, 1992) proposa uns principis de simetria, basats en la formació dels *Moiré patterns*, que funcionen força bé per a la majoria de sistemes experimentals, encara que no dóna resultats gaire acurats. Molt recentment s'ha proposat una teoria basada en l'anàlisi de Fourier del model que s'ha descrit en aquest treball (Vives, 1993), que unifica les dues anteriors i justifica també el perquè l'angle de rotació epitaxial pot dependre de la mida i la forma del substrat.

Estructures multi-q

Les estructures incommensurades presenten usualment una degeneració 2 en l'angle de rotació epitaxial: és a dir que tan estables són els dominis girats un angle $+\phi$ que

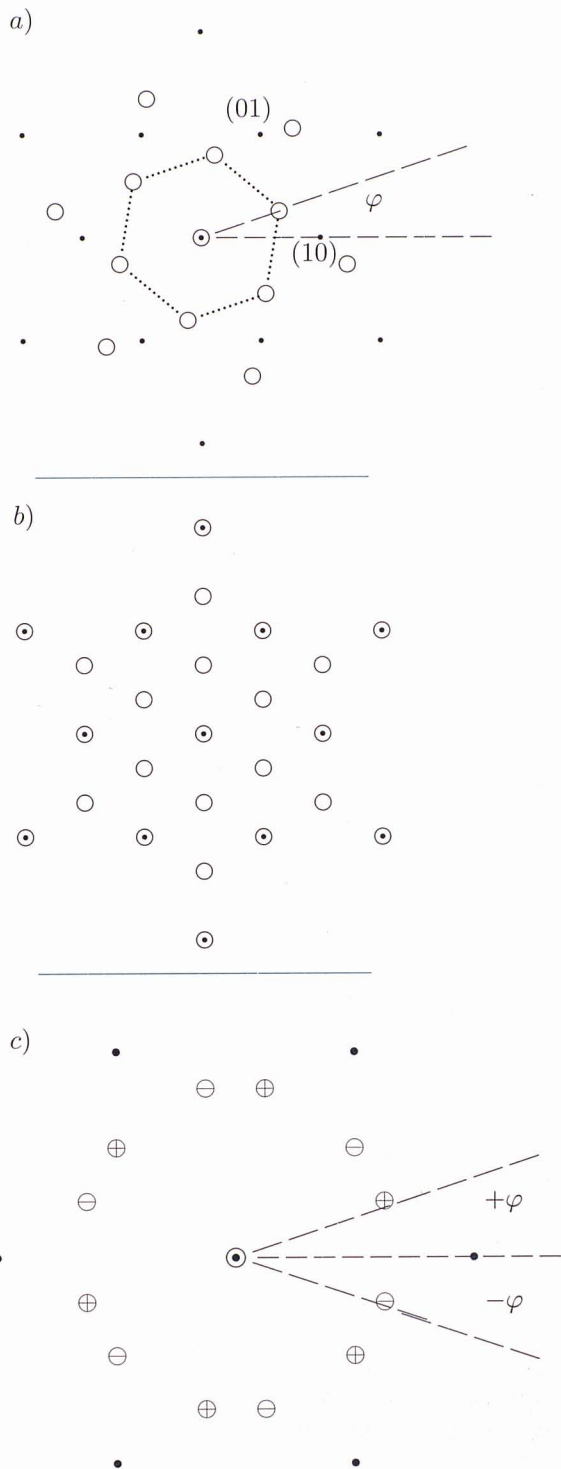


Figura 10: Imatges de l'espai recíproc corresponents a diferents estructures sobre una xarxa hexagonal. Els punts negres representen els pics de Bragg del substrat i els cercles blancs els del sistema adsorbit. a) Estructura incommensurada amb angle de rotació epitaxial. b) Estructura commensurada. c) Pics de Bragg corresponents a la superposició de dos dominis incommensurats girats, amb angles de rotació epitaxial oposats

els girats un angle $-\phi$. Quan s'estudia un sistema experimental amb una fase incommensurada, usualment s'estabilitzen dominis amb les dues orientacions i per tant en els difractograms s'observen simultàniament els pics corresponents als dos angles (figura 10c). Apareixen així 12 primers pics de Bragg (6 per cada tipus de domini). La intensitat dels pics de Bragg és proporcional a la mida dels dominis. Així els 6 pics corresponents a dominis girats $+\phi$ tindran una intensitat diferent de la dels 6 pics associats a dominis girats $-\phi$.

En els sistemes de partícules adsorbides, quan el coverage és tal que la competició entre els dos termes de l'equació (1) és molt forta s'ha observat l'aparició de fases (multi- q) que presenten els 12 pics de Bragg, tots amb la mateixa intensitat i que no corresponen a dos dominis hexagonals diferents que coexisteixen, sinó a un únic domini que cal descriure amb dos vectors recíprocs q_+ i q_- . Les simulacions de Monte Carlo permeten observar simultàniament l'espai de les q i l'espai real i comprovar si realment es tracta de fases amb un sol domini o no. S'ha comprovat com de fet són estructures força desordenades a nivell local però que presenten una simetria amb 12 direccions privilegiades. La portada d'aquesta revista mostra el diagrama de difracció corresponent a una fase d'aquestes. En aquest cas es tracta de l'anomenada fase γ del D_2 sobre grafit. Aquest diagrama de difracció s'ha obtingut per simulació, i resta pendent encara la comprovació experimental d'alguns dels seus detalls.

Conclusió

Els aspectes discutits en aquest article posen de manifest que hi ha encara molta feina per fer en la física dels sistemes bidimensionals. Encara que ja fa força anys que s'hi treballa, no existeix una teoria prou bona per explicar molts dels resultats. Experimentalment els avenços s'han multiplicat els últims anys amb el desenvolupament de noves tècniques com són la microscopia d'efecte túnel (que permet l'observació directa de les superfícies en l'espai real) i l'*scattering* amb radiació sincrotró (que millora enormement les possibilitats d'observació de l'espai recíproc). Els resultats presentats també posen de manifest que la simulació per ordinador és una tècnica indispensable per a l'estudi d'aquests sistemes ja que permet la comparació entre teoria i experiments.

Agraïments

Voldria agrair al prof. Per-Anker Lindgård i a tots els membres del Physics Department del Risø National Laboratory (Dinamarca) l'ajut rebut durant la meua estada amb ells que va permetre introduir-me en aquest tema. També agraeixo a Antoni Planes, Mariàngels Jurado i Carles Frontera els seus comentaris crítics, i al meu pare la correcció lingüística.

Bibliografia

- GREY, F., BOHR, J., A symmetry principle for epitaxial rotation, *Europhys. Lett.*, **18**, 717, (1992).
- HALPERIN, B.I., NELSON, D.R., Theory of two dimensional melting, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 121, (1978).
- KOSTERLITZ, J.M., THOULESS, D.J., Ordering metastability and phase transitions in two-dimensional systems, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 1181, (1973).
- MERMIN, N.D., Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.*, **176**, 250 (1968).
- MERMIN, N.D., WAGNER, H., Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one or two-dimensional isotropic Heisenberg models, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1133 (1966).
- NOVACO, A.D., McTAGUE, J.P., Orientational epitaxy - the orientational ordering of incommensurate structures, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 1287 (1977).
- VIVES, E., LINDGÅRD, P. A., Theory and simulation of epitaxial rotation: light particles adsorbed on graphite, *Phys. Rev. B*, **47**, (1993).

Per a qui desitgi aprofundir-hi:

- NAUMOVETS, A.G., Phase transitions in two dimensions, *Contemporary Physics*, **30**, 187, (1989).
- STRANDBURG, K.J., Two-dimensional melting, *Review of Modern Physics*, **60**, 161, (1988).
- THOULESS, D., *Condensed matter physics in less than three dimensions*, The New Physics, editat per Paul Davies, Cambridge University Press, (Cambridge 1990).

(Ve de la pàgina 1)

Aquest procés no és gens senzill: s'ha de tenir cura dels ritmes (si el nombre de becaris és excessiu, no podran ser formats adequadament), s'han de seleccionar adequadament els camps de recerca, s'han d'establir prioritats. Les empreses i institucions públiques i el govern en són els responsables col·lectius, però també les empreses privades, sense el compromís de les quals poden sorgir moltes distorsions. El sincrotró català exigirà molts esforços pressupostaris. Una de les raons de la seva instal·lació és el fet que la seva construcció ha d'estimular sectors industrials d'alta tecnologia, un dels més endarrerits a casa nostra. Una altra, que la utilització de la radiació del sincrotró ha de ser oberta a projectes de recerca pura i aplicada, i que pot estar al servei de les necessitats d'assaig d'algunes indústries. És clar a més que el sincrotró pot posar a l'abast nous mitjans de recerca que hauran de ser aprofitats pels grups d'investigació existents.

El manteniment del sincrotró exigirà igualment un esforç pressupostari altíssim. Des d'aquestes pàgines, l'única condició que posaríem –si és que podem posar-ne cap– és que aquests esforços fossin paral·lels a l'ajut a la maduració de la nostra comunitat científica. Altrament, el sincrotró pot convertir-se en un element pertorbador de la realitat científica i industrial del país.