



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-85-914

Г.М.Гавриленко

МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ
В ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Направлено в журнал
"Теоретическая и математическая физика"

1985

Введение

В проблеме описания свойств примесных поверхностных покрытий, сильно связанных с кристаллической подложкой твердого тела, т.е. хемосорбированных покрытий, в настоящее время большой интерес вызывают два аспекта. Это описание электронной структуры хемосорбированных поверхностей и описание структуры и термодинамических свойств самих адатомных покрытий. Здесь в последнее время накоплен значительный экспериментальный материал. Плодотворным методом теоретического исследования свойств поверхности является метод модельных гамильтонианов, где электронные свойства хемосорбированных покрытий описываются моделями типа обобщенного гамильтониана Андерсона ^{/1/}, а термодинамические свойства хемосорбированных атомных покрытий обычно анализируются в рамках моделей решеточного газа, т.е. моделей типа Изинга ^{/2/}. Однако, несмотря на обилие работ в этой области, большое количество частных результатов, многие фундаментальные явления физики адсорбированных поверхностей еще не поняты ^{/3/}. В этой связи рассмотрение, обобщающее несколько частных моделей и подходов и позволяющее выявить степень их ограниченности, является несомненно полезным.

В данной работе предлагается общий подход, который в теории поверхностных покрытий кристаллических подложек позволяет, исходя из первых принципов и микроскопических представлений, строго последовательно выводить модельные гамильтонианы Андерсона и Изинга, ранее вводимые в теорию полуфеноменологически. Подход основан на использовании одного варианта метода вторичного квантования, предложенного в работе ^{/4/}, а также идеях аппроксимации сложных систем более простыми моделями в смысле термодинамической эквивалентности, в духе идей метода ^{/5/}. Он позволяет рассмотреть два совершенно разных аспекта теории хемосорбции, таких, как описание электронных свойств хемосорбированных подложек и их термодинамического поведения, ранее изучавшихся отдельно, в рамках единой теоретической схемы. Это очень важно, так как такая постановка задачи позволяет выявить взаимосвязь между ними, по-новому поставить некоторые вопросы взаимодействия адсорбированных атомов с подложкой, а также взаимодействия между собой.



Общая схема

Рассмотрим систему из N взаимодействующих электронов и Z взаимодействующих ионов адатомов, находящихся во внешнем поле положительно заряженных ионных остовов подложки кристалла. Гамильтониан такой системы можно записать в виде:

$$H = H_{\Sigma} + H_A + H_{\Sigma A} \quad (I)$$

где

$$H_{\Sigma} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v_2(\vec{x}_i - \vec{x}_j) + \sum_{j=1}^N u(\vec{x}_j),$$

$$H_A = \sum_{\alpha}^Z t(\vec{R}_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^Z v_2(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}),$$

$$H_{\Sigma A} = \sum_{\alpha}^Z \sum_{j=1}^N v_3(\vec{x}_j - \vec{R}_{\alpha}).$$

Здесь H_{Σ} - гамильтониан электронной подсистемы, включающий кинетическую энергию электронов, энергию взаимодействия электронов между собой и энергию взаимодействия с ионами кристалла. Потенциал $u(\vec{x})$ взаимодействия электронов с положительно заряженным фоном ионов кристалла отражает пространственную симметрию кристалла и в него включены граничные условия на поверхности раздела вещество-вакуум. H_A - гамильтониан ионной компоненты адсорбата. Потенциал $t(\vec{R}_{\alpha})$ аналогичен $u(\vec{x})$. В H_A включено взаимодействие между ионами адсорбата; энергией колебаний ионов около равновесных положений \vec{R}_{α} центров адсорбции пренебрежено. $H_{\Sigma A}$ - энергия взаимодействия между Σ и A подсистемами. Заметим, что электронная подсистема Σ включает в себя все электроны, участвующие в образовании хемосорбционной связи, как электроны зоны подложки, так и валентные электроны атомов адсорбата. В целом система является электронейтральной. Суммирование по α в H_A и $H_{\Sigma A}$ идет по занятым центрам адсорбции.

Запишем гамильтониан (I) в представлении вторичного квантования. В качестве полного ортонормированного набора одночастичных электронных состояний будем рассматривать одноэлектронные состояния зоны чистой подложки $\{\varphi_{\vec{k}\epsilon}(x)\}$ и основные состояния валентных электронов ионов адсорбата $\{\varphi_{\alpha\epsilon}(x)\}$. Здесь $x = \{\vec{x}, \alpha\}$ - спиновая переменная, $\alpha = \pm 1$.

$$\varphi_{\vec{k}\epsilon}(x) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) \Delta_{\alpha\epsilon}, \quad \Delta_{\alpha\epsilon} = \begin{cases} 1, & \alpha = \epsilon; \\ 0, & \alpha \neq \epsilon. \end{cases} \quad (2)$$

$$\varphi_{\alpha\epsilon}(x) = \varphi_{\alpha}(\vec{x}) \Delta_{\alpha\epsilon} = \varphi(\vec{R}_{\alpha} - \vec{x}) \Delta_{\alpha\epsilon}.$$

Строго говоря, набор $\{\varphi_{\vec{k}\epsilon}(x)\} \cup \{\varphi_{\alpha\epsilon}(x)\}$ не является ортонормированным и полным. Однако сейчас это не является принципиальным, эффекты, связанные с этим, можно учесть в дальнейшем^{16,77}. Спектральные задачи на $\varphi(\vec{x})$, $\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})$ будут уточнены ниже. Ионные состояния адатомов на поверхности подложки будем описывать только на языке возможных конфигураций расположения ионов по центрам адсорбции. Поэтому, в качестве одночастичного набора для ионных состояний выберем "функции" вида:

$$\varphi_{\alpha}(\beta) = \Delta_{\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}} \equiv \Delta_{\alpha, \beta}, \quad \Delta_{\alpha, \beta} = \begin{cases} 1, & \vec{R}_{\alpha} = \vec{R}_{\beta}; \\ 0, & \vec{R}_{\alpha} \neq \vec{R}_{\beta}. \end{cases} \quad (3)$$

Индекс β пробегает по всем возможным центрам адсорбции на поверхности подложки. α - маркирует состояние; \vec{R}_{α} - центр адсорбции занят.

Несмотря на симметрию гамильтониана (I) по отношению к Σ и A подсистемам, в проблеме хемосорбции ионная и электронная компоненты не являются равноправными. Дело в том, что возможный центр адсорбции для иона адатома по существу определяется геометрическими свойствами поверхности, в то время как электрон из подложки кристалла может попасть на центр адсорбции α (т.е. в $\varphi_{\alpha\epsilon}(x)$ - состояние) только тогда, когда α - центр адсорбции уже занят ионом адсорбата. Чтобы отразить эту специфику исходной задачи, определим операторные функции электронных ψ^+ , ψ и ионных полей ϕ^+ , ϕ следующим образом:

$$\psi^+(x) = \sum_{\vec{k}\epsilon} a_{\vec{k}\epsilon}^+ \varphi_{\vec{k}\epsilon}^*(x) + \sum_{\alpha\epsilon} b_{\alpha\epsilon}^+ \varphi_{\alpha\epsilon}^*(x) N_{\alpha},$$

$$\psi(x) = \sum_{\vec{k}\epsilon} a_{\vec{k}\epsilon} \varphi_{\vec{k}\epsilon}(x) + \sum_{\alpha\epsilon} b_{\alpha\epsilon} N_{\alpha} \varphi_{\alpha\epsilon}(x), \quad (4)$$

$$\phi^+(\beta) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^+ \varphi_{\alpha}^*(\beta), \quad \phi(\beta) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\beta), \quad N_{\alpha} = c_{\alpha}^+ c_{\alpha},$$

где $a_{\vec{k}\epsilon}^+$, $b_{\alpha\epsilon}^+$, $a_{\vec{k}\epsilon}$, $b_{\alpha\epsilon}$ - ферми-операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях (\vec{k}, ϵ) , (α, ϵ) соответственно и c_{α}^+ , c_{α} - операторы Паули. Заметим, что поля ψ , ϕ не коммутируют между собой. Следуя варианту метода вторичного квантования, развитому в работе¹⁴, определим представление вторичного квантования для функции состояния системы (I) $\varphi(\vec{x}, \Gamma)$ следующим образом:

$$|c_{\varphi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!Z!}} \int d\vec{x} d\Gamma \varphi(\vec{x}, \Gamma) \prod_{j=1}^N \psi^+(x_j) \prod_{i=1}^Z \phi^+(\beta_i) |0\rangle. \quad (5)$$

Здесь

$$\int d\vec{x} = \prod_{j=1}^N \int dx_j, \quad \int dx_j = \sum_{\alpha_j} \int d\vec{x}_j, \quad \int d\Gamma = \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N, \quad |0\rangle -$$

вакуумный вектор. Установим одно фундаментальное свойство, необходимое для выполнения процедуры вторичного квантования. Для этого воспользуемся фурье-разложением функции состояния $\Psi(\vec{x}, \Gamma)$ по системе $\{\varphi_{\alpha\beta}(x)\} \cup \{\varphi_{\alpha\beta}(x)\}$. Тогда, если использовать условие их взаимной ортогональности, а также проекционное свойство оператора $N_\alpha : N_\alpha^2 = N_\alpha$, то после несложных преобразований получим:

$$\frac{1}{\sqrt{N! Z!}} \int d\vec{x} d\Gamma \varphi(\vec{x}, \Gamma) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \prod_{i=1}^Z \phi^\dagger(\beta_i) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N! Z!}} \int d\vec{x} d\vec{x}' d\Gamma \varphi(\vec{x}, \Gamma) \prod_{j=1}^N [\psi^\dagger(x_j), \psi(x'_j)] \prod_{i=1}^Z \psi^\dagger(x_i) \prod_{k=1}^Z \phi^\dagger(\beta_k) |0\rangle. \quad (6)$$

Так как равенство (6) справедливо для любой $\varphi(\vec{x}, \Gamma)$, то отсюда следует, что антикоммутатор полей $[\psi^\dagger, \psi]$ обладает свойствами обычной C -числовой δ -функции Дирака в выражениях типа (5) (заметим, что прямое вычисление этого антикоммутатора приводит к операторному выражению). Это и есть желаемый результат. Запишем его символически в виде:

$$[\psi^\dagger(x), \psi(x')] = \delta_{10}(x-x') \quad (7)$$

Определяя теперь представление вторичного квантования для оператора A обычным образом

$$C(A) |C_\varphi\rangle = |C_{A\varphi}\rangle \quad (8)$$

и учитывая свойство (7), получаем следующее выражение для гамильтониана (I) в представлении вторичного квантования, реализованного на операторных полях $\psi^\dagger, \psi, \phi^\dagger, \phi$:

$$H = \sum_{\alpha=1}^Z \epsilon_\alpha N_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^Z v_{\alpha\beta}^* N_\alpha N_\beta + \int dx \psi^\dagger(x) \cdot [-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_x^2 + u(\vec{x})] \psi(x) + \frac{1}{2} \int dx' dx \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x') \psi(x') \psi(x) + \psi(x) v_2(\vec{x}-\vec{x}') + \sum_{\alpha=1}^Z \int dx \psi^\dagger(x) \psi(x) N_\alpha v_3(\vec{x}-\vec{R}_\alpha), \quad (9)$$

где

$$\epsilon_\alpha = \epsilon(\vec{R}_\alpha), \quad v_{\alpha\beta}^* = v_2(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta).$$

Хемосорбция водородоподобных атомов

Вычислим матричные элементы в гамильтониане (9), при этом будем полагать:

- (1) все электроны чистой подложки, участвующие в образовании хемосорбционной связи, формируют одну невырожденную электронную зону;
- (2) адатомы являются водородоподобными, т.е. имеют один валентный электрон с волновой функцией, обладающей симметрией основного состояния атома водорода,

- (3) затравочные взаимодействия v_1, v_2, v_3 - чисто кулоновского вида: $v_1 = v_2 = -v_3 = e^2/|\vec{x}| = v(\vec{x})$.

Это не снижает общности подхода, но сильно упрощает оценки для матричных элементов в гамильтониане (9).

Определим следующие вспомогательные спектральные задачи:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) + f(\vec{x}) \right) \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (10)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 - v(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}). \quad (11)$$

Здесь задача (10) описывает электронные свойства чистой подложки.

$\epsilon_{\vec{k}}$ - энергетический спектр электронной зоны, $\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})$ - электронная волна типа блоховской, отвечающая "квазиимпульсу" \vec{k} и экспоненциально затухающая в вакууме. $f(\vec{x})$ - эффективный одноэлектронный потенциал, так что $u(\vec{x}) + f(\vec{x})$ - псевдопотенциал зоны подложки. Задача (11) описывает основное состояние валентного электрона адатома адсорбата с ионизационным уровнем E . В дальнейшем удобно положить:

$$\psi^\dagger(x) = \psi_{\Sigma}^\dagger(x) + \psi_A^\dagger(x), \quad \psi(x) = \psi_{\Sigma}(x) + \psi_A(x), \quad (12)$$

где

$$\psi_{\Sigma}^\dagger(x) = \sum_{\vec{k}\epsilon} a_{\vec{k}\epsilon}^\dagger \varphi_{\vec{k}\epsilon}^*(x), \quad \psi_{\Sigma} = \sum_{\vec{k}\epsilon} a_{\vec{k}\epsilon} \varphi_{\vec{k}\epsilon}(x),$$

$$\psi_A^\dagger(x) = \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}^\dagger N_\alpha \varphi_{\alpha\beta}^*(x),$$

$$\psi_A(x) = \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} N_\alpha \varphi_{\alpha\beta}(x). \quad (13)$$

Выделим из гамильтониана (9) вклад, относящийся только к чистой подложке кристалла

$$\int dx \psi_{\Sigma}^+(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\Sigma}^2 + u(\vec{x}) \right] \psi_{\Sigma}(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' \psi_{\Sigma}^+(x) \psi_{\Sigma}^+(x') \cdot \psi_{\Sigma}(x) \psi_{\Sigma}(x') v(\vec{x}-\vec{x}') \simeq \int dx \psi_{\Sigma}^+(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\Sigma}^2 + v(\vec{x}) \right] \psi_{\Sigma}(x) = \sum_{k_0} \epsilon_{\Sigma} n_{k_0},$$

$$n_{\vec{k}_0} = a_{\vec{k}_0}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} \quad (I4)$$

Здесь $v(\vec{x}) = u(\vec{x}) + f(\vec{x})$ и учтено соотношение (I0). Предполагается, что одноэлектронный эффективный потенциал $f(\vec{x})$, обусловленный электронным окружением, можно рассчитать в одной из самосогласованных схем типа хартриевских.

Одноэлектронное слагаемое, отвечающее изолированному адатому, дает вклад вида:

$$\sum_{\alpha\beta} E N_{\alpha} n_{\alpha\beta} \quad (I5)$$

где $n_{\alpha\beta} = b_{\alpha\beta}^{\dagger} b_{\alpha\beta}$ и учтено соотношение (II).

При оценке оставшихся матричных элементов пренебрежем перекрытием волновых функций $\psi_{\alpha}(\vec{x})$, $\psi_{\beta}(\vec{x})$, когда $\alpha \neq \beta$, и в силу сильной локализованности волновых функций $\{\psi_{\alpha}(\vec{x})\}$ применим разложение типа мультипольного. Например:

$$\int d\vec{x} d\vec{x}' \psi_{\alpha}^*(\vec{x}) \psi_{\beta}^*(\vec{x}') \psi_{\beta}(\vec{x}') \psi_{\alpha}(\vec{x}) v(\vec{x}-\vec{x}') = \int d\vec{x} d\vec{x}' \times$$

$$|\psi_{\alpha}(\vec{x})|^2 |\psi_{\beta}(\vec{x}')|^2 \left[1 + (\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}) \cdot \nabla_{\vec{R}_{\alpha}} + (\vec{x}'-\vec{R}_{\beta}) \cdot \nabla_{\vec{R}_{\beta}} + \dots \right] v(\vec{R}_{\alpha}-\vec{R}_{\beta}), \quad (I6)$$

или же

$$\int d\vec{x} d\vec{x}' \psi_{\alpha}^*(\vec{x}) \psi_{\beta}^*(\vec{x}') \psi_{\beta}(\vec{x}') \psi_{\alpha}(\vec{x}) v(\vec{x}-\vec{x}') = \int d\vec{x} d\vec{x}' \times$$

$$|\psi_{\beta}(\vec{x}')|^2 |\psi_{\alpha}(\vec{x})|^2 \left[1 + (\vec{x}'-\vec{R}_{\beta}) \cdot \nabla_{\vec{R}_{\beta}} + \dots \right] v(\vec{x}-\vec{R}_{\beta}) \quad (I7)$$

Тогда последовательно оценивая каждый матричный элемент в духе (I7), (I6),

используя симметрию волновых функций $\psi(\vec{x})$ (отсутствие дипольного момента) и принимая во внимание (I4) и (I5), можно получить следующее выражение для гамильтониана (9), если ограничиться вкладом не выше "дипольного"

$$H = \sum_{k_0} \epsilon_{\Sigma} n_{k_0} + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[(t_{\alpha} - \int d\vec{x} \sum_{k_0} v(\vec{R}_{\alpha}-\vec{x}) \psi_{\Sigma}^*(\vec{x}) \times \right.$$

$$\left. \psi_{\Sigma}(\vec{x}) a_{\vec{k}_0}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} \right) \left(\sum_{\beta} n_{\alpha\beta} - 1 \right) + E \sum_{\beta} n_{\alpha\beta} + U n_{\alpha\beta} n_{\alpha-\beta} + \right.$$

$$\left. \sum_{k_0} (1-n_{\alpha-k_0}) (V_{\alpha\vec{k}} b_{\alpha\beta}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} + \text{к.с.}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[q_{\alpha} q_{\beta} v_{\alpha\beta} + 2q_{\alpha} \times \right.$$

$$\left. \sum_{k_0} (V_{\beta\vec{k}(\alpha)} b_{\beta\beta}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} + \text{к.с.}) \right]. \quad (I8)$$

Из условия электронейтральности невозмущенной подложки следует, что взаимодействие иона адатома с ионами подложки в пренебрежении поляризационными эффектами должно уравновешиваться взаимодействием иона адатома с электронами подложки, т.е.

$$t(\vec{R}_{\alpha}) = \int d\vec{x} \rho_0(\vec{x}) v(\vec{R}_{\alpha}-\vec{x}), \quad \rho_0(\vec{x}) = \sum_{k_0} \langle n_{k_0} \rangle_0 |\psi_{\Sigma}(\vec{x})|^2 \quad (I9)$$

где $\rho_0(\vec{x})$ - невозмущенная плотность электронов в чистой подложке. Эффекты, связанные с учетом этой поляризации, кратко обсуждены в [8]. Если пренебречь вкладом поляризационных эффектов, по сравнению с остальными слагаемыми в одноэлектронную часть в (I8), то окончательно получим:

$$H = \sum_{k_0} \epsilon_{\Sigma} n_{k_0} + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[E \sum_{\beta} n_{\alpha\beta} + U n_{\alpha\beta} n_{\alpha-\beta} + \right.$$

$$\left. \sum_{k_0} (1-n_{\alpha-k_0}) (V_{\alpha\vec{k}} b_{\alpha\beta}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} + \text{к.с.}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \times$$

$$\left[q_{\alpha} q_{\beta} v_{\alpha\beta} + 2q_{\alpha} \sum_{k_0} (V_{\beta\vec{k}(\alpha)} b_{\beta\beta}^{\dagger} a_{\vec{k}_0} + \text{к.с.}) \right], \quad (20)$$

где выражение (20) сформулировано в традиционных параметрах модели Андерсона (I): ϵ_{Σ} - спектр электронной зоны чистой подложки,

E - ионизационный уровень адатома; $U = \int d\vec{x} d\vec{x}' |\psi(\vec{x})|^2 \times |\psi(\vec{x}')|^2 v(\vec{x}-\vec{x}')$ - кулоновское отталкивание на адатоме между электронами с противоположно направленными спинами; $V_{\alpha\vec{k}} = - \int d\vec{x} \psi_{\alpha}^*(\vec{x}) \psi_{\Sigma}(\vec{x}) v(\vec{R}_{\alpha}-\vec{x})$ - взаимодействие, обусловленное обменом электронами между подложкой и адатомом; $v_{\alpha\beta}$ - кулоновское взаимодействие, $V_{\beta\vec{k}(\alpha)}$ - взаимодействие, обусловленное обменом электронами между адсорбционными центрами α и β через зону подложки; $q_{\alpha} = 1 - \sum_{\beta} n_{\alpha\beta}$ - оператор заряда адатома; к.с. обозначает эрмитово-сопряженное слагаемое; $V_{\beta\vec{k}(\alpha)} = - \int d\vec{x} \psi_{\beta}^*(\vec{x}) \psi_{\Sigma}(\vec{x}) v(\vec{R}_{\alpha}-\vec{x})$.

Аппроксимирующие гамильтонианы

Описание (20) достаточно сложно, так как в (20) "перепутаны" электронные и ионные компоненты $\Sigma + A$ системы. Однако часто исследуют только или термодинамические свойства хемосорбционных покрытий [2], или же только электронные свойства $\Sigma + A$ системы [3]. Предложим метод, позволяющий построить аппроксимирующие гамильтонианы для описания указанных свойств исходной системы.

Перепишем гамильтониан (20) в виде:

$$H = \sum_{k_0} \epsilon_{\Sigma} n_{k_0} + \sum_{\alpha} \hat{\delta}_{\alpha} N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{\delta}_{\alpha\beta} N_{\alpha} N_{\beta} \quad (21)$$

где

$$\hat{\delta}_\alpha = \sum_{\kappa\epsilon} E_{\kappa\epsilon} n_{\kappa\epsilon} + U n_{\alpha\epsilon} n_{\alpha-\epsilon} + \sum_{\kappa\epsilon} (1-n_{\alpha-\epsilon}) (V_{\alpha\kappa} \hat{b}_{\kappa\epsilon}^+ Q_{\kappa\epsilon} + \text{к.с.}) \quad (22)$$

$$\hat{\delta}_{\alpha\beta} = q_\alpha q_\beta v_{\alpha\beta} + 2q_\alpha \sum_{\kappa\epsilon} (V_{\beta\kappa} \hat{b}_{\kappa\epsilon}^+ Q_{\kappa\epsilon} + \text{к.с.})$$

и определим модельную систему H_0 :

$$H_0 = H_1 + H_2 + C \quad (23)$$

Здесь

$$H_1 = \sum_{\alpha} \delta_\alpha N_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \delta_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta$$

$$H_2 = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} n_{\kappa\epsilon} + \sum_{\alpha} v_\alpha \hat{\delta}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v_{\alpha\beta} \hat{\delta}_{\alpha\beta}$$

$$C = -\sum_{\alpha} \delta_\alpha v_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \delta_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}$$

Величины $\delta_\alpha, \delta_{\alpha\beta}, v_\alpha, v_{\alpha\beta}$ - пока свободные C -числовые параметры. Потребуем термодинамической эквивалентности модельной системы (23) и исходной системы (21), т.е. потребуем, чтобы свободные энергии F системы (21) и F_0 (23) совпадали. Тогда, согласно известной формуле

$$F = F_0 + \int_0^1 d\lambda \langle \Delta H \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H} \quad (24)$$

где $\Delta H = H - H_0$, $\langle \dots \rangle_H = \text{Sp} \{ \dots e^{-\frac{H}{\theta}} \} / \text{Sp} \{ e^{-\frac{H}{\theta}} \}$.

Из (24) можно получить следующие два условия на параметры δ, v :

$$\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha - v_\alpha] \cdot [\hat{\delta}_\alpha - \delta_\alpha] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H} = 0$$

$$\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha N_\beta - v_{\alpha\beta}] \cdot [\hat{\delta}_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H} = 0 \quad (25)$$

При выполнении условий (25) системы H и H_0 термодинамически эквивалентны. Это значит, что совпадают любые их термодинамические потенциалы, в том числе и внутренние энергии:

$$\langle H \rangle_H = \langle H_0 \rangle_{H_0} \equiv \langle H_0 \rangle_0 \quad (26)$$

где

$$\langle H_0 \rangle_0 = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} \langle n_{\kappa\epsilon} \rangle_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} v_\alpha \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_0 +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v_{\alpha\beta} \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_0 + \sum_{\alpha} \delta_\alpha \langle N_\alpha \rangle_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0 +$$

$$+ C$$

Положим теперь вначале:

$$v_{\alpha\beta} = \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0 = v_{\alpha\beta}(\delta_\alpha; \delta_\beta),$$

$$v_\alpha = \langle N_\alpha \rangle_0 = v_\alpha(\delta_\alpha; \delta_\beta) \quad (27)$$

В этом случае $\langle H_0 \rangle_0$ можно записать в виде:

$$\langle H_0 \rangle_0 = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} \langle n_{\kappa\epsilon} \rangle_E + \sum_{\alpha} \langle N_\alpha \rangle_0 \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_E +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0 \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_E = \langle H_E \rangle_E \quad (28)$$

где

$$H_E = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} n_{\kappa\epsilon} + \sum_{\alpha} \langle N_\alpha \rangle_0 \hat{\delta}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0 \hat{\delta}_{\alpha\beta}$$

Для определения параметров δ_α и $\delta_{\alpha\beta}$ из (25) имеем следующие уравнения:

$$\delta_\alpha = \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_E + \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha - \langle N_\alpha \rangle_0] [\hat{\delta}_\alpha - \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_E] \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha - \langle N_\alpha \rangle_0] \rangle_{H_\lambda}}$$

$$\delta_{\alpha\beta} = \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_E + \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha N_\beta - \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0] [\hat{\delta}_{\alpha\beta} - \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_E] \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle [N_\alpha N_\beta - \langle N_\alpha N_\beta \rangle_0] \rangle_{H_\lambda}} \quad (29)$$

Из равенства (26) и (28) следует, что

$$\langle H \rangle_H = \langle H_E \rangle_E \quad (30)$$

т.е. системе (21) можно поставить в соответствие термодинамически эквивалентную электронную подсистему H_E . Гамильтониан H_E будет аппроксимировать электронные свойства хемосорбированных покрытий. Заметим, что в H_E аддитивным образом входит константа, переопределяющая энергию электронной системы на величину вклада ионной подсистемы. Если положить

$$\delta_\alpha = \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_2 = \delta_\alpha(v_\alpha; v_\beta)$$

$$\delta_{\alpha\beta} = \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_2 = \delta_{\alpha\beta}(v_\alpha; v_\beta) \quad (31)$$

тогда вместо (28) будем иметь

$$\langle H_0 \rangle_0 = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} \langle n_{\kappa\epsilon} \rangle_2 + \sum_{\alpha} \langle \hat{\delta}_\alpha \rangle_2 \langle N_\alpha \rangle_I +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle \hat{\delta}_{\alpha\beta} \rangle_2 \langle N_\alpha N_\beta \rangle_I = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} \langle n_{\kappa\epsilon} \rangle_2 + \langle H_I \rangle_I \quad (32)$$

где

$$H_I = \sum_{\alpha} \langle \hat{x}_{\alpha} \rangle_2 N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle \hat{x}_{\alpha\beta} \rangle_2 N_{\alpha} N_{\beta},$$

а для параметров ν_{α} , $\nu_{\alpha\beta}$ получим следующие уравнения:

$$\nu_{\alpha} = \langle N_{\alpha} \rangle_I + \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{x}_{\alpha} - \langle \hat{x}_{\alpha} \rangle_2] [N_{\alpha} - \langle N_{\alpha} \rangle_I] \rangle_{H_{\lambda}}}{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{x}_{\alpha} - \langle \hat{x}_{\alpha} \rangle_2] \rangle_{H_{\lambda}}},$$

$$\nu_{\alpha\beta} = \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle_I + \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{x}_{\alpha\beta} - \langle \hat{x}_{\alpha\beta} \rangle_2] [N_{\alpha} N_{\beta} - \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle_I] \rangle_{H_{\lambda}}^{(33)}}{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{x}_{\alpha\beta} - \langle \hat{x}_{\alpha\beta} \rangle_2] \rangle_{H_{\lambda}}}$$

Аналогично, из (32) и (26) следует, что

$$\langle H \rangle_H = \sum_{\kappa\epsilon} \epsilon_{\kappa\epsilon} \langle M_{\kappa\epsilon}^2 \rangle_2 + \langle H_I \rangle_I, \quad (34)$$

т.е. внутреннюю энергию системы (2I) можно представить в виде суммы 2 аддитивных вкладов: энергии, обусловленной "возмущенной" электронной подсистемой подложки, и энергии адсорбированных атомов (ионов адатомов, "перенормированных" за счет электронной подсистемы). Гамильтониан H_I будет описывать термодинамические свойства хемосорбционных атомных покрытий.

Заключение

Полученные гамильтонианы H_I и H_E широко известны в теории хемосорбции как гамильтонианы типа Изинга и обобщенной модели Андерсона, вводимые ранее полуфеноменологически. Гамильтониан H_I описывает термодинамические свойства хемосорбированных покрытий на кристаллических подложках. Для всех энергетических параметров, входящих в него, из микроскопических соображений получены явные выражения. Параметр δ_{α} , определяемый соотношениями (31) и (33), отвечает взаимодействию адатома с поверхностью подложки кристалла. Он определяет возможный тип центра адсорбции ^{19/}. (Для квадратной решетки это может быть центральная, мостиковая и т.д. связь). Параметр $\delta_{\alpha\beta}$ есть взаимодействие между двумя расположенными на центрах адсорбции α и β адатомами. Его можно разделить на две части.

$$\delta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}^{\kappa} + \delta_{\alpha\beta}^{In}. \quad (35)$$

Здесь $\delta_{\alpha\beta}^{\kappa} = \nu_{\alpha\beta}^{\kappa} \langle q_{\alpha} q_{\beta} \rangle_2$ экранированное за счет поляризационных эффектов подложки кулоновское взаимодействие между адатомами. В случае нейтральной хемосорбции, когда $\langle q_{\alpha} \rangle_E = 0$, оно сильно подавлено; $\delta_{\alpha\beta}^{\kappa} \approx \nu_{\alpha\beta}^{\kappa} \exp[-|\kappa^2 - \beta^2|/\xi]$, где ξ - корреляционная длина. В этом случае основной вклад во взаимодействие между адатомами дает косвенное взаимодействие $\delta_{\alpha\beta}^{In}$, обусловленное обменом электронами между адатомами через подложку кристалла.

$$\delta_{\alpha\beta}^{In} = 2 q_{\alpha} \sum_{\kappa\epsilon} \langle V_{\beta\kappa}(\alpha) \nu_{\beta\epsilon}^+ q_{\kappa\epsilon} \rangle_2 + \text{к.с.} \quad (36)$$

Взаимодействие $\delta_{\alpha\beta}$ определяет, куда "сядет" второй адатом на поверхность кристалла по отношению к первому, т.е. определяет структуру хемосорбционного покрытия. Здесь следует заметить, что конкретный вид параметров δ_{α} , $\delta_{\alpha\beta}$ сильно зависит от симметрии основных состояний валентных электронов адатомов, которая существенно использовалась при оценке матричных элементов гамильтониана (9). Гамильтониан H_E описывает электронную структуру хемосорбированных покрытий кристаллических подложек. Разработанный подход можно применять и к описанию свойств чистой поверхности (как электронных, так и структурных), если рассматривать граничный поверхностный слой вещества как слой адсорбированных атомов.

Уравнения (27) и (31) носят формальный характер и полезны, если их правая часть аппроксимируется более простыми выражениями. Например, если рассматривать ΔH как малое возмущение системы H_0 , тогда в нулевом по ΔH приближении уравнения (27) и (31) становятся эквивалентными и сводятся к уравнениям.

$$\nu_{\alpha} = \langle N_{\alpha} \rangle_I, \quad \delta_{\alpha} = \langle \hat{x}_{\alpha} \rangle_E, \\ \nu_{\alpha\beta} = \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle_I, \quad \delta_{\alpha\beta} = \langle \hat{x}_{\alpha\beta} \rangle_E. \quad (37)$$

Однако формально точные представления (27) и (31) полезны, так как позволяют строить такие аппроксимации регулярным образом, например, по теории возмущения. Малым параметром в теории хемосорбции может служить поверхностная концентрация адатомных покрытий.

Развитая выше схема описания предполагает, что электронные свойства чистой подложки адекватно описываются зонной теорией, т.е. применима к описанию хемосорбции на металлах. В случаях, когда у волновых функций электронов подложки, участвующих в образовании хемосорбционной связи, более ярко выражены атомные свойства, электроны подложки необходимо описывать функциями Ванье.

Между моделями H и H_I , H_E установлена термодинамичес-

кая эквивалентность. Это означает, что совпадают все макроскопические величины у этих систем, являющиеся термодинамическими функциями или же выражающиеся через термодинамические функции. Что же касается вопроса эквивалентности у этих систем более тонких эффектов, не являющихся термодинамическими, например, корреляционных эффектов и др., то это требует специального исследования и пока остается открытым.

В заключение автор благодарит профессора В.К. Федянина за неоднократные полезные обсуждения рассматриваемой проблемы.

Литература

1. News D.M. Phys. Rev., v. 178, p. 1123, 1969.
2. Федянин. ЭЧАЯ, т. 9, вып. 4, с. 658-695, 1978.
3. Теория хемосорбции. Сборник статей, "Мир", М., 1983.
4. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. Сообщение ОИЯИ, P17-80-239, Дубна, 1980.
5. Боголюбов Н.Н. (мл.). Метод исследования модельных гамльтонианов. "Наука", Москва, 1974.
6. Zitkova J., River N., J. Phys. C., v. 3, p. L71, 1970.
7. Kanamori J., Tarakura K., Yamada K. Prog. Theor. Phys., v. 41, p. 1426, 1969.
8. Эйнштейн Т., Герц Д., Шриффер Д. Проблема теории хемосорбции. В сб. статей /3/.
9. Einstein T.L., Schriffier S.R., Phys. Rev., v. 7, No 8, p. 3629, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 декабря 1985 года.

Гавриленко Г.М.

P17-85-914

Метод вторичного квантования в теории
поверхностных покрытий

Предложен новый микроскопический подход к описанию термодинамических свойств хемосорбированных покрытий. В рамках его выводятся модели для описания структурных и электронных свойств покрытий.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод автора

Gavrilenco G.M.

P17-85-914

Second Quantization in the Theory
of Surface Overlayers

A new microscopic approach is applied to describe the thermodynamic properties of chemisorbed overlayers. It is used to develop models for describing the structure and electronic properties of the overlayers.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985