



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P17-86-544

Г.М.Гавриленко

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТОХАСТИЧНОСТИ  
В ТЕОРИИ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Направлено на VI школу "Современные  
тенденции в физике твердого тела"  
Лейпциг, октябрь, 1986 г.

**1986**

## Введение и постановка задачи

В последнее время значительные теоретические и экспериментальные усилия прилагаются к изучению свойств субмонослойных покрытий кристаллических подложек твердых тел. Это объясняется как многообразием возникающих здесь физических эффектов, так и практическими нуждами, связанными прежде всего с проблемами катализа, гидролиза и коррозии. Большинство развиваемых здесь теоретических методов носит полуфеноменологический характер, направленный на формулировку модельных представлений, в рамках которых можно объяснить тот или иной круг экспериментально наблюдаемых явлений. В настоящее время существует несколько независимых направлений в исследовании свойств субмонослойных покрытий. Условно их можно выделить в следующие.

1. Описание термодинамических свойств субмонослойных покрытий, связанных с образованием определенных регулярных структур на кристаллической поверхности подложки, фазовыми переходами между ними, изучением теплот адсорбции и др. Такое описание достигается при помощи использования или чисто термодинамических методов<sup>/1/</sup>, или построения полуфеноменологических моделей типа двумерного решеточного газа<sup>/2/</sup>.

2. Описание электронных свойств хемосорбированных поверхностей, т.е. изучение индуцированного примесью перераспределения зарядов между адсорбатом (адсорбированным атомом или адатомом) и адсорбентом (подложкой), примесных электронных зон и т.д. С этой целью разрабатываются методы, связанные с решением соответствующего уравнения Шредингера, использованием метода функционала плотности (некоторой вариационной модификации точного уравнения Шредингера<sup>/3/</sup>) или же методов, связанных с полуфеноменологическим конструированием модельных гамильтонианов типа Хиккеля, Паризера - Парра - Попла, Хаббарда и Андерсона<sup>/4/</sup>, описывающих в рамках тех или иных приближений взаимодействие локализованной примесной орбитали с электронами подложки.

3. Описание вибрационных свойств примесных адатомов, дающих богатую информацию о симметрии адсорбированной ячейки, типа возникающих здесь связей и т.д.<sup>/5/</sup>.

4. В последнее время стали накапливаться экспериментальные данные, и делаются попытки построения теоретических моделей для описания свойств поверхностной диффузии примесных атомов по подложке, т.е. изучение миграционных свойств адатомов<sup>/6/</sup>.

Эти, на первый взгляд, совершенно различные аспекты адсорбции в самом деле сильно связаны между собой. В теоретическом плане это

проявляется в том, что зачастую для формулировки полуфеноменологической модели в одном из указанных направлений исследований необходима информация о физических характеристиках других. Так, например, при построении моделей типа решеточного газа для описания возникающих здесь структурных фазовых переходов<sup>/2/</sup> необходимо знание констант связи примеси с подложкой, а также константы взаимодействия примесных атомов между собой. Эти характеристики полностью определяются электронными свойствами системы адсорбат-адсорбент. Чтобы лучше понять характер возникающих трудностей при попытке развития обобщенных микроскопических методов для описания свойств субмонослойных покрытий, обратимся к следующим микроскопическим представлениям, часто используемым в теории. Для определенности в дальнейшем будем рассматривать хемосорбцию водородоподобных адатомов на металлах. Адсорбент, кристалл металла, имеющий свободную поверхность, обычно описывается некоторым рельефом потенциальной энергии, создаваемым положительно заряженным фоном регулярно расположенных ионных остовов кристалла и электронной ферми-жидкостью, находящейся в этом потенциальном поле, так что в целом система электронейтральна. Например, в модели желе потенциальная энергия положительно заряженного ионного фона описывается в виде

$$-e^+ \varphi_+(z) = -e^+ \bar{\varphi}_+ \quad \text{при } z \leq 0; \quad \text{при } z > 0 \quad \bar{\varphi}_+ = 0.$$

Зарядовая плотность  $\bar{\varphi}_+$  параметризуется радиусом сферы  $z_s$ , содержащей один валентный электрон на атом:  $z_s = \sqrt[3]{3/4\pi \bar{\varphi}_+}$ . (Ось  $z$  направлена перпендикулярно к поверхности). На свободной поверхности металла имеются определенные центры  $R_0^a$ , на которые могут адсорбироваться примесные атомы. Центр адсорбции может быть или занятым, или пустым. Вообще, расчет положений возможных центров адсорбции - сложная самосогласованная задача, основанная на минимизации энергии основного состояния системы адсорбат-адсорбент относительно положений адатомов. Однако для регулярных подложек положение центров адсорбции совпадает с точками высокой симметрии кристаллической поверхности подложки, которые можно легко определить из геометрических соображений. Таким образом, единственным вариационным параметром является высота равновесного положения иона адатома относительно плоскости поверхности подложки. Адсорбат, примесный атом, представляется в виде положительно заряженного ионного остова и соответствующего числа валентных электронов, принимающих участие в образовании связи с поверхностью. Когда атом находится на центре адсорбции, волновые функции его валентных электронов смешиваются с волновыми функциями электронной зоны. В результате гибридизации электронных состояний из-за перестройки энергетического спектра в коллективизированной электронной подсистеме

теме возникает сильная химическая связь между атомом и подложкой. Ионы адатомов могут колебаться около равновесных положений центров адсорбции, а также, при достаточной энергии, мигрировать по различным центрам адсорбции. Легко написать гамильтониан такой системы:

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

$$\text{где } H_{\Sigma} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(\vec{x}_i - \vec{x}_j) + \sum_{j=1}^N t(\vec{x}_j),$$

$$H_A = \sum_{l=1}^M \frac{\hat{p}_l^2}{2m_A} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \sum_{j=1}^M t(\vec{R}_j), \quad H_{\Sigma A} = \sum_{i,j}^{N,M} V(\vec{x}_i - \vec{R}_j).$$

Здесь  $H_{\Sigma}$ ,  $H_A$  - гамильтонианы электронной и ионной подсистем соответственно. Они включают в себя кинетическую энергию, энергию кулоновского электростатического отталкивания и энергию взаимодействия с полем, создаваемым ионами кристаллической подложки.

$$t(\vec{x}) = \sum_{f \in R^+} u_f(\vec{x}), \quad t(\vec{R}) = \sum_{f \in R^+} u_f(\vec{R}).$$

Буквой  $f$  обозначены фиксированные положения ионов решетки кристалла, регулярным образом заполняющих полупространство  $R^+$ . Слагаемое  $H_{\Sigma A}$  учитывает энергию кулоновского взаимодействия между  $\Sigma$  и  $A$  подсистемами. Заметим, что в гамильтониан  $H_{\Sigma}$  совершенно равноправным образом входят все электроны, участвующие в образовании хемосорбированной связи, как электроны зоны подложки, так и валентные электроны. Гамильтониан  $H_A$  содержит ионные остовы адсорбированных атомов.  $N$  - общее число электронов,  $M$  - число адатомов на поверхности металла. В дальнейшем  $N, M$  будут считаться фиксированными. Далее, следуя в духе подхода, развитого Н.Н. Боголюбовым при формулировке полярной модели металла [7], естественно провести процедуру вторичного квантования модели (I). В качестве одночастичного базиса электронных состояний можно выбрать одноэлектронные волновые функции чистой подложки металла  $\{\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\}$  и набор валентных состояний атомов примеси  $\{\varphi_{\alpha f}(\vec{x})\} = \{\varphi_{\alpha}(\vec{R}_\alpha - \vec{x})\}$ , а в качестве одночастичных ионных состояний адатомов - вибрационные состояния ионных остовов адатомов  $\{\varphi_{k_1 z}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{k_1} e^{i k_1 \vec{R}_\alpha} \varphi_{k_1 z}(\vec{R})\}$ , рассчитанные в некотором эффективном потенциале поверхности кристалла. Ниже приведены спектральные задачи на эти функции:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 + V(\vec{x}) \right] \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) = E_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (2)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 + t(\vec{x}) + e^2 \int d\vec{x}' \frac{\rho(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} + V_{e-ch}(\vec{x}, \rho(\vec{x})) \right] \varphi_{\alpha f}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k}} \varphi_{\alpha f}(\vec{x}), \quad (3)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{R}}^2 + t(\vec{R}) + f(\vec{R}) \right] \varphi_{k_1 z}(\vec{R}) = \epsilon_{k_1 z} \varphi_{k_1 z}(\vec{R}). \quad (4)$$

Задача (2) - спектральная задача на собственные функции валентных электронов водородоподобных адатомов; (3) - спектральная задача на волновые функции электронной зоны подложки, участвующей в образовании хемосорбированной связи; (4) - спектральная задача на вибрационные состояния ионов адатомов.  $\vec{k}$  - квазиимпульс электронов зоны подложки,  $f$  - нумерует состояния валентных электронов адатомов,  $k_1$  - квазиимпульс ионов адатомов [6],  $z$  - маркирует моды колебаний, зависящие от типа симметрии хемосорбированной ячейки и классифицированные по неприводимым представлениям точечной группы её симметрии. Мы не будем приводить здесь выражения для эффективных потенциалов  $V(\vec{x}, \rho(\vec{x})), f(\vec{x})$ . Заметим только, что их можно определить самосогласованным образом в рамках модели (I) после выполнения процедуры вторичного квантования. Однако трудность применения стандартной процедуры вторичного квантования [8] состоит в том, что фазовое пространство состояний электронной подсистемы зависит от конфигурации расположения ионов адатомов по центрам адсорбции  $\vec{R}_\alpha^0$  и в общем случае, при учете миграции адатомов, не определено. Этот факт составляет основную специфику рассматриваемой задачи. Аналогичные проблемы возникают не только в задаче хемосорбции, но и при построении последовательной микроскопической теории сплавов и в других примесных задачах.

В дальнейшем основное внимание будет уделено обобщению подхода, развитого Боголюбовым в теории полярной модели металла, на случай задачи хемосорбции. Это приводит к необходимости обобщения метода вторичного квантования на системы, включающие в себя стохастический элемент - фазовую неопределенность части состояний. Отметим, что после построения представления вторичного квантования для гамильтониана (I) задача формулировки моделей для описания свойств субмонослойных покрытий в некотором смысле упрощается, так как она сводится к оценке между собой матричных элементов гамильтониана (I) в представлении вторичного квантования и ограничению вкладами только доминирующих взаимодействий, отвечающих конкретным условиям задачи. Эта операция, хотя и представляется иногда довольно громоздкой, не содержит в себе принципиальных трудностей [9].

#### Построение представления вторичного квантования

Чтобы учесть эффекты, связанные с перекрытием волновых функций  $\langle \varphi_{\vec{k}} | \varphi_{\alpha f} \rangle$ ,  $\langle \varphi_{\alpha f} | \varphi_{\alpha' f'} \rangle$ ,  $\langle \varphi_{\alpha z} | \varphi_{\alpha' z'} \rangle \neq 0$ , следуя Боголюбову [7], выберем системы эквивалентных одночастичных состояний, построенные из функций  $\varphi_{\vec{k}}$ ,  $\varphi_{\alpha f}$ ,  $\varphi_{\alpha z}$  по следующему рецепту:

$$\begin{aligned}
\theta_{\vec{R}}(\vec{x}) &= \varphi_{\vec{R}}(\vec{x}) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{x}) \int d\vec{x}' \varphi_{\alpha}^*(\vec{x}') \varphi_{\vec{R}}(\vec{x}') + o(\langle \alpha | \vec{R} \rangle), \\
\theta_{\alpha}(\vec{x}) &= \varphi_{\alpha}(\vec{x}) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha' \neq \alpha} \varphi_{\alpha'}(\vec{x}) \int d\vec{x}' \varphi_{\alpha'}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha}(\vec{x}) - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \varphi_{\vec{R}}(\vec{x}) \int d\vec{x}' \varphi_{\kappa}^*(\vec{x}') \varphi_{\alpha}(\vec{x}') + o(\langle \alpha' | \alpha \rangle + \langle \vec{R} | \alpha \rangle), \\
\theta_{\alpha_2}(\vec{R}) &= \varphi_{\alpha_2}(\vec{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha_2' \neq \alpha_2} \varphi_{\alpha_2'}(\vec{R}) \int d\vec{R}' \varphi_{\alpha_2'}^*(\vec{R}') \varphi_{\alpha_2}(\vec{R}') + o(\langle \alpha_2' | \alpha_2 \rangle). \quad (5)
\end{aligned}$$

Функции (5) будут рассматриваться в качестве базиса одночастичных состояний, с помощью которого будет строиться представление вторичного квантования <sup>18/</sup>. Базис (5) построен только на  $s$ -состояниях валентных электронов адатомов и волновых функциях одной электронной зоны металла. Вкладом возбужденных состояний  $\varphi_s$  и электронных состояний остальных зон  $\varphi_{\vec{R},s}$  мы пренебрегли. В результате система функций (5) оказалась заведомо неполной. Однако, как это подробно показано Боголюбовым <sup>17/</sup>, неполнота базиса одночастичных состояний не является принципиальной в методе вторичного квантования, а заменяет точную задачу (I) на некоторую вариационную модификацию метода Ритца, поправки к которой можно учесть по теории возмущений. Таким образом, для упрощения задачи всегда можно пользоваться неполным базисом, включая в него только физически существенные состояния. Суммирование в (5) идет по всем состояниям  $\vec{R}$  физически существенной зоны подложки и по всем возможным центрам адсорбции  $\alpha$ .

Введем операторные функции полей:

$$\begin{aligned}
\psi^{\dagger}(x) &= \sum_{\kappa \epsilon} a_{\kappa \epsilon}^{\dagger} \varphi_{\kappa \epsilon}^*(x) + \sum_{\alpha \epsilon} b_{\alpha \epsilon}^{\dagger} N_{\alpha} \varphi_{\alpha \epsilon}^*(x), \quad \psi^{\dagger}(R) = \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2}^{\dagger} \theta_{\alpha_2}^*(\vec{R}), \\
\psi(x) &= \sum_{\kappa \epsilon} a_{\kappa \epsilon} \varphi_{\kappa \epsilon}(x) + \sum_{\alpha \epsilon} b_{\alpha \epsilon} N_{\alpha} \varphi_{\alpha \epsilon}(x), \quad \psi(R) = \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2} \theta_{\alpha_2}(\vec{R}). \quad (6)
\end{aligned}$$

где поля  $\psi$ ,  $\psi^{\dagger}$  описывают электроны,  $\psi$ ,  $\psi^{\dagger}$  - ионы адатомов.

$$\begin{aligned}
\varphi_{\alpha \epsilon}^*(x) &= \theta_{\alpha}^*(\vec{x}) \Delta_{\alpha \epsilon \epsilon}, \quad \varphi_{\vec{R} \epsilon}^*(x) = \theta_{\vec{R}}^*(\vec{x}) \Delta_{\alpha \epsilon \epsilon}, \quad \Delta_{\alpha \epsilon \epsilon} = \begin{cases} 1 & ; \alpha \epsilon = \epsilon, \\ 0 & ; \alpha \epsilon \neq \epsilon, \end{cases} \\
\varphi_{\alpha \epsilon}(x) &= \theta_{\alpha}(\vec{x}) \Delta_{\alpha \epsilon \epsilon}, \quad \varphi_{\vec{R} \epsilon}(x) = \theta_{\vec{R}}(\vec{x}) \Delta_{\alpha \epsilon \epsilon}, \quad N_{\alpha} = \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_2}.
\end{aligned}$$

Функции  $\theta_{\alpha}$ ,  $\theta_{\vec{R}}$ ,  $\theta_{\alpha_2}$  введены согласно (5), а  $\Delta_{\alpha \epsilon \epsilon}$  описывает спиновое состояние электрона:  $\alpha \epsilon = \pm 1$ . Операторы  $a_{\vec{R} \epsilon}^{\dagger}$ ,  $a_{\vec{R} \epsilon}$ ,  $b_{\alpha \epsilon}^{\dagger}$ ,  $b_{\alpha \epsilon}$  - операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях  $(\vec{R}, \epsilon)$  и  $(\alpha, \epsilon)$  соответственно, подчиняющиеся фермиевским коммутационным соотношениям:

$$[\hat{a}_{\vec{R} \epsilon}^{\dagger}, a_{\vec{R}' \epsilon'}]_{\pm} = \Delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \Delta_{\epsilon, \epsilon'}, \quad [b_{\alpha \epsilon}^{\dagger}, b_{\alpha' \epsilon'}]_{\pm} = \Delta_{\alpha \alpha'} \Delta_{\epsilon \epsilon'},$$

$$[a_{\kappa \epsilon}, a_{\kappa' \epsilon'}]_{\pm} = [b_{\alpha \epsilon}, b_{\alpha' \epsilon'}]_{\pm} = [a_{\kappa \epsilon}, b_{\alpha \epsilon}]_{\pm} = 0. \quad (7)$$

Операторы  $c_{\alpha_2}^{\dagger}$ ,  $c_{\alpha_2}$  имеют следующие коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned}
[c_{\alpha_2}, c_{\alpha_2'}^{\dagger}]_{\pm} &= \Delta_{\alpha \alpha'} \Delta_{\alpha_2 \alpha_2'}, \quad [c_{\alpha_2}, c_{\alpha_2'}]_{\pm} = [c_{\alpha_2}, a_{\vec{R} \epsilon}]_{\pm} \\
&= [c_{\alpha_2}, b_{\alpha \epsilon}]_{\pm} = 0, \quad c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_2'}^{\dagger} = c_{\alpha_2} c_{\alpha_2'} = 0. \quad (8)
\end{aligned}$$

При таком определении  $c_{\alpha_2}^{\dagger}$ ,  $c_{\alpha_2}$  оператор  $N_{\alpha}$  принимает значения 0, 1. Понятны физические основания для коммутационных соотношений (8). Они означают, что любой центр адсорбции  $\alpha$  может быть одновременно занят только одной примесью в состоянии  $\alpha_2$  фермиевского типа. В дополнении будет показано, как реализовать коммутационные соотношения (8) в явном виде. Определение операторных полей  $\psi$ ,  $\psi^{\dagger}$  отличается от стандартного введением в операторную структуру операторов  $N_{\alpha}$ . Такое определение полей очень физично. Действительно, электронное состояние  $\varphi_{\alpha \epsilon}(x)$  дает вклад в операторное электронное поле  $\psi$  только тогда, когда  $\alpha$  - центр адсорбции занят ионом адатома, т.е.  $N_{\alpha} = 1$ ; однако это приводит к нарушению стандартной процедуры квантования <sup>18/</sup>.

Определим представление вторичного квантования  $|C_{\varphi}\rangle$  для любой функции состояния  $\varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M)$  системы (I) в виде

$$|C_{\varphi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^{\dagger}(x_j) \prod_{i=1}^M \psi^{\dagger}(R_i) |0\rangle. \quad (9)$$

Здесь введены обозначения:  $dx_{1,N} = \prod_{j=1}^N dx_j$ ,  $dR_{1,M} = \prod_{i=1}^M dR_i$ ;  $\int dx_j = \sum_{\alpha \epsilon} \int d\vec{x}_j$ ,  $\int dR_i = \int d\vec{R}_i \int d\alpha_i \int d\epsilon_i$ ;  $|0\rangle$  - вакуумный вектор. Поля  $\psi^{\dagger}$  и  $\psi$  не коммутируют между собой, поэтому порядок расположения их в (9) существен. Рассмотрим некоторые важные в дальнейшем свойства отображения (9):  $\varphi \Rightarrow |C_{\varphi}\rangle$ .

**Лемма I.** Пусть  $\varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M)$  - любая функция, представимая в виде ряда:

$$\varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=1}^N \varphi_{\nu_j}(x_j) \prod_{i=1}^M \theta_{\delta_i}(\vec{R}_i); \quad \nu_i = \{\kappa_i \epsilon_i, \alpha_i \epsilon_i\}; \quad \delta_i = \{\alpha_i, \epsilon_i\}. \quad (10)$$

Обозначим через  $\mathcal{G}$  линейное пространство функций, удовлетворяющих следующим условиям:

- i)  $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) = (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M)$ ;
- ii)  $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_i, \dots, \delta_j, \dots, \delta_M) = (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_j, \dots, \delta_i, \dots, \delta_M)$ ;
- iii)  $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) = 0$ , если выборка  $\{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M\} \notin \mathcal{G}^{\circ}$ ; где через  $\mathcal{G}^{\circ}$  обозначено следующее множество. Элементами его являются последовательности вида:  $\{\kappa_1 \epsilon_1, \dots, \kappa_N \epsilon_N; \alpha_1 \epsilon_1, \alpha_2 \epsilon_2, \dots, \alpha_M \epsilon_M; \alpha'_1 \epsilon'_1, \dots, \alpha'_M \epsilon'_M\}$ ,  $\kappa_i$  пробегает значения электронной зоны подложки,  $\epsilon_i = \pm 1$ ,  $\alpha_j$  ну-

мерует узлы адсорбции.  $0 \leq N - N^* \leq M$ . Набор значений индексов  $\alpha_{N^*}, \dots$ ,  $\alpha_N$  обязательно содержится в наборе значений индексов  $\alpha'_1, \dots, \alpha'_M$ , т.е.  $(\alpha_{N^*}, \dots, \alpha_N) \subset (\alpha'_1, \dots, \alpha'_M)$ . Тогда  $|C\varphi\rangle = |C\varphi_G\rangle$ , где  $\varphi_G$  - ортогональная проекция функции  $\varphi$  на пространство  $G$ .

**Доказательство.** Условия (i), (ii) приводят к антисимметричности функции  $\varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M)$  относительно перестановок аргументов  $(x_i, x_j)$  и  $(R_i, R_j)$  соответственно. Любую функцию можно представить в виде суммы её симметричной и антисимметричной части  $\varphi_a, \varphi_s$ . Но в силу коммутационных соотношений (7), (8) можно получить, что  $|C\varphi_s\rangle = -|C\varphi_s\rangle$ , откуда следует  $|C\varphi_s\rangle = 0$ . Используя ортогональность базиса (5), представление (9) можно записать в виде

$$|C\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=1}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle, \quad (II)$$

где  $B_{\nu_j}^+ = \begin{cases} B_{\alpha_j, \epsilon_j}^+; & \nu_j = (\alpha_j, \epsilon_j) \\ B_{\beta_j, \epsilon_j}^+; & \nu_j = (\beta_j, \epsilon_j) \end{cases}$ ,  $N_{\nu_j}^0 = \begin{cases} N_{\alpha_j}^0; & \nu_j = (\alpha_j, \epsilon_j) \\ I; & \nu_j = (\beta_j, \epsilon_j) \end{cases}$ . Из (10) видно, что, так как  $N_{\beta_j}^0 |0\rangle = 0$ ,  $\nu_j = (\alpha_j, \epsilon_j)$ , сумму в (II) можно ограничить только по элементам множества  $\mathcal{G}^0$ . Лемма I доказана полностью. Она позволяет в дальнейшем ограничиться только функциями  $\varphi \in G$ . Именно они имеют физический смысл, так как если  $\varphi \in G$ , это означает наличие в суперпозиции (10) вкладов, в которых электрон может находиться в локализованных состояниях  $\varphi_{\alpha_j, \epsilon_j}(x)$  при отсутствии на  $(\alpha_j, \epsilon_j)$ -центрах адсорбции ионов адатомов, что физически невозможно. ■

**Лемма 2.** Для любой функции  $\varphi \in G$  справедливы соотношения:

$$N \int dx_{2,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, x_2, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle, \quad (I2)$$

$$M \int dx_{1,N} dR_{2,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1', R_2, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=2}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle.$$

**Доказательство.** Докажем первое из соотношений (I2), второе доказывается аналогичным путем. Для любой  $\varphi \in G$  справедливо равенство

$$\sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=1}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M \in \mathcal{G}^0} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=1}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle. \quad (I3)$$

Поэтому, используя (I3), разложение (10), ортогональность базиса (5), (7), (8) и проекционные свойства операторов  $N_\alpha = N_\alpha^2$ , можно проследить следующую цепочку равенств:

$$|C(x_1')\rangle = N \int dx_{2,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, x_2, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = N \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M \in \mathcal{G}^0} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=2}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle$$

$$\begin{aligned} & \times \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \varphi_{\nu_1}(x_1') N_{\nu_1}^0 \prod_{j=2}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle = N \int dx_{1,N} \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M \in \mathcal{G}^0} \varphi_{\nu_1}(x_1') \times \\ & \times \varphi_{\nu_1}^*(x_1') N_{\nu_1}^0 \varphi_{\nu_2}(x_2) N_{\nu_2}^0 \prod_{j=2}^N B_{\nu_j}^+ N_{\nu_j}^0 \prod_{l=1}^M C_{\delta_l}^+ |0\rangle = N \int dx_2 dx_{2,N} dR_{1,M} [\psi^+(x_1'), \psi^+(x_1)']^* \\ & \times \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = \psi^+(x_1') \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \times \\ & \times \prod_{j=1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle + (N-1) \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1') \prod_{j=1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) \times \\ & \times \phi^+(R_l) |0\rangle + N \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1) \psi^+(x_1') \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle. \end{aligned}$$

Однако сумма двух последних слагаемых равна нулю. Это можно показать, используя коммутационные соотношения (7), свойства симметрии функции  $\varphi \in G$  и свойство вакуумного вектора  $|0\rangle$ :  $B_{\beta_j} |0\rangle = 0$ .

$$\begin{aligned} & (N-1) \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1') \prod_{j=1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle + \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi \\ & (x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) N \psi^+(x_1) \psi^+(x_1') \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = (N-1) \int dx_{2,N} dR_{1,M} \varphi(x_1', x_2, \dots, x_N; \\ & R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle + \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1) \psi^+(x_1') \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = (N-2) \int dx_{2,N} dR_{1,M} \varphi(x_1', x_2, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle - \int dx_{1,N} \times \\ & \times dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi^+(x_1) \psi^+(x_2) \psi^+(x_1') \prod_{j=3}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = \dots = (N-K) \int dx_{2,N} dR_{1,M} \varphi \\ & (x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle + (-1)^{K+1} \int dx_{1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^K \psi^+(x_j) \psi^+(x_1') \times \\ & \times \prod_{j=K+1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = 0, \text{ если положить } K=N, \text{ так как } \psi^+(x_1') \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle = 0. \text{ Лемма 2 полностью доказана. } \blacksquare \end{aligned}$$

**Следствия леммы 2.** Пусть  $\varphi \in G$ , тогда справедливы соотношения:

$$1) \langle \psi | \varphi \rangle = \int dR_{1,M} dx_{1,N} \varphi^*(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \psi(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) = \langle C\varphi | C\psi \rangle,$$

где  $\langle C\varphi | = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \int dR_{1,M} dx_{1,N} \prod_{l=1}^M \phi(R_l) \prod_{j=1}^N \psi(x_j) \varphi^*(x_1, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M)$ .

$$2) N(N-1) \dots (N-K+1) \int dx_{K+1,N} dR_{1,M} \varphi(x_1, \dots, x_K, x_{K+1}, \dots, x_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=K+1}^N \psi^+(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) \times$$

$$\begin{aligned}
|\chi_0\rangle &= \prod_{j=K}^1 \psi(x_j) \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \prod_{l=1}^M \phi^\dagger(r_l) |0\rangle, \\
M(M-1)\dots(M-K+1) \int dX_{1,N} dR_{K+1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_K, R_{K+1}, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \times \\
\times \prod_{l=K+1}^M \phi^\dagger(r_l) |0\rangle &= \int dX_{1,N} dR_{1,M} \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{l=K}^M \phi^\dagger(r_l) \prod_{l=1}^{K-1} \phi^\dagger(r_l) |0\rangle, \\
3) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) &= \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \prod_{l=1}^M \phi(r_l) \prod_{j=1}^N \psi(x_j) | C\varphi \rangle.
\end{aligned}$$

**Лемма 3.** Пусть  $\varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \in G$ , тогда справедливы следующие соотношения:

$$\int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \phi^\dagger(r) = \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \left[ \phi^\dagger(r) \times \right. \\
\times \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) + NB(X, R) \prod_{j=2}^N \psi^\dagger(x_j) + \frac{N(N-1)}{2} A(X, X_2, R) \prod_{j=3}^N \psi^\dagger(x_j) \left. \right];$$

$$\int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \phi(r) = \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \times \\
\times \left[ \phi(r) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) - NB^*(X, R) \prod_{j=2}^N \psi^\dagger(x_j) - \frac{N(N-1)}{2} A^*(X, X_2, R) \prod_{j=3}^N \psi^\dagger(x_j) \right];$$

$$B(X, R) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} B_{\alpha_1 \alpha_2}^+ C_{\alpha_1 \alpha_2}^+ B_{\alpha_1 \alpha_2}^*(R) \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X), \quad B^*(X, R) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} B_{\alpha_1 \alpha_2}^- C_{\alpha_1 \alpha_2}^- B_{\alpha_1 \alpha_2}^*(R) \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X),$$

$$A(X, X_2, R) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} B_{\alpha_1 \alpha_2}^+ B_{\alpha_1 \alpha_2}^+ C_{\alpha_1 \alpha_2}^+ \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X) \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X_2) B_{\alpha_1 \alpha_2}^*(R), \quad A^*(X, X_2, R) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} B_{\alpha_1 \alpha_2}^- B_{\alpha_1 \alpha_2}^- C_{\alpha_1 \alpha_2}^- \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X) \varphi_{\alpha_1 \alpha_2}^*(X_2) B_{\alpha_1 \alpha_2}^*(R).$$

**Доказательство.** Непосредственно используя коммутационные соотношения (7), (8), можно установить следующие равенства:

$$\begin{aligned}
\psi^\dagger(x) \phi(r) &= \phi(r) \psi^\dagger(x) - B^*(X, R), \quad \psi^\dagger(x) \phi^\dagger(r) = \phi^\dagger(r) \psi^\dagger(x) + B(X, R), \\
\psi^\dagger(x) A(x, X_2, R) &= A(x, X_2, R) \psi^\dagger(x), \quad \psi^\dagger(x) A^*(x, X_2, R) = A^*(x, X_2, R) \psi^\dagger(x), \\
\psi^\dagger(x) B(x, R) &= -B(x, R) \psi^\dagger(x) + A(x, X_2, R), \quad \psi^\dagger(x) B^*(x, R) = -B^*(x, R) \psi^\dagger(x) + A^*(x, X_2, R).
\end{aligned}$$

Далее,

$$\begin{aligned}
\int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \phi(r) &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \times \\
\times \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) \left[ \phi(r) \psi^\dagger(x_N) - B^*(x_N, R) \right] &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^{N-1} \psi^\dagger(x_j) \left[ \phi(r) \psi^\dagger(x_N) \times \right. \\
\times \psi^\dagger(x_N) - B^*(x_N, R) \psi^\dagger(x_N) + B^*(x_N, R) \psi^\dagger(x_N) - A^*(x_N, X_N, R) \left. \right] &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \times \\
\times \prod_{j=1}^{N-2} \psi^\dagger(x_j) \left[ \phi(r) \psi^\dagger(x_{N-1}) \psi^\dagger(x_N) - 2B^*(x_{N-1}, R) \psi^\dagger(x_N) - A^*(x_{N-1}, X_N, R) \right] &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^{N-3} \psi^\dagger(x_j) \left[ \phi(r) \psi^\dagger(x_{N-2}) \psi^\dagger(x_{N-1}) \psi^\dagger(x_N) - 3B^*(x_{N-2}, R) \psi^\dagger(x_{N-1}) \psi^\dagger(x_N) - 3 \times \right. \\
\times A^*(x_{N-2}, X_N, R) \psi^\dagger(x_N) \left. \right] = \dots &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \left[ \phi(r) \prod_{j=1}^N \psi^\dagger(x_j) - \right. \\
NB^*(X, R) \prod_{j=2}^N \psi^\dagger(x_j) - \frac{N(N-1)}{2} A^*(X, X_2, R) \prod_{j=3}^N \psi^\dagger(x_j) \left. \right].
\end{aligned}$$

Совершенно аналогично доказывается и оставшееся соотношение. Лемма 3 доказана полностью. ■

Для любого оператора  $A$ , действующего в пространстве функций  $G$ , представление вторичного квантования  $C(A)$  определим стандартным образом [8]:

$$C(A) |C\varphi\rangle = |C_A\varphi\rangle. \quad (15)$$

Заметим, что если оператор  $A$  не замкнут в пространстве функций  $G$ , т.е.  $A\varphi \notin G$ , то при отображении  $A \Rightarrow C(A)$ , согласно (15), происходит дополнительное проектирование на пространство функций  $G$ . Как уже отмечалось, порядок расположения операторов  $\psi^\dagger, \phi^\dagger$  в (9) существенен. Используя результаты лемм 2 и 3, можно показать, что другой порядок расположения операторов  $\psi^\dagger$  и  $\phi^\dagger$  между собой эквивалентен действию на (9) некоторого оператора. Так что в дальнейшем можно выбрать любой порядок расположения операторов  $\psi^\dagger$  и  $\phi^\dagger$  и зафиксировать его в качестве определения. Мы выбираем форму (9). Используя определение (15), а также результаты лемм 2 и 3, можно построить представление вторичного квантования для операторной алгебры наблюдаемых, определенной на  $\varphi \in G$ . Для нас в дальнейшем существенными будут операторы вида  $A_1 = \sum_{j=1}^N a(x, x_j)$ ,  $A_2 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N a(x, x_j; x', x'_j)$ ,  $B_1 = \sum_{l=1}^M b(r, r'_l)$ ,  $B_2 = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M b(r, r_l; r'_l, r'_l)$ ,  $C = \sum_{l=1}^M c(x, r_l; r'_l, x'_l)$ , действующие на функцию следующим образом:

$$A\varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) = \sum_{l=1}^N \int dx'_l a(x_l; x'_l) \varphi(X_1, \dots, X'_l, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M). \quad (16)$$

Квантование операторов типа B

Рассмотрим результат действия на функцию  $\varphi$  оператора  $B_1$ :

$$|C_B\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \sum_{j=1}^M \int dX_{1,N} dR_{j,M} dr'_j b(r_j; r'_j) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R'_j, \dots, R_M) \prod_{l=1}^N \psi^\dagger(x_l) \prod_{j=1}^M \phi^\dagger(r_j) |0\rangle.$$

Используя антисимметричность функции  $\varphi$  относительно перестановок аргументов  $R_i, R_j$ , коммутационные соотношения (8) и результат леммы 2, имеем:

$$\begin{aligned}
|C_B\varphi\rangle &= \frac{M}{\sqrt{N!M!}} \int dX_{1,N} dR_{1,M} \prod_{j=1}^M \psi^\dagger(x_j) \int dr'_j b(r_j, r'_j) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, R'_j, R_2, \dots, R_M) \prod_{l=1}^M \phi^\dagger(r_l) |0\rangle = \\
&= \int dX_{1,N} \frac{1}{\sqrt{M!M!}} \prod_{j=1}^M \psi^\dagger(x_j) \int dr'_j dr'_l \phi^\dagger(r_l) b(r, r'_l) M \int dr_{2,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, R'_j, R_2, \dots, R_M) \prod_{l=2}^M \phi^\dagger(r_l) |0\rangle = \\
&= \int dX_{1,N} dR_{1,M} \frac{1}{\sqrt{M!M!}} \prod_{j=1}^M \psi^\dagger(x_j) \int dr'_j dr'_l \phi^\dagger(r'_l) b(r'_l, r'_l) \phi(r'_j) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{l=1}^M \phi^\dagger(r_l) |0\rangle.
\end{aligned} \quad (17)$$

Чтобы привести (17) к виду  $C(B) |C\varphi\rangle$ , необходимо, используя результат леммы 3, протасовать операторы  $\phi^\dagger(r'_l), \phi(r'_j)$  через  $\prod_{j=1}^M \psi^\dagger(x_j)$ . В результате имеем:

$$\begin{aligned}
|C_{B_2}\rangle = & \int dR_1' dR_2' \Phi^{\dagger}(R_1') B(R_1' R_2') \Phi(R_2') |C_0\rangle - \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx \Phi^{\dagger}(R_1') B(R_1' R_2') B^*(X_1, R_1') \times \\
& \times N \int dX_2, N dR_{1, M} \varphi(X_1, X_2, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle - \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' \times \\
& \times dx_1 dx_2 \Phi^{\dagger}(R_1') B(R_1' R_2') A^*(X_1, X_2, R_1') \frac{N(N-1)}{2} \int dX_3, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) \times \\
& \times |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_1 B(X_1, R_1') B(R_1' R_2') \Phi(R_2') N \int dX_2, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle - \\
& - \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_1 dx_2 B(X_1, R_1') B(R_1' R_2') B^*(X_2, R_2') N(N-1) \int dX_3, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle - \\
& - \frac{1}{2\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_{1,3} B(X_1, R_1') B(R_1' R_2') A^*(X_2, X_3, R_2') N(N-1)(N-2) \int dX_4, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \times \\
& \times \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle + \frac{1}{2\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_{1,2} A(X_1, X_2, R_1') B(R_1' R_2') \Phi(R_2') N(N-1) \int dX_3, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \times \\
& \times \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle - \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_{1,3} A(X_1, X_2, R_1') B(R_1' R_2') B^*(X_3, R_2') N(N-1)(N-2) \int dX_4, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \\
& \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle - \frac{1}{4\sqrt{N!M!}} \int dR_1' dR_2' dx_{1,4} A(X_1, X_2, R_1') B(R_1' R_2') A^*(X_3, X_4, R_2') \times \\
& \times N(N-1)(N-2)(N-3) \int dX_5, N dR_{1, M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle .
\end{aligned}$$

Далее применим результат леммы 2 к электронным переменным, получим:

$$\begin{aligned}
C(B_2) = & \int dR_1' dR_2' B(R_1' R_2') \left\{ \Phi^{\dagger}(R_1') \Phi(R_2') + \int dx \left[ B(X, R_1') \Phi(R_2') - \Phi^{\dagger}(R_1') B^*(X, R_2') \right] \Phi(X) + \frac{1}{2} \int dX_{1,2} \times \right. \\
& \times \left[ A(X_1, X_2, R_1') \Phi(R_2') - 2B(X_1, R_1') B^*(X_2, R_2') - \Phi^{\dagger}(R_1') A^*(X_1, X_2, R_2') \right] \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) - \frac{1}{2} \int dX_{1,3} \left[ A(X_1, X_2, R_1') \times \right. \\
& \times B^*(X_3, R_2') + B(X_1, R_1') A^*(X_2, X_3, R_2') \left. \right] \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) - \frac{1}{4} \int dX_{1,4} A(X_1, X_2, R_1') A^*(X_3, X_4, R_2') \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \left. \right\} .
\end{aligned} \quad (18)$$

Это и есть искомое выражение для представления вторичного квантования оператора  $B_2$ . Заметим, что "чисто" ионный оператор  $B_2$  содержит в  $C(B_2)$  электронные операторы. Это обусловлено тем, что в системе адсорбат-адсорбент электронные состояния зависят от конфигурации расположения ионов адатомов по центрам адсорбции. Изменение конфигурации расположения их индуцирует соответствующие изменения в электронной компоненте.

Аналогичным образом квантуется оператор  $B_2$ :

$$\begin{aligned}
|C_{B_2}\rangle = & \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dX_1, N dR_{1, M} \sum_{i=1}^M \int dR_2' dR_1' B(R_2' R_1') \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_2', \dots, R_1', \dots, R_M) \times \\
& \times \prod_{j=1}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^{\dagger}(R_l) |0\rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dR_{1, M} dX_{1,2} dR_{1,2}' dR_{1,2}'' \prod_{j=1}^N \Phi^{\dagger}(X_j) \Phi^{\dagger}(R_1') \Phi^{\dagger}(R_2') \Phi^{\dagger}(R_3') \Phi^{\dagger}(R_4') \times \\
& \times B(R_1' R_2' R_3' R_4') \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^M \Phi^{\dagger}(R_j) |0\rangle .
\end{aligned}$$

Отличие состоит в том, что теперь необходимо протащить четыре оператора  $\Phi^{\dagger}(R_1')$ ,  $\Phi^{\dagger}(R_2')$ ,  $\Phi^{\dagger}(R_3')$ ,  $\Phi^{\dagger}(R_4')$  через произведение операторов  $\prod_{j=1}^N \Phi^{\dagger}(X_j)$ . Следуя, как и при выводе представления для  $B_2$ , используя антисимметрию функции  $\varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M)$  относительно перестановок аргументов  $(X_i, X_j)$  и  $(R_i, R_j)$ , следующие равенства, вытекающие из коммутационных соотношений (7) и (8):

$$\begin{aligned}
B^*(X_1, R) \Phi(R') &= -\Phi(R') B^*(X_1, R) , & A(X_1, X_2, R) \Phi(R') &= -\Phi^{\dagger}(R') A(X_1, X_2, R) , \\
\Phi^{\dagger}(R) B(X, R') &= -B(X, R') \Phi^{\dagger}(R) , & \Phi(R) A^*(X_1, X_2, R') &= -A^*(X_1, X_2, R') \Phi(R) , \\
\Phi(R) \Phi(R') &= -\Phi(R') \Phi(R) , & \Phi(X_j) \Phi(X_i) &= -\Phi(X_i) \Phi(X_j) , \\
A(X_1, X_2, R) B(X_3, R') &= -B(X_3, R') A(X_1, X_2, R) , & A^*(X_1, X_2, R) B^*(X_3, R') &= -B^*(X_3, R') A^*(X_1, X_2, R) ,
\end{aligned} \quad (19)$$

а также равенства (14) и дополнительно наложенную на функцию  $B(R_2, R_1'; R_2', R_1')$  симметрию,  $B(R_2, R_1'; R_2', R_1') = B(R_2, R_1'; R_1', R_2')$ , после довольно громоздких выкладок получим следующее представление для  $C(B_2)$ :

$$\begin{aligned}
C(B_2) = & \frac{1}{2} \int dR_{1,2} dR_{1,2}' B(R_{1,2}; R_{1,2}') \left[ \Phi^{\dagger}(R_1) \Phi^{\dagger}(R_2) \Phi(R_2') \Phi(R_1') + 2 \int dx \Phi^{\dagger}(R_1) \left\{ B(X, R_2) \times \right. \right. \\
& \times \Phi(R_2') - \Phi^{\dagger}(R_2) B^*(X, R_2') \left. \right\} \Phi(R_1') \Phi(X) + \int dX_{1,2} \left\{ \Phi^{\dagger}(R_1) \left[ A(X_1, X_2, R_2) \Phi(R_2') - \Phi^{\dagger}(R_2) A^*(X_1, X_2, R_2') \right] \times \right. \\
& \times \Phi(R_1') - 2 \Phi^{\dagger}(R_1) B(X_1, R_2) \left[ \Phi(R_2') B^*(X_2, R_2') + B^*(X_2, R_2') \Phi(R_1') \right] + \Phi^{\dagger}(R_1) \Phi^{\dagger}(R_2) B^*(X_1, R_2') B^*(X_2, R_1') + \\
& + B(X_1, R_1) B(X_2, R_2) \Phi(R_2') \Phi(R_1') \left. \right\} \prod_{j=2}^N \Phi^{\dagger}(X_j) + \int dX_{1,3} \left\{ 2 B(X_1, R_1) \left[ \Phi^{\dagger}(R_2) B^*(X_2, R_2') - B(X_2, R_2) \times \right. \right. \\
& \times \Phi(R_2') \left. \right] B^*(X_3, R_1') + \Phi^{\dagger}(R_1) \left[ \Phi^{\dagger}(R_2) A^*(X_1, X_2, R_2') - A(X_1, X_2, R_2) \Phi(R_2') \right] B^*(X_3, R_1') - \Phi^{\dagger}(R_1) \left[ B(X_1, R_2) \times \right. \\
& \times A^*(X_2, X_3, R_2') + A(X_2, R_2) B^*(X_3, R_2') \left. \right] \Phi(R_1') + B(X_1, R_1) \left[ A(X_2, X_3, R_2) \Phi(R_2') - \Phi(R_2) A^*(X_2, X_3, R_2') \right] \times \\
& \times \Phi(R_1') \left. \right\} \prod_{j=3}^N \Phi^{\dagger}(X_j) + \frac{1}{4} \int dX_{1,4} \left\{ \Phi^{\dagger}(R_1) \Phi^{\dagger}(R_2) A^*(X_3, X_4, R_2') + A(X_3, X_4, R_2) \times \right. \\
& \times \Phi(R_2') \Phi(R_1') + 4 \left[ B(X_1, R_1) B(X_2, R_2) + \Phi^{\dagger}(R_1) A(X_1, X_2, R_2) \right] B^*(X_3, R_2') B^*(X_4, R_1') - 4 B(X_1, R_1) B(X_2, R_2) \times \\
& \times \Phi(R_2') A^*(X_3, X_4, R_1') + 4 \Phi^{\dagger}(R_1) B(X_1, R_2) \left[ B^*(X_2, R_2) A^*(X_3, X_4, R_1') + A^*(X_2, X_3, R_2') B^*(X_4, R_1') \right] - 2 \Phi^{\dagger}(R_1) \times \\
& \times A(X_1, X_2, R_2) \left[ \Phi(R_2') A^*(X_3, X_4, R_1') + A^*(X_3, X_4, R_2') \Phi(R_1') \right] - 4 B(X_1, R_1) A(X_2, X_3, R_2) \left[ \Phi(R_2') B^*(X_4, R_1') + \right. \\
& + B^*(X_4, R_2') \Phi(R_1') \left. \right\} \prod_{j=4}^N \Phi^{\dagger}(X_j) + \frac{1}{2} \int dX_{1,5} \left\{ B(X_1, R_1) \left[ \Phi^{\dagger}(R_2) A^*(X_2, X_3, R_2') A^*(X_4, X_5, R_1') - \right. \right. \\
& - A(X_2, X_3, R_2) \left[ \Phi(R_2') A^*(X_4, X_5, R_1') + A^*(X_4, X_5, R_2') \Phi(R_1') \right] + 2 \left[ B(X_2, R_2) A^*(X_3, X_4, R_2') + A^*(X_2, X_3, R_2) B^*(X_4, R_2') \right] \times \\
& \times B^*(X_5, R_1') + A(X_2, R_2) \left[ \Phi(R_2) \left[ B^*(X_3, R_2') A^*(X_4, X_5, R_1') + A^*(X_3, X_4, R_2') B^*(X_5, R_1') \right] - A(X_3, X_4, R_2) \times \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \Phi(R_2') B^*(X_5 R_1') \Big\} \prod_{j=5}^4 \Psi(X_j) + \frac{1}{4} \int dX_{1,6} \left\{ \left[ \Phi^+(R_1) A(X, X_2 R_2) + B(X, R_1) B(X_2 R_2) \right] X \right. \\ & \times A^*(X_3 X_4 R_2') + 2 \left[ B(X, R_1) A(X_2 X_3 R_2) + A(X, X_2 R_1) B(X_3 R_2) \right] B^*(X_4 R_2') \Big\} A^*(X_5 X_6 R_1') + \\ & + A(X_1 X_2 R_1) A(X_3 X_4 R_2) \left[ B^*(X_5 R_2') B^*(X_6 R_1') - \Phi(R_2') A^*(X_5 X_6 R_1') \right] \prod_{j=6}^1 \Psi(X_j) + \frac{1}{4} \int dX_{1,7} X \\ & \times A(X, X_2 R_1) \left[ B(X_3 R_2) A^*(X_4 X_5 R_2') + A(X_3 X_4 R_2) B^*(X_5 R_2') \right] A^*(X_6 X_7 R_1') \prod_{j=7}^1 \Psi(X_j) + \\ & + \frac{1}{16} \int dX_{1,8} A(X, X_2 R_1) A(X_3 X_4 R_2) A^*(X_5 X_6 R_2') A^*(X_7 X_8 R_1') \prod_{j=8}^1 \Psi(X_j) \Big\} . \end{aligned}$$

### Квантование операторов типа A

Перейдем к квантованию операторов, действующих только на электронные переменные  $X_1, \dots, X_N$  в функции  $\varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M)$ :

$$\begin{aligned} |C_{A, \varphi}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{1, N} dR_{1, M} \sum_{j=1}^N \int dX_j' \alpha(X_j, X_j') \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle = \int dX_1 dX_1' \Psi^+(X_1) \alpha(X_1, X_1') \frac{N}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{2, N} dR_{1, M} \varphi(X_1', X_2, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Psi^+(X_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle = \int dX_1 dX_1' \Psi^+(X_1) \alpha(X_1 X_1') \Psi(X_1') |C_{\varphi}\rangle . \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь мы снова использовали лемму 2. Из (21) видно, что

$$C(A_1) = \int dX_1 dX_1' \Psi^+(X_1) \alpha(X_1 X_1') \Psi(X_1') . \quad (22)$$

Совершенно аналогичным способом можно проквантовать оператор  $A_2$ .

$$C(A_2) = \frac{1}{2} \int dX_{1,2} dX_{1,2}' \Psi^+(X_1) \Psi^+(X_2) \Psi(X_2') \Psi(X_1') \alpha(X_1 X_2; X_2' X_1') . \quad (23)$$

### Квантование операторов типа C

Наконец, рассмотрим выражение  $|C_{C\varphi}\rangle$ :

$$\begin{aligned} |C_{C\varphi}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{1, N} dR_{1, M} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N \int dX_l' dR_l' C(X_l R_l; R_l' X_j') \varphi(X_1, \dots, X_l', \dots, X_N; R_1, \dots, R_l', \dots, R_M) \\ & \times \prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle = \frac{M}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{1, N} dR_{1, M} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' C(X_j R_j; R_j' X_j') \varphi(X_1, \dots, \\ & X_j', \dots, X_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{1, N} dR_{1, M} \prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j) \sum_{l=1}^M \int dX_l' \\ & \times \int dR_l' dR_l'' \Phi^+(R_l') \Phi(R_l'') C(X_j R_j; R_l'' X_j') \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \Psi^+(R_j) |0\rangle . \end{aligned}$$

Здесь мы снова использовали антисимметричность функции  $\varphi$  относительно перестановок аргументов  $R_i, R_j$  и результат леммы 2. Далее,

используя лемму 3, протаским операторы  $\Phi^+(R_l'), \Phi(R_l'')$  через операторы  $\prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j)$ . В результате получим:

$$\begin{aligned} |C_{C\varphi}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \int dX_{1, N} dR_{1, M} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' dR_j'' \Phi^+(R_l') \Phi(R_l'') C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \varphi(X_1, \dots, X_j', \\ & \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,2} dX_{2, N} dR_{1, M} N \times \\ & \times C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \left[ B(X, R_1') \Phi(R_l') - \Phi^+(R_l') B^*(X, R_1'') \right] \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \Psi^+(X_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{M! N!}} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,2} dX_{3, N} dR_{1, M} C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \left[ \frac{1}{2} (A(X_1 X_2 R_1') \times \right. \\ & \times \Phi(R_l') - \Phi^+(R_l') A^*(X_2 R_1'')) - B(X, R_1') B^*(X_2 R_1'') \Big] N(N-1) \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=3}^N \Psi^+(X_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle - \frac{1}{2\sqrt{M! N!}} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,3} dX_{2, N} dR_{1, M} C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \left[ A(X_1 X_2 R_1') \times \right. \\ & \times B^*(X_3 R_1'') - B(X, R_1') A^*(X_2 X_3 R_1'') \Big] N(N-1)(N-2) \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=4}^N \Psi^+(X_j) \times \\ & \times \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle - \frac{1}{4\sqrt{M! N!}} \sum_{j=1}^N \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,4} dX_{2, N} dR_{1, M} C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \cdot A(X_1 \\ & X_2 R_1') A^*(X_3 X_4 R_1'') N(N-1)(N-2)(N-3) \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=5}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle . \end{aligned} \quad (24)$$

Каждое слагаемое в (24), за исключением первого, разобьем на две части. Во втором слагаемом из суммы по  $j$  выделим вклад с  $j=1$ , и оставшуюся часть  $j \neq 1$ . В третьем -  $j=1, 2$ ;  $j \neq 1, 2$  и т.д. Например, последнее слагаемое в (24) запишется в виде

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\sqrt{M! N!}} \sum_{j=1}^4 \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,4} dX_{2, N} dR_{1, M} C(X_j R_j'; X_j' R_j'') A(X_1 X_2 R_1') A^*(X_3 X_4 R_1'') N(N-1) \times \\ & \times (N-2)(N-3) \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=5}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle + \frac{1}{4\sqrt{M! N!}} \sum_{j=5}^N \times \\ & \times \int dX_j' dR_j' dR_j'' dX_{1,4} dX_{2, N} dR_{1, M} C(X_j R_j'; X_j' R_j'') A(X_1 X_2 R_1') A^*(X_3 X_4 R_1'') N(N-1)(N-2)(N-3) \varphi(X_1, \dots, \\ & X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=5}^N \Psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \Phi^+(R_l) |0\rangle = \frac{1}{4\sqrt{M! N!}} \int dR_1' dR_1'' dX_{1,4} \sum_{j=1}^4 \int dX_j' C(X_j R_j'; X_j' R_j'') \times \\ & \times A(X_1 X_2 R_1') A^*(X_3 X_4 R_1'') N(N-1)(N-2)(N-3) \int dR_{1, M} dX_{2, N} \varphi(X_1, \dots, X_j', \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=5}^N \Psi^+(X_j) \times \end{aligned}$$



$$\prod_{i=1}^M \langle \Phi^+(R_i) | 0 \rangle + \frac{1}{4^M M!} \int dR_1 dR_2 \dots dR_M \int dX_1 dX_2 \dots dX_M C(X_1 R_1; X_2 R_2) A(X_1 X_2 R_1) A^*(X_3 X_4 R_1) \dots \times (M-1)(M-2)(M-3)(M-4) \int dX_{6,M} dR_{6,M} \dots \int dX_{N,M} dR_{N,M} \prod_{j=6}^N \langle \Phi^+(X_j) | \prod_{l=1}^M \langle \Phi^+(R_l) | 0 \rangle \rangle.$$

Если преобразовать таким образом все оставшиеся слагаемые в (24), за исключением первого, и потом применить лемму 2, то для  $C(C)$  получим следующее выражение:

$$C(C) = \int dR_1 dR_2 dX_{1,2} C(X_1 R_1; R_1 X_2) \Phi^+(R_1) \Phi(R_1) \Psi^+(X_1) \Psi(X_2) + \int dR_1 dR_2 dX_{1,2} \left[ B(X_1 R_1) \times \Phi(R_1) - \Phi^+(R_1) B^*(X_1 R_1) \right] \left[ \delta(X_1 X_2) - \Psi^+(X_2) \Psi(X_1) \right] \Psi(X_1') C(X_2 R_2; X_2' R_1') + \frac{1}{2} \int dR_1 dR_2 dX_{1,2} \times \left[ A(X_1 X_2 R_1) \Phi(R_1) - 2B(X_1 R_1) B^*(X_2 R_2) - \Phi^+(R_1) A^*(X_1 X_2 R_1) \right] \left[ \sum_{j=1}^2 \int dX_j' C(X_j R_j; X_j' R_j) \prod_{i=2}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_i) + \int dX_3 dX_3' C(X_3 R_3; R_3 X_3) \Psi^+(X_3') \prod_{i=3}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_i) \right] - \frac{1}{2} \int dR_1 dR_2 dX_{1,2} \left[ A(X_1 X_2 R_1) B^*(X_3 R_1) + B(X_1 R_1) A^*(X_2 X_3 R_1) \right] \left[ \sum_{j=1}^3 \int dX_j' C(X_j R_j; R_j X_j') \prod_{i=3}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_i) + \int dX_4 dX_4' C(X_4 R_1; X_4' R_1) \Psi^+(X_4') \prod_{j=4}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_j) \right] - \frac{1}{4} \int dR_1 dR_2 dX_{1,2} A(X_1 X_2 R_1) A^*(X_3 X_4 R_1) \left[ \sum_{j=1}^4 \int dX_j' C(X_j R_j; R_j X_j') \prod_{i=4}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_i) + \int dX_5 dX_5' C(X_5 R_1; R_1 X_5) \Psi^+(X_5') \prod_{i=5}^{\frac{j}{2}} \Psi(X_i) \right]. \quad (25)$$

В (25) введено обозначение

$$\prod_{i=1}^{\frac{j}{2}} \Psi^{(j)}(X_i) = \Psi(X_1) \Psi(X_2) \dots \Psi(X_{\frac{j}{2}}),$$

т.е. цифра (j) в  $\prod_{i=1}^{\frac{j}{2}} \Psi^{(j)}$  указывает, в каком аргументе  $X_j$  надо заменить на  $X_j'$ .

### Заключение

В предыдущих разделах было построено представление вторичного квантования для систем, содержащих фазовую неопределенность части состояний, а также проквантованы важнейшие типы операторов. Такие проблемы возникают в задачах хемосорбции, теории сплавов и др. Данный подход позволяет развить в них последовательную микроскопическую теорию; так, в теории хемосорбции он позволяет на единой методической основе описывать термодинамические, электронные, миграционные и вибрационные свойства субмонослойных покрытий, ранее изучавшиеся совершенно независимо на полуфеноменологических моделях [1-5]. В общем случае выражения для операторов  $C(B_{1,2})$ ,  $C(C)$  довольно громоздки, что приводит к довольно сложному виду для гамильтониана (I). Однако они

сильно упрощаются при дальнейшей детализации теории. Так, в случае жесткой связи адатомов на центрах адсорбции, т.е. пренебрежения колебаниями ионов примеси и динамикой их перескоков по центрам адсорбции, изоморфизм  $B_{1,2}$ ,  $C \Rightarrow C(B_{1,2})$ , ... становится особенно простым [10]:

$$C(B_1) = \sum_{\alpha \Rightarrow \beta} B_{\alpha} N_{\alpha} ; C(B_2) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} B_{\alpha\beta} N_{\alpha} N_{\beta} ; C(C) = \int dX dX' \sum_{\alpha} C_{\alpha}(X; X') N_{\alpha} \times \Psi^+(X) \Psi(X'),$$

где  $\Delta_{\alpha\alpha'} B_{\alpha} = \int dR dR' \Delta_{\alpha\alpha'}^*(R) B(R R') E_{\alpha}(R')$ ;  $\Delta_{\alpha\alpha'} \Delta_{\beta\beta'} B_{\alpha\beta} = \int dR_1 dR_2 dR_1' dR_2' \Delta_{\alpha\alpha'}^*(R_1) \Delta_{\beta\beta'}^*(R_2) \Delta_{\alpha\alpha'}(R_1') \Delta_{\beta\beta'}(R_2') B(R_1 R_2; R_1' R_2')$ ;  $C_{\alpha}(X; X') \Delta_{\alpha\alpha'} = \int dR dR' \Delta_{\alpha\alpha'}^*(R) C(X R; R' X') B_{\alpha}(R')$ .

Это приводит к следующему виду для гамильтониана (I):

$$H = \sum_{\alpha} t(R_{\alpha}^0) N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \nu(R_{\alpha}^0 - R_{\beta}^0) N_{\alpha} N_{\beta} + \sum_{\alpha} \int dX dX' \Psi^+(X) \Psi(X') N_{\alpha} \times \nu(R_{\alpha}^0 - \vec{x}) + \int dX \Psi^+(X) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + t(\vec{x}) \right] \Psi(X) + \frac{1}{2} \int dX dX' \Psi^+(X) \Psi(X') \Psi(X) \nu(\vec{x} - \vec{x}'). \quad (26)$$

Из (26) можно вывести модель Изинга, широко используемую для описания термодинамических свойств хемосорбированных покрытий, и обобщенную модель Андерсона для описания их электронных свойств [10]. При этом параметры этих моделей будут взаимосвязаны.

### Дополнение. Явная реализация коммутационных соотношений (8)

Рассмотрим линейное пространство "функций" целочисленного аргумента  $f_n(n)$ ;  $n=0,1$ . Значок  $N$  маркирует функцию и тоже равен 0,1. В качестве  $f_n(n)$  можно взять "функцию"  $\Delta_{N,n}$ . Определим на  $f_N(n)$  операторы  $d^+$ ,  $d$ :

$$d f_0(n) = 0 ; d^+ f_1(n) = 0 ; d^+ f_0(n) = f_1(n) ; d f_1(n) = f_0(n). \quad (1D)$$

■ Утверждение 1:  $dd^+ + d^+d = 1$  на  $f_N(n)$ .

Далее, определим функции вида  $g = \otimes_{i=1}^2 f_{N_i}(n_i)$  и операторы  $d_2$ ;  $d_2^+$ , действующие согласно (1D) в каждой  $i$ -декартовой компоненте  $g$  и являющиеся единичными на остальных.

■ Утверждение 2:  $[d_2, d_2^+] = \Delta_{N_1} [1 - 2d_2^+ d_2]$  на  $g$ , т.е.  $d_2, d_2^+$  - операторы Паули. Стандартным приемом переходим к операторам Ферми  $1/2 d_2, 1/2 d_2^+$ :

$$D_2 = (-1)^{\sum_{i=1}^2 N_i} d_2 ; D_2^+ = (-1)^{\sum_{i=1}^2 N_i} d_2^+. \quad (2D)$$

Определим функции  $\mathcal{F} = \Delta_{\sum N_i, P} g$ , где  $P = 0,1$ . Операторы  $D_2, D_2^+$  переводят  $N_i$  в  $N_i+1$  и  $N_i-1$  соответственно.

■ Утверждение 3:  $D_2 D_2^+ = D_2^+ D_2 = 0$  на  $\mathcal{F}$ .  
Наконец, определим функции  $F = \otimes_{\alpha} \mathcal{F}_{\alpha}$ , где  $\mathcal{F}_{\alpha} = \Delta_{\sum N_{\alpha i}, P_{\alpha}} g_{\alpha}$ .

$a_{\alpha} = \bigotimes_{\alpha} f_{N_{\alpha}}(n_{\alpha})$  и операторы  $D_{\alpha 2}^{+}$ ,  $D_{\alpha 2}$ , действующие как операторы  $D_{\alpha 2}^{+}$  в каждой  $\alpha$ -декартовой компоненте декартового произведения в  $F$  и являющиеся единичными операторами в остальных.

**Утверждение 4:** На  $F$ :

$$D_{\alpha 2}^{+} D_{\alpha 2}^{+} = D_{\alpha 2} D_{\alpha 2} = 0; [D_{\alpha 2}, D_{\alpha 2}^{+}] = 0; D_{\alpha 2} D_{\alpha 2}^{+} + D_{\alpha 2}^{+} D_{\alpha 2} = A_{\alpha 2}.$$

Снова сделаем преобразование типа (2Д):

$$C_{\alpha 2} = (-1)^{\sum_{\alpha' < \alpha} N_{\alpha'}} D_{\alpha 2}; C_{\alpha 2}^{+} = (-1)^{\sum_{\alpha' < \alpha} N_{\alpha'}} D_{\alpha 2}^{+}; N_{\alpha} = \sum_{\alpha'} N_{\alpha'}.$$

**Утверждение 5.** Операторы  $C_{\alpha 2}^{+}$ ,  $C_{\alpha 2}$  удовлетворяют на функциях  $F$  коммутационным соотношениям (8):

$$[C_{\alpha 2}^{+}, C_{\alpha 2}^{+}]_{+} = A_{\alpha 2} A_{\alpha 2}^{+}; [C_{\alpha 2}^{+}, C_{\alpha 2}^{+}]_{+} = 0; C_{\alpha 2}^{+} C_{\alpha 2}^{+} = C_{\alpha 2} C_{\alpha 2} = 0.$$

#### Литература

1. Gerny S. Energy and Entropy of Adsorption, pp 1-58. In book "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis". v.2, ed by D.A. King, D.D. Woodroff, Amsterdam - Oxford - New York, 1989.
2. Федянин В.К. Физика элементарных частиц и атомного ядра. т. 9, вып. 4, стр. стр.658, 1978.
3. Йинг С. Метод функционала плотности в теории хемосорбции на простых металлах. В кн.: Теория хемосорбции. Москва, "Мир", 1983.
4. Король Э.Н., Посудиевский О.Ю. ТЭХ, т. 20, № 3, с. 267-280, (1984).
5. Willis R.F., Lucas A.A., Mahan G.O. "Vibration Properties of Adsorbed Molecules". In book I, pp.59-164.
6. Puzka M., Niemenen P.M. Surf. Sci., v.157, pp.413-435 (1985).
7. Боголюбов Н.Н. Теория полярной модели металла. Лекции по квантовой статистике. Разд. 4, Избранные сочинения в 3-х томах, т. 2, "Наукова думка", Киев, 1970.
8. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.) Сообщения ОИЯИ, Р17-80-239, Дубна, 1980.
9. Гавриленко, Ли Бен Ир, Федянин В.К. Сообщения ОИЯИ, Р17-86-59, Дубна, 1986.
10. Гавриленко Г.М. Препринт ОИЯИ, Р17-85-914, Дубна, 1985.

Рукопись поступила в издательский отдел  
5 августа 1986 года.

Гавриленко Г.М.

P17-86-544

Некоторые вопросы стохастичности в теории  
субмонослойных покрытий

Метод вторичного квантования обобщается на системы, содержащие неопределенность части фазовых состояний. Получено представление вторичного квантования для важнейших типов операторов. Данный подход позволяет построить последовательную микроскопическую теорию для описания термодинамических, электронных, вибрационных и миграционных свойств субмонослойных покрытий кристаллических подложек.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Gavrilenko G.M.

P17-86-544

Some Stochastic Problems in the Theory  
of Subatomic Covers

Second quantization method is generalized on systems with the stochasticity of the some part of phase states. The second quantization representation for main types of operators are obtained. In the framework of this approach the consistent microscopic theory for description of the thermodynamical, electronic, vibrational and migrational properties of the submonolayer covers may be developed.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna\*1986