



**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P17-86-59

Г.М.Гавриленко, Ли Бен Ир, В.К.Федянин

**К ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ
ВОДОРОДОПОДОБНЫХ АТОМОВ
НА МЕТАЛЛАХ**

1986

ВВЕДЕНИЕ

В работах /1,2/ предложен новый микроскопический подход в теории хемосорбции. Он позволяет, исходя из первых принципов, последовательно выводить модельные гамильтонианы типа гамильтонианов Изинга и Андерсона, введенные ранее в теорию хемосорбции полуфеноменологически для описания различных аспектов адсорбции. Основу данного подхода составляет специальная процедура вторичного квантования, позволяющая уже на этом уровне учесть некоторые основные черты явления хемосорбции, и техника аппроксимации сложных систем более простыми в смысле их термодинамической эквивалентности, позволяющая выделить отдельно "электронный" и "ионный" аспекты теории хемосорбции. При этом сложная "электронно-ионная" формулировка модельного гамильтониана вида

$$\begin{aligned}
 H = & \int dX \Psi^+(X) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \vec{\nabla}_X^2 + u(\vec{x}) \right] \Psi(X) + \sum_a t(\vec{R}_a) N_a + \\
 & + \frac{1}{2} \int dX dX' \Psi^+(X) \Psi^+(X') \Psi(X') \Psi(X) v_1(\vec{x} - \vec{x}') + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta + \sum_\alpha \int dX \Psi^+(X) \Psi(X) N_\alpha v_3(\vec{R}_\alpha - \vec{x})
 \end{aligned} \quad /1/$$

сводится к двум более простым моделям: а/ чисто "электронной" задаче:

$$H_E = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_a \langle N_a \rangle_{H_1} \hat{\gamma}_a + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle N_\alpha N_\beta \rangle_{H_1} \hat{\gamma}_{\alpha\beta}, \quad /2/$$

где H_1 - некоторый вспомогательный гамильтониан вида

$$H_1 = \sum_a h_a N_a + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} h_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta,$$

константы взаимодействия которого находятся из уравнений

$$h_a = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle (N_a - \langle N_a \rangle_{H_1}) \hat{\gamma}_a \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle (N_a - \langle N_a \rangle_{H_1}) \rangle_{H_\lambda}},$$

$$h_{\alpha\beta} = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle (N_\alpha N_\beta - \langle N_\alpha N_\beta \rangle_{H_1}) \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle (N_\alpha N_\beta - \langle N_\alpha N_\beta \rangle_{H_1}) \rangle_{H_\lambda}},$$

$$H_\lambda = H_E + H_1 + \lambda(H - H_E - H_1);$$

б/ чисто "ионной" задаче:

$$H_I = \sum_\alpha \langle \hat{\gamma}_\alpha \rangle_{H_2} N_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_{H_2} N_\alpha N_\beta, \quad /3/$$

где

$$H_2 = \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_\alpha \nu_\alpha \hat{\gamma}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \nu_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta,$$

уравнения для параметров $\nu_\alpha, \nu_{\alpha\beta}$ имеют вид

$$\nu_\alpha = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle (\hat{\gamma}_\alpha - \langle \hat{\gamma}_\alpha \rangle_{H_2}) N_\alpha \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle \hat{\gamma}_\alpha - \langle \hat{\gamma}_\alpha \rangle_{H_2} \rangle_{H_\lambda}},$$

$$\nu_{\alpha\beta} = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle (\hat{\gamma}_{\alpha\beta} - \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_{H_2}) N_\alpha N_\beta \rangle_{H_\lambda}}{\int_0^1 d\lambda \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} - \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_{H_2} \rangle_{H_\lambda}}$$

$$\text{и } H'_\lambda = H_I + H_2 + \lambda(H - H_I - H_2).$$

Здесь

$$\Psi(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} \phi_{k\sigma}(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma} N_\alpha \phi_{\alpha\sigma}(X),$$

$$\Psi^+(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ \phi_{k\sigma}^*(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma}^+ N_\alpha \phi_{\alpha\sigma}^*(X) -$$

квантовое электронное поле; $a_{k\sigma}^+, a_{k\sigma}, b_{\alpha\sigma}^+, b_{\alpha\sigma}$ - операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях $\phi_{k\sigma}(X) = \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \Delta_{k\sigma}$ и $\phi_{\alpha\sigma}(X) = \phi(\vec{R}_\alpha - \vec{x}) \Delta_{\alpha\sigma}$ соответственно; $\phi_{\vec{k}}(\vec{x})$ - электронная волна типа Блоховской, описывающая состояние электрона с квазиимпульсом \vec{k} в подложке адсорбента, $\phi(\vec{R}_\alpha - \vec{x})$ - основное состояние валентного электрона адатома, локализованного в точке \vec{R}_α на поверхности адсорбента; символ Кронекера $\Delta_{k\sigma}$ введен для описания спинового состояния электрона; $k, \sigma = \pm 1$; $X = \{\vec{x}, \kappa\}$, N_α - оператор числа заполнения адатомом центра адсорбции \vec{R}_α . $N_\alpha = 0, 1$. Потенциалы $u(\vec{x})$ и $t(\vec{R}_\alpha)$ описывают взаимодействие электрона с ионным остовом адсорбата соответственно с положительно заряженным фоном ионов кристаллической решетки адсорбента. Потенциал взаимодействия $v_1(\vec{x} - \vec{x}')$ есть потенциал взаимодействия двух электронов между собой, то есть чисто кулоновский. $V_{\alpha\beta}$ описывает взаимодействие между собой двух ионных остовов, ло-

кализированных на подложке адсорбента в точках \vec{R}_α и \vec{R}_β , и $V_3(\vec{R}_\alpha - \vec{x})$ - потенциал взаимодействия электрона с ионным остовом адатома. Потенциалы $t, u, v_1, v_{\alpha\beta}, v_3$ входят в формулировку микроскопической модели и носят "затравочный" характер. В этом смысле они являются "параметрами" теории. Тот или иной конкретный выбор определяет ту или иную конкретную физическую ситуацию, относящуюся, например, к хемосорбции водорода на кристаллической подложке простых металлов или другому случаю. Получающаяся эффективная модель /3/, описывающая ионную подсистему, имеет всегда чисто изинговский вид, однако конкретные выражения для констант взаимодействия $\langle \hat{\gamma}_\alpha \rangle_{H_2}, \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_{H_2}$ зависят от структуры электронных операторов $\hat{\gamma}_\alpha, \hat{\gamma}_{\alpha\beta}$, так же, как и модель /2/. Конкретный вид операторов $\hat{\gamma}_\alpha, \hat{\gamma}_{\alpha\beta}$ зависит от конкретной физической ситуации. Настоящая работа посвящена анализу вида операторов $\hat{\gamma}_\alpha$ и $\hat{\gamma}_{\alpha\beta}$ для случая хемосорбции водородоподобных адатомов на подложках простых металлов.

1. ФОРМУЛИРОВКА ОСНОВНЫХ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В данном разделе мы сформулируем основные микроскопические представления, относящиеся к случаю хемосорбции водородоподобных атомов на кристаллических подложках простых металлов.

А. Под водородоподобными атомами мы будем понимать атомы, имеющие одно дважды вырожденное по спину валентное состояние, обладающее всеми свойствами симметрии 1S-состояния атома водорода. Электроны внутренних заполненных оболочек никакого участия в образовании хемосорбционной связи не принимают, так что потенциал положительно заряженного одновалентного ионного остова хорошо описывается кулоновским взаимодействием. Это означает, что в образовании хемосорбционной связи принимает участие один валентный электрон адатома, отвечающий S-состоянию, и полностью пренебрегается вкладом обменно-поляризационных эффектов ионного остова. Тогда в качестве затравочных взаимодействий $v_1(\vec{x}), v_2(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) = v_{\alpha\beta}, v_3(\vec{R}_\alpha - \vec{x})$ необходимо выбрать кулоновское взаимодействие:

$$v_1(\vec{x}) = v_2(\vec{x}) = -v_3(\vec{x}) = \frac{e^2}{|\vec{x}|} \equiv v(\vec{x}). \quad /4/$$

Знак минус перед $v_3(\vec{x})$ отвечает притяжению между положительно заряженным ионным остовом и электроном.

Основное состояние валентного электрона описывается уравнением

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_x^2 - v(\vec{x}) \right] \phi(\vec{x}) = E \phi(\vec{x}), \quad /5/$$

где E - ионизационный потенциал водородоподобного атома.

Б. Под простыми мы будем понимать металлы, у которых электроны, принимающие участие в образовании хемосорбционной связи, фор-

мируют одну невырожденную электронную зону. Для описания спектральных свойств электронной зоны таких металлов сформулируем следующую "спектральную" задачу:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) + \sum_{\vec{k}' \vec{k}'' \sigma'} \left(\int d\vec{x}' \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{x}') \phi_{\vec{k}''}(\vec{x}') v(\vec{x}-\vec{x}') \right) a_{\vec{k}' \sigma'}^+ a_{\vec{k}'' \sigma'} \right] \times \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) a_{\vec{k} \sigma} = \epsilon_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) a_{\vec{k} \sigma} \quad /6/$$

Задача /6/ имеет операторный вид, однако она может быть решена в самосогласованной схеме типа хартри-фоковской и переформулирована на языке чисто одноэлектронной задачи вида

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) + f(\vec{x}) \right] \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad /7/$$

где $f(\vec{x})$ - самосогласованный одноэлектронный потенциал, обусловленный действием на электрон среднего поля электронного окружения. Будем считать, что эффективный потенциал $u(\vec{x})$ включает в себя кроме трансляционной симметрии, отвечающей симметрии кристаллической подложки, граничные условия, обеспечивающие затухание волновых функций $\phi_{\vec{k}}(\vec{x})$ в вакууме. Вообще задача /6/ и /7/ не является чисто адсорбционной, а относится к области зонной теории металлов^{/3/}. Если касаться чисто адсорбционной стороны задачи, то характеристики электронной зоны $\epsilon_{\vec{k}}$ и $\phi_{\vec{k}}(\vec{x})$ можно рассматривать как параметры теории. Заметим, что отсутствие трансляционной симметрии у кристаллической решетки адсорбента в направлении, перпендикулярном к плоскости поверхности, может привести к значительному изменению свойств $\epsilon_{\vec{k}}$ и $\phi_{\vec{k}}(\vec{x})$ по сравнению с объемными и возникновению специфических поверхностных состояний, маркируемых квазиимпульсом \vec{k} , строго параллельным плоскости поверхности^{/4/}. В настоящее время относительная роль "объемных" и "поверхностных" состояний в явлении хемосорбции до сих пор не выяснена.

В. Относительно подложки сделаем еще предположение, по-видимому, хорошо выполняющееся для металлов. Предположим однородное распределение зарядов внутри и на поверхности адсорбента в отсутствие внешнего возмущения. Математически сформулируем это в виде следующего равенства:

$$u(\vec{x}) + \int d\vec{y} v(\vec{x}-\vec{y}) \rho_0(\vec{y}) = 0, \quad \vec{x} \notin V, \quad /8/$$

где V - объем, занимаемый адсорбентом. Равенство /8/ означает, что потенциал, создаваемый положительно заряженным фоном ионов подложки, уравновешивается потенциалом, создаваемым ферми-жидкостью электронов кристалла в любой точке \vec{x} вне объема адсорбента. Ясно, что /8/ автоматически выполняется в подложках типа "желе", часто используемых для моделирования металлов адсорбентов^{/5/}. Однако условие /8/ более тонкое, так как оно допускает существование структуры в адсорбенте.

Г. Будем считать, что функции $\phi(\vec{R}_\alpha - \vec{x})$, описывающие валентные состояния электронов адатомов, носят сильно локализованный характер. То есть будем считать, что область локализации валентных состояний адатомов много меньше расстояния между центрами адсорбции, так что прямым перекрытием волновых функций $\phi(\vec{R}_\alpha - \vec{x})$ и $\phi(\vec{R}_\beta - \vec{x})$ при $\vec{R}_\alpha \neq \vec{R}_\beta$ можно пренебречь. Это значит, что $\phi(\vec{R}_\alpha - \vec{x}) \phi(\vec{R}_\beta - \vec{x}) \equiv \phi_\alpha(\vec{x}) \phi_\beta(\vec{x}) = 0, \quad \alpha \neq \beta, \quad /9/$

то есть мы будем предполагать отсутствие возникновения прямой химической связи между адатомами, сидящими на соседних центрах адсорбции. Это справедливо при достаточно малых размерах атомов адсорбата и практически всегда предполагается в работах по хемосорбции^{/5/}.

2. ОЦЕНКА МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определим операторы $\hat{\gamma}_\alpha$ и $\hat{\gamma}_{\alpha\beta}$ как операторные коэффициенты, стоящие в выражении /1/ перед числами заполнения N_α и $N_\alpha N_\beta$ соответственно. Заметим, что в силу предположения /9/ общая операторная структура гамильтониана /1/ будет иметь вид

$$H = \sum_\alpha \hat{\gamma}_\alpha N_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{\gamma}_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta + \hat{R}, \quad /10/$$

где \hat{R} - оператор, не зависящий от операторов чисел заполнения N_α . "Трех"- и "четырёхточечных" взаимодействий типа $a_{\alpha\beta\gamma\delta} N_\alpha N_\beta N_\gamma N_\delta$, обусловленных прямой химической связью между атомами на соседних узлах адсорбции, не будет.

В дальнейшем удобно произвести следующее разбиение электронного квантового поля $\Psi(X), \Psi^+(X)$:

$$\Psi(X) = \Psi_A(X) + \Psi_\Sigma(X), \quad \Psi^+(X) = \Psi_A^+(X) + \Psi_\Sigma^+(X), \quad /11/$$

где

$$\Psi_A^+(X) = \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma}^+ N_\alpha \phi_{\alpha\sigma}^*(X), \quad \Psi_\Sigma^+(X) = \sum_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^+ \phi_{\vec{k}\sigma}^*(X),$$

$$\Psi_A(X) = \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma} N_\alpha \phi_{\alpha\sigma}(X), \quad \Psi_\Sigma(X) = \sum_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} \phi_{\vec{k}\sigma}(X).$$

Первое слагаемое гамильтониана /1/ можно переписать в виде

$$\int dX \Psi^+(X) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) \right] \Psi(X) = \int dX \Psi_A^+(X) \hat{T}(\vec{x}) \Psi_A(X) +$$

$$+ \int dX \Psi_\Sigma^+(X) \hat{T}(\vec{x}) \Psi_\Sigma(X) + \left(\int dX \Psi_A^+(X) \hat{T}(\vec{x}) \Psi_\Sigma(X) + \text{э.с.} \right), \quad /12/$$

где $\hat{T}(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x})$ /э.с. означает эрмитово-сопряженное слагаемое/.

Введем следующую, удобную маркировку слагаемых в гамильтониане /1/: вклад вида $\int dX \Psi_A^+(X) (...) \Psi_{\Sigma}(X)$ обозначим символом $(A\Sigma)$ по числу полей типа A и Σ ; $\int dXdX' \Psi_{\Sigma}^+(X) \Psi_{\Sigma}^+(X') \Psi_A(X) \Psi_{\Sigma}(X) (...)$ обозначим через $(1A3\Sigma)$ и т.д.

Тогда /12/ можно переписать в виде

$$\int dX \Psi^+(X) \hat{T}(\vec{x}) \Psi(X) = (2A) + (2\Sigma) + (A\Sigma), \quad /13/$$

где

$$(2A) = \sum_{a\sigma} \left(\int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \hat{T}(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) \right) N_a n_{a\sigma}, \quad n_{a\sigma} = b_{a\sigma}^+ b_{a\sigma},$$

$$(2\Sigma) = \sum_{k_1 k_2 \sigma} \left(\int d\vec{x} \phi_{k_1}^*(\vec{x}) \hat{T}(\vec{x}) \phi_{k_2}(\vec{x}) \right) a_{k_1 \sigma}^+ a_{k_2 \sigma},$$

$$(A\Sigma) = \sum_{a k \sigma} \left(\int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \hat{T}(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}) \right) N_a b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}$$

Здесь также было использовано свойство /9/. В дальнейшем оно будет использоваться, где необходимо, без оговаривания. Второе слагаемое в гамильтониане /1/ можно переписать в виде

$$\frac{1}{2} \int dX dX' \Psi^+(X) \Psi^+(X') \Psi(X) \Psi(X') v(\vec{x} - \vec{x}') =$$

$$= (4A) + (4\Sigma) + (1A3\Sigma) + (2A2\Sigma) + (3A1\Sigma), \quad /14/$$

где

$$(4A) = \sum_{a\sigma} \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') |\phi_a(\vec{x})|^2 |\phi_a(\vec{x}')|^2 \right) N_a n_{a\sigma} n_{a-\sigma} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{a \neq \beta \\ \sigma \sigma'}} \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') |\phi_a(\vec{x})|^2 |\phi_{\beta}(\vec{x}')|^2 \right) N_a N_{\beta} n_{a\sigma} n_{\beta\sigma'};$$

$$(4\Sigma) = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4 \sigma \sigma'} \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_{k_1}^*(\vec{x}) \phi_{k_2}^*(\vec{x}') \phi_{k_3}(\vec{x}) \phi_{k_4}(\vec{x}') \right) \times$$

$$\times a_{k_1 \sigma}^+ a_{k_2 \sigma}^+ a_{k_3 \sigma'} a_{k_4 \sigma'};$$

$$(1A3\Sigma) = \sum_{a k \sigma \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) \phi_k^*(\vec{x}') v(\vec{x} - \vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. + n_{a\sigma} a_{k\sigma}^+ b_{a\sigma'} + \text{э.с.} \right] N_a +$$

$$+ \sum_{a \neq \beta, k, \sigma, \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}) \right) \times \right.$$

$$\left. \times n_{a\sigma} a_{k\sigma}^+ b_{\beta\sigma'} + \text{э.с.} \right] N_a N_{\beta};$$

$$(2A2\Sigma) = \frac{1}{2} \sum_{a k k' \sigma \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. \times a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'}^+ b_{a\sigma} b_{a\sigma'} + \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') |\phi_a(\vec{x})|^2 \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_{k'}(\vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. \times n_{a\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'}^+ \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}) \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. \times b_{a\sigma}^+ b_{k'\sigma'}^+ b_{a\sigma'} a_{k\sigma} + \text{э.с.} \right] N_a +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta k k' \sigma \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_{\beta}(\vec{x}) \right) \times \right.$$

$$\left. \times a_{k\sigma}^+ b_{\beta\sigma} a_{k'\sigma'}^+ b_{a\sigma'} + \left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}') \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_{k'}(\vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. \times b_{a\sigma}^+ a_{k'\sigma'}^+ b_{\beta\sigma'} a_{k\sigma} + \text{э.с.} \right] N_a N_{\beta};$$

$$(3A1\Sigma) = \sum_{a k \sigma \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') |\phi_a(\vec{x}')|^2 \phi_a(\vec{x}) \phi_k^*(\vec{x}') \right) n_{a\sigma} a_{k\sigma}^+ b_{a\sigma'} + \right.$$

$$\left. + \text{э.с.} \right] N_a + \sum_{a \neq \beta k, \sigma, \sigma'} \left[\left(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}') \right) \times \right.$$

$$\left. \times n_{a\sigma} a_{k\sigma}^+ b_{\beta\sigma'} + \text{э.с.} \right] N_a N_{\beta}.$$

При этом неоднократно использовалось свойство симметрии кулоновского взаимодействия $v(\vec{x} - \vec{x}') = v(\vec{x}' - \vec{x})$. И наконец, последнее слагаемое имеет вид

$$\sum_a \int dX \Psi^+(X) \Psi(X) N_a v(\vec{R}_a - \vec{x}) = (AA) + (\Sigma\Sigma) + (1A1\Sigma), \quad /15/$$

где

$$(AA) = \sum_{a\sigma} \left(\int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) v(\vec{x} - \vec{R}_a) \right) N_a n_{a\sigma} +$$

$$+ \sum_{a \neq \beta, \sigma} \left(\int d\vec{x} \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}) \right) n_{\beta\sigma} N_a N_{\beta};$$

$$(\Sigma\Sigma) = \sum_{kk'\sigma\sigma'} (\int d\vec{x} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x})) a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'} N_a;$$

$$(1A1\Sigma) = \sum_{ak\sigma} [(\int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x})) b_{a\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{э.с.}] N_a +$$

$$+ \sum_{a \neq \beta, k, \sigma} [(\int d\vec{x} \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) v(\vec{x} - \vec{R}_a)) b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{э.с.}] N_a N_{\beta}.$$

В результате для операторов $\hat{\gamma}_a$ и $\hat{\gamma}_{a\beta}$ имеем выражения

$$\hat{\gamma}_a = \hat{\gamma}_a^{(0)} + \hat{\gamma}_a^{(1)} + \hat{\gamma}_a^{(2)}, \quad \hat{\gamma}_{a\beta} = \hat{\gamma}_{a\beta}^{(0)} + \hat{\gamma}_{a\beta}^{(1)}, \quad /16/$$

где

$$\hat{\gamma}_a^{(0)} = \sum_{\sigma} \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 - v(\vec{R}_a - \vec{x})] \phi_a(\vec{x}) n_{a\sigma} +$$

$$+ \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') n_{a\sigma} n_{a-\sigma} +$$

$$+ \sum_{k\sigma} \{ \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) b_{a\sigma}^+ [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) - v(\vec{R}_a - \vec{x}) +$$

$$+ \sum_{k'k''\sigma'\sigma''} \int d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{x}') \phi_{\vec{k}''}(\vec{x}') a_{\vec{k}'\sigma'}^+ a_{\vec{k}''\sigma''}] \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) a_{\vec{k}\sigma} + \text{э.с.} \} +$$

$$+ \sum_{k\sigma} [(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x})) n_{a-\sigma} b_{a\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{э.с.}];$$

$$\hat{\gamma}_a^{(1)} = t_a + \sum_{\sigma} (\int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) u(\vec{x}) \phi_a(\vec{x})) n_{a\sigma} -$$

$$- \sum_{kk'\sigma} (\int d\vec{x} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x})) a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma} +$$

$$+ \sum_{kk'\sigma\sigma'} \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}') \phi_{\vec{k}'}(\vec{x}') n_{a\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'};$$

$$\hat{\gamma}_a^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} [(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}')) \times$$

$$\times a_{\vec{k}\sigma}^+ b_{a\sigma} a_{\vec{k}'\sigma}^+ b_{a\sigma'} + (\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}')) \times$$

$$\times b_{a\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma}^+ b_{a\sigma'} a_{\vec{k}'\sigma} + \text{э.с.}];$$

$$\hat{\gamma}_{a\beta}^{(0)} = v_{a\beta} + \sum_{\sigma\sigma'} (\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') | \phi_a(\vec{x}) |^2 | \phi_{\beta}(\vec{x}') |^2) n_{a\sigma} n_{\beta\sigma'} -$$

$$- 2 \sum_{\sigma} (\int d\vec{x} \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}) v(\vec{x} - \vec{R}_a)) n_{\beta\sigma} + 2 \sum_{k\sigma\sigma'} \{ \int d\vec{x} d\vec{x}' \times$$

$$\times v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) n_{a\sigma} b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma'} + \text{э.с.} \} - 2 \sum_{k\sigma} \times$$

$$\times [(\int d\vec{x} \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x})) b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{э.с.}];$$

$$\hat{\gamma}_{a\beta}^{(1)} = \sum_{kk'\sigma\sigma'} [(\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}') \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{x}')) b_{a\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'}^+ b_{\beta\sigma'} \times$$

$$\times a_{\vec{k}\sigma} - (\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{x}') \phi_a(\vec{x}') \phi_{\beta}(\vec{x})) a_{\vec{k}\sigma}^+ b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'}^+ b_{a\sigma'} + \text{э.с.}];$$

Оператор \hat{R} относится к описанию свойств чистой подложки и имеет вид

$$\hat{R} = \sum_{\sigma k k'} (\int d\vec{x} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \hat{T}(\vec{x}) \phi_{\vec{k}'}(\vec{x})) a_{\vec{k}\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma'} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} (\int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_{\vec{k}_1}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}_2}(\vec{x}') \phi_{\vec{k}_3}(\vec{x}') \phi_{\vec{k}_4}(\vec{x})) a_{\vec{k}_1\sigma}^+ a_{\vec{k}_2\sigma}^+ a_{\vec{k}_3\sigma'} a_{\vec{k}_4\sigma'}.$$

Учитывая равенство /6/, оператор \hat{R} можно привести к следующему простому виду:

$$\hat{R} = \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma}. \quad /17/$$

Рассмотрим величину $\int d\vec{x}' | \phi_a(\vec{x}') |^2 v(\vec{x} - \vec{x}')$. Она имеет смысл

потенциала, создаваемого электроном в состоянии $\phi_a(\vec{x})$ в точке \vec{x} . В силу сильной локализованности функции $\phi_a(\vec{x})$ потенциал $v(\vec{x} - \vec{x}')$ можно разложить в этом выражении в ряд Тейлора в точке \vec{R}_a :

$$\int d\vec{x}' | \phi_a(\vec{x}') |^2 v(\vec{x} - \vec{x}') = v(\vec{x} - \vec{R}_a) \int d\vec{x}' | \phi_a(\vec{x}') |^2 + \int d\vec{x}' (\vec{x}' - \vec{R}_a) | \phi_a(\vec{x}') |^2 \times$$

$$\times \vec{\nabla}_{\vec{R}_a} v(\vec{x} - \vec{R}_a) + \frac{1}{2} \int d\vec{x}' | \phi_a(\vec{x}') |^2 (\vec{x}' - \vec{R}_a)(\vec{x}' - \vec{R}_a) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{R}_a} \vec{\nabla}_{\vec{R}_a} v(\vec{x} - \vec{R}_a) + \dots \quad /18/$$

Значок \otimes введен для обозначения умножения двух тензоров:

$$(\vec{x} - \vec{R}_a)(\vec{x} - \vec{R}_a) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{R}_a} \vec{\nabla}_{\vec{R}_a} \equiv \sum_{ij=1}^3 (x_i - R_a^i)(x_j - R_a^j) \frac{\partial^2}{\partial R_a^i \partial R_a^j}.$$

Система зарядов в адатоме подчиняется уравнению Пуассона^{6/}:

$$\vec{\nabla}_x^2 v(\vec{x} - \vec{R}_a) = 0. \quad /19/$$

Тогда /18/ есть мультипольное разложение

$$\int d\vec{x}' |\phi_a(\vec{x}')|^2 v(\vec{x} - \vec{x}') = v(\vec{x} - \vec{R}_a) + \vec{d} \cdot \vec{\nabla}_{R_a} v(\vec{x} - \vec{R}_a) + \frac{1}{2} \vec{D} \otimes \vec{\nabla}_{R_a} \vec{\nabla}_{R_a} v(\vec{x} - \vec{R}_a) + \dots, \quad /20/$$

где $\vec{d} = \int d\vec{x} \vec{x}' |\phi(\vec{x}')|^2$ - дипольный момент адатома, $\vec{D} = \int d\vec{x} (\vec{x} \vec{x}' - \frac{\vec{x}^2}{3} I) |\phi(\vec{x}')|^2$ - квадрупольный момент адатома и т.д.

Отсюда для водородоподобных адатомов, используя спектральную задачу /5/, а также разложение /20/, получим

$$\hat{\gamma}_a^{(0)} = \sum_{\sigma} E n_{a\sigma} + U \sum_{\sigma} n_{a\sigma} n_{a-\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{ak} b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}) - \sum_{k\sigma} (V_{ak} n_{a-\sigma} b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}), \quad /21/$$

где $U = \int d\vec{x} d\vec{x}' |\phi_a(\vec{x})|^2 |\phi_a(\vec{x}')|^2 v(\vec{x} - \vec{x}')$ - кулоновское отталкивание между двумя электронами с противоположно направленными спинами, находящимися на примесном уровне;

$V_{ak} = - \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x})$. Используя спектральное представление /7/ и ортогональность $|a\rangle, |k\rangle$ - состояний, параметр гибридизации V_{ak} можно переписать в следующем виде:

$$V_{ak} = \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) h_{HF}^a(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}). \quad /22/$$

Здесь $h_{HF}^a = - \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_x^2 + u(\vec{x}) + f(\vec{x}) - v(\vec{R}_a - \vec{x})$ - одноэлектронный эффективный гамильтониан хемосорбции.

Рассмотрим оператор $\hat{\gamma}_a^{(1)}$. Введем оператор возмущения электронной плотности в подложке $\delta \hat{\rho}(\vec{x})$, равный

$$\delta \hat{\rho}(\vec{x}) = \sum_{\sigma k k'} \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{k'}(\vec{x}) [a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma} - n_{k\sigma}^0 \Delta_{kk'}], \quad /23/$$

где $n_{k\sigma}^0$ - среднее число заполнения (k, σ) -состояния в чистой подложке:

$$n_{k\sigma}^0 = \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle; \quad H_{\Sigma}^0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma}^0;$$

$$\langle \dots \rangle_H = \text{Sp} \left[\dots e^{-\frac{H}{\theta}} \right] / \text{Sp} \left(e^{-\frac{H}{\theta}} \right).$$

Тогда

$$t_a = \sum_{kk'\sigma} \int d\vec{x} \phi_k^*(\vec{x}) \phi_{k'}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}) a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma} = t_a - \int d\vec{x} \rho_0(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}) - \int d\vec{x} v(\vec{R}_a - \vec{x}) \delta \hat{\rho}(\vec{x}), \quad /24/$$

где $\rho_0(\vec{x}) = \sum_{k\sigma} |\phi_k(\vec{x})|^2 n_{k\sigma}^0$ - равновесная плотность электронов подложки

Первые слагаемые в /24/ описывают взаимодействие ионного остова адсорбции с невозмущенной поверхностью подложки адсорбента. Для электрически нейтральных поверхностей это взаимодействие равно нулю. Последнее слагаемое описывает взаимодействие ионного остова адсорбента с возмущением поверхности адсорбента, обусловленное откликом подложки, на присутствие электрического заряда.

По аналогии с /24/

$$\sum_{\sigma} \int d\vec{x} |\phi_a(\vec{x})|^2 n_{a\sigma} [u(\vec{x}) + \sum_{kk'\sigma} \int d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \phi_k^*(\vec{x}') \phi_{k'}(\vec{x}') \times a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma}] = \sum_{\sigma} \int d\vec{x} |\phi_a(\vec{x})|^2 n_{a\sigma} [u(\vec{x}) + \int d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') \times \rho_0(\vec{x}') + \int d\vec{x}' \int d\vec{x}'' |\phi_a(\vec{x}'')|^2 n_{a\sigma} \delta \hat{\rho}(\vec{x}'') v(\vec{x} - \vec{x}')]. \quad /25/$$

В силу условия /8/ первым слагаемым в /25/ можно пренебречь. В результате, учитывая /25/ и /24/, имеем

$$\hat{\gamma}_a^{(1)} = - \int d\vec{x} \delta \hat{\rho}(\vec{x}) [v(\vec{R}_a - \vec{x}) - \sum_{\sigma} \int d\vec{x}' v(\vec{x} - \vec{x}') n_{a\sigma} |\phi_a(\vec{x}')|^2] = - \hat{q}_a \int d\vec{x} v(\vec{R}_a - \vec{x}) \delta \hat{\rho}(\vec{x}) + \vec{d} \cdot \vec{\nabla}_{R_a} \int d\vec{x} v(\vec{R}_a - \vec{x}) \delta \hat{\rho}(\vec{x}) \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + \dots,$$

или для водородоподобных адатомов

$$\hat{\gamma}_a^{(1)} = - \hat{q}_a \int d\vec{x} v(\vec{R}_a - \vec{x}) \delta \hat{\rho}(\vec{x}), \quad /26/$$

где $\hat{q}_a = 1 - \sum_{\sigma} n_{a\sigma}$ - оператор заряда на адатоме.

Оставшийся вклад в оператор $\hat{\gamma}_a$ удобно переписать в виде

$$\hat{\gamma}_a^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma} [(V_{ak} b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} b_{a-\sigma}^+ a_{k'-\sigma} + \text{э.с.}) + (\omega_{ak} b_{a\sigma}^+ a_{k'-\sigma} b_{a-\sigma} a_{k\sigma} + \text{э.с.})] - \quad /27/$$

$$-\sum_{kk'\sigma} \omega_{\alpha k k'} n_{\alpha\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma},$$

где

$$v'_{\alpha k k'} = \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x}-\vec{x}') \phi_{\alpha}^*(\vec{x}) \phi_{\alpha}^*(\vec{x}') \phi_{k'}(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}'),$$

$$\omega_{\alpha k k'} = \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x}-\vec{x}') \phi_{\alpha}^*(\vec{x}) \phi_{k'}(\vec{x}) \phi_{k'}^*(\vec{x}') \phi_{\alpha}(\vec{x}').$$

В /27/ учтено, что $\omega_{\alpha k k'} = \omega_{\alpha k' k}^*$. Проведем аналогичное рассмотрение для водородоподобных адатомов оператора $\hat{Y}_{\alpha\beta}$:

$$\hat{Y}_{\alpha\beta}^{(0)} = v_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta} \sum_{\sigma} n_{\alpha\sigma} \sum_{\sigma'} n_{\beta\sigma'} - 2v_{\alpha\beta} \sum_{\sigma} n_{\beta\sigma} + 2(1 - \sum_{\sigma'} n_{\alpha\sigma'}) \sum_{k\sigma} (V_{\beta k}(a) b_{\beta\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}). \quad /28/$$

Здесь

$$V_{\beta k}(a) = \int d\vec{x} \phi_{\beta}^*(\vec{x}) \phi_k(\vec{x}) v(R_a - \vec{x}).$$

Симметризуя $\hat{Y}_{\alpha\beta}^{(0)}$ по индексам α, β , так как антисимметричная часть $\hat{Y}_{\alpha\beta}$ вклада в гамильтониан /10/ не дает, окончательно имеем

$$\hat{Y}_{\alpha\beta}^{(0)} = v_{\alpha\beta} \hat{q}_{\alpha} \hat{q}_{\beta} + \sum_{k\sigma} [V_{\alpha k}(\beta) \hat{q}_{\beta} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + V_{\beta k}(a) \hat{q}_{\alpha} b_{\beta\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}]. \quad /29/$$

Выражение $\hat{a}_{\alpha\beta}^{(1)}$ запишем в виде

$$\hat{Y}_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{kk'\sigma\sigma'} \omega_{\alpha\beta k k'} a_{k'\sigma'}^+ b_{\beta\sigma}^+ a_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma\sigma'} [v'_{\alpha\beta k k'} \times a_{k\sigma}^+ b_{\beta\sigma}^+ a_{k'\sigma'}^+ b_{\alpha\sigma'} + \text{э.с.}], \quad /30/$$

где

$$\omega_{\alpha\beta k k'} = \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x}-\vec{x}') \phi_{\alpha}^*(\vec{x}) \phi_{k'}(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}') \phi_{k}^*(\vec{x}'),$$

$$v'_{\alpha\beta k k'} = \int d\vec{x} d\vec{x}' v(\vec{x}-\vec{x}') \phi_{k'}^*(\vec{x}) \phi_{\beta}(\vec{x}) \phi_{k}^*(\vec{x}') \phi_{\alpha}(\vec{x}').$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выпишем полные выражения для операторов \hat{Y}_{α} и $\hat{Y}_{\alpha\beta}$:

$$\hat{Y}_{\alpha} = E \sum_{\sigma} n_{\alpha\sigma} + U n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \sum_{k\sigma} (1 - n_{\alpha-\sigma}) (V_{\alpha k} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}) - \hat{q}_{\alpha} \int d\vec{x} v(R_a - \vec{x}) \delta \rho(\vec{x}) + \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma} [v'_{\alpha k k'} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} b_{\alpha-\sigma}^+ a_{k'-\sigma} + /31/$$

$$+ \omega_{\alpha k k'} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} b_{\alpha-\sigma} a_{k\sigma} + \text{э.с.}] -$$

$$- \sum_{kk'\sigma} \omega_{\alpha k k'} n_{\alpha\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma},$$

$$\hat{Y}_{\alpha\beta} = v_{\alpha\beta} \hat{q}_{\alpha} \hat{q}_{\beta} + \sum_{k\sigma} [\hat{q}_{\beta} V_{\alpha k}(\beta) b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + \hat{q}_{\alpha} V_{\beta k}(a) b_{\beta\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}] +$$

$$+ \sum_{kk'\sigma\sigma'} [\omega_{\alpha\beta k k'} a_{k'\sigma'}^+ b_{\beta\sigma}^+ b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + /32/$$

$$+ v'_{\alpha\beta k k'} a_{k\sigma}^+ b_{\beta\sigma}^+ a_{k'\sigma'}^+ b_{\alpha\sigma'} + \text{э.с.}].$$

Выражения /31/, /32/ представляют собой обобщения хорошо известной стандартной модели Андерсона, предложенной впервые в работе /7/ для случая одной примеси и обобщенной для двух примесей, фиксированных в точках \vec{R}_{α} и \vec{R}_{β} , в работе /8/ /мы не учитываем поляризационные эффекты других электронных зон подложки и пренебрегаем прямой химической связью между адатомами/. В отличие от /7/ в /31/ учитывается влияние заселенности примесного уровня на процесс электронного переноса между подложкой и адатомом. Это приводит к появлению дополнительного слагаемого вида

$$- \sum_{k\sigma} V_{\alpha k} n_{\alpha-\sigma} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.} \quad \text{Очень важно заметить, что эта коррекция}$$

входит в оператор \hat{Y}_{α} с той же константой связи $V_{\alpha k}$, что и "стандартный" процесс $V_{\alpha k} b_{\alpha\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}$ /9/. Кроме того, учитываются два

дополнительных двухэлектронных процесса. Первый связан с одновременным перескоком двух электронов из подложки на адатом и наоборот, с константой связи $v'_{\alpha k k'}$. Второй учитывает одновременный перескок электрона из подложки на адатом и из адатома в подложку, что приводит просто к опрокидыванию спина на примеси. Этот процесс идет с константой взаимодействия $\omega_{\alpha k k'}$. Два последних процесса могут быть несущественны, так как константы связи $v'_{\alpha k k'}$ и $\omega_{\alpha k k'}$ могут оказаться значительно меньше, чем $V_{\alpha k}$. Однако влияния населенности примесного уровня на электронный обмен между

подложкой и адатомом необходимо учитывать, так как он идет с той же константой связи, что и основной. Все отмеченные выше коррекции можно в хартри-фоковской схеме свести к переопределению константы связи "стандартного" процесса электронного переноса:

$$\begin{aligned} & \sum_{k\sigma} (1 - n_{a-\sigma}) (V_{ak}^+ b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}) + \frac{1}{2} \sum_{kk'\sigma} [v_{akk'}^+, b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma} b_{a-\sigma}^+ a_{k'\sigma}^+ + \\ & + \omega_{akk'}^+, b_{a\sigma}^+ a_{k'\sigma}^+ b_{a-\sigma}^+ a_{k\sigma} + \text{э.с.}] \Rightarrow \sum_{k\sigma} \{ (1 - \langle n_{a-\sigma} \rangle) V_{ak}^+ + \\ & + \sum_{k'} [v_{akk'}^+, \langle b_{a-\sigma}^+ a_{k'\sigma}^+ \rangle + \omega_{akk'}^+, \langle a_{k'\sigma}^+ b_{a-\sigma}^+ \rangle] b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ + \text{э.с.} = \\ & = \sum_{k\sigma} V_{ak}^{\sigma} b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ + \text{э.с.}, \end{aligned} \quad /33/$$

где

$$\begin{aligned} V_{ak}^{\sigma} & = (1 - \langle n_{a-\sigma} \rangle) V_{ak}^{\sigma} + \sum_{k'} [v_{akk'}^+, \langle b_{a-\sigma}^+ a_{k'\sigma}^+ \rangle + \\ & + \omega_{akk'}^+, \langle a_{k'\sigma}^+ b_{a-\sigma}^+ \rangle] - \end{aligned}$$

спин-зависимая эффективная константа гибридизации. Даже при $\omega_{akk'}^+$ и $v_{akk'}^+$, $\ll V_{ak}^{\sigma} V_{ak}^{\sigma}$ может значительно отличаться от V_{ak}^{σ} . Например, в случае нейтральной хемосорбции, когда $\langle n_{a-\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$,

$$V_{ak}^{\sigma} \approx (1 - \langle n_{a-\sigma} \rangle) V_{ak}^{\sigma} \approx \frac{1}{2} V_{ak}^{\sigma}. \quad /34/$$

Далее, $\hat{\gamma}_a^{(1)}$ учитывает вклад в энергию связи примеси с подложкой, обусловленный взаимодействием локализованного на примеси заряда с возмущением электронной плотности подложки, вызванным присутствием примеси:

$$-\hat{q}_a \int d\vec{x} v(\vec{R}_a - \vec{x}) \delta\rho(\vec{x}) = \hat{\gamma}_a^{(1)}. \quad /35/$$

Вообще, конкретный вид $\hat{\gamma}_a^{(1)}$ существенно зависит от условий самосогласования типа /8/, и в случаях ионных кристаллов и полупроводников $\hat{\gamma}_a^{(1)}$ может значительно отличаться от /26/.

Вклад, обусловленный взаимодействием вида $\sum_{kk'\sigma} \omega_{akk'}^+ n_{a\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma}^+$,

носит чисто квантовый характер. Это обменное взаимодействие, возникающее между подложкой и адатомом из-за тождественной неразличимости двух квантовых электронов. Оно носит нелокальный характер.

В /32/ можно выделить два вида взаимодействий. Первое слабое - просто кулоновское взаимодействие между двумя зарядами на

адатомах. Оно пропорционально $1/|\vec{R}_a - \vec{R}_\beta|$, где $|\vec{R}_a - \vec{R}_\beta|$ - расстояние между примесями. Остальной вклад в $\hat{\gamma}_{a\beta}$ обусловлен электронным обменом между адатомами через подложку адсорбента. Однако входящие в него взаимодействия имеют разные лидирующие асимптотики. Проиллюстрируем этот факт:

$$\begin{aligned} V_{a\vec{k}}(\beta) & = \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}) = \\ & = \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) [1 + (\vec{x} - \vec{R}_\beta) \cdot \vec{\nabla}_{R_\beta} + \dots] v(\vec{R}_a - \vec{x}) \approx \\ & \approx \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) (\vec{x} - \vec{R}_\beta) \cdot \frac{\vec{R}_a - \vec{R}_\beta}{|\vec{R}_a - \vec{R}_\beta|^3} \frac{1}{|\vec{R}_a - \vec{R}_\beta|^2}, \end{aligned} \quad /36/$$

аналогично можно показать, что константы связи

$$\omega_{a\beta kk'}^+, v_{a\beta kk'}^+ \sim \frac{1}{|\vec{R}_a - \vec{R}_\beta|^3}. \quad /37/$$

Здесь всюду предполагалась ортогональность $|k\rangle$ - и $|a\rangle$ -состояний /эффекты, связанные с неортогональностью $|k\rangle$ - и $|a\rangle$ -состояний, можно учесть, однако они должны быть последовательно включены в схему рассмотрения с самого начала/. Некоторые из вкладов этого типа взаимодействий хорошо известны в теории хемосорбции и получили название косвенного взаимодействия /10/. В заключение выпишем выражения для γ_a и $\gamma_{a\beta}$ в пренебрежении поляризацией подложки и константами связи v' и ω /1/:

$$\hat{\gamma}_a = E \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + U n_{a\sigma} n_{a-\sigma} + \sum_{k\sigma} [V_{ak} (1 - n_{a-\sigma}) b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ + \text{э.с.}],$$

$$\hat{\gamma}_{a\beta} = v_{a\beta} \hat{q}_a \hat{q}_\beta + \sum_{k\sigma} [V_{a\vec{k}}(\beta) \hat{q}_\beta b_{a\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ + V_{\beta\vec{k}}(a) \hat{q}_a b_{\beta\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ + \text{э.с.}].$$

Возвращаясь к "ионной" задаче /3/, видим, что $\langle \hat{\gamma}_a \rangle_{H_2}$ - константа связи адатома адсорбента с подложкой, $\langle \hat{\gamma}_{a\beta} \rangle_{H_2}$ - константа взаимодействия между собой двух адсорбированных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гавриленко Г.М. В сб.: Краткие сообщения ОИЯИ, № 11-85, Дубна, 1985, с.28.
2. Гавриленко Г.М. ОИЯИ, Р17-35-914, Дубна, 1985.
3. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. "Мир", М., 1978.

4. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные /таммовские/ состояния. "Мир", М., 1973.
5. Теория хемосорбции /сборник статей под ред. Дж.Смита/. "Мир", М., 1983.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. "Наука", М., 1967.
7. Edwards D.M., Newns P.M. Phys.Lett., 1967, v.24A, p.236.
8. Le Bosse J.C., Lopez J., Rousseau-Violet J. Surface Sci., 1978, v.72, p.125.
9. Newns D.M. Phys.Rev., 1969, v.178, p.1123.
10. Einstein T.L., Schriffier J.R. Phys.Rev.B, 1973, v.7, No.8, p.3629.

Гавриленко Г.М., Ли Бен Ир, Федянин В.К. P17-86-59
 К теории хемосорбции водородоподобных атомов
 на металлах

На основе микроскопических представлений выводятся модели для описания хемосорбции водородоподобных атомов на кристаллических подложках простых металлов. Подробно обсуждаются взаимодействия, обобщающие стандартную модель Андерсона. Устанавливается связь между электронными свойствами хемосорбированной подложки и константами взаимодействия в модели решеточного газа.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Gavrilenko G.M., Li Ben Ir, Fedyanin V.K. P17-86-59
 On Chemisorption of Hydrogen-Like Atoms on Metals

The models applied for the description of chemisorption of hydrogen-like atoms on the crystal metal substrates are derived on the basis of the microscopic consideration. The interactions generalizing the ordinary Anderson model are detailedly discussed. The connection between the electronic properties of the chemisorbed substrate and the interaction constants of the lattice-gas model is established.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986

Рукопись поступила в издательский отдел
 12 февраля 1986 года.