



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P17-87-487

Г.М.Гавриленко

**НОВЫЙ МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД
В ТЕОРИИ
АДСОРБИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Направлено в журнал "Physica A"

1987

§ I. Введение

В последнее время значительные теоретические и экспериментальные усилия прилагаются к изучению свойств субмонослойных атомных покрытий кристаллических подложек твердых тел^{/1/}. Это объясняется, с одной стороны, многообразием физических процессов, протекающих в этих системах, отличительной чертой которых является отсутствие трансляционной симметрии в направлении, перпендикулярном к плоскости поверхности. Далее, возможность применения к описанию таких систем методов, хорошо зарекомендовавших себя в теории твердого тела, а также значительный прогресс экспериментальной техники^{/2/}, способствовавший накоплению экспериментальных данных, привели к растущему интересу к этой области исследований со стороны физиков. С другой стороны, эти исследования важны с практической точки зрения, так как углубляют наше понимание физических процессов, происходящих на поверхности при катализе, коррозии, гидролизе и в других важных направлениях прикладных исследований^{/1д/}. Совершенствование методов расчета зонной структуры поверхности методами квантовой механики^{/3/} и особенно привлечение в теорию поверхностных явлений таких подходов, как метод модельных гамилтонианов^{/4/}, метод функционала плотности^{/5/}, теории линейного отклика^{/6/} и других, позволили понять ряд особенностей физики поверхности. Однако в области фундаментальных исследований эксперимент, вообще говоря, пока еще значительно опережает теорию^{/7/}. Несмотря на обилие работ в этой области, большое количество частных результатов, многие фундаментальные явления физики поверхности еще не поняты^{/4/}, а повышенные требования к самосогласованности описания, по сравнению с "обычными" задачами из-за более низкой симметрии системы, затрудняют формулировку моделей и интерпретацию получаемых результатов. В этой связи исследование, обобщающее несколько частных моделей или подходов и позволяющее выявить их ограниченность, несомненно является полезным.

В данной работе предлагается обобщенный подход для самосогласованного микроскопического описания электронных и термодинамических свойств субмонослойных атомных покрытий кристаллических подложек твердых тел, ранее исследовавшихся совершенно независимо друг от друга в рамках, например, полуфеноменологических моделей типа Андерсона^{/4/} и Изинга^{/8/}. Он основывается на обобщении микроскопических представлений, развитых Боголюбовым в теории полярных металлов^{/9/}. В §2 обсуждены основные микроскопические представления, базисная модель и специфические особенности, возникающие при описании адсорбированных кристаллических поверхностей. Последовательное развитие идей приводит к необходимости обобщения процедуры вторичного квантования на случай систем с неопределенностью части фазовых состояний. Последнее вообще характерно для многих примесных проблем, когда конфигурация расположения примесей в матрице не фиксируется. Этому вопросу посвящен §3. В §4, используя положения, установленные в §2,3, развиваем общую схему для описания хемосорбции атомарных водородоподобных покрытий кристаллических подложек простых металлов. В §5 анализируются возникающие здесь обобщенные квантово-статистические составные модели типа Андерсона-Изинга. В §6 рассматриваются некоторые отличительные черты техники функций Грина^{/10/}, связанные с особенностью возникающих здесь моделей. В §7 рассматривается простейший пример точнорешаемой составной модели. В заключении кратко обсуждаются полученные результаты.

§2. Постановка задачи и микроскопическая базисная модель

Приступим к изучению взаимодействия атомов примеси с кристаллическими поверхностями металлов. Следуя /9/ /11/, рассмотрим эту задачу как проблему многих взаимодействующих тел. Прежде всего, уточним микроскопическую картину, которая кладется в основу описания. Систему примесных атомов, или адатомов (адсорбированных атомов), будем называть в дальнейшем адсорбатом. С точки зрения проблемы многих тел атом представляет собой сложную систему, состоящую из ядра и электронов. Однако не все электроны играют одинаковую роль во взаимодействии его с поверхностью твердого тела. Достаточно выделить валентные электроны адатома, остальные электроны атома вместе с ядром образуют ионный остаток, который проявляет себя во взаимодействии как единое целое. Таким образом, адсорбат будет представляться далее как система, состоящая из ионных остовов адатомов и их валентных электронов.

Кристалл со свободной поверхностью, адсорбент, будет описываться определенным рельефом потенциальной энергии, создаваемой положительными ионами, находящимися в узлах $\{$ кристаллической решетки

и покоящимися из-за их большой массы по сравнению с электронами. Вопросы, связанные с учетом фоновых степеней свободы кристалла, рассматриваться здесь не будут. В потенциальном поле ионов кристалла находятся валентные электроны металла, так что в целом система электронейтральна^{/9/}.

На свободной поверхности металла существуют определенные точки, которые в дальнейшем будут называться центрами адсорбции. Это равновесные положения \vec{R}_i^0 , которые могут занимать атомы примеси на поверхности. Вообще, расчет возможных положений центров адсорбции представляет собой сложную самосогласованную задачу и является одной из основных проблем в теории адсорбции. При этом само понятие центра адсорбции может существенно зависеть от характера взаимодействия адатомов между собой^{/7/} и, следовательно, от концентрации примесей. Однако остановимся на случае простых регулярных подложек, где из экспериментальных данных известно, что центры адсорбции находятся над точками высокой симметрии поверхности кристаллической подложки^{/12/}, так что единственным свободным параметром является высота положения центра адсорбции над поверхностью твердого тела. Так, как и в случае кристаллической подложки, где конфигурация расположения ионов кристалла считали заданной, положения центров адсорбции будут считаться также известными. Но в отличие от кристалла, где узел решетки обязательно занят ионом, центр адсорбции может быть или занят адатомом, или пустовать.

Когда атом находится на центре адсорбции, волновые функции его валентных электронов перекрываются с волновыми функциями электронной подсистемы подложки кристалла, что приводит к обобществлению электронных состояний адатомов и подложки. Далее из-за перестройки энергетического спектра в коллективизированной электронной подсистеме возникает сильная химическая связь между адатомом и металлом.

Ионы адатомов могут колебаться около равновесных положений центров адсорбции, а также, при достаточной энергии, мигрировать по различным центрам адсорбции.

Итак, с точки зрения проблемы многих тел сложная система адсорбат плюс адсорбент будет описываться гамильтонианом вида

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

где

$$H_{\Sigma} = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) - \sum_{j=1}^N U_{\Sigma}(\vec{x}_j),$$

$$H_A = \sum_{l=1}^M \frac{\vec{p}_l^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M v_l(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \sum_{j=1}^M U_A(\vec{R}_j),$$

$$H_{\Sigma A} = - \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^M v_{\Sigma A}(\vec{x}_j - \vec{R}_l).$$

Здесь H_{Σ} - гамильтониан электронной подсистемы, включающий в себя совершенно равноправным образом все электроны, участвующие в образовании хемосорбционной связи, как валентные электроны ионов адатомов, так и валентные электроны кристаллической подложки металла.

$V(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$ - кулоновские взаимодействия между электронами. u_e - потенциальная энергия электрона в поле ионов кристалла, в которую включены граничные условия на границе раздела вещество - вакуум. Функция $u_e(\vec{x})$ обладает трансляционной симметрией кристаллической подложки твердого тела, т.е. $u_e(\vec{x}) = u_e(\vec{x} + \vec{b})$, где \vec{b} есть любой вектор кристаллической решетки, лежащий в плоскости поверхности. Гамильтониан H_A описывает ионную подсистему адсорбата. U_{Σ} - потенциальная энергия электростатического взаимодействия парм ионных остовов в вакууме. $u_{\Sigma}(x)$ - потенциальная энергия взаимодействия иона адатома с полем ионов подложки. Для регулярных подложек u_{Σ} обладает теми же свойствами симметрии, что и u_e . Функция V_{e-I} описывает энергию электростатического взаимодействия между ионом адатома и электроном. N и M - общее число электронов и ионов адатомов соответственно. В дальнейшем, если специально не оговорено, они будут считаться фиксированными. Гамильтониан (I) будет рассматриваться как основная микроскопическая модель, а потенциал взаимодействий V , V_{Σ} , V_{e-I} , u_e , u_{Σ} - как затравочные параметры модели.

Далее, удобно перейти в (I) к представлению вторичного квантования. Для этого необходимо для описания системы адсорбат плюс адсорбент ввести квазичастичные представления ^{II/} посредством подходящим образом выбранного одночастичного базиса функций $\{\psi_{\alpha}(\vec{x})\}$ и $\{\varphi_{\beta}(\vec{r})\}$ и выполнить процедуру вторичного квантования ^{III/}.

Однако трудность применения стандартной процедуры вторичного квантования в нашем случае состоит в том, что фазовое пространство состояний электронной подсистемы зависит от конфигураций расположения ионов адатомов по центрам адсорбции и в общем случае неопределена из-за их нефиксированности. Объясним это более подробно. Для описания электронных свойств системы адсорбат плюс адсорбент мы должны ввести два принципиально различных множества одноэлектронных состояний. Одно - множество функций типа "блоховских волн", описывающих нелокализованные электронные состояния в подложке металла. Второе - множество атомоподобных функций типа дополнительных андерсоновских орбиталей $\{\varphi_{\alpha, \beta}(\vec{x})\}$ ^{IV/} для описания связанных состояний электронов на примесях. Здесь индекс α обозначает положение центра адсорбции, на котором локализуется электрон, а β - состояние электрона на данном центре. На электрон может попасть на центр ад-

сорбции α и, следовательно, в состояние (α, β) только тогда, когда этот же центр адсорбции уже занят ионом адатома. Только в этом случае на α - центре существует потенциальная яма, способная захватить электрон в связанное состояние. В противном случае условий для локализации электрона на α - центре нет. Таким образом, множество одноэлектронных состояний частично зависит от конфигурации расположения ионов адатомов, и возникает необходимость обобщения процедуры вторичного квантования на случай систем с неопределенностью части фазовых состояний.

§3. Процедура вторичного квантования /I5/

В данном параграфе мы кратко изложим общую схему процедуры вторичного квантования систем с неопределенностью части фазовых состояний.

Пусть функции $\{\varphi_{\alpha}(\vec{x})\}$ и $\{\varphi_{\beta}(\vec{x})\}$ образуют полную ортонормированную систему одноэлектронных состояний: $\langle \alpha | \alpha' \rangle = \langle \beta | \beta' \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0$ (использованы обозначения Дирака), $\vec{r} \neq \vec{r}'$, $\alpha \neq \alpha'$. А функции $\{\varphi_{\alpha}(\vec{r})\}$ образуют полный ортонормированный набор одноионных состояний $\langle \alpha | \alpha' \rangle = 0$; $\alpha \neq \alpha'$ или $\vec{r}' \neq \vec{r}$.

Введем функции вида

$$\varphi_{\alpha\beta}(x) = \varphi_{\alpha}(\vec{x}) \Delta_{\alpha\beta}, \quad \varphi_{\beta\alpha}(x) = \varphi_{\beta}(\vec{x}) \Delta_{\alpha\beta} \quad (2)$$

Здесь символ Кронекера $\Delta_{\alpha\beta}$ введен для описания спинового состояния электрона в нерелятивистском пределе; $\alpha, \beta = \pm 1$, $X = \{\vec{x}, \alpha\}$.

Рассмотрим линейное многообразие функций $\mathcal{F}_{N, M}$ вида

$$\varphi(x_1, \dots, x_N; r_1, \dots, r_M) = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) \prod_{j=1}^N \varphi_{\nu_j}(x_j) \prod_{l=1}^M \varphi_{\delta_l}(r_l) \quad (3)$$

Индексы ν_i принимают значения из множества индексов $\{\alpha, \beta\}$ или $\{\kappa, \epsilon\}$, а δ_i из множества $\{\alpha, \beta\}$. Обозначим через $\mathcal{G}_{N, M}$ линейное подмногообразие $\mathcal{F}_{N, M}$, элементы которого удовлетворяют следующим условиям.

Пусть P_{ij} - ранг перестановки индексов с номерами (i, j) , тогда:

- 1) $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_i, \dots, \nu_j, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) = (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_j, \dots, \nu_i, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M)$,
- 2) $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_i, \dots, \delta_j, \dots, \delta_M) = (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_j, \dots, \delta_i, \dots, \delta_M)$,
- 3) $\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M) = 0$,

если выборка индексов $(\nu_1, \dots, \nu_N; \delta_1, \dots, \delta_M)$ не принадлежит множеству \mathcal{G} .

Элементами множества \mathcal{G} являются последовательности вида

$$(\vec{k}_L, \alpha_L; \dots; \vec{k}_L, \alpha_L; \alpha_{L+1}, \beta_{L+1}; \dots; \alpha_N, \beta_N; \alpha'_1, \beta'_1, \dots, \alpha'_M, \beta'_M), \quad (4)$$

где L - целое число, удовлетворяющее условию $0 \leq N-L \leq M$, а индексы $(\alpha_L, \dots, \alpha_N)$ и $(\alpha'_1, \dots, \alpha'_M)$ согласованы между собой в том смысле, что в каждой последовательности (4) значения индексов в выборке $(\alpha_L, \dots, \alpha_N)$ обязательно содержатся среди значений индексов в выборке $(\alpha'_1, \dots, \alpha'_M)$.

Введем операторные функции электронных ψ^+ , ψ и ионных ϕ^+ , ϕ полей:

$$\begin{aligned} \psi^+(x) &= \sum_{\vec{k}G} a_{\vec{k}G}^+ \psi_{\vec{k}G}^+(x) + \sum_{\alpha G} b_{\alpha G}^+ N_{\alpha} \psi_{\alpha G}^+(x), \\ \psi(x) &= \sum_{\vec{k}G} a_{\vec{k}G} \psi_{\vec{k}G}(x) + \sum_{\alpha G} b_{\alpha G} N_{\alpha} \psi_{\alpha G}(x), \\ \phi^+(R) &= \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2}^+ \phi_{\alpha_2}^+(R), \quad \phi(R) = \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2} \phi_{\alpha_2}(R). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $a_{\vec{k}G}^+$, $a_{\vec{k}G}$, $b_{\alpha G}^+$, $b_{\alpha G}$ - ферми-операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях $(\vec{k}G)$ и (αG) соответственно. $N_{\alpha} = \sum_{\alpha_2} c_{\alpha_2}^+ c_{\alpha_2}$. Операторы $c_{\alpha_2}^+$, c_{α_2} удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [c_{\alpha_2}, c_{\alpha'_2}^+]_{+} &= \Delta_{\alpha\alpha'} \Delta_{\alpha_2\alpha'_2}; \quad [c_{\alpha_2}, c_{\alpha'_2}]_{+} = [c_{\alpha_2}, \\ a_{\vec{k}G}^+]_{-} &= [c_{\alpha_2}, b_{\alpha G}]_{-} = c_{\alpha_2} c_{\alpha_2} = c_{\alpha_2}^+ c_{\alpha_2} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

При таком определении коммутационных соотношений для операторов $c_{\alpha_2}^+$, c_{α_2} оператор N_{α} принимает значения 0, 1. В работе [16] показано, как такие коммутационные соотношения могут быть реализованы в явном виде.

Для любой функции из множества $\mathcal{H}_{N,M}$ определим преобразование $\varphi \Rightarrow |C\varphi\rangle$ согласно формуле

$$|C\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle, \quad (7)$$

где использованы обозначения $\int dX_{1,N} = \prod_{j=1}^N \int dX_j$; $\int dX_j = \sum_{\alpha_j} \int d\vec{x}_j$; $\int dR_{1,M} = \prod_{j=1}^M \int d\vec{R}_j$ и $|0\rangle$ - вакуумный вектор. Заметим, что порядок расположения операторных полей в (7) существен, т.к. поля ψ^+ и ϕ^+ не коммутируют между собой.

Утверждение. Преобразование (6) $\varphi \Rightarrow |C\varphi\rangle$ реализует представление вторичного квантования.

Необходимые для этого свойства аккумулированы в леммах I - 3.

Лемма I. Пусть $\varphi \in \mathcal{H}_{N,M}$, тогда $|C\varphi\rangle = |C\varphi_G\rangle$, где φ_G - ортогональная проекция функции φ на подпространство $G_{N,M}$.

Лемма 2. Пусть $\varphi \in G_{N,M}$, тогда справедливы следующие тождества:

$$\begin{aligned} N \int dX_{2,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, X_2, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=2}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle &= \sqrt{N!M!} \varphi(X_1) |C\varphi\rangle, \\ M \int dX_{1,N} dR_{2,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1', R_2, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=2}^M \phi^+(R_l) |0\rangle &= \\ = \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \phi^+(R_1') \prod_{l=2}^M \phi^+(R_l) |0\rangle. \end{aligned}$$

Лемма 3. Для любой функции из $G_{N,M}$ справедливы равенства:

$$\begin{aligned} \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{l=1}^M \psi^+(X_l) \phi^+(R) &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ [\psi^+(R) \psi^+(X_1) \psi^+(X_2) + NB(X, R) \psi^+(X_2) + \frac{N(N-1)}{2} A(X_1, X_2, R)] \prod_{j=3}^N \psi^+(X_j), \\ \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{l=1}^M \psi^+(X_l) \phi(R) &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ [\phi(R) \psi^+(X_1) \psi^+(X_2) - NB^*(X, R) \psi^+(X_2) - \frac{N(N-1)}{2} A^*(X_1, X_2, R)] \prod_{j=3}^N \psi^+(X_j), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} B(X, R) &= \sum_{\alpha_2 \beta_2} b_{\alpha_2 G}^+ c_{\alpha_2}^+ \phi_{\alpha_2}^*(R) \psi_{\beta_2 G}^*(X), \\ B^*(X, R) &= \sum_{\alpha_2 \beta_2} b_{\alpha_2 G}^+ c_{\alpha_2} \phi_{\alpha_2}(R) \psi_{\beta_2 G}^*(X), \\ A(X, X', R) &= \sum_{\alpha_2 \beta_2} b_{\alpha_2 G}^+ b_{\beta_2 G}^+ c_{\alpha_2}^+ \phi_{\alpha_2}^*(R) \psi_{\beta_2 G}^*(X) \psi_{\alpha_2 G}^*(X), \\ A^*(X, X', R) &= \sum_{\alpha_2 \beta_2} b_{\alpha_2 G}^+ b_{\beta_2 G}^+ c_{\alpha_2} \phi_{\alpha_2}(R) \psi_{\beta_2 G}^*(X) \psi_{\alpha_2 G}^*(X). \end{aligned}$$

Доказательства лемм I-3 сводятся к установлению постулируемых равенств путем прямого расчета [16] и здесь не приводятся.

Следствия лемм:

- 1) $\langle \varphi_G | \varphi_G \rangle = \int dR_{1,M} dX_{1,N} \varphi^*(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) = \langle C\varphi_G | C\varphi_G \rangle$,
где $\langle C\varphi | = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi^*(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l)$;
- 2) $\varphi_G(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle_{\varphi_G}$;
- 3) $\frac{N!}{K!(N-K)!} \int dX_{K,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_K, X_{K+1}, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^K \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle =$
 $= \sqrt{N!M!} \prod_{j=K}^N \langle \psi^+(X_j) | C\varphi \rangle$; $\frac{M!}{K!(M-K)!} \int dX_{1,N} dR_{K,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_K, R_{K+1}, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=1}^M \phi^+(R_l) |0\rangle =$
 $= \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{j=1}^N \psi^+(X_j) \prod_{l=K}^M \phi^+(R_l) \prod_{l=1}^{K-1} \phi^+(R_l) |0\rangle.$

Для любого оператора A , действующего на пространстве состояний $C(A)$, определим представление вторичного квантования стандартным образом^{/13/}

$$C(A)|C\psi\rangle = |C_A\psi\rangle. \quad (8)$$

Используя результаты лемм 2-3 и определение (8), можно проквантовать алгебру наблюдаемых, определенную на G . В общем случае выражения для $C(A)$ некоторых типов операторов имеют довольно громоздкий вид^{/16/} и поэтому приводить здесь правила квантования операторов не будем.

В случае использования для статистического описания большого канонического ансамбля (N и M не фиксированы), вместо пространства состояний $\mathcal{H}_{N,M}$ и $G_{N,M}$ вводятся пространства \mathcal{H} и G , получаемые как результат прямой суммы пространств $\mathcal{H}_{N,M}$ и $G_{N,M}$ соответственно: $\mathcal{H} = \bigoplus_{N,M} \mathcal{H}_{N,M}$; $G = \bigoplus_{N,M} G_{N,M}$.

На этом мы закончим изложение формальной схемы вторичного квантования и перейдем к конкретной ее реализации на примере описания хемосорбции водородоподобных адатомов на кристаллических подложках простых металлов. При этом уточнится физический смысл ранее введенных \mathcal{H} и G , на первый взгляд, формальных математических конструкций.

§4. Адсорбция водородоподобных примесей на простых металлах

Применим выше развитую схему квантования для описания хемосорбции водородоподобных атомов на подложках простых металлов. В этом случае мы имеем довольно четкую и относительно простую микроскопическую картину, позволяющую провести детальное рассмотрение. В качестве адсорбата рассматриваются атомы с одним валентным электроном, находящимися в основном состоянии и обладающим симметрией состояния атома водорода. В качестве подложки рассматриваются металлы, электронный спектр которых хорошо описывается в приближении свободных электронов^{/11/}. Для определенности будем считать, что поверхность металла лежит в x, y -плоскости и что на одну поверхностную элементарную ячейку кристаллической подложки приходится один центр адсорбции. Далее, рассмотрим случай жесткой связи иона адатома (в случае водорода - протона) с подложкой, когда колебательными степенями свободы и миграцией примеси на соседние центры адсорбции пренебрегают. Эти эффекты можно учесть в рамках выше развитой схемы, однако они приведут к значительному ее усложнению; к тому же они не играют значительной роли в образовании хемосорбционной связи^{/12/}. В этом случае гамильтониан (I) переписывается в виде:

$$H = H_{\Sigma} + H_A + H_{\Sigma A}, \quad (9)$$

где теперь

$$H_{\Sigma} = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) - \sum_{j=1}^N U_e(\vec{x}_j);$$

$$H_A = \sum_{j=1}^M U_z(\vec{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M v(\vec{R}_i - \vec{R}_j);$$

$$H_{\Sigma A} = - \sum_{i,j=1}^{N,M} v(\vec{x}_i - \vec{R}_j); \quad v(\vec{x}) = \frac{e^2}{|\vec{x}|}.$$

Выберем в качестве базиса одноэлектронных состояний волновые функции электронов в чистой подложке металла $\{\varphi_{\vec{k}}(\vec{x})\}$, удовлетворяющие следующей спектральной задаче:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 - \rho(\vec{x}) \right] \varphi_{\vec{k},n}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k},n} \varphi_{\vec{k},n}(\vec{x}), \quad (10)$$

где $\rho(\vec{x})$ - периодический потенциал ионов решетки подложки, в который включены граничные условия^{/3/} плюс хартриевский потенциал валентных электронов^{/11/}.

$$\sum_{i=1}^N U_e(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \quad (II)$$

$$\text{и} \quad v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q} \neq 0} \exp i\vec{q}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \cdot v(\vec{q}); \quad v(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\vec{q}|^2}.$$

Ω - объем системы, \vec{k} - квазиимпульс электрона в зоне подложки, n - маркирует различные зоны. Для определенности ограничимся рассмотрением одной электронной зоны подложки, считая ее вклад определяющим, и пренебрежем вкладами поверхностных состояний^{/3/}. $\epsilon_{\vec{k},n}$ - энергетический спектр электронной зоны. В работе^{/17/} показано, как решения $\varphi_{\vec{k},n}$ могут быть построены, например, из соответствующих решений "объемной" задачи.

Для описания локализованных электронных состояний введем в (10) дополнительные ортогональные андерсоновские орбитали $\psi_{\alpha}(\vec{x})$, построенные из валентных состояний $\varphi_{\alpha}(\vec{x})$ электронов адатомов с учетом их неортогональности к состояниям зоны подложки^{/18/}, $\langle \alpha | \vec{k} \rangle \neq 0$, а также между собой^{/9/}, $\langle \alpha | \beta \rangle \neq 0$.

$$\psi_{\alpha}(\vec{x}) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} \varphi_{\beta}(\vec{x}) = A^{-1} \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} \left[\varphi_{\beta}(\vec{x}) - \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \beta \rangle \varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) \right] \quad (12),$$

$$\text{где} \quad A = \left[1 - \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \alpha \rangle^2 \right]^{1/2}, \quad \langle \vec{k} | \alpha \rangle = \int d\vec{x} \varphi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha}(\vec{x}).$$

Матрица $S_{\alpha\beta}$, согласно^{/9/}, может быть представлена в виде ряда

по параметрам перекрытия $t_{\alpha\beta} = \langle f_{\beta} | f_{\alpha} \rangle$:

$$S_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}(1 - \Delta_{\alpha\beta})t_{\alpha\beta} + \frac{3}{4} \sum_{\gamma} t_{\alpha\gamma} t_{\gamma\beta} (1 - \Delta_{\alpha\gamma})(1 - \Delta_{\alpha\beta}) (I_3)^+ \dots$$

Функция $\varphi_{\alpha}(\vec{x})$ - валентная $1S$ -орбиталь водородоподобного атома $\varphi_{\alpha}(\vec{x}) = \varphi(\vec{R}_{\alpha}^0 - \vec{x})$, удовлетворяющая уравнению Шредингера.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 - V(\vec{x}) \right] \varphi(\vec{x}) = E \varphi(\vec{x}) \quad (14)$$

Здесь E - $1S$ -уровень, или ионизационный потенциал атома.

С математической точки зрения множество функций $\varphi_{\alpha}(\vec{x})$ и $\varphi_{\beta}(\vec{x})$ не образует полного ортонормированного базиса, в то время как в предыдущем параграфе использовалось свойство полноты. Однако, как было показано Боголюбовым [9], это не влияет на формальную схему вторичного квантования. Квантовать можно и по неполному, но достаточно богатому базису, при этом истинное пространство состояний и алгебра операторов, действующая на нем, заменяются некоторыми аппроксимационными аналогами, а исходная задача аппроксимируется в смысле некоторой вариационной задачи метода Ритца. Если неполный базис выбран с точки зрения рассматриваемого явления достаточно удачно, тогда поправки, получаемые при добавлении других функций, будут малы и можно надеяться на хорошее описание системы. Формально в этом случае базис можно пополнить, а потом, при формулировке моделей, пренебречь несущественными матричными элементами, возникшими при пополнении. Эта идеология составила основу многих хорошо зарекомендовавших себя методов приближенного исследования в различных областях физики, например метод конечноранговой аппроксимации в малонуклонной ядерной физике [19] и другие.

Единственной информацией об ионной подсистеме атомов в модели (9) остается конфигурация расположения ионов по центрам адсорбции. Поэтому для описания одноионных состояний достаточно ввести "функции" $\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \equiv \varphi_{\alpha}(\beta) = \Delta_{\alpha\beta} = \Delta_{\vec{R}_{\alpha}^0, \vec{R}_{\beta}^0}$. $\Delta_{\vec{R}_{\alpha}^0, \vec{R}_{\beta}^0}$ - символ Кронекера. Индекс α маркирует состояние, а β пробегает все возможные центры адсорбции на поверхности.

Согласно (5) введем операторы поля $\psi^+, \psi, \phi^+, \phi$:

$$\begin{aligned} \psi^+(x) &= \sum_{\kappa\beta} a_{\kappa\beta}^+ \varphi_{\kappa\beta}^+(x) + \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}^+ N_{\alpha} \varphi_{\alpha\beta}^+(x); \\ \psi(x) &= \sum_{\kappa\beta} a_{\kappa\beta} \varphi_{\kappa\beta}(x) + \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} N_{\alpha} \varphi_{\alpha\beta}(x); \\ \phi^+(\beta) &= \sum_{\alpha} c_{\alpha}^+ \Delta_{\alpha\beta}; \quad \phi(\beta) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Delta_{\alpha\beta}; \quad N_{\alpha} = c_{\alpha}^+ c_{\alpha} \end{aligned} \quad (15)$$

Операторы c_{α}^+, c_{α} могут быть выбраны как операторы Ферми (или Паули).

Далее выполним процедуру вторичного квантования. В результате модель (9) переписывается в виде:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha=1} N_{\alpha} (\vec{R}_{\alpha}^0) N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V(\vec{R}_{\alpha}^0 - \vec{R}_{\beta}^0) N_{\alpha} N_{\beta} + \\ &+ \int dx \psi^+(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{x}}^2 - u_{\alpha}(\vec{x}) \right] \psi(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' \psi^+(x) \psi^+(x') \times \\ &\times \psi(x') \psi(x) V(\vec{x} - \vec{x}') - \sum_{\alpha} N_{\alpha} \int dx \psi^+(x) \psi(x) V(\vec{R}_{\alpha}^0 - \vec{x}) \end{aligned} \quad (16)$$

Заметим, что в случае полей (15) правила квантования $A \Rightarrow c(A)$ для операторов значительно упрощаются по сравнению с общим случаем [16]. Выражение (16) составляет основу квантово-статистического описания свойств хемосорбированных покрытий. Чтобы получить конкретные модели, необходимо теперь оценить в (16) различные возникающие здесь матричные элементы и ограничиться доминирующими взаимодействиями.

В заключение этого параграфа поясним физические основания для такого введения полей ψ^+, ψ , а также пространства $G_{N,M}/I_3$. Определение (5) полей ψ отличается от стандартного введением в операторную структуру операторов N_{α} . Такое определение полей очень физично, т.к. теперь локализованное электронное состояние $\varphi_{\alpha\beta}(x)$ дает вклад в операторное электронное поле $\psi(x)$ только тогда, когда α - центр адсорбции уже занят ионом атома и $N_{\alpha} = 1$.

Что касается пространства функций $G_{N,M}$ (или $c(G_{N,M})$), то это наше физическое пространство состояний системы адсорбат плюс адсорбент. Действительно, если $\varphi \in G_{N,M}$, это означает наличие в суперпозиции (3) вкладов, в которых электрон может находиться в локализованном состоянии при отсутствии на этом же центре адсорбции иона атома, что физически невозможно.

§5. Квантово-статистические модели

Используя представление (15) для полей ψ^+ и ψ , гамильтониан (16) можно представить в виде

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\kappa\beta} \epsilon_{\kappa\beta} N_{\kappa\beta} + \sum_{\alpha\beta} N_{\alpha} \left\{ E_{\alpha} N_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta} + \sum_{\kappa} \left[V_{\alpha\alpha\kappa} N_{\alpha\beta} - V_{\alpha\kappa} \right] b_{\alpha\beta}^+ a_{\kappa\beta}^+ \right. \\ &+ \text{г.с.} \left. \right\} + \sum_{\alpha\beta\kappa\kappa'} \psi_{\kappa\beta}^+ a_{\kappa\beta}^+ N_{\alpha} N_{\beta} b_{\alpha\beta}^+ a_{\kappa\beta}^+ b_{\alpha\beta} a_{\kappa\beta} + H^{**} + C \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь использованы обозначения:

$$H^{**} = H_{\text{пол.}} + H_{\text{мет.}} + H_{\text{ост.}}; \quad C = -\frac{1}{2} \int d\vec{x} \omega(\vec{x}) \rho(\vec{x}),$$

где

$$H_{\text{пол.}} = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[u_{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}^0) - \sum_{\kappa\kappa'} V_{\kappa\kappa'}(\alpha) a_{\kappa\beta}^+ a_{\kappa\beta} \right] + \sum_{\alpha\beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[\sum_{\kappa\kappa'} \dots \right]$$

$$\begin{aligned} & \cdot \sum_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} a_{\vec{k}'}^{\dagger} a_{\vec{k}} - \omega_{\alpha} - P_{\alpha}] + \sum_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} N_{\alpha} \left[\left(\sum_{\kappa \kappa'} V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} a_{\vec{k}'}^{\dagger} a_{\vec{k}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - N_{\alpha} \vec{k} \right) b_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} + \text{э.с.} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[\sum_{\vec{k} \vec{k}'} V(\vec{k} - \vec{k}') - 2 \sum_{\vec{k}} N_{\alpha} V_{\beta}(\alpha) \right. \\ & \left. + \sum_{\vec{k} \vec{k}'} N_{\alpha} N_{\beta} V_{\beta}(\alpha) \right] + \sum_{\kappa \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[b_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \left(\sum_{\vec{k}'} N_{\beta} V_{\beta}(\beta) \vec{k} - \right. \right. \\ & \left. \left. - V_{\alpha}(\beta) \right) + \text{э.с.} \right] + \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[\sum_{\kappa \kappa'} V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} a_{\vec{k}'}^{\dagger} a_{\vec{k}} - \omega_{\beta} - P_{\beta} \right] b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{мет.}} &= \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}} \left[E_{\beta} + V_{\beta}(\beta) N_{\alpha} + V_{\beta}(\beta) N_{\beta} \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}} b_{\vec{k}'}^{\dagger} b_{\vec{k}'} V_{\beta}(\beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{ост.}} &= \frac{1}{2} \int dx dx' \psi_{\Sigma}^{\dagger}(x) \left[\psi_{\Sigma}^{\dagger}(x) \psi_{\Sigma}(x') - 2W(\vec{x}) \right] \psi_{\Sigma}(x) - C' + \\ &+ \sum_{\alpha \kappa \kappa'} V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} N_{\alpha} b_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}'} a_{\vec{k}'} + \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[V_{\alpha \beta}(\alpha) b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}'}^{\dagger} \times \right. \\ &\left. \times b_{\vec{k}} b_{\vec{k}'} + V_{\alpha \beta}(\beta) b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}'}^{\dagger} b_{\vec{k}} a_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} V_{\alpha \beta}(\kappa) b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}'}^{\dagger} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'} + \text{э.с.} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \kappa \kappa'} \left[V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}'}^{\dagger} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'} + \text{э.с.} \right] N_{\alpha} \end{aligned}$$

и введены параметры:

$$\begin{aligned} E_{\alpha} &= -V_{\alpha}(\alpha) + A^2 \sum_{\beta \beta'} S_{\beta}^* S_{\beta'} D_{\beta \beta'} ; \\ E_{\alpha \beta} &= -V_{\alpha}(\alpha) - V_{\beta}(\beta) + A^2 \sum_{\beta' \beta''} S_{\beta'}^* S_{\beta''} D_{\beta' \beta''} \quad (\alpha \neq \beta) ; \\ D_{\beta \alpha} &= \langle \beta | \alpha \rangle E - W_{\beta \alpha}(\alpha) - \sum_{\kappa} \langle \beta | \vec{k} \rangle \epsilon_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \alpha \rangle ; \\ U &= \int dx dy \left(\psi_{\alpha}(x) / \psi_{\alpha}(y) \right)^2 V(\vec{x} - \vec{y}) ; \quad P_{\alpha \beta} = \int d\vec{x} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\beta}(\vec{x}) P(\vec{x}), \\ \omega(\vec{x}) &= \omega_{\epsilon}(\vec{x}) - P(\vec{x}) ; \quad W_{\alpha \beta}(\beta) = \int d\vec{x} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\beta}(\vec{x}) V(\vec{x} - \vec{x}). \end{aligned}$$

Константы взаимодействия $V_{\alpha \beta}(\beta)$, $V_{\alpha}(\beta)$, $\omega_{\alpha}(\vec{x})$ и другие являются матричными элементами, вычисленными от взаимодействий $V(x-y)$, $V(\vec{x} - \vec{x})$, $\omega(\vec{x})$ соответственно по волновым функциям ψ_{α} , ψ_{β} и так далее. Например:

$$V_{\alpha \vec{k} \vec{k}'} = \int d\vec{x} d\vec{y} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{y}) \psi_{\beta}(\vec{y}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{x}) V(\vec{x} - \vec{y}), \quad V_{\alpha}(\beta) =$$

$$= \int d\vec{x} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\beta}(\vec{x}) V(\vec{x} - \vec{x}) ; \quad V_{\alpha}(\beta) = V_{\alpha}(\alpha) ; \quad W_{\alpha} = \int d\vec{x} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\alpha}(\vec{x}) W(\vec{x}).$$

Функция $\rho(\vec{x})$ описывает равновесную плотность электронов в зоне подложки

$$\rho(\vec{x}) = \sum_{\vec{k} \in \text{з.с.}} \psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{x}) \psi_{\vec{k}}(\vec{x}),$$

и суммирование ведется только по занятым состояниям. Буквы э.с. означают эрмитово-сопряженное слагаемое. $\psi_{\Sigma}^{\dagger}(x) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} \psi_{\vec{k}}^{\dagger}(x)$, $\psi_{\Sigma}(x) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(x)$; $n_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}}$; $n_{\alpha} = b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}$.

Перейдем к краткому обсуждению различных вкладов в гамильтониан (17).

В явном виде в выражении (17) выписаны взаимодействия, играющие определяющую роль в описании электронных и термодинамических свойств хемосорбированных покрытий^{/20/}. Они описывают эффекты гибридизации атомных орбиталей адатомов с волновыми функциями электронов подложки, приводящие к образованию сильной химической связи между адсорбатом и адсорбентом^{/4/}.

Слагаемое H^{**} включает процессы, обычно не рассматривавшиеся в простых моделях хемосорбции^{/4/}, хотя и играющие важную роль для самосогласованного описания.

Вклад $H_{\text{пол.}}$ связан с описанием поляризационных свойств металлической подложки, которые важны для описания ионной хемосорбции на металлах, когда наблюдается перенос электрического заряда между адсорбатом и адсорбентом. Он включает также энергию индуцированного примесью двойного электрического слоя на поверхности. Заметим, что для последовательной трактовки поляризационных свойств подложки металла недостаточно в моделях ограничиваться характеристикой ее электронных свойств только через параметр $\epsilon_{\vec{k}}$. Необходимо, как минимум, ввести эффекты, связанные с длиннодействующим кулоновским взаимодействием между электронами. Для этого необходимо ввести плазмон^{/6/}, делая это в вышеизложенной схеме стандартным образом^{/11/}.

Слагаемое $H_{\text{мет.}}$ описывает эффекты, связанные с прямым перекрытием валентных орбиталей адатомов, находящихся на соседних центрах адсорбции. В случае периодических покрытий это приводит к возникновению у примесного уровня E дисперсии и образованию виртуальной примесной зоны^{/21/}.

Слагаемое $H_{\text{ост.}}$ включает в себя обменно-корреляционные эффекты между электронами подложки, не вошедшие в описание, а также процессы рассеяния электронов на примесях более высокого порядка, связан-

ные с переворотом спина электронов, двухэлектронными процессами и другие.

Константу C необходимо ввести, чтобы правильно оценить энергию основного состояния металлической подложки, когда пренебрегают вкладами $H_{огг.}$ /13/.

Если ограничиться случаем только одной фиксированной примеси, локализованной на центре α , $N_\alpha = 1$; $N_\beta = 0$; $\alpha \neq \beta$ и пренебречь перекрытием волновых функций, $\langle \vec{r} | \alpha \rangle = 0$, а также H^{**} , то модель (I7) переходит в хорошо известную модель Андерсона /I4/, впервые введенную в теорию хемосорбции Эдвардсом и Ньюнсом /22/.

$$H = \sum_{KG} \epsilon_K \vec{n}_{K\alpha} + \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha} + U n_{\alpha} n_{\alpha} + \sum_{KG} [V_{\alpha\alpha K} n_{\alpha} - V_{\alpha K}] \psi_{\alpha}^{\dagger} \psi_{KG} + \text{э.с.} \quad (18)$$

Дополнительный вклад вида

$$\sum_{\alpha KG} V_{\alpha\alpha K} n_{\alpha} \psi_{\alpha}^{\dagger} \psi_{KG} + \text{э.с.}$$

по сравнению со стандартной моделью /I4/, /22/ учитывает влияние на гибридизацию κ , следовательно, на хемосорбционную связь, заселенности примесного уровня. Этот вклад важен для правильной оценки переноса заряда между адатомом и подложкой.

§6. Техника функций Грина

Модельные гамильтонианы, получаемые в предыдущих параграфах в рамках выше развитого подхода, имеют несколько необычную структуру. Относительно ионных переменных N_α , N_β они имеют форму гамильтониана Изинга /8/, но в операторных коэффициентах, составленных из ферми-амплитуд.

Относительно электронных переменных $\psi_{\alpha}^{\dagger}, \psi_{\alpha}, \psi_{KG}^{\dagger}, \psi_{KG}$, ... они представляют собой обобщения модели Андерсона /4/, /14/:

$$H = \sum_{KG} \epsilon_K \vec{n}_{K\alpha} + \sum_{\alpha} \delta_{\alpha} N_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \delta_{\alpha\beta} N_{\alpha} N_{\beta}. \quad (19)$$

Операторы δ_{α} , $\delta_{\alpha\beta}$ включают в себя только электронные переменные и их можно определить, сравнивая между собой выражения (I7) и (I9). В дальнейшем модели вида (I9) будем называть обобщенными составными моделями типа Андерсона - Изинга. Они и представляют собой основу самосогласованного описания электронных и термодинамических свойств хемосорбированных покрытий. При этом электронные свойства описываются корреляторами, построенными из ферми-амплитуд $\psi_{\alpha}^{\dagger}, \psi_{\alpha}, \psi_{KG}^{\dagger}, \psi_{KG}$:

$$\langle n_{\alpha} \rangle, \langle n_{\alpha} n_{\beta} \rangle, \langle \psi_{\alpha}^{\dagger} \psi_{KG} \rangle, \dots \quad (20)$$

Термодинамические свойства покрытий описываются корреляторами Изинговского типа /8/:

$$\langle N_{\alpha} \rangle, \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle, \langle N_{\alpha} N_{\beta} N_{\gamma} \rangle, \dots \quad (21)$$

Угловые скобки в выражениях (20) и (21) обозначают статистическое усреднение с гамильтонианом вида (I9), которое в случае большого канонического ансамбля дается формулами:

$$\langle n_{\alpha} \rangle = Q^{-1} S_{P_{\alpha}} [n_{\alpha} \exp(-\beta \Gamma)] ; \quad \langle N_{\alpha} \rangle = Q^{-1} S_{P_{\alpha}} [N_{\alpha} \exp(-\beta \Gamma)] ; \quad Q = S_{P_{\alpha}} \exp(-\beta \Gamma). \quad (22)$$

Здесь β - обратная температура, $\theta = \beta^{-1}$, $\Gamma = H - \mu_e \hat{N}_e - \mu_I \hat{N}_I$, где μ_e и μ_I - химические потенциалы электронной и ионной подсистем соответственно. \hat{N}_I и \hat{N}_e - операторы полного числа ионов адатомов и электронов в системе. Штур берется по всему физическому пространству состояний \mathcal{G} (или $\mathcal{C}(\mathcal{G})$ в случае представления вторичного квантования). Для расчета корреляторов (20) и (21) можно пользоваться одной из форм техники функций Грина. В дальнейшем мы будем ориентироваться на формализм, предложенный в работе /10/.

Однако использование функций Грина для расчета корреляторов, определенных согласно (22), неудобно, так как для этого необходимо вводить функции Грина, построенные из операторов, которые не замкнуты в физическом пространстве состояний \mathcal{G} (или $\mathcal{C}(\mathcal{G})$). Так, например, для определения коррелятора $\langle n_{\alpha} \rangle$ можно ввести функцию Грина вида $\langle \psi_{\alpha}^{\dagger}; \psi_{\alpha}^{\dagger} \rangle$. Но операторы ψ_{α}^{\dagger} , ψ_{α} не замкнуты в физическом пространстве состояний \mathcal{G} . Действительно, если подействовать на вектор из $\mathcal{G}_{N, M}$ вида

$$\prod_{i=1}^L \alpha_{i, \alpha}^{\dagger} \prod_{j=1}^M \psi_{j, \alpha}^{\dagger} \prod_{\ell=1}^M \psi_{\ell, \alpha}^{\dagger} |0\rangle \quad (23)$$

оператором ψ_{α}^{\dagger} , где индекс α не совпадает ни с одним из индексов $\{\alpha_i^{\dagger}\}$, то получившийся в результате вектор уже не принадлежит пространству $\mathcal{G}_{N+1, M}$. Аналогичный результат можно получить, если подействовать на вектор (23) оператором ψ_{α} , где α совпадает с одним из индексов $\{\alpha_i^{\dagger}\}$. Это приводит к тому, что для некоторых функций Грина могут нарушаться спектральные соотношения /10/.

Чтобы избежать этого, расширим наше физическое пространство состояний \mathcal{G} так, чтобы оно стало замкнутым относительно алгебры

операторов $a_{\alpha 6}^{\pm}$, $b_{\alpha 6}$, c_{α} , Нетрудно заметить, что это расширение есть линейное многообразие \mathcal{H} , где элементы из $\mathcal{H}_{N,M}$ представляют собой линейные комбинации векторов вида (23), у которых уже нет никакой корреляции между индексами α и α' , а также числами N , M , L . Вклад от нефизических состояний в корреляторы вида (20) (21) можно исключить, делая эти состояния энергетически запрещенными. Для этого введем в гамильтониан (19) слагаемое вида $\nu \sum_{\alpha 6} (1-N_{\alpha}) N_{\alpha 6}$ и переопределим оператор Γ в формулах (22) на $\nu \sum_{\alpha 6} (1-N_{\alpha}) N_{\alpha 6}$, $\nu \rightarrow +\infty$. В результате

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha 6} \rangle &= Sp_{\mathcal{H}} [n_{\alpha 6} \exp(-\beta F_{\nu})] \cdot Q'^{-1}, \\ \langle N_{\alpha} \rangle &= Sp_{\mathcal{H}} [N_{\alpha} \exp(-\beta F_{\nu})] \cdot Q'^{-1}, \quad Q' = Sp_{\mathcal{H}} \exp(-\beta F_{\nu}). \end{aligned} \quad (24)$$

В выражениях (24) шпур берется уже по пространству \mathcal{H} . После окончательного подсчета корреляторов константу ν необходимо устремить к плюс бесконечности.

§7. Простейшая составная модель

В этом параграфе из чисто методических соображений рассмотрим случай простейшей составной модели типа (19)

$$H = \sum_{\kappa 6} \epsilon_{\kappa} n_{\kappa 6} + E \sum_{\alpha 6} N_{\alpha} n_{\alpha 6}. \quad (25)$$

Несмотря на свою тривиальность, она прояснит возникающую здесь физическую ситуацию. В дальнейшем будем пользоваться формализмом техники функций Грина в большом каноническом ансамбле, развитом в работе /10/. Введем оператор F_{ν} вида

$$F_{\nu} = H - \mu_{\pm} \sum_{\alpha} N_{\alpha} - \mu_{\epsilon} \left[\sum_{\kappa 6} n_{\kappa 6} + \sum_{\alpha 6} N_{\alpha} n_{\alpha 6} \right] + \nu \sum_{\alpha 6} (1-N_{\alpha}) n_{\alpha 6}. \quad (26)$$

Химический потенциал электронной подсистемы находится из условия

$$\sum_{\kappa 6} \langle n_{\kappa 6} \rangle + \sum_{\alpha 6} \langle N_{\alpha} n_{\alpha 6} \rangle = N', \quad (27)$$

и, если пренебречь температурными поправками, совпадает с энергией Ферми ϵ_F . Химический потенциал ионной подсистемы можно находить или из условия, аналогичного (27), когда фиксируется концентрация примесей на поверхности металла

$$\sum_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle = M, \quad (28)$$

или же из условия термодинамического равновесия между адсорбированными атомами и атомами или молекулами этого же вещества в жидкой или газообразной фазе, из которой идет адсорбция /8/. В последнем случае $\mu_{\pm} \in \mathcal{M}$ является некоторой функцией внешних условий, например давления и температуры: $\mu = \mu(\theta, P)$.

Полное описание системы (25) дается следующей системой уравнений относительно функций Грина:

$$(\omega - E + \epsilon_F) \langle\langle b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} + \nu \langle\langle (1-N_{\alpha}) b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle,$$

$$(\omega - E + \epsilon_F) \langle\langle N_{\alpha} b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i \langle N_{\alpha} \rangle}{2\pi},$$

$$(\omega - \epsilon_{\kappa} + \epsilon_F) \langle\langle a_{\kappa 6}; a_{\kappa 6}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi},$$

$$(\omega + \mu) \langle\langle c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} + (E - \epsilon_F - \nu) \sum_{\alpha} \langle\langle n_{\alpha 6} c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle,$$

$$\begin{aligned} (\omega + \mu - E + \epsilon_F + \nu) \langle\langle n_{\alpha 6} c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha 6} \rangle + \\ &+ (E - \epsilon_F - \nu) \langle\langle n_{\alpha 6} n_{\alpha-6} c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (29)$$

$$[\omega + \mu - 2(E - \epsilon_F - \nu)] \langle\langle n_{\alpha 6} n_{\alpha-6} c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha 6} n_{\alpha-6} \rangle,$$

$$(\omega - E + \epsilon_F) \langle\langle n_{\alpha-6} b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha-6} \rangle + \nu \langle\langle (1-N_{\alpha}) n_{\alpha-6} b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle,$$

$$(\omega - E + \epsilon_F) \langle\langle N_{\alpha} n_{\alpha-6} b_{\alpha 6}; b_{\alpha 6}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i}{2\pi} \langle N_{\alpha} n_{\alpha-6} \rangle.$$

Если концентрация адатома на поверхности фиксирована, тогда $\langle N_{\alpha} \rangle = c$ и первые три уравнения системы (29) дают полное описание в модели (25). Если же концентрация адатомов зависит от внешних условий, то полное описание дает вся система уравнений (29).

Из системы уравнений (29) можно получить следующее выражение для функций Грина $\langle\langle c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle$:

$$\langle\langle c_{\alpha}; c_{\alpha}^{\dagger} \rangle\rangle = \frac{i P_{+}}{2\pi(\omega + \mu)} + \frac{i P_{0}}{2\pi(\omega + \mu - E + \epsilon_F + \nu)} + \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} P_{+} &= \langle \hat{P}_{\alpha}^{+} \rangle = \left\langle 1 - \sum_{\alpha} n_{\alpha 6} + n_{\alpha 6} n_{\alpha-6} \right\rangle; \\ P_{0} &= \langle \hat{P}_{\alpha}^{0} \rangle = \left\langle \sum_{\alpha} n_{\alpha 6} (1 - n_{\alpha-6}) \right\rangle; \\ P_{-} &= \langle \hat{P}_{\alpha}^{-} \rangle = \langle n_{\alpha 6} n_{\alpha-6} \rangle. \end{aligned}$$

Используя спектральные представления для функций Грина /10/, получаем следующее уравнение для концентрации адатомов на поверхности:

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{P_+}{e^{-\chi/\theta} + 1} + \frac{P_0}{e^{\frac{E-E_F-\chi}{\theta}} + 1} + \frac{P_-}{e^{\frac{2(E-E_F-\chi)-\chi}{\theta}} + 1}, \quad (31)$$

в котором мы должны константу χ устремить к $+\infty$.
В результате имеем

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{P_+}{e^{-\chi/\theta} + 1} + P_0 + P_- \quad (32)$$

То есть вероятность обнаружить ион на центре адсорбции α складывается из суммы вероятностей независимых событий: 1) найти голый ион на α - центре; 2) найти ион и ровно один электрон на α - центре; 3) найти ион и ровно два электрона на α - центре. Операторы \hat{P}_{α}^+ , \hat{P}_{α}^0 , \hat{P}_{α}^- есть операторы проектирования на состояния, где на α - центре нет электронов, ровно один электрон, и два электрона соответственно.

Заметим, что если устремить χ к плюс бесконечности сразу в выражении для функции Грина (30), то мы придем к неправильному уравнению на $\langle N_{\alpha} \rangle$. Соотношение (32) есть уравнение, так как P_+ , P_0 , P_- зависят от $\langle N_{\alpha} \rangle$.

Решая уравнение (32) относительно $\langle N_{\alpha} \rangle$, имеем

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{-\chi/\theta} g(\theta) + 1}, \quad \text{где } g(\theta) = \frac{1}{(e^{\frac{E-E_F-\chi}{\theta}} + 1)^2}. \quad (33)$$

Если валентный уровень E лежит выше энергии Ферми E_F зоны подложки и $|E-E_F| \gg \theta$, тогда $g(\theta) \approx 1$ и $\langle N_{\alpha} \rangle$ принимает вид

$$\langle N_{\alpha} \rangle \approx \frac{1}{e^{-\chi/\theta} + 1}, \quad (34)$$

т.е. валентные электроны примеси покидают адатомы и переходят в подложку, а оставшаяся ионная часть адсорбата ведет себя как идеальный ферми-газ.

Если же уровень лежит ниже энергии Ферми и снова $|E-E_F| \gg \theta$, то

$$\langle N_{\alpha} \rangle \approx 1 \quad (35)$$

В этом случае статистика ионов адатомов полностью определяется электронной подсистемой.

§8. Заключение

Развитый выше подход позволяет построить последовательную микроскопическую теорию для самосогласованного описания электронных и термодинамических свойств хемосорбированных покрытий. Рассмотрение частного случая водородоподобных адатомов, хемосорбированных на подложку простого металла, не ограничивает его общности. Он легко обобщается как на случай более сложной конфигурации валентных орбиталей адатомов^{/23/}, так и более сложных кристаллических подложек^{/24/}, а также учет поверхностных состояний^{/3/} и возбужденных состояний адатомов.

Результаты §3 носят более общий характер, позволяющий включить в рассмотрение вопросы, связанные с учетом степеней свободы ионов адатомов, таких, как колебания около равновесных центров адсорбции^{/12/} и миграции примесных атомов по поверхности^{/25/}. Правда, при этом необходимо отметить возрастающую сложность появляющихся здесь моделей. Несмотря на то, что эти модели не могут быть решены точно, существование в настоящее время многих приближенных методов исследования реалистических моделей позволяет надеяться на их эффективное использование. Кроме того, они могут служить микроскопической основой многих используемых полуженноменологических моделей и методов, таких, как, например: а) модель Изинга^{/8/}, активно используемая для описания термодинамики покрытия; б) метод когерентного потенциала, применяющийся для исследования электронной структуры в неупорядоченных адсорбированных слоях^{/26/}, и др.

В заключение автор выражает благодарность проф. В.К.Федяину за полезные обсуждения рассмотренной задачи.

Литература

1. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Amsterdam - Oxford - New York 1983; а) v.1, Clean Solid Surfaces; б) v.2, Adsorption of Solid Surfaces; в) v.3, Chemisorption Systems; д) v.4, Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis.
2. А.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус, -УФН, т.122, вып.1, стр. 125, 1977.
3. J.E. Inglesfield, P.W. Holland, Electrons at Surfaces, pp355-363 in book^{/10/}.
4. Г.Д. Эйштейн, Д.Герц, Д.Шриффер, "Проблемы теории хемосорбции", в книге "Теория хемосорбции", Москва: Мир, 1983.

5. Ying N.D., Smith J.R., Kohn W., -J.Vac.Sci. Technol., v9, p.575, 1971.
6. B. Gumhalter, -Prog. Surf.Sci., v15, p:1 (1984).
7. G.Ertl, "Chemisorption and Catalysis on Metals: Applications of 'Surface Spectroscopies" in book: Electrons and Ions Spectroscopy, Plenum Press, N.Y. - 1978.
8. В.К.Федянин -ЭЧАЯ, т.9, №4, стр.658, 1978.
9. Н.Н.Боголюбов, Лекции по квантовой статистике, раздел 4. Изб. соч. в 3^х томах, т.2, стр. 390, Киев:Наукова думка, 1970.
10. Н.Н.Боголюбов, С.В.Тябликов,-ДАН СССР, т.126, стр.53 (1959).
11. D.Pines, Elementary Excitations in Solids, New York - Amsterdam 1963.
12. R.F.Willis, A.A.Lucas, G.D.Mahan, " Vibrational Properties of Adsorbed Molecules" pp. 159-163 in book /1c/.
13. Н.Н.Боголюбов, Н.Н.Боголюбов (мл), Введение в квантовую статистическую механику, Москва: Наука, 1984.
14. P.W.Anderson, -Phys.Rev., v124, p.41 (1961).
15. G.M.Gavrilenko, Preprint JINR E17-87-192, Dubna 1987.
16. Г.М. Гавриленко, Препринт ОИЯИ Р17-86-544, Дубна, 1986.
17. J.J.Behr, W.Kohn,-Phys.Rev., B10, p448 (1974).
18. J.Zithova, N.River,-J.Phys., c3, pL71 (1970).
19. В.Б.Беляев, Лекции по теории малочастичных систем, Москва, Энергоиздат, 1986.
20. G.M.Gavrilenko, Preprint JINR E17-87-277, Dubna 1987,
21. P.Hofmann, G.von.Muschmiz, K.Horn, K. Jacobi, A.M.Bradshaw, K.Kambe, M.Scheffler,-Surf.Sci., v89, p.327, (1979).
22. D.M.Edwards, D.M.Newns, Phys. Lett., v.24A, p.236, (1967).
23. T.B.Grimley,-Proc. Indian. natn. Sci Acad., V51A, N1, p98 (1985).
24. F.J.Arlinghans, J.G.Gay, I.R. Smith, "Chemisorption on d - metals" in book:"Theory of Chemisorption "Springer-Verlag, Berlin, 1980.
25. J.Puska, R.M. Niemenen, - Surf. Sci. v157, p413 (1985).
26. B.Velisky, J.Kudrnovsky,-Surf.Sci., v64, p411 (1977).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июня 1987 года.

Гавриленко Г.М.

P17-87-487

Новый микроскопический подход в теории
адсорбированных покрытий

Предложен последовательный микроскопический подход для самосогласованного описания электронных и термодинамических свойств адсорбированных покрытий. Он основывается на обобщении микроскопических представлений Боголюбова, развитых в теории полярных металлов и обобщении процедуры вторичного квантования на случай систем с неопределенностью части фазовых состояний. Проанализированы возникающие здесь составные обобщенные модели типа Андерсона - Изинга. Рассмотрен случай самосогласованного описания на примере простейшей составной модели.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Gavrilenko G.M.

P17-87-487

New Microscopic Approach in the Theory
of Adsorbed Layers

A microscopic approach is proposed for a self-consistent description of electronic and thermodynamical properties of adlayers. It is based on generalizations both of the Bogolubov microscopic picture developed in the theory of polar metals and the second quantization procedure to the system with uncertainty of some phase states. Composite generalized models of the Anderson - Ising type appearing here are analysed. The self-consistent description is demonstrated for the simplest composite model.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987