

**Объединенный
институт
ядерных
исследований
Дубна**

P17-88-202

Г.М.Гавриленко, В.К.Федянин, Р.Таранко,
Е.Таранко

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ
ИНДУЦИРОВАННОГО ПРИМЕСЬЮ РЕЗОНАНСА
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
АДСОРБИРОВАННОГО АТОМА
С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА**

Направлено на Международную конференцию
по физике переходных металлов ICPTM-88,
Киев, 1988 г.

1988

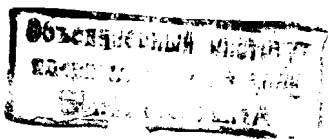
В данной работе стандартная модель Андерсона [1], введенная им для описания локализации магнитных моментов на примесях и перенесенная Эдвардсом и Ньюнсом [2], а также, независимо от них, Гримли [3] в теорию хемосорбции, для описания возникновения сильной химической связи между примесью и подложкой металла, обобщается на случай учета влияния на электронный перенос между примеью и подложкой частичного заполнения индуцированного примесью поверхностного резонанса. Основанием для такого обобщения служит вывод модели Андерсона из первых принципов, проделанный в работе [4], который показывает, что наряду с основным слагаемым, описываемым электронным перенос в модели Андерсона вида

$$\sum_{k_6} V_{A\vec{k}} B_{A_6}^{\dagger} a_{\vec{k}_6} + \text{э.с.} \quad (1)$$

существенную роль может иметь вклад вида

$$- \sum_{k_6} (V_{AA\vec{k}} B_{A_6}^{\dagger} a_{\vec{k}_6} + \text{э.с.}) n_{A-6}, \quad (2)$$

матричный элемент которого $V_{AA\vec{k}}$ можно аппроксимировать как $V_{AA\vec{k}} \approx \alpha V_{A\vec{k}}$, где параметр α зависит от расстояния h между примесью и подложкой металла. При расстояниях $h \gg a_A$, где $a_A \approx 0,5 \text{ \AA}$ - атомная длина, $\alpha \approx 1$. Покажем, что дополнительное слагаемое (2) существенно меняет симметрию основного состояния гамильтониана Андерсона, а также характер гибридизации между атомной орбиталью $\varphi_A(\vec{x})$, описывающей основное состояние валентного электрона атома примеси, и электронными волнами $\varphi_k(\vec{x})$, описывающими "блоховские" состояния электронов в металле.



Рассмотрим обобщенный гамильтониан

$$H = \sum_{kG} \epsilon_k n_{kG} + \sum_G E_A n_{AG} + U n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} + \sum_{kG} \left[V_{Ak} \beta_{AG}^+ a_{kG} (1 - \alpha n_{A-G}) + \text{э.с.} \right] \quad (3)$$

где константу α положим равной 1. Случай $\alpha = 0$ отвечает стандартной модели Андерсона [1].

Введем проекционные операторы

$$\begin{aligned} P_A^+ &= 1 - \sum_G n_{AG} + n_{A\uparrow} n_{A\downarrow}, \\ P_A^0 &= \sum_G n_{AG} (1 - n_{A-G}), \\ P_A^- &= n_{A\uparrow} n_{A\downarrow}. \end{aligned} \quad (4)$$

Операторы (4) любое состояние системы (3) проектируют на пространство состояний \hat{F}_- , \hat{F}_0 , \hat{F}_+ , в которых на атомной орбитали примеси нет электронов, есть ровно один электрон и ровно два электрона, соответственно. В случае стандартной модели Андерсона, $\alpha = 0$, ни один из операторов (4) не коммутирует с гамильтонианом. Это значит, что функцию основного состояния модели надо искать в этом случае в виде линейной комбинации функций, принадлежащих всем трем пространствам \hat{F}_+ , \hat{F}_0 , \hat{F}_- как, например,

$$\psi(\vec{x}) = (\alpha_+ P_A^+ + \alpha_0 P_A^0 + \alpha_- P_A^-) \psi(\vec{x}), \quad (5)$$

где $\alpha_+^2 + \alpha_0^2 + \alpha_-^2 = 1$ — вариационные параметры и $\psi(\vec{x})$ — пробная функция.

Такая программа выполнена в работе [5] в самосогласованной хартри-фоковской схеме, и показано, что при этом завышается вклад состояний вида \hat{F}_- . Чтобы поправить эту ситуацию, общую для всех хартри-фоковских схем, Шриффером, Гомером и Полсоном был разработан специальный метод валентной связи [6,7], являющийся прямым аналогом гайтлер-лондоновской схемы для молекул, в котором вклад \hat{F}_- — состояний в основное состояние модели Андерсона искусственно подавлялся. Однако можно показать, что то же самое происходит при учете в модели Андерсона дополнительного взаимодействия вида (2). Это вытекает из факта, что гамильтониан (3), $\alpha = 1$ коммутирует с опера-

торами P_A^- и $P_A^+ + P_A^0$, в пространстве состояний $\hat{F}_0 + \hat{F}_+ + \hat{F}_-$; матрица, отвечающая ему, будет иметь квази-диагональный вид. Не будет переходов между \hat{F}_- и $\hat{F}_0 + \hat{F}_+$. Более того, в подпространстве \hat{F}_- гамильтониан (3), $\alpha = 1$, диагонален и записывается так:

$$(2E_A + U) P_A^- + \sum_{kG} \epsilon_k n_{kG}$$

При $2E_A + U > \epsilon_F$, где ϵ_F — уровень Ферми электронной зоны металла, все состояния с энергией $2E_A + U$ будут пусты и вкладов в основное состояние вообще не дадут, так что основное состояние в этом случае лежит в подпространстве $\hat{F}_0 + \hat{F}_+$. В обратном случае, когда $2E_A + U < \epsilon_F$, при некоторых малых значениях матричных элементов V_{Ak} может возникнуть ситуация, когда состояния \hat{F}_- окажутся более энергетически выгодными. Однако это приводило бы к сильно заряженной ионной адсорбции, что не наблюдается на опыте. При $\alpha \neq 1$ отмеченная симметрия нарушается, однако вклад \hat{F}_- состояний в основное состояние системы будет всегда подавлен, по сравнению со стандартной моделью $\alpha = 0$.

В дальнейшем рассчитаем в самосогласованной хартри-фоковской схеме энергию связи примеси с металлом $\Delta \mathcal{E}$, заряд на примеси q и плотность электронных состояний на примесном уровне $\mathcal{D}(\omega)$ в основном состоянии при температуре $\theta = 0$.

Хартри-фоковская аппроксимация гамильтониана (3) имеет вид:

$$H = \sum_{kG} \epsilon_k n_{kG} + \sum_G E_G n_{AG} + \sum_{kG} (V_{Ak}^G \beta_{AG}^+ a_{kG} + \text{э.с.}) + C, \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned} E_G &= E_A + U \langle n_{A-G} \rangle - \mathcal{E}_G, \\ V_{Ak}^G &= (1 - \alpha \langle n_{A-G} \rangle) V_{Ak}^G, \\ C &= -U \langle n_{A\uparrow} \rangle \langle n_{A\downarrow} \rangle + 2 \sum_G \langle n_{A-G} \rangle \mathcal{E}_G, \end{aligned}$$

а корреляционные функции $\langle n_{A\uparrow} \rangle$, $\langle n_{A\downarrow} \rangle$, $\mathcal{E}_G = \alpha \sum_k V_{Ak} \langle \beta_{A\uparrow}^+ a_{kG} \rangle$, $\mathcal{E}_G = \sum_k V_{Ak} \alpha \langle \beta_{A\downarrow}^+ a_{kG} \rangle$ находятся из следующей системы уравнений:

$$\langle n_{Ag} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \mathcal{D}_6(\omega),$$

$$\xi_6 = \frac{\alpha}{1 - \alpha \langle n_{Ag} \rangle} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega (\omega - E_6) \mathcal{D}_6(\omega), \quad (7)$$

где

$$\mathcal{D}_6(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_6(\omega)}{(\omega - E_6 - \Lambda(\omega))^2 + \Delta^2(\omega)}$$

плотность электронных состояний на примесной орбитали со спином $6 = \uparrow, \downarrow$,

$$\Lambda_6(\omega) = \frac{1}{\pi} \int \frac{\Delta_6(x)}{\omega - x} dx$$

преобразование Гильберта от функции хемосорбции $\Delta_6(\omega)$ [8].

$$\Delta_6(\omega) = \pi (1 - \alpha \langle n_{Ag} \rangle)^2 \sum_k |V_{Ak}|^2 \delta(\omega - \epsilon_k^2)$$

Остальные параметры - обычные параметры модели Андерсона [1].

Выражения для энергии связи $\Delta \mathcal{E}$ и заряда имеют соответственно следующий вид:

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{1}{\pi} \sum_6 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\omega \tan^{-1} \left(\frac{\Delta_6(\omega)}{\omega - E_6 - \Lambda_6(\omega)} \right) - E_A + C,$$

$$q = e \left(1 - \sum_6 \langle n_{Ag} \rangle \right) \quad (8)$$

где \tan^{-1} берется из интервала значений $(-\pi, 0)$, $\epsilon_F = 0$.

При $\alpha > 0$ формулы (7), (8) переходят в хорошо известное хартри-фокковское описание Ньюнса [9].

На рисунках 2-4 приведены результаты численных расчетов, проведенных в изложенной выше схеме для хемосорбции атомного водорода в основном состоянии на подложку переходных металлов Ni и W в зависимости от значений параметра α и константы гибридизации β' [9]. Функция хемосорбции Ньюнса выбиралась в виде [9].

$$\Delta_6(\omega) = (1 - \alpha \langle n_{Ag} \rangle)^2 \beta'^2 N(\omega), \quad |\omega| \leq 1,$$

$$\Delta_6(\omega) = 0, \quad |\omega| > 1, \quad (9)$$

где энергия ω отсчитывается от центра электронной зоны металла, и величина β' измеряется в единицах энергии полуширины зоны Γ . На рисунке 1 представлены функции плотностей электронных состояний в металлах, $N(\omega)$, которые использовались при расчетах.

$N(\omega)$ нормированы на один атом решетки кристалла и полуширины зон приведены к единице. Случай А на рисунке 1 отвечает электронной плотности состояний для кристалла Ni , где число электронов в d -зоне на один атом $N_d = 9,4$ эл/атом и $\epsilon_F = 0,885$ отсчитывается от центра зоны в единицах ее полуширины Γ .

Случай В отвечает электронной плотности состояний для первого поверхностного слоя кристалла Ni , $\epsilon_F = 0,855$. Случай С отвечает канонической плотности состояний для fcc -решетки, которая используется для описания электронных свойств подложки W , $N_d = 5,0$; $\epsilon_F = 0,320$. Остальные параметры модели: полуширины d -зон металлов, величину кулоновского отталкивания U , потенциал ионизации E_A для атома водорода - взяты из работы [9].

На рисунке 2 представлены результаты расчета энергии связи $\Delta \mathcal{E}$ в зависимости от параметра гибридизации β' для различных значений параметра α в случае хемосорбции атомарного водорода на Ni и W . Значение $\alpha = 0,0$ отвечает теории Ньюнса [9].

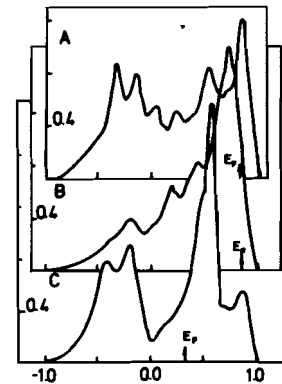


Рис. 1

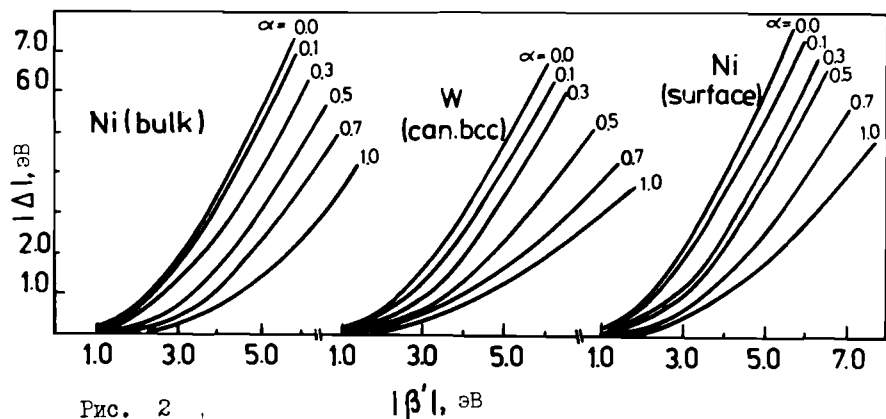


Рис. 2

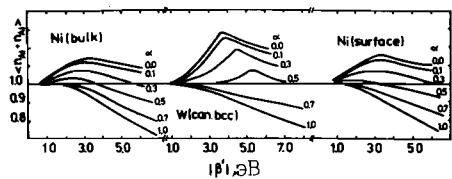


Рис. 3

На рисунке 3 представлены результаты расчетов величины $\langle n_{A\uparrow} \rangle + \langle n_{A\downarrow} \rangle = 1 - q$ для адсорбции водорода на Ni и W в зависимости от значений параметров α и β' . Видно, что увеличение значений параметра α ведет к подавлению электронного переноса от металла на примесь и делает адсорбцию почти нейтральной, что отвечает экспериментальной ситуации, уже при относительно малых

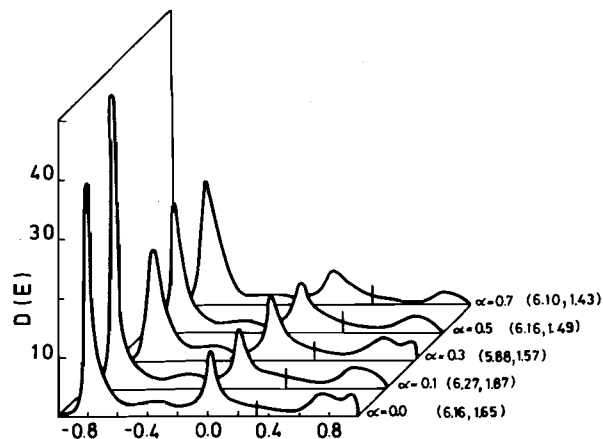


Рис. 4

значениях параметра α (0,1-0,3). На рисунке 4 изображена плотность электронных состояний $D(\omega) = \sum_i D_i(\omega)$ на водороде, адсорбированном на W для различных значений параметра α . Значение величины β' определялось из фитирования значений теплот адсорбции рис. 2, по экспериментальным данным [9]. В скобках дано положение пиков в плотности электронных состояний, выраженных в эВ. Анализ результатов, представленных на рис. 2-4, показывает удовлетворительное согласие данных по теплотам адсорбции, переносу заряда и спектрометрическим измерениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M. Anderson, Phys. Rev. **124**, (1961) 41.
2. D.M. Edwards, D.M. News, Phys. Rev. Lett. **24A**, (1967) 236.
3. T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc., **90B**, (1967) 751.
4. G.M. Gavrilenko, R. Taranko, E. Taranko, V.K. Fedyanin, Preprint JINR E17-87-758, Dubna 1987.
5. K. Schönhammer, Phys. Rev., **B13**, (1976) 4336.
6. J.R. Schrieffer, R. Gomer, Surf. Sci., **25**, (1971) 315.
7. R.H. Paulson, J.R. Schrieffer, Surf. Sci., **48**, (1975) 329.
8. J.P. Muscat, D.M. News, Prog. Surf. Sci., **2**, (1978) 1.
9. D.M. News, Phys. Rev., **178**, (1969) 1123.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 марта 1988 года.