

СЗГ

Г-124

**Григорий Михайлович
ГАВРИЛЕНКО**





ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

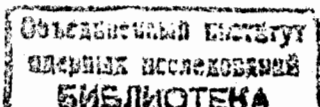
СЗГ
Г-124

Григорий Михайлович
Гавриленко

04.03.1952 - 03.01.1989

Светлой памяти посвящается

Дубна 1997



178042

Сборник посвящен светлой памяти безвременно ушедшего из жизни талантливого физика-теоретика Г.М.Гавриленко. Он включает материалы, отражающие жизненный и творческий путь Григория Гавриленко, а также оригинальные статьи его коллег и друзей.

Составители:

Л.Л.Гавриленко

В.А.Осипов

В.К.Федянин

О Грише Гавриленко

*"А ты?
Входя в дома любые —
И в серые,
И в голубые,
Всходя на лестницы крутые
В квартиры, светом залитые,
Прислушиваясь к звону клавиш
И на вопрос даря ответ,
Скажи:
Какой ты след оставишь?
След,
Чтобы вытерли паркет
И посмотрели косо вслед,
Или
Незримый прочный след
В чужой душе на много лет?"*

Леонид Мартынов "След".

Знал я Гришу с третьего курса МГУ. Получилось так, что он слушал мой спецкурс, два года я работал с ним в аспирантуре и на втором году аспирантуры удалось перевести его в ЛТФ ОИЯИ стажером.

Дипломная работа была опубликована [1]; проблема, затронутая в ней, — корреляционные эффекты в модели Андерсона, — актуальна и сегодня, и, увеличив число параметров, над ней можно было бы работать и дальше. Словом, это была "верная", хорошая кандидатская. Но Гриша был романтиком науки. И это прекрасно. В работе [1] была поставлена точка с запятой. Позднее нам, и в первую очередь Грише [30], удалось существенно обобщить саму модель, но в 1975 году этот путь

еще не просматривался. Заниматься же чисто количественным накоплением статей и быстрейшим написанием диссертации Грише не хотелось.

Ему хотелось разобраться в трудной задаче. Он думал над этим и, как-то уже будучи стажером, он пришел и огорошил меня просьбой-предложением доказать гипотезу Боголюбова о сокращении описания. Напомню, что краеугольными камнями подхода Боголюбова исследования системы многих взаимодействующих частиц являются:

1) Гипотеза о том, что на кинетическом этапе эволюции функции распределения становятся функционалами первой функции распределения. Она реально выделена самой цепочкой уравнений для функций распределения; система уравнений Боголюбова-Грина-Ивона-Кирквуда, БГИК, как говорят "в народе".

2) Условия расщепления высших корреляций в координатном пространстве через первую функцию распределения.

Оба эти предположения превращают систему БГИК в нелинейную систему уравнений и обуславливают возникновение необратимости в детерминированном гамильтоновом процессе, от которого стартует Боголюбов. Второе условие является по существу простейшим граничным условием, его можно даже менять. Но вот первое...

— Но это сделать нельзя, — отреагировал я, — Я думаю, что шеф и сам бы это сделал, ведь этой гипотезе больше сорока лет. А потом, чем мы будем пользоваться?

Гриша ответил:

— Владимир Константинович, есть такая работа у Боголюбова, в которой строго доказано, что для системы двух уравнений динамического типа, в которой вторая функция входит с малым параметром, она становится функционалом первой.

— Да, я знаю эту работу, она очень тяжелая и там только два уравнения, а здесь...

— Давайте попробуем, сам я эту работу не разберу,

— Да и я вряд ли все пойму, хотя я знаком с Аносовым, Новиковым, Синаем, Добрушиным, Ягломом. Они могут помочь, но....

— Ну давайте.

И я сдался. Наш штурм принципа сокращения длился более двух лет. Мы очень плотно контактировали с семинаром Синая; он проходил где-то в районе Садово-Черногрязской (Москва); неоднократно докладывали там и, великолепный, а главное очень ясный математик Яша Синай

каждый раз "вылавливал" в наших построениях доказательства а ля-Боголюбов, нестрогость и иногда просто ошибку.

Более того, при одной из встреч с Боголюбовым мне был задан вопрос:

— Что Вы делаете?

— Доказываем принцип сокращения описания Боголюбова и еще...

— Это хорошо, но принцип сокращения постулат; его нельзя доказать.

А чем Вы пользуетесь?

— Работой Боголюбова 1946 года, а также Биркгофом "Динамические системы" и работами Пуанкаре.

— А с кем Вы консультируетесь и где рассказываете?

— С Синаем, Минлосом и Ягломом и участниками его семинара.

— Это хорошо, но прошу Вас, если будут вопросы по этому поводу, отвечайте, Боголюбов не верит. Вы то сами верите?

— Да нет, Николай Николаевич, но попробовать-то можно.

— Ну что же, попробуйте, но имейте в виду, что у меня было два уравнения, а здесь Банахово пространство и там предельный переход $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $V/N = v_0 = Const$ большая мерзость.

— Да в этом, Николай Николаевич, вся и загвоздка.

— Вот именно, — резюмировал Боголюбов. (Я думаю, что шеф много думал по поводу этого постулата и уж если он не перевел его на платформу строгости, то...).

Я так и говорю: "Боголюбов не верит". Итогом нашей более чем двухлетней работы, а главным маховиком в ней был Гриша, явилась заметка в ТМФ, в которой мы построили доказательство, но на потенциалы, сходимости соответствующих функций, свойства функционалов было наложено весьма большое число условий (многие из них диктовались математической структурой доказательства и явились, как нам представлялось, естественным тогда распространением соответствующих условий вышеупомянутой работы Боголюбова).

Рецензировал работу Я.Г.Синай. Дав в целом положительный отзыв, Яша порекомендовал авторам привести пример реалистической системы из физики конденсированного состояния, удовлетворяющей наиболее серьезным условиям. Работу можно было публиковать и без этого (это было написано в отзыве). Но, ..., когда мне и моему коллеге (в данном случае Грише), претендующим на роль физиков-теоретиков, "специальность" которых "делать" модели, а на их основе объяснять явления и процессы физики конденсированного состояния, — математик (я еще раз

подчеркну, математик высокого класса), рекомендует предъявить, как говорят математики, более или менее реалистическую модель, — то дело дрянь.

Я это осознал сразу, прочитав отзыв. Я встретился с Гришей и сказал: "Гриша, на Ваше усмотрение. Мы много перепахали, но результат такой: что-то мы доказали, а большого медведя — (так говорил мне в свое время С.В.Тябликов) — мы не убили. Что делать?" И Гриша ответил: "Не будем публиковать" (!).

Почти три года работы: проходные две публикации о скейлинге в сплавах, не продолженное исследование о корреляциях в модели Андерсона, его друзья-студенты уже защитили кандидатские, в общем-то и здесь можно было "изобразить" научную деятельность. И такой ответ.

Он вернул меня в мою научную молодость (1957–1961гг.). Это эпоха дисперсионных соотношений (Дубна). Работали все, входя в совершенно неизвестные области теоретической физики, математики и экспериментальной ядерной физики. Конечно, как грейдер !!!!! Боголюбов. Но Логунов, Тавхелидзе, Ширков, Биленький, Поливанов, Медведев, Лапидус, Исаев, Чжоу-Гуан-Чжао... мы молодежь. Это, я считаю, было героическое время, время становления "школы Боголюбова". Но ничего из добротного сделанного не пропадает. Гриша был блестяще подготовлен по кинетической теории. Получилось так, что я перевел (и прочитал) работу Боголюбова "Стохастизация в динамических системах". Она в определенном смысле подводит итог многолетним исследованиям Боголюбова по этой проблематике. Помимо этого, данная работа, как и все работы Боголюбова, в которых "подводятся итоги", конструктивна.

Я обсуждал и работу, и заложенные в ней возможности с Гришей. И нам удалось на ее основе развить новый, простой и эффективный подход к проблеме каналирования (прохождения позитронов и положительных ионов через кристалл) [5]. Была объяснена вся совокупность экспериментальных данных, предсказан новый эффект излучения на двух частицах. Результаты были доложены мною в Лионе, и через девять месяцев эффект был экспериментально обнаружен в Стэнфорде группой Пантелла (он обсудил со мной детали в Лионе, но ссылок на нас нет). Ну, хорошо, Гриша — кандидат, но что делать дальше?

Надо сказать, что я одиннадцать лет проработал в НИФХИ имени Л.Я. Карпова. Я до сих пор имею с исследователями этого института тесные контакты. Занимался я поверхностными явлениями: хемисорб-

цией и физической сорбцией. Здесь ряд характеристик: энергия связи, перенос заряда и, отвечающей ему магнитный момент, положение уровня Ферми и т.п. должны объясняться исходя из "первых принципов" квантостатистической механики. Мною они брались как параметры теории. Получалось неплохо, но я понимал, что требуется объяснение. Почему они зависят от давления, температуры, степени покрытия "так или не так", "слабо" или "существенно" и т.п. Словом, нужна была квантостатистическая теория адсорбции, а в основном, хемисорбции.

После защиты Гришей кандидатской, я сказал ему: "Гриша, я здесь остановился. Может быть, Вы попробуете. Нужен эффективный гамильтониан теории поверхностных явлений. Это не будет ни Андерсон, ни Хаббард, но что-то среднее. И надо выяснить, когда они будут годиться. Я этого не сделал. А может быть, Вы попробуете." Гриша ответил: "Хорошо", и занимался этим примерно год. Естественно, я проверял выкладки, намечал направление и т.п.

И вот через год он принес мне результаты. Это были модельные гамильтонианы [30] (я их считаю возможным назвать гамильтонианы Гавриленко); ряд других побочных результатов.

Несмотря на настойчивые предложения Гриши, я снял свою фамилию с публикации [30]: "Это сделали Вы. Я только консультировал. Дальше посмотрим, а пока подготовьте большую заметку для "Physica" и две маленькие для ДАН". Здесь мне хочется сделать еще одно небольшое отступление. Когда я учился в МГУ (1952-1958гг.), основным счетным средством была логарифмическая линейка. Плюс к этому, приехав из Германии, я сдавал немецкий. Английский я выучил самоучкой: переводил, редактировал и т.п. Мой английский ужасный. Но в восьмидесятые годы возникла обвальная компьютеризация¹, а английский стал научной латынью. Всем моим молодым коллегам я ставил условия:

а) писать статьи по-английски, б) набирать их на компьютере.

Естественно, эти же условия я ставил и себе, но, видит Бог, а также Г.Сандуковская и Т.Думбрайс, чего это мне стоило. Надо сказать, что мои молодые коллеги (Д.Михалаке, В.Лиси, Г.Гавриленко, Р.Карденас, Р.Таранко, Е.Таранко, В.Осипов и др.) в этих вопросах шли мне и себе навстречу. (Многие это уже умели, но многие и учились).

¹Теперь, когда идешь по нашему коридору в ЛТФ, ощущение, что ты в типографии: все набирают свои статьи (препринты) в разных экзотических языках.

В первую очередь это касается Гриши. Он играл "в медведя" и строил дом на ЭВМ неделями, пока не стал набирать статьи. Первые его работы, написанные на английском, вызывали шок у Гали Сандуковской. Но... все образовалось, и в итоге Гриша вполне справился с пунктами а) и б).

Гриша прекрасно ладил с самыми разными людьми: корейцем Ли Бен Иром, кубинцем Родригесом, румынами Михалаке, Адамом и поляками Таранко. И еще, Гриша был членом партии. Я думаю, это было его убеждением. Никаких выгод он от этого не получал. Есть члены партии и есть "члены партии". Они есть и в ОИЯИ. У последних ясный, как полет стрелы, путь: секретарь комсомола (кандидатская), член парткома (лучше секретарь) докторская и т.п. Конечно, бывают и не члены партии: "входят" и "выходят" и т.п.

Скажем, Гришу выбирали в наше профбюро. Кем он был? Отвечал за оргвопросы. Это "собачья" должность. Мой другой воспитанник В.А.Загребнов (он сейчас профессор в Марселе) тоже бывал членом профкома, но.. отвечал за распределение дефицита. Сложно, конечно, но...

Я, конечно, ценил работы Гриши по модельным гамильтонианам и привлек Р. Таранко и Е.Таранко, Р.Карденаса (для супругов Таранко это были докторские диссертации, для Р.Карденаса кандидатская) и за четыре года образовался цикл из двадцати публикаций в ведущих европейских журналах. Публиковали нас фактически без рецензий: здесь мы стали "монополистами".

А Гриша думал о будущем. Я поздравил его 1 января 1989 года с Новым годом, попросил приготовить план докторской и список работ. Ничего не предвещало того, что произошло рано утром 3 января 1989 года.

В прекрасном настроении я приехал в Дубну утром 3.01.1989. Мне говорят "... умер Гриша Гавриленко". Я не понял, не поверил, прибежал в квартиру. Да, это так.

Со мной была истерика. Конечно, смерть подводит как бы окончательный итог нашего земного существования. Ну что-то останется: дети, работа, память людей, с которыми мы общались. Но нас уже нет.

И, отвечая на эпитафию к этой заметке, резюмируя, мне приходилось общаться со многими людьми, разных социальных менталитетов (как любят говорить сейчас). Мне повезло: мало было таких персон, кото-

рые были одноцветны, но Гриша в моей памяти остался очень светлым — именно светлым, не розовым, не определенным, а светлым явлением. Ему была присуща какая-то природная деликатность. Когда меня "заносило" — (я не так "шутил", или как-то не то "говорил" о ком-то) — Гриша, не осуждая, говорил: "Ну зачем Вы, Владимир Константинович, так..." и я останавливался.

Вечная ему память.

P.S.

Семья Гавриленко (Лариса, трое детей и Гриша) жила в двухкомнатной "распашонке". Он был первым в очереди на квартиру.

После его смерти, в марте, я говорил с нашим директором Кадышевским, который заверил меня, что ситуация с квартирой Ларисе и детям находится под контролем. Так оно и было. Но... 28 марта я пришел к Софронову. Было около 12 часов, пятница, последний день "правления Боголюбова".

Действительно, в толстой папке — более 1000 заявлений — лежало ходатайство от ЛТФ. Анатолий Дмитриевич заверил меня, что они помнят, контролируют, но...

— Дайте мне это заявление. Я его верну через полчаса.

Я побежал к шефу. Боголюбов был уже в пальто и встретил меня фразой:

— Я через пятнадцать минут уже не директор.

— Николай Николаевич, это о семье Гавриленко.

— Да-да, знаю, Ваш парень. Какой ужас, ведь совсем молодой. А что нужно?

— Нужна Ваша резолюция.

— Какая?

— Вне всякой очереди.

— Хорошо.

И Боголюбов начертал: "Вне всякой очереди". Это была последняя резолюция Боголюбова как директора ОИЯИ.

Софронов переложил заявление в другую папку, Ларисе предложили выбрать квартиру, она выбрала и въехала в нее.

В.К. Федянин

**Список избранных научных работ
Гавриленко Григория Михайловича**

1. Аппроксимация спектральной плотности в модели Андерсона. ТМФ, **25**, вып.1, 1975, 80. (совместно с В.К.Федяниным).
2. Эволюция концентрации вакансий в Изинговском магнетике.
1. Приближение расщепления корреляций. Сообщение ОИЯИ Р17-10644, 1977. (совместно с С.К.Морозовой и В.К.Федяниным).
3. An evolution of the vacancy concentration in the Ising magnetic.
II. The correlation between vacancies. Сообщение ОИЯИ Е17-10973, 1977. (совместно с С.К.Морозовой и В.К.Федяниным).
4. Уравнение типа Фоккера-Планка для малой подсистемы в кристалле. Сообщение ОИЯИ Р17-12009, 1978. (совместно с В.К.Федяниным).
5. Динамико-статистический подход к описанию движения быстрых частиц сквозь кристалл. ДАН СССР, **245**, 1979, 1091. (совместно с В.К.Федяниным).
6. On a Derivation of the Fokker-Planck Equation for a System Weakly Interacting with the Heat Bath. Physica A, **99**, 1979, 34. (совместно с В.К.Федяниным).
7. Движение быстрых заряженных частиц сквозь кристалл в адиабатическом приближении. 1. Осевое каналирование. Препринт ОИЯИ Р17-12214, 1979. (совместно с В.К.Федяниным).
8. Движение быстрых заряженных частиц сквозь кристаллы в адиабатическом приближении. 2. Плоскостное каналирование. Препринт ОИЯИ Р17-12215, 1979. (совместно с В.К.Федяниным).
9. Thermalization of High Energy Beams of Charged Particles Channeling Through Crystal. Phys.Lett. **73A**, 1979, 420. (совместно с В.К.Федяниным).
10. Термодинамические аспекты взаимодействия высокоэнергетических пучков заряженных частиц при каналировании сквозь кристаллы.

Труды IV конференции молодых ученых ЕрФИ (Ереван, 1980).
(совместно с В.К.Федяниным).

11. Стохастические процессы при каналировании. Автореферат диссертации. Препринт ОИЯИ 17-13045, 1980.
12. Dynamical Description of Stochastic Processes Arising in Channelling. 3-d International School on Modern Trends in Solid State Theory (Leipzig, 1980). (совместно с В.К.Федяниным).
13. Об изменении поперечной энергии частиц при каналировании. Препринт ОИЯИ P17-80-748, 1980. (совместно с Г.Адам, С.Адам и Д.Михалаке).
14. О линейной модели Боголюбова для полярона. Препринт ОИЯИ P17-80-828, 1980. (совместно с Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
15. Stochastic Processes in Channelling. *Physica A*, **105**, 1981, 229. (совместно с В.К.Федяниным).
16. Fokker-Plank Equation for the Description of the Thermalization of Beams of Energetic Charged Particles Channeled Through Crystal. *Physica A*, **109**, 1981, 305. (совместно с Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
17. О формировании высокоэнергетических пучков заряженных частиц кристаллами. *ЭЧАЯ*, **12**, 1981, 220. (совместно с В.К.Федяниным).
18. Когерентные состояния в линейной модели полярона Боголюбова. II Международный Симпозиум по избранным проблемам статистической механики (Дубна, 1981), Д17-81-758, с.64. (совместно с Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
19. Особенности спонтанного излучения позитронов при плоскостном каналировании через кристаллы. Препринт ОИЯИ P17-81-651, 1981; Труды XI Совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 1981). Изд. МГУ, 1982, с.320. (совместно с Д.Михалаке и В.К.Федяниным).

20. Inelastic Scattering of Channeling Charged Particles by Phonon Excitations. Nucl. Inst. and Meth., 194, 1982, 147. (совместно с В.К.Федяниным).
21. The Characteristics of the Radiation from Planar Channeled Positrons Through Crystals Such as NaCl and CaF₂. Nucl. Inst. and Meth., 194, 1982, 247. (совместно с Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
22. Установление равновесия в одномерной гармонической цепочке, связанной с термостатами. Сообщение ОИЯИ P17-82-700, 1982. (совместно с С.Н.Горшковым и В.К.Федяниным).
23. О некоторых особенностях когерентного излучения и распространения частиц в кристаллах. Труды Всесоюзной школы по физике взаимодействия частиц с кристаллами (Ташкент, 1982). (совместно с Г.Адам, С.Адам, Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
24. О пике излучения каналируемых в кремнии позитронов в диапазоне энергий 1-10 ГэВ. Препринт ОИЯИ P17-83-291, 1983; Труды XIII Совещания по физике взаимодействий заряженных частиц с кристаллами (Москва, 1983). (совместно с Г.Адам, С.Адам, Д.Михалаке и В.К.Федяниным).
25. Radiation Damage Depth Distributions in Al and Zn Induced by Ar(400MeV), Ne(200MeV) and C(112.5MeV) Ion Bombardment. Preprint JINR E17-83-303, 1983. (совместно с Д.Бардош).
26. К теории взаимодействия молекул и атомов с поверхностью твердого тела. Краткие сообщения ОИЯИ №11-85, 1985, с.28.
27. Электронное торможение энергетических ионов. Acta Physica Hungarica, 59, №3-4, 1986. (совместно с Д.Бардош).
28. Метод вторичного квантования в теории поверхностных покрытий. ДАН СССР, 301, 1988, 318.
29. Квантостатистические модели в теории субмонослойных покрытий. ДАН СССР, 301, 1988, 574.

30. New Microscopic Approach in the Theory of Adsorbed Layers. *Physica A*, **150**, 1988, 137.
31. A model for Chemisorption at Finite Submonolayer Coverages. *Phys. Lett.*, **131A**, 1988, 404. (совместно с Р.Карденасом и В.К.Федяниным).
32. On Hydrogen Chemisorption on Metals. *Surf. Sci.*, **203**, 1988, 212. (совместно с Е.Таранко, Р.Таранко и В.К.Федяниным).
33. The Hemisorption Hydrogen-Like Atoms on Metal. *Phys.stat.sol.(b)*, **155**, 1989, 481. (совместно с Е.Таранко, Р.Таранко и В.К.Федяниным).
34. On Coverage Dependence of Chemisorption Characteristics on Metals. *Surf. Sci.*, **217**, 1989, 468. (совместно с Р.Карденасом и В.К.Федяниным).
35. Electron Correlation in the Chemisorption Theory: Self-Consistent Calculations of the Adatom Charge. *Surf. Sci.*, **230**, 1990, 329. (совместно с Е.Таранко, Р.Таранко и В.К.Федяниным).
36. Chemisorption theory at submonolayer coverages. Influence of the dynamic hopping on the electronic characteristic. *Acta Phys. Polonica A*, **80**, 1991, 731. (совместно с Е.Таранко, Р.Таранко и В.К.Федяниным).

Истоки

Сколько надо прожить с человеком, чтобы понять главное о нем? Время, отпущенное нам, измеряется всего двенадцатью годами. Не знаю, до конца ли смогла все узнать о Грише, но, кажется, главное — сумела. Все лучшее в Грише — из родительского дома.

Родился Гриша на Брянщине в простой семье сельских учителей. Жили они очень скромно, тем не менее умудрялись помогать нуждающимся в помощи родственникам. Главными ценностями в их доме всегда были книги. Родители воспитывали троих своих детей в строгости, приучали к трудолюбию и умению доводить любое дело до конца.

Мать Гриши, Марфа Дмитриевна, женщина добрая и мудрая с сильным характером, великая труженица, на которой держался весь дом и хозяйство. Отец, Михаил Григорьевич, человек незаурядный с суровым и волевым характером, с первых дней войны ушел на фронт, храбро воевал, был тяжело ранен и вернулся домой инвалидом I группы. Как Гришина мама позже скажет: "...сорок два года после войны проскакал на костылях".

Именно родители, а также дед по отцовской линии, в честь которого Гриша и был назван, оказали большое влияние на формирование Гриши как личности. О деде Григории разговор особый, история его жизни передается из поколения в поколение. Человек он был самобытный и независимый, в восемнадцать лет крепко полюбил и вскоре женился на тридцатилетней одинокой красавице дворянского рода. Эта решительная женщина (бабушка Татьяна) ушла из семьи после того, как мачеха забила насмерть ее младшую сестру, забрала братьев и сестер и сама их растила. Сразу после женитьбы дед Григорий поехал в Америку на заработки. Там он сначала был безработным, потом организовал столовую для безработных. Дед прожил в Америке шесть лет, побывал в шести верах, и свое прозвище Гриша-штында он получил по последней вере. Дед прожил без малого девяносто лет. Много времени он проводил с Гришей, научил его косить, плести лапти и корзины. Позже, уже живя в Дубне, Гриша нередко участвовал с друзьями в заготовке веников для бани. Здесь ему равных не было: у него было свое постоянное место в лесу, веники он вязал лучше всех.

Марфа Дмитриевна рассказывает: "Мальчиком Гриша предпочитал

наказанным всю ночь спать в углу, чем просить прощения. Отец, будучи человеком мудрым, сумел перевести детское упрямство в упорство и усердие: бывало ни за что сын не встанет из-за стола, не решив задачу”.

В селе Гриша жил и учился до четырнадцати лет. Надо было учиться дальше, для чего пришлось переехать в город и жить на квартире. Именно в средней школе и увлекся он серьезно физикой. К счастью, школьный учитель физики заметил и стал развивать его способности – задавал ему на неделю большое количество различных задач, решение которых Гриша приносил уже через пару дней. Впоследствии этот учитель говорил Гришиным родителям, что ни до, ни после Гриши у него такого талантливого ученика не было. Благодаря своим блестящим способностям и исключительному трудолюбию Гриша поступил в МГУ и закончил его с отличием.

Кроме сильного характера и целенаправленности Гриша обладал еще одним качеством, без которого ему вряд ли удалось бы достичь того, что он хотел. Гриша умел очень быстро переключаться с одного занятия на другое. Ему не составляло труда отложить в сторону пачку щедро исписанных листов с формулами и пообщаться с друзьями, а потом снова окунуться в мир математики и физики. Гриша не был кабинетным ученым. Жизнь интересовала его во всем ее многообразии: он любил посидеть с удочкой у реки, побродить по лесу, много читал. Очень любил стихи Блока, Есенина, Брюсова. В городской библиотеке его называли “самым читающим читателем”. Гриша неплохо рисовал и, несмотря на большую загруженность работой, всегда находил время, чтобы нарисовать портрет друга и подарить его на день рождения. Если Гриша ехал с компанией за клюквой, то мало кому удавалось набрать ягод больше его. Выносливости и сноровки Грише было не занимать. Он ничего не мог делать вполсилы. Если уж брался за что-то, то отдавал этому занятию всего себя.

Гриша был счастливым человеком: у него была любимая работа, которую он не променял бы ни на какую другую, и семья, которую он очень любил.

Гриша вообще был внимателен к близким, не забывал семейных дат, ко всему подходил творчески и с фантазией, так что подготовка к семейному празднику была уже праздником. Особенно он любил детей, он сам был с ними как ребенок. Любил с детьми наряжать елку, причем

часть игрушек всегда делалась своими руками. Гриша всех детей научил играть в шахматы и часами с удовольствием с ними играл. Сам, в свою очередь, старался не отставать от дочерей: Ирина и Лена старательно обучали отца игре на фортепиано. И, надо сказать, он в этом преуспел, как и во всяком деле, за которое брался. Обычная лыжная прогулка превращалась Гришей в веселую и радостную сказку, которая запоминается на всю жизнь: он заезжал вперед и развешивал перед уставшими детьми на ветках мандарины и баранки, и дети, найдя эти подарки от белочки, забывали об усталости.

Своих родителей, брата и сестру Гриша очень любил и уважал. Несмотря на занятость, раз в две недели он обязательно писал родителям письмо. Он с удовольствием каждый отпуск ехал к себе на родину в Гулевку. Он говорил, что пока родители живы, будем ездить к ним...

Умер Гришин отец... Мы проводили старый високосный год, думая, что все потери позади... Гриша пережил отца всего на две недели...

Какими словами можно выразить боль утраты самого близкого и дорогого человека, горе матери, пережившей смерть своего любимого сына?... Только дети помогли нам пережить это страшное горе... Без Гриши дом стал пустым, как будто жизнь ушла из него...

Гриша хотел жить и жил всегда полной жизнью, жертвуя сном и не жалея от природы данное ему недюжинное здоровье. Если бы он поступал по-другому, то, наверное, это был бы другой человек, а не тот Гриша, которого мы знали.

Я благодарна Судьбе за то, что Гриша был в моей жизни, за двенадцать счастливых лет, за наших детей, в которых продолжится его жизнь. Миша знает, что своего сына он назовет в честь своего отца, как по традиции ведется в их роду. У Гриши была привычка не открывать в квартиру дверь, а звонить. С его приходом дом наполнялся светом и теплом. Звонок в дверь всегда был под его пальцами озорным и залихватным. Теперь эта привычка перешла к нашему сыну...

Звонок. Бегу открывать дверь. Это Миша. А с ним радость и сама Жизнь врываются в наш дом...

Л.Гавриленко

Отрывки из писем родителям и друзьям

*

Вообще я волновался, как Вы воспримете мою новость о возможном моем призыве в армию. Надо было как-то Вам сказать, и в то же время не хотелось Вас расстраивать. Я же все отлично понимаю, против стены не попрешь. Закон суров, но это закон. Поэтому не убиваюсь. Так что за меня не волнуйтесь, все будет хорошо. Диссертацию будем делать, как и делали. Мне ведь для этого надо лишь бумагу и голову. Если призовут, то это будет в конце сентября. Так что я еще планирую летом провести с Вами отпуск. Праздники провел отлично, хорошо отдохнул. Очень понравилась обстановка в Дубне. Никто не насилует идти на демонстрации и митинги, а от этого только выигрывает сам праздник.

1977г.

*

О себе писать особо нечего. Все у меня по старому. По-прежнему много занимаюсь, но так как мне это нравится, то и время не в тягость. Скоро у нас тут будет международный симпозиум, куда приедут очень интересные люди, физики со всего света. Вообще это очень приятно, что и я смогу принять в нем участие, хотя это и некоторый аванс на будущее. Возможно, вы в это время услышите о Дубне через средства нашей массовой пропаганды.

Володя тут мне прислал условия игры на честность. Довольно забавная и интересная, хотя и не новая. Я уже сталкивался с ней лет 6-7 назад. Честность окружающих меня людей не вызывает у меня сомнения, поэтому я не буду подвергать ее испытанию. Хочу заметить, что, как учат нас классики философии, составившей основу нашего мировоззрения, есть только один способ честно делать деньги. Это просто работать, т.е. зарабатывать. Всякие же игры на деньги есть азартные игры и в этом отношении я не вижу большой разницы между игрой в лотерею, карты и т.д., где один из играющих "честно" забирает деньги у другого. "Честно" в том смысле, что правила игры заранее оговорены и каждый может решить, играть ему или не играть.

Вообще, я в этом не вижу ничего дурного. Но так как любая игра, это прежде всего игра, а каждый играет в те игры, которые ему нравятся, то я думаю, что Володя не обидится, если я не приму в ней участия. Все это, в конечном счете, шутка. Володе же от всей души я желаю выиграть.

1977г.

*

Дорогие мои, здравствуйте!!!

У меня все по старому. Труджусь, работаю, на благо себя и Отчизны. Особых новостей нет. Работа, работа и еще раз работа. Чувствую себя преотлично. С каждым днем по мере приближения весны поднимается и настроение.

Тут так получилось, что у нас на 4-8 марта выходные дни. Так что я присовокуплю к этим денькам еще 2-3 и сметаюсь в Борисов, к нашим Полевым. А то у них все письма, приветствия с праздником и даже телеграммы начинаются с того, что спрашивают, когда я к ним приеду. Так что я сейчас вострую лыжи...

1977г.

*

... с января нового года, наверное, уже будет готов приказ о моем зачислении в качестве стажера-исследователя.

Я тут немного приболел. Два дня не ходил на работу, лежал, читал книги. Но теперь уже вполне здоров, так что не беспокойтесь, и во всеоружии готов встретить Новый год. На Новый год меня попросили побыть в качестве Деда Мороза для детей наших сотрудников.

Вообще, если подумать, то уходящий год не такой уж и плохой для меня, хотя большие надежды я возлагаю на следующие.

Морозы тут у нас стояли настоящие, русские. Было -37. Давно я таких морозов не знал. Но сейчас тепло -18. Снега много. Правда, на лыжах еще ни разу не ездил. В прошлом году я одну поломал, и сейчас не могу ее заменить.

1978г.

*

Жду подтверждения о присуждении кандидатского звания из ВАКа. Прохожу различные комиссии по приему в кандидаты КПСС. Ну еще и

текущая работа, почитываю, пописываю. Вот и все мои хлопоты.

...Весна в этом году никчемная. Еще не цвела черемуха, сирень. Все было холодно. Вот только недавно нашли небольшое щавельное местечко и раза три в неделю собираем щавель на суп или борщ. С продуктами у нас по прежнему...

1980г.

*

Леночка вот уже прошлую неделю начала ходить в ясли. Каждый день выдает что-нибудь новое. Говорит уже хорошо и осмысленно. Может многое объяснить и рассказать. Да, и вообще, уже начинает двигаться по служебной лестнице (Скоро, наверное, ее переведут в более старшую ясельную группу). Вот вчера ей уже исполнилось год и восемь месяцев...

Ира учится хорошо, хотя мы за ней и следим строго, не даем и малейшего намека на сачкование. Ходит в музыкальную школу (по классу фортепиано), на хор и сольное пение. В Дубне очень развиты детские хоровые студии. Даже традиционно каждый год проводится Всесоюзный фестиваль детской песни. Тогда в Дубну съезжаются детские хоры со всего Союза и даже из-за границы. Так что есть где приложить свои способности, если они имеются.

По работе тоже все хорошо. Правда, вот что-то о командировке ни слуху, ни духу. Все документы давно ушли, по пока никакого ответа. Но на это есть и маленькая причина. Тему, по которой я занимался, писал кандидатскую, сейчас закрывают: вернее, она получила некоторый неожиданный практический выход и ее засекречивают и работы по ней проверяют особенно тщательно. Это требует больше времени. Да я еще сдуру и доклады назвал неудачно, с этой точки зрения; но я в то время еще не знал, что тему закрывают, хотя, конечно, отлично понимал, куда идет дело. Так что вот теперь сижу и жду. Разрешат - съезжу, не разрешат - другой раз буду умнее. Вообще, я по этой теме подбиваю кое-какие дела и буду заниматься другой. Ну ее к черту. Только Вы там не волнуйтесь. На мне это никак не скажется, разве вот только что в Румынию в этом году не съезжу. Но это ерунда.

1982г.

*

...По науке пока нет ничего интересного. Сейчас у нас проходит, вот уже одна за другой третья школа; тожусь по перерывам пить кофе (бесплатно), вот и все мое участие в научных дискуссиях. Сейчас копаюсь в кинетике радиационных повреждений. (Может помнишь, я говорил, что эту тему мы начинаем с одним венгром. Но он оказался довольно слабо подготовленным и все приходится делать самому. Вот заложу кое-какую основу, и потом уже буду стараться подключать и его). Думаю к осени уже что-нибудь получить. Свою фикс-идею с синхронизацией по Боголюбову пока отложил снова. Надо помочь мужику.

...Вообще, сейчас начинается некоторый шорох, по поводу представления прикомандированным к ОИЯИ больших прав. Наконец-то наша дирекция поняла, что так как институт все-таки должен давать продукцию, то нужно шире привлекать народ со стороны; ибо омолодить уже одряхлевший коллектив ОИЯИ молодыми постоянными сотрудниками тоже нет возможности, т.к. некуда девать составившихся. Вот такая обстановка. Правда, решения никакого нет, и не понятно, во что это выльется. Пиши, какие новости у Тебя с "Phys.Lett.", сумел ли ты приручить и одомашнить Ферми-системы.

...Напиши мне твой домашний адрес, а то в Чебоксарах тебя еще не все знают, а заставлять Тебя бегать в Университет получать мои письма я считаю неудобным.

1982г.

*

...Лена сильно подросла, уже выговаривает хорошо букву "р". Теперь с ней бывают часто забавные ситуации... Ест как-то оладьи с вареньем, а Лариса спрашивает ее, с чем им дают оладьи в ясельках, со сгущенной, сметаной или вареньем? А она отвечает: "Нет, без чем". Ну а остальные, каждый занят своим делом, собираемся все только вечером после работы, да на обед. У нас тут сейчас помаленьку начинают прижимать с трудовой дисциплиной. Днем магазины и другие бытовые учреждения пустуют. Кто торчит в рабочее время у прилавков, у тех МВД вежливо интересуется, что они делают тут и почему не на работе. Так что и в Москву сейчас народ боится ездить, там сейчас особенно строго. Интересно, как это все реализовывается

у Вас? Теперь по магазинам в рабочее время, наверное, везде бегать не дают, может народ, со скуки, работать начнет, а то и в магазинах особенно ничего и не было, а что было, то импортное.

1983г.

*

Извините, что долго не писал. Как вернулся из командировки, то очень много разных дел. Неделю убил на клюкву. На большое болото мне достать машины не удалось, очень плохая погода и условия и никто не хотел ехать, и пришлось мне шнырять по окрестностям, пока не нацарапал два ведра. Командировка прошла успешно: народ посмотрел, себя показал. Был в Бетине, это от Праги километров сто на юг, небольшой городок, скорее деревня. Снова жили в старинном замке. Все хорошо, но было холодно, т.к. замок не отапливался. Купил маме лекарство и уже выслал, вместе с клюквой.

Я целые дни на работе, грызу гранит науки. К зиме уже почти подготовились. Картошки в этом году нет. На базаре 0,8 - 1,0 руб за килограмм и это осенью. Вот еще Горбачев повысит цены на питание, как обещает, и будет совсем весело. Вот и картошку в этом году будут давать по талонам: 25 кг. на работающего и 50 кг многодетным семьям. Так что мы рассчитываем получить килограммов 100. Если есть по килограмму в день, то хватает на сто дней. Но это шутка, будем ездить за картошкой в Москву, хотя и там сильно не разбежишься. Так что, как писал Алексей Толстой, "казалось ну ниже нельзя сидеть в дыре".

1987г.

*

Недавно получили от Вас письмо. Плоховато, что грипп не хочет уходить от Вас... Что-то непонятно Вы пишете о радиации. Вроде бы ей неоткуда возникать, хотя черт его знает. Если что прояснится, напишите подробнее. А с продуктами Вам придется теперь быть осторожными всю жизнь, особенно с базара.

Мишка сильно подрос, уже Лена с ним не справляется, берет ее за шиворот и валит на пол. Без нее не может и минуты. Жалко, сейчас в Дубне нет никакой клюшки для Миши, а в Москве я после Нового года еще не был. Лена занимается балетом, музыкой и в школу ходит. У нее сейчас начали выпадать молочные зубы, ходит сейчас щербатая, прищербатая...

1988г.

*

Как приехали от Вали, я ударил по бруснику, собирал три ведра. Так что мы ее и наварили, и замочили и так наелись. Потом подспела грибная пора. Особенно много в этом году было опят. Их мы отъелись и два ведра вареных грибов заморозили на зиму. Грибов и сейчас много, но у меня начинается операция под кодовым названием "клюква". Ее в этом году разрешили рвать с 5 сентября. Так что вот завтра я с друзьями выезжаю на болото на два дня. Вот такие у меня сейчас заботы.

С 26 сентября я уезжаю на месяц в Венгрию, в университет города Дебрецен. Вернусь 27 октября. Надо подготовить небольшой цикл лекций, который мне там надо будет прочитать на английском языке.

1988г.

Г.М. ГАВРИЛЕНКО, В.К. ФЕДЯНИН

ДИНАМИКО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ДВИЖЕНИЯ БЫСТРЫХ ЧАСТИЦ СКВОЗЬ КРИСТАЛЛ

(Представлено академиком Н.Н. Боголюбовым 23 X 1978)

С эффектами каналирования связан круг вопросов, описывающих особенности поведения частиц высоких энергий, падающих на кристалл под малым углом Ψ к кристаллографической оси (axis channeling) или кристаллографической плоскости (plane channeling) (1). В силу малости угла Ψ поперечный импульс частиц при этом очень мал, соответственно мал и волновой вектор частицы, отвечающий поперечному движению. Иначе говоря, явление движения частиц в канале каналирования определяется рассеянием частиц вперед на малые углы. При этом для кристалла возможно классическое описание такого явления (2), что позволяет развить подход, основанный на получении уравнения для функции распределения "малой подсистемы" из классических уравнений движения (3). Релятивизм падающих частиц в развиваемой схеме может быть легко учтен и приводит лишь к "перенормировке" некоторых параметров рассматриваемой задачи, поэтому мы изложим здесь общую предлагаемую схему описания явлений каналирования без учета релятивизма.

В основу теоретического исследования кладется функция распределения $f_t(S_1, \Psi, z)$, которая получается из полной функции распределения системы "кристалл + падающая частица" $f_t(S_1, \Psi, z, \Sigma)$ "сверткой" по переменным кристалла:

$$(1) \quad f_t(S_1, \Psi, z) = \int f_t(S_1, \Psi, z, \Sigma) d\Sigma,$$

где Σ — совокупность фазовых переменных, описывающих кристаллическую систему, т.е. набор $\{v_i, r_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$, v_i — скорости ионов в i -й кристаллической ячейке, r_i — их положение, N — число ионов в кристалле, S_1 — есть набор фазовых переменных падающей на кристалл частицы в плоскости, перпендикулярной каналу движения частиц, т.е. (R_1, V_1) , z — положение частицы вдоль канала движения, Ψ — параметр, характеризующий распределение частиц по энергиям в падающем на кристалл пучке, t — время. Динамика системы задается полным гамильтонианом системы

$$(2) \quad H = \frac{MV^2}{2} + \sum_{i=1}^N U(R - r_i) + H_{кр},$$

где M — масса падающей частицы, V — скорость, $H_{кр}$ — гамильтониан кристаллической подсистемы, U — потенциальная функция взаимодействия падающей частицы с ионным составом кристалла. Эволюция описывается полным уравнением Лиувилля для $(S + \Sigma)$ системы

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial t} f_t(S_1, \Psi, z, \Sigma) = \mathcal{L} f_t(S_1, \Psi, z, \Sigma),$$

где \mathcal{L} — оператор Лиувилля $(S + \Sigma)$ системы, определяемый как $\{H, \dots\}, \{\dots, \dots\}$ — классическая скобка Пуассона. Целью работы является получение замкнутого

уравнения, относительно функции распределения $f_i(S_z, \Psi, z)$; при этом рассматривается стационарная задача, т.е. $f_i(S_{\perp}, \Psi, z) \equiv f(S_{\perp}, \Psi, z)$ — не зависящая от времени функция.

Введем удобные в дальнейшем для описания фазовые переменные вида $\Psi, z, R_{\perp}, V_{\perp}$; $R = \{z, R_{\perp}\}$; $V = \{V_0 \cos \Psi, V_{\perp}\}$; V_0 определяется начальной энергией E_0 падающего пучка частиц по формуле $V_0 = (2E_0/M)^{1/2}$. Если использовать соотношение

$$\frac{\partial}{\partial V_z} f = - \frac{1}{V_0 \sin \Psi} \frac{\partial}{\partial \Psi} f,$$

то уравнение (3) в стационарном случае можно представить в виде

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial z} f(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma) = - \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{1/2} \frac{V_{\perp}}{\cos \Psi} \frac{\partial}{\partial R_{\perp}} f(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma) + (L'_{\text{кр}} + L'_{z\perp} + L_{\perp}) f(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma),$$

где оператор Лиувилля кристаллической подсистемы

$$L'_{\text{кр}} = \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{1/2} \frac{1}{\cos \Psi} L_{\text{кр}},$$

$$L_{\text{кр}} = - \sum_{i=1}^N v_i \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i < j} \frac{\partial}{\partial r_i} \Phi(r_i - r_j) \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial}{\partial v_i} - \frac{\partial}{\partial v_j} \right);$$

$$L'_{z\perp} = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial z} U(R - r_i) \left[\frac{1}{E_0 \sin^2 \Psi} \frac{\partial}{\partial \Psi} + \frac{1}{m_i \cos \Psi} \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial V_z} \right].$$

это z -компонента оператора, описывающего взаимодействие частицы с кристаллом,

$$L'_{\perp} = \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{1/2} \frac{1}{\cos \Psi} L_{\perp}, \quad L_{\perp} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial U(R - r_i)}{\partial R_{\perp}} \left[\frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial V_{\perp}} - \frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial V_{\perp}^i} \right].$$

есть "поперечная" часть оператора, описывающего взаимодействие частицы с кристаллом. Уравнение (4) имеет вид уравнения Лиувилля, в котором роль эволюционного параметра играет z -я пространственная компонента, совпадающая с направлением распространения пучка частиц сквозь кристалл. Для получения замкнутого уравнения относительно функции распределения $f(S_{\perp}, \Psi, z)$ применим модификацию подхода (3), предложенную в работе (4). Проекционный оператор \hat{P}_0 однозначно определяется в этом случае из граничных условий, естественным образом сформулированных для данной задачи,

$$(5) \quad f(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma) \Big|_{z=0} = f(\Psi, S_{\perp}) D_0(\Sigma),$$

где $f(\Psi, S_{\perp})$ — функция распределения частиц в поперечном сечении пучка $z=0$ до входа в кристалл, т.е. начальное распределение частиц в пучке, $D_0(\Sigma)$ — распределение Гиббса для кристаллической подсистемы.

Итак, как и в (4), определим операторы проектирования

$$(6) \quad \hat{P} = \int (\dots) d\Sigma, \quad P_0 = D_0(\Sigma) \hat{P}$$

и функцию

$$(7) \quad \Delta(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma) = (1 - P_0) f(S_{\perp}, \Psi, z, \Sigma).$$

Заметим, что

$$(8) \quad f(S_{\perp}, \Psi, z) = \hat{P} f(S_{\perp}, z, \Psi, \Sigma).$$

Используя уравнение (4) и определения (6) – (8), легко получить следующие два уравнения:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial z} \Delta(S_1, \Psi, z, \Sigma) = \frac{V_1}{\cos \Psi} \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial R_1} \Delta(S_1, \Psi, z, \Sigma) +$$

$$+ [L'_{кр} + L'_z + L'_1] \Delta(S_1, \Psi, z, \Sigma) + [L'_z - \bar{L}_z + L'_1 - \bar{L}_1] D_0(\Sigma) f(S_1, \Psi, z) -$$

$$- \hat{P}_0 [L_z + L_1] \Delta(S_1, \Psi, z, \Sigma);$$

$$L_z = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial z} U(R - r_i) \frac{1}{E_0 \sin^2 \Psi} \frac{\partial}{\partial \Psi}, \quad \bar{L}_k = P [L_k D_0(\Sigma)], \quad k = z, 1,$$

$$L_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial R_1} U(R - r_i) \frac{1}{\sqrt{2E_0 M \cos \Psi}} \frac{\partial}{\partial V_1}.$$

Начальные условия для уравнений (9) выглядят так:

$$(10) \quad f(z, \Psi, S_1) \Big|_{z=0} = \varphi_0(\Psi, S_1), \quad \Delta_1(S_1, \Psi, z, \Sigma) \Big|_{z=0} = 0.$$

Разрешим систему уравнений (12) с начальными условиями (13) относительно функции $f(S_1, \Psi, z)$, исключив из нее функцию $\Delta(S_1, \Psi, z, \Sigma)$, и получим замкнутое уравнение относительно $f(S_1, \Psi, z)$. С этой целью рассмотрим уравнение

$$(11) \quad \frac{\partial}{\partial z} \Delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) = -L(z) \Delta(z, \Psi, S_1, z), \quad L(z) = \frac{V_1}{\cos \Psi} \left(\frac{M}{2E_0} \right) \frac{\partial}{\partial R_1} -$$

$$- [L'_{кр} + L'_z + L'_1] + \hat{P}_0 [L_z + L_1].$$

Решением этого уравнения с любой произвольной функцией $\Delta_0(\Psi, S_1, \Sigma)$ можно записать в виде T -экспоненты по параметру z оператора $\hat{L}(z)$:

$$(12) \quad \Delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) = \Delta_0(\Psi, S_1, \Sigma) T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(\tau) d\tau \right].$$

Введем оператор $\hat{\Gamma}(z)$, левый обратный к оператору T -экспоненты оператора $\hat{L}(z)$,

$$(13) \quad \hat{\Gamma}(z) T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(\tau) d\tau \right] = 1.$$

Сделаем во втором уравнении системы (9) замену переменных:

$$(14) \quad \Delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) = \delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(\tau) d\tau \right].$$

Относительно $\delta(z, \Psi, S_1, \Sigma)$ имеем уравнение

$$(15) \quad \frac{\partial}{\partial z} \delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) =$$

$$= \hat{\Gamma}(z) [L'_z - \bar{L}_z + L'_1 - \bar{L}_1] D_0(\Sigma) f(S_1, \Psi, z), \quad \delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) \Big|_{z=0} = 0,$$

откуда окончательно имеем

$$(16) \quad \Delta(z, \Psi, S_1, \Sigma) =$$

$$= T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(\tau) d\tau \right] \int_0^z \hat{\Gamma}(x) [L'_x - \bar{L}'_x + L'_{1x} - \bar{L}_{1x}] D_0(\Sigma) f(x, \Psi, S_1) dx.$$

В результате получим формально точное уравнение, замкнутое относительно фун-

кции $f(z, \Psi, S_{\perp})$

$$(17) \quad \frac{\partial}{\partial z} f(z, \Psi, S_{\perp}) = - \frac{V_{\perp}}{\cos \Psi} \left(\frac{M}{2E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial R_{\perp}} f(z, \Psi, S_{\perp}) + [L_z + L_{\perp}] f(z, \Psi, S_{\perp}) + \\ + \hat{P} [L_z + L_{\perp}] T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(\tau) d\tau \right] \int_0^z \Gamma(x) [L'_x - \bar{L}_x + L'_{\perp x} - \bar{L}_{\perp x}] D_0(\Sigma) f(x, \Psi, S_{\perp}).$$

Уравнение (17) можно рассматривать как точное уравнение, описывающее z -"эволюцию" частицы, падающей на кристалл, однако оно носит формальный характер, так как в общем случае не ясно, как действуют введенные операторы

$\hat{\Gamma}(z)$, $T \exp \left[- \int_0^z \hat{L}(x) dx \right]$ на функцию. Поэтому представляется важным обсужде-

ние эффективных параметров малости, возникающих в задаче описания движения быстрых частиц сквозь кристалл, позволяющих развивать по ним теорию возмущения уравнения (17), или, что то же самое, системы уравнений (9). Первым параметром малости, возникающим здесь, является эффективный параметр, связанный со слабостью взаимодействия быстрых частиц, движущихся сквозь кристалл, с ионами кристаллической решетки. Это объясняется тем, что в классической физике рассеяние на малые углы связывается с эффективно слабым взаимодействием рассеивателя и рассеиваемой системы. Этот параметр малости будет общим как для легких, так и для тяжелых частиц; обозначим его через ϵ . Вторым общим эффективным малым параметром следует считать угол траектории влета к кристаллографической оси или плоскости кристалла падающей частицы, т.е. $\Psi \sim \eta \ll 1$, где η — эффективный параметр.

При каналировании частиц сквозь кристалл, как для легких, так и в случае тяжелых частиц энергия велика, так что $E_0 \gg 1$; точнее, эффективный безразмерный параметр, связанный с начальной энергией падающей частицы, велик. Комбинацию вида $2E_0 \Psi (\sin \Psi \sim \Psi, \cos \Psi \sim 1)$ резонно считать для легких частиц порядка 1. В таком случае V_0 очень велика и члены, содержащие множители вида $(M/2E_0)^{\frac{1}{2}}$, пропорциональны малой величине γ . Итак, для легких частиц

$$(18) \quad V_0^{-1} \sim \gamma \ll 1, \quad 2E_0 \Psi \sim 1.$$

При каналировании тяжелых частиц параметр, пропорциональный V_0^{-1} , может уже оказаться недостаточно малым; так что начинают играть заметную роль члены, пропорциональные величине $(M/2E_0)^{\frac{1}{2}}$. В этом случае правдоподобным представляется соотношение вида

$$(19) \quad P \Psi \sim 1, \quad P^{-1} \sim \delta \ll 1,$$

где P — импульс падающей частицы.

Соотношения между различными параметрами ϵ , η , γ , δ должны устанавливаться из анализа конкретной физической ситуации и начальных условий задачи.

Забегая вперед, заметим, что использование данных естественных параметров малости позволяет найти $f(S_{\perp}, z, \Psi)$ из (17) как для легких, так и для тяжелых частиц, найти параметрическое уравнение для области каналирования и проанализировать условия фокусировки.

Мы глубоко признательны акад. Н.Н. Боголюбову за обсуждение и ценные замечания.

Объединенный институт ядерных исследований
Дубна Московской обл.

Поступило
21 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D.S. Gemmell, Rev. Mod. Phys., v. 46, № 1 (1974). ² J.K. Lindhard, Dan. Vinensk Selsk Mat-Fys. Medd., v. 34, № 14 (1965). ³ N.N. Bogolubov, Preprint, E-17-10514, Dubna, 1978. ⁴ Г.М. Гавриленко, В.К. Федянин, Препринт ОИЯИ P17-11948, Дубна, 1978.

NEW MICROSCOPIC APPROACH IN THE THEORY OF ADSORBED LAYERS

G.M. GAVRILENKO

Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, P.O. Box 79, USSR

Received 20 August 1987

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

1. Introduction

In recent years great experimental and theoretical efforts have been made to study the properties of atomic submonolayer coverages of solid state crystalline substrates¹). On the one hand, this is due to a variety of physical effects which arise in such physical systems with a broken translational symmetry in the direction perpendicular to the surface plane. Further, the opportunity of application of methods well developed in solid state theory to a description of the present systems and the great experimental progress which has accumulated to a great number of experimental results²), increased the interest of physicists in this field. On the other hand, these investigations are important from a practical point of view as they deepen our understanding of the physical processes on surfaces in catalysis, hydrolysis, corrosion^{1d}) and other practical domains. The perfection of the surface band structure calculations by quantum mechanical methods³) and, particularly, by applying surface science methods such as the model Hamiltonian method⁴), density functional theory and its local approximation⁵), theory of response function⁶) and others allowed us to understand many peculiarities of the surface physics. However, in the field of fundamental investigations, the experiment, speaking in general, forestalls considerably the theory⁷). In spite of the great number of particular results and papers in this field, many fundamental phenomena connected with chemi-

sorbed species are not yet understood⁴). Moreover, higher requirements to the self-consistency of the description in comparison with the "bulk"-problems make the formulation of the models and interpretation of the obtained results more difficult.

Therefore, investigation, which generalizes some particular models or approaches and reveals their restriction, is undoubtedly useful.

In the present paper, a generalized approach is suggested to be applied to a self-consistent microscopic description of the electronic and thermodynamic properties of atomic submonolayers adsorbed on solid state crystalline substrates. Till now, these different aspects of the chemisorbed species were considered independently from each other, for instance, in the framework of the semi-empirical Anderson-type⁴) or Ising-type⁸) models, respectively. Our approach is based on the generalization of Bogolubov's microscopic picture developed by him in the theory of polar metals⁹). In section 2, the fundamental microscopic picture, basic model and principal peculiarities in the description of adsorbed crystalline surfaces are discussed. A consistent development of the concept⁹) leads to the necessity of a generalization of the second quantization procedure to systems involving phase uncertainty in some states. In general, the last peculiarity is typical of the most impurity problems when the impurity configuration is not fixed in a solid. This is considered in section 3. In section 4, having in mind the statements established in the preceding sections, the general scheme for a self-consistent description of the chemisorption of atomic hydrogen-like adlayers (adsorbed layers) on the crystalline substrates of simple metals is developed. In section 5, we analyze the generalized quantum statistical composite models appearing here. In section 6, we discuss some peculiarities in the Green function machinery¹⁰) related with the composite structure of the Hamiltonians. In section 7, the simplest case of composite models is considered.

In conclusion, we briefly discuss the obtained results.

2. Formulation of the problem and the basic model

Let us consider the problem of describing the interaction of impurity atoms with a crystalline metal surface. Following refs. 9, 11, we consider this problem as a many-body problem. For this, let us define the basic microscopic picture more precisely. Further, we shall call the system of impurity atoms (or adatoms, meaning adsorbed atoms) the adsorbat. From the many-body problem, an atom is a complex system of the nucleus and electrons. However, not all electrons play an important role in its interaction with the metal surface. It is sufficient to single out its valence electrons. The rest of the electrons and the

nucleus form the adatom ion (adion) that interacts with the surface as a single particle. So, we shall consider the adsorbat as a complex system involving the valence electrons and the adatom ions.

A metal crystal with a free surface (an adsorbent) will be described by a certain relief of the potential energy created by positive charged metal ions fixed at the nodes f of the crystal lattice. We neglect here the phonon degrees of freedom of the metal ions. Apart from the ions, the adsorbent also involves the valence electrons of the ions, so that the whole system is electrically neutral⁹).

There are certain points on the free metal surface $\{R_\alpha^0, \dots, R_\beta^0\}$ which will be called the adsorption centers. They are the equilibrium positions which may be occupied by the impurity ions on the surface. Generally speaking, the calculation of these positions is a difficult self-consistent task. It is one of the basic chemisorption problems. Moreover, the very notion of the chemisorption centres may essentially depend on the behaviour of the interaction between adatoms on the surface, and, hence, on the surface concentration of adatoms⁷). We consider the case of simple substrates where it is experimentally known that chemisorption centres coincide with high-symmetry points of the crystal surface¹²). Then, the only free parameter is the height of the equilibrium positions of the ions above the surface. Further, the positions of adsorption centers will be considered as given. Unlike the case of a metal, where the crystal nodes are occupied without fail, the adsorption centres may either be occupied by impurities or be empty.

When an adatom occupies the adsorption centre the wave functions of its valence electrons envelope with those of the substrate electron band and all electrons are collectivized. Further, as a result of the hybridization of the states of the valence electrons of the adatoms and the metal, the reconstruction of the energetic spectrum of the collectivized electron subsystem appears. It leads to an increase in the tight chemical binding between adatoms and the metal surface.

At last, the adions can vibrate on the adsorption centres and jump from one position to another at a sufficient energy.

Thus, from the viewpoint of the many-body problem the complex system adsorbat plus adsorbent is described by a Hamiltonian of the form

$$H = H_\Sigma + H_A + H_{\Sigma A}, \quad (1)$$

where

$$H_\Sigma = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N V(x_j - x_i) - \sum_{i=1}^N U_c(x_i),$$

$$H_A = \sum_{i=1}^M \frac{P_i^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M V_1(R_i - R_j) + \sum_{i=1}^M U_1(R_i),$$

$$H_{\Sigma A} = - \sum_{i,j}^{NM} V_{1-e}(x_i - R_j).$$

Here, H_{Σ} is the Hamiltonian of the electron subsystem. It involves in an absolutely equivalent way all the electrons: both the substrate band electrons and adatom valence electrons. The potential $U_e(x)$ is the electrostatic energy of the interaction of the electron with the positive charged background created by the substrate ions. It involves also the boundary conditions on the surface plane of the solid state and the vacuum. The function $U_e(x)$ has the translational symmetry of the crystal substrate lattice, i.e. $U_e(x) = U_e(x + G)$ where vector G is any lattice vector in the surface plane. The Hamiltonian H_A describes the ionic subsystem of the adsorbate. The potential $V_1(R_i - R_j)$ is the electrostatic energy of the interaction of the pair of adions in vacuum. The potential $U_1(R)$ describes the potential energy of the interaction of a single adion with the field of the crystal ions. On regular substrates it has the same symmetry as $U_e(x)$. The potential $V_{e-1}(x - R)$ is the electrostatic interaction energy between a single electron and a single adion. Numbers N and M are the total numbers of electrons and adions in the system, respectively. Further, they will be fixed if it is not otherwise stipulated. The potentials V , V_1 , V_{e-1} , U_e , U_1 are the bare parameters of the model.

Further, it will be convenient to express the Hamiltonian (1) in terms of the second quantization representation. For this, it is necessary to introduce the quasi-particle picture¹¹⁾ for a description of the adsorbate-adsorbent system. This is achieved by introducing the appropriate single-particle bases $\{\varphi_v(x)\}$ and $\{\varphi_y(R)\}$. Then, it is necessary to perform the second quantization procedure¹³⁾. However, the difficulty in applying a standard procedure of second quantization to model (1) consists in that the phase space of the states of the electron subsystem depends on the configuration of the arrangement of adatom ions over the adsorption centres R_a^0 . Therefore, it is uncertain in the general case when the configuration is not fixed.

Let us explain this fact in more detail. For a description of the electronic properties of the adsorbate-adsorbent system, we should introduce two different varieties of the single-electron states. The first are Bloch-like functions describing the nonlocalized electron states in the metal substrate. The second are atomic-like functions of the type of Anderson's extra orbitals¹⁴⁾ $\{\varphi_{\alpha\xi}(x)\}$ describing the well-localized electron states on impurities. Here, index α marks the position of localization and ξ means the electron state. However, the electron may occupy the adsorption centre α , and, consequently, be in the state (α, ξ) only if the position α is already occupied by the adatom ion. Only

then, there is a potential well on the α -centre which can catch the electrons in the bound state. Otherwise, there are no physical conditions for the electron localization on the α -centre.

Thus, some electron states depend on the configuration of adions. A problem of generalization of the second quantization procedure arises in this case.

3. Second quantization procedure

In this section we briefly discuss the general scheme of the second quantization procedure of the systems with uncertainty in some phase states.

Let the functions $\{\varphi_\alpha(x)\}$ and $\{\varphi_k(x)\}$ form the complete orthogonal system of single-electron states: $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle k | k' \rangle = \langle \alpha | k \rangle = 0$; $\alpha \neq \beta$; $k \neq k'$. Functions $\{\varphi_{\alpha\eta}(R)\}$ form the complete orthonormalized set of single-ionic states, $\langle \alpha\eta | \beta\eta' \rangle = 0$ if $\alpha \neq \beta$ or $\eta \neq \eta'$. We have used the Dirac notation.

Let us introduce the functions

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha\sigma}(X) &= \varphi_\alpha(x)\Delta_{\kappa\sigma}, \\ \varphi_{k\sigma}(X) &= \varphi_k(x)\Delta_{\kappa\sigma}, \\ \Delta_{\kappa\sigma} &= 1 \quad \text{if } \kappa = \sigma, \quad \Delta_{\kappa\sigma} = 0 \quad \text{if } \kappa \neq \sigma. \end{aligned} \tag{2}$$

Here, Kronecker's symbol $\Delta_{\kappa\sigma}$ is introduced to describe the spin state of a nonrelativistic electron, $\sigma, \kappa = \pm 1$, $X = \{x, \kappa\}$ and index κ is the spin variable.

Consider the linear manifold $\mathcal{H}_{N,M}$ of functions of the form:

$$\begin{aligned} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) &= \sum_{\substack{\nu_1, \dots, \nu_N \\ \gamma_1, \dots, \gamma_M}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_M) \\ &\times \prod_{i=1}^N \varphi_{\nu_i}(X_i) \prod_{j=1}^M \varphi_{\gamma_j}(R_j), \end{aligned} \tag{3}$$

where indices ν_i have values among the varieties of indices $\{k, \sigma\}$ or $\{\alpha, \sigma\}$ and γ_j belong to $\{\alpha, \eta\}$.

Denote by $\mathcal{G}_{N,M}$ the linear space of functions satisfying the following conditions.

Let P_{ij} be the permutation rank $\{i, j\}$; if $\varphi \in \mathcal{G}_{N,M}$; then:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad &\varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_i, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_M) \\ &= (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_i, \dots, \gamma_M); \end{aligned}$$

$$(II) \quad \varphi(\nu_1, \dots, \nu_i, \dots, \nu_j, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_M) \\ = (-1)^{P_{ij}} \varphi(\nu_1, \dots, \nu_j, \dots, \nu_i, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_M);$$

$$(III) \quad \varphi(\nu_1, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_M) = 0 \text{ when the sequence} \\ \{\nu_1, \dots, \nu_N; \gamma_1, \dots, \gamma_M\} \text{ does not belong to } \mathcal{g}.$$

By \mathcal{g} we denote the following manifold indices:

a) its elements are the sequences of the form

$$\{k_1, \sigma_1; \dots; k_L, \sigma_L; \alpha_{L+1}, \sigma_{L+1}; \dots; \alpha_N, \sigma_N; \alpha'_1, \eta_1; \dots; \alpha'_M, \eta_M\}; \quad (4)$$

b) the number L is any integer which satisfies the following relation:
 $0 \leq N - L \leq M$;

c) the subsets of indices $\{\alpha_{L+1}, \dots, \alpha_N\}$ and $\{\alpha'_1, \dots, \alpha'_M\}$ are correlated between themselves in the following sense. For each sequence of (4) the values of indices $\{\alpha_{L+1}, \dots, \alpha_N\}$ are necessarily contained in the set of values of indices $\{\alpha'_1, \dots, \alpha'_M\}$, i.e. $\{\alpha_{L+1}, \dots, \alpha_N\} \subset \{\alpha'_1, \dots, \alpha'_M\}$.

Now we introduce the operator functions of the electron Ψ^\dagger, Ψ and ion Φ^\dagger, Φ fields,

$$\Psi^\dagger(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger \varphi_{k\sigma}^*(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma}^\dagger N_\alpha \varphi_{\alpha\sigma}^*(X), \\ \Psi(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} \varphi_{k\sigma}(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma} N_\alpha \varphi_{\alpha\sigma}(X), \quad (5) \\ \Phi^\dagger(R) = \sum_{\alpha\eta} c_{\alpha\eta}^\dagger \varphi_{\alpha\eta}^*(R), \quad \Phi(R) = \sum_{\alpha\eta} c_{\alpha\eta} \varphi_{\alpha\eta}(R),$$

where the operators $a_{k\sigma}^\dagger, a_{k\sigma}, b_{\alpha\sigma}^\dagger, b_{\alpha\sigma}$ are the Fermi amplitudes of the creation and annihilation of electrons in the states (k, σ) and (α, σ) , respectively, $N_\alpha = \sum_\eta c_{\alpha\eta} c_{\alpha\eta}^\dagger$. The operators $c_{\alpha\eta}^\dagger, c_{\alpha\eta}$ have the following commutation relations:

$$[c_{\alpha\eta}^\dagger, c_{\alpha'\eta'}]_+ = \Delta_{\alpha\alpha'} \Delta_{\eta\eta'}, \quad (6) \\ [c_{\alpha\eta}, c_{\alpha'\eta'}]_+ = [c_{\alpha\eta}, a_{k\sigma}]_- = [c_{\alpha\eta}, b_{\alpha\sigma}]_- \dots = c_{\alpha\eta} c_{\alpha'\eta'} + c_{\alpha\eta}^\dagger c_{\alpha'\eta'} = 0.$$

In this definition of $c_{\alpha\eta}^\dagger, c_{\alpha\eta}$ the operator N_α takes the values 0, 1. In ref. 16 it is shown how the commutation relations (6) can be realized in an explicit form.

For any function φ from manifold $\mathcal{H}_{N,M}$ we define the mapping: $\varphi \Rightarrow |C_\varphi\rangle$ in the form:

$$|C_\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \times \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \prod_{j=1}^M \Phi^\dagger(R_j) |0\rangle. \quad (7)$$

The following notation is used here: $\int dX_{1,N} = \prod_{i=1}^N \int dX_i$; $\int dX_i = \sum_{\kappa_i} \int dx_i$; $\int dR_{1,M} = \prod_{j=1}^M \int dR_j$ and $|0\rangle$ is the vacuum vector. It is important to note that the order of the fields Ψ^\dagger and Φ^\dagger the definition (7) is essential because these fields do not commute between themselves.

Statement. The mapping (7) realizes the second quantization representation.

The necessary properties are collected in lemmas 1-3.

Lemma 1. Let φ belong to $\mathcal{H}_{N,M}$, then $|C_\varphi\rangle = |C_{\varphi_g}\rangle$ where φ_g is the orthogonal projection of the function φ onto $\mathcal{G}_{N,M}$.

Lemma 2. Let φ belong to $\mathcal{G}_{N,M}$, then the following relations hold:

$$\begin{aligned} & N \int dR_{1,M} dX_{2,N} \varphi(X'_1, X_2, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ & \times \prod_{i=2}^N \Psi^\dagger(X_i) \prod_{j=1}^M \Phi^\dagger(R_j) |0\rangle = \sqrt{N!M!} \Psi(X'_1) |C_\varphi\rangle, \\ & M \int dX_{1,N} dR_{2,M} \varphi(X_1, \dots, X_N; R'_1, R_2, \dots, R_M) \\ & \times \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \prod_{j=2}^M \Phi^\dagger(R_j) |0\rangle = \int dX_{1,N} dR_{1,M} \\ & \times \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \Phi(R'_1) \prod_{j=1}^M \Phi^\dagger(R_j) |0\rangle. \end{aligned}$$

Lemma 3. Let $\varphi \in \mathcal{G}_{N,M}$, then we have the equalities

$$\begin{aligned} & \int dx_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \Phi^\dagger(R) \\ & = \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \left[\Phi^\dagger(R) \Psi^\dagger(X_1) \Psi^\dagger(X_2) \right. \\ & \quad \left. + NB(X_1, R) \Psi^\dagger(X_2) + \frac{N(N-1)}{2} A(X_1, X_2, R) \right] \prod_{j=3}^N \Psi^\dagger(X_j), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \Phi(R) \\ &= \int dX_{1,N} \varphi(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \left[\Phi(R) \Psi^\dagger(X_1) \Psi^\dagger(X_2) \right. \\ & \quad \left. - NB^*(X_1, R) \Psi^\dagger(X_2) - \frac{N(N-1)}{2} A^*(X_1, X_2, R) \right] \prod_{j=3}^N \Psi^\dagger(X_j), \end{aligned}$$

where

$$B(X, R) = \sum_{\alpha\sigma\eta} b_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\eta}^\dagger \varphi_{\alpha\eta}^*(R) \varphi_{\alpha\sigma}^*(X),$$

$$B^*(X, R) = \sum_{\alpha\sigma\eta} b_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\eta} \varphi_{\alpha\eta}(R) \varphi_{\alpha\sigma}^*(X),$$

$$A(X_1, X_2, R) = \sum_{\alpha\sigma\eta} b_{\alpha-\sigma}^\dagger b_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\alpha\eta}^\dagger \varphi_{\alpha\sigma}^*(X_2) \varphi_{\alpha-\sigma}^*(X_1) \varphi_{\alpha\eta}^*(R),$$

$$A^*(X_1, X_2, R) = \sum_{\alpha\sigma\eta} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\alpha-\sigma}^\dagger c_{\alpha\eta} \varphi_{\alpha\sigma}^*(X_2) \varphi_{\alpha-\sigma}^*(X_1) \varphi_{\alpha\eta}(R).$$

The proofs of lemmas 1-3 imply to calculate the above written equalities. They are not presented here¹⁶).

Corollaries of lemmas

$$\begin{aligned} 1) \quad \langle \varphi_g | \varphi'_g \rangle &= \int dR_{1,M} dX_{1,N} \varphi_g^*(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ & \quad \times \varphi'_g(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_N) = \langle C_{\varphi_g} | C_{\varphi'_g} \rangle, \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} \langle C_{\varphi_g} | &= \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \int dR_{1,M} dX_{1,N} \varphi^*(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ & \quad \times \prod_{i=M}^1 \Phi(R_i) \prod_{j=N}^1 \Psi(X_j). \end{aligned}$$

$$2) \quad \varphi_g(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) = \frac{1}{\sqrt{N!M!}} \langle 0 | \prod_{i=M}^1 \Phi(R_i) \prod_{j=N}^1 \Psi(X_j) | C_{\varphi_g} \rangle,$$

$$\begin{aligned} 3) \quad \frac{N!}{K!(N-K)!} & \int dR_{1,M} dX_{K+1,N} \\ & \quad \times \varphi_g(X'_1, \dots, X'_K, X_{K+1}, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \\ & \quad \times \prod_{i=K+1}^N \Psi^\dagger(X_i) \prod_{j=1}^M \Phi^\dagger(R_j) | 0 \rangle \\ &= \sqrt{N!M!} \prod_{j=K}^1 \Psi(X'_j) | C_{\varphi_g} \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{M!}{K!(M-K)!} \int dR_{K+1,M} dX_{1,N} \\
 & \times \varphi_g(X_1, \dots, X_N; R'_1, \dots, R'_K, R_{K+1}, \dots, R_M) \\
 & \times \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \prod_{j=K+1}^M \Phi^\dagger(R_j) |0\rangle \\
 & = \int dX_{1,N} dR_{1,M} \varphi_g(X_1, \dots, X_N; R_1, \dots, R_M) \prod_{i=1}^N \Psi^\dagger(X_i) \\
 & \times \prod_{j=K}^1 \Phi^\dagger(R'_j) \prod_{l=1}^M \Phi^\dagger(R_l) |0\rangle.
 \end{aligned}$$

For any operator A acting in the space of the functions $G_{N,M}$ the second quantization representation $C(A)$ can be defined in a usual way¹³⁾,

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

Using the results of lemmas 2 and 3 and definition (8) we may perform quantization of the algebra of observables that is determined on $\mathcal{G}_{N,M}$. In general, the expressions for $C(A)$ are fairly cumbersome for some types of operators A , and, therefore, the quantization rules for operators are not presented here¹⁶⁾.

When the grand statistical ensemble is used for the description of a system instead of the spaces $\mathcal{H}_{N,M}$ and $\mathcal{G}_{N,M}$ we introduce the spaces \mathcal{H} and \mathcal{G} which are the result of the direct sum of the spaces $\mathcal{H}_{N,M}$ and $\mathcal{G}_{N,M}$, respectively. In this case the numbers N and M are not fixed.

Now we complete the description of the formal scheme of the second quantization and come to its concrete realization which is applied to the description of the chemisorption of the hydrogen-like atoms on the crystalline substrates of the free-electron-like metals. Then, the physical sense, which is introduced above, and the formal (at the first sight) mathematical constructions will be revealed.

4. Hydrogen-like adlayers on the simple metals

Apply the above developed second quantization scheme to the description of the chemisorption of the hydrogen-like atoms on the simple metal substrates. In this case we have a sufficiently clear-cut and fairly simple microscopic picture which allows us to carry the detailed considerations. As an adsorbat we

consider the atoms with one valence electron per ion in the ground state. The valence wave functions have the symmetry of the 1S-state of the hydrogen atom. The adsorbent is a metal crystal with a free surface well-described in the free-electron-like approximation. For definiteness, we choose the coordinates x, y to be in the surface plane and propose a one adsorption center per crystal surface site. Besides, we consider the case of a rigid bond of the adion with a surface where the vibrations and jumps from one equilibrium position to another are neglected. Those effects can be taken into account in the framework of our scheme but they lead to its great complication. However, they do not play an important role in the creation of the chemisorbed bond¹²).

So, the Hamiltonian (1) is rewritten in the form

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

where now

$$H_{\Sigma} = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(x_i - x_j) - \sum_{i=1}^N U_c(x_i),$$

$$H_A = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M V(R_i^0 - R_j^0) + \sum_{i=1}^M U_1(R_i^0),$$

$$H_{\Sigma A} = - \sum_{i,j}^{NM} V(x_i - R_j^0), \quad V(x - R) = \frac{e^2}{|x - R|}.$$

As a basis of the single-electron states we choose the wave functions of electrons in a pure substrate $\{\varphi_k(x)\}$, which satisfy the following spectral problem:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x - p(x) \right] \varphi_{kn}(x) = \varepsilon_{kn} \varphi_{kn}(x), \quad (10)$$

where $p(x)$ is the periodic potential of the crystal ions, which involves the boundary conditions³) plus a Hartree-potential for the valence electrons¹¹).

$$- \sum_{j=1}^N U_c(x) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(x_i - x_j) = - \sum_{i=1}^N p(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V'(x_i - x_j), \quad (11)$$

$$V'(x_i - x_j) = \frac{1}{\Omega} \sum_{q \neq 0} \nu(q) \exp i q(x_i - x_j), \quad \nu(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}.$$

Ω is the volume of the system, vector k is the quasi-momentum of an electron, n marks the electron bands. To be specific, we limit ourselves to only one

electron band assuming it makes the dominant contribution and we neglect the surface state³). The parameter ε_{kn} is the energy spectrum of the electron band. In ref. 17 it was shown how the solutions of eq. (10) may be constructed from the corresponding solutions of the "bulk"-problem.

For a description of the localized electron states on impurities, we add to the system (10) Anderson's extra orbitals $\{\psi_\alpha(x)\}$, which are formed of the valence orbitals of adatoms taking into account their nonorthogonality between themselves⁹), and to the substrate electron waves¹⁸), i.e. $\langle \alpha | \beta \rangle \neq 0$; $\langle \alpha | k \rangle \neq 0$.

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

where

$$A = \left[1 - \sum_k |\langle k | \alpha \rangle|^2 \right]^{1/2}, \quad \langle k | \alpha \rangle = \int dx \varphi_k^*(x) \varphi_\alpha(x).$$

According to ref. 9 the matrix $S_{\alpha\beta}$ can be represented in the form of the expansion over the enveloping parameter $t_{\alpha\beta} = \langle \phi_\beta | \phi_\alpha \rangle$,

$$S_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \Delta_{\alpha\neq\beta} t_{\alpha\beta} + \frac{3}{8} \sum_\gamma t_{\alpha\gamma} t_{\gamma\beta} \Delta_{\beta\neq\gamma} \Delta_{\alpha\neq\gamma} + \dots, \quad \Delta_{\alpha\neq\beta} = 1 - \Delta_{\alpha\beta}. \quad (13)$$

The function $\varphi_\alpha(x)$ is the valence orbital of the 1S-state of the adatom satisfying the Schrödinger equation

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

where $\varphi_\alpha(x) = \varphi(R_\alpha^0 - x)$ and E is the 1S-level or the ionization potential of the adatom.

From the mathematical point of view the variety of the functions $\{\psi_\alpha(x)\}$ and $\{\varphi_k(x)\}$ is not complete while in the preceding section we have used this condition. However, it has been shown by Bogolubov⁹) that this does not affect the formal second quantization scheme. We may perform quantization over a noncomplete but fairly rich basis. In this case both the true space of states of the system and the operator algebra acting in this space are replaced by some approximate analogs. The original problem is substituted by some approximate variational problem in the spirit of Ritz's method. The corrections will be small if the incomplete basis is chosen sufficiently good for the considered problem. We may hope to have a good description of the system.

Formally, we may complete the basis and then neglect inessential matrix elements in the model. This ideology underlies many advantageous methods in different fields of physics. One of them, for example, is the method of the terminal-rank approximation in few-body nuclear physics¹⁹⁾ and others.

The only information about the ion adatom subsystem in the model (9) is the configuration of the arrangement of adions over the adsorption centres. Other degrees of freedom of adions are neglected. Therefore, it is sufficient to introduce for the description of the single-ion states the following "functions": $\varphi_\alpha(R) = \varphi_\alpha(\beta) = \Delta_{\alpha\beta} = \Delta_{R_\alpha^0, R_\beta^0}$, where $\Delta_{R_\alpha^0, R_\beta^0}$ is the Kronecker symbol. Here index α marks the single-ion state and β is a variable running over all possible adsorption centres.

According to (5) we introduce the operator fields Ψ^\dagger , Ψ and Φ^\dagger , Φ in the form:

$$\begin{aligned}\Psi^\dagger(X) &= \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger \varphi_{k\sigma}^*(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma}^\dagger N_\alpha \varphi_{\alpha\sigma}^*(X), \\ \Psi(X) &= \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} \varphi_{k\sigma}(X) + \sum_{\alpha\sigma} b_{\alpha\sigma} N_\alpha \varphi_{\alpha\sigma}(X), \\ \Phi^\dagger(\beta) &= \sum_\alpha c_\alpha^\dagger \Delta_{\alpha\beta}, \quad \Phi(\beta) = \sum_\alpha c_\alpha \Delta_{\alpha\beta}.\end{aligned}\tag{15}$$

Here, we have chosen the operators c_α^\dagger and c_α as Fermi operators. The definition of the fields Ψ^\dagger , Ψ differs from the usual one because we have introduced the ionic operators N_α in the electronic part. Such a definition is physically justified. Indeed, the electronic localized state $\varphi_{\alpha\sigma}(X)$ gives a contribution to the operator electron field $\Psi(X)$ only when the adsorption α -centre is occupied already by an adion.

Further, we perform the quantization of the model (9). The result is

$$\begin{aligned}H &= \sum_\alpha U_1(R_\alpha^0) N_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V(R_\alpha^0 - R_\beta^0) N_\alpha N_\beta \\ &+ \int dX \Psi^\dagger(X) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x - U_c(x) \right] \Psi(X) \\ &+ \frac{1}{2} \int dX dX' \Psi^\dagger(X) \Psi^\dagger(X') \Psi(X') \Psi(X) V(x - x') \\ &+ \sum_\alpha N_\alpha \int dX \Psi^\dagger(X) \Psi(X) V(R_\alpha^0 - x).\end{aligned}\tag{16}$$

Note here, in the definition (15) the quantization rules of operators, $A \Rightarrow C(A)$, are essentially simplified as compared with the general case¹⁶⁾.

Expression (16) underlies the quantum statistical description of the properties of chemisorption adlayers. Now, in order to obtain particular models we need to estimate the matrix elements in (16) and limit ourselves only to the dominating interactions.

Finally, we define more precisely the physical meaning of the above introduced space $\mathcal{G}_{N,M}$ (or \mathcal{G}). This is the physical space of states of our system. Only these functions have a physical meaning; if the function φ does not belong to $\mathcal{G}_{N,M}$ (or \mathcal{G}), the superposition (3) involves contributions in which the electron may be in localized states $\varphi_{\alpha\sigma}(X)$ if there are no adions on the adsorption centres R_{α}^0 , which is physically impossible.

5. Quantum statistical composite models

Using the representation (15) for the fields $\Psi^{\dagger}(X)$ and $\Psi(X)$, we may rewrite the Hamiltonian (16) in the form

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} N_{\alpha} \left\{ E_{\alpha} n_{\alpha\sigma} + \frac{U}{2} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} \right. \\
 & \left. + \sum_k [(v_{\alpha\alpha k} n_{\alpha-\sigma} - V_{\alpha k}) b_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \text{H.c.}] \right\} \\
 & + \sum_{\alpha \neq \beta, k, k', \sigma, \sigma'} N_{\alpha} N_{\beta} v_{\alpha k \beta k'} b_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma}^{\dagger} b_{\beta\sigma'} a_{k'\sigma'} + H^{**} + C. \tag{17}
 \end{aligned}$$

The following notation is used:

$$C = -\frac{1}{2} \int dx \omega(x) \rho(x), \quad H^{**} = H_{\text{pol.}} + H_{\text{met.}} + H_{\text{rest.}},$$

where

$$\begin{aligned}
 H_{\text{pol.}} = & \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[U_1(R_{\alpha}^0) - \sum_{kk'\sigma} V_{kk'}(\alpha) a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k'\sigma} \right] \\
 & + \sum_{\alpha\sigma} N_{\alpha} n_{\alpha\sigma} \left[\sum_{kk'\sigma'} v_{\alpha k k' \sigma} a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k'\sigma'} - \omega_{\alpha\sigma} - P_{\alpha\sigma} \right] \\
 & + \sum_{k\alpha\sigma} N_{\alpha} \left[\left(\sum_{k'k''\sigma'} v_{\alpha k' k'' \sigma} a_{k'\sigma}^{\dagger} a_{k''\sigma'} - \omega_{\alpha k} \right) b_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \text{H.c.} \right] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \left[V(R_{\alpha}^0 - R_{\beta}^0) - 2V_{\beta\beta}(\alpha) \sum_{\sigma} n_{\beta\sigma} + V_{\alpha\beta\beta\alpha} \sum_{\sigma\sigma'} n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma'} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\alpha \neq \beta, k, \sigma} N_\alpha N_\beta \left[b_{\alpha\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \left(v_{\alpha\beta k} \sum_{\sigma'} n_{\beta\sigma'} - V_{\alpha k}(\beta) \right) + \text{H.c.} \right] \\
& + \sum_{\alpha \neq \beta\sigma} N_\alpha N_\beta \left[\sum_{kk'\sigma'} v_{\alpha kk'\beta} a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma'} - \omega_{\alpha\beta} - p_{\alpha\beta} \right] b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\beta\sigma}, \\
H_{\text{met.}} = & \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma} N_\alpha N_\beta b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\beta\sigma} [E_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta\beta} n_{\alpha-\sigma} + v_{\alpha\beta\beta} n_{\beta-\sigma}] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, \sigma, \sigma'} N_\alpha N_\beta v_{\alpha\beta\alpha\beta} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\beta\sigma'}^\dagger b_{\beta\sigma} b_{\alpha\sigma}, \\
H_{\text{rest.}} = & \frac{1}{2} \int dX dX' \Psi_\Sigma^\dagger(X) [\Psi_\Sigma^\dagger(X') \Psi_\Sigma(X') - 2\omega(x')] \Psi_\Sigma(X) \\
& - C + \sum_{\alpha, k, k', \sigma, \sigma'} N_\alpha v_{\alpha k \alpha k'} b_{\alpha\sigma}^\dagger a_{k\sigma}^\dagger b_{\alpha\sigma} a_{k'\sigma} \\
& + \sum_{\alpha \neq \beta, k, k', \sigma, \sigma'} N_\alpha N_\beta \left[v_{\alpha\alpha\beta k} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\alpha\sigma'}^\dagger b_{\beta\sigma} a_{k\sigma} + v_{\alpha\beta\alpha k} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\beta\sigma}^\dagger b_{\alpha\sigma} a_{k\sigma} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{k'} v_{\alpha\beta k k'} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\beta\sigma'}^\dagger a_{k\sigma} a_{k'\sigma} + \text{H.c.} \right] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, k, k', \sigma} N_\alpha [v_{\alpha\alpha k k'} b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\alpha-\sigma}^\dagger a_{k-\sigma} a_{k'\sigma} + \text{H.c.}].
\end{aligned}$$

Here, we introduce the parameters

$$E_\alpha = -V_{\alpha\alpha}(\alpha) + \frac{1}{A^2} \sum_{\beta, \beta'} S_{\alpha\beta}^* S_{\alpha\beta'} D_{\beta\beta'},$$

$$E_{\alpha\beta} = -V_{\alpha\beta}(\alpha) - V_{\alpha\beta}(\beta) + \frac{1}{A^2} \sum_{\beta', \beta''} S_{\alpha\beta'}^* S_{\alpha\beta''} D_{\beta'\beta''} \quad (\alpha \neq \beta),$$

$$D_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle E - W_{\alpha\beta}(\beta) - \sum_k \langle \alpha | k \rangle \varepsilon_k \langle k | \beta \rangle,$$

$$U = \int dx dy |\psi_\alpha(x)|^2 |\psi_\alpha(y)|^2 \frac{e^2}{|x-y|},$$

$$p_{\alpha\beta} = \int dx \varphi_\alpha^*(x) \varphi_\beta(x) p(x),$$

$$\omega(x) = U_c(x) - p(x),$$

$$W_{\alpha\beta}(\beta) = \int dx \varphi_\alpha^*(x) \varphi_\beta(x) V(R_\beta^0 - x).$$

The interaction constants $v_{\alpha\beta\beta'k}$, $V_{\alpha k}(\beta)$, $\omega_{\alpha k}$, etc., are the matrix elements

calculated for interactions $V(x-y)$, $V(R_\alpha^0-x)$, $\omega(x)$ over the states ψ_α and φ_k , respectively. For instance,

$$v_{\alpha\beta^*k} = \int dx dy \psi_\alpha^*(x) \psi_\beta^*(y) \psi_{\beta'}(y) \varphi_k(x) V(x-y),$$

$$V_{\alpha k}(\beta) = \int dx \psi_\alpha^*(x) \varphi_k(x) V(R_\beta^0-x), \quad V_{\alpha k} = V_{\alpha k}(\alpha),$$

$$\omega_{\alpha k} = \int dx \psi_\alpha^*(x) \varphi_k(x) \omega(x).$$

The function $\rho(x)$ is the equilibrium electron density in the pure metal substrate,

$$\rho(x) = \sum_{k,\sigma}^{\text{occ}} \varphi_k^*(x) \varphi_k(x),$$

where the summing is over all occupied states of the electron band. The letters H.c. mean the Hermitian conjugate. The star over the function means the complex conjugate.

$$n_{k\sigma} = a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}, \quad n_{\alpha\sigma} = b_{\alpha\sigma}^\dagger b_{\alpha\sigma},$$

$$\Psi_\Sigma^\dagger(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger \varphi_{k\sigma}^*(X), \quad \Psi_\Sigma(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} \varphi_{k\sigma}(X).$$

Now we give a brief physical interpretation of various terms in the Hamiltonian (17).

In an explicit form the Hamiltonian (17) contains the contributions which play the most important role in describing the thermodynamic and electronic properties of adlayers²⁰). They describe the effects of the hybridization of the valence atomic orbitals with the surface wave functions which lead to the creation of a tight chemical bond of adatoms with the metal surface⁴).

The term H^{**} involves the processes which are not usually considered in the simple chemisorption models⁴). Sometimes they can play an important role for a self-consistent description of chemisorption.

The term H_{pol} describes the polarization properties of a metal substrate which are most important for a self-consistent description of ionic chemisorption when there is a fairly large charge transferring between the adsorbate and adsorbent^{1c}). It also involves the energy of a double electric layer induced by impurities. It is important to note that for a consistent treating of the polarization properties of the metal substrate it is insufficient to characterize in models its electronic properties only by the spectral parameter ϵ_k . It is

necessary to introduce at least the long range part of the Coulomb interaction between electrons or plasmons⁶). The last may be performed in the usual way¹¹).

The term H_{met} describes the metalization of chemisorbed layers caused by enveloping the valence orbitals of the adatoms at the neighbouring adsorption centres. This leads to the dispersion of a virtual level and arising of the virtual impurity surface band when the adlayers are periodically arranged²¹).

The term $H_{\text{rest.}}$ involves the exchange-correlation contributions and processes of electron scattering of a much higher order. These are the scattering with spin flipping, two-electron hopping and others.

When we neglect the term $H_{\text{rest.}}$, it is necessary to introduce the constant C in Hamiltonian (17) for a correct evaluation of the ground state energy of metal to avoid double calculation of the electrostatical Hartree interaction between metal electrons³).

When there is only a single impurity localized at the adsorption centre α , then $N_\alpha = 1$ and $N_\beta = 0$ if $\alpha \neq \beta$. Further, if we neglect the enveloping of wave functions $\varphi_\alpha(x)$ and $\varphi_k(x)$ and the contribution H^{**} we come to the well-known Anderson model¹⁴) which has firstly been introduced in the chemisorption theory by Edwards and News²²) and Grimley²³),

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E n_{\alpha\sigma} + U n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \sum_{k\sigma} [(v_{\alpha\alpha k} n_{\alpha-\sigma} - V_{\alpha k}) b_{\alpha\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \text{H.c.}] \quad (18)$$

The additional term $\sum_{\alpha k\sigma} v_{\alpha\alpha k} n_{\alpha-\sigma} b_{\alpha\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \text{H.c.}$ differs from the usual form and describes the influence of the occupation of the impurity level on the hybridization, and, therefore, on the chemisorption bond. This is important for a correct evaluation of the charge transfer between adsorbate and adsorbent.

6. Green function machinery

The model Hamiltonians considered above in the framework of the developed approach have an unusual composite structure. With respect to ion variables N_α they have the form of the Ising model but with the operator coefficients consisting of Fermi amplitudes. With respect to electron variables $a_{k\sigma}$, $b_{\alpha\sigma}$ they are the generalizations of the Anderson model^{14,4}),

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha} N_{\beta} \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \quad (19)$$

The operators $\hat{\gamma}_\alpha$ and $\hat{\gamma}_{\alpha\beta}$ involve only Fermi amplitudes. They may be defined by comparing expressions (19) and (17) between themselves.

Further, we shall call models of the type (19): generalized composite Anderson-Ising models. They are the basis for a self-consistent description of the electronic and thermodynamic properties of adlayers.

The electronic properties are described by correlators consisting of Fermi amplitudes,

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle, \langle n_{\alpha\sigma} n_{\beta\sigma'} \rangle, \langle n_{k\sigma} \rangle, \dots \quad (20)$$

The thermodynamic properties are described by correlators of the Ising type,

$$\langle N_\alpha \rangle, \langle N_\alpha N_\beta \rangle, \dots, \langle N_\alpha N_\beta N_\gamma \dots N_\delta \rangle. \quad (21)$$

The angle brackets in expressions (20) and (21) mean statistical averaging with the Hamiltonian (19). In the case of the grand statistical ensemble, it is given by the formulas

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle &= Q^{-1} \text{Sp}_{\mathcal{G}}[n_{\alpha\sigma} \exp(-\beta\Gamma)], \\ \langle N_\alpha \rangle &= Q^{-1} \text{Sp}_{\mathcal{G}}[N_\alpha \exp(-\beta\Gamma)], \end{aligned} \quad (22)$$

$$Q = \text{Sp}_{\mathcal{G}}[\exp(-\beta\Gamma)],$$

where β is the inverse temperature θ , the trace is taken over the whole physical space \mathcal{G} (or $C(\mathcal{G})$ for second quantization representation), $\Gamma = H - \mu_e N_e - \mu_i N_i$. Parameters μ_e and μ_i are the chemical potentials of the electron and ion subsystems, respectively. Operators N_e and N_i are the number operators of the electrons and ions in the system.

We can use one of the Green function machineries for calculating the correlators (20) and (21). Further, we have in mind the formalism suggested in ref. 10.

The use of the Green function formalism in the space \mathcal{G} is not convenient because for the calculation of the correlators of types (20), (21) it is necessary to introduce Green functions constructed of operators unclosed in the physical space \mathcal{G} ($C(\mathcal{G})$). For instance, in order to obtain the correlator $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ the Green function of the form $\langle\langle b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ is to be known. But the operators $b_{\alpha\sigma}^\dagger$ and $b_{\alpha\sigma}$ are not closed in space \mathcal{G} . Indeed, if we take a vector from $C(\mathcal{G}_{N,M})$ of the type

$$\prod_{i=1}^L a_{k_i\sigma_i}^\dagger \prod_{j=L+1}^N b_{\alpha_j\sigma_j}^\dagger \prod_{i=1}^M c_{\alpha_i}^\dagger |0\rangle \quad (23)$$

and act on it by the operator $b_{\alpha\sigma}^\dagger$ where index α does not coincide with any of indices $\{\alpha'_i\}$, then the resulting vector does not belong to the space $C(\mathcal{G}_{N,M})$. The same result may be obtained by applying the operator c_α to the same vector, where α coincides with one of the indices $\{\alpha'_i\}$. Hence it follows that the spectral representation is broken for some types of the Green functions.

Therefore, we expand our physical space \mathcal{G} to another which is closed with respect to the operator algebra $a_{k\sigma}, b_{\alpha\sigma}, c_\alpha, \dots$. It is easy to note that this expansion is the space \mathcal{H} where any vector from $\mathcal{H}_{N,M}$ has the form of a linear combination of vectors (23). The correlations between the indices $\{\alpha_i\}$ and $\{\alpha'_i\}$ and numbers N, M, L do not exist there.

To exclude unphysical state contributions in the correlators (20) and (21), we put the energetical veto on them by introducing the term $\nu \sum_{\alpha\sigma} (1 - N_\alpha) n_{\alpha\sigma}$ in Hamiltonian (19) with $\nu \rightarrow \infty$.

So, we must substitute Γ by F_ν ,

$$\Gamma \Rightarrow F_\nu = \Gamma + \nu \sum_{\alpha\sigma} (1 - N_\alpha) n_{\alpha\sigma}, \quad \nu \rightarrow \infty. \quad (24)$$

Then, the correlators (22) are written in the form

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle &= Q^{-1} \text{Sp}_{\mathcal{H}} [n_{\alpha\sigma} \exp(-\beta F_\nu)], \\ \langle N_\alpha \rangle &= Q^{-1} \text{Sp}_{\mathcal{H}} [N_\alpha \exp(-\beta F_\nu)], \\ Q &= \text{Sp}_{\mathcal{H}} [\exp(-\beta F_\nu)], \end{aligned} \quad (25)$$

where the trace is taken over the space \mathcal{H} . In the final expressions we must tend the constant ν to plus infinity.

7. The simplest composite model

In this section we consider the simplest composite model of type (19) from a purely methodological point of view,

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\alpha,\sigma} E N_\alpha n_{\alpha\sigma}. \quad (26)$$

In spite of its simplicity the model (26) enlightens some peculiarities appearing here. Further, we shall use the Green function formalism in the grand statistical ensemble suggested in ref. 10.

Let us introduce the operator F_ν in the form (24). The chemical potential μ_e of electron subsystem is defined by the relation

$$\sum_{k,\sigma} \langle n_{k\sigma} \rangle + \sum_{\alpha,\sigma} \langle N_\alpha n_{\alpha\sigma} \rangle = N. \quad (27)$$

If we neglect the temperature corrections, it coincides with Fermi energy e_F of the metal substrate.

The chemical potential μ_1 of the ion subsystem may be obtained in a similar way,

$$\sum_\alpha \langle N_\alpha \rangle = M,$$

or from the condition of thermodynamic equilibrium between the adsorbed phase and the same atoms or molecules in the gas or liquid phase above the surface⁸). This depends on experimental conditions. In the last case the chemical potential $\mu_1 = \mu$ is a function of the external conditions, for instance, temperature and pressure: $\mu = \phi(\theta, p)$.

The complete description of the system (26) is given by the following system of Green function equations:

$$\begin{aligned} (\omega - E + e_F) \langle\langle b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} + \nu \langle\langle (1 - N_\alpha) b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \\ (\omega - E + e_F) \langle\langle N_\alpha b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \langle N_\alpha \rangle, \\ (\omega - \varepsilon_k + e_F) \langle\langle a_{k\sigma}; a_{k\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi}, \\ (\omega + \mu) \langle\langle c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} + (E - e_F - \nu) \sum_\sigma \langle\langle n_{\alpha\sigma} c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle, \\ (\omega + \mu - E + e_F + \nu) \langle\langle n_{\alpha\sigma} c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle & \\ &= \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle + (E - e_F - \nu) \langle\langle n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle, \\ (\omega + \mu - 2[E - e_F - \nu]) \langle\langle n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} \rangle, \\ (\omega - E + e_F) \langle\langle n_{\alpha-\sigma} b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle + \nu \langle\langle (1 - N_\alpha) n_{\alpha-\sigma} b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \\ (\omega - E + e_F) \langle\langle N_\alpha n_{\alpha-\sigma} b_{\alpha\sigma}; b_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} \langle N_\alpha n_{\alpha-\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

If the surface adatom concentration is fixed, the first three equations of system (28) give the complete description. If the adatom concentration depends on external conditions, the system is open, then a complete description is given by the whole system of equations (28). Consider the last case.

The system (28) gives the following expression for the Green function $\langle\langle c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle$:

$$\langle\langle c_\alpha; c_\alpha^\dagger \rangle\rangle = \frac{iP_+}{2\pi(\omega + \mu)} + \frac{iP_0}{2\pi(\omega + \mu - E + e_F + \nu)} + \frac{iP_-}{2\pi[\omega + \mu - 2(E - e_F - \nu)]}, \quad (29)$$

where

$$P_+ = \langle \hat{P}_\alpha^+ \rangle = \left\langle 1 - \sum_\sigma n_{\alpha\sigma} + n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} \right\rangle,$$

$$P_0 = \langle \hat{P}_\alpha^0 \rangle = \left\langle \sum_\sigma n_{\alpha\sigma} (1 - n_{\alpha-\sigma}) \right\rangle,$$

$$P_- = \langle \hat{P}_\alpha^- \rangle = \left\langle n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} \right\rangle.$$

Using the Green function spectral representation¹⁰⁾ we obtain the equation for the adatom concentration $\langle N_\alpha \rangle$,

$$\langle N_\alpha \rangle = \frac{P_+}{\exp(-\beta\mu) + 1} + \frac{P_0}{\exp[\beta(E - e_F - \nu) - \mu] + 1} + \frac{P_-}{\exp \beta[2(E - e_F - \nu) - \mu] + 1}. \quad (30)$$

Tend the constant ν to ∞ . Then, relation (30) is written as

$$\langle N_\alpha \rangle = \frac{P_+}{\exp(-\beta\mu) + 1} + P_0 + P_-. \quad (31)$$

It follows that the probability to find the ion at the adsorption centre α is the sum of the probabilities:

- a) to find at the α -centre the bare ion (without electrons),
- b) to find at the α -centre one electron and the ion,
- c) and to find at the α -centre two electrons and the ion.

The operators \hat{P}_α^+ , \hat{P}_α^0 , \hat{P}_α^- are the corresponding projector operators on the states with no, one and two electrons at the α -centre, respectively. Note, having directed the constant ν to infinity for the Green function (29), we obtain the wrong equation for $\langle N_\alpha \rangle$. Equality (31) is an equation since the probabilities P_+ , P_0 , P_- depend on $\langle N_\alpha \rangle$.

Solving eq. (30) with respect to $\langle N_\alpha \rangle$ we obtain

$$\langle N_\alpha \rangle = \frac{1}{\exp(-\beta\mu)g(\beta) + 1},$$

where

$$g(\beta) = \frac{1}{[\exp \beta(e_F - E) + 1]^2}.$$

If the electron impurity level lies above the Fermi level e_F and $|E - e_F| \gg \theta$, then $\langle N_\alpha \rangle$ has the form

$$\langle N_\alpha \rangle \approx \frac{1}{\exp(-\beta\mu) + 1}.$$

It means that all valence impurity electrons leave the adatoms and come to the substrate. The ion part of an adsorbate behaves as a noninteracting Fermi gas.

But if level E lies below the Fermi energy e_F and $|E - e_F| \gg \theta$, then $\langle N_\alpha \rangle \approx 1$. In this case the statistics of the adions is completely defined by the electron subsystem.

It is very interesting to consider the realistic system.

8. Conclusion

The approach above presented allows us to develop a consistent microscopic theory for a self-consistent description of the electronic and thermodynamic properties of the chemisorbed layers. Consideration of the particular case of chemisorption of the hydrogen-like atoms on the substrates of simple metals does not restrict its generality. It is easily generalized both to the cases of more complex configurations of valence orbitals of the adatoms²⁴) and more complex crystal substrates²⁵). We may also take into consideration the surface states³) and excited states of adatoms.

The results of section 3 are more general. They allow us to consider the questions of calculating other degrees of freedom of adions as adion vibrations¹²) and its migrations over different adsorption centres²⁶). However, it is necessary to note the growing complexity of the obtained models. In spite of the fact that these models cannot be solved exactly, the existence at present of many advantageous approximate methods for investigating the real models allows one to hope for the effective use of these models. Moreover, they may be a microscopic basis for many, often used, semiempirical models and methods such as (a) the Ising Model, effectively used in the thermodynamics of adlayers, (b) the coherent potential method, applied to the investigation of the electron structures of the disordered adlayers²⁷) and others.

Acknowledgement

In conclusion, the author thanks prof. V.K. Fedyanin for helpful discussions of the considered problem.

References

- 1) The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis (North-Holland, Amsterdam, 1983): (a) vol. 1, Clean Solid Surfaces; (b) vol. 2, Adsorption of Solid Surfaces; (c) vol. 3, Chemisorption System; (d) vol. 4, Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis.
- 2) L.A. Bol'shov, A.P. Napartovich, A.G. Naumovetz and A.G. Fedorus, *Uspehi Fisicheskikh Nauk*, t. 122, vol. 1 (1977) str. 125 (in Russian).
- 3) J.E. Inglesfield and P.W. Holland, *Electrons at Surfaces*, ref. 1a, pp. 355-363.
- 4) T.L. Einstein, J.R. Schrieffer and J.A. Hertz, *Problems of chemisorption theory*, in: *Chemisorption Theory* (Springer, Berlin, 1980).
- 5) N.D. Ying, J.R. Smith and W. Kohn., *J. Vac. Sci. Techn.* 9 (1971) 575.
- 6) B. Gumhalter, *Progr. Surf. Sci.* 15 (1984) 1.
- 7) G. Ertl, *Chemisorption and catalysis on metals: applications of surface spectroscopies*, in: *Electron and Ion Spectroscopy* (Plenum, New York, 1978).
- 8) V.K. Fedyanin, *Fizika Elementarnich Chastic i Atomnogo Yadra*, t.9, N4; str. 658, Dubna 1978 (in Russian).
- 9) N.N. Bogolubov, *Lektii po kvantovoi statistiki*, Razdel 4, *Izv. sochineniya v treh tomah*, t2, str. 390, Kiev 1970 (in Russian).
- 10) N.N. Bogolubov, S.V. Tyablikov, *DAN SSSR*, t. 126 (1959) str. 53 (in Russian).
- 11) D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, *Lect. Not. Suppl. Phys.* (Benjamin, New York, Amsterdam, 1963).
- 12) R.F. Willis, A.A. Lucas and G.D. Mahan, *Vibrational Properties of Adsorbed Molecules*, ref. 1c, pp. 159-163.
- 13) N.N. Bogolubov, N.N. Bogolubov, Jr., *Vvedenie v kvantovuju statisticheskuyu mekhaniku* (Nauka, Moscow, 1984) (in Russian).
- 14) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 124 (1961) 41.
- 15) G.M. Gavrilenko, *Second quantization method in the theory of surface layers*, Preprint JINR E17-87-192, Dubna 1987; *DAN SSSR*, to be published.

- 16) G.M. Gavrilenko, Preprint JINR P17-86-544, Dubna 1986.
- 17) J.J. Behr and W. Kohn, Phys. Rev. B **10** (1979) 448.
- 18) J. Zitkova and N. Rivier, J. Phys. C **3** (1970) L71.
- 19) V.B. Belyaev, Lektii po teorii malochastichnih sistem, Moskva Energoisdat 1986 (in Russian).
- 20) G.M. Gavrilenko, Quantum statistical models in the theory of submonolayers coverages, Preprint JINR E17-87-277, Dubna 1987; DAN SSSR, to be published.
- 21) P. Hofmann, C. von Muschwitz, K. Horn, K. Jacobi, A.M. Bradshaw, K. Hambe and M. Scheffler, Surf. Sci. **89** (1979) 327.
- 22) D.M. Edwards and P.M. Newns, Phys. Lett. A **24** (1967) 236.
- 23) T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc. **90** (1967) 751 (London).
- 24) T.B. Grimley, Proc. Indian. Natn. Sci. Acad **51A** (1981) 98.
- 25) F.J. Arlinghaus, J.G. Gay and J.R. Smith, Chemisorption on d-metals, in: Theory of Chemisorption (Springer, Berlin, 1980).
- 26) J. Puska and R.M. Nieminen, Surf. Sci. **157** (1985) 413.
- 27) B. Velicky and J. Kudrnovsky, Surf. Sci. **64** (1977) 411.

Subject classification: 68.20 and 68.45; 73.20

*Institute of Physics, M. Curie-Skłodowska University, Lublin¹⁾ (a)
and Joint Institute for Nuclear Research, Dubna²⁾ (b)*

On Hydrogen Chemisorption on Simple Metals

By

E. TARANKO (a), G. M. GAVRILENKO† (b),
R. TARANKO³⁾ (a), and V. K. FEDYANIN (b)

A theoretical study of the single hydrogen adatom chemisorption on free electron-like metal surfaces is performed using an earlier published microscopic approach which includes the possibility of an influence of the adatom orbital occupancy on the hybridization of the adatom and substrate electron wave functions. The matrix elements inherent to the model are calculated from first principles using free-electron wave functions for describing the substrate metal and treating the 1S-orbital of the adatom as an auxiliary orbital. The effect of the screening charge is considered phenomenologically in terms of an effective on-adatom Coulomb integral. The self-consistent Hartree-Fock calculations show much more preference for hydrogen absorption rather than adsorption and slightly more adatom substrate-surface distance-dependence of the chemisorption energy compared to results obtained within the local density functional method.

В рамках ранее предложенного микроскопического подхода, учитывающего влияние частичного заполнения примесной орбитали адатома на гибридизацию, рассмотрена атомная хемосорбция водорода на подложку простого металла. Матричные элементы, входящие в гамильтониан, рассчитываются из первых принципов, используя 1S орбиталь атома водорода и волновые функции электронов в подложке типа желе. Эффекты экранирования заряда учитываются феноменологически за счет переопределения соответствующим образом кулоновского взаимодействия. Самосогласованные Хартри-Фоковские расчеты показывают предпочтение абсорбции по сравнению с адсорбцией для водорода на подложке простого металла, получаемой в рамках метода функционала плотности.

1. Introduction

One of the most interesting problems in solid state physics is a satisfactory description of the chemisorption of a light gas atom on a metal surface. The great complexity of actual systems has prompted a study of model Hamiltonians, one of which, the Anderson model, is widely used. Usually, using the Anderson Hamiltonian for the explanation of the experimental data of the atomic hydrogen chemisorption on metal surfaces, two parameters of this model are fitted from experiment.

The first parameter is the Coulomb intra-atomic interaction for the adatom, U , and the second is the hybridization parameter, β , built up from the matrix elements, $V_{\alpha k}$, which determine the electron hopping between the adatom and the substrate metal. The renormalization of the Coulomb repulsion may be explained by its inclusion into the consideration of the image potential. It is well known that the electron-surface interaction far outside the surface is described by the image form with the reference plane shifted outwards from the edge of the jellium background [1]. There are however large deviations as the electron approaches the surface, and within

¹⁾ Ul. Nowotki 10A, PL-20-031 Lublin, Poland.

²⁾ Head Post Office, P.O.B. 79, SU-101 000 Moscow, USSR.

³⁾ On leave from Institute of Physics, M. Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland.

a few atomic units of the surface, the corrections can be comparable to the image term [2]. Moreover, the location of the effective image plane relative to the jellium edge varies with the density of conduction electrons and, for example, for metals like Al (small r_s), one has a stronger image force on a charge at the same distance from the jellium edge [1]. All the above considerations concern static charge, but this problem is known to have a dynamical nature, too. For example, the image-plane location is a function of frequency and moves closer to their jellium edge for moving charges [2]. Note that for the experimental values of the distance between the adatom and metal surfaces this image effect can lead to considerable reduction of the Coulomb repulsion, U .

An especially difficult problem in the Anderson model is the estimation of the matrix element $V_{\alpha k}$. In order to do this, one has to know the wave functions and the nature of the interaction between the adatom and the metal surface. In addition, as was shown in [3], the hybridization of the substrate and adatom electron states can be influenced by the partial occupation of the adsorbate resonances and in the general case can be dependent on the adatom electron spin.

In this paper we present numerical results for some characteristics of the hydrogen chemisorption on a free electron-like substrate modeled by the semi-infinite jellium system in the framework of the Hamiltonian introduced in [3]. In the absence of a realistic value of U we decided to examine some chemisorption characteristics for a wide variety of the on-adatom Coulomb repulsion values. The matrix elements $V_{\alpha k}$, V_{AAAk} , inherent in the model are calculated from first principles and all the calculations are done in the Hartree-Fock approximation in a self-consistent way. Usually, this type of investigations is performed within the framework of the local density functional formalism [4]; nevertheless, it should be mentioned that despite the achievements of this approach, some characteristics of the chemisorption process cannot be determined [5].

This paper is organized as follows. In the next section we discuss the Hamiltonian describing the chemisorption process and its parameters from a microscopic point of view. We present formulas for the evaluation of the matrix elements and the basic relations for calculations of the chemisorption characteristics calculated in a self-consistent Hartree-Fock approximation. Section 3 is devoted to the presentation of the numerical calculations for the chemisorption energy, the charge transfer between the adatom and the substrate, and other characteristics and to the discussion.

2. Hartree-Fock Description of the Chemisorption

Following the method represented in [3] we can present the Hamiltonian for the adatom-metal substrate system in the form

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_A n_{A\sigma} + U n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{k\sigma} [(V_{Ak} - n_{A-\sigma} V_{AAAk}) a_{A\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \text{h.c.}] + H_{\text{rest}} + U_0, \quad (1)$$

where

$$V_{AAAk} = - \int dx dy \varphi_A^*(x) \varphi_A^*(y) \varphi_A(y) \varphi_k(x) V(x-y), \quad (2)$$

$$V_{Ak} = - \int dx V(\mathbf{R}_A - \mathbf{x}) \varphi_A^*(\mathbf{x}) \varphi_k(\mathbf{x}),$$

and $V(x-y)$ describes the electrostatic Coulomb interaction between unit charges (electrons) placed at the positions \mathbf{x} and \mathbf{y} , and other parameters entering (1), i.e., ε_k , E_A , and U have their usual meanings [3, 6]. The term H_{rest} involves the interactions which are not usually considered in the simple chemisorption models and gener-

alizes the Anderson model. Here we do not consider these terms and refer the reader to [3] for a more detailed discussion. So, we confine ourselves to the model in which together with the standard interactions present in the Anderson model [6], the effects connected with the influence of the adatom orbital occupation on the charge transfer between an adatom and a metal substrate are also included. If we use an explicit form for the Coulomb interaction and for the hydrogen 1s-electron wave function, then it can be shown [3] that for a separation between the adatom and the substrate surface much greater than the atomic length, one obtains $V_{AAk} \approx V_{Ak}$. In that case the charge transfer from the substrate to the adatom is suppressed for the Hamiltonian (1) in comparison with the predictions obtained within the Anderson model [3]. When the adatom is located near the surface, then we can approximate the matrix element V_{AAk} as αV_{Ak} , $\alpha \leq 1.0$, i.e., with the adatom moving towards the surface the parameter α decreases. In the next section, we investigate more precisely this kind of approximation. The Hartree-Fock approximation for the system described by (1) is equivalent to considering the approximate Hamiltonian

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_{\sigma} n_{A\sigma} + \sum_{k\sigma} [(V_{Ak} - n_{A-\sigma} V_{AAk}) a_{A\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \text{h.c.}] + C, \quad (3)$$

where

$$E_{\sigma} = E_A + U \langle n_{A-\sigma} \rangle - \sum_k [V_{AAk} \langle a_{A-\sigma}^{\dagger} a_{k-\sigma} \rangle + \text{h.c.}], \quad (4)$$

$$C = -U \langle n_{A\uparrow} \rangle \langle n_{A\downarrow} \rangle + \sum_{k\sigma} [V_{AAk} \langle n_{A-\sigma} \rangle \langle a_{A\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} \rangle + \text{h.c.}].$$

Note, in contrast with the Hartree-Fock description of the standard Anderson model here, the quantity

$$V_{Ak} - V_{AAk} \langle n_{A-\sigma} \rangle,$$

which determines the electron hopping between the adatom and the substrate, depends on the occupation of the adatom orbital.

Using the Green function technique [7] one can obtain the following set of nonlinear integral equations for an average number of electrons, $\langle n_{A\sigma} \rangle$, on the adatom orbital (for a temperature $\theta = 0$ K)

$$\langle n_{A\sigma} \rangle = \left[1 - \frac{dS^{-\sigma}(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=E_A^{\sigma}} \right]^{-1} - \frac{1}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} d\omega \frac{\text{Im } S^{-\sigma}(\omega)}{[M^{\sigma}(\omega)]^2 + [\text{Im } S^{-\sigma}(\omega)]^2}, \quad (5)$$

where E_L^{σ} is a solution of the following equation:

$$M^{\sigma}(\omega) = \epsilon - E_A - U \langle n_{A-\sigma} \rangle + R^{-\sigma} - \text{Re } S^{-\sigma}(\omega) = 0 \quad (6)$$

and

$$\begin{aligned} R^{\sigma} = & 2 \left(\text{Re } F^{-\sigma}(\omega) \left[1 - \frac{dS^{-\sigma}(\omega)}{d\omega} \right]^{-1} \right) \Big|_{\omega=E_L^{\sigma}} - \\ & - \frac{2}{\pi} \int_{E_0}^{E_F} d\omega \frac{1}{[M^{\sigma}(\omega)]^2 + [\text{Im } S^{-\sigma}(\omega)]^2} \times \\ & \times ((\omega - E_A - U \langle n_{A-\sigma} \rangle + R^{-\sigma} - \text{Re } S^{-\sigma}(\omega)) \text{Im } F^{-\sigma}(\omega) + \\ & + \text{Im } S^{-\sigma}(\omega) \text{Re } F^{-\sigma}(\omega)), \end{aligned} \quad (7)$$

$$F^{\sigma}(\omega) = \sum_k \frac{V_{AAk} (V_{Ak} - V_{AAk} \langle n_{A\sigma} \rangle)}{E^+ - \epsilon_k}, \quad (8)$$

$$S^{\sigma}(\omega) = \sum_k \frac{(V_{Ak} - V_{AAk} \langle n_{A\sigma} \rangle)^2}{E^+ - \epsilon_k} \quad \mathbf{52}$$

In (5) and (7) the first terms exist only in the case of localized states existing below the substrate energy band. In a way analogous to that in [3, 6], one can obtain expressions for the chemisorption energy, ΔE , and the adatom charge q ,

$$\Delta E = \sum_{\sigma} \left(E_L^{\sigma} + \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F} d\omega \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im } S^{-\sigma}(\omega)}{M(\omega)} \right] \right) +$$

$$+ E_A - U \langle n_{A\uparrow} \rangle \langle n_{A\downarrow} \rangle + 2 \sum_{\sigma} \langle n_{A-\sigma} \rangle R^{\sigma}, \quad (9)$$

$$q = e(1 - \langle n_{A\uparrow} \rangle - \langle n_{A\downarrow} \rangle),$$

where ε_0 is the bottom of the energy band which is present in the formation of the chemisorption bond and E_L^{σ} is the energy of the localized electron state ($E_L^{\sigma} < \varepsilon_0$). In (9) the energy zero is placed at ε_F . In the absence of the occupied localized state we discard the term E_L^{σ} and take $-\pi < \arctan < 0$ (if an occupied localized state exists, then $0 < \arctan < \pi$).

3. Numerical Results and Conclusions

The above-presented theory will here be adopted to hydrogen chemisorption on free-electron-like substrates described by a jellium model. The first problem we have to solve is the calculation of the matrix elements $V_{\alpha k}$ and $V_{AA\Delta k}$ (see (2)). For this purpose, we use the hydrogen 1s-electron wave functions; the metal states are taken to be free electron states, plane waves inside the metal and exponentially damped waves outside the metal in the direction normal to the surface,

$$\psi_{\mathbf{k}}(z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \psi_{k_z}(z). \quad (10)$$

Here V is the volume of the system and $(\mathbf{K}, k_z) = \mathbf{k}$, $(\mathbf{R}, z) = \mathbf{x}$, where the z -direction is normal to the surface. The choice of $\psi_{\mathbf{k}}$ depends on the model of the surface chosen. We have adopted a finite-barrier potential model to describe the surface with the barrier of height V_0 taken at $z = z_0$ (in a further consideration we put $z_0 = 0$); so, we have (see, e.g. [8])

$$\psi_{k_z}(z) = \begin{cases} \cos [k_z(z - z_0) + \delta(k_z)] & \text{for } z < z_0, \\ \frac{k_z}{k_0} \exp [-q_z(z - z_0)] & \text{for } z > z_0, \end{cases} \quad (11)$$

where the phase shift is given by $\delta(\omega) = -q_z/k_z$ and

$$k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0, \quad q_z^2 = k_0^2 - k_z^2.$$

The explicit evaluation of the matrix elements $V_{\Delta k}$ and $V_{AA\Delta k}$ is given in the Appendix. As a next step, we need to calculate the functions $F^{\sigma}(\omega)$ and $S^{\sigma}(\omega)$ defined in (8). We first calculate the imaginary part and then use the Kramers-Kronig relation to obtain the real parts. For $F^{\sigma}(\omega)$ we have (one can proceed in an analogous way for

$$\begin{aligned}
 F^\sigma(\omega) & \\
 \text{Im } F^\sigma(\omega) &= -\pi \sum_{\mathbf{k}} V_{AA\Delta\mathbf{k}}(V_{\Delta\mathbf{k}} - V_{AA\Delta\mathbf{k}}\langle n_{A-\sigma} \rangle) \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \\
 &= -\frac{2m}{8\pi\hbar^2} \int dk_z \bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar^2} - k_z^2, k_z \right) \left(\bar{V}_{\Delta\mathbf{k}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar^2} - k_z^2, k_z \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar^2} - k_z^2, k_z \right) \langle n_{A\sigma} \rangle \right), \tag{12}
 \end{aligned}$$

where for $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ we have used the free-electron energy dispersion law and $\bar{V}_{\Delta\mathbf{k}} = \sqrt{V}V_{\Delta\mathbf{k}}$ (the same for $\bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}}$).

The set of equations (5) to (8), (12) determines the self-consistent treatment of the hydrogen adatom chemisorption on free-electron-like substrates in the Hartree-Fock approximation.

In the next step we present the results of the numerical calculations. In Fig. 1 a and b we depicted the matrix elements, $\bar{V}_{\Delta\mathbf{k}}$ and $\bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}}$, as functions of the adatom-surface distance, $|R_A| = R_A$ and k_z (the part of wave vector \mathbf{k} perpendicular to the surface for $|\mathbf{k}| = k_F$). We can see that the matrix elements, $\bar{V}_{\Delta\mathbf{k}}$ and $\bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}}$, show similar behavior as function of k_z at fixed energy and different distances R_A , its ratio depends slightly on k_z and the approximation $\bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}} \approx \alpha \bar{V}_{\Delta\mathbf{k}}$ introduced in [3] works very well. In Fig. 2 we show the dependence of the matrix elements, $V_{\Delta\mathbf{k}}$ and

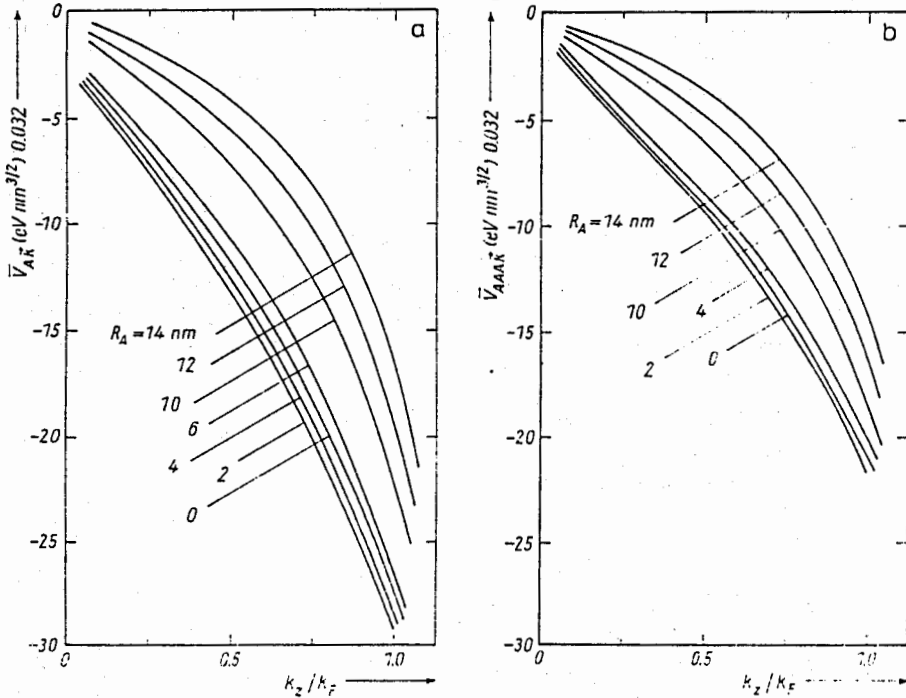


Fig. 1. The dependence of the matrix elements a) $\bar{V}_{\Delta\mathbf{k}}$ and b) $\bar{V}_{AA\Delta\mathbf{k}}$ on k_z (perpendicular to the surface part of the wave vector \mathbf{k}) for $|\mathbf{k}| = k_F$ and different values of R_A (distance of the adatom from the surface)

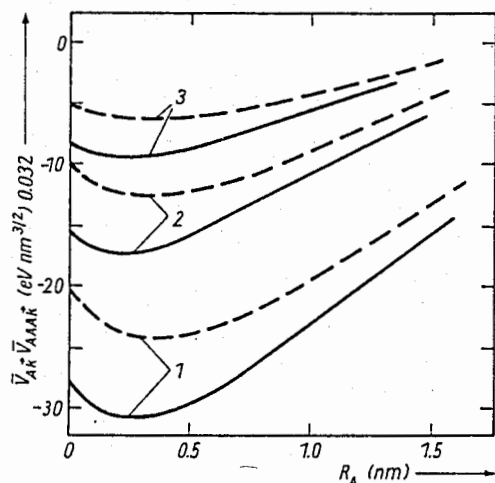


Fig. 2

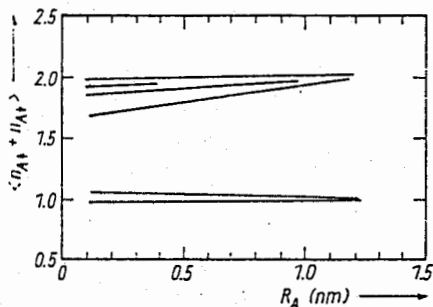


Fig. 3

Fig. 2. The dependence of the matrix elements, \bar{V}_{Ak} (—) and \bar{V}_{AAAk} (---) on the adatom distance, R_A from the surface for $\omega = \epsilon_F$ and for different values of k_z . (1) $k_z = k_F \cong 18$, (2) 14.5, (3) 10 nm^{-1}

Fig. 3. The total electron charge on the hydrogen adatom vs. R_A for different values of $U = 12.9, 10, 9, 8, 7$, and 6 eV for the curves from bottom to the top of figure, respectively

\bar{V}_{AAAk} , on distance, R_A at different values of k_z . This dependence shows a similar minimum at certain values of R_A . This causes the increase of the absorption tendency in the behaviour of the chemisorption energy versus R_A in the model described by the Hamiltonian (3), comparing with the usual Anderson model ($\bar{V}_{AAAk} = 0$). This fact can be explained as the minimum in the distance dependence of the matrix element, \bar{V}_{Ak} , is compensated by the similar distance dependence of \bar{V}_{AAAk} in the function $S^\sigma(\omega)$. Comparing the experimental chemisorption energy with the results of our

calculations, we find the effective value of the intra-adatom Coulomb interaction parameter, U , approximately equal to 7 to 8 eV. In Fig. 3, we present the distance dependence of the occupation number of the surface impurity resonance. The jump from the occupation number 1 to 2 (i.e., from nearly neutral to an almost charged state of the hydrogen adatom) with decreasing values of U corresponds to the case when the impurity resonance level crosses the Fermi level of the substrate electron band. In Fig. 4 we depict the chemisorption

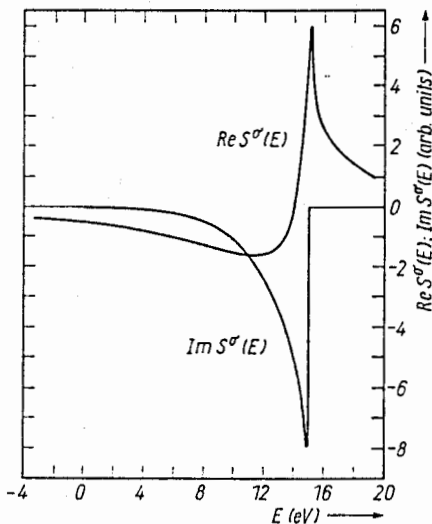


Fig. 4. The real and imaginary parts of the chemisorption function, $S^\sigma(\omega)$, for specific values of $\langle n_{A\sigma} \rangle$

function, $S^{\sigma}(\omega)$, used in our calculations. In conclusion, comparing our results with the calculations of other authors done within the LDF (the local density functional) method [1], we obtain the preference of hydrogen absorption on simple metal substrates and a weaker distance dependence of the chemisorption energy.

Acknowledgement

The work two of us (E.T. and R.T.) was partially supported by CPBP 01.08.A.2.1.

Appendix

In this section we give some details of the calculation of the matrix elements, V_{Ak} and V_{AAAk} . Using the substrate electron wave function in the form (10), and the hydrogen 1s-electron wave function as

$$\Phi_A(x) = \Phi(\mathbf{R}_A - \mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \exp[-|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|/\alpha]; \quad \alpha = \frac{\hbar^2}{m\epsilon^2},$$

we write

$$V_{AAAk} = V_{Ak} - \Delta_{Ak},$$

$$V_{Ak} = -\frac{e^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3 V} \int dz \psi_{k_z}(z) \iint d\mathbf{R} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \times \\ \times \exp[-|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|/\alpha] |\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|^{-1},$$

and

$$\Delta_{Ak} = -\frac{e^2}{\sqrt{\pi}\alpha^3 V} \int dz \psi_{k_z}(z) \iint d\mathbf{R} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \times \\ \times \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|} \right) \exp[-3|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}|/\alpha].$$

In order to obtain the above-written formulae in a form more appropriate to numerical calculations we have to calculate the following integrals in an analytical form:

$$J_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int d\mathbf{R} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\alpha}\right) \equiv J_1(z'),$$

$$J_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int d\mathbf{R} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\alpha} \right) \exp\left(-\frac{3r}{\alpha}\right) \equiv J_2(z'),$$

where

$$|\mathbf{R}_A - \mathbf{x}| = |(00R_A) - (xyz)| = |(000) - (x, y, z')| = r.$$

Using the following identities [8]:

$$\frac{1}{r} \exp(-\alpha r) = \frac{1}{2\pi^2} \iiint d\beta \frac{\exp(i\beta r)}{\alpha^2 + \beta^2},$$

$$\exp(-\alpha r) = \frac{1}{2\pi^2} \iiint d\beta \alpha \frac{\exp(i\beta r)}{(\alpha^2 + \beta^2)^2},$$

we can obtain for J_1 and J_2 the formulae

$$J_1 = 2 \int d\beta_z \frac{\exp(i\beta_z z)}{F^2 + \beta_z^2}$$

and

$$J_2 = 2 \int d\beta_z \frac{\exp(i\beta_z z)}{G^2 + \beta_z^2} + \frac{6}{\alpha^2} \int d\beta_z \frac{\exp(i\beta_z z)}{(G^2 + \beta_z^2)^2},$$

where $F^2 = \alpha^2 + K^2$, $G^2 = 9\alpha^{-2} + K^2$.

The β_z -integral can be done in the complex plane by choosing a contour along the real axis from $-\infty$ to ∞ and closing it with a semicircle in the upper or lower half-plane for convergence (see also, e.g. [8]). Upon performing the calculations we obtain

$$J_1 = \frac{2\pi \exp(-F|z|)}{F},$$

$$J_2 = \frac{2\pi}{G} \exp(-G|z|) + \frac{3\pi}{G^2 \alpha^2} \left(|z| + \frac{1}{G} \right) \exp(-G|z|).$$

As a result, we have for the matrix elements, V_{Ak} and V_{AAAk} , the formulae

$$V_{Ak} = -\frac{e^2}{\sqrt{\pi\alpha^3 V}} \int dz \psi_{k_z}(z) J_1(z - |R_A|),$$

$$V_{AAAk} = V_{Ak} - \frac{e^2}{\sqrt{\pi\alpha^3 V}} \int dz \psi_{k_z}(z) J_2(z - |R_A|).$$

Finally, using for $\psi_{k_z}(z)$ (11) we obtain

$$V_{Ak} = -\frac{2\sqrt{\pi} e^2}{\sqrt{\alpha^3 V}} \frac{1}{F} \frac{k_z}{k_0} \left(\exp(-F|R_A|) \left(\frac{F - q_z}{F^2 + k_z^2} - \frac{1}{F - q_z} \right) + \exp(-q_z|R_A|) \frac{2F}{F^2 - q_z^2} \right),$$

$$\begin{aligned} V_{AAAk} = & V_{Ak} - \frac{2\sqrt{\pi} e^2}{\sqrt{\alpha^3 V}} \frac{1}{G} \frac{k_z}{k_0} \left(\exp(-q_z|R_A|) \frac{2G}{G^2 - q_z^2} + \right. \\ & \left. + \exp(-G|R_A|) \left(\frac{G - q_z}{G^2 + k_z^2} - \frac{1}{G - q_z} \right) \right) - \\ & - \frac{3\sqrt{\pi} e^2}{\alpha^2 \sqrt{\alpha^3 V}} \frac{1}{G^2} \frac{k_z}{k_0} \left(\exp(-q_z|R_A|) \frac{4G^2}{(G^2 - q_z^2)^2} + \exp(-G|R_A|) \times \right. \\ & \times \left[-\frac{2G - q_z}{G(G - q_z)^2} + |R_A| (G - q_z) \left[\frac{1}{G^2 + k_z^2} - \frac{1}{(G - q_z)^2} \right] + \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{G^2 + k_z^2} \left[\frac{G - q_z}{G} + \frac{G^2 - k_z^2 - 2q_z G}{G^2 + k_z^2} \right] \right] \right). \end{aligned}$$

References

- [1] N. D. LANG and W. KOHN, Phys. Rev. B 7, 3541 (1973); 1, 4555 (1970).
- [2] P. J. JENNINGS, R. O. JONES, and M. WEINERT, Phys. Rev. B 37, 6113 (1988).
- [3] G. M. GAVRILENKO, R. TARANKO, E. TARANKO, and V. K. FEDYANIN, to be published; Preprint E17-87-758, Dubna 1987.
- [4] S. C. YING, J. R. SMITH, and W. KOHN, J. Vacuum Sci. Technol. 9, 575 (1971).
- [5] T. EINSTEIN, D. HERTZ, and D. SCHRIEFFER, Problems of Chemisorption Theory, Ed. J. R. SMITH, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [6] D. M. NEWNS, Phys. Rev. 178, 1123 (1967).
- [7] N. N. BOGOLUBOV and S. V. TYABLIKOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 126, 53 (1959) (in Russian).
- [8] J. P. MUSCAT and D. M. NEWNS, Phys. Rev. B 19, 127 (1979).
- [9] J. W. GADZUK, Surf. Science 6, 133, 159 (1967).

(Received September 20, 1988; in revised form June 19, 1989)

























Динамическая $SU(2|1)$ суперсимметрия в $t - J$ модели

Е.А. Кочетов

*Лаборатория теоретической физики им. Н.Н.Боголюбова
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

1 Место введения

На старших курсах физфака МГУ мы учились с Григорием Гавриленко в одной группе, хотя и числились на разных кафедрах: он — на кафедре квантовой статистики, а я — на кафедре теоретической физики. Это разделение было совершенно формальным и никаким образом не отражалось на внутренней жизни группы. А жизнь эта во многом определялась тем обстоятельством, что старостой нашей объединенной группы был Гриша Гавриленко. Наверное, его выделили преподаватели из вообще-то ровного состава студентов за его уже тогда проявлявшуюся самостоятельность, открытый и ровный характер и за качество, не так уж часто встречающееся у студентов, — умение серьезно относиться к серьезным вещам. Для нас же это был всегда жизнерадостный и всегда готовый помочь Гриша, готовый к шуткам и розыгрышам, у которого постоянно был какой-то веселый огонек в глазах. Вообще, без улыбки я его видел в те времена довольно редко — или когда он стоял у доски с мелом в руке, или же в библиотеке, когда он сидел насупившись над каким-нибудь заумным фолиантом и в задумчивости тербил свои роскошные кудри.

И в Университете, и потом в Дубне Гриша всегда живо реагировал на новое и интересное в науке: часто можно было видеть, как он что-то горячо и заинтересованно обсуждал с кем-нибудь из коллег, но, с другой стороны, он никогда не был поверхностным: если уж Гриша брался за какое-нибудь дело, то занимался им серьезно, вникая во все детали. Я помню, например, как после прочитанного нам на физфаке курса квантовой механики, Гриша, который, вообще-то говоря, собирался специализироваться в области физики конденсированных сред, целый год посещал на мехмате лекции проф. А.С.Шварца по математическим (!) проблемам квантовой теории поля. Большинству студентов нашей группы (в том числе и мне) сделать это и в голову не пришло, о чем я сейчас могу только сожалеть.

Я думаю, что когда Гриша появился в Дубне, он уже во многом сложился как самостоятельный ученый, причем я имею в виду не только (и не столько) то, что он мог самостоятельно писать статьи, которые публиковались в хороших журналах. Более важным было то, что он мог правильно выбрать тему, над которой стоило работать и о чем имело смысл писать. Достаточно вспомнить его известный цикл работ по каналированию, последние его работы по микроскопической теории абсорбции. Вообще, Гриша эволюционировал как физик-теоретик по закону, который описывался явно нелинейной зависимостью эффективности работы от времени, что обычно предвещает большое научное будущее...

Когда я выбирал работу, которую было бы уместно предложить в сборник, посвященный памяти Григория Гавриленко, я вспомнил этот его интерес к новому, стремление впитывать новую информацию, критически ее перерабатывать и двигаться вперед. В этом смысле, мне кажется, будет правильным, если я расскажу здесь о некоторых хотя и предварительных результатах, касающихся нового математического подхода к решению ряда важных задач физики твердого тела.

2 Модель

Конкретно, я буду иметь в виду так называемую $t - J$ модель, которая описывает поведение системы сильнокоррелированных электронов и, как принято считать, адекватным образом отражает физику высокотемпературных сверхпроводников [1, 2]. Стандартный подход к ис-

следованию этой модели состоит в формальном разделении спиновых и зарядовых степеней свободы электрона и переходе к некоторому эффективному взаимодействию между ними. Однако эти степени свободы оказываются связанными некоторым соотношением, которое очень трудно учесть точно, в то время, как его выполнение и в среднем приводит, вообще говоря, к неконтролируемым ошибкам.

В настоящей работе предлагается совершенно новый подход к исследованию $t - J$ модели, который требует введения минимального числа динамических переменных (типа спин-зарядовых), свободных от каких-либо связей. Этот метод, по существу, является геометрическим квантованием (также называется методом когерентных состояний) классической механики ассоциированной с некоторой алгеброй (супералгеброй) Ли. Последняя фраза означает, что гамильтониан системы является билинейной формой генераторов (или их образов в классическом смысле) некоторой алгебры (супералгебры Ли). С общей точки зрения это означает, что эволюцию системы можно рассматривать в базисе когерентных состояний, связанных с этой алгеброй, и записать статсумму системы в виде интеграла по траекториям, который полностью определяется алгеброй симметрии и тем самым наиболее естественным образом описывает динамику. В качестве первых примеров использования этого метода можно отметить работу [3], где получено новое представление для статсуммы ферромагнетика Гейзенберга, на основе $SU(2)$ континуального интеграла, а также недавнюю работу [4], в которой интеграл по $SU(2|1)$ суперкогерентным состояниям был эффективно использован для вывода адиабатической гипотезы в периодической модели Андерсона в пределе $U \rightarrow \infty$.

Непосредственно переходя к $t - J$ модели, выразим соответствующий гамильтониан через операторы Хаббарда $X_i^{\sigma 0}$ [5], которые определяются соотношением

$$X_i^{\sigma 0} = c_{i\sigma}^\dagger (1 - n_{i,-\sigma}),$$

где $c_{i\sigma}$ обозначает оператор уничтожения электрона на узле i с проекцией спина $\sigma = \pm$ и $n_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$. В терминах этих операторов гамильтониан $t - J$ модели принимает вид

$$H_{t-J} = -t \sum_{ij\sigma} X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + J \sum_{ij} \vec{Q}_i \vec{Q}_j, \quad (1)$$

где оператор спина электрона

$$\vec{Q}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} X_i^{\sigma 0} \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} X_i^{0\sigma'},$$

и $\vec{\tau} = (\tau^1, \tau^2, \tau^3)$ обозначает матрицы Паули.

Так как обычно интересуются задачей о движении небольшого числа дырок в антиферромагнитной среде, мы совершим унитарное преобразование — поворот на π спинов на подрешетке B , что приводит к замене

$$X_i^{0\sigma} \rightarrow X_i^{0-\sigma}, \quad Q_i^{\pm} \rightarrow Q_i^{\mp}, \quad Q_i^z \rightarrow -Q_i^z, \quad i \in B.$$

Таким образом, мы переходим к ферромагнитной среде, и нет необходимости различать подрешетки. Гамильтониан (1) переходит в

$$H_{t-J} = -t \sum_{ij} (X_i^{+0} X_j^{0-} + X_i^{-0} X_j^{0+}) + J \sum_{ij} \left[-Q_i^z Q_j^z + \frac{1}{2} (Q_i^+ Q_j^+ + Q_i^- Q_j^-) \right]. \quad (2)$$

Оператор $X^{\sigma 0}$ проектирует на одно-электронное состояние и в базисе $\{|0\rangle, |\sigma\rangle\}$ принимает вид

$$X^{\sigma 0} = |\sigma\rangle\langle 0|, \quad X^{\sigma\sigma'} = |\sigma\rangle\langle\sigma'|, \quad (3)$$

где $|0\rangle$ обозначает допированный узел (дырку) а $|\sigma\rangle$ — состояние с одним электроном со спином σ . Ясно, что только восемь операторов линейно независимы, так как

$$X^{00} + \sum_{\sigma} X^{\sigma\sigma} = I, \quad (4)$$

$X^{\sigma 0}$ является фермионным оператором, в то время как $X^{\sigma\sigma'}$ соответствует бозонным степеням свободы. В действительности, представление (3) означает, что X -операторы образуют $u(2|1)$ супералгебру, которая в силу (4) сводится к восьмимерной $su(2|1)$ супералгебре.

В этом месте мы должны немного отступить от основного изложения, с тем чтобы привести необходимые сведения, касающиеся $su(2|1)$ супералгебры, связанных с ней когерентных состояниях и интеграла по траекториям, имея в виду их отношение к $t - J$ модели. Как известно, $SU(2|1)$ супергруппа в фундаментальном представлении является группой $(2+1) \times (2+1)$ унитарных, унимодулярных суперматриц с эрмитовым

сопряжением. Она генерируется четными операторами $\{B, Q_3, Q_+, Q_-\}$ и нечетными операторами $\{W_+, W_-, V_+, V_-\}$, так что справедливы следующие коммутационные соотношения [6]:

$$\begin{aligned} [Q_3, Q_\pm] &= \pm Q_\pm, [Q_+, Q_-] = 2Q_3, [B, Q_\pm] = [B, Q_3] = 0, \\ [B, V_\pm] &= \frac{1}{2}V_\pm, [B, W_\pm] = -\frac{1}{2}W_\pm, [Q_3, V_\pm] = \pm\frac{1}{2}V_\pm, [Q_3, W_\pm] = \pm\frac{1}{2}W_\pm, \\ [Q_\pm, V_\mp] &= V_\pm, [Q_\pm, W_\mp] = W_\pm, [Q_\pm, V_\pm] = [Q_\pm, W_\pm] = 0, \\ \{V_\pm, V_\pm\} &= \{V_\pm, V_\mp\} = \{W_\pm, W_\pm\} = \{W_\pm, W_\mp\} = 0, \\ \{V_\pm, W_\pm\} &= \pm Q_\pm, \{V_\pm, W_\mp\} = -Q_3 \pm B. \end{aligned}$$

Пусть $|b, q, q_3\rangle$ обозначает вектор в каком-либо абстрактном представлении $su(2|1)$, где b, q и q_3 есть собственные значения операторов B, \bar{Q}^2 и Q_3 , соответственно. Типичное $SU(2|1)$ когерентное состояние записывается как

$$|z, \xi, \theta\rangle = \mathcal{N} \exp(-\theta W_- - \xi V_- + z Q_-) |b, q, q\rangle, \quad (5)$$

где $(z, \xi, \theta) \in SU(2|1)/U(1) \times U(1)$. В дальнейшем нас будет интересовать так называемое вырожденное $b = q$ представление, которое, оказываясь, соответствует $t - J$ модели. Оно определяется соотношением

$$W_- |q, q, q\rangle = 0 \quad (6)$$

и называется (q, q) представлением с размерностью $4q + 1$ [6]. Базисом служат $2q + 1$ векторов $\{|q, q, m\rangle, -q \leq m \leq q\}$ четного сектора и $2q$ вектора $\{|q + 1/2, q - 1/2, m\rangle, -q + 1/2 \leq m \leq q - 1/2\}$ соответствующие нечетному (фермионному) сектору. Второй и третий операторы Казимира равны нулю в этом представлении.

Когерентное состояние (5) принимает в (q, q) представлении вид

$$|z, \xi\rangle = (1 + |z|^2 + \bar{\xi}\xi)^{-q} e^{-\xi V_- + z Q_-} |q, q, q\rangle, \quad (7)$$

где мы явно вычислили нормировку. Переменные z и ξ параметризуют суперсферу $SU(2|1)/U(1|1) = S^{(2|2)} - N = 2$ суперсимметричное расширение сферы S^2 .

Разложение единицы в (q, q) представлении выглядит как

$$\int |z, \xi\rangle \langle z, \xi| d\mu_{SU(2|1)}(z, \xi) = I$$

$$= \sum_{-q}^q |q; q, m\rangle \langle q; q, m| + \sum_{-(q-1/2)}^{q-1/2} |q+1/2; q-1/2, m\rangle \langle q+1/2; q-1/2, m|,$$

прм условию

$$d\mu_{SU(2|1)} = \frac{d\bar{z}dz}{2\pi i} \frac{d\bar{\xi}d\xi}{1+|z|^2+\bar{\xi}\xi}. \quad (8)$$

Вычисление статсуммы в базисе $\{|z, \xi\rangle\}$ приводит к $SU(2|1)$ интегралу по траекториям [7]

$$\text{tr} \exp[-\beta H] \equiv Z_{SU(2|1)} = \int_{z(0)=z(\beta)}^{\xi(0)=-\xi(\beta)} D\mu_{SU(2|1)}(z, \xi) \exp[A], \quad (9)$$

где $D\mu_{SU(2|1)}(z, \xi)$ обозначает поточечное произведение $SU(2|1)$ инвариантных мер (8), а классическое действие на $S^{2|2}$ с гамильтоновой функцией $H^{cl} = \langle z, \xi | H | z, \xi \rangle$ есть

$$A = q \int_0^\beta \frac{\dot{\bar{z}}z - \bar{z}\dot{z} - \dot{\bar{\xi}}\xi - \bar{\xi}\dot{\xi}}{1+|z|^2+\bar{\xi}\xi} dt - \int_0^\beta H^{cl}(z, \xi) dt. \quad (10)$$

Для того чтобы вычислить H^{cl} , необходимо знать $SU(2|1)$ ковариантные символы генераторов. Они легко находятся ($A^{cl} \equiv \langle z, \xi | A | z, \xi \rangle$):

$$\begin{aligned} Q_3^{cl} &= -q(1-|z|^2)w, & (Q^+)^{cl} &= 2qzw, & (Q^-)^{cl} &= 2q\bar{z}w, \\ B^{cl} &= q(1+|z|^2+2\bar{\xi}\xi)w, & (V^+)^{cl} &= -2q\bar{z}\xi w, & (V^-)^{cl} &= 2q\bar{\xi}w, \\ (W^+)^{cl} &= -2q\xi w, & (W^-)^{cl} &= -2q\bar{z}\xi w, & w &= (1+|z|^2+\bar{\xi}\xi)^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Возвращаясь к $t-J$ модели, замечаем, что алгебра X -операторов может быть отождествлена с вырожденным $(1/2, 1/2)$ представлением $su(2|1)$ следующим образом,

$$Q_3 = \frac{1}{2}(X^{++} - X^{--}), \quad Q_+ = X^{+-}, \quad Q_- = X^{-+}, \quad B = \frac{1}{2}(X^{++} + X^{--}) + X^{00}$$

и

$$V_+ = X^{0-}, \quad V_- = -X^{0+}, \quad W_+ = X^{+0}, \quad W_- = X^{-0},$$

при этом четные (бозонные) состояния $|1/2, 1/2, 1/2\rangle$ и $|1/2, 1/2, -1/2\rangle$ отождествляются с состояниями со спином вверх и вниз, $|+\rangle$ and $|-\rangle$,

соответственно, в то время как нечетное (фермионное) состояние $|1, 0, 0\rangle$ — с допированным состоянием $|0\rangle$. Размерность этого представления равна трем, как и должно быть. Ясно также, что ур. (6) выполняется, и, следовательно, мы явным образом отождествили алгебру операторов Хаббарда с вырожденным фундаментальным (3×3) представлением $su(2|1)$ супералгебры.

Отметим, что $su(2|1)$ естественным образом приводит к "slave"-фермионному / бозонному представлению для операторов Хаббарда. Последнее есть просто осцилляторное представление $su(2|1)$ алгебры [8]. Например, пусть $X_{\lambda\lambda'}$, $\lambda, \lambda' = 1, 2, 3$ есть матрица соответствующая оператору X в $(1/2, 1/2)$ представлении. Рассмотрим составной оператор $d^\dagger = (a^\dagger, b^\dagger, f^\dagger)$, где a и b являются бозонами полями, а f — фермионным полем. Тогда "slave"-фермионное представление выглядит как

$$X = \sum_{\lambda\lambda'} d_\lambda^\dagger X_{\lambda\lambda'} d_{\lambda'},$$

$$\sum_\lambda d_\lambda^\dagger d_\lambda = a^\dagger a + b^\dagger b + f^\dagger f = 1,$$

где последняя строка есть соотношение полноты (4).

Алгебраический $su(2|1)$ подход дает также возможность обобщить стандартный $t - J$ гамильтониан, с тем чтобы включить в рассмотрение частицы со спинами выше, чем $1/2$, что, в свою очередь, необходимо для формулировки $1/s$ разложения. Одна возможность состоит в том, что электрону приписывается спин s , что означает переход к фундаментальному представлению супералгебры $su(2s + 1|1)$ вместо $su(2|1)$. Альтернатива, так как мы реально интересуемся случаем $s = 1/2$, состоит в том, что мы интерпретируем дырки как состояния со спином $s - 1/2$ [9], так что узлы без дырок приобретают спин $(s - 1/2) + 1/2 = s$. Это эквивалентно рассмотрению $(q = s, q = s)$ представления $su(2|1)$ вместо представления $(q = 1/2, q = 1/2)$. Пространство дырок отождествляется с набором векторов

$$\{|q + 1/2, q - 1/2, m\rangle, \quad -q + 1/2 \leq m \leq q - 1/2\}$$

а спиновые возбуждения образуют пространство

$$\{|q, q, m\rangle, \quad -q \leq m \leq q\}.$$

Это замечание поясняет физический смысл индекса представления q .

Проведенный выше подробный анализ связи $t - J$ модели с $su(2|1)$ алгеброй позволяет легко записать статсумму

$$Z_{t-J} = \text{tr } e^{-\beta H_{t-J}}.$$

в виде $SU(2|1)$ интеграла по траекториям:

$$Z_{t-J} = \int_{S^{2|2}} \prod_j D\mu_{SU(2|1)}^{(j)} \exp[\mathcal{A}_{t-J}], \quad z_j(0) = z_j(\beta), \quad \xi_j(0) = -\xi_j(\beta), \quad (12)$$

где

$$\mathcal{A}_{t-J} = q \sum_j \int_0^\beta \frac{\dot{\bar{z}}_j z_j - \bar{z}_j \dot{z}_j + \dot{\bar{\xi}}_j \xi_j - \bar{\xi}_j \dot{\xi}_j}{1 + |z_j|^2 + \bar{\xi}_j \xi_j} dt - \int_0^\beta H_{t-J}^{cl} dt \quad (13)$$

Первый член в действии имеет чисто геометрическое происхождение и отражает структуру $S^{2|2}$, в то время как второй — динамический — в силу (11) есть

$$H_{t-J}^{cl} = -t(2q)^2 \sum_{ij} \frac{[\xi_i \bar{\xi}_j z_j + \bar{z}_i \xi_i \bar{\xi}_j]}{(1 + |z_i|^2)(1 + |z_j|^2)} + Jq^2 \sum_{ij} \frac{[-(1 - |z_i|^2)(1 - |z_j|^2) + 2(z_i z_j + \bar{z}_i \bar{z}_j)]}{(1 + |z_i|^2 + \bar{\xi}_i \xi_i)(1 + |z_j|^2 + \bar{\xi}_j \xi_j)}. \quad (14)$$

Это представление является основным результатом настоящей заметки и служит отправным пунктом для последующих аппроксимаций типа приближения среднего поля.

В качестве примера покажем как на основе (14) можно получить гамильтониан $t - J$ модели в линейном спин-волновом приближении (LSW приближение), которое эффективно соответствует учету малых флуктуаций спина в плоскости, перпендикулярной оси z [10, 11]. Математически, это означает приближение $|z|^2 \ll 1$ (точнее, $|z|^2/2q \ll 1$). LSW теория успешно применялась в $t - J$ модели, смотри [12].

На языке функционального интеграла LWS приближение состоит в переходе от $SU(2|1)$ интеграла при условии $|z|^2 \ll 1$ к стандартному бозон-фермионному представлению. Сделаем замену $z \rightarrow z/\sqrt{2q}$ в (14),

которая необходима для того, чтобы получить в действии "бозонный" кинетический член

$$\frac{1}{2} \int_0^\beta (\dot{z}z - \bar{z}\dot{z}) dt,$$

после чего ур. (12) переходит в

$$Z_{t-J} \rightarrow Z_{t-J}^{LSW} = \int_{PBC} \prod_j D\mu_B^{(j)}(z) D\mu_F^{(j)}(\xi) \exp[\mathcal{A}_{t-J}^{LSW}], \quad (15)$$

где

$$\mathcal{A}_{t-J}^{LSW} = \frac{1}{2} \sum_i \int_0^\beta (\dot{z}_i z_i - \bar{z}_i \dot{z}_i) dt + \frac{1}{2} \sum_i \int_0^\beta (\dot{\xi}_i \xi_i - \bar{\xi}_i \dot{\xi}_i) dt - \int_0^\beta H_{LSW}^{cl} dt, \quad (16)$$

и $D\mu_B(z) = D\bar{z}Dz$. С другой стороны,

$$\begin{aligned} H_{t-J}^{cl} \rightarrow H_{LSW}^{cl} = & -t\sqrt{2q} \sum_{ij} (\xi_i \bar{\xi}_j z_j + \bar{z}_i \xi_i \bar{\xi}_j) \\ & + Jq \sum_{ij} \left[\bar{z}_i z_i \left(1 - \frac{\bar{\xi}_j \xi_j}{2q}\right) \bar{z}_j z_j \left(1 - \frac{\bar{\xi}_i \xi_i}{2q}\right) - q \left(1 - \frac{\bar{\xi}_j \xi_j}{2q}\right) \left(1 - \frac{\bar{\xi}_i \xi_i}{2q}\right) \right. \\ & \left. + z_i z_j \left(1 - \frac{\bar{\xi}_i \xi_i}{4q}\right) \left(1 - \frac{\bar{\xi}_j \xi_j}{4q}\right) + \bar{z}_i \bar{z}_j \left(1 - \frac{\bar{\xi}_i \xi_i}{4q}\right) \left(1 - \frac{\bar{\xi}_j \xi_j}{4q}\right) \right], \quad (17) \end{aligned}$$

что является ковариантным символом в LSW пределе оператора

$$\begin{aligned} H_{t-J}^{LSW} = & -t \sum_{ij} (f_i f_j^\dagger S_j^+ + f_i f_j^\dagger S_i^-) + J \sum_{ij} \left[(S_i^z - n_i/2)(S_j^z - n_j/2) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} S_i^+ S_j^+ \left(1 - \frac{n_i}{4q}\right) \left(1 - \frac{n_j}{4q}\right) + \frac{1}{2} S_i^- S_j^- \left(1 - \frac{n_i}{4q}\right) \left(1 - \frac{n_j}{4q}\right) \right]. \quad (18) \end{aligned}$$

Здесь f^\dagger и f обозначают бесспиновые операторы дырок, $n = f^\dagger f$, а \vec{S} описывает локальный спин, причем $[\vec{S}, f] = 0$. Важно отметить, что при выводе (18) мы не должны были учитывать какие-либо связи. Этот результат отличается от полученного в стандартном подходе [12], хотя эта разница практически нивелируется в приближении среднего по плотности дырок поля.

Литература

- [1] P.W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987)
- [2] F.C. Zhang and T.M. Rice, Phys. Rev. **B37**, 3759 (1988)
- [3] E.A. Kochetov, Phys. Rev. **B52**, 4402 (1995)
- [4] E.A. Kochetov, V.S. Yarunin and M.E. Zhuravlev, Proc. Int. Conference "Path Integrals' 96", Dubna 1996
- [5] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **A285**, 542 (1965)
- [6] M. Scheunert, W. Nahm and V. Rittenberg, J. Math. Phys. **18**, 155 (1977)
- [7] E.A. Kochetov, Phys. Lett. **A217**, 65 (1996); E.A. Kochetov, J. Phys. **A26**, 3489 (1993)
- [8] I. Bars and M. Günaydin, Commun. math. Phys. **91**, 31 (1983)
- [9] C.L. Kane, P.A. Lee and N. Read, Phys. Rev. **B39**, 6880 (1989)
- [10] P.W. Anderson, Phys. Rev **86**, 694 (1952)
- [11] R. Kubo, Phys. Rev **87**, 568 (1952)
- [12] G. Martinez and P. Horsch, Phys. Rev **B44**, 317 (1991)

Электронная структура заряженных дисклинаций

В.А.Осипов

*Лаборатория теоретической физики им. Н.Н.Боголюбова
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

1 Введение

Последние семь лет я посвятил изучению физики кристаллов с "испорченной" геометрией, т.е. с нарушенной трансляционной или вращательной симметрией исходной кристаллической решетки. Причиной такого нарушения в реальных кристаллах являются топологические дефекты – дислокации и дисклинации. А началось все с краткого обсуждения с Гришей Гавриленко некоей проблемы, волновавшей меня в то время. Надо сказать, что мое первое знакомство с Григорием состоялось в 1982 году, когда я пришел в сектор В.К.Федянина в качестве прикомандированного аспиранта. В то время Гриша уже был сложившимся ученым, опубликовавшим немало интересных результатов и защитившим кандидатскую диссертацию. Несмотря на столь весомый "задел", он был весьма прост в общении, доброжелателен и охотно помогал молодым людям, только начинающим свой путь в науку, к коим я как раз и относился.

Возможности для такой помощи у него явно были, поскольку он имел солидный базис в плане образования и уже вполне мог считать себя "профессионалом" в избранной области науки. Итак, в 1988 году мы оба активно занимались изучением электронных свойств различных материалов. Григория интересовала физика поверхности [1], а меня – физика линейных полимеров [2]. В обеих задачах имелась общая специфика,

связанная с наличием локализованных электронных состояний. Этим проблемам и были посвящены наши обсуждения, в ходе которых у меня возник вопрос: а как изменится характер электронных состояний, если мы изменим геометрию кристалла? К примеру, если мы рассмотрим не плоскую, а искривленную поверхность. Например, в чем будет отличие между физикой на плоской поверхности, на поверхности цилиндра или шара? К моему удивлению, Гриша ответил, что эта проблема практически не изучалась, что фактически и стимулировало мой интерес в этом направлении. Сейчас-то мне понятен ответ Григория. Только недавно такие задачи стали актуальными, после того как удалось экспериментально создать физически интересные объекты с формой шара (фуллерены) и цилиндра (графитовые нанотрубки) [3]. Число теоретических и экспериментальных работ по изучению физических свойств этих материалов растет с каждым годом...

Увы, Гриши сегодня нет, тогда как его опыт и знания были бы крайне необходимы для "штурма" данной проблемы.

В настоящей статье представлен краткий анализ одной из актуальных задач, возникших в последние годы. А именно оказалось, что в таких структурах важную роль играют дисклинации. Анализу электронной структуры дисклинаций и посвящена данная работа.

2 Заряженные дефекты

В данном параграфе мы рассматриваем заряженные линейные дефекты. Как известно, дислокации в полупроводниках и металлах оказываются заряженными согласно механизму Шокли-Рида [4, 5]. А именно, в присутствии краевой дислокации оборванные связи, находящиеся на краю дополнительной полуплоскости атомов, могут принимать дополнительные электроны или дырки. В результате линия дислокации будет заряжена. Можно было бы ожидать, что заряд q дефекта равен $(L/a)e$ где L - длина линии дефекта. Фактически, однако, наличие кулоновского взаимодействия между дополнительными электронами, расположенными на линии дислокации, приводит к меньшему заряду $q = fe$, где $f = a/c$ есть коэффициент заполнения и c - среднее расстояние между электронами на дефекте. Значение f различно для полупроводников и металлов. Обычно, $f \leq 0.3$. Отметим, что для двумерных систем дислокации и дис-

клинации фактически являются точечными дефектами, поэтому $f = 1$ (или $f = 0$ для незаполненного состояния). Ясно, что идея оборванных связей реализуется и в случае клиновых дисклинаций. Например, для 60° клиновой дисклинации атом, принадлежащий линии дисклинации, имеет семь или пять химических связей вместо шести в идеальной гексагональной решетке. Освободившееся место может быть занято дополнительным электроном (или дыркой), т.е. линия дисклинации станет заряженной.

Очевидно, что дополнительное кулоновское взаимодействие между свободными носителями и заряженными дефектами влияет на процесс локализации. Кроме того, транспортные свойства кристалла будут изменяться в присутствии заряженных линейных дефектов. Необходимо, однако, принять во внимание тот факт, что присутствие свободных носителей ведет к экранировке избыточного заряда. Как известно, в металлах имеет место сильная экранировка, при которой заряд экранирован на масштабе a - постоянной решетки. Таким образом в металлах заряд, локализованный на дефекте, не оказывает существенного влияния. Существенно иная ситуация имеет место в полупроводниках. К примеру, рассмотрим электронный полупроводник (n -типа). В общем случае имеется два типа экранировки заряда: а) свободными носителями (в нашем случае электронами) и б) ионизированными примесями (с зарядом $+|e|$). Уравнение Пуассона принимает тогда следующий вид:

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e}{\kappa}(n_d - n_e), \quad (1)$$

где $\varphi = \varphi(\vec{r})$ есть потенциал заряженного дефекта, n_e - плотность электронов, n_d - плотность ионизированных примесей, и κ - диэлектрическая константа. Предполагается, что

$$n_e(\vec{r}) = n_d \exp(-e\varphi/kT). \quad (2)$$

T - температура и k - постоянная Больцмана. Здесь и далее мы полагаем $k = 1$. Отметим, что общее решение уравнения (2) пока отсутствует. Обычно рассматривают два предельных случая высоких и низких температур.

При высоких температурах ($e\varphi/T \ll 1$ при $0 \leq r < \infty$, и, следовательно, (2) может быть линеаризовано

$$\Delta\varphi = r_D^{-2}\varphi, \quad (3)$$

где $r_D^2 = \kappa T / 4\pi e^2 n_d$ - дебаевский радиус, характеризующий длину экранировки слабых электрических полей. Решение (3) есть $\varphi(r) = AK_0(r/r_D)$, где K_0 - функция Макдональда. В области $0 \leq r \leq r_D$ можно использовать приближение [6]

$$e\varphi(r) = 2\alpha T \ln \frac{2r_D}{\gamma r}, \quad (4)$$

где $\alpha = e^2 / \kappa s T$ есть отношение кулоновской энергии взаимодействия ближайших электронов, захваченных дефектом, к их тепловой энергии, и $\ln \gamma = 0.577$ - константа Эйлера.

В случае низких температур имеем $(e\varphi/T) \gg 1$ при $0 \leq r < R^*$. В случае когда $R^* \gg r_D$, можно пренебречь экранировкой Дебая и использовать приближение $n_e \ll n_d$. Тогда (2) принимает вид

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e n_d}{\kappa}. \quad (5)$$

Используя граничные условия $(d\varphi/dr)|_{r=R^*} = 0$ и $\varphi(r)|_{r=R^*} = 0$, запишем решение уравнения (5) как

$$\varphi(r) = \frac{ef}{\kappa a} \left[2 \ln \frac{R^*}{r} - \left(1 - \frac{r^2}{R^{*2}} \right) \right], \quad (6)$$

где $\pi R^{*2} n_d = f/a$. Как видим, R^* есть то расстояние, на котором электрическое поле заряженных дефектов компенсируется полем ионизированных примесей. Отметим, что $(R^*/r_D)^2 = 4e^2 f / \kappa T$. В случае краевых дислокаций данное решение впервые получено Ридом [5] и этот тип экранировки часто носит название экранировки Рида.

3 Одноэлектронные состояния

Мы будем рассматривать только такие линейные дисклинации, которые создают дополнительные напряжения в плоскости, перпендикулярной линии дефекта. Считаем, что линия дефекта направлена вдоль оси z . В этом случае стационарное уравнение Шредингера в приближении эффективной массы может быть записано в виде [7]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} (\partial_A - iW_A)^2 + \tilde{U}(\vec{r}) \right] \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r}). \quad (7)$$

Здесь $\vec{r} = (x, y)$, $\Psi = \Psi(r, \theta)$ есть комплексная электронная волновая функция, $\tilde{U}(\vec{r})$ - внешний потенциал и электронная энергия E измеряется относительно нижнего края зоны проводимости в недеформированном кристалле. Как видим, наиболее важное отличие от стандартной (дислокационной) модели состоит в замене обычной производной $\partial_A = \partial/\partial x_A$ на ковариантную $D_A \Psi = (\partial_A - iW_A)\Psi$, где W_A есть калибровочное поле, обусловленное присутствием дисклинации.

Нас будут интересовать малоугловые клиновые дисклинации. В [8] было найдено точное решение для данного типа дефекта, где калибровочные поля W_A имеют вид:

$$W_r = 0, \quad W_\theta = W(r) = \nu/r, \quad W_z = 0. \quad (8)$$

Здесь ν - индекс Франка. Важно отметить, что для данного решения дилатация зависит только от модуля радиального вектора $|\vec{r}| = r$. С учётом (8) стационарное уравнение Шредингера (7) переписывается в следующем виде:

$$\left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr} + \frac{(j - \nu)^2}{r^2} + U_j(r)\right) u_E^j(r) = k^2 u_E^j(r). \quad (9)$$

Здесь мы использовали анзац $\Psi_E(\vec{r}) = \sum_j u_E^j(r) \frac{e^{ij\phi}}{\sqrt{2\pi}}$, $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; и $k^2 = 2m^* E/\hbar^2$. Эффективный потенциал в (9) состоит из трех частей:

$$U_j(r) = U_{def}(r) + U_C(r) + U_c(r), \quad (10)$$

где $U_{def}(r) = -(G/2)SpE_{AB}$ - деформационный потенциал, $U_C(r) = e\varphi(r)$ - кулоновский потенциал, $U_c(r) = J^2 \hbar^2 / 2m^* r^2$ - центробежная энергия, $J = j$ для дислокаций, и $J = j - \nu$ для дисклинаций.

Отметим, что проблема электронной локализации вблизи заряженной дислокации недавно обсуждалась в обзоре [9]. В случае мелких электронных уровней уравнение (9) с потенциалом (10) решено в [10] в рамках однозонного приближения. Когда потенциальная яма становится глубже, область электронной локализации уменьшается достигая значения нескольких постоянных решетки. Для глубоких электронных уровней можно использовать грубое приближение, полагая что кулоновское взаимодействие приводит к сдвигу дискретных уровней на среднюю величину $U_C(0) \sim e\varphi(c)$ [9]. Отметим, что в случае дислокаций кулоновский потенциал зависит от r логарифмически, тогда как потенциал

деформации ведет себя как $1/r$. По этой причине влияние кулоновского взаимодействия на процесс локализации в полупроводниках с заряженными дислокациями является доминирующим.

Интересно отметить, что потенциал деформации, обусловленный клиновыми дисклинациями, имеет логарифмическую зависимость от r , т.е. имеет то же самое поведение что и кулоновский потенциал. Это означает, что важен учет обоих потенциалов при анализе как задачи локализации, так и задачи рассеяния. Нас интересует область низких температур, где эффективный потенциал принимает вид

$$U_j(r) = \nu D \left[2 \ln \frac{r}{R} + 1 \right] + C \left[2 \ln \frac{R^*}{r} - \left(1 - \frac{r^2}{R^{*2}} \right) \right] + \frac{(j - \nu)^2 \hbar^2}{2m^* r^2}, \quad (11)$$

Здесь $\nu D = \nu G(1 - 2\sigma)/2(1 - \sigma)$ и $C = e^2 f / \kappa a$.

Рассмотрим прежде всего случай $C = 0$. Простой качественный анализ показывает, что потенциал (11) отталкивающий при $\nu < 0$ (это соответствует положительной дисклинации) и, очевидно, дискретные электронные состояния не появляются в этом случае. С другой стороны, при $\nu > 0$ (отрицательная дисклинация) эффективный потенциал (11) может быть притягивающим. В частности, имеется минимум (11) в точке $r_{\min}^2 = (j - \nu)^2 \hbar^2 / 2m^* D\nu$. Это указывает, что имеется потенциальная яма с глубиной $U_{j0} = U_j(R) - U_j(r_{\min})$, которая определяется как

$$U_{j0} = -\nu D \left[1 + \ln \frac{(j - \nu)^2 \hbar^2}{2m^* D\nu R^2} \right]. \quad (12)$$

Можно видеть, что глубина потенциальной ямы зависит от трех основных параметров: индекса Франка ν , константы D (которая, в свою очередь, зависит от G), и эффективного радиуса R . С ростом любого из этих параметров глубина ямы растет.

С граничным условием для волновой функции в виде $u_E^j(r) |_{r=R} = 0$ уравнение (9) исследовано численно в [11]. Было показано, что при $C = 0$ и $\nu > 0$ могут появляться резонансные электронные состояния около линии дисклинации. Нет сомнения, что наличие кулоновского члена в (11) изменит эту картину. В частности, минимизация потенциала (11) приводит к следующему выражению для точки минимума

$$r_{\min}^2 = \frac{\sqrt{(\nu D - C)^2 R^{*4} + 4CFR^{*2}} - (\nu D - C)R^{*2}}{2C}, \quad (13)$$

где $F = F(j) = (j - \nu)^2 \hbar^2 / 2m^*$. При $C \ll D$ имеем $r_{min}^2 \rightarrow F(j)/D$, что приводит к оценке (12). При $C \gg D$ из (13) следует физически осмысленный результат $r_{min} \rightarrow R^*$. Заметим, что согласно [9] именно r_{min} фактически определяет радиус захвата электрона. Полезно оценить "энергетические" коэффициенты νD и C в (11). Коэффициент Пуассона σ для широкого класса материалов лежит в интервале значений 0.3 – 0.4. Деформационная константа G обычно является подгруппочным параметром, хотя в металлах она может быть выражена как $G = (2/3)E_F$, где E_F есть энергия Ферми. В полупроводниках используют оценку $G \sim 10$ эВ. Таким образом, к примеру при $\nu = 0.05$ имеем среднее значение $\nu D \sim 0.1$ эВ. Значение константы C существенно зависит от заполнения f и диэлектрической проницаемости κ . Так, при $f = 0.1$ и $\kappa = 12$ имеем $C \sim 0.025$ эВ. Как видим, изменение любого параметра, характеризующего либо дефект, либо упругий континуум, может приводит к заметному отличию в соотношении параметров νD и C . Соответственно, будут изменяться параметры потенциальной ямы, прежде всего ширина и глубина, что в свою очередь определяет положение резонансного уровня. При уменьшении глубины потенциальной ямы вероятность появления резонансных состояний электрона возрастает, что приводит к заметному росту сопротивления. Интересно также отметить, что эффективный потенциал (11) зависит теперь от температуры и от плотности примеси через r_D или R^* (R^* зависит от T через f). В результате дискретный электронный спектр может изменяться при изменении T и n_{dis} . В частности, можно изменять число резонансных уровней и даже запрещать их появление.

В заключение следует отметить, что в современных теоретических моделях дисклинации рассматриваются как важные составные элементы различных материалов с беспорядком типа аморфных тел, металлических стекол, полимеров, и т.д.. Однако до настоящего времени нет никаких прямых доказательств в пользу дисклинационной структуры этих материалов. Поэтому любые теоретические предсказания относительно электронных свойств (особенно специфические транспортные свойства) материалов с дисклинациями представляют интерес. Тщательное измерение транспортных свойств этих материалов будет хорошим тестом для выяснения как факта присутствия дисклинаций, так и оценки их плотности.

Литература

- [1] Gavrilenko G.M. – Physica A, 1988, **150**, 137.
- [2] Осипов В.А., Федянин В.К. *Полиацетилен и двумерные модели квантовой теории поля*, Лекции для молодых ученых, ОИЯИ, Р17-85-809 (Дубна, 1985).
- [3] Ebbesen T.W. – Physics Today, June 1996, 26.
- [4] Shockley W. – Phys.Rev., 1953, **91**, 228.
- [5] Read W.T. – Phil.Mag., 1954, **45**, 775.
- [6] Варданян Р.А. – ЖЭТФ, 1979, **76**, 2241.
- [7] Osipov V.A. – Physica A, 1991, **175**, 369.
- [8] Osipov V.A. – Phys.Lett. A, 1994, **193**, 97.
- [9] Шикин В.Б., Шикина Ю.В. – УФН, 1995, **165**, 887.
- [10] Бонч-Бруевич В.Л., Гласко В.Б. – ФТТ, 1961, **3**, 36.
- [11] Osipov V.A., Krasavin S.E. – J.Phys.:Cond.Mat., 1995, **7**, L95.

On the memory function theory of optical conductivity

N.M.Plakida

*Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics
Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Russia*

Abstract

An exact representation for the frequency dependent conductivity $\sigma(\omega)$ in the form of a generalized Drude law is presented. By applying the memory function technique a frequency and temperature dependent relaxation rate is written in terms of the irreducible force-force correlation function which can be easily calculated for systems with strong electron correlations.

1 Introduction

Theoretical studies of optical conductivity in the framework of Kubo linear response theory [1] (see also [2, 3]) started long time ago. However, a direct application of the Kubo formula in terms of the current-current correlation function meets some difficulties since one has to solve an integral equation for the corresponding two-particle Green function. In the static limit, $\omega = 0$, the equation can be solved in the relaxation time approximation, as the Boltzmann equation, while in the high-frequency limit one can apply a perturbation method over $1/\omega$ (see, e.g., [4, 5]).

To obtain an interpolation formula for the dynamical conductivity being valid from the hydrodynamical to the optical frequency region Götze et al.

[6] have proposed to apply the memory function method based on the Mori projection technique [7]. Later on, in a vast literature it has been proved that Götze et al. formulation is very efficient in calculations of dynamical conductivity.

However, in the original formulation of the memory function approach for the dynamical conductivity Götze et al. [6] have used a perturbation calculation for the memory function to overcome the problem of "the reduced time evolution" in the Mori projection technique. Therefore, an application of the Götze et al. formulation to systems with strong coupling could be misleading.

A more general than Mori, frequency dependent projection technique has been proposed by Tserkovnikov [8]. By applying his method we can obtain an exact representation for the memory function, or the self-energy operator for the corresponding Green function. An exact representation for the memory function with the reduced time evolution in terms of the force-force correlation function with unprojected time evolution has been also proposed by Shiwa et al. [9] and by Okada et al. [10, 11]. However, a practical calculation within these exact representations are not straightforward.

Recently I have applied the memory function approach of Götze et al. [6] in a slightly different form to calculate the optical conductivity for strongly correlated electronic systems: the Hubbard model [12] and the $t-J$ model [13]. To overcome the problem of "the reduced time evolution" in the Mori projection technique an irreducible Green function method has been used. In the present paper this method is discussed and some comments of its application to the problem of the Mott-Hubbard metal-insulator transition are given.

2 Kubo theory of optical conductivity

In the linear response theory of Kubo [1] the frequency dependent conductivity is defined by the current-current correlation function

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} (J_x(t), J_x) \quad (1)$$

where V is the volume of the system, $\Im\omega > 0$, and

$$(A(t), B) = \int_0^{\beta} d\lambda \langle A(t - i\lambda) B \rangle \quad (2)$$

is the Kubo - Mori scalar product for the operators in the Heisenberg representation,

$$A(t) = \exp(iHt)A \exp(-iHt),$$

and $\langle AB \rangle$ denotes equilibrium statistical averaging for a system with the Hamiltonian H , $\beta = 1/T$ (here $\hbar = k_B = 1$).

The real, absorptive part of the conductivity (1) can be written in the form :

$$\Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{1 - \exp(-\beta\omega)}{V\omega} \Re \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle J_x(t) J_x \rangle \quad (3)$$

This fluctuation-dissipation equation is often used in numerical calculations (see, e.g., [14, 15]). It is also convenient for estimations of high-frequency conductivity [16].

To calculate the conductivity (1) we will use the equation of motion method for the retarded two-time Green functions (GF) [2, 8] for the scalar product (2)

$$\Phi_{AB}(\omega) = \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle (A(t)), B \rangle \quad (4)$$

and for the commutator GF

$$G_{AB}(\omega) = \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [A(t), B] \rangle \quad (5)$$

where $\Im\omega > 0$ and the operators have zero average values: $\langle A \rangle = \langle B \rangle = 0$. The conventional dynamical susceptibility is given by

$$\chi_{AB}(\omega) = -\langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega. \quad (6)$$

The GF (4), (5) are coupled by the equation

$$\omega \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega = \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega - \langle\langle A|B \rangle\rangle_{\omega=0}. \quad (7)$$

We have also the following useful relations:

$$\langle\langle i\dot{A}|B \rangle\rangle_\omega = \langle\langle (A| - i\dot{B}) \rangle\rangle_\omega = \langle\langle A|B \rangle\rangle_\omega \quad (8)$$

$$(i\dot{A}, B) = (A, -i\dot{B}) = \langle [A, B] \rangle \quad (9)$$

where $i\dot{A} = i dA/dt = [A, H]$. The static isolated, or Kubo, susceptibility (6) $\chi_{AB}(\omega = 0)$ and isothermal susceptibility $\chi_{AB}^0 = (A, B)$, obtained by

differentiating the free energy with respect to an external field, in general case are nonequal:

$$\chi_{AB}(0) = \chi_{AB}^0 - \beta \langle A^0 B^0 \rangle. \quad (10)$$

Only for ergodic systems where correlations decay with time the invariant part of correlation functions with respect to the evolution with the Hamiltonian H is absent

$$\langle A^0 B^0 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(t) B \rangle = 0$$

and both the susceptibilities are equal.

By using the above given definitions and writing the current operator as the time derivative of the polarization operator of the system, $J_x = \dot{P}_x$, we obtain the following equivalent representation for the optical conductivity (1)

$$\sigma(\omega) = \frac{\imath}{V} \langle (J|J) \rangle_\omega = \frac{1}{V} \langle (P|J) \rangle_\omega = \frac{\imath}{V\omega} [\chi_{JJ}(0) - \chi_{JJ}(\omega)] \quad (11)$$

where we have omitted the indexes for the operators J_x, P_x . By employing the standard dispersion relation [2] for the GF (5) or susceptibility (6) we readily get the sum rule for the real, or absorptive part of the conductivity (11):

$$\int_0^\infty d\omega \Re \sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{V} \int_0^\infty d\omega \frac{\Im \chi_{JJ}(\omega)}{\omega} = \frac{\pi}{2V} \Re \chi_{JJ}(0) = \frac{\imath\pi}{2V} \langle [J_x, P_x] \rangle. \quad (12)$$

The static correlation function $\chi_0 = (J_x, J_x) = \imath \langle [J_x, P_x] \rangle$ can be written in a general form as $\chi_0 = Ne^2/m_{eff}$ where the effective mass m_{eff} depends on the average kinetic energy of charge carriers in the system.

3 Memory function approach

To calculate the Mori relaxation function $((J|J))_\omega$ in (11) we introduce the memory function $M_{JJ}(\omega) \equiv M(\omega)$ by the equation

$$\Phi_{JJ}(\omega) = ((J|J))_\omega = \frac{\chi_0}{\omega + M(\omega)} \quad (13)$$

where $\chi_0 = \chi_{JJ}^0$ and

$$M(\omega \pm \imath\delta) = M'(\omega) \pm \imath M''(\omega).$$

Here $M'(\omega) = \Re M(\omega)$ and $M''(\omega) = \Im M(\omega)$ are real functions.

We calculate the memory function by using equation of motion for the GF

$$\Phi_{JJ}(t-t') = ((J(t); J(t'))).$$

By differentiating it in respect to time t and t' we readily get an equation for its Fourier transform (4):

$$\Phi(\omega) = \Phi_0(\omega) + \Phi_0(\omega)M_0(\omega)\Phi_0(\omega) \quad (14)$$

where

$$\Phi_0(\omega) = \frac{\chi_0}{\omega} \quad (15)$$

and the "scattering matrix"

$$M_0(\omega) = -(1/\chi_0)((F_x|F_x))_\omega(1/\chi_0) \quad (16)$$

is given by the correlation function for forces

$$F_x = i\dot{J}_x = [J_x, H]. \quad (17)$$

We have also used the relation of orthogonality for current and force:

$$(F_x, J_x) = (i\dot{J}_x, J_x) = \langle [J_x, J_x] \rangle = 0.$$

From eqs. (13), (14) we obtain the following relation for the memory function $M(\omega)$ and $M_0(\omega)$ (16):

$$M_0(\omega) = -[M(\omega)/\chi_0] - [M(\omega)/\chi_0]\Phi_0(\omega)M_0(\omega). \quad (18)$$

A formal solution of this equation by iteration shows that the memory function is just the irreducible part of the scattering matrix (16) which has no parts connected by single zero order GF $\Phi_0(\omega)$:

$$M(\omega) = ((F_x|F_x))_\omega^{(irred)}(1/\chi_0). \quad (19)$$

An equation for the memory function in terms of the force-force correlation function with unprojected time evolution in the form of eq. (18) has been also obtained by Shiwa et al. [9]. However, they have not introduced the irreducible part, eq. (19), which enables one to perform a direct calculation of the memory function.

In the original formulation of the memory function approach in the calculation of the dynamical conductivity Götze et al. [6] have used a perturbation calculation for the memory function from eqs. (16), (18). However, in solving eq. (18) by perturbation expansion one should be cautious since the solution is a non-analytical function in $(\omega, \text{coupling constant})$ [17]. Evaluation of the memory function from the high-frequency expansion of the dynamical conductivity (11):

$$\sigma(\omega) \simeq (i\chi_0/V)(1/\omega - M(\omega)/\omega^2)$$

used in several papers (see, e.g. [18, 19]) can be also misleading since the frequency dependence of $M(\omega)$ may be nontrivial. Therefore our "exact" representation for the memory function in terms of the irreducible part of the force-force relaxation function, eq.(19), seems to be more convenient. Though, the exact meaning of the irreducibility is really given by Mori in his definition of the memory function in terms of the operators with the projected time evolution.

Recently a rigorous solution in the closed form to the Mori formula (13) has been obtained in terms of the correlation functions with unprojected time evolution by applying perturbation expansion for the projected operator [10]. In this way the equivalence between the Mori formula, eq. (13), and the Kubo formula, eq. (11), has been established [11].

A more general than Mori, frequency dependent projection technique has been proposed by Tserkovnikov[8]. By applying his method we obtain an exact representation for the memory function, or the self-energy operator for the GF (13), in the form

$$\begin{aligned} -\chi_0 M(\omega) &= ((i\dot{J}_x | - i\dot{J}_x))_{\omega}^{(irred)} = \\ &= ((i\dot{J}_x | - i\dot{J}_x))_{\omega} - ((i\dot{J}_x | J_x))_{\omega} ((J_x | J_x))_{\omega}^{-1} ((J_x | - i\dot{J}_x))_{\omega}. \end{aligned} \quad (20)$$

In this representation all the operators in correlation functions have the time evolution with the full, unprojected Liouville operator. By using eq.(8) we readily regain from the Mori representation (13) the Kubo formula in terms of current-current susceptibility, eq.(11). However, a practical calculation within the exact representation (20) is not straightforward.

Now we can write the frequency dependent conductivity (11) by using the representation for the GF (13) in the form of the generalized Drude law:

$$\sigma(\omega) = \frac{\chi_0}{V} \frac{m}{\tilde{m}(\omega)} \frac{1}{\tilde{\Gamma}(\omega) - i\omega} \quad (21)$$

where the effective optical mass and the relaxation rate are given by

$$\frac{\tilde{m}(\omega)}{m} = 1 + \lambda(\omega), \quad \tilde{\Gamma}(\omega) = \frac{\Gamma(\omega)}{1 + \lambda(\omega)} \quad (22)$$

with

$$\lambda(\omega) = \frac{M'(\omega)}{\omega}, \quad \Gamma(\omega) = M''(\omega). \quad (23)$$

The real and imaginary parts of the memory function are coupled by the dispersion relation

$$M'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{M''(z)}{z - \omega}. \quad (24)$$

It is also convenient, by using the spectral representation for the GF, to write the relaxation rate given by eq.(23) in terms of the irreducible time-dependent force-force correlation function:

$$\Gamma(\omega) = \frac{1 - \exp(\beta\omega)}{2\chi_0\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle F_x F_x(t) \rangle^{irred} \quad (25)$$

where

$$\chi_0 = (J_x, J_x) = \nu \langle [J_x, P_x] \rangle \quad (26)$$

is the static susceptibility.

4 Metal-insulator transition

As was pointed out by Kohn [20] a metal-insulator transition can be investigated by studying a linear response of a system to an external electric field. He has proved the formula:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \Re \sigma_{xx}(\omega) = -\frac{1}{V} \frac{d^2 E(k)}{dk_x^2} \quad (27)$$

where $E(k)$ is the ground state energy of the system depending on the wave vector k_x along the external vector potential $A_x = -(c/e)k_x$. A transition to the insulating state occurs when

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \Re \sigma_{xx}(\omega) = Ne^2/m_{eff} = 0 \quad (28)$$

which formally can be considered as a transition to the infinite effective mass.

In that case we can use the Kubo response theory to calculate the conductivity (1) and to investigate the metal-insulator transition. A self-consistent theory of Anderson localisation for electrons in the random potential within the framework of a linear response theory was developed by Götze [21].

Here I make some comments on the Mott-Hubbard metal-insulator transition observed in the Hubbard model which can be also investigated within the framework of the Kubo response theory.

The original one-band Hubbard model reads [22]

$$H = - \sum_{i \neq j\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} . \quad (29)$$

It has only two parameters: the hopping integrals t_{ij} between i -th and j -th lattice sites and the on-site Coulomb repulsion U for doubly occupied lattice sites. For half-filled case, when the average number of electrons per one lattice site $n = 1$, the Mott-Hubbard metal-insulator transition should occur for a strong Coulomb repulsion: $U > U_c$ with the critical value of the order of the bandwidth, $U_c \simeq W$ (see, e.g. [23]).

The sum rules (12) has been extensively used by many authors to discuss the Mott- Hubbard metal-insulator transitions in the Hubbard model (see, e.g., [14, 18],[24]-[33]) since the right hand side of (12) can be calculated from the static correlation functions. For instance, for the two-dimensional model with only the nearest neighbors hopping, $t_{ij} = t$ for $i - j = a_{x,y}$, the static susceptibility (26) is equal to the average kinetic energy, the hopping term H_t in eq.(29), multiplied by a constant:

$$\chi_0 = -e^2 a_x^2 (1/2) \langle H_t \rangle . \quad (30)$$

In the insulating phase the average kinetic energy vanishes that formally can be considered as a transition to the infinite effective mass,

$$\chi_0 = N e^2 / m_{eff} \rightarrow 0, \quad m_{eff} \rightarrow \infty .$$

This criteria coincides with the Kohn ones, eq.(28).

In several papers, to calculate the Drude weight, a linear response theory in respect to the vector potential $A(\mathbf{r}, t)$ has been applied. In that case a formula for the frequency dependent conductivity for the Hubbard model

(29) with nearest neighbors hopping can be written in the form (see, e. g., [24]):

$$\sigma(\omega) = \frac{2}{V\omega} [-e^2 a_x^2 (1/2) \langle H_t \rangle - \chi_{JJ}(\omega)]. \quad (31)$$

where $\langle H_t \rangle$ is the average kinetic (hopping) energy in the model (29). It results in the formula for the absorptive part of conductivity:

$$\Re\sigma(\omega) = \tilde{D}\delta(\omega) + \frac{1}{V\omega} \Im\chi_{JJ}(\omega) \quad (32)$$

where the Drude spectral weight can be written as

$$\tilde{D} = \frac{\pi}{V} [\chi_{JJ}^0 - \Re\chi_{JJ}(\omega = 0)]. \quad (33)$$

if one uses the formula for the static susceptibility χ_{JJ}^0 (30). As it was mentioned above, for the ergodic system in a metallic state (at least, non-superconducting) the isothermal, χ_{JJ}^0 , and the static isolated, $\chi_{JJ}(\omega = 0)$, susceptibility are equal and $\tilde{D} = 0$ in (33). However, in the numerical calculations for finite clusters one can observe nonzero Drude weight (33) which is caused by transitions between lowest energy levels of the finite system and essentially is a finite size effect (see [29]). In the thermodynamic limit, $N \rightarrow \infty$, for a metallic system in an ergodic state it should tend to zero.

To calculate the effective Drude spectral weight in the Hubbard model and to observe metal-insulator transition one can use a partial sum rule:

$$Z(\omega) = \int_0^\omega dz \Re\sigma_{xx}(z) \quad (34)$$

by defining the Drude weight as $(1/2)D = Z(\omega_0)$ with the cut-off frequency ω_0 below the interband transition energy of order U . Then at the metal-insulator transition the Drude weight tends to zero in the insulating phase at half-filled band. The latter approach has been used in a number of numerical calculations (see, e.g. [14, 29]).

Recently the optical conductivity has been investigated within the dynamical mean-field approach which becomes exact in the limit of infinite dimensions, ($d \rightarrow \infty$) [34, 35]. The symmetrical Hubbard model at half-filling has been considered near metal-insulator transition, $U \simeq W$, (W is the bandwidth) and a semiquantitative agreement with experiments has been observed.

Acknowledgement

The author is greatly indebted to Prof. W.Götze for illuminating discussions of the memory function method.

References

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- [2] D. N. Zubarev, Soviet Phys.- Uspekhi, 320 **3** (1960).
- [3] D.N. Zubarev, Nonequilibrium statistical thermodynamics, Nauka, Moscow, 1971.
- [4] N.M.Plakida, Doklady AN SSSR **147**, 1067 (1962).
- [5] N.M. Plakida, JETPh **53**, 2041 (1967).
- [6] W. Götze and P. Wölfle, J. Low Temp. Phys. **5**, 575 (1971); Phys. Rev. **B 6**, 1226 (1972).
- [7] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965); *ibid.* **34**, 399 (1965).
- [8] Yu. A. Tserkovnikov, Theor. and Math. Physics **50**, 171 (1982).
- [9] Y. Shiwa, A.Isihara, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 4853 (1983).
- [10] J. Okada, I. Sawada, Y. Kuroda, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 4092 (1995).
- [11] I. Sawada, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 525 (1996).
- [12] N.M.Plakida, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, No. 12 (1996).
- [13] N.M.Plakida, Z. Phys., (1997), (in press).
- [14] W. Stephan and P. Horsch, Phys. Rev. **B 42**, 8736 (1990); Int. Journ. Mod. Phys. **B 6**, 589 (1992).
- [15] J.Jaklić, P.Prelovšek, Phys. Rev. **B 50**, 7129 (1994); Phys. Rev. Lett. **75**, 1340 (1995).

- [16] T.M.Rice, F.C.Zhang, Phys. Rev. **B 39**, 815 (1989).
- [17] W. Götze, (private communication).
- [18] P. F. Maldague, Phys. Rev. **B 16**, 2437 (1977).
- [19] T. Giamarchi and A. J. Millis, Phys. Rev. **B 46**, 9325 (1992).
- [20] W. Kohn, Phys. Rev. **133**, A171 (1964).
- [21] W. Götze, Solid State Comm. **27**, 1393 (1978); J. Phys. C **12**, 1279 (1979); see also: W. Götze, Liquid – glass transition, Nauka, Moscow, 1992.
- [22] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1964).
- [23] Yu.A. Izyumov, Uspekhi Fiz. Nauk, **165**, 403 (1995).
- [24] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [25] D. Baeriswyl, J. Carmelo and A. Luther, Phys. Rev. **B 33**, 7247 (1986).
- [26] H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **64**, 2831 (1990).
- [27] B. S. Shastry and B. Sutherland, Phys. Rev. Lett. **65**, 243 (1990).
- [28] N. Kawakami and S.-K. Yang, Phys. Rev. Lett. **65**, 3063 (1990); Phys. Rev. **B 44**, 7844 (1991).
- [29] J. Wagner, W. Hanke and D. J. Scalapino, Phys. Rev. **B 43**, 10517 (1991).
- [30] R. M. Fye, M. J. Martins, D. J. Scalapino, J. Wagner and W. Hanke, Phys. Rev. **B 44**, 6909 (1991); *ibid.* **B 45**, 7311 (1992).
- [31] A. Moreo and E. Dagotto, Phys. Rev. **B 42**, 4786 (1990).
- [32] A. J. Millis and S. N. Coppersmith, Phys. Rev. **B 42**, 10807 (1990).
- [33] H. Eskes, A. M. Oleś, M. B. J. Meinders and W. Stephan, Phys. Rev. **B 50**, 17980 (1994).

- [34] M.I.Rozenberg, G.Kotliar, H.Kajueter, G.A.Thomas, D.H.Rapkin, J.M.Honig, P.Metcalf : Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 105.
- [35] A.Georges, G.Kotliar, W.Krauth, M.J.Rozenberg: Rev. Mod. Phys. **68** (1996) 13.

Charge transfer in atom-surface collision within generalized Anderson-Newns model

R. Taranko and E. Taranko

Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, 20-031 Lublin, Poland

To the memory of our friend Grisha Gavrilenko

Abstract

The time-dependent Anderson-Newns Hamiltonian with the correlated hopping terms included is used to the description of the ionization probability of particles scattered from a metal surface. The considerable reduction of the expectation values of the negative charge state of scattered atom beam for increasing values of the correlated hopping is observed, and at the same time, the reduced average atom's electron charge is obtained.

1 Introduction

The study of the resonant electron-exchange process which occurs during the scattering of the atom or ion beam on the solid surface is of fundamental interest, both from a theoretical and practical points of view. As a result of the interaction between the surface and ion/atom, an electron can hop between

them, and e.g. neutralize ion scattered on the surface. So, in scattering of the atom/ion beam from a metal surface one can find in the outgoing beam neutral, positive and negative charged states of atoms. Understanding the time evolution of the charge state distribution of the outgoing beam is of primary importance in many surface analysis techniques e.g. in secondary-mass spectroscopy or in ion-beam scattering spectroscopy. In addition, the most advanced methods to generate intense negative hydrogen beams used for the heating of fusia plasma make use of the negative surface ionization. Therefore, the detailed knowledge, particularly of the time evolution of the negative ion fraction is very desired.

There have been many theoretical studies of charge transfer during atom-surface collision. Most of them employed the Anderson-Newns (AN) Hamiltonian (e.g. [1-4]). In this approach the motion of the ion/atom centre of mass is treated classically and the position dependence of the parameters of AN model can be replaced by its explicit time-dependence. It is well known, that atom's ionization and affinity levels depend on the atom-surface distance. Also the hybridization matrix elements between the atom and solid state states depend on the atom-surface distance. Similarly, as in the standard AN model, if we neglect the intra-atomic electron-electron Coulomb interaction, the charge exchange problem can be solved exactly [2, 3]. For nonzero interactions it is impossible to solve the underlying many-body problem and the approximations must be tolerated. Many of the existing treatments of the charge-exchange problem have employed the Hartree-Fock (HF) approximation. However, the HF approximation is not good, especially for calculations of the negative ion fraction, as in this case the electron correlation effects are essential. In addition, in all these calculations it was assumed that the electron hopping terms between an atom and solid surface are independent of the electron occupation numbers of the scattered atoms. Such assumption is widely used in the chemisorption theory. However, the calculated electron charge for the case of hydrogen chemisorbed on the transition metal surface is too large in comparison with experiments, even, if the correlation effects are taken into account beyond the HF approximation [5]. In this case, along the usual term describing the electron transfer in AN model, essential may be terms which correspond to the transition of the substrate electron with spin σ to an atom orbital when the second atom's orbital with spin $-\sigma$ is already occupied. Recently, we have performed such model calculations for hydrogen chemisorbed on transition metal surfaces obtaining

much more neutral chemisorption in agreement with the experimental findings [6]. The generalized Hamiltonian, we have used in these calculations, was obtained by Gavrilenko on the basis of a self-consistent electronic and thermodynamic description of atomic submonolayer adsorbed on metal surfaces [7]. Similar many-body terms, named as a correlated hopping or bond-charge repulsion interaction, was widely used in the context of the Hubbard model and high- T_c superconductivity

The aim of this paper is to analyse the time evolution of the expectation values of the charge state of scattered atoms within the AN model with correlated hopping terms included. We discuss the mean-field approach in which the additional correlated hopping terms produces a spin dependence of the effective hopping matrix elements and atom's ionization level. We give also the description of the charge transfer process for the case in which the many-body contributions, i.e. the Coulomb electron-electron interactions and correlated hopping are treated beyond the HF approximation. The presented study is natural continuation of our earlier works done in cooperation with G. M. Gavrilenko concerning the properties of the generalized AN model and its application in the chemisorption theory [e.g. 6, 8].

2 Model

We consider the resonant tunneling of electrons between the conduction band of a semi-infinite metal and atomic states of the scattered atom from the standpoint of the generalized AN model [7]:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_A n_{A\sigma} + U n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} + \sum_{\vec{k}\sigma} \left[(V_{A\vec{k}} - n_{A-\sigma} V_{AAA\vec{k}}) a_{A\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.} \right], \quad (1)$$

where ε_k is the energy of the one-electron states of the semi-infinite metal, ε_A is the 1s atom's orbital energy, U is the intra-atomic Coulomb repulsion, $V_{A\vec{k}}$ and $V_{AAA\vec{k}}$ denote the hybridization matrix element and matrix element responsible for correlated hopping, respectively. Other symbols have their usual meaning. In the following we approximate the matrix elements $V_{AAA\vec{k}}$ as $V_{AAA\vec{k}} \simeq \zeta V_{A\vec{k}}$. We have checked this approximation in the context of the chemisorption theory and find it works relatively good (for definition and detailed discussion see [8]).

In order to describe the atom-surface collision one can use the model Hamiltonian (1) and consider the motion of an atom or ion along a given classical trajectory. So the position-dependent Hamiltonian can be easily transformed to the time-dependent one with parameters $\varepsilon_A(t)$, $U(t)$, $V_{A\vec{k}}(t)$ and $V_{AAA\vec{k}}(t)$.

Such a time-dependent model will be considered in this paper.

The general solution of the model defined in Eq. (1), even for the case of constant parameters and vanishing $V_{AAA\vec{k}}$ is not known. The approximations are needed and as a first step we consider a mean-field version of (1). In this case it is clear that the correlated hopping renormalizes the value of the atom's ionization level $\varepsilon_A(t)$, and the hybridization matrix element $V_{A\vec{k}}$ [9].

One has:

$$\begin{aligned}\varepsilon_A(t) &\rightarrow \varepsilon_{A\sigma}(t) = \varepsilon_A(t) + U(t)\langle n_{A-\sigma}(t) \rangle \\ &\quad - \zeta \sum_{\vec{k}} [V_{A\vec{k}}(t)\langle a_{A\sigma}^\dagger(t)a_{\vec{k}\sigma}(t) + \text{h.c.} \rangle, \\ V_{Ak}(t) &\rightarrow V_{A\vec{k}}^\sigma(t) = [1 - \zeta\langle n_{A-\sigma}(t) \rangle]V_{A\vec{k}}(t).\end{aligned}\quad (2)$$

In this way the effective parameters $\varepsilon_A^\sigma(t)$ and $V_{A\vec{k}}^\sigma(t)$ became to be a spin dependent, nevertheless, the resulting Hamiltonian is relatively simple and the time-dependent expectation values of various charge states of scattered atoms can be obtained without additional approximations. In the next step we describe the charge transfer using the many-body Hamiltonian (1). In both cases the time-dependent expectation values of charged negatively, $I_1(t)$, positively $I_2(t)$ and neutral $I_3^\sigma(t)$ states defined as follows:

$$\begin{aligned}I_1(t) &= \langle n_{A\uparrow}(t)n_{A\downarrow}(t) \rangle, \\ I_2(t) &= \langle (1 - n_{A\uparrow}(t))(1 - n_{A\downarrow}(t)) \rangle, \\ I_3^\sigma(t) &= \langle n_{A\sigma}(t)(1 - n_{A-\sigma}(t)) \rangle.\end{aligned}\quad (3)$$

are considered. The calculations will be performed using the equation of motion method. The short derivation of the resulting differential-integral equations for $I_1(t)$, $I_2(t)$ and $I_3^\sigma(t)$ will be given in the next section.

3 Expectation values for charged and neutral states of scattered atoms

The calculations will be done within the method described by Brako and Newns [2] and Kasai and Okiji [4]. Let us consider the mean-field version of the Hamiltonian (1) with the effective spin-dependent $\varepsilon_{A\sigma}(t)$ and $V_{A\vec{k}}^\sigma(t)$ parameters. For $I_1(t)$ the following equation can be immediately written:

$$\frac{d}{dt}I_1(t) = -i \sum_{\vec{k}\sigma} [V_{A\vec{k}}^\sigma(t) \langle \psi_{+,\sigma}^+(t) a_{\vec{k}\sigma}(t) \rangle - V_{A\vec{k}}^\sigma(t) \langle a_{\vec{k}\sigma}^+(t) \psi_{+,\sigma}(t) \rangle], \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} \psi_{+,\sigma}(t) &= n_{A-\sigma}(t) a_{A\sigma}(t), \\ \psi_{-,\sigma}(t) &= (1 - n_{A-\sigma}(t)) a_{A\sigma}(t). \end{aligned} \quad (5)$$

As we work with the mean-field Hamiltonian, than for our purposes will be sufficient to decouple the expectation values present in Eq. (4) according to the formulas:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{+,\sigma}^+(t) a_{k\sigma}(t) \rangle &\simeq \langle n_{\alpha-\sigma}(t) \rangle \langle a_{\alpha\sigma}^+(t) a_{k\sigma}(t) \rangle \\ \langle \psi_{-,\sigma}^+(t) a_{k\sigma}(t) \rangle &\simeq (1 - \langle n_{\alpha-\sigma}(t) \rangle) \langle a_{\alpha\sigma}^+(t) a_{k\sigma}(t) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

After a lengthy algebraic manipulations one can obtain in the wide band limit the set of four differential-integral equations for $I_1(t)$, $I_2(t)$ and $I_3^\sigma(t)$. Here we give only the first of them, for expectation value of negative charged state of scattered atom:

$$\begin{aligned} \frac{dI_1(t)}{dt} &= -2\Delta \sum_{\sigma} F_{\sigma}^2(t) I_1(t) + \Delta/\pi \sum_{\sigma} F_{\sigma}(t) (I_{\sigma}^{\circ}(t) \\ &+ I_1(t)) \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega, T) d\omega \int_{t_0}^t F_{\sigma}(t') \left\{ \exp[-i\omega(t-t')] \right. \\ &\left. + \int_{t'}^t [i\varepsilon_{A\sigma}(y) + \Delta F_{\sigma}^2(y)] dy + c.c \right\} dt' \end{aligned} \quad (7)$$

where $F_{\sigma}(t) = 1 - \zeta(I_{\sigma}^{\circ}(t) + I_1(t))$ and we have assumed the separability of the time-dependence of $V_{A\vec{k}}^\sigma(t)$:

$$V_{A\vec{k}}^\sigma(t) = V_{A\vec{k}} \cdot u^\sigma(t). \quad (8)$$

Additionally, we work within the wide band limit and the energy dependence of the resonance width of the virtual bound state of scattered atoms

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\vec{k}}) |V_{A\vec{k}}|^2 \quad (9)$$

was neglected [2, 4]. Here $f(\omega, T)$ denotes the Fermi distribution function for metal electrons at temperature T .

In the following we give a short derivation of the equations for $I_1(t)$, $I_2(t)$ and $I_3^\sigma(t)$ for general Hamiltonian (1) beyond the mean-field approach. Starting with the equation of motion for $I_1(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} I_1(t) = & -i(1 - \xi) \sum_{\vec{k}\sigma} [V_{A\vec{k}}(t) \langle \psi_{+, \sigma}^+(t) a_{\vec{k}\sigma}(t) \rangle - \\ & - V_{A\vec{k}}^*(t) \langle a_{\vec{k}\sigma}^+(t) \psi_{+, \sigma}(t) \rangle], \end{aligned} \quad (10)$$

we have to calculate the expectation values $\langle \psi_{+, \sigma}^+(t) a_{\vec{k}\sigma}(t) \rangle$ and $\langle a_{\vec{k}\sigma}(t) \psi_{+, \sigma}(t) \rangle$. Writing down the equation of motion for $a_{\vec{k}\sigma}(t)$, and in the next step, inserting its solution to $\langle \psi_{+, \sigma}^+(t) a_{\vec{k}\sigma}(t) \rangle$ we obtain the expression with new functions $\langle \psi_{+, \sigma}^+(t) a_{\vec{k}\sigma}(t_0) \rangle$ which have to be calculated. Here, we assume t_0 be an initial time at which the incoming atom enters into the surface region and the electron transfer begins. Writing again the equation of motion for $\psi_{+, \sigma}^+(t)$ and using some approximation (for details see [4, 10]) the final set of equations for desired expectation values can be written as follows:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} I_1(t) = & \frac{\Delta(t)}{\hbar} (1 - \xi)^2 [I_3^\uparrow(t) + I_3^\downarrow(t) - 2I_1(t)] - \\ & - (1 - \xi)^2 2kT \Delta^{1/2}(t) \int_{t_0}^t dt' [2I_1(t') + I_3^\uparrow(t') + I_3^\downarrow(t')] \Delta^{1/2}(t') F_1(t', t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} I_2(t) = & \frac{\Delta(t)}{\hbar} [I_3^\uparrow(t) + I_3^\downarrow(t) - 2I_2(t)] + \\ & + 2kT \Delta^{1/2}(t) \int_{t_0}^t dt' [2I_2(t') + I_3^\uparrow(t') + I_3^\downarrow(t')] \Delta^{1/2}(t') F_2(t', t), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt} I_3^\sigma(t) = \frac{\Delta(t)}{\hbar} [I_2(t) + (1 - \xi)^2 I_1(t) - (1 + (1 - \xi)^2) I_3^\sigma(t)] -$$

$$\begin{aligned}
& -2kT\Delta^{1/2}(t) \int_{t_0}^t dt' [I_3^\sigma(t') + I_2(t')] \Delta^{1/2}(t') F_2(t', t) + \\
& + 2kT\Delta^{1/2}(t) (1 - \xi)^2 \int_{t_0}^t dt' [I_3^\sigma(t') + I_1(t')] \Delta^{1/2}(t') F_1(t', t), \quad (13)
\end{aligned}$$

where:

$$F_i(t', t) = \frac{\sin \left[\int_{t'}^t \frac{\varepsilon_i(x)}{\hbar} dx \right] \exp \left[- \int_{t'}^t \frac{\Delta_i(x)}{\hbar} dx \right]}{\sinh \pi kT(t - t')/\hbar}, \quad i = 1, 2 \quad (14)$$

$$\varepsilon_1(t) = \varepsilon_A(t) + U(t), \quad \varepsilon_2(t) = \varepsilon_A(t), \quad \Delta_1(t) = (1 - \xi)^2 \Delta(t), \quad \Delta_2(t) = \Delta(t). \quad (15)$$

The eqs. (7) and (11-13) are the generalization of the existing results of Kasai and Okiji [4] to the case of the generalized AN Hamiltonian with spin dependent ionization levels and hybridization matrix elements and to the case of AN Hamiltonian supplemented with additional many-body terms (correlated hopping), respectively. The set of the four differential-integral equations (7) or (11-13) composed rather a non-trivial problem to solve. Here we mention two methods of solving these set of equations. The first one, the iteration method, can be used to solve the equations obtained in the mean-field approach, as well as, the equations (11-13). To this effect one has to transform the difference-integral equations to the integral form. The iteration scheme is rather obvious and we do not give it here. The second method, more efficient in our case, is based on the algorithm given by Rumiantsev for solution of the set of Volterra integral equations of the second type [11]. We extend this algorithm to differential-integral equations. Our set of equations can be summarized as follows

$$\frac{d}{dx} \varphi_i(t) = \sum_{j=1}^4 A_{ij}(x) \varphi_j(x) + \sum_{j=1}^4 \int_{x_0}^x K_{ij}(y, x) \varphi_j(y); \quad i, j = 1, 2, 3, 4. \quad (16)$$

where the functions $A_{ij}(x)$ and kernels $K_{ij}(y, x)$ can be obtained by comparison with equations (11-13). The main idea of the method is contained in the following assumption: if the function $\varphi_i(x)$ is known for $x_0 \leq x \leq x_k$, then for $x > x_k$ one can take:

$$\varphi_i(x) = \varphi(x_k) + \alpha_{i1}(x - x_k) + \alpha_{i2}(x - x_k)^2. \quad (17)$$

Inserting this expression into set of equations (16) the following relation can be obtained:

$$\sum_{s=1}^4 \sum_{t=1}^2 g_{irst} \alpha_{st} = h_{ir}; \quad i = 1, 2, 3, 4; r = 1, 2 \quad (18)$$

where

$$g_{irst} = \delta_{is} (2\eta r)^{t-1} - A_{is} (x_k + r\eta) / (r\eta)^t - \int_{x_k}^{x_k+r\eta} K_{is}(x_k + r\eta, y) (y - x_k)^t dy,$$

and

$$h_{ir} = \sum_{s=1}^4 A_{is} (x_k + r\eta) \varphi_s(x_k) + \sum_{s=1}^4 \int_{x_o}^{x_k} K_{is}(x_k + r\eta) \varphi_s(y) dy + \quad (19)$$

$$+ \varphi_s(x_k) \sum_{s=1}^4 \int_{x_k}^{x_k+r\eta} K_{is}(x_k + r\eta, y) dy,$$

$$\eta = (x - x_k) / 2.$$

Now we can build the solutions $\varphi_i(x)$ on the given mesh of points x_i beginning from the boundary values $\varphi_i(x_o)$. Note, that the elements α_{ij} depend on the value of x_k .

4 Numerical results and discussion

In this paper we concentrate on the influence of the correlated hopping on the time dependence of the charge state of the scattered atoms. Therefore, although only the final value of the atom's charge state can be compared with the experimental data, we give its time-dependence to clarify the effect of inclusion into consideration the additional many-body term.

We have solved numerically the set of equations (11-13) for a simple case of time dependence of the model parameters $\varepsilon_A(t)$, $U(t)$ and $V_{A\bar{k}}(t)$ without referring to details of the motion of scattered atoms. Following Refs. [2, 4] the interaction between the metal surface and atom is limited to some finite region near the surface where $\varepsilon_A(t)$, $U(t)$ and $V_{A\bar{k}}(t)$ are assumed to be constant. In this case $u(t) = 1$ for $t \geq t_o$ and $u(t) = 0$ for $t < t_o$, where t_o corresponds to sudden switching-on of $V_{A\bar{k}}(t)$.

In Fig. 1 we present the time dependence of $I_1(t)$ for the initial conditions $I_3^\uparrow(0) = I_3^\downarrow(0) = 0.5$ for low temperature and $U/\Delta = 4$, $\varepsilon_A/\Delta = -2$. The curve A corresponds to $\zeta = 0$ what is equivalent to AN model considered in Ref. [4]. The next curves are calculated for the model with increasing correlated hopping term. The general behaviour of $I_1(t)$ is similar to that obtained for AN model although the remarkable reduction is observed. For all values of ζ , the calculated expectation value increases quickly for small time intervals and then decreases showing the oscillation and tends to its equilibrium value for sufficiently long time intervals.

In Figs. 2 and 3 we present $I_1(t)$ — curves D, $I_2(t)$ — curves C, $I_1^\uparrow(t) = I_1^\downarrow(t)$ — curves B. In addition we present also the total average electron number on the atom given by $2I_1(t) + I_3^\uparrow(t) + I_3^\downarrow(t)$ — curves A. The Fig. 2 is obtained for $\zeta = 0$ and Fig. 3 for $\zeta = 0.7$. The remarkable differences are easy visible. For standard AN model (Fig. 2) the expectation values for negatively and positively charged atom beam are the same and the average total electron number on the atom is equal 1.0 for all time of collision (on average the atom beam is neutral). On contrary, for the model with correlated hopping included, $\zeta = 0.7$, the total number of negatively charged ions is reduced about five times and the average electron charge of the scattered atoms is less than 1.0. This result is consistent with our earlier results obtained for the hydrogen chemisorption case on the transition metal surfaces [6].

In summary, we have investigated the charge transfer in gas-surface collision using the time-dependent Hamiltonian. This Hamiltonian corresponds to AN model supplemented with terms called the correlated hopping. We have obtained the set of the differential-integral equations for various expectation values of charged states of scattered atom beam for the case of the mean-field Hamiltonian with effective spin-dependent $\varepsilon_{A\sigma}(t)$ and $V_{A\vec{k}}^\sigma(t)$, as well as, for general model with many-body correlated hopping terms included. The calculated expectation values of the negatively charged atomic beam is strongly reduced with increasing value of the correlated hopping strength. At the same time the total electron charge is also reduced. Our investigations repeated for realistic shift and broadening of atomic resonances as a function of a distance from the surface and compared with experimental results should give an answer to the question of applicability of the generalized AN model for explanation of the atom-surface scatterings experiments.

References

- [1] A. Blandin, A. Nourtier and D. W. Hone, *J. de Physique* 38 (1976) 369
- [2] R. Brako and D. M. Newns, *Surf. Sci.* 108 (1981) 253; *Rep. Prog. Phys.* 52 (1989) 655
- [3] A. Yoshimori and K. Makoshi, *Progr. Surf. Sci.* 21 (1986) 251
- [4] H. Kasai and A. Okiji, *Surf. Sci.* 183 (1987) 147
- [5] W. Brenig and K. Schönhammer, *Z. Phys.* 267 (1974) 201
- [6] V. K. Fedyanin, G. M. Gavrilenko, R. Taranko and E. Taranko, *Surf. Sci.* 230 (1990) 329
- [7] G. M. Gavrilenko, *Physica A*150 (1988) 137
- [8] E. Taranko, G. M. Gavrilenko, R. Taranko and V. K. Fedyanin, *phys. stat. solidi (b)*, 155 (1989) 481
- [9] R. Cardenas, E. Taranko, R. Taranko and V. K. Fedyanin, *Acta Phys. Polon.* A80 (1991) 731
- [10] R. Taranko, *phys. status solidi (b)*, in press
- [11] I. A. Rumiantsev, *J. comp. math. & math-phys.* 5 (1965) 932 (in russian)

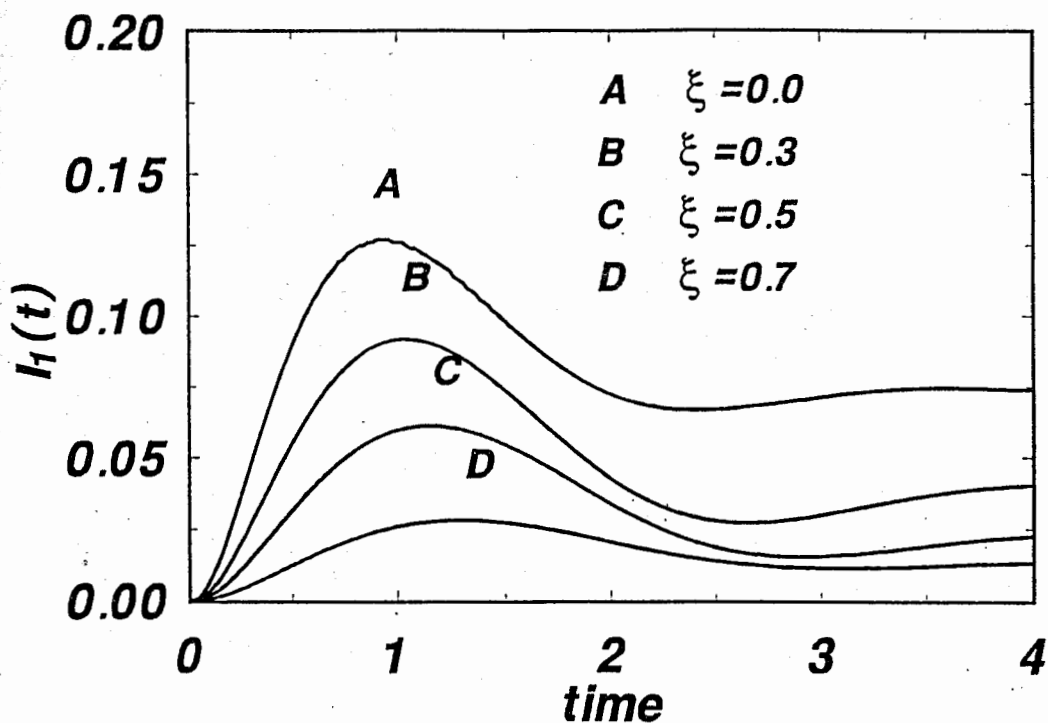


Fig. 1. The time-dependence (in units of \hbar/Δ) of the probability of being in the negative charge state for the atom scattered on the metal surface. The surface metal temperature $kT/\Delta = 0.1$, the atom ionization level $\epsilon_A/\Delta = -2$, the intraatomic Coulomb interaction $U/\Delta = 4$, and the initial condition $I_2(0) = 1.0$. The curves A, B, C and D correspond to increasing correlated hopping strength — $\xi = 0, 0.3, 0.5$ and 0.7 , respectively.

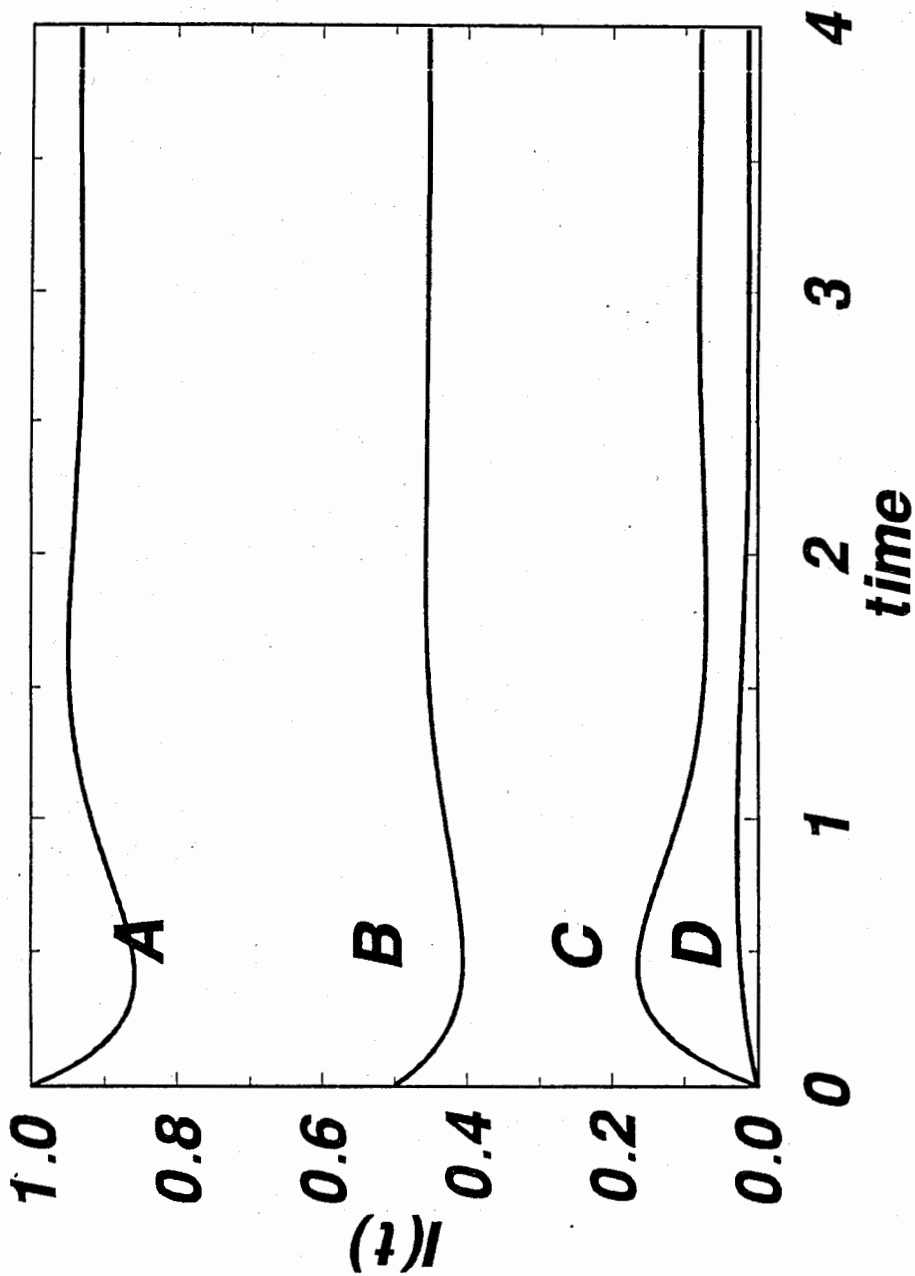


Fig. 2. The time-dependence of $I_1(t)$, $I_2(t)$, $I_4^\uparrow(t) = I_4^\downarrow(t)$ (curves D, C and B, respectively) for $kT = 0.1$, $\epsilon_A/\Delta = -2$, $U/\Delta = 4$, $\zeta = 0.7$. The curve A corresponds to the total average electronic charge of the scattering atom. The initial condition: $I_3^\uparrow(0) = I_3^\downarrow(0) = 0.5$.

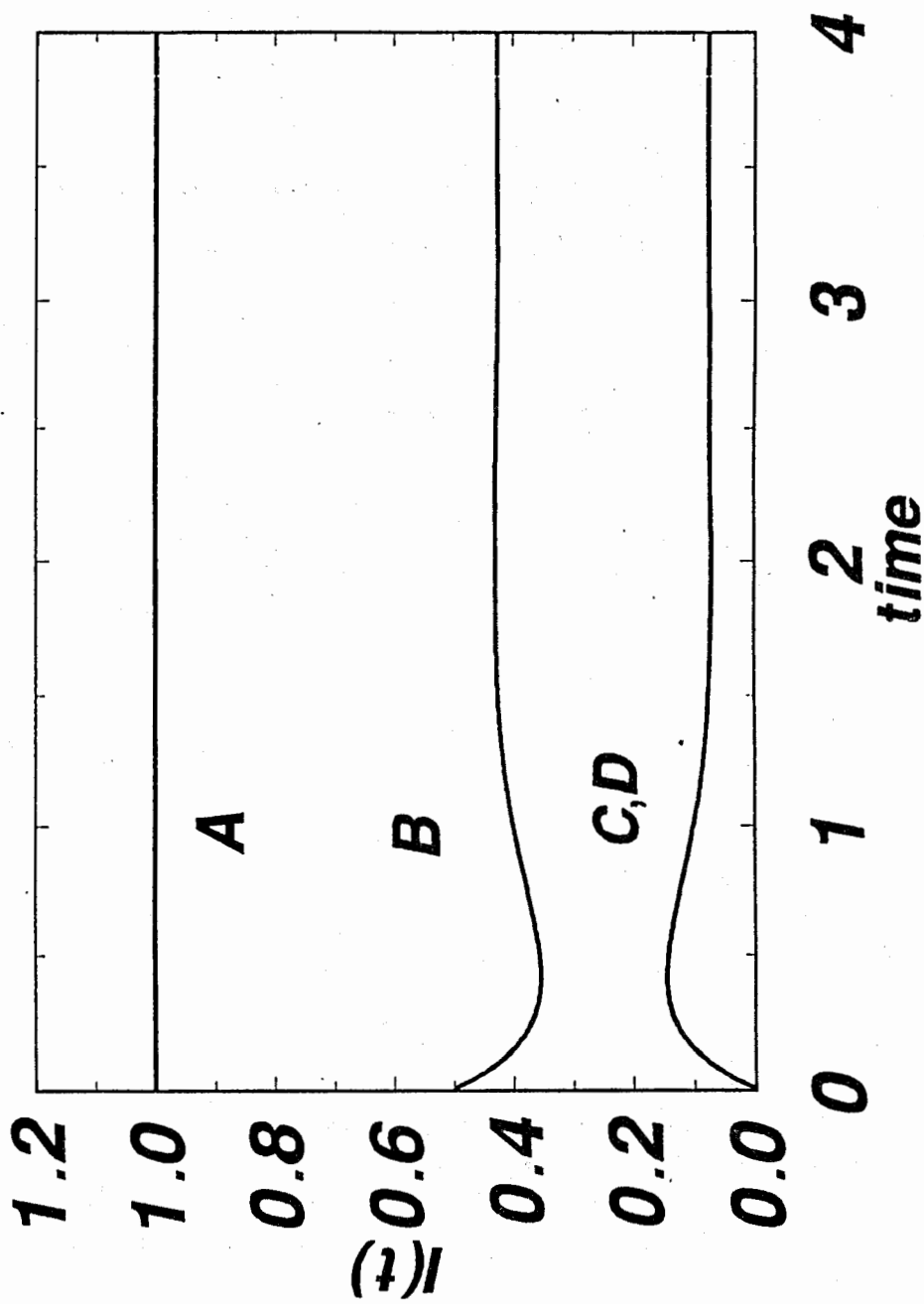


Fig. 3. The same as in fig. 2 but for $\zeta = 0$.

Самосогласованные решения в модели Изинга. Корреляционные эффекты

В.К.Федянин

*Лаборатория теоретической физики им. Н.Н.Боголюбова
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

1. Широкий круг проблем физики конденсированного состояния, химической физики, физической химии, биофизики, моделируемых их исследованием с помощью задания регулярной структуры ("решетки" размерности $d = 1, 2, 3$), может быть количественно проанализирован на базе модельного гамильтониана

$$\begin{aligned} H &= E_0 - \sum_f a_1(f) \hat{n}_f - \frac{1}{2} \sum_{(f,g)} a_2(f,g) \hat{n}_f \hat{n}_g, \\ \hat{n}_f &= a_f^\dagger a_f, n_f = 0, 1, a_f a_{f'}^\dagger + a_{f'}^\dagger a_f = \delta_{ff'}, \end{aligned} \quad (1)$$

f — номер узла решетки, (f, g) — ближайшие соседи: $a_f, (a_f^\dagger)$ — Ферми-операторы уничтожения (рождения). В (1) $a_1(f)$ — одночастичные параметры, зависящие как от "внутренних" переменных "частицы" в узле " f " (статистических сумм "частицы" в узлах " f ", $j_f(\beta, \dots)$, энергий связи $E_0(f)$ и т.п.), так и от характеристик среды (химических потенциалов $\mu_i(a, p, \dots)$, давления p , температуры $k_b T = \beta^{-1}$, внешних полей и т.п.). $a_2(f, g)$ — парное взаимодействие между ближайшими соседями; вообще говоря, $a_1(f), a_2(f, g)$ есть функция от $\langle \hat{n}_f \rangle = \bar{n}$, где $\langle \dots \rangle$ означает среднее по (1) (см. ниже).

Полагая, что регулярная структура состоит из однотипных частиц, исключая спиновые стекла, и, полагая $a_2(f, g) = a_2(|\bar{f} - \bar{g}|) = \text{const} = a_2$,

мы приходим к простой версии (1)

$$\hat{H} = E_0 - a_1 \sum_f \hat{n}_f - \frac{a_2}{2} \sum_{(f,g)} \hat{n}_f \hat{n}_g, \quad (1')$$

(1') мы будем называть гамильтонианом Изинга; \bar{f} — равновесные положения частицы в узлах \bar{f} регулярной структуры, обладающей трансляционной инвариантностью. Область применимости (1') также достаточно широка: магнетики со спином 1/2, адсорбция ($d = 1, 2$) и абсорбция, перенос в средах с активным элементом, сплавы, смеси, частицеподобные возбуждения в полевых моделях размерности (1+1) [1]- [5] и т.п. Взаимодействие с фононами учитывается обычным образом: предполагая, что $f \equiv f(t) = \bar{f} + u_f(t)$, $n_f(t)$ — смещения мгновенного положения $f(t)$ от положения равновесия и разлагая $a_2(f - g_1)$ по $X_{fg} = u_f - u_g$, мы приходим к гамильтониану $\tilde{H} = \hat{H} + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{int}$, здесь \hat{H} дается (1'), H_{ph} гамильтониан фононной подсистемы, \hat{H}_{int} взаимодействие "частиц" и фононов [2]. Заметим, что разложение по X_{fg} можно проводить до любой степени X_{fg} , т.е. учитывать и ангармонизм, но мы ограничимся случаем "жесткой" решетки: $f = \bar{f}$.

Параметр взаимодействия a_2 определяется рассматриваемой конкретной квантово-статистической моделью системы многих взаимодействующих частиц: обменное взаимодействие в магнетиках I , эффективное взаимодействие в адсорбирующей системе, E_{eff} , комбинация взаимодействия между A и B компонентами в бинарных сплавах или смесях, $(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})$, молекулами жидкости, взаимодействие между частицеподобными возбуждениями в нелинейных полевых моделях [5] и т.п.

Расчет параметров одночастичной характеристики $a_f(E_0, j_1(\beta), \delta\mu_F \dots)$ и "взаимодействия" a_2 — задача квантовой и статистической механики. В частности для хемисорбции водорода на переходных металлах $H_2 \rightarrow 2[H]$ он был проведен в [6], на базе модифицированной модели Андерсона [7]. Обобществленные электроны в системе адсорбат-адсорбент играют основную роль в образовании хемисорбционной связи E_0 , процессе переноса заряда $\Delta e = e(1 - \bar{n}_{f\uparrow} - \bar{n}_{f\downarrow})$, наведенного при адсорбции магнитного момента $\Delta\mu = \mu_5(\bar{n}_{f\uparrow} - \bar{n}_{f\downarrow})$, сдвига уровня Ферми $\delta\mu_F$; от этих характеристик зависит a_y [6]. В частности расчеты дали слабую зависимость E_0 от \bar{n} . О слабой зависимости a_2 от \bar{n} свидетельствуют экспериментальные данные по бинарным растворам [8], калориметрии адсорбционных систем [9], где $\epsilon_{eff} = \Delta Q / ZN_A n$, z — число

ближайших соседей узла, "f" регулярной структуры ($z = 2, d = 1; z = 3, 4, 6, d = 2; z \geq 4, d = 3$), экспериментальные данные по LEED и привлечение к их интерпретации результатов Онзагера при хемисорбции $H_2 \rightarrow 2[H]/W(100)$ [10]. Отметим, кстати, что параметр E_{eff} , полученный из калориметрических данных и из данных по LEED [10] дают $|\varepsilon_{eff} \simeq |E| \simeq 0,15 \div 0,17$, что свидетельствует в пользу простой модели (1'). Упомянем, наконец, работу [11], в которой проведен анализ вклада вторых, третьих и т.п. "соседей" узла "f". Как и следовало ожидать из физических соображений, что подтверждается экспериментальными данными [12], слагаемые типа $\sum_{(fg)h} n_f n_g n_h, \sum_{(fgh)r} n_f n_g n_h n_r$ составляют соответственно 10%, 1%, .. "основного" слагаемого $\sim a_2 (= E)$.

Имея ввиду, что простым переопределением, фигурирующих в (1') параметров a_1 и a_2 мы можем использовать результаты, приведенные ниже в вышеочерченном круге проблем, мы, для определенности, будем их излагать на языке магнитной задачи Изинга [13], где

$$\begin{aligned} E_0 &= N \left(-\frac{\partial \ln j_1}{\partial \beta} - \frac{\mu B_z}{2} - \frac{zI}{8} \right), \\ j_1 &= Sp \exp \left(-\beta \hat{h}_1 \right), \\ a_1 &= -L = - \left(\mu_B B_z + \frac{zI}{2} \right), a_2 = I \end{aligned} \quad (2)$$

\hat{h}_j — одночастичный гамильтониан спина, описывающий "внутренние" степени свободы, B_z — "z"-компонента магнитного поля, z — число ближайших соседей (использование z для обозначения z -компоненты спина и для числа ближайших соседей не должно вызвать недоразумения). I — обменный интеграл: $S_f^Z = 1/2 - \hat{n}_f$ и в гейзенберговом гамильтониане оставлена Z -компонента, N — число узлов регулярной структуры.

Таким образом нами постулировано: а) регулярность структуры — "решетка"; б) взаимодействие между ближайшими соседями. Замечу, что введение решетки, позволяет достаточно просто получить систему алгебраических уравнений для корреляционных функций (см. ниже). Предположение б) (короткодействие) — $I > 0$ описывает притяжение, $I < 0$ отталкивание — физически вполне разумно. При этом предположения а,б) позволяют в полной мере использовать аппарат теории многих взаимодействующих частиц: аппарат квантостатических функций Грина. Ниже мы будем использовать его в формулировке Боголюбова-Тябликова [14].

Решетка, как правило, может быть введена для моделирования конденсированного состояния вещества и не обладающего регулярной структурой. Это крайне полезно для расчетов на ЭВМ. (Исключением, естественно, являются стекла). Второе предположение естественно для веществ, в которых дальнедействием можно пренебречь или же рассматривать эффективные короткодействия. Взаимодействие между ближайшими соседями упрощает расчеты, нисколько не ограничивает общности выводов: можно учесть взаимодействие между вторыми, третьими и т.п. соседями, что приведет к более громоздким формулам [11].

Поскольку в (1') $n_f = 0, 1$, то гамильтониан (1') описывает модели теории конденсированного состояния с двумя возможностями в "узле" структуры: "спин вверх \uparrow , спин вниз \downarrow ", узел "f" занят — пуст, занят частицей сорта A или сорта B и т.п. [5]; словом, статистику с двумя исходами: "да—нет".

Впервые метод функций Грина Боголюбова—Тябликова был использован для (1) около тридцати лет назад Тябликовым и автором данной работы [15] (см. также [13]). Удалось получить точную систему алгебраических уравнений для равновесных средних систем любой размерности (они были названы нами корреляционными функциями, или, короче корреляторами); решить примесную задачу для случаев и примесей внедрения и примесей замещения [16]: любые средние для неидеальных систем выражались через средние по гамильтониану (1') и, как следствие, через корреляторы, подчиняющиеся полученной в [15] системе уравнений. Удалось получить точные неравенства для равновесных средних [17], на базе которых установить новое неравенство для C_M [18], а также провести исследование поведения соответствующих критических индексов [19].

Поскольку точно решить систему (8) удалось для $d = 1$ [13, 15]¹, то резонным и актуальным представляется развитие аппроксимационных схем для систем (8), (9), что было начато в работе [20] и чему будет посвящен раздел 3 этой работы.

В этих аппроксимационных схемах основную нагрузку несут предположения о поведении равновесных средних $\langle n_f n_g, n_{h_i} \dots n_k \rangle$ (см. ниже) или, другими словами, о вероятностях. Аппроксимации здесь намного

¹Система (8),(9) была точно решена с использованием трансляционной инвариантности. Полученные аналитические формулы позволяют количественно описать ситуацию в квазиодномерных моделях для всех вышеочерченных проблем [1] (магнетика, полимеры, полевые нелинейные модели в пространстве (1+1) и т.п.).

более обоснованы, нежели обычные схемы расщепления "высших" функций Грина через "низшие". Последние являются предположениями об аналитической структуре функций комплексного переменного².

Подчеркнем еще раз, что в предложенных нами аппроксимационных схемах, обсуждаемых ниже, в которых учитываются в той или иной степени корреляционные эффекты существенным моментом является то обстоятельство, что они развиваются с использованием точной алгебраической системы уравнений (8) для равновесных средних (корреляторов). Как будет показано ниже, удастся провести расщепление всех корреляторов через парные корреляторы таким образом, что система уравнений удовлетворяется тождественно: самосогласование выполняется достаточно просто. Предложенные расщепления могут быть обоснованы и физически, и математически, как предположения о поведении вероятностей, (марковости, например, (см. ниже)). Первому варианту аппроксимационных схем и посвящена данная работа.

2. Излагаемая ниже схема была развита мною в семидесятые годы. Она, как мне представляется, конструктивна. Конкретные формулы для корреляторов, полученные в ее рамках, как и результаты [20], использовались в задачах теории магнетизма, адсорбции (равновесные и неравновесные аспекты химической и физической адсорбции [1]), сплавов и смесей, дифракции медленных электронов поверхностью [10], процессов переноса. Но метод их получения публикуется впервые [4, 32, 33, 34].

Сразу же заметим, что в описании поведения систем с $I > 0$ (притяжение) налицо определенное количественное улучшение по сравнению, скажем с общепринятыми теориями типа самосогласованного поля Ван дер Ваальса, Кюри-Вейса-Ланжевена, Ландау и др. Но сама окрестность $T \sim T_K$ описывается такими же формулами для параметра порядка, теплоемкости, отклика системы на внешнее воздействие, как и в вышеупомянутых теориях: ($\alpha = 0, \beta = 1/2, \gamma = 1$). Однако, корреляционные эффекты (ближний порядок) описываются, конечно, точнее.

Приведем некоторые общие формулы, которые нам понадобятся ниже. Если мы рассматриваем регулярную структуру, имеющую N узлов, размерности d ($d = 1, 2, 3$), то характерным параметром является число бли-

²Стоит отметить, что до сих пор в широком круге задач, где используются функции Грина, наиболее приемлемым остается широко известное расщепление Боголюбова-Тябликова [14]. В модели Изинга ему соответствует гамильтониан среднего поля [20]. Но в нем не учитываются корреляционные эффекты.

жайших соседей $z(d=1, z=2; d=2, z=3, 4, 6$, хотя и здесь допустим случай $z=2; d=3, z \geq 4$). Рассматривая для определенности, магнитный вариант (1'), имеем очевидные формулы

$$\begin{aligned} \sum_f 1 &= N, \sum_{(fg)} 1 = zN, \widehat{N}_\downarrow = \sum \widehat{n}_f, \widehat{N}_\uparrow = \sum (1 - \widehat{n}_f), \widehat{N}_\downarrow + \widehat{N}_\uparrow = N, \\ \widehat{N}_{\downarrow\downarrow} &= \frac{1}{2} \sum_{(fg)} \widehat{n}_f \widehat{n}_g, \widehat{N}_{\downarrow\uparrow} = \sum_{(fg)} \widehat{n}_f (1 - \widehat{n}_g), \\ \widehat{N}_{\uparrow\uparrow} &= \sum_{(fg)} (1 - \widehat{n}_f)(1 - \widehat{n}_g), \widehat{S}_z = \sum_f \left(\frac{1}{2} - \widehat{n}_f\right) \equiv \sum_f \widehat{\sigma}_f^z \end{aligned} \quad (3)$$

последние шесть формул суть операторы, "считающие" число спинов "вниз", "вверх", соседние пары спинов "вниз" — , полный спин системы. В задачах адсорбции, скажем, \widehat{N}_\downarrow "считает" число адатомов на поверхности N_+ , \widehat{N}_\uparrow — число "пустых" центров \widehat{N}_- , $\varepsilon > 0$ отвечает физической адсорбции $\varepsilon < 0$ — хемисорбции. отождествляя \widehat{N}_\downarrow с \widehat{N}_A — оператором числа частиц сорта "А", а \widehat{N}_\uparrow — оператором числа частиц сорта "В" и стартуя от естественного гамильтониана смеси "АВ"

$$\widehat{H} = \widehat{h}_A \widehat{N}_A + \widehat{h}_B \widehat{N}_B + \varepsilon_A \widehat{N}_A + \varepsilon_B \widehat{N}_B + \varepsilon_{AB} \widehat{N}_{AB}, \quad (4)$$

ε_{AB} — взаимодействие между АВ компонентами, ε_A — А-компонентами, ε_B — В-компонентами. После подстановки (3) в (4) и некоторых преобразований приходим к гамильтониану (1'), где $I \rightarrow 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B =^{def} W$, $E_0 \rightarrow \mu_B - \mu_A + k_B T \ln j_B / j_A + z(\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$, $\mu_i, j_i, i = A, B$ — химические потенциалы и статистические суммы "внутренних" степеней свободы (колебательно-вращательные и электронные) для А и В компонент соответственно при $W > 0$ (притяжение) налицо расслаивание, $W < 0$ (отталкивание) — упорядочение, что физически вполне очевидно.

Центральную роль в термодинамике играют первая и вторая корреляционные функции

$$f_1 =^{def} \langle \widehat{n}_f \rangle = \frac{1}{N} \sum_f \langle n_f \rangle, f_2 =^{def} \frac{1}{zN} \langle N_{\downarrow\downarrow} \rangle = \langle n_f n_g \rangle \quad (5)$$

усреднения операторов $\widehat{O}(n_k), \langle \widehat{O}(n_k) \rangle$ в (4) проводится по обычным правилам квантовой статистической механики:

$$\langle \widehat{O}(n_k) \rangle =^{def} \frac{Sp \widehat{O}(n_k) e^{-\beta \widehat{H}}}{Sp \exp [-\beta \widehat{H}]}. \quad (6)$$

Через f_i , ($i = 1, 2$), выражаются все измеряемые на эксперименте физические величины: намагниченность (покрытие), восприимчивость (сжимаемость), "решеточная" теплоемкость [1]- [5]³

Стартуя с антикоммутирующей функции Грина [14], и используя тот факт, что гейзенберговы уравнения движения для $a_f(t)$, если использовать (1'), (2) даются формулами

$$i\dot{a}_f(t) = [\hat{a}_f \hat{H}]_- = \hat{P}_f a_f = [L - I \hat{F}_1] \hat{a}_f, \hat{F}_1 = \sum_{i \in g} \hat{n}_i, \quad (7)$$

мы после достаточно простых выкладок приходим к системе уравнений для полностью симметризованных функций F_k, \mathcal{F}_m [15, 13]

$$\mathcal{F}_m = \text{def} \langle \hat{n}_f \hat{F}_m \rangle = \sum_{n=0}^{z-m} (-1)^n F_{n+m} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k N_{k+m}}{k!(n-k)!}, F_k = \text{def} \langle \hat{F}_k \rangle, \\ \hat{F}_k = \sum_{1 \neq 2 \neq \dots k} \hat{n}_1 \hat{n}_2 \dots \hat{n}_k, N_P = [\exp \beta E_P - 1]^{-1}, E_P = L - pI, m = 0, 1, \dots, z. l \quad (8)$$

При получении (8) мы воспользовались тем, что $\hat{F}_1 \hat{F}_k = k \hat{F}_k + \hat{F}_{k+1}$; суммирование в \hat{F}_k распространяется по всем размещениям без повторений операторов \hat{n}_i узлов первой координационной сферы узла "f": $i \in g$. Таким образом в \hat{F}_k входят A_z^k слагаемых. Скажем, в F_2 входят слагаемые $\langle \hat{n}_i \hat{n}_{i'} \rangle$ и $\langle \hat{n}_i \hat{n}_i \rangle$, $i \neq i', i, i' \in g$; нумерация произвольна. Компактная запись (8) удобна, но она "скрывает" симметрию системы. Скажем, двумерная регулярная структура $d = 2$, $z = 4$ относится к кристаллическому классу $p^4 gmm$ (трансляции, совместимые с ними повороты на $2\pi/4 = \pi/2$, оси отражения $0_x, 0_y$, четыре линии скольжения).

Таким образом, с "симметричной точки зрения" $\langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle \neq \langle \hat{n}_1 \hat{n}_3 \rangle$; так как не могут быть переведены друг в друга никаким преобразованием группы, а $\langle \hat{n}_1 \hat{n}_2 \rangle$ и $\langle \hat{n}_1 \hat{n}_3 \rangle = \langle \hat{n}_2 \hat{n}_4 \rangle$. Отметим, что в F_2 всегда входят комбинации $2(\langle \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} \rangle + \frac{1}{2} \langle \hat{n}_i \hat{n}_{i+2} \rangle) = 2\varphi_2$.

Поскольку $F_0 = 1$, а из трансляционной инвариантности $F_1 = \sum_{i=1}^z \langle n_i \rangle = z \langle n_1 \rangle = z\bar{n}$, то в (8) $2z$ переменных ($F_0, F_1, \dots, F_z, F_e, \dots, F_z$) подчиняются системе $(z+1)$ уравнений. Не хватает $(z-1) = \Delta$ уравнения: ($z = 2, \Delta = 1$; $z = 3, \Delta = 2$; $z = 4, \Delta = 3$ и т.п. Весьма существенным моментом являются два обстоятельства: 1. Для оператора $\hat{A}_f = a_f(t) \hat{O}(\hat{n}_i)$, где $\hat{O}(\hat{n}_i)$

³Заметим, что слагаемое, E_0 в (1), (1'), несущественно при вычислении средних по (6), но его надо учитывать при вычислении термодинамических величин, где нужна свободная энергия (см., например, [5, 21]).

оператор, построенный на операторах $\hat{n}_{n_i}, h \in f, g$, справедливо уравнение (7) и мы приходим к системе уравнений для корреляторов расширенного типа, полностью сходной с (7): структура коэффициентов a_{mn} не меняется

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_m^{(h)} &= \sum_0^{z-m} a_{mn} F_n^{(h)}; F_m^{(h)} = \langle n_f \hat{F}_m \hat{O} \{n_{n_i}\} \rangle, \\ \mathcal{F}_k^{(h)} &= \langle 1_f \hat{F}_k \hat{O} \{n_{n_i}\} \rangle, m = 0, \dots, z, h_i \in f; g_i \end{aligned} \quad (9)$$

Для оператора $\hat{a}_f(t) \hat{n}_i \hat{n}_i' \hat{n}_i'' \dots, i, i', i'' \in g$ мы также получаем уравнение (7), а следовательно уравнение будет также иметь вид (8): коэффициенты a_{mn} не меняются. Однако, вместо полностью симметризованных F_k в правой части уравнения типа (8) войдут их "куски" симметрично такие же как в левой части. Число уравнений, естественно, возрастет, но возрастет и число неизвестных. Естественно, целесообразно строить уравнения для некоторых "парциальных" корреляторов (по терминологии [13, 15]), отражающих симметрию конкретной регулярной структуры, например, для $z = 4, d = 2$ для $[2\hat{n}_i \hat{n}_{i+1} + \hat{n}_i \hat{n}_{i+2}] \hat{a}_f, i = 1, 2$.

3. Поскольку эффективно использовать наличие симметрий (поворотов, отражений, скольжений) для получения точного решения системы (8), пока не удалось, представляется естественным, как прокламировано выше, развить на ее основе аппроксимационные процедуры⁴.

а) Простейший вариант самосогласования назовем его теорией самосогласованного поля может быть получен и в каком-то смысле обоснован вариационным принципом Боголюбова переходом от (1') к эффективному гамильтониану

$$\begin{aligned} \hat{H} &\longrightarrow H_0 = E_0 + L \sum_f \hat{n}_f - z I \bar{n} \sum_f \hat{n}_f \equiv \\ &\equiv E_0 + (L - z I \bar{n}) \sum_f \hat{n}_f \end{aligned} \quad (10)$$

это сразу дает для $\bar{n} = \langle n_f \rangle$ альтернативно $\sigma = 1/2 - \bar{n}$ уравнения

$$\begin{aligned} \bar{n} &= [\exp \beta \omega_0 + 1]^{-1}, \omega_0 = L - \frac{zI}{2} \bar{n}, \\ \sigma &= \tanh H_{in}, H_{in} = \frac{z\sigma I + 2\bar{h}}{4kT}, \bar{h} = \mu_B B_z, \end{aligned} \quad (11)$$

приводя к известному закону Кюри-Вейсса-Ланжевена. Из (11) следует, что при $h = 0$ уравнение (11) при $T > \frac{zI}{4k_B}, \sigma = 0$, а при $T < \frac{zI}{4k_B} \sigma \neq 0$.

⁴Здесь мне хотелось бы процитировать сказанную мне Боголюбовым фразу: "...делайте, что хотите, но теория должна быть самосогласованной".

На языке гриновских функций оно формулируется следующим образом:

$$G_1 |\omega\rangle = \ll a_f \hat{F}_1 | a_f^\dagger \gg \rightarrow \langle F_1 \rangle \ll a_f | a_f^\dagger \gg - z I f_1 G_0(\omega), \quad (12)$$

что сразу приводит к (11). Отметим, что корреляционными эффектами в этом приближении полностью пренебрегается:

$$\left\langle n_f \prod_k n_k \right\rangle \rightarrow \prod_k \langle n_k \rangle \prod \langle n_f \rangle = \bar{n}^{k+1}. \quad (13)$$

Данная схема самосогласования характерна тем, что налицо гамильтониан (10).

Естественным представляется провести расщепление (8) [20]

$$A_z = \left\langle \sum_{i \neq j \neq \dots \neq k} \hat{n}_i \hat{n}_j \dots \hat{n}_k \right\rangle \rightarrow A_z^k \langle n_i \rangle^k \quad (14)$$

Оно было названо нами полиномиальным расщеплением (см. [20], где выписаны формулы для F_k) и широко использовано для интерпретации ряда экспериментальных результатов в очерченном выше круге проблем. Отмечу сразу же, что, достаточно просто описывая эффекты ближнего порядка и приводя во многих случаях к результатам близким к тому, что дает квазихимическое приближение (см. ниже), самосогласованность (14) и (9) — распространение его на вычисление высших корреляторов \mathcal{F}_k^h , фигурирующих в (9) — достаточно трудоемко. (В задачах же где требуются знание $\langle n_f n_k \rangle$, $k = g, \bar{k}, \dots, k$, в частности, при расчетах дифференциального сечения LEED знание их аналитических выражений необходимо).

б) Учитывая все вышесказанное, для получения $(z - 1)$ дополнительного условия расцепим $F_k(f)$ в духе суперпозиционного расщепления Кирквуда [22]. При этом, высшие корреляторы будут расщепляться через парные и унарный $\bar{n} = \langle n_k \rangle$ с учетом расстояния от узла "f"⁵. Таким образом, мы устанавливаем "расстояние" некоторого узла "k" от f и проводим расщепление через парные. Для 1-ой координационной сферы

⁵Напомним, что Кирквуд в [22] (см. также [23]) рассматривал корреляционные эффекты в жидкости, где фиксировать данную частицу в данном "узле" нельзя, хотя решетку ввести можно.

имеем:

$$\begin{aligned}
 \langle n_f n_i n_{i+1} \rangle &\equiv \langle n_f n_f n_i n_{i+1} \rangle \rightarrow \frac{\langle n_f n_i \rangle \langle n_f n_{i+1} \rangle}{\langle n_f \rangle}; \\
 \langle n_{i+2} n_{i+1} n_f n_i \rangle &\equiv \langle n_{i+2} n_{i+1} n_f^3 \rangle n_i \rightarrow \frac{\langle n_{i+2} n_f \rangle \langle n_f n_{i+1} \rangle \langle n_f n_i \rangle}{\langle n_f \rangle \langle n_f \rangle} = \\
 &= \frac{\langle n_f n_i \rangle^3}{\langle n_f \rangle^2}; \dots \langle \hat{n}_f \prod_{i=1}^k \hat{n}_i \rangle \rightarrow \prod_{i=1}^k \frac{\langle n_f n_i \rangle}{\langle n_f \rangle^{k-1}} \\
 &= \frac{f_2^k}{f_1^{k-1}} \equiv f_1 t^k, t = f_2/f_1, i \in g
 \end{aligned} \tag{15}$$

Мы используем трансляционную инвариантность и инвариантность относительно поворотов, но различие между, скажем, $\langle \hat{n}_2 \hat{n}_1 \rangle$ и $\langle \hat{n}_3 \hat{n}_1 \rangle$, как мы увидим ниже, стирается.

Для полностью симметризованных корреляторов \mathcal{F}_k имеем

$$\mathcal{F}_k = \sum_i \langle n_i n_{i+1} \dots n_{i+k} \rangle \rightarrow A_z^k f_1 t^k \tag{16}$$

Далее, исключив $\mathcal{F}_k (k \geq 2)$ из первых двух уравнений системы (8), мы придем к системе двух уравнений для $\mathcal{F}_0 = \langle n_f \rangle = f_1$, $\mathcal{F}_1 = \langle \hat{n}_f \hat{F}_1 \rangle = z f_2 \equiv z f_1 t$, которая и даст нам уравнения для t и f_1 , а следовательно возможность найти $f_i, i = 1, 2$.

С этой целью преобразуем систему (8) к такому виду

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_m &= \sum_{k=0}^{z-m} a_{mk} F_k = \sum_{k=0}^{z-m} A_{m+k} N_{m+k}, \\
 A_{m+k} &= \frac{1}{k!} \sum_{r=0}^{z-m-k} \frac{(-1)^r}{r!} F_{m+k+r}.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Такое представление можно получить, расписав выражение для \mathcal{F}_m и учтя, что "m" индексов фиксировано, а из $z - m$ индексов в каждом слагаемом ведется суммирование по всевозможным "r" комбинациям $r = 0, 1, \dots, z - m - k$, где "k" — число индексов, не участвующих в суммировании. (Эти довольно громоздкие алгебраические выкладки удобнее и нагляднее проводить для парциальных корреляторов типа $\varphi_2 = 2 \langle n_1 n_2 \rangle + \langle n_1 n_3 \rangle$, — структура уравнений (8), как отмечалась не меняется, — меняя соответствующие наборы $(z - m)$ индексов "k"). Суммируя по этим наборам, мы и придем к (17). В (17) "m" указывает полное число всевозможных операторов спиновых отклонений, на которых строится F_m . Система (17) может быть переписана и так

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_m &= \sum_{k \geq m}^z A_k^m A_k N_k \equiv \sum_{k \geq m}^z A_k^m X_k, X_k = A_k N_k, \\
 m &= 0, \dots, z; A_k \equiv \frac{1}{k!} \sum_{i=0}^{z-k} \frac{(-1)^i F_{i+k}}{i!} \geq 0,
 \end{aligned} \tag{18}$$

нам ниже будет удобнее работать с X_k . В точности такая же структура формул имеет место для корреляторов расширенного типа \mathcal{F}_m^n, A_k^n . Таким образом, необходимо разрешить "треугольную" систему алгебраических уравнений (18) для $X_k (k \leq 2)$ относительно $F_m (m \leq 2)$ и, подставив результат в первые два уравнения для \mathcal{F}_0 и \mathcal{F}_1 , получить систему уравнений для t и f_1 , а затем и для f_1 . При $m = 0, 1$ имеет из (18)

$$\begin{aligned} A_0 &= \sum_{k=2}^z (k-1) A_k + 1 - F_1 = 1 - z f_1 + \sum_{k=2}^z (k-1) \frac{X_k}{N_k}, \\ A_1 &= F_1 - \sum_{k=2}^z k A_k \equiv z f_1 - \sum_k \frac{X_k}{N_k}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\sum_0^z A_k = 1$$

Напомним, что A_k , альтернативно X_k , выражаются по (17) через суммы F_{k+r} . Проводя громоздкие алгебраические вычисления, в которых широко используется структура (17), мы приходим в итоге к выражениям

$$x_n = \frac{1}{n!} \sum_{l=0}^{z-n} \mathcal{F}_{n+l} \frac{(-1)^l}{l!}, \quad n = 0, 1, \dots, z, \quad (20)$$

причем, при $n = 0, 1$, необходимо учесть (19). Подчеркнем, что (20) суть формально обращение (17) — (возможно не самое элегантное, но некоторые промежуточные этапы и формулы позволили нам получить точные неравенства для равновесных средних [17] и новое неравенство для C_M [18, 19], — и мы избрали данный подход. В итоге мы имеем выражения $F_k (= \frac{X_k}{N_k})$ через \mathcal{F}_J .

Имеем для x_0 и x_1 по (19)

$$\begin{aligned} x_0 &= \sum_{l=0}^z \frac{(-1)^l}{l!} \mathcal{F}_l \equiv N_0 A_0 = N_0 \left[1 - z f_1 + \sum_{k=2}^z (k-1) \frac{X_k}{N_k} \right], \\ x_1 &= \sum_{l=0}^{z-1} \frac{(-1)^l}{l!} \mathcal{F}_{l+1} \equiv N_1 A_1 = N_1 \left[z f_1 - \sum_{k=2}^z k \frac{X_k}{N_k} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя в правые части равенств (21) x_k по (20), деля 1-ое уравнение на N_0 , а второе на N_1 , перенося суммы по \mathcal{F}_r в одну сторону, учитывая, что благодаря множителям " $(k-1)$ " и " k " в 1-ом и втором уравнении суммы в правых частях могут быть переписаны как двойные суммы по " k " и " l ", которые имеют вид

$$(1 - z f_1) = - \sum_{k=0}^z \frac{(k-1)}{k! N_k} \sum_{l=0}^{z-k} \frac{(-1)^l}{l!} \mathcal{F}_{k+l}, \quad z f_1 = \sum_{k=0}^z \frac{k}{N_k k!} \sum_{l=0}^{z-k} \frac{(-1)^l}{l!} \mathcal{F}_{k+l} \quad (22)$$

Два уравнения (22) наряду с $(z-1)$ уравнением (20) дают, естественно, по прежнему $(z+1)$ уравнение для $2z$ неизвестных $\mathcal{F}_r (r = 0, 1, \dots, z)$, $A_k (k = 2, \dots, z)$ поскольку A_0, A_1 выражаются по (19) через них.

Постулируя расщепление (15), (16) и подставляя эти формулы в (22), после некоторых алгебраических преобразований приходим к системе двух уравнений для t и f_1 .

$$\begin{aligned} f_1^{-1} + zt - (z+1) &= xy^{-z} (y^2 - y^2t + t)^{z-1} (y^2 - (z + y^2 - 1)t), \\ xy^{-z}t (y^2 - y^2t + t)^{z-1} &= 1 - t, x = e^{\beta k}, y = e^{\beta I/2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Корреляционные функции $F_k (k \leq 2)$ определяются через t, f_1 формулами:

$$x_n = f_1 C_z^n t^n (1-t)^{z-n}, A_n = N_n^{-1} x_k. \quad (24)$$

Напомним, что A_n суть комбинации F_i (см.(17)), система (23) приводит к уравнению второго порядка относительно t :

$$z^2 - \left(2 + \frac{1}{f_1(y^2 - 1)}\right)t + \frac{y^2}{y^2 - 1} = 0, \quad (25)$$

решения которого, удовлетворяющего требованиям $0 \leq t \leq 1 (t = f_2/f_1)$, дается формулой

$$t = \frac{r - \sigma}{r + 1}, r = \sqrt{\sigma^2 + y^2(1 - \sigma^2)}, \sigma = (1 - 2f_1) \frac{1}{2}. \quad (26)$$

Исключая t из второго уравнения (23), мы приходим к уравнению для σ в приближении Бете-Пайерлса-Гуггенгейма

$$x = \left[\frac{r + \sigma}{r - \sigma}\right]^{z/2} \left[\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}\right]^{\frac{z-2}{2}} \quad (27)$$

уравнение (27) определяет $\sigma(\beta I, \beta h I)$, как неявную функцию $z, \beta h, \beta I$

Критическая температура определяется из условия $\sigma(x = 1, \beta I) = 0$ (ее удобно найти из условия стабильности системы $\left.\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right|_{\beta} > 0$, это дает $\beta_3 I = z \ln \frac{z}{z-2}$. Естественно, можно, зная f_1 и $f_2 = z f_1$ выписать χ_{β}, C_k , как во всем интервале $\beta = (k_B T)^{-1}$, так и при $T \sim T_k$. Мы не станем этого делать еще раз, но подчеркнем, что как приближения среднего поля и полиномиальное расщепление и квазихимическое является

приближением типа "молекулярного" поля с критическими индексами $\alpha_H = 0, \beta_0 = 1/2, \gamma_\beta = 1$. Оно 1). Более точно учитывает корреляционные эффекты (влияние среды), что было осознано уже Бете-Пайерлсом-Гуггенгеймом. Так, в частности в правой части выписана f_2 и F_k для молекулярного поля.

$$\langle n_f n_g \rangle |_{T_c} \equiv t_1 t = \frac{J_c}{2(1+y_c)} = \frac{z}{4(z-1)} > \frac{1}{4},$$

$$F_k (h = 0, \beta_3) = \frac{A_z^k}{2^k} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{z}{z-1} \right)^k \left[1 + \left(\frac{z-2}{z} \right)^k \right] \right\} > A_z^k \cdot \frac{1}{2^k} \quad (27')$$

2). Допускает обобщение при выделении более крупных кластеров, нежели узел "f" и его первая координационная сфера (см. [29] и ссылки в данной работе).

3). И, что весьма существенно, позволяет в рамках предложенной выше процедуры, использовать систему (9) для нахождения расширенных корреляторов

$$\mathcal{F}_m^{(n)} = \text{def} \langle n_f \hat{F}_m \hat{O} \{n_{n_i}\} \rangle, \mathcal{F}_k^{(n)} = \text{def} \langle | \hat{F}_k \hat{O} \{n_{n_i}\} \rangle:$$

получить аналитические выражения для произвольных равновесных средних, (напомним, что оператор $\hat{O} \{n_{n_i}\}$ построен на операторах $\hat{n}_{n_i}, n_i \in f_1 g$, это может быть, конечно, и отдельный оператор \hat{n}_n), причем расщепление через парные корреляторы должно проводиться с учетом расстояния от узла "f"; в нашем подходе мы получаем и "асимптотику" по $|n - f|$ (см. ниже). При этом, всю схему удастся самосогласовать: полученные выражения обращают уравнения (8), (9) в тождество.

4). Поясним кратко вышесказанное ниже, но сразу подчеркну, что квазихимическое приближение как бы одномерно: важно число шагов от "центрального" узла f.

Заметим, что все приближения молекулярного поля, в основу которых кладется статистическая сумма, имеют свои подосновой предположение, что при заданном среднем числе "спинов" (частиц и т.п.) одного направления (сорта, занятых мест и т.п.) например, $N_\downarrow = f_1 N$ — будем пользоваться спиновой картиной, — среднее число пар $N_{\uparrow\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}, N_{\downarrow\downarrow}$ определяемое f_2, f_1 (см. (3), в которой $\hat{N}_\downarrow \rightarrow \bar{N}_\downarrow$) троек, и т.п., распределяется независимо. Это предположение определяет нам статистический вес состояний $g(N_\downarrow, N_{\downarrow\downarrow}, N)$, $g(N_\downarrow, N_{\downarrow\downarrow}, N_{\uparrow\downarrow}, \dots, N)$. Количественно это реализуется построением статистической суммы для узла "f" и его ближайших вторых, третьих и т.п. соседей, — кластера, — и предполагается, что вся система самосогласована [29, 23, 24, 25].

Поскольку все приближения, учитывающие корреляции, оперируют статистическими суммами: мы, скажем, не можем написать эффективный гамильтониан, отвечающий полиномиальному расцеплению или квазихимическому приближению, то вопрос о получении высших корреляторов в подходе Бете-Пайерлса-Гуггенгейма естественно остается открытым. Их можно получить из соответствующих статистических сумм z_i , вводя эффективные поля h_i , дифференцируя по ним и полагая после этого $h_i = 0$, но аппроксимации для z_i и для корреляционных функций могут различаться.

4. Такую возможность предоставляет наша система уравнений для расширенных корреляторов (9) с использованием того обстоятельства, что расцепление (15) является точным (самосогласованным) решением "базовой" системы уравнений (8).

Поскольку от перехода (8) к (9) коэффициенты a_{kl} не меняются, то может быть полностью использована вся вышеперезвитая схема обращения "косой" матрицы: в формулах (18), (19), (21), (22) заменяем $\mathcal{F}_m \rightarrow \mathcal{F}_m^{(h)}$, $X_k \rightarrow X_k^{(h)}$, $A_0 \rightarrow A_0^{(h)}$, $\mathcal{F}_1 \rightarrow \mathcal{F}_1^{(h)}$, $1 \rightarrow \langle \hat{O}(h) \rangle$ и т.п. Так, скажем, система уравнений (19) приобретает вид

$$\begin{aligned} A_0^{(h)} &= \langle \hat{O}(h) \rangle - \langle \hat{F}_1 \hat{O}(h) \rangle + \sum_{k \geq 2}^z \frac{(k-1)}{N_k} X_k^{(h)}, \\ A_1^{(h)} &= \langle \hat{F}_1 \hat{O}(h) \rangle - \sum_k^z \frac{k}{N_k} X_k^{(h)}, \\ \sum_0^z A_k^{(h)} &= \langle \hat{O}(h) \rangle \end{aligned} \quad (32)$$

(32) переходит в (19) при $\hat{O}(h) = 1$.

Мы не станем по этой причине повторять выкладки во многом аналогичные вышепродолженным, но заметим, что, если коррелятор типа $\langle n_f n_1 \dots n_k \rangle$, где $1, \varepsilon, \dots, k$ нумерующие последовательно отстоящие от какого-либо "выделенного" узла "f" на $1, 2, \dots, k$ шагов "без пропусков" расцепляются просто:

$$\langle n_f n_1 \dots n_k \rangle \rightarrow \frac{\langle n_f n_1 \rangle \langle n_1 n_2 \rangle \dots \langle n_{k-1} n_k \rangle}{\langle n_i \rangle^{k-1}} \equiv f_1 t^k \quad (33)$$

и соответствующая пополненная система (15) тождественно удовлетворяется, то для вычисления корреляторов типа $\mathcal{F}_k^h \equiv \langle \hat{\mathcal{F}}_k \hat{O}(h) \rangle$ требуется некоторое специальное рассмотрение. Беря для простоты $O(h) = \hat{n}_h$, где

" h " — нумерует любой узел регулярной структуры, и используя симметрии корреляторов базовой системы (8) мы всегда можем привести ситуацию к более простому коррелятору. В частности, мы можем исследовать (9) при $O(h) = \hat{n}_k$. В этом случае

$$\mathcal{F}_k^{(n)} \rightarrow t^k \left\{ [A_z^k - k! C_{z-1}^{k-1}] \mathcal{F}_0^{(n-1)} + k! C_{z-1}^{k-1} \mathcal{F}_0^{(n)} \right\}, \mathcal{F}_0^{(n)} = \langle n_f n_n \rangle \quad (34)$$

Здесь из общего числа A_z^k членов $\mathcal{F}_k^{(h)}$, $k! C_{z-1}^{k-1}$ слагаемых содержат оператор \hat{n}_1 , который ближе расположен к \hat{n}_k .

Уравнения (32) и соотношение (34) приводит к разностному уравнению

$$f_1 = \left(\frac{r+1}{1-\sigma} \right) \mathcal{F}_0^{(n)} - \left(\frac{r-1}{1-\sigma} \right) \mathcal{F}_0^{(n-1)} \quad (35)$$

решаемое, как обычно [30] подстановкой $\mathcal{F}_0^{(k)} = k_0 + c\lambda^k$. В итоге

$$\mathcal{F}_0^{(k)} = f_1^2 + f_1(1-f_1)\lambda^k, \lambda = \frac{r-1}{r+1} \quad (36)$$

все величины, фигурирующие в (36) приведены в (26). Результат (36) весьма напоминает одномерный случай [15, 13], что лишний раз подчеркивает квазиодномерный характер квазихимического приближения.

Отметим, что для количественного описания кинетики адсорбции [31], [32] процессов переноса и диффузии в конденсированном состоянии [33], переноса при наличии активной поверхности [34] необходимы аналитические формулы для \mathcal{F}_k ; для анализа вклада дефектов в термодинамические характеристики [35] и анализа LEED [10] нужны \mathcal{F}_0^h : т.е. важна асимптотика (36).

Резюмируя отметим, что любой коррелятор удовлетворяет системе (8), (9), если проводить расщепление (15), (16), (33), (34), (37) с учетом расстояния узлов $2, 3, \dots, m$ от узла m :

$$\langle n_1 n_2 \dots n_m \rangle = \frac{\langle n_1 n_2 \rangle \langle n_2 n_3 \rangle \dots \langle n_{m-1} n_m \rangle}{f_1^{(m-1)}} = \frac{\prod \mathcal{F}_0^{(n_i)}}{f_1^{m-1}} \quad (37)$$

Здесь $1, \dots, m$ произвольно расположенные узлы на регулярной структуре ($d=1, z=2; d=2, z=3, 4, 6; d=3, z \leq 4, \dots$ расстояние между которыми $|i-j| \geq 1$).

И последнее, как нам представляется, подосновой того, что удалось достаточно далеко продвинуться в вычислении корреляторов на решетке используя суперпозиционное приближение типа Кирквуда является "естественная марковость" регулярной структуры: любая условная многочастичная вероятность дается произведением парных вероятностей, причем, необходимо установить расстояние от предыдущего узла к последующему. (Оно "задается" регулярной структурой)

Вместо послесловия или о пользе чтения предисловий.

В нашей заметке доказано, что суперпозиционное расщепление Кирквуда на решетке эквивалентно приближению Бете-Пайерса-Гуггенгейма и является самосогласованным решением расширенной (полной) системы уравнений для корреляционных функций, полученной в [15]. Публикую я его впервые, хотя оно было получено в конце шестидесятых годов: "не доходили руки". Оно было "ответом" на предисловие В.Г.Левича к переводу замечательной книги Фаулера и Гуггенгейма "Статистическая термодинамика" [26], редактором которой он был.

Естественно, я прочел предисловие В.Г.Левича. (В качестве отступления хочу заметить, что я всегда читаю внимательно предисловия, будь то художественные произведения, будь то научные. Мне, скажем, образовательно много дали предисловия Дживелегова и Веселовского к "золотой серии" изданий тридцатых годов: "Декамерон", Свифт и др. Образцовыми я считаю предисловия Ю.Л.Климонтовича к синергетической серии изданий).

Предисловие Левича меня, мягко сказать, шокировало своим менторским, развязным тоном, но главное... Впрочем цитирую:

— "Первые две главы книги не представляют большого интереса".

— "Работы Леннард-Джонса, Слэтера принимаются без всякой критики".

— "Точно так же излагается ошибочная теория конденсации Майера... поэтому мы (!) сочли возможным опустить параграфы, посвященные изложению теории Майера".

— "Полностью опущены две главы книги, посвященные теории жидкостей и регулярных растворов"... "...нет физики". И, наконец,

— "Опущена также глава, содержащая теорию упорядочивающихся твердых растворов. Эта глава содержит подробное разложение ошибочной

работы Бете [23]. В ряде мест глава в значительной степени устарела (!). Кроме того, на русском языке имеется хороший обзор Никса и Шокли в УФН вып.3-4 (1938)⁶.

— "Мало работ советских авторов... В частности по теории фазовых переходов"⁷.

Я, работая в это время в НИФХИ им. Л.Я.Карпова, занимался именно этим кругом вопросов. И, знакомясь с литературой и с отечественной и, в особенности с зарубежной, с изумлением обнаружил, что ссылки идут именно на опущенные Левичем главы (они, естественно, присутствуют в английском оригинальном издании [25]. Поняв, что аппроксимации относятся к выбору статистической суммы, я решил разобраться, как это выглядит на языке корреляционных функций. Ведь я располагал точной системой уравнений [15]. К тому же я хорошо изучил прекрасную книгу Хилла "Статистическая механика" (ИЛ. Москва 1960, 485 с. перевод под ред. С.В.Тябликова), где при переводе ничего не было "опущено", в которой превосходно и ясно изложено суперпозиционное расщепление Кирквуда тройных корреляторов через парные [22] — оно, правда, использовалось в нерегулярных системах. Пользовался им и Боголюбов [27].

И когда я объединил цепочку уравнений (8) с естественным порядком, задаваемым решеткой, и получилась данная работа.

В свое время Ньютон сказал "... очень полезно решать дифференциальные уравнения"... "...и читать предисловия", добавлю я.

Резюме: при изготовлении предисловий необходимо принимать во внимание не только прошлое и настоящее, но, по возможности, и будущее.

Литература

- [1] В.К.Федянин Метод корреляционных функций в модели Изинга, Тарту, ТГУ, 1971, с.92.

⁶В этом обзоре излагается простейшее приближение Брэгга-Вильямса, за рамки которого и вышел Бете.

⁷Что имел ввиду Левич, знает Бог и он.

- [2] В.К.Федянин. Уравнение состояния, частиц адсорбированных на поверхности жидкости или твердого тела с учетом взаимодействия между ними, ЛГУ, Труды 1-го Всесоюзного Симпозиума по поверхностным явлениям в жидкостях и жидких растворах, 1972, с. 27-41; "Решеточная теория классических жидкостей", ЛГУ, Труды III Конференции по поверхностным явлениям, 1975, с.232-239
- [3] В.К.Федянин. Равновесные характеристики в конденсированном состоянии с взаимодействием ближайших соседей. Атомиздат, ЭЧАЯ, т.9, в.4, 1978, с.658-659; (Здесь содержатся ссылки на многие наши ранние работы).
- [4] V.K.Fedyanin. "Dynamic sorption of interacting particles", JINR Rapid Comm. 2[59]; 93, Dubna, 1993, p.16-20; "Процессы переноса в средах с активной компонентой", ЖФХ, 1995, №8.
- [5] В.К.Федянин. О взаимосвязи термодинамических величин в регулярных ансамблях. Физика и химия твердого тела, т.1, 1971, с.328
- [6] Cardenas R., Gavrilenco G.M. Fedyanin V.K. -Surf.Sci, 1989, 217, p.468; Phys.Lett.A, v.131, 6, 1988.
- [7] Gavrilenco G.M. - Physica A, 1988, 150, p.137.
- [8] E.Guggenheim. Mixture. 1967.
- [9] В.К.Федянин "К вопросу о теплоте абсорбции при учете взаимодействия между молекулами", Кинетика и катализ, 10, 1969, с.1391; 12, 1971, с.1353
- [10] А.Е.Мозольков, В.К.Федянин. Дифракция медленных нейтронов поверхностью, Энергоиздат, Москва, 1982, 143 с.
- [11] Ли Бен Ир, Гавриленко Г.М., Федянин В.К. ОИЯИ, P17-86-59, Дубна, 1986.
- [12] Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла, М., Мир, 1997, 387с.

- [13] В.К.Федянин. Применение функций Грина и корреляционных функций к изучению модели Изинга. В кн. "Статистическая физика и квантовая теория поля", ред. Н.Н.Боголюбов, Наука, 1973.
- [14] Н.Н.Боголюбов, С.В.Тябликов. ДАН СССР, 126, 53, 1959.
- [15] С.В.Тябликов, В.К.Федянин. "Метод корреляционных функций в модели Изинга", ФММ, 23, 1967, с.193-199.
- [16] С.В.Тябликов, В.К.Федянин. "Примеси в задаче Изинга", ФММ, 23, 1967, с.с.205-212
- [17] В.К.Федянин."К вопросу о получении неравенств для корреляционных функций в модели Изинга", ФММ, 28, 1969, с.с.217-222.
- [18] V.K.Fedyanin. "An inequality for the Heat Capacity by Constant Magnetization in the Ising Model", Phys.Lett. 34A, 1971, p.323-324
- [19] В.К.Федянин "The use of Bogoljubov Inequalities in the Ising Model" Phys.Lett. 29A, 1969, p.40; "О критических индексах в модели Изинга", ТМФ, 7, 1971, с.с. 241-249
- [20] В.К.Федянин "О расцеплении корреляций в модели Изинга", ФММ, 26, 1968, с.с.968-972; "Расцепление корреляций в модели Изинга. Плоская гексагональная решетка", ТМФ, 24, 1975, с.с.129-136 (совместно с Ю.К.Товбиным). См. также [3, 13].
- [21] Ш.Ма. Современная теория критических явлений, М., Мир, 1980
- [22] J.G.Kirkwood. Journ. Chem. Phys. 3, 300 (1935), 19, 275 (1936)
- [23] H.Bethe. Proc. Roy. Soc. A150, 552, 1935
- [24] R.Peierls. Proc. Roy. Soc. A154, 207, 1936
- [25] R.Fowler, E.Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1939.
- [26] Р.Фаулер, Е.Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. И.Л., Москва, 1949, 612 с., под ред. и предисловием В.Левича

- [27] Н.Н.Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., ГИИГА, 1946, 114 с.
- [28] Т.Муто, Ю.Такаги. Теория явлений упорядочения в сплавах. ИЛ., Москва, 1959
- [29] V.K.Fedyanin, O.Y.Batalin. "State Equation in the Lattice Model at the Z-mer Mixture with Constant Part of Various Types" Z.Phys.Chemie, 268, 1987, p.p.424-434.
- [30] А.О.Гельфанд. Исчисление конечных разностей. Москва, Наука, 1967, 375 с.
- [31] V.K.Fedyanin. "Adsorption and Desorption Kinetics with Regard for Interacting among Adatoms". Chem.Phys.Lett., 22, 1973, p.99
- [32] В.К.Федянин, Ю.К.Товбин. Кинетика хемсорбции в системе взаимодействующих молекул. I. Общие формулы для скоростей адсорбции и десорбции. Кинетика и катализ. 19, 1978, с.с.989-996. II. Скорости адсорбции и десорбции в разных приближениях учета взаимодействия. 19, 1978, с.с.1202-1207; Кинетика адсорбции диссоциирующих молекул с учетом взаимодействия между адатомами. ФТТ, 22, 1986, с.с.1599-16-05.
- [33] Ю.К.Товбин, В.К.Федянин. Моделирование процесса переноса в бинарной конденсированной среде. I. Скорость обмена положениями разных молекул. ЖФХ, 54, 1984, с.с. 3127-3131; II. Коэффициенты самодиффузии и вязкости. ЖФХ, 54, 1980, с.с.3132-3136.
- [34] Fedyanin V.K., Puzinin I.V., Kholmurodov Kh.T. - JINR Rapid Comm. 1[64]-94, Dubna, 1994
- [35] В.К.Федянин. Хемсорбция взаимодействующих молекул при взаимодействии между молекулами и топохимическими примесями. ДАН СССР, 119, 1971, с.с.156-158

№ 97-30

В сборнике использованы фотографии из семейного архива семьи Гавриленко,
фото Н.Горелова, Ю.Туманова
Макет фотоблока Ю.Туманова

Отпечатано методом прямого репродуцирования с материалов,
подготовленных Оргкомитетом

Макет Н.А.Киселевой

Рукопись сборника поступила 03.02.97. Подписано в печать 06.02.97
Формат 70 × 100/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 11,79
Тираж 200. Заказ 49704

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области