

## К ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Г.М.Гавриленко

Предлагается новый подход к теории взаимодействия молекул и атомов с кристаллическими поверхностями твердых тел. Он позволяет исходя из первых принципов формально строго последовательно получать модельные гамильтонианы для описания электронных свойств хемосорбированных покрытий и термодинамических свойств самих атомных покрытий. Модельные гамильтонианы типа Андерсона и Изинга ранее вводились в теорию хемосорбции полуфеноменологически. Рассмотрение этих двух разных аспектов теории хемосорбции в одной теоретической схеме важно, так как это позволяет выявить взаимосвязь между ними, по-новому поставить некоторые вопросы взаимодействия адсорбированных атомов с подложкой и взаимодействия адсорбированных атомов между собой.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

## On the Theory of Interaction of Molecules and Atoms with the Solid State Surface

G.M.Gavrilenko

The new approach to the theory of interaction of the atoms and molecules with the crystal solid state surfaces is developed. The model Hamiltonians for the description of the electronic and the thermodynamic properties of the hemisorped layers may be obtained in the framework of this scheme in a formally strict way from the first principles. The model Hamiltonians of Anderson and Ising types were considered as the semiphenomenological models before. The consideration of these different aspects of the hemisorption theory in the framework of the one theoretical scheme is very important. It allows us to show the selfconnection before them. The new points of interaction between substrate and adatom and between two adatoms are exposed as well.

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

В последние годы в области исследования взаимодействия молекул и атомов с поверхностями твердых тел /хемосорбции/ достигнуты значительные успехи. Появление техники сверхвысокого вакуума, позволяющей проводить фотоэмиссионные эксперименты с угловым разрешением, дальнейшее развитие метода оже-спектроскопии, а также дифракционных методов исследования поверхностей позволили получить большое количество экспериментальных данных. С другой стороны, совершенствование методов расчета зонной структуры поверхностей методами квантовой механики и особенно привлечение в теорию поверхностных явлений методов статистической физики, таких, как метод модельных гамильтонианов типа Андерсона<sup>/1/</sup> и Изинга<sup>/2/</sup>, метод функционала плотности<sup>/3/</sup> и др., позволило понять ряд особенностей физики поверхностных явлений. Однако в области фундаментальных исследований поверхностных явлений эксперимент, вообще говоря, пока еще значительно опережает теорию.

В данной работе предлагается общий подход к теории взаимодействия молекул и атомов с поверхностями твердых тел, позволяющий последовательным образом, исходя из первых принципов, получать модельные гамильтонианы типа Андерсона и Изинга, ранее вводимые и широко используемые полуфеноменологически для описания электронных свойств и хемосорбционных покрытий. Устанавливаются связи между константами взаимодействия и энергетическими параметрами ионной и электронной подсистем подложки /адсорбента/ и покрытия /адсорбата/.

### Постановка задачи

Рассмотрим систему из  $N$  взаимодействующих электронов, состоящую из коллективизированных электронов зоны подложки и валентных электронов адсорбата, находящихся во внешнем поле положительно заряженных ионных остовов кристалла, и ионов атомов адсорбата, расположенных на поверхности раздела границы вещество-вакуум. В целом система электрически нейтральна. Гамильтониан такой системы запишется в виде

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

где

$$H_{\Sigma} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\vec{x}_i - \vec{x}_j) + \sum_{j=1}^N u(\vec{x}_j),$$

$$H_A = \sum_{a=1}^Z t(\vec{R}_a) + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} v(\vec{R}_a - \vec{R}_\beta).$$

$$H_{\Sigma-A} = \sum_a \sum_j v(\vec{R}_a - \vec{x}_j).$$

Гамильтониан электронной подсистемы /адсорбента/  $H_\Sigma$  включает в себя кинетическую энергию, энергию кулоновского взаимодействия между электронами, энергию взаимодействия электронов с положительно заряженным ионным фоном подложки  $\Sigma u(\vec{x}_j)$ . Будем считать, что потенциал  $u(\vec{x})$  отражает пространственную симметрию кристаллической решетки подложки и в него включены граничные условия. В гамильтониане ионной компоненты адсорбата  $H_A$  кинетической энергией пренебрегается,  $t(\vec{R}_a)$  - потенциал взаимодействия между ионами адсорбата и положительным ионным фоном подложки,  $v(\vec{R}_a - \vec{R}_\beta)$  - кулоновское взаимодействие между ионами адсорбата. Суммирование по  $a$  идет по занятым центрам адсорбции /возможное положение иона адатома на поверхности/, отвечающим некоторой конфигурации расположения адатомов по поверхности подложки.  $H_{\Sigma-A}$  - энергия кулоновского взаимодействия между  $\Sigma$  и  $A$  подсистемами.

Для простоты изложения и определенности будем считать, что электроны подложки образуют одну невырожденную зону, а адатомы являются водородоподобными, т.е. имеют один валентный электрон с волновой функцией, обладающей симметрией основного состояния атома водорода. Это не снижает общности подхода, но упростит вычисления.

### *Пространство состояний*

Электронные состояния в  $(\Sigma + A)$ -системе будем описывать двумя качественно различными наборами одночастичных состояний  $\{\phi_{k\sigma}^{\rightarrow}(X)\}$  и  $\{\phi_{a\sigma}(X)\}$ . Первый отвечает состояниям электронов в зоне подложки с квазиимпульсом  $\vec{k}$  и состоянием спина  $\sigma = \pm 1$ . Переменная  $X$  есть набор  $\{\vec{x}, \kappa\}$ , где  $\vec{x}$  - положение электрона в пространстве,  $\kappa$  - спиновая переменная. В данном случае  $\kappa$  принимает значения  $\pm 1$ .

$$\phi_{k\sigma}^{\rightarrow}(X) = \phi_{\vec{k}}^{\rightarrow}(\vec{x}) \Delta_{k\sigma}. \quad /2/$$

Здесь функция  $\phi_{\vec{k}}^{\rightarrow}(\vec{x})$  - электронная /типа блоховской/ волна, удовлетворяющая следующей вспомогательной спектральной задаче:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}_j}^2 + u(\vec{x}) + f(\vec{x}) \right\} \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad /3/$$

где  $\epsilon_{\vec{k}}$  - энергетический спектр электронной зоны чистой поверхности подложки,  $f(\vec{x})$  - эффективный одноэлектронный потенциал, так что  $f(\vec{x}) + u(\vec{x})$  - псевдопотенциал электронной зоны подложки,  $\Delta_{\kappa\sigma}$  - символ Кронекера, введенный для описания спинового состояния электрона. Второй набор одночастичных состояний отвечает основным состояниям валентных электронов адатомов адсорбата, локализованных на центрах адсорбции

$$\phi_{a\sigma}(\vec{x}) = \phi_a(\vec{x}) \Delta_{\kappa\sigma}, \quad /4/$$

где  $\phi_a(\vec{x}) = \phi(\vec{R}_a - \vec{x})$ ,

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

$E$  - ионизационный уровень водородоподобного адатома. Индекс в /4/ нумерует координаты всех центров адсорбции на поверхности подложки. Обозначим через  $K$  суммарное количество центров адсорбции на поверхности кристалла, тогда  $Z \leq K$ .

Ионные состояния адатомов на поверхности подложки будем описывать на языке возможных конфигураций расположения ионов адсорбата по центрам адсорбции. Для  $Z$  ионов адатомов возможно  $K! / (K-Z)! Z!$  состояний /ионы тождественно неразличимы/. Набор одночастичных ионных состояний адсорбата  $\{\phi_a(\beta)\}$  определим следующим образом:

$$\phi_a(\beta) = \Delta_{\vec{R}_a, \vec{R}_\beta} \equiv \Delta_{a\beta}, \quad /6/$$

где  $a$  - фиксирует состояние иона на поверхности /занят  $\vec{R}_a$  центр адсорбции/,  $\beta$  - переменная, пробегающая по номерам  $\beta$  всех возможных центров адсорбции  $\vec{R}_\beta$ .  $\Delta_{a\beta} = 1$ , если  $\vec{R}_a = \vec{R}_\beta$ , и равна нулю в остальных случаях.

### *Представление вторичного квантования*

Исключительно эффективным инструментом исследования проблемы многих тел является метод вторичного квантования. В дальнейшем будем использовать схему вторичного квантования, предложенную в /4/.

Введем операторные функции полей  $\Psi^\dagger(\vec{x})$ ,  $\Psi(\vec{x})$ ,  $\Phi^\dagger(\beta)$ ,  $\Phi(\beta)$  в виде

$$\Psi^+(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ \phi_{k\sigma}^*(X) + \sum_{a\sigma} b_{a\sigma}^+ N_a \phi_{a\sigma}^*(X),$$

$$\Psi(X) = \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} \phi_{k\sigma}(X) + \sum_{a\sigma} b_{a\sigma} N_a \phi_{a\sigma}(X), \quad /7/$$

и

$$\Phi^+ = \sum_a c_a^+ \phi_a(\beta), \quad \Phi = \sum_a c_a \phi_a(\beta), \quad N_a = c_a^+ c_a. \quad /8/$$

Поля  $\Psi^+$ ,  $\Psi$  описывают электроны;  $\Phi^+$ ,  $\Phi$  - ионы адатомов. Операторы рождения и уничтожения электронов  $a_{k\sigma}^+$ ,  $b_{a\sigma}^+$ ,  $a_{k\sigma}$ ,  $b_{a\sigma}$  удовлетворяют перестановочным соотношениям Ферми,  $c_a^+$ ,  $c_a$  - операторы рождения и уничтожения Паули.

Определим скалярные произведения функций из  $\{\phi_{a\sigma}(X)$ ,  $\phi_{k\sigma}(X)\}$  и  $\{\phi_a(\beta)\}$  обычным образом:

$$\langle \phi_{k\sigma} / \phi_{a\sigma} \rangle = \int dX \phi_{k\sigma}^*(X) \phi_{a\sigma}(X),$$

$$\langle \phi_a / \phi_\gamma \rangle = \sum_\beta \phi_a^*(\beta) \phi_\gamma(\beta). \quad /9/$$

Здесь  $\int dX$  обозначает интегрирование по координатам  $\vec{x}$  и суммирование по спиновой переменной  $k$ .

Наборы функций состояний  $\{\phi_{k\sigma}(X), \phi_{a\sigma}(X)\}$  и  $\{\phi_a(\beta)\}$

будем рассматривать как ортонормированные базисы в соответствующих пространствах состояний. Это, вообще говоря, не является вполне строгим, т.к.  $\langle \phi_{k\sigma} / \phi_{a\sigma} \rangle \neq 0$ , кроме того, существует отличное от нуля перекрытие волновых функций  $\phi_a(\vec{x})$  и  $\phi_\beta(\vec{x})$  на разных узлах  $a, \beta$ . Однако вопросы учета эффектов неортогональности и неполноты базисов достаточно подробно изучены<sup>5,6/</sup> и не представляются здесь принципиальными. Из /7/ и /8/ следует, что

$$[\Psi^+(X), \Phi(\beta)]_{(-)} \neq 0, \quad /10/$$

т.е. в определении полей  $\Psi^+$ ,  $\Psi$  входят операторы, на которых построены поля  $\Phi^+$ ,  $\Phi$ . Поэтому поля  $\Psi$  и  $\Phi$  не являются независимыми; электронное состояние  $\phi_{a\sigma}(X)$  дает вклад в поле  $\Psi$  только тогда, когда  $a$ -й узел адсорбции занят ионом адатома, т.е.  $N_a = 1$ . Это отражает специфику хемосорбции. Электронные состояния системы можно определить только тогда, когда фиксирована некоторая /произвольная/ конфигурация расположения ионов адатомов.

Следуя варианту метода вторичного квантования, развитому в<sup>4/</sup>, можно показать, что нетрадиционное определение полей /7/, приводящее к соотношению /9/, не меняет стандартной процедуры вторичного квантования. В результате гамильтониан /1/ в представлении вторичного квантования, реализованного на операторных полях  $\Psi, \Phi$ , имеет вид

$$\begin{aligned}
 H = & \int dX \Psi^+(X) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{x}}^2 + u(\vec{x}) \right] \Psi(X) + \frac{1}{2} \int dX dX' \times \\
 & \times \Psi^+(X) \Psi^+(X') \Psi(X') \Psi(X) v(\vec{x} - \vec{x}') + \sum_a t_a(\vec{R}_a) N_a + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} v(\vec{R}_a - \vec{R}_\beta) N_a N_\beta + \sum_a \int dX \Psi^+(X) \Psi(X) N_a v(\vec{R}_a - \vec{x}). \quad /11/
 \end{aligned}$$

Если ограничиться в /11/ только доминирующими по величине унарными и бинарными взаимодействиями и принять во внимание предположение о симметрии электронных состояний атомов, то, опуская алгебраические преобразования и оценки, получим

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_a N_a \left[ E \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + U n_{a\sigma} n_{a-\sigma} + \sum_{k\sigma} (1 - n_{a-\sigma}) \times \right. \\
 & \times [V_{a\vec{k}} b_{a\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{k.c.}] \left. + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} N_a N_\beta [q_a q_\beta v_{a\beta} + 2q_a \sum_{k\sigma} [V_{\beta\vec{k}}(a) b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{k.c.}] \right], \quad /12/
 \end{aligned}$$

где  $\epsilon_{\vec{k}}$ ,  $E$  определены согласно /3/, /5/;  $q_a = \sum_{\sigma} n_{a\sigma}$ ,

$$\begin{aligned}
 U = & \int d\vec{x} d\vec{x}' \rho(\vec{x}) \rho(\vec{x}') v(\vec{x} - \vec{x}'), \rho(\vec{x}) = \phi^*(\vec{x}) \phi(\vec{x}), V_{a\vec{k}} = \int d\vec{x} \phi_a^*(\vec{x}) \times \\
 & \times \Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}), v_{a\beta} = v(\vec{R}_a - \vec{R}_\beta), \text{k.c.} - \text{обозначает комплексно-} \\
 & \text{сопряженное слагаемое, } V_{\beta\vec{k}}(a) = \int d\vec{x} \phi_\beta(\vec{x}) \phi_a(\vec{x}) v(\vec{R}_a - \vec{x}).
 \end{aligned}$$

### Аппроксимирующие гамильтонианы

Описание гамильтониана /12/ достаточно сложно, так как в нем "перепутаны" электронные и ионные компоненты  $(A + \Sigma)$ -системы. Однако часто исследуют или только термодинамические свойства хемосорбционных покрытий<sup>/2/</sup>, или же только электронные свойства  $(A + \Sigma)$ -системы<sup>/7/</sup>. Предложим метод, позволяющий построить аппроксимирующие гамильтонианы для описания указанных свойств исходной системы.

Перепишем гамильтониан /12/ в виде

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_a N_a \hat{y}_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} N_a N_\beta \hat{y}_{a\beta}, \quad /13/$$

где

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

$$\hat{y}_{a\beta} = q_a q_\beta v_{a\beta} + 2q_a \sum_{k\sigma} [V_{\beta\vec{k}}(a) b_{\beta\sigma}^+ a_{\vec{k}\sigma} + \text{k.c.}],$$

и определим модельную систему  $H_0$  :

$$H_0 = H_1 + H_2 + C. \quad /14/$$

Здесь

$$H_1 = \sum_a \gamma_a N_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \gamma_{a\beta} N_a N_\beta.$$

$$H_2 = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} n_{k\sigma} + \sum_a \nu_a \hat{y}_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \nu_{a\beta} \hat{y}_{a\beta}.$$

$$C = - \sum_a \gamma_a \nu_a - \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \gamma_{a\beta} \nu_{a\beta}.$$

Величины  $\nu_a, \nu_{a\beta}, \gamma_a, \gamma_{a\beta}$  - пока свободные с - числовые параметры. Потребуем термодинамической эквивалентности модельной системы /12/ и исходной системы /13/, т.е. потребуем, чтобы свободные энергии  $F$  системы /13/ и  $F_0$  системы /14/ совпадали. Тогда согласно известной формуле

$$F - F_0 = \int_0^1 d\lambda \langle \Delta H \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}, \quad /15/$$

где  $\Delta H = H - H_0$ .

Из /15/ можно получить следующие два условия на параметры  $\nu, \gamma$ :

$$\int_0^1 d\lambda \langle (N_a - \nu_a)(\hat{y}_a - \gamma_a) \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H} = 0.$$

$$\int_0^1 d\lambda \langle (N_a N_\beta - \nu_{a\beta})(\hat{y}_{a\beta} - \gamma_{a\beta}) \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H} = 0. \quad /16/$$

При выполнении условий /16/ системы  $H$  и  $H_0$  термодинамически эквивалентны. Это значит, что совпадают любые их термодинамические потенциалы, в том числе и внутренние энергии:

$$\langle H \rangle_H = \langle H_0 \rangle_{H_0}. \quad /17/$$

где

$$\begin{aligned} \langle H_0 \rangle_{H_0} = & \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} \langle n_{k\sigma} \rangle_{H_2} + \sum_a \nu_a \langle \hat{y}_a \rangle_{H_2} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \nu_{a\beta} \langle \hat{y}_{a\beta} \rangle_{H_2} + \\ & + \sum_a \gamma_a \langle N_a \rangle_{H_1} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \gamma_{a\beta} \langle N_a N_\beta \rangle_{H_1} + C. \end{aligned}$$

Положим теперь

$$\nu_a = \langle N_a \rangle_{H_1} = \nu_a (\gamma_a, \nu_{a\beta}).$$

$$\nu_{a\beta} = \langle N_a N_\beta \rangle_{H_1} = \nu_{a\beta} (\gamma_a, \nu_{a\beta}). \quad /18/$$

В этом случае  $\langle H_0 \rangle_{H_0}$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle H_0 \rangle_{H_0} &= \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} \langle n_{k\sigma} \rangle_E + \sum_a \nu_a (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'}) \langle \hat{\gamma}_a \rangle_E + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} \nu_{a\beta} (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'}) \langle \hat{\gamma}_{a\beta} \rangle_E = \langle H_E \rangle_E. \end{aligned} \quad /19/$$

где

$$H_E = H_2(\nu_a (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'}), \nu_{a\beta} (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'})), \quad \langle \dots \rangle_E \equiv \langle \dots \rangle_{H_E}.$$

Для определения параметров  $\gamma_a$  и  $\gamma_{a\beta}$  из /16/ имеем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \gamma_a &= \frac{\int_0^1 d\lambda \langle \hat{\gamma}_a [N_a - \nu_a (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}{\int_0^1 d\lambda \langle [N_a - \nu_a (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}, \\ \gamma_{a\beta} &= \frac{\int_0^1 d\lambda \langle \hat{\gamma}_{a\beta} [N_a N_\beta - \nu_{a\beta} (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}{\int_0^1 d\lambda \langle [N_a N_\beta - \nu_{a\beta} (\gamma_{a'} \cdot \gamma_{a'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}. \end{aligned} \quad /20/$$

Из равенств /17/ и /19/ следует, что

$$\langle H \rangle_H = \langle H_E \rangle_E. \quad /21/$$

т.е. системе /13/ можно сопоставить термодинамически эквивалентную электронную подсистему  $H_E$ . Гамильтониан  $H_E$  будет аппроксимировать электронные свойства хемосорбированных покрытий. Заметим, что в  $H_E$  аддитивным образом входит константа, переопределяющая энергию электронной системы на величину вклада ионной подсистемы. Если положить

$$\gamma_a = \langle \hat{\gamma}_a \rangle_{H_2} = \gamma_a (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'}).$$

$$\gamma_{a\beta} = \langle \hat{\gamma}_{a\beta} \rangle_{H_2} = \gamma_{a\beta} (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'}). \quad /22/$$

то вместо /19/ будем иметь

$$\langle H_0 \rangle_{H_0} = \langle H_I \rangle_I + \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} \langle n_{k\sigma} \rangle_{H_2}, \quad /23/$$

где

$$H_I = H_1(\gamma_a (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'}), \gamma_{a\beta} (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'})).$$

Для параметров  $\nu_a$ ,  $\nu_{a\beta}$  получим следующие уравнения:

$$\nu_a = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{\gamma}_a - \gamma_a (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'})] N_a \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{\gamma}_a - \gamma_a (\nu_{a'} \cdot \nu_{a'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}},$$



$$\nu_{\alpha\beta} = \frac{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{\gamma}_{\alpha\beta} - \nu_{\alpha\beta}(\nu_{\alpha'} \cdot \nu_{\alpha'\beta'})] N_{\alpha} N_{\beta} \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}}{\int_0^1 d\lambda \langle [\hat{\gamma}_{\alpha\beta} - \nu_{\alpha\beta}(\nu_{\alpha'} \cdot \nu_{\alpha'\beta'})] \rangle_{H_0 + \lambda \Delta H}} \quad /24/$$

Аналогично из /23/ и /17/ следует, что

$$\langle H \rangle_H = \langle H_I \rangle_I + \sum_{k\sigma} \epsilon_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle_{H_2} \quad /25/$$

т.е. внутреннюю энергию системы /13/ можно представить в виде суммы двух аддитивных вкладов: энергии, обусловленной "возмущенной" электронной подсистемой подложки и энергии адсорбированных атомов /ионов адатомов, "перенормированных" за счет электронной подсистемы/. Гамильтониан  $H_I$  будет описывать термодинамические свойства хемосорбционных атомных покрытий.

### Заключение

Полученные гамильтонианы  $H_I$  и  $H_E$  известны как широко используемые в теории хемосорбции полуфеноменологические гамильтонианы типа Изинга и обобщенной модели Андерсона /17/ соответственно, при этом показана возможность аппроксимации исходной системы модельными системами такого вида. Уравнения /20/, /24/ носят формальный характер и полезны лишь тогда, когда их правая часть аппроксимируется более простыми выражениями. Уравнения /20/, /24/ сильно упрощаются, если считать  $\Delta H$  малым возмущением системы  $H_0$ . В этом случае системы /20/ и /24/ становятся эквивалентными и имеют вид

$$\nu_{\alpha} = \langle \hat{\gamma}_{\alpha} \rangle_E, \quad \nu_{\alpha} = \langle N_{\alpha} \rangle_I,$$

$$\nu_{\alpha\beta} = \langle \hat{\gamma}_{\alpha\beta} \rangle_E, \quad \nu_{\alpha\beta} = \langle N_{\alpha} N_{\beta} \rangle_I,$$

$$H_E = H_E(\nu_{\alpha} \cdot \nu_{\alpha\beta}), \quad H_I = H(\nu_{\alpha} \cdot \nu_{\alpha\beta}). \quad /26/$$

Однако представления /20/, /24/ несомненно полезны, они позволяют строить такие аппроксимации регулярным образом. Например, при малой степени покрытия подложки /20/, /24/ можно аппроксимировать по теории возмущения по малой поверхностной концентрации адатомов  $c = \langle \hat{N}_{\alpha} \rangle_I \ll 1$ .

В заключение автор благодарит профессора В.К.Федянина за полезное обсуждение работы.

### *Литература*

1. Newns D.M. Phys.Rev., 1969, vol.178, p.1123.
2. Федянин В.К. Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1978, т.9, вып.4, стр.658.
3. Ying N.D., Smith J.R., Kohn W. J.Vac.Sci.Techn.,1971, vol:9, p.575,
4. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. /мл./ ОИЯИ, P7-80-239, 1980; Введение в квантовую статистическую механику, "Наука", М., 1984.
5. Zitkova J., Rivier N. J.Phys. C., 1970, vol.3, p.L71.
6. Kanamori J., Terakura K., Yamada K. Prog.Theor.Phys., 1969, vol.41, p.1426.
7. Эйнштейн Т., Герц Д., Шриффер Д. Проблемы теории хемосорбции, в кн.: Теория хемосорбции, "Мир", М., 1983.

Рукопись поступила 27 июня 1985 года