

## ФУНКЦІОНАЛЬНІ ІНТЕГРАЛИ У КВАНТОВІЙ ТЕОРІЇ ХЕМОСОРБЦІЇ ВОДНЕВОПОДІБНИХ АТОМІВ

Ю. Рудавський, Г. Понеділок

*Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна*

*(Отримано 31 травня 2005 р.)*

Мікроскопічна модель Ньонса-Андерсона узагальнюється з метою опису явища хемосорбції водневоподібних атомів на поверхнях кристалічних та аморфних неметалічних систем при наявності сильних міжелектронних кулонівських кореляцій. Застосовано метод функціонального інтегрування, що базується на перетворенні Стратоновича-Хаббарда. Отримано представлення у формі функціонального інтеграла для термодинамічного потенціалу та температурних функцій Гріна. Розглянуто окремі наближені апроксимаційні схеми розрахунку функціональних інтегралів.

**Ключові слова:** хемосорбція, поверхня, термодинамічний потенціал, енергія хемосорбції, функціональний інтеграл, модель Ньонса-Андерсона.

**PACS:** 68.43.De; 68.43.Fg; 73.20.At; 73.20.Nb

**УДК:** 539.211; 541.183

### Вступ

Мікроскопічна теорія хемосорбції водню на поверхнях металічних та напівпровідникових систем є предметом досліджень упродовж декількох десятиріч років. Така задача за своїм фізичним і математичним змістом є спорідненою до моделей, що описують квантові стани домішки в конденсованих однорідних середовищах (кристалах, аморфних сплавах, металевих розплавах тощо). Найбільшого успіху в теорії досягнуто під час опису систем типу "простий метал - атом водню". Ці досягнення частково відображені в монографічній літературі та оглядах [1-5].

У теперішній час теоретичні дослідження хемосорбції простих водневоподібних атомів на поверхнях складних конденсованих систем активно продовжуються. Це зумовлено, передусім, потребами інтерпретації та систематизації даних великої кількості результатів експериментальних досліджень, отриманих із застосуванням сучасних методик (атомно - молекулярна епітаксія, атомна силова спектроскопія, тунельна мікроскопія тощо). З іншого боку, в теорії хемосорбції залишається актуальною задача коректного врахування сильних кулонівських та обмінних взаємодій для поверхонь із складною електронною структурою.

Часто застосовним і досить ефективним під час дослідження поширеного класу систем є метод локального функціоналу густини [6] (Local Density Functional; LDF), модифікований через використання різних узагальнених градієнтних апроксимацій (Generalized Gradient Approximation; GGA) [7, 8]. Завдяки інтенсивному розвитку числових комп'ютерних алгоритмів набувають поширення методи

квантової хімії [2, 9], які дозволяють проводити розрахунки фізичних величин, враховуючи перші принципи (*ab initio*).

Надалі залишаються привабливими для теоретичного опису хемосорбції прості квантово-статистичні моделі, в яких відображені лише основна фізична суть явища, абстрагована від другорядних і несуттєвих для розуміння фізики процесу деталей. До таких моделей, передусім, належить модель Ньонса [10], побудована на головних засадах відомої моделі Андерсона [11], яка описує виникнення магнітних станів домішок атомів перехідних елементів в простих металах. Роботи [10] передували дослідженням [12, 13].

У [10] і подальших дослідженнях [4, 5] показано, що наближення Хартрі-Фока дає якісно правильні результати для енергії хемосорбції та інших фізичних величин для певного класу систем. Здебільшого, це хемосорбція водневоподібних атомів на поверхнях простих металів. Однак, для більшості випадків, особливо коли хемосорбція відбувається на поверхнях сполук із переважаючими ковалентними зв'язками, або сплавах на базі перехідних чи рідкісноземельних елементів, важливим є послідовне врахування електрон-електронних кореляцій кулонівського і обмінного типів. У роботах останніх років цю проблему вирішували в межах методу функціоналу густини (див., наприклад [7]). Попри простоту і прозорість закладених в ньому фізичних ідей, цей метод має певні труднощі, пов'язані з неоднозначною апроксимацією функціоналу густини у випадку просторово неоднорідних систем. З огляду на цю обставину актуальним є розвинення і застосування методів, що виходять з перших принципів (*ab initio*) формулювання задачі. До таких підходів належать, насамперед,

прямі методи комп'ютерного експерименту та квантової хімії, ефективність яких забезпечується потужними можливостями сучасних обчислювальних алгоритмів.

У квантово-статистичній теорії з сильними міжчастинковими взаємодіями, коли відсутні малі параметри і застосування теорії збурень не завжди є коректним, важливу роль відіграє метод функціонального інтегрування. Наближені розрахункові та інтерполяційні схеми цього методу здебільшого дозволяють вийти за межі застосовності стандартної теорії збурень. Обговорення математичних і фізичних аспектів різних модифікацій методу функціонального інтегрування стосовно задач квантової фізики та посилання на оригінальні роботи багатьох дослідників можна знайти в [14–16].

У цій роботі метод функціонального інтегрування застосовується до узагальненої моделі [17], що описує хемосорбцію водневоподібних атомів на поверхнях кристалічних та аморфних систем із переважаючими ковалентними зв'язками. Тут застосовано і розвинуто один з можливих варіантів формулювання методу континуального інтегрування на основі *перетворення Стратоновича – Хаббарда* [18].

У першому розділі обговорюється фізичний зміст задачі, записано вихідний оператор Гамільтона мікроскопічної моделі у зручних для подальших розрахунків формах. Побудова функціонального представлення для термодинамічного потенціалу, температурних електронних функцій Гріна та кореляційних функцій моделі здійснена у другому розділі роботи. У заключному розділі коротко проаналізована фізична і математична суть розвинутого підходу, розглянуті окремі наближені схеми обчислень термодинамічного потенціалу та температурних електронних функцій Гріна.

## I. Мікроскопічна модель хемосорбції

За основу мікроскопічного опису хемосорбції протистих атомів на поверхнях систем із змішаними металевими і ковалентними типами зв'язків вибрана згадана вище модель Ньонса-Андерсона [10]. Додатково враховується просторова неоднорідність параметрів моделі, ефекти впливу локального електростатичного поля атомів поверхневого шару на стан хемосорбованого атома. Поряд з внутрішньоатомними взаємодіями хаббардівського типу враховуються також електростатичні взаємодії між електронами, що локализовані на різних атомах.

Лабораторна система координат вибрана так, що координатна площина  $xOy$  прив'язана до поверхні напівобмеженого середовища. Нехай  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$  – координати поверхневих атомів, а  $\mathbf{R}_0$  – координата адатому. Адатом знаходиться у півпросторі  $Z \geq 0$ .

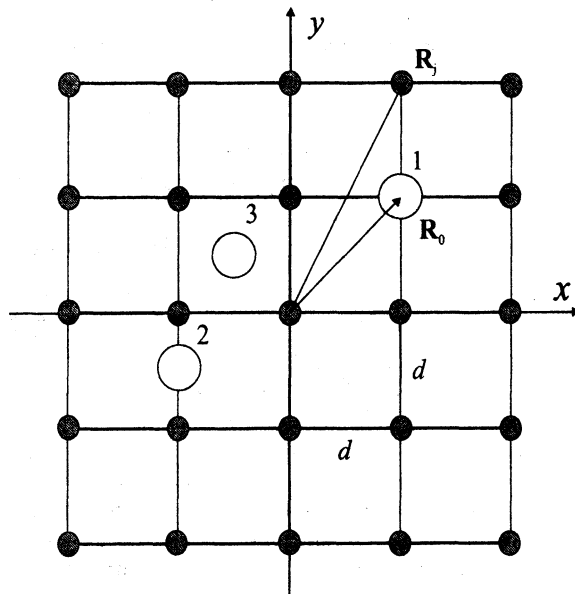


Рис. 1. Просторове розташування адсорбованого атома щодо ґратки поверхневих атомів: 1 – верх (top); 2 – міст (bridge); 3 – долина (hollow)

На цьому етапі просторова конфігурація поверхневих атомів (кристалічна чи аморфна структура) не є суттєвою для викладень. Однак, для спрощення будемо вважати, що атоми поверхневого шару утворюють плоску квадратну ґратку з періодом  $d$ .

Вихідний гамільтоніан системи "поверхневі атоми + адатом" у вузловому представленні

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq i \leq N_e} \Delta_i + \sum_{1 \leq i \leq N_e} \sum_{1 \leq j \leq N} V_s(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) + \sum_{1 \leq i \leq N_e} V_a(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N_e} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1)$$

Тут  $V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  та  $V_a(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)$  – відповідно потенціальні енергії електрона у полі поверхневого атома з координатою  $\mathbf{R}_j$  та адсорбованого атома з координатою  $\mathbf{R}_0$ ;  $N_e$  – загальне число електронів, що задіяні у формуванні хемосорбованого стану атома на поверхні. Через  $W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  позначено енергію парної взаємодії електронів.

Для переходу до представлення вторинного квантування враховуємо припущення, що у формуванні поверхневої енергетичної зони внаслідок гібридизації станів атомів поверхні та під час хемосорбції бере участь одна невідроджена  $s$ -орбіталь  $\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$ ,  $j = 1, \dots, N$  кожного атома поверхні. Така орбіталь задовольняє рівняння Шредінґера для електрона в потенціальному полі  $V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  і характеризується енергією основного стану  $\mathcal{E}_0$ . Аналогічно беремо до уваги лише одну невідроджену  $s$ -орбіталь  $\varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)$  адсорбованого атома з енергією  $E_0$ , що задовольняє рівняння Шредінґера для електрона в потенціальному полі  $V_a(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)$ . Використання такого неортогонального і неповного базису для розкладу польових

електронних операторів коректне лише за умови малості інтегралів перекриття атомних орбіталей.

Оператор Гамільтона моделі "поверхневий шар атомів + адсорбований атом", як узагальнення розвинутої в [17] моделі, у зображенні вторинного квантування приводиться до форми

$$\hat{H} = C + \hat{H}_{\text{eff}} + \hat{H}_1. \quad (2)$$

Неоператорна (класична) частина гамільтоніана

$$C = -U_0 \langle \hat{n}_{0\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{0\downarrow} \rangle - \sum_{1 \leq j \leq N} U_s \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle - \sum_{1 \leq j \leq N} U_0 (|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) \langle \hat{n}_j \rangle \langle \hat{n}_0 \rangle - \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} U_s (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \langle \hat{n}_i \rangle \langle \hat{n}_j \rangle \quad (3)$$

має зміст енергії ефективної електрон-електронної електростатичної взаємодії. У цьому виразі величини  $\hat{n}_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$  та  $\hat{n}_{0\sigma} = d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma}$  – оператори числа електронів з власним значенням  $\sigma$  проєкції оператора спіна на вісь квантування  $0Z$ . Тут, відповідно,  $a_{j\sigma}$  ( $a_{j\sigma}^+$ ) та  $d_{0\sigma}$  ( $d_{0\sigma}^+$ ) – фермі-оператори породження (знищення) електронів на  $\mathbf{R}_j$ -му поверхневому атомі та адсорбованому атомі, локалізовані стани яких описуються невиродженими атомними хвильовими функціями  $\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  and  $\varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)$  і енергіями  $\mathcal{E}_0$  та  $E_0$ . Відповідно,  $\hat{n}_0 = \hat{n}_{0\uparrow} + \hat{n}_{0\downarrow}$  та  $\hat{n}_j = \hat{n}_{j\uparrow} + \hat{n}_{j\downarrow}$  – оператори повного числа електронів.

Через  $\langle \hat{n}_j \rangle = \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle$  та  $\langle \hat{n}_0 \rangle = \langle \hat{n}_{0\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{0\downarrow} \rangle$  позначені середні термодинамічні значення числа електронів, що локалізовані на  $j$ -му поверхневому атомі та адсорбованому атомі, відповідно. Символ  $\langle \dots \rangle$  тут і скрізь далі означатиме середнє термодинамічне значення за великим канонічним ансамблем Гіббса.

Кулонівський інтеграл  $U_0(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|)$  – ефективна енергія взаємодії між електронами, один з яких локалізований на  $j$ -му атомі поверхні в стані  $\Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ , а другий – на адсорбованому атомі у стані  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$ . Аналогічно  $U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$  – енергія взаємодії електронів, що локалізовані на різних атомах поверхневого шару.

Ефективна одночастинкова частина оператора Гамільтона (2) має таку структуру:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{1 \leq j \leq N} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \mathcal{E}_{j,\sigma} a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} +$$

$$\hat{H}_1 = \frac{U_0}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \delta \hat{n}_{0\sigma} \delta \hat{n}_{0,-\sigma} + \frac{U_s}{2} \sum_{1 \leq j \leq N} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \delta \hat{n}_{j\sigma} \delta \hat{n}_{j,-\sigma} + \sum_{1 \leq j \leq N} U_0 (|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) \delta \hat{n}_j \delta \hat{n}_0 + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} U_s (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \delta \hat{n}_i \delta \hat{n}_j. \quad (9)$$

У цьому виразі застосовано позначення

$$\delta \hat{n}_{j\sigma} = \hat{n}_{j\sigma} - \langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle, \quad \delta \hat{n}_{0\sigma} = \hat{n}_{0\sigma} - \langle \hat{n}_{0\sigma} \rangle$$

для операторів флуктуації числа електронів із ви-

$$+ \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} E_{\sigma} d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} + \sum_{1 \leq j \leq N} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (V_{j,0} a_{j\sigma}^+ d_{0\sigma} + V_{0,j} d_{0\sigma}^+ a_{j\sigma}). \quad (4)$$

Перенормовані енергії зв'язаних станів  $\mathbf{R}_j$ -го поверхневого атома

$$\mathcal{E}_{j,\sigma} = \mathcal{E}_0 + U_s \langle \hat{n}_{j,-\sigma} \rangle + \Delta \mathcal{E}_j, \quad (5)$$

а адсорбованого атома

$$E_{\sigma} = E_0 + U_0 \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle + \Delta E. \quad (6)$$

Другі доданки у кожному з цих виразів описують енергію хаббардівського відштовхування електронів інтенсивності  $U_s$  та  $U_0$ .

Зміщення енергетичних рівнів (5)-(6) за рахунок ефектів штарківського типу описуються величинами

$$\Delta \mathcal{E}_j = \Phi_a(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) + U_0(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) \langle \hat{n}_0 \rangle +$$

$$+ \sum_{i=1}^N \Phi_{ss}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + \sum_{i=1}^N U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \langle \hat{n}_i \rangle; \quad (7)$$

$$\Delta E = \sum_{j=1}^N \left[ \Phi_s(|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|) + U_0(|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|) \langle \hat{n}_j \rangle \right]. \quad (8)$$

Доданок  $\Phi_a(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|)$  характеризує величину зміщення енергії  $j$ -го атома поверхні під дією ефективного потенціалу, індукованого адсорбованим атомом. Відповідно величина  $\Phi_s(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|)$  описує зміщення локалізованого рівня енергії адсорбованого атома під дією ефективного потенціалу  $\mathbf{R}_j$ -го атома поверхні. У виразах для енергій  $\Delta \mathcal{E}_j$  та  $\Delta E$  враховані також доданки, які описують вклади електростатичних міжелектронних взаємодій у хартрі-фоківському наближенні.

Звернемо увагу на те, що перенормовані енергії зв'язаних одноелектронних станів (7)-(8) явно залежать від просторового розташування адсорбованого атома щодо атомів поверхневої ґратки та її симетрії (Рис. 1). Ця обставина є визначальною і суттєвою особливістю нашої моделі хемосорбції порівняно з моделлю Ньюнса - Андерсона [10] та подальшими її модифікаціями і узагальненнями.

Оператор електростатичних електрон-електронних кореляцій в виразі (2)

значеним значенням проєкції спіна, локалізованих на атомах поверхневого шару та адсорбованому атомі. Одночасно

$$\delta \hat{n}_j = \hat{n}_j - \langle \hat{n}_j \rangle, \quad \delta \hat{n}_0 = \hat{n}_0 - \langle \hat{n}_0 \rangle$$

– операторів флуктуації повного числа електронів у відповідних одночастинкових станах.

У Додатку наведені аналітичні вирази для інтегралів перекриття атомних орбіталей, ефективних кулонівських потенціалів та матричних елементів оператора Гамільтона нашої моделі, розраховані в роботі [24].

Для уточнення і якісної оцінки важливості окремих доданків оператора Гамільтона моделі на Рис.2 приведені графіки залежностей від міжатомної віддалі окремих матричних елементів, побудованих за формулами Додатку. Видно, що при міжатомних відстанях  $x = 2 \div 6$  одиниць ефективного радіуса Бора  $a_s$ , співвимірних з періодом поверхневої ґратки та відстанню хемосорбованого атома до поверхні, інтеграл перекриття  $S_{ij}$  є відносно малою величиною. Це вказує на те, що перехід до представлення вторинного квантування на базисі атомних  $s$ -орбіталей є коректним. Однак модель має якісний характер, тобто правильно відображатиме різні фізичні аспекти хемосорбції, проте не дасть можливості провести достовірні чисельні розрахунки вимірюваних на експерименті величин без використання спеціально підібраних формальних параметрів.

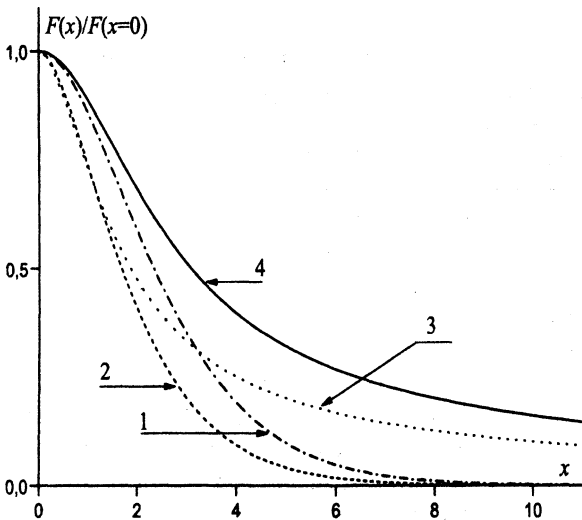


Рис. 2. Інтеграли перекриття та ефективні кулонівські інтеграли у нормованих одиницях як функції віддалі  $x = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|/a_s$ : 1 –  $S(x)$  (D.2); 2 –  $T(x)$  (D.10); 3 –  $\Phi_{ss}$  (D.8); 4 –  $U_s(x)$  (D.4);

Ще швидшим є падіння з відстанню інтегралу перекриття  $T_{ij}$  (лінія – 2). Це свідчить про те, що електронні поверхневі зони є вузькими у порівнянні з хаббардівськими взаємодіями:  $W/U_s < 1$ , де  $W = T(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = d)$  – півширина електронної поверхневої зони.

Ефективні кулонівські потенціали (лінії 3-4 на Рис.2) повільно зменшуються з віддаллю між атомами. Це вказує на те що врахування лише внутрішньоатомних міжелектронних взаємодій у моделях хемосорбції для систем із сильними кореляціями є некоректним. Без врахування ефективних кулонівських

взаємодій електронів на різних вузлах та ефективних потенціальних полів жодна модель не може претендувати навіть на якісний опис хемосорбції.

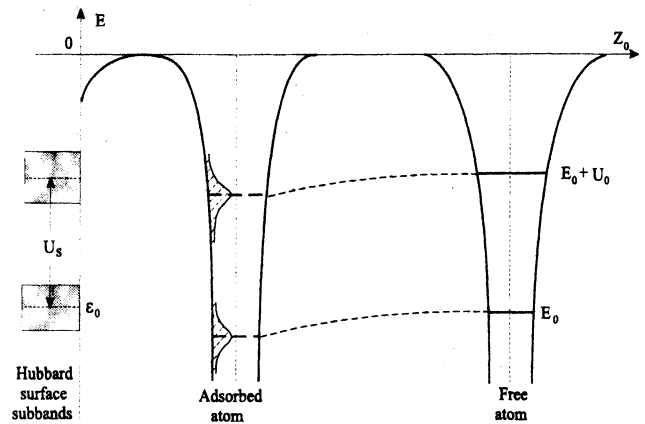


Рис. 3. Енергетична діаграма хемосорбції

На Рис.3 схематично зображена енергетична діаграма хемосорбції, що описується запропонованою мікроскопічною моделлю. При безмежно віддаленому від поверхні адатомі ( $Z_0 \rightarrow \infty$ ) незбурена поверхнева енергетична зона розщеплена на дві хаббардівські підзони, центри яких зміщені на величину  $U_s$  одна відносно другої. Нижня підзона є повністю заповненою, а верхня – порожня. На безмежній віддалі від поверхні адатом є електронейтральним: електрон знаходиться в основному стані  $E_0$ , двократно виродженому за проекцією спіна на вісь квантування  $Z$ .

При наближенні атома до поверхні ( $Z_0 \rightarrow 0$ ) суттєвими стають процеси гібридизації електронних станів поверхні і атома, які описуються останнім доданком в гамільтоніані (4) і характеризуються інтенсивністю  $V_{j,0} \sim \exp(-|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|/a_0)$ . Тут  $a_0$  – характерний параметр моделі, співрозмірний з радіусом Бора. Гібридизація електронних станів призводить до розмиття атомних рівнів, та перерозподілу електронної густини між поверхнею і хемосорбованим атомом. Характер перерозподілу електронної густини визначатиметься положенням рівня  $\mathcal{E}$  відносно поверхневих зон та співвідношенням між параметрами моделі.

На малих віддальх адатома від поверхні суттєвими стають також міжелектронної ефективні взаємодії, які характеризуються кулонівським інтегралом  $U_0(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|)$ . Така взаємодія призводить до додаткового зміщення енергій локалізованих станів адсорбованого атома та деформації поверхневих енергетичних зон поблизу хемосорбованого атома. В результаті цього модель стає просторово неоднорідною не тільки у напрямку осі  $Oz$ , але і у площині орієнтації поверхні  $xOy$ . Просторово неоднорідний розподіл заряду  $\langle \hat{n}_j \rangle$ , індукований адсорбованим атомом, у певному сенсі еквівалентний силам зображення, які виникають у класичній теорії взаємодії точкового заряду з поверхнею ідеального металу, який описується моделлю желе [1, 3].

## II. Представлення термодинамічного потенціалу та функцій Гріна через функціональний інтеграл

Нехтування кореляційною взаємодією  $\hat{H}_1$  у гамільтоніані (2) відповідає наближенню, що описується оператором енергії  $\hat{H}_{\text{GHF}} = C + \hat{H}_{\text{eff}}$ , яке будемо називати узагальненим наближенням Хартрі - Фока (GHF). Однак у багатьох випадках роль кореляційних взаємодій є важливою. Більше того, без коректного і послідовного врахування кулонівських і обмінних взаємодій неможливо отримати фізично правильні і математично обгрунтовані результати теоретичних розрахунків.

Для виходу за межі наближення Хартрі - Фока в цій роботі застосуємо метод функціонального інтегрування за комутуючими полями. Спочатку перетворимо оператор енергії до зручної форми, застосувавши операторну тотожність [20]

$$\hat{n}_{j\uparrow}\hat{n}_{j,\downarrow} = \frac{1}{4}(\hat{n}_j^2 - \hat{m}_j^2), \quad j = 0, 1, \dots, N. \quad (10)$$

Тут  $\hat{n}_j$  - оператор повного числа електронів, локалізованих на  $j$ -му атомі, а

$$\hat{m}_j = (\hat{n}_{j\uparrow} - \hat{n}_{j,\downarrow}), \quad j = 0, 1, \dots, N$$

- оператор електронної спінової поляризації, середня величина якого за великим термодинамічним ансамблем Гіббса пропорційна магнітному моменту атома ( $\mu_j = \mu_B \langle \hat{m}_j \rangle$ ). Значенню індекса  $j = 0$  відповідають вузлові величини хемосорбованого атома:  $d_{0\sigma} \equiv a_{j=0,\sigma}$ . У результаті кореляційна енергія (9) електронної підсистеми моделі зводиться до квадратичної форм за операторами флуктуацій заряду і магнітного моменту

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \delta \hat{n}_i K_{ij} \delta \hat{n}_j - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \delta \hat{m}_i M_{ij} \delta \hat{m}_j. \quad (11)$$

Елементи симетричної матриці  $(N+1)$ -го порядку

$$K_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{2} U_0, & i = j = 0 \\ \frac{1}{2} U_s, & i = j = \overline{1, N} \\ U_0(|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|), & i = 0, 1 \leq j \leq N \\ U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), & 1 \leq i \neq j \leq N \end{cases} \quad (12)$$

характеризують інтенсивності міжелектронних електростатичних кореляцій кулонівського типу. Відповідно матриця

$$M_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{2} U_0, & i = j = 0 \\ \frac{1}{2} U_s, & i = j = \overline{1, N} \\ 0, & 0 \leq i \neq j \leq N \end{cases} \quad (13)$$

описує обмінні кореляційні взаємодії і є діагональною, оскільки в нашій моделі не враховані обмінні взаємодії між електронами, локалізованими на різних атомах.

Велика статистична сума мікроскопічної моделі "поверхня + адатом", що описується оператором Гамільтона (2), виражається співвідношенням

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Tr} [e^{-\beta(C + \hat{H}_{\text{eff}} + \hat{H}_1 - \mu\hat{N})}]. \quad (14)$$

Тут  $\Omega$  - термодинамічний потенціал моделі,  $\mu$  - хімічний потенціал електронної підсистеми,  $\beta^{-1} = k_B T$  - температура в енергетичних одиницях, а

$$\hat{N} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \sum_{1 \leq j \leq N} a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma})$$

- оператор загального числа електронів.

Перепишемо співвідношення (14) у формі

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Tr} [e^{-\beta(C + \hat{H}_0 - \mu\hat{N} + \hat{H}_{\text{int}})}], \quad (15)$$

де оператор  $\hat{H}_0$  (базисна система відліку) вибирається так, щоб задача з таким гамільтоніаном була інтегрованою, тобто велика статистична сума

$$e^{-\beta\Omega_0} = \text{Tr} e^{-\beta(C + \hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \quad (16)$$

підлягала точному розрахунку<sup>1</sup>. Складова оператора енергії

$$\hat{H}_{\text{int}} = \Delta \hat{H}_{\text{eff}} + \hat{H}_1, \quad \Delta \hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{eff}} - \hat{H}_0 \quad (17)$$

характеризує збурення квантових станів базисної системи відліку.

Статистичну суму (15) великого канонічного ансамблю Гіббса моделі представимо у формі функціонального інтеграла за бозе-полями, використовуючи перетворення Стратоновича-Хаббарда. У випадку евклідових просторів скінченної розмірності під таким перетворенням маємо на увазі інтегральну тотожність

$$e^{(\mathbf{y}, \hat{B}\mathbf{y})} = \sqrt{\frac{\det \hat{B}}{\pi^n}} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\langle \mathbf{x}, \hat{B}\mathbf{x} \rangle - 2\langle \mathbf{x}, \hat{B}\mathbf{y} \rangle} d\mathbf{x}, \quad (18)$$

де  $\hat{B}$  - симетрична невідроджена матриця  $n$ -го порядку з дійсними елементами. Інтегрування в цій формулі здійснюється по всьому  $n$ -вимірному евклідовому просторі. Вектор  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ , а  $d\mathbf{x} = dx_1 \dots dx_n$ . Символом  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  позначається скалярний добуток у просторі  $\mathbb{R}^n$ .

Застосування тотожності (18) до статистичної суми (14) приводить до такого подвійного функціонального інтеграла:

<sup>1</sup>Сформульована умова щодо вибору оператора  $\hat{H}_0$  базисної системи відліку неоднозначна і надто загальна. Загалом, вибір конкретної аналітичної форми оператора  $\hat{H}_0$  є задачею фізичною, а не математичною.

$$e^{-\beta\Omega} = \iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] e^{-\beta\Psi_0[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]} \text{Tr} \left[ e^{-\beta(C + \hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \hat{S}[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] \right]. \quad (19)$$

Функціональний інтеграл в цьому виразі потрібно розуміти як зліченнократну апроксимацію

$$D[\eta(\cdot)] = \prod_{j=0}^N \left( \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta\tau \rightarrow 0 \\ (1+n)\Delta\tau = \beta}} \prod_{k=1}^n \sqrt{\frac{\det K}{2^{1+N} \pi n \beta^{-1}}} d\eta_j(\tau_k) \right),$$

$$D[\xi(\cdot)] = \prod_{j=0}^N \left( \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta\tau \rightarrow 0 \\ (1+n)\Delta\tau = \beta}} \prod_{k=1}^n \sqrt{\frac{\det M}{2^{1+N} \pi n \beta^{-1}}} d\xi_j(\tau_k) \right).$$

Відрізок інтегрування  $[0; \beta]$  еквідистантними точками  $0 < \tau_1 < \dots < \tau_n < \tau_{n+1} = \beta$  поділено на відрізки однакової величини  $\Delta\tau = \tau_{k+1} - \tau_k$ .

Гаусовий функціонал

$$\Psi_0[\xi, \eta] = \sum_{i,j=0}^N \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta \left[ \xi_i(\tau) M_{ij} \xi_j(\tau) + \eta_i(\tau) K_{ij} \eta_j(\tau) \right] d\tau$$

визначає імовірнісну міру, для якої справедлива властивість

$$\iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] e^{-\beta\Psi_0[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]} = 1.$$

Функціонал температурної матриці розсіяння

$$\hat{S}[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \hat{T}_\tau \exp \left( - \int_0^\beta \hat{R}(\xi(\tau), \eta(\tau)) d\tau \right). \quad (20)$$

Підінтегральна операторна функція

$$\hat{R}(\xi(\tau), \eta(\tau)) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \xi_i(\tau) M_{ij} \delta \hat{m}_j(\tau) + i \sum_{j=0}^N \sum_{j=0}^N \eta_i(\tau) K_{ij} \delta \hat{n}_j(\tau) + \Delta \hat{H}_{\text{еф}}(\tau) \quad (21)$$

є лінійною за операторами флуктуацій заряду та магнітного моменту атомів. Залежність операторів від  $\tau$  задається представленням взаємодії з оператором енергії  $\hat{H}_0$  базисної системи відліку

$$a_{j\sigma}(\tau) = e^{\tau(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} a_{j\sigma} e^{-\tau(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})}, \quad j = 0, 1, \dots, N. \quad (22)$$

Символ  $\hat{T}_\tau$  в (20) – оператор хронологічного впорядкування уявних "часів  $\tau$ ".

Загалом, статистичну суму можна подати у формі функціонального інтеграла

$$e^{-\beta\Omega} = \iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] e^{-\beta\Psi_0[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]} \times \text{Tr} \hat{T}_\tau \exp \left( - \int_0^\beta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) d\tau \right). \quad (23)$$

Тут операторна функція

$$\hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) = C + \hat{H}_0 - \mu\hat{N} + \hat{R}(\xi(\tau), \eta(\tau)). \quad (24)$$

З формули (23) видно, що проблема обчислення статистичної суми багаточастинкової моделі зводиться до задачі про підсистему не взаємодіючих між собою електронів, що знаходиться у залежних від "часу  $\tau$ " випадкових полях  $\xi(\tau)$  та  $\eta(\tau)$ , розподілених за гаусовим законом та розсіюються на неоднорідному ефективному потенціалі.

Означимо функціонал

$$\Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = -\frac{1}{\beta} \ln \left[ \text{Tr} \hat{T}_\tau \exp \left( - \int_0^\beta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) d\tau \right) \right]. \quad (25)$$

Тоді велика статистична сума (23) записується у компактній формі такого функціонального інтеграла:

$$e^{-\beta\Omega} = \iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] e^{-\beta\Psi[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]}. \quad (26)$$

У цьому виразі

$$\Psi[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \Psi_0[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] + \Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] \quad (27)$$

має зміст функціоналу термодинамічного потенціалу.

За означенням, нормальні  $n$ -точкові електронні температурні функції Гріна

$$G_{j_1\sigma_1, \dots, j_{2n}\sigma_{2n}}(\tau_1, \dots, \tau_{2n}) \equiv G(1, \dots, n) \stackrel{\text{def}}{=} (-1)^n \langle \hat{T}_\tau \tilde{a}_1(\tau_1) \dots \tilde{a}_n(\tau_n) \tilde{a}_{n+1}^+(\tau_{n+1}) \dots \tilde{a}_{2n}^+(\tau_{2n}) \rangle. \quad (28)$$

Тут через  $\tilde{a}_m(\tau)$ ,  $\tilde{a}_m^+(\tau)$  позначено оператори знищення та породження електронів в одночастинкових станах  $\{j_m; \sigma_m\}$ ,  $m = 0, 1, \dots, N$ , які залежать від "часів  $\tau$ " через зображення Гейзенберга з повним оператором енергії (1):

$$\tilde{a}_{j\sigma}(\tau) = e^{\tau H} a_{j\sigma} e^{-\tau H}, \quad j = 0, 1, \dots, N.$$

Використовуючи означення температурної матриці розсіяння [25]

$$\hat{S}(\tau) = \hat{T}_\tau \exp \left( - \int_0^\beta \hat{H}_{\text{int}}(\tau) d\tau \right),$$

$n$ -точкові функції Гріна можна перетворити до вигляду

$$G(1, \dots, n) = (-1)^n \frac{\langle \hat{T}_\tau a_1(\tau_1) \dots a_{2n}^+(\tau_{2n}) \hat{S}(\tau) \rangle_0}{\langle \hat{S}(\tau) \rangle_0},$$

де тепер часова залежність електронних операторів задається представленням взаємодії (22), а символ  $\langle \dots \rangle_0$  – середнє термодинамічне значення за великим канонічним ансамблем з оператором енергії  $\hat{H}_0$ .

Після нескладних перетворень, враховуючи означення функціоналу температурної матриці розсіяння, нормальні  $n$ -точкові температурні електронні функції Гріна можна переписати у формі такого функціонального інтеграла:

$$G(1, \dots, n) = (-1)^n \left\langle \frac{\langle \hat{T}_\tau a_1(\tau_1) \dots a_{2n}^+(\tau_{2n}) \hat{S}[\xi, \eta] \rangle_0}{\langle \hat{S}[\xi, \eta] \rangle_0} \right\rangle_\Psi. \quad (29)$$

Тут символом

$$\langle \dots \rangle_\Psi = \frac{\iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] (\dots) \exp(-\beta \Psi[\xi(\cdot), \eta(\cdot)])}{\iint D[\xi(\cdot)] D[\eta(\cdot)] \exp(-\beta \Psi[\xi(\cdot), \eta(\cdot)])}$$

позначено операцію обчислення функціонального середнього значення.

В нашій моделі виникає задача самоузгодженого обчислення середніх термодинамічних значень величини заряду атомаів  $\langle \hat{n}_j \rangle$  та їх магнітного моменту  $\langle \hat{m}_j \rangle$  ( $j = 0, \dots, N$ ). Для самоузгодженого розрахунку таких величин можна виходити із загального принципу – мінімуму термодинамічного потенціалу:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega}{\partial \langle \hat{n}_j \rangle} = 0, & 0 \leq j \leq N \\ \frac{\partial \Omega}{\partial \langle \hat{m}_j \rangle} = 0, & 0 \leq j \leq N \end{cases} \quad (30)$$

У межах пропонованого методу функціонального інтегрування можна отримати еквівалентну до (30) систему рівнянь без попереднього знаходження явного виразу для термодинамічного потенціалу  $\Omega$ . Виходимо з очевидних тотожностей

$$\langle \delta \hat{n}_j \rangle = 0, \quad \langle \delta \hat{m}_j \rangle = 0, \quad j = 0, \dots, N.$$

Тоді, використовуючи означення функціоналу термодинамічного потенціалу, знаходимо систему рівнянь

$$\begin{cases} \left\langle \frac{\delta \Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]}{\delta \xi_j(\tau)} \right\rangle_\Psi = 0, & 0 \leq j \leq N \\ \left\langle \frac{\delta \Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]}{\delta \eta_j(\tau)} \right\rangle_\Psi = 0, & 0 \leq j \leq N \end{cases} \quad (31)$$

для розрахунку самоузгоджених значень термодинамічних середніх  $\langle \hat{n}_j \rangle$  та  $\langle \hat{m}_j \rangle$ .

### III. Наближені схеми обчислення термодинамічного потенціалу та функції Гріна

Складність математичних викладок знаходження термодинамічного потенціалу розглянутої моделі хемосорбції за допомогою методу функціонального інтегрування переноситься на розрахунок аналітичного вигляду функціоналу (25) та наступного обчислення функціональних інтегралів у (26). Зрозуміло, що така задача може бути вирішена лише наближено, шляхом застосування теорії збурень або різного виду апроксимацій.

Розглянемо тут можливі шляхи побудови функціоналу термодинамічного потенціалу, коли характерні параметри кулонівських електростатичних і обмінних кореляційних взаємодій та гібридаційних інтегралів малі у порівнянні з шириною  $W$  поверхневої електронної зони. За такої умови доцільно застосувати наближений метод побудови аналітичного виразу для функціоналу  $\Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]$  у вигляді ряду теорії збурень [22, 16]. З цією метою операторну функцію (24) переписемо у формі

$$\hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) = C + \hat{H}_0 - \mu \hat{N} + \Delta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)), \quad (32)$$

де, відповідно, оператор незбуреної системи

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \mathcal{E}_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} (E_\sigma - \mu) d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma}, \quad (33)$$

$$\Delta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}(\mathbf{q} \neq 0)} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \Delta_{\mathbf{q}}^\sigma a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \left( V_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) d_{0\sigma}(\tau) + V_{\mathbf{k}}^* d_{0\sigma}^+(\tau) a_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \right) + \hat{R}(\xi(\tau), \eta(\tau)). \quad (34)$$

Тут зроблено перехід від вузлового до імпульсного представлення, застосовуючи перетворення Фур'є на плоскій ґратці

$$a_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}; \quad a_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N a_{j\sigma} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}.$$

Хвильовий вектор  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y\}$  набуває своїх значень в межах першої зони Бриллюена:  $-\pi/d \leq k_\alpha \leq \pi/d$ ,

$\alpha = x, y$ . Спектр електронів хаббардівських поверхневих електронних зон

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}, \sigma} = \sum_{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \tilde{T}_{ij}^\sigma e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (35)$$

де матричні елементи

$$\tilde{T}_{lj}^\sigma = \begin{cases} \mathcal{E}_0 + \Delta_0^\sigma, & l = j = \overline{1, N} \\ T_{lj}, & 1 \leq l \neq j \leq N. \end{cases} \quad (36)$$

Величина середнього значення зміщення центрів зон виражається формулою

$$\Delta_0^\sigma = \lim_{|q| \rightarrow 0} \Delta_q^\sigma, \quad (37)$$

де фур'є-коефіцієнти неоднорідного у площині поверхні потенціалу

$$\Delta_q^\sigma = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \Delta \mathcal{E}_j^\sigma e^{-iqR_j}; \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_j^\sigma &= \Phi_a(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) + U_0(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) \langle \hat{n}_0 \rangle + \\ &+ U_s \langle \hat{n}_{j, -\sigma} \rangle + \sum_{i=1}^N U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \langle \hat{n}_i \rangle. \end{aligned} \quad (39)$$

Коефіцієнти

$$V_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^N V_{j,0} e^{-ikR_j} \quad (40)$$

характеризують інтенсивності процесів перескоку електронів "поверхнева зона - адсорбований атом".

Залежність електронних операторів в операторі збурення (34) задається представленням взаємодії з гамільтоніаном  $\hat{H}_0$ :

$$a_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = e^{\tau(\hat{H}_0 - \mu\hat{H})} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{-\tau(\hat{H}_0 - \mu\hat{H})}.$$

Таким же законом задається "часова" еволюція операторів  $\delta \hat{m}_j(\tau)$  та  $\delta \hat{n}_j(\tau)$  в  $\hat{R}(\xi(\tau), \eta(\tau))$ , що виражається формулою (21).

З формул (33)–(34) видно, що до оператора збурення віднесено енергію, зумовлену розсіянням електронів просторово неоднорідному потенціалі та перерозподілом заряду в площині поверхні під впливом адсорбованого атома. Крім цього до збурення включено також гібридизаційну складову оператора енергії.

Роль базисної системи відліку у такому підході випадку відіграє підсистема не взаємодіючих електронів, що знаходяться у зовнішніх самоузгоджених полях. Термодинамічний потенціал великого канонічного ансамблю для базисної системи (33), згідно з формулою (17),

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= C - \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \ln \left[ 1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}, \sigma} - \mu)} \right] - \\ &- \frac{1}{\beta} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \ln \left[ 1 + e^{-\beta(E_\sigma - \mu)} \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Рівняння для знаходження хімічного потенціалу

$$\sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \left[ \frac{1}{1 + e^{-\beta(E_\sigma - \mu)}} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}, \sigma} - \mu)}} \right] = N_e, \quad (42)$$

де  $N_e$  – загальна кількість електронів у системі.

Будемо вважати оператор  $\Delta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau))$  у виразі (32) в певному сенсі малим у порівнянні з  $\hat{H}_0$ . За таких умов розв'яжемо функціонал  $\Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]$  у формальний поліноміальний функціональний ряд за польовими змінними  $\xi(\tau)$  та  $\eta(\tau)$ , застосовуючи метод семінваріантів. Тоді

$$\Psi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \sum_{m \geq 1} \Phi_m[\xi(\cdot), \eta(\cdot)], \quad (43)$$

де функціональний моном  $m$ -го порядку

$$\Phi_m[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \frac{(-1)^m}{m!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_m \langle \hat{T}_\tau \Delta \hat{H}(\xi(\tau_1), \eta(\tau_1)) \times \dots \times \Delta \hat{H}(\xi(\tau_m), \eta(\tau_m)) \rangle_0^{\text{irr}} \quad (44)$$

Символом  $\langle \dots \rangle_0^{\text{irr}}$  тут і всюди далі позначена операція розрахунку незвідного термодинамічного середнього з оператором  $\hat{H}_0$ .

Функціональний моном першого порядку

$$\begin{aligned} \Phi_1[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] &= - \int_0^\beta d\tau \langle \hat{T}_\tau \Delta \hat{H}(\xi(\tau), \eta(\tau)) \rangle_0^{\text{irr}} = \\ &= - \int_0^\beta d\tau \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}(\mathbf{q} \neq 0)} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \Delta_q^\sigma \langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) \rangle_0^{\text{irr}} - \\ &- \int_0^\beta d\tau \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \left[ V_{\mathbf{k}} \langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) d_{0\sigma}(\tau) \rangle_0^{\text{irr}} + e.c. \right] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \int_0^\beta d\tau \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \left[ \xi_i(\tau) M_{ij} \langle \hat{T}_\tau \delta \hat{m}_j(\tau) \rangle_0^{\text{irr}} + \right. \\ &\left. + i \eta_i(\tau) K_{ij} \langle \hat{T}_\tau \delta \hat{n}_j(\tau) \rangle_0^{\text{irr}} \right] = 0, \end{aligned}$$

оскільки  $\langle \hat{T}_\tau \delta \hat{n}_j(\tau) \rangle_0 = 0$  та  $\langle \hat{T}_\tau \delta \hat{m}_j(\tau) \rangle_0 = 0$  за означенням оператора флуктуацій. Відповідно кореляційна функція  $\langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) \rangle_0 = 0$ , якщо  $\mathbf{q} \neq 0$  та  $\langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) d_{0\sigma}(\tau) \rangle_0 = 0$  завдяки аналітичній структурі оператора  $\hat{H}_0$  базисної системи відліку.

Функціональний моном другого порядку можна записати у адитивній формі

$$\Phi_2[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \Omega_1 + \Omega_2 + F_2[\xi(\cdot), \eta(\cdot)]. \quad (45)$$



Доданки, які не залежать від польових змінних, дають вклад у термодинамічний потенціал пропорційний  $|\Delta_{\mathbf{q}}^\sigma|^2$  та  $|V_{\mathbf{k}}|^2$ , відповідно. Зокрема, поправка

другого порядку до термодинамічного потенціалу моделі за потенціалом розсіяння на просторових неоднорідностях

$$\Omega_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1 (\mathbf{q}_1 \neq 0)} \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2 (\mathbf{q}_2 \neq 0)} \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \Delta_{\mathbf{q}_1}^{\sigma_1} \Delta_{\mathbf{q}_2}^{\sigma_2} \int_0^\beta \int_0^\beta \langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^+(\tau_1) a_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}_1, \sigma_1}(\tau_1) a_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^+(\tau_2) a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}_2, \sigma_2}(\tau_2) \rangle_0^{\text{irr}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (46)$$

Незвідне середнє значення хронологічно упорядкованого добутку фермі-операторів під символом інтеграла в останній формулі можна обчислити за допомогою теореми Віка [25]. Для цього зручно попередньо перейти до частотного представлення операторів вторинного квантування

$$a_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \sum_{\nu} a_{\mathbf{k}\nu\sigma} e^{-i\tau\nu}; \quad a_{\mathbf{k}\sigma}^+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \sum_{\nu} a_{\mathbf{k}\nu\sigma}^+ e^{i\tau\nu}.$$

Частоти  $\nu = (1 + 2\pi)n/\beta$  приймають дискретні значення, де  $n \in \mathbb{Z}$ . В результаті перетворень з формули (46) знаходимо остаточний вираз для поправки  $\Omega_1$  до термодинамічного потенціалу

$$\Omega_1 = -\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma (\mathbf{k} \neq 0)} |\Delta_{\mathbf{k}}^\sigma|^2 \chi^{\sigma, \sigma}(\mathbf{k}, 0). \quad (47)$$

Тут

$$\chi^{\sigma, \sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q}, \nu} G_0^\sigma(\mathbf{q}, \nu) G_0^\sigma(\mathbf{q} - \mathbf{k}, \nu + \omega) =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{q}, \sigma} - n_{\mathbf{q} + \mathbf{k}, \sigma}}{\omega + \mathcal{E}_{\mathbf{q} + \mathbf{k}, \sigma} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}, \sigma}} \quad (48)$$

– поперечна динамічна сприйнятливість електронів поверхневих зон. Частоти  $\omega = 2\pi n$ ,  $n/\beta \in \mathbb{Z}$ . Відповідно до означення (28) одночастинкові функції Гріна не взаємодіючих делокалізованих електронів

$$G_0^\sigma(\mathbf{q}, \tau) = -\langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{q}, \sigma}(\tau) a_{\mathbf{q}, \sigma}^+(0) \rangle_0 = -e^{-\tau \mathcal{E}_{\mathbf{q}, \sigma}} \begin{cases} 1 - n_{\mathbf{q}, \sigma}, & \tau > 0 \\ -n_{\mathbf{q}, \sigma}, & \tau < 0. \end{cases}$$

Функція  $n_{\mathbf{q}, \sigma} = [1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_{\mathbf{q}, \sigma} - \mu)}]^{-1}$  – розподіл Фермі-Дірака.

За схожою схемою обчислюється доданок

$$\Omega_2 = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{q}}^* \int_0^\beta \int_0^\beta \left[ \langle \hat{T}_\tau a_{\mathbf{k}\sigma_1}^+(\tau_1) d_{0\sigma_1}(\tau_1) d_{0\sigma_2}^+(\tau_2) a_{\mathbf{q}, \sigma_2}(\tau_2) \rangle_0^{\text{irr}} + e.c. \right] d\tau_1 d\tau_2. \quad (49)$$

у формулі (45), який характеризує вклад у термодинамічний потенціал від гібридизаційних процесів.

Квадратичний функціонал за польовими змінними має таку структуру

$$F_2[\xi(\cdot), \eta(\cdot)] = \int_0^\beta \int_0^\beta \sum_{i=0}^N \sum_{i=0}^N \left[ \mathfrak{M}_{ij}(\tau, \tau') \xi_i(\tau) \xi_j(\tau) + \mathfrak{N}_{ij}(\tau, \tau') \xi_i(\tau) \eta_j(\tau) + \mathfrak{P}_{ij}(\tau, \tau') \eta_i(\tau) \eta_j(\tau) \right] d\tau d\tau'.$$

Коефіцієнти квадратичної форми  $\mathfrak{M}_{ij}(\tau, \tau')$ ,  $\mathfrak{N}_{ij}(\tau, \tau')$  та  $\mathfrak{P}_{ij}(\tau, \tau')$  визначаються через кореляційні функції не взаємодіючої електронної підсистеми. Наприклад,

$$\mathfrak{M}_{ij}(\tau, \tau') = \sum_{l=0}^N \sum_{n=0}^N M_{il} \langle \hat{T}_\tau \delta \hat{m}_l(\tau) \delta \hat{m}_n(\tau') \rangle_0^{\text{irr}} M_{nj}.$$

Величини  $\langle \hat{T}_\tau \delta \hat{m}_l(\tau) \delta \hat{m}_n(\tau') \rangle_0^{\text{irr}}$  легко обчислити за допомогою теореми Віка.

## Висновки

Запропоновані у цій роботі узагальнення відомої в теорії хемосорбції мікроскопічної моделі Ньунса-Андерсона суттєво розширюють можливості останньої щодо опису значно ширшого класу реальних фізичних об'єктів. Зокрема, модель рівноправно враховує поряд з хаббардівськими взаємодіями також електростатичні взаємодії між локалізованими на різних атомах електронами та зберігається явна аналітична залежність матричних елементів оператора Гамільтона від просторової конфігурації системи – "кристалічна поверхня + адатом". Це дозволяє адекватно описати хемосорбцію простих атомів на поверхнях систем із сильними міжелектронними кореляціями (сполуки з перехідними та рідкісноземельними елементами, напівпровідникові системи тощо).

У квантовій теорії розвинуті різні підходи до функціонального інтегрування мікроскопічних моделей багаточастинкових систем [14, 16]. Кожна з версій методу функціонального інтегрування має свої

переваги і слабкі сторони. У цій роботі розвивається метод функціонального інтегрування за бозе-полями, що базується на використанні перетворення Стратоновича-Хаббарда. Особливою і визначальною рисою такого підходу є та обставина, що бозе-поля  $\xi_j(\tau)$  та  $\eta_j(\tau)$  спряжені до спостережуваних фізичних величин – заряду та магнітного моменту атомів моделі.

Характерною особливістю розвинутої в цій роботі моделі хемосорбції є те, що вона містить невелике число вільних параметрів, яким можна надати строгий фізичний зміст. Це, зокрема, ефективні значення радіусів Бора атомних орбіталей ( $a_0$ ,  $a_s$ ) та період  $d$  плоскої квадратної ґратки, яку утворюють атоми поверхневого шару.

Вище описана загальна схема функціонального інтегрування моделі, подані основні означення і співвідношення. Обчислення коефіцієнтів функціоналу термодинамічного потенціалу та розрахунок термодинамічних функцій за теорією збурень у квадратичному наближенні буде проведено у наступній роботі.

## Додаток

Вибір гамільтоніана моделі у спрощеній формі (2) визначається умовою малості інтегралів перекриття електронних орбіталей адсорбованого атома та атомів поверхневої ґратки, які вибираються у формі водневоподібних атомних  $s$ -функцій

$$\varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|}{a_0}\right),$$

$$\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_s^3}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}{a_s}\right), \quad j = \overline{1, N}.$$

Тут  $a_0$  та  $a_s$  – вільні параметри моделі (ефективні значення радіусів Бора  $s$ -орбіталей).

Інтеграл перекриття орбіталей адсорбованого атома та  $j$ -го атома поверхні

$$\begin{aligned} S_{0j} &\equiv S(|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|) = \int \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{8\gamma^{5/2}}{(\gamma^2 - 1)^3} \frac{1}{R_{0j}} \left[ \left( 4\gamma + \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma} R_{0j} \right) e^{-R_{0j}} + \right. \\ &\quad \left. + [(\gamma^2 - 1)R_{0j} - 4\gamma] e^{-R_{0j}/\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (D.1)$$

Тут  $R_{0j} = |\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|/a_0$  – міжатомна віддаль в одиницях ефективного радіуса Бора  $a_0$ ; параметр  $\gamma = a_s/a_0$ . З цієї формули, переходячи до границі  $\gamma \rightarrow 1$  і в остаточному виразі замінивши  $a_0$  на  $a_s$ , знаходимо інтеграл перекриття електронних орбіталей поверхневих атомів

$$\begin{aligned} S_{ij} &\equiv S(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \int \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{r} = \\ &= \left( 1 + \tilde{R}_{ij} + \frac{1}{3} \tilde{R}_{ij}^2 \right) \exp(-\tilde{R}_{ij}), \end{aligned} \quad (D.2)$$

де  $\tilde{R}_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|/a_s$  – віддаль в одиницях ефективного радіуса Бора  $a_s$ . У випадку квадратної ґратки  $\min_{i \neq j} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = d$ , де  $d$  – період ґратки. Отже, інтеграл перекриття  $0 \leq S_{ij} < 1$ , якщо задовольняється умова  $\delta = a_s/d < 1$ .

Інтеграл кулонівської взаємодії між електронами, один з яких локалізований на адсорбованому атомі, а другий на  $j$ -ому атомі поверхневого шару

$$U_0(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) = \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{R_{j0}} \left[ 1 - \frac{1}{(1 - \gamma^2)^2} \left( \frac{3\gamma^2 - 1}{\gamma^2 - 1} + R_{j0} \right) e^{-2R_{j0}} - \frac{\gamma^4}{(\gamma^2 - 1)^2} \left( \frac{\gamma^2 - 3}{\gamma^2 - 1} + \frac{R_{j0}}{\gamma} \right) e^{-2R_{j0}/\gamma} \right]. \quad (D.3)$$

З цієї формули в границі  $\gamma \rightarrow 1$ , замінивши параметр  $a_0$  на  $a_s$ , отримуємо

$$U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \frac{e^2}{a_s} \frac{1}{\tilde{R}_{ij}} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{11}{8} \tilde{R}_{ij} + \frac{3}{4} \tilde{R}_{ij}^2 + \frac{1}{6} \tilde{R}_{ij}^3 \right) e^{-2\tilde{R}_{ij}} \right] \quad (D.4)$$

– інтеграл ефективної взаємодії електронів, локалізованих на різних атомах поверхні.

З останньої формули знаходимо також, що параметр хаббардівської взаємодії

$$U_s = \lim_{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \rightarrow 0} U_s(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \frac{5e^2}{8a_s}. \quad (D.5)$$

Інтеграл

$$\Phi_a(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) = \int |\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)|^2 V_a(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) d\mathbf{r}$$

характеризує величину зміщення енергії зв'язаного стану  $j$ -го атома поверхні під дією потенціалу

$V_a(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) = -Z_0 e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|$ , індукованого адсорбованим атомом. Аналітичний вираз ефективного потенціалу

$$\Phi_a(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) = -\frac{Z_0 e^2}{a_B} \frac{1}{R_{j0}} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{R_{j0}}{\gamma} \right) e^{-2R_{j0}/\gamma} \right]. \quad (D.6)$$

Тут  $Z_0$  та  $a_B$  – зарядове число атома і радіус Бора. Відповідно, інтеграл

$$\Phi_s(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) = \int |\varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)|^2 V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{r}$$

– середнє значення енергії електрона, локалізованого на адсорбованому атомі, в потенціальному полі

$V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) = -Z_s e^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$ , індукованому іоном поверхні:

$$\Phi_s(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0|) = -\frac{Z_s e^2}{a_B} \frac{1}{R_{j0}} \left[ 1 - (1 + R_{j0}) e^{-2R_{j0}} \right]. \quad (D.7)$$

Вираз для середнього квантовомеханічного значення енергії електрона в зв'язаному стані  $\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  у потенціальному полі  $i$ -ого атома поверхні

$$\Phi_{ss}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \int |\Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)|^2 V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) dr$$

відразу знаходимо з формули (D.7)

$$\Phi_{ss}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = -\frac{Z_s e^2}{a_B} \frac{1}{\tilde{R}_{ij}} \left[ 1 - (1 + \tilde{R}_{ij}) e^{-2\tilde{R}_{ij}} \right]. \quad (D.8)$$

$$V_{0j} = \frac{e^2}{a_0} S_{0j} + \frac{e^2}{a_s} \frac{4\gamma^{3/2}}{(1 - \gamma^2)^2} \left[ \left( 2\gamma + (\gamma^2 - 1) \frac{R_{0j}}{\gamma} \right) e^{-R_{0j}} - 2\gamma e^{-R_{0j}/\gamma} \right]. \quad (D.9)$$

З другого доданку останнього співвідношення, переходячи до границі  $\gamma \rightarrow 1$  знаходимо вираз для матричних елементів  $T_{ij}$ , які характеризують імовірності переходу електронів між станами різних атомів поверхні

$$T_{ij} = \int \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) dr = -\frac{e^2}{a_s} \left( 1 + \tilde{R}_{ij} \right) \exp(-\tilde{R}_{ij}). \quad (D.10)$$

Матричні елементи  $V_{0j} \equiv V(|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|)$  в операторі Гамільтона (4), які характеризують імовірності переходу електронів із зв'язаного стану адсорбованого атома в локалізовані стани поверхневих атомів, за умови малості інтеграла перекриття  $S_{0j}$  виражаються формулою

$$V_{0j} = E_0 S_{0j} + \int \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) V_s(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \Psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) dr.$$

Звідси для випадку  $s$ -орбіталей та кулонівського потенціалу взаємодії знаходимо аналітичний вираз

Через коефіцієнти  $T_{ij}$  виражається закон дисперсії електронів у поверхневій енергетичній зоні. Для випадку вузьких зон (малі значення інтегралів перекриття  $S_{ij}$ ) та плоскої квадратної ґратки закон дисперсії

$$\mathcal{E}_k = 2W (\cos k_x d + \cos k_y d), \quad (D.11)$$

де  $W = T(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = d)$  – півширина електронної поверхневої зони.

## Література

- [1] Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина: Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 432 с.
- [2] Дункен Х., Лигин В.Н. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. – М.: Мир, 1980. – 288 с.
- [3] Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 332 с.
- [4] Гомер Р. Некоторые вопросы теории хемосорбции // Новое в исследовании поверхности твердого тела. Выпуск 1 / Под ред. Т. Джададавайя и Р. Венселова: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – С. 189-210.
- [5] Ейнштейн Т., Герц Дж., Шриффер Дж. Проблемы теории хемосорбции // Теория хемосорбции. – М.: Мир, 1983. – С. 256-327.
- [6] Лэнг Н. Применение метода функционала плотности к изучению электронной структуры металлических поверхностей и систем типа металл-адсорбат // Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – С. 318-395.
- [7] Dong W., Ledenau V., Sautet Ph., Eichler A., Hafner J. Hydrogen adsorption on palladium: a comparative theoretical study of different surfaces // Surface Science – 1998. Vol. 411. – P.123-136.
- [8] Klinke D.J., Broadbelt L.J. A theoretical study of hydrogen chemisorption on Ni(111) and Co(0001) surfaces // Surface Science – 1999. Vol. 429. – P. 169-177.
- [9] Garcia-Vidal F.J., Martin-Rodero A., Flores F., Ortega J., Perez R. Molecular-orbital theory for chemisorption: The case of H on normal metals // Phys. Rev. (B) – 1991. Vol. 44, №20. – P. 11412-11431.
- [10] Newns D.M. Self-consistent model of hydrogen chemisorption // Phys. Rev. – 1969. Vol.178, №3. – P. 1123-1135.
- [11] Anderson P.W. Localized Magnetic States in Metals // Phys. Rev. – 1961. Vol.124, №1. – P. 41-53.

- [12] Bennett A.J., Falicov L.M. Theory of the electronic configuration of a metallic surface-adsorbed system // *Phys. Rev.* – 1966. Vol.151, №2. – P.512–518.
- [13] Grimley T.B. The electron density in a metal near chemisorbed atom or molecule // *Proc.Phys. Soc.* – 1967. Vol.92, №3. – P. 776-782.
- [14] Попов В.Н. Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике. – М.: Атомиздат, 1976. – 256 с.
- [15] Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. – М.: Мир, 1988. – 288 с.
- [16] Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В. Функціональні інтеграли та їх застосування. – Львів: Вид-во НУ "ЛП", 2002. – 308 с.
- [17] Rudavskii Yu., Ponedilok G.V., Petriv Yu.I. Some aspects of tight-binding approach in chemisorption theory // *Condensed Matter Physics.* – 2000. – Т.4, №1(25). – С. 133–140.
- [18] Стратонович Р.Л. Об одном методе вычисления квантовых функций распределения // *Докл. АН СССР* – 1957. Т. 115, №6. – P. 1097–1100.
- [19] Hubbard. The magnetism of iron // *Phys. Rev.(B)* – 1979. Vol. 19, 5. – P. 2626–2636.
- [20] Hamman D.R. Path integral theory of magnetic alloys // *Phys. Rev.(B)* – 1970. Vol. 2, 5. – P. 1373–1392.
- [21] Kakehashi Y. Degeneracy and quantum effect in the Hubbard model // *Phys. Rev. (B)* – 1986. Vol. 34, 5. – P. 3243–3253.
- [22] Вакарчук И.А., Рудавський Ю.К. Метод функционального интегрирования в теории спиновых систем // *ТМФ.* 1981. 49. N 2. – P. 234–247.
- [23] Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В., Петрів Ю.І. Функціональне інтегрування в теорії хемосорбції // *Фізичний збірник НТШ* – 2000. Т.4. – С. 252–267.
- [24] Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В., Петрів Ю.І., Маркович Б.В. Хемосорбція водневоподібних атомів на ідеальних поверхнях сильнокорельованих систем // *Журнал фізичних досліджень.* – 2005. (в друці).
- [25] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории в статистической физике. – М.: Физматлит, 1962. – 445 с.

## FUNCTIONAL INTEGRAL APPROACH IN THE QUANTUM THEORY OF CHEMISORPTION OF HYDROGENLIKE ATOMS

Yu. Rudavskii, G. Ponedilok

*National University "Lvivska Politechnika"  
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

The microscopic Newns-Anderson model is generalized for a description of the chemisorption phenomenon of hydrogen-like atoms on the surfaces of crystalline and amorphous nonmetallic systems in the presence of strong Coulomb electron correlations. The model is investigated with the help of the functional integration method which is based on the Stratonovich-Hubbard identity. The functional representations of the thermodynamical potential and the temperature Green functions are obtained. Some specific approximate schemes of calculation of the functional integrals are discussed.

**Keywords:** chemisorption, surface, thermodynamical potential, energy of chemisorption, functional integral, Newns-Anderson model.

**PACS:** 68.43.De; 68.43.Fg; 73.20.At; 73.20.Hb

**UDK:** 539.211; 541.183