

13.1

Роль кулоновского взаимодействия электронов адсорбата и субстрата: модель поверхностного димера

© С.Ю. Давыдов¹, А.В. Зубов², А.А. Лебедев¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2019 г.

В окончательной редакции 27 мая 2019 г.

Принято к публикации 7 июня 2019 г.

Кулоновское взаимодействие в адсорбционной системе сведено к короткодействующему отталкиванию электронов адсорбированной частицы и атома подложки, образующих поверхностный димер. Показано, что учет такого взаимодействия приводит к увеличению перехода заряда между компонентами димера и уменьшению перехода заряда между димером и металлической подложкой, вызванного вариацией уровня Ферми адсорбционной системы.

Ключевые слова: кулоновское отталкивание, функция Грина, переход заряда, адсорбат, субстрат.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48232.17895

Интерес к роли кулоновского взаимодействия в задаче об адсорбции возник с момента появления первой работы [1], где использовался гамильтониан Андерсона [2], в рамках которого рассматривалось кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами на адатоме (внутриатомное кулоновское отталкивание). Результаты этой и подобных работ были обобщены на случай конечной концентрации адатомов вплоть до монослойного покрытия [3,4]. В дальнейшем было учтено также отталкивание электронов, принадлежащих соседним атомам адсорбированного слоя (межатомное кулоновское отталкивание) [4]. В настоящей работе мы рассмотрим кулоновское отталкивание электронов адсорбированной частицы и подложки и выясним, как учет такого взаимодействия влияет на переход заряда. Удобнее всего осуществить эту программу, воспользовавшись моделью поверхностного димера [5], которая строится следующим образом.

Рассмотрим свободный (не связанный с подложкой) димер, состоящий из частицы, изначально содержащей на орбитали с энергией ε_a один электрон (дырку), и связанный с этой частицей поверхностный атом подложки, характеризуемый одноэлектронным уровнем с энергией ε_s . Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H_{dim}^0 = \varepsilon_s \hat{n}_s + \varepsilon_a \hat{n}_a + G \hat{n}_s \hat{n}_a - t(s^+ a + a^+ s). \quad (1)$$

Здесь G — межатомное кулоновское отталкивание, $\hat{n}_s = s^+ s$ и $\hat{n}_a = a^+ a$ — операторы чисел заполнения для атома подложки в состоянии $|s\rangle$ и частицы в состоянии $|a\rangle$, $s^+(s)$ и $a^+(a)$ — соответствующие операторы рождения (уничтожения), t — энергия перехода электрона между частицей и поверхностным атомом подложки. В рамках расширенной теории Хартри–Фока [1–4] гамильтониан (1) можно преобразовать к виду

$$H_{dim}^0 = w_s \hat{n}_s + w_a \hat{n}_a - t(s^+ a + a^+ s) - G n_s n_a, \quad (2)$$

где $w_{s(a)} = \varepsilon_{s(a)} + G n_{a(s)}$, $n_{s(a)} = \langle \hat{n}_{s(a)} \rangle$, $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию гамильтониана (1). Исходя из уравнения Дайсона [1–4] получим функции Грина, соответствующие гамильтониану (2). Они равны

$$G_{a(s)}^0(\omega) = \frac{g_{a(s)}(\omega)}{1 - g_a(\omega)g_s(\omega)t^2}, \quad (3)$$

где $g_{a(s)}^{-1}(\omega) = \omega - w_{a(s)} + i0^+$. Локальные уровни димера, определяемые полюсами функций Грина (3), равны

$$\omega_{\pm} = \bar{w} \pm R/2, \quad R = \sqrt{\Delta^2 + 4t^2}, \quad (4)$$

где $\bar{w} = (w_a + w_s)/2$, $\Delta = w_a - w_s$. Соответствующие плотности состояний $\rho_{a(s)}^0(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{a(s)}^0(\omega)$ для частицы и атома

$$\rho_{a(s)}^0(\omega) = D_{\pm} \delta(\omega - \omega_{\pm}) + D_{\pm} \delta(\omega - \omega_{\mp}),$$

$$D_{\pm} = (1 \pm \Delta/R)/2, \quad (5)$$

где $\delta(\dots)$ — дельта-функция Дирака. Отметим, что состояния ω_{-} и ω_{+} отвечают связывающим и антисвязывающим состояниям димера, а множители D_{-} и D_{+} — вероятностям заполнения этих состояний.

Учтем теперь взаимодействие димера с подложкой. Исходя из выражения (5) в пределе слабой связи димера с подложкой, т.е. при $\Gamma(\omega) \ll t$, легко показать, что плотности состояний компонентов димера могут быть приближенно представлены в виде

$$\begin{aligned} \rho_{a(s)}(\omega) &= D_{\pm} \rho_{+}(\omega) + D_{\pm} \rho_{-}(\omega), \\ \rho_{dim}(\omega) &= \rho_{+}(\omega) + \rho_{-}(\omega), \\ \rho_{\pm}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \omega_{\pm} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}, \end{aligned} \quad (6)$$

где функция уширения $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega)$ ($\rho_s(\omega)$ — плотность состояний подложки, V — усредненный по зоне

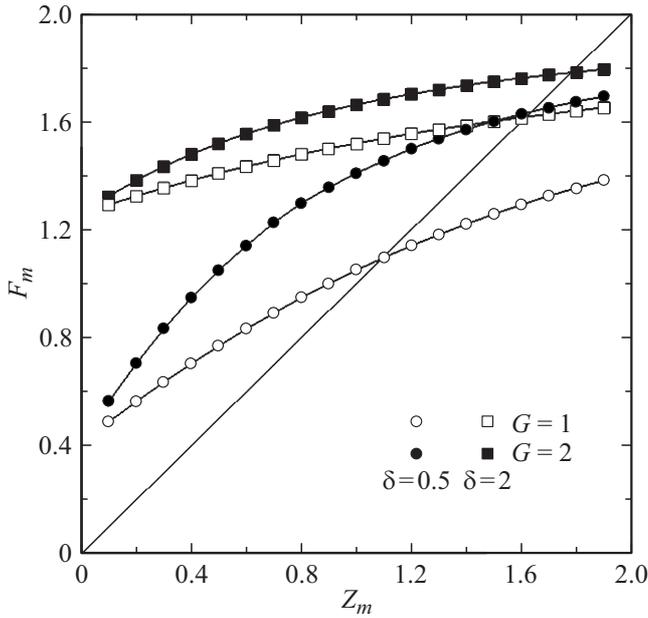


Схема решения уравнения (8). Точка пересечения прямой диагональной линии Z_m с зависимостью $F_m(Z_m)$ определяет величину перехода заряда при $\varepsilon_F = 0$ и $\Gamma_m = 0.25t$. Светлые символы — $G = t$, темные — $G = 2t$; кружки — $\delta = 0.5t$, квадраты — $\delta = 2t$. Все энергетические параметры на рисунке приведены в единицах t .

Бриллюэна подложки матричный элемент взаимодействия частица–подложка), функция сдвига локальных уровней

$$\Lambda(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\omega') (\omega - \omega')^{-1} d\omega'$$

(P — символ главного значения) [5]. Конкретизируя природу подложки, задавая ее плотность состояний $\rho_s(\omega)$, будем предполагать, что изъятие из подложки одного атома не изменяет интегральной (средней по всей бесконечной поверхности) плотности состояний подложки.

В качестве конкретной адсорбционной системы рассмотрим адсорбцию на металле [6]. Для плотности состояний подложки примем приближение бесконечно широкой зоны модели Андерсона [2,4], положив $\rho_s(\omega) = \rho_m = \text{const}$, откуда получим $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \pi V^2 \rho_m$ и $\Lambda(\omega) = \Lambda_m = 0$. Тогда плотности состояний компонентов эпитаксиального димера (эпидимера) $\rho_{a(s)}^m(\omega)$ представляют собой сумму двух лоренцевых контуров $\rho_{\pm}^m(\omega) = \Gamma_m / \pi [(\omega - \omega_{\pm})^2 + \Gamma_m^2]$ с весовыми множителями D_{\pm} (4). При температуре $T = 0$ соответствующие числа заполнения

$$n_{\pm}^m = 2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{\pm}^m(\omega) d\omega$$

(где ε_F — уровень Ферми системы) равны

$$n_{a(s)}^m = D_{\pm} n_{\pm}^m + D_{\pm} n_{\pm}^m, \quad n_{dim}^0 = n_{+}^m + n_{-}^m, \quad (7)$$

где $n_{\pm}^m = (2/\pi) \text{arccot}[(\omega_{\pm} - \varepsilon_F)/\Gamma_m]$. Здесь выражения (7) в отличие от случая $G = 0$ [5] являются системой двух уравнений.

Полагая $\varepsilon_s + \varepsilon_a + 2G = 0$, получим $\bar{w} = G(n_s + n_a - 2)$. Если при этом уровень Ферми $\varepsilon_F = 0$, то переход заряда между димером и субстратом отсутствует, так что $n_s + n_a = 2$ и $n_{\pm}^m = 1 \pm (2/\pi) \text{arctan}(R/2\Gamma_m)$, где R дается выражением (4). Поскольку с ростом G величина R увеличивается, ясно, что учет межатомного кулоновского отталкивания усиливает переход заряда $n_{-}^m - n_{+}^m = 2\nu_m = (4/\pi) \text{arctan}(R/2\Gamma_m)$ между связывающим и антисвязывающим квазиуровнями. Величина перехода заряда между компонентами димера $Z_m = n_s^m - n_a^m$ определяется из уравнения

$$Z_m = F_m, \quad F_m = 2\Delta\nu_m/R, \quad (8)$$

где $\Delta = \delta + GZ_m$ и $\delta = \varepsilon_a - \varepsilon_s$. Подчеркнем, что знак Z_m совпадает со знаком Δ и, следовательно, со знаком δ . Если $\delta = 0$, а $G \neq 0$, то вместо (8) получаем уравнение

$$(\pi\Gamma_m/2G)x = \arctan x$$

(где $x = GZ_m/2\Gamma_m$), которое имеет ненулевое решение при $\pi\Gamma_m/2G < 1$. Отметим, что в случае $\varepsilon_F = 0$ димер представляет собой диполь с зарядами $\pm Z_m/2$.

Схема решения уравнения (8) представлена на рисунке, из которого следует, что с ростом G и δ переход заряда Z_m растет. Отметим, что знак Z_m совпадает со знаком δ . Легко показать аналитически, что $dZ_m/d\delta = aZ_m$ и $dZ_m/dG = aZ_m/(1 - aG)$, где $a = dZ_m/d\Delta \approx 8t^2/R^3$ и учтено неравенство $\Gamma_m \ll R$. Значения Z_m и производных $dZ_m/d\delta$ и dZ_m/dG для случаев, изображенных на рисунке, представлены в таблице.

Пусть теперь $\varepsilon_F \neq 0$, но $|\varepsilon_F| \ll R$. Для числа заполнения димера $n_{dim} = n_{+}^m + n_{-}^m$ (см. (7)) получим в линейном по ε_F/R приближении $n_{dim} \approx 2(1 + 2\varepsilon_F\Gamma_m/\pi R^2)$ и $n_{-}^m - n_{+}^m \approx 2(1 - 2\Gamma_m/\pi R)$. Отсюда следует, что с ростом G и δ переход заряда между димером и металлом, вызванный вариацией уровня Ферми и равный $n_{dim} - 2$, уменьшается по модулю пропорционально $|\varepsilon_F|/R$, тогда как переход заряда внутри димера, пропорциональный $n_{-}^m - n_{+}^m$, не меняется.

До сих пор мы рассматривали предел $\Gamma(\omega) \ll t$. Перейдем теперь к противоположному предельному случаю сильной связи димера с подложкой. С учетом взаимодействия с подложкой выражение (3) можно переписать, заменив функции Грина $g_{a(s)}^{-1}(\omega) = \omega - w_{a(s)} + i0^+$ на $\bar{g}_{a(s)}^{-1}(\omega) = \omega - w_{a(s)} + i\Gamma_m$. Полагая $\Gamma_m \gg t$, в нулевом по t^2/Γ_m^2 приближении получим

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{a(s)}(\omega) &= \Gamma_m / \pi [(\omega - w_{a(s)})^2 + \Gamma_m^2], \\ \bar{n}_{a(s)} &= (2/\pi) \text{arccot}[(w_{a(s)} - \varepsilon_F)/\Gamma_m]. \end{aligned} \quad (9)$$

Систему уравнений для $\bar{n}_{a(s)}$ можно свести к одному самосогласованному уравнению $G\bar{Z}_m\eta/\Gamma_m = \tan(\pi\bar{Z}_m/2)$, имеющему ненулевое решение при $\pi\Gamma_m/2G < \eta \leq 1$,

Зависимость перехода заряда Z_m между компонентами димера от параметров δ и G в режиме слабой связи димер–подложка (значения δ и G приведены в единицах t , производные $dZ_m/d\delta$, dZ_m/dG и $dZ_m/d\varepsilon_F$ — в единицах t^{-1})

| Параметр | $\delta = 0.5, G = 1$ | $\delta = 2, G = 1$ | $\delta = 0.5, G = 2$ | $\delta = 2, G = 2$ |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| $Z_m(\varepsilon_F = 0)$ | 1.63 | 1.70 | 1.10 | 1.62 |
| $dZ_m/d\delta(\varepsilon_F = 0)$ | 0.48 | 0.18 | 0.17 | 0.04 |
| $dZ_m/dG(\varepsilon_F = 0)$ | 0.91 | 0.21 | 0.21 | 0.04 |

где $\bar{Z}_m = \bar{n}_s - \bar{n}_a$, $\eta = \sin(\pi\bar{n}_s/2) \sin(\pi\bar{n}_a/2)$. Таким образом, в режиме сильной связи адсорбат–адсорбент, так же как и в режиме слабой связи, величина \bar{Z} растет с ростом G . Полагая число заполнения димера $\bar{n}_{dim} = \bar{n}_s + \bar{n}_a = 2 - \bar{v}$ ($|\bar{v}| \ll 1$), при $|\bar{Z}_m| \ll 1$ и $|\varepsilon_F|/\Gamma_m \ll 1$ получим $\bar{v} \approx -4\varepsilon_F/(2G + \pi\Gamma_m)$. Следовательно, с ростом G величина перехода заряда, вызванного изменением уровня Ферми, понижается, как и в случае слабой связи. Далее с точностью до t^2/Γ_m^2 из (9) получим

$$\rho_{a(s)}(\omega) \approx \bar{\rho}_{a(s)}(\omega) \left(1 - t^2 \frac{\Gamma_m^2 - \Omega_{a(s)}(\Omega_{a(s)} + 2\Omega_{s(a)})}{D(\omega)} \right), \quad (10)$$

где $D(\omega) = \Omega_a^2 \Omega_s^2 + \Gamma_m^2(\Omega_a^2 + \Omega_s^2) + \Gamma_m^4$ и $\Omega_{a(s)} = \omega - w_{a(s)}$. Заменяя в (10) энергию $\Omega_{a(s)}$ на $\bar{\Omega}_{a(s)} = \omega - \varepsilon_{a(s)} - G\bar{n}_{s(a)}$ и пренебрегая во втором слагаемом в круглых скобках членами $\sim \bar{v}$, Z_m , получим поправку к числу заполнения $\bar{n}_{a(s)}$ порядка $\varepsilon_{a(s)}\Gamma_m t^2 / (\varepsilon_{a(s)}^2 + \Gamma_m^2)^2$ [4]. Отсюда следует, что поправка к \bar{Z}_m имеет третий порядок малости, так что ее учет не меняет качественных результатов, полученных на основании выражений (9).

Аналогичные оценки могут быть сделаны и для адсорбции на полупроводниковой и графеновой подложках (см. схемы расчетов, предложенные в [5]). Здесь, однако, мы ограничимся простейшем случае адсорбции на металле.

В заключение скажем несколько слов об области применимости модели поверхностного димера. Представляется, что предложенная модель наиболее подходит к адсорбатам, которые могут образовывать с субстратом химические соединения, стабильные в свободном состоянии. В случае металлической подложки таковыми являются, например, атомы (молекулы) кислорода (металлические оксиды [7]) и иные газовые атомы и молекулы [8], а также элементы, образующие интерметаллиды и химические соединения на основе переходных металлов [9].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] *Newns D.M.* // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 4. P. 1123–1135.
 [2] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 1. P. 41–53.

[3] *Davison S.G., Sulston K.W.* Green-function theory of chemisorption. Berlin: Springer, 2006. 211 p.
 [4] *Давыдов С.Ю.* Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2013. 235 с.; twirpx.com/file/1596114/
 [5] *Давыдов С.Ю., Zubov A.B., Лебедев А.А.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 9. С. 40–42.
 [6] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631–666.
 [7] *Henrich V.E., Cox P.A.* The surface science of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 464 p.
 [8] *Ramsier R.D., Yates J.T., Jr.* // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 12. N 6-8. P. 243–378.
 [9] *Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З.* Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 384 с.