

О ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО АТОМА

О. М. Браун

В симметричной модели Андерсона с помощью решения уравнения Дайсона вычислена плотность электронных состояний хемосорбированного атома при сильной связи адатома с подложкой. Показано, что в этом случае происходит отщепление от зоны проводимости подложки двух или четырех дискретных уровней. Отмечена неприменимость ограниченного приближения Хартри—Фока для расчета плотности электронных состояний.

Современные спектроскопические методы позволяют исследовать электронную структуру хемосорбированного атома, в частности, функцию плотности его электронных состояний $\rho(\omega)$. Вычислению этой функции посвящено большое число теоретических работ [1-6].

При слабой связи адатома с подложкой $V/W \ll 1$ (V — матричный элемент связи адатома с адсорбционным центром, W — ширина зоны проводимости металла) плотность электронных состояний адатома известна достаточно хорошо. В этом случае применимо неограниченное приближение Хартри—Фока (НХФ) [7, 8]. Корреляционные эффекты, существенные лишь при низких температурах (ниже температуры Кондо), дают дополнительный пик в функции $\rho(\omega)$ при $\omega = \epsilon_F$ ($\epsilon_F = 0$ — энергия Ферми) [1, 7].

В данной работе рассмотрен противоположный предельный случай сильной связи адатома с подложкой: $V/W \gg 1$. В этом случае часто применяют ограниченное приближение Хартри—Фока (ОХФ), которое дает разумные результаты для энергии адсорбции (ошибка $< 30\%$ [8]). Однако для плотности электронных состояний, как показано ниже, приближение ОХФ дает неверный результат.

Действительно, в случае сильной связи адатом с ближайшим адсорбционным центром $|0\rangle$ образует поверхностную молекулу, описываемую гамильтонианом

$$H_m = \sum_{\sigma} \epsilon_A n_{A\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_0 n_{0\sigma} + U n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + V \sum_{\sigma} (c_{A\sigma}^* c_{0\sigma} + \text{э. с.}) \quad (1)$$

Здесь $c_{A\sigma}^*$, $c_{A\sigma}$, $c_{0\sigma}^*$ и $c_{0\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ в состояниях $|A\rangle$ и $|0\rangle$; $n_{A\sigma} = c_{A\sigma}^* c_{A\sigma}$, $n_{0\sigma} = c_{0\sigma}^* c_{0\sigma}$; ϵ_A и ϵ_0 — энергии электрона в состояниях $|A\rangle$ и $|0\rangle$; U — кулоновское отталкивание двух электронов, занимающих одну и ту же орбиталь адатома $|A\rangle$. Задача с гамильтонианом (1) решается точно; особенно простой вид имеет решение в симметричной модели, когда $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_A = -U/2$. В этом случае функция Грина адатома [2]

$$G_A^m(\omega) = \frac{\omega(\omega^2 - 9V^2)}{(\omega^2 - \omega_2^2)(\omega^2 - \omega_4^2)} \quad (2)$$

имеет полюсы при энергиях

$$\omega = \pm \omega_{\pm} = \pm(\sqrt{U^2/16 + 4V^2} \pm \sqrt{U^2/16 + V^2}). \quad (3)$$

Зависимость ω_{\pm} и соответствующих амплитуд пиков A_{\pm} (т. е. вычетов функции Грина (2) в точках ω_{\pm}) от параметра U представлена на рис. 1. Сравнение точного решения с решением задачи с гамильтонианом (1) в приближении Хартри—Фока показывает, что если решение в приближении НХФ при $U \gg 4V$ похоже на точное, то решение в ОХФ при $U < 4V$ совершенно искажает картину — теряется полюс при энергии ω_{+} . Это остается справедливым и при учете взаимодействия поверхностной

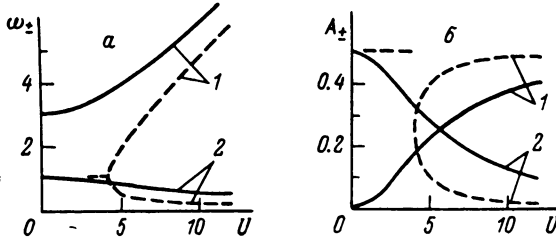


Рис. 1. Зависимость (а) энергий ω_{\pm} и (б) амплитуд A_{\pm} от параметра U при $V=1$. Сплошная линия — точное решение, штриховая — решение в ОХФ (при $U < 4$) и в НХФ (при $U > 4$). 1 — «+», 2 — «-».

молекулы с остальной частью подложки, когда уровни ω_{\pm} испытывают сдвиг и уширение (если они попадают в зону проводимости подложки).

Как показано в работе [8], гамильтониан Андерсона [9], часто применяемый при рассмотрении хемосорбции, можно привести к виду

$$H = H_m + H_t + H_{\text{mix}} \quad (4)$$

где

$$H_t = \sum_{\substack{n \neq 0 \\ \sigma}} \lambda_n c_{n\sigma}^* c_{n\sigma} \quad (5)$$

описывает подложку без одного адсорбционного центра $|0\rangle$; $c_{n\sigma}^*$ и $c_{n\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов в подложке с энергией λ_n , а

$$H_{\text{mix}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n \neq 0 \\ \sigma}} \mu_n c_{n\sigma}^* c_{0\sigma} + \text{с. с.} \quad (6)$$

описывает связь поверхностной молекулы с остальной частью подложки; выражения для величин λ_n и μ_n приведены в [8]. Поскольку функция Грина для гамильтониана H_t известна

$$G_n^t(\omega) = (\omega - \lambda_n)^{-1} \quad (7)$$

можно найти функцию Грина для гамильтониана Андерсона (4) с помощью решения уравнения Дайсона

$$\mathcal{G} = G^m, t + G^m, t H_{\text{mix}} \mathcal{G}. \quad (8)$$

Решение имеет вид

$$\mathcal{G}_A(\omega) = \frac{(\omega^2 - 9V^2) [\omega - F(\omega)]}{(\omega^2 - \omega_+^2)(\omega^2 - \omega_-^2) - \omega(\omega^2 - 9V^2 - U^2/4)F(\omega)}, \quad (9)$$

где

$$F(\omega) = \frac{1}{4} \sum_n |\mu_n|^2 (\omega - \lambda_n)^{-1}. \quad (10)$$

Отметим, что точная функция Грина адатома для гамильтониана Андерсона равна

$$G_A(\omega) = [\mathcal{G}_A^{-1}(\omega) - \Delta \Sigma_A(\omega)]^{-1}, \quad (11)$$

где $\Delta \Sigma_A(\omega)$ — изменение массового оператора при учете взаимодействия H_{mix} ; $\Delta \Sigma_A(\omega) \rightarrow 0$ при $W/V \rightarrow 0$; ряд теории возмущений для $\Delta \Sigma_A(\omega)$

начинается со второго порядка по U . По-видимому, влияние $\Delta \Sigma_A(\omega)$ наиболее существенно при $V \leq W$; в данной работе оно не учитывается.

Результаты расчетов с использованием функции Грина $\mathcal{J}_A(\omega)$ представлены на рис. 2 и 3 (подложка моделируется одномерной цепочкой атомов).

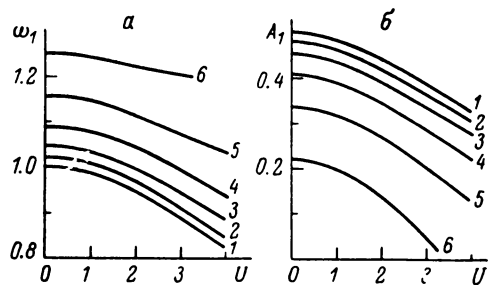


Рис. 2. Зависимость (а) энергии ω_1 (полюс функции $\mathcal{J}_A(\omega)$) и (б) амплитуды A_1 (вычет $\mathcal{J}_A(\omega)$ в точке ω_1) от U при разных значениях ширины зоны W .

1 — 0, 2 — 0.8, 3 — 1.2, 4 — 1.6, 5 — 2.0, 6 — 2.4; $V=1$.

На этих рисунках не приведены данные для второго полюса функции Грина (8) ω_2 , происходящего из ω_+ , так как его положение и амплитуда практически не меняются при учете H_{mix} . Из результатов видно, что основными недостатками приближения ОХФ при расчете $\rho(\omega)$ являются (а) потеря полюса ω_2 и (б) неверное предсказание положения и амплитуды

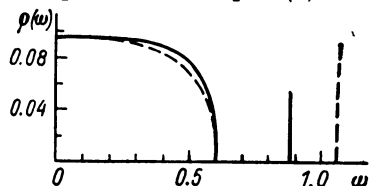


Рис. 3. Плотность электронных состояний $\rho(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} \mathcal{J}_A(\omega)$ в приближении сильной связи (сплошная линия) и в приближения ОХФ (штриховая). $V=1, W=1.2, U=4$.

полюса ω_1 . Отметим, что в отличие от результатов работы [6] в приближении $V/W \rightarrow \infty$ при адсорбции одного адатома происходит отщепление от зоны проводимости подложки не более четырех дискретных уровней.

Таким образом, для вычисления плотности электронных состояний хемосорбированного атома приближение ОХФ (в отличие от НХФ, если оно имеет решение) не применимо ни при слабой, ни при сильной связи адатома с подложкой, так как оно полностью пренебрегает корреляционными эффектами. Поэтому при определении параметра гамильтониана Андерсона (например, как предложено в [5], параметра V) из сравнения экспериментальных спектров фотоэмиссии с теоретическими для расчета последних необходимо использовать по крайней мере приближение НХФ.

В заключение выражаю благодарность А. И. Волокитину за обсуждение постановки задачи и А. Г. Наумовцу за обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Y. Osaka. Progr. Theor. Phys., 51, 1985, 1974.
- [2] W. Brenig, K. Schönhammer. Z. Phys., 267, 201, 1974.
- [3] P. Schuck. Phys. Rev., B13, 5225, 1976.
- [4] B. Bell, A. Madhukar. Phys. Rev., B14, 4281, 1976.
- [5] K. Schönhammer. Sol. St. Commun., 22, 51, 1977.
- [6] J. Zavadil, Z. Sroubek, K. Žďánský, F. Kubec. Phys. Rev., B18, 5433, 1978.
- [7] V. Zlatic, G. Grüner, N. Rivier. Sol. St. Commun., 14, 639, 1974.
- [8] А. И. Волокитин. ФТТ, 20, 1206, 1978.
- [9] P. W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41, 1961.