АДСОРБЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ПОТЕНЦИАЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ

О. М. Браун, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий

В рамках модели Андерсона с учетом взаимодействия адатома с поверхностными плазмонами металла рассчитаны энергия хемосорбции и дипольный момент щелочных адатомов. Получены зависимости изменения работы выхода и энергии хемосорбции от покрытия подложки адатомами. Численные результаты для адсорбции цезия на гранях (110) и (111) вольфрама удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными до покрытий, соответствующих минимуму работы выхода.

Электростатические силы изображения, возникающие за счет перераспределения электронов вблизи границы раздела сред под действием внешних зарядов, играют важную роль в процессе хемосорбции атомов щелочных металлов на поверхности переходных металлов, когда энергия адсорбции определяется в основном ионной связью [1]. Применяемый обычно для описания хемосорбции метод модельного гамильтониана Андерсона [2] не учитывает кулоновского взаимодействия между электронами металла и, следовательно, не описывает силы изображения, так что для вычисления ионного вклада в энергию связи адатома с подложкой приходится прибегать к искусственным приемам [3].

С другой стороны, известно, что потенциал изображения внешнего заряда вблизи поверхности металла можно получить, если учесть его взаимодействие с поверхностными плазмонами [4-6]. Этот метод успешно применяется для расчета спектральных характеристик адсорбционных систем [7, 8].

В настоящей работе на основе обобщенного гамильтониана Андерсона, в который включено взаимодействие адатомов с поверхностными плазмонами металла, проведен самосогласованный расчет энергии хемосорбции и дипольного момента адатомов в зависимости от степени покрытия Θ. Показано, что учет потенциала изображения и деполяризации адатомов в результате их диполь-дипольного взаимодействия приводит к удовлетворительному согласию теоретических зависимостей теплоты адсорбции q и изменения работы выхода $\Delta\Phi$ от Θ для атомов цезия на гранях (110) и (111) вольфрама до покрытий, соответствующих минимуму работы выхода.

1. Обобщенный гамильтониан Андерсона

Для описания процесса хемосорбции будем исходить из модельного гамильтониана, в котором наряду с эффектами андерсоновской гибридизации и кулоновского отталкивания электронов на адатоме содержится взаимодействие ионного остова V_i и валентного электрона V_e адатома с поверхностными плазмонами металла

$$H = H_{\text{And}} + V_e + V_i + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \left(a_{\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right), \qquad (1)$$

$$H_{\text{And}} = \sum_{\sigma} \varepsilon_A n_{A\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + U_A n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{A\mathbf{k}} c^{+}_{A\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \text{э. с.}), \tag{2}$$

$$V_e = \sum_{\mathbf{q}\sigma} \alpha_e(\mathbf{q})\, n_{A\sigma} a_{\mathbf{q}} + \text{э. с.}; \quad V_i = -\sum_{\mathbf{q}} \alpha_i(\mathbf{q})\, a_{\mathbf{q}} - \text{э. с.} \tag{3}$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — энергия электрона в металле в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, отсчитанная от уровня Ферми; ε_A — энергия электрона на адатоме в состоянии $|A\rangle$ с учетом сдвига ее в приповерхностном поле металла,[1] $V_{A\mathbf{k}}$ — матричный элемент гибридизации состояний адатома и металла; U_A — энергия кулоновского отталкивания электронов с антипараллельными спинами на адатоме; $\alpha_e(\mathbf{q})$ и $\alpha_i(\mathbf{q})$ — константы взаимодействия валентного электрона и ионного остова адатома с поверхностными плазмонами с энергией $\omega_{\mathbf{q}}$ и двумерным импульсом $\mathbf{q}$ (в плоскости поверхности XOY); $c^{+}_{A\sigma}$ ($c_{A\sigma}$) и $c^{+}_{\mathbf{k}\sigma}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) — фермиевские операторы рождения (уничтожения) электрона со спином σ, $n_{A\sigma} = c^{+}_{A\sigma} c_{A\sigma}$ и $n_{\mathbf{k}\sigma} = c^{+}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}$ — операторы чисел заполнения в состояниях $|A\rangle$ и $|\mathbf{k}\rangle$; $a^{+}_{\mathbf{q}}$ ($a_{\mathbf{q}}$) — бозевские операторы рождения (уничтожения) поверхностных плазмонов (здесь и ниже используется атомная система единиц.

Согласно [11], константа взаимодействия ионного остова с поверхностными плазмонами равна

$$\alpha_i(\mathbf{q}) = \left(\frac{\pi\omega_p^2}{2Sq\omega_{\mathbf{q}}}\right)^{1/2} \exp(-qx). \tag{4}$$

Здесь ω_p — частота объемных плазмонов в металле, S — площадь поверхности, x — расстояние от центра адатома до поверхности, а $\omega_{\mathbf{q}}$ — частота поверхностных плазмонов, определяемая выражением

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} \frac{1 + \varepsilon_s(\mathbf{q})}{1 - \varepsilon_s(\mathbf{q})}, \tag{5}$$

где статическая поверхностная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_s(\mathbf{q})$ связана с объемной диэлектрической проницаемостью электронов металла $\varepsilon(q_x, \mathbf{q}; \omega)$ соотношением

$$\varepsilon_s(\mathbf{q}) = \frac{q}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq_x \{(q_x^2 + \mathbf{q}^2)\, \varepsilon(q_x, \mathbf{q}; 0)\}^{-1} \tag{6}$$

(q_x — составляющая импульса, перпендикулярная поверхности). В частности, в приближении Томаса—Ферми, когда

$$\varepsilon(q_x, \mathbf{q}; 0) = 1 + \frac{\varkappa^2}{q_x^2 + \mathbf{q}^2},$$

где $\varkappa$ — обратный радиус экранирования заряда электронами проводимости металла, из (6) получаем

$$\varepsilon_s(\mathbf{q}) = q\,(\mathbf{q}^2 + \varkappa^2)^{-1/2}.$$

Хотя константа $\alpha_e(\mathbf{q})$ может отличаться от $\alpha_i(\mathbf{q})$ из-за проникновения электронного облака адатома в металл, в дальнейшем для простоты предполагается, что $\alpha_e = \alpha_i \equiv \alpha(\mathbf{q})$. С помощью подстановки [4]

$$a_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}} + \alpha^*(\mathbf{q})/\omega_{\mathbf{q}}$$

исключаем из гамильтониана (1) член V_i

$$H = \tilde{H}_{\text{And}} + \tilde{V}_e + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \left(b^{+}_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right) - \varphi, \tag{7}$$

$$\varphi = \sum_{\mathbf{q}} \alpha^*(\mathbf{q})\, \alpha(\mathbf{q})/\omega_{\mathbf{q}}; \quad \tilde{V}_e = \sum_{\mathbf{q}\sigma} \alpha(\mathbf{q})\, n_{A\sigma} b_{\mathbf{q}} + \text{э. с.}, \tag{8}$$

[1] Для простоты рассматривается только одна орбиталь s-типа на адатоме, поскольку учет p-орбитали, существенно усложняя расчет и увеличивая число параметров модели [9, 10], не приводит к качественно новым эффектам.

а гамильтониан $\hat{H}_{\text{And}}$ отличается от (2) заменой ε_A на перенормированную энергию $\tilde{\varepsilon}_A = \varepsilon_A + 2\varphi$ с учетом сдвига электронного уровня адатома в поле изображения его ионного остова. Последний член в (7) описывает притяжение ионного остова к своему изображению.

Подставляя (4) и (5) в выражение (8) для φ и переходя от суммирования по $\mathbf{q}$ к интегрированию, получаем известную формулу для потенциала изображения классического заряда вблизи поверхности металла [12–14]

$$\varphi(x) = \frac{1}{4\pi}\int \frac{d^2q}{q}\,\frac{1-\epsilon_s(\mathbf{q})}{1+\epsilon_s(\mathbf{q})}\exp(-2qx). \tag{9}$$

2. Функция Грина адатома и энергия хемосорбции

Причинная функция Грина электрона адатома в состоянии $|A\rangle$ для гамильтониана (7) имеет вид [1]

$$G_{A\sigma}(\omega) = [\omega - \tilde{\varepsilon}_A - \Sigma_{A\sigma}(\omega) - \Lambda(\omega) + i\Delta(\omega)\,\mathrm{sign}\,(\omega)]^{-1}, \tag{10}$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \Delta(\omega')(\omega-\omega')^{-1},$$

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

$\Sigma_{A\sigma}(\omega)$ — массовый оператор, учитывающий взаимодействие электронов между собой и с поверхностными плазмонами.

Для того чтобы вычислить функции $\Lambda(\omega)$ и $\Delta(\omega)$, необходимо знать детальную электронную структуру подложки. Однако в рамках используемой феноменологической модели можно пренебречь зависимостью $\Lambda(\omega)$ и $\Delta(\omega)$ от ω и считать Λ и Δ затравочными параметрами, которые должны определяться из сравнения теории с экспериментом.

Собственная энергия электронов $\Sigma_{A\sigma}(\omega)$ в приближении Хартри—Фока определяется вкладом диаграмм, представленных на рис. 1, где волнистая линия соответствует функции Грина поверхностных плазмонов

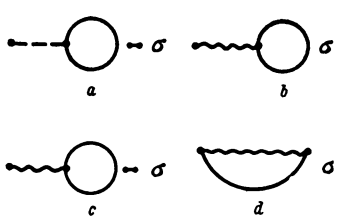

Рис. 1.

$$D_s(\mathbf{q},\omega) = \frac{2|\alpha(\mathbf{q})|^2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2 + i0}, \tag{11}$$

а пунктир — потенциалу U_A. При этом диаграммы a, b и c дают статический вклад в $\Sigma_{A\sigma}(\omega)$, равный

$$\Sigma'_{A\sigma} = (U_A - 2\varphi)\langle n_{A-\sigma}\rangle - 2\varphi\langle n_{A\sigma}\rangle, \tag{12}$$

$$\langle n_{A\pm\sigma}\rangle = \frac{1}{2\pi i}\oint_C d\omega G_{A\pm\sigma}(\omega). \tag{13}$$

(Контур интегрирования C проходит вдоль вещественной оси и замыкается в верхней полуплоскости).

Таким образом, учет взаимодействия с поверхностными плазмонами приводит к уменьшению кулоновского отталкивания между двумя электронами на адатоме за счет эффективного притяжения, которое возникает в статическом пределе $\omega \to 0$, согласно (11), благодаря обмену виртуальными плазмонами. С точки зрения классических представлений о силах изображения ослабление отталкивания между электронами вблизи поверхности металла обусловлено притяжением каждого из электронов к изображению своего партнера.

Отметим, что величина перенормированного потенциала $\tilde{U}_A = U_A - 2\varphi$ мала как для адатомов малого радиуса (из-за большой величины φ), так и для адатомов большого радиуса (из-за малости величины U_A), что оправдывает применение приближения Хартри—Фока по электрон-электронному взаимодействию.

Динамический вклад в $\Sigma_{A\sigma}(\omega)$, определяемый диаграммой на рис. 1, может быть приближенно вычислен, если пренебречь малыми членами порядка φ/ω_p, а также дисперсией поверхностных плазмонов, полагая $\omega_q \simeq \omega_0 \equiv \omega_p/\sqrt{2}$ [7]. В первом порядке теории возмущений по электрон-плазмонному взаимодействию получаем

$$\Sigma''_{A\sigma}(\omega) = \varphi\omega_0 \frac{(\omega-\varepsilon_\sigma)\left[(\omega-\varepsilon_\sigma)^2+\Delta^2-\omega_0^2\right]+\omega_0\left(1-2\langle n_{A\sigma}\rangle\right)\left[(\omega-\varepsilon_\sigma)^2-\Delta^2-\omega_0^2\right]}{\left[(\omega-\varepsilon_\sigma-\omega_0)^2+\Delta^2\right]\left[(\omega-\varepsilon_\sigma+\omega_0)^2+\Delta^2\right]}, \quad (14)$$

$$\varepsilon_\sigma = \varepsilon_0 + 2\varphi + \Sigma_{A\sigma}(\varepsilon_\sigma); \quad \varepsilon_0 = \varepsilon_A + \Lambda. \quad (15)$$

Подставляя (12) и (14) в (10), получаем для функции Грина адатома выражение

$$G_{A\sigma}(\omega) \cong \begin{cases} \left[\omega - \varepsilon_0 - \varphi - \tilde{U}_A\langle n_{A-\sigma}\rangle + i\Delta\,\mathrm{sign}\,(\omega)\right]^{-1}, & \omega \sim \varepsilon_0, \\ (\varphi/\omega_0)\langle n_{A\sigma}\rangle(\omega+\omega_0-i0)^{-1}, & \omega \sim -\omega_0. \end{cases} \quad (16)$$

С помощью (16) вычислим энергию хемосорбции [15]

$$\Delta E \equiv E(\infty) - E(x) = \varphi + (-I+\Phi) - \sum_\sigma \oint_C \frac{d\omega}{4\pi i}\left[2\omega - \Sigma_{A\sigma}(\omega)\right] G_{A\sigma}(\omega), \quad (17)$$

где $E(x)$ — энергия основного состояния системы, состоящей из подложки и адатома на расстоянии x от поверхности; I — потенциал ионизации изолированного атома; Φ — работа выхода подложки. Подставляя (16) в (17), находим

$$\Delta E = -I + \Phi - \varepsilon_0 + (\varepsilon_0+\varphi)Q - \tilde{U}_A\langle n_{A\sigma}\rangle\langle n_{A-\sigma}\rangle + \frac{\Delta}{2\pi}\sum_\sigma \ln\left(\frac{\varepsilon_D^2+\Delta^2}{\varepsilon_\sigma^2+\Delta^2}\right), \quad (18)$$

где ε_D — расстояние от дна зоны проводимости металла до уровня Ферми, а Q — эффективный заряд адатома, равный

$$Q = 1 - \langle n_{A\sigma}\rangle - \langle n_{A-\sigma}\rangle. \quad (19)$$

Выделяя из (18) члены, пропорциональные φ, получаем ионную (электростатическую) часть энергии адсорбции

$$\Delta E_{\text{ion}} = \varphi Q + 2\varphi\langle n_{A\sigma}\rangle\langle n_{A-\sigma}\rangle, \quad (20)$$

которая существенно отличается от потенциала изображения классического заряда φQ^2.

3. Взаимодействие между адатомами

Рассмотрим на основе описанной выше обобщенной модели Андерсона взаимодействие между двумя адатомами A и B, находящимися на расстоянии R друг от друга. Гамильтониан системы с учетом прямого взаимодействия адатомов за счет перекрытия их электронных оболочек H_{dir}, кулоновского отталкивания ионных остовов и электронов, а также их взаимодействия с поверхностными плазмонами имеет вид

$$H_{AB} = \sum_{\mathbf{k}\sigma}\varepsilon_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}\sigma} + H_{\text{dir}} + \frac{1}{R}\left(1 + \sum_{\sigma\sigma'} n_{A\sigma}n_{B\sigma'}\right) + \\ + \sum_{\mathbf{q}}\omega_{\mathbf{q}}\left(a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right) + H_A + H_B + V_{AB}^{(e)} + V_{AB}^{(i)}, \quad (21)$$

$$
\left.
\begin{aligned}
H_{\mathrm{dir}} &= \sum_{\sigma} V_{AB} c^{+}_{A\sigma} c_{B\sigma} + \text{э. с.},\\
H_{\alpha} &= \sum_{\sigma}\left(\varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{R}\right) n_{\alpha\sigma} + U_{\alpha} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\alpha\mathbf{k}} c^{+}_{\alpha\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \text{э. с.}\right),\\
V^{(e)}_{AB} &= \sum_{\mathbf{q}\sigma} \alpha(\mathbf{q})\left(n_{A\sigma} + n_{B\sigma} e^{i\mathbf{qR}}\right) a_{\mathbf{q}} + \text{э. с.};\\
V^{(i)}_{AB} &= -\sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q})\left(1 + e^{i\mathbf{qR}}\right) a_{\mathbf{q}} - \text{э. с.}
\end{aligned}
\right\} \qquad (22)
$$

Слагаемое $1/R$ в (22) появляется из-за понижения энергии электрона адатома ($\alpha = A,\ B$) в поле ионного остова другого адатома. Исключая из (21) член $V^{(i)}_{AB}$ с помощью подстановки

$$
a_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}} + \alpha^{*}(\mathbf{q})\left(1 + e^{-i\mathbf{qR}}\right)/\omega_{\mathbf{q}}
$$

и применяя к полученному гамильтониану технику функций Грина, можно показать, что взаимодействие адатомов через бозонное поле поверхностных плазмонов совпадает с электростатическим взаимодействием двух классических зарядов Q вблизи поверхности металла [14, 16]

$$
\begin{aligned}
Q^2\psi(R) &= Q^2\left[\frac{1}{R} - \sum_{\mathbf{q}} \alpha^{*}(\mathbf{q})\,\alpha(\mathbf{q})\left(e^{i\mathbf{qR}} + e^{-i\mathbf{qR}}\right)/\omega_{\mathbf{q}}\right] =\\
&= \frac{Q^2}{R} - \frac{Q^2}{4\pi}\int \frac{d^2q}{q}\,\frac{1 - \varepsilon_s(\mathbf{q})}{1 + \varepsilon_s(\mathbf{q})}\, e^{-2qx}\left(e^{i\mathbf{qR}} + e^{-i\mathbf{qR}}\right). \qquad (23)
\end{aligned}
$$

Наряду с этим необходимо учесть изменение заряда адатомов, т. е. эффект взаимной деполяризации адатомов, возникающий в результате сдвига их уровней на величину $-Q\psi$ и приводящий к дополнительному изменению энергии

$$
\Delta E_{\mathrm{dep}} = 2\tilde{U}_A\left(\langle n_{A\sigma}\rangle\langle n_{A-\sigma}\rangle - \langle n_{A\sigma}\rangle_{\infty}\langle n_{A-\sigma}\rangle_{\infty}\right) - 2(\varepsilon_0 + \varphi)(Q - Q_{\infty}),
$$

где индексом «∞» обозначены значения соответствующих величин при $R \to \infty$.

Учитывая полученные в [14] в приближении Томаса—Ферми предельные выражения потенциала взаимодействия

$$
\psi \approx \begin{cases} \dfrac{1}{R} - \dfrac{1}{\sqrt{R^2 + 4x^2}}, & x \gg \varkappa^{-1};\\ 1/(\varkappa^2 R^3), & x = 0,\ R \gg \varkappa^{-1}, \end{cases}
$$

в дальнейшем будем использовать следующую интерполяционную формулу

$$
Q^2\psi(R) \approx \frac{2p^2}{R^3};\quad p = Q\left(x + \frac{1}{\varkappa\sqrt{2}}\right). \qquad (24)
$$

Здесь p — эффективный дипольный момент адатомов, определяющий изменение работы выхода подложки [17],

$$
\Delta\Phi = -4\pi\theta p. \qquad (25)
$$

4. Субмонослойные пленки цезия на вольфраме

Используя полученные результаты, можно аналогично [9] рассмотреть субмонослойную пленку адатомов Cs на W для покрытий $\theta < \theta_m$, где θ_m соответствует одному заполненному монослою.

Для простоты будем пренебрегать прямым взаимодействием между адатомами, что справедливо по крайней мере при малых покрытиях, а также «непрямым» взаимодействием через электроны проводимости металла—подложки [1] по сравнению с диполь-дипольным отталкиванием.

Электростатическое взаимодействие между адатомами приводит к сдвигу электронного уровня каждого адатома на величину

$$\Delta\varepsilon_A = -Q\sum_{j\neq 0}\psi(R_j), \tag{26}$$

где R_j — координаты адатомов. Эффективный заряд Q необходимо вычислять самосогласованно по формулам (19) и (13) с учетом сдвига $\Delta\varepsilon_A$.

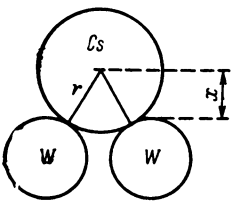

Рис. 2.

Энергия хемосорбции атома в пленке определяется выражением (17), к которому следует добавить энергию электростатического взаимодействия адатомов

$$w = \frac{1}{2}Q^2\sum_{j\neq 0}\psi(R_j). \tag{27}$$

Заметим, что в силу дальнодействующего характера взаимодействия (24) при вычислении сумм в (26), (27) можно предположить, что адатомы находятся в узлах квадратной решетки [9] вместо наблюдаемой на эксперименте для системы Cs/W гексагональной решетки [1].

Для строгого определения дипольного момента адатома необходимо провести полный квантово-механический расчет системы адатом—подложка. Однако, как будет видно из дальнейшего, удовлетворительное количественное согласие теории с экспериментом может быть получено на основе выражения (24), где x определяется в рамках простой модели твердых шаров (рис. 2).

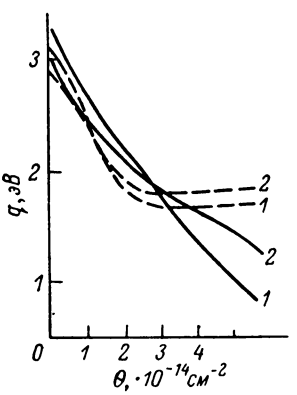

Рис. 3. Зависимости теплоты адсорбции q от покрытия θ для системы Cs/W для граней (110) (*1*) и (111) (*2*).

Сплошные линии — экспериментальные зависимости [1], штриховые — теоретические.

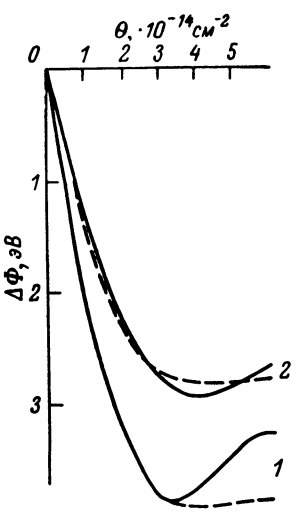

Рис. 4. Зависимости изменения работы выхода подложки $\Delta\Phi$ от покрытия θ для системы Cs/W.

Обозначения те же, что на рис. 3.

При этом учитывается, что радиус адатома r зависит от его заряда Q и определяется следующей интерполяционной формулой

$$r = [r_A^3 + Q(r_i^3 - r_A^3)]^{1/3}, \tag{28}$$

где r_A (=2.68 Å) и r_i (=1.65 Å) — атомный и ионный радиусы Cs [18].

Кулоновское отталкивание электронов на адатоме U_A определим как разность потенциала ионизации I (=3.89 эВ) и энергии электронного сродства A (=0.39 эВ) атома Cs [3].

Дальнейшие расчеты проведены для граней вольфрама (110) (работа выхода Φ_{110}=5.30 эВ) и (111) (Φ_{111}=4.40 эВ) с учетом их кристаллографической структуры.

Полученные выше формулы содержат два неопределенных параметра: полуширину уровня адатома Δ и сдвиг уровня в приповерхностном поле металла $\Delta\varepsilon=\varepsilon_0-(\Phi-I)$. Как и в [9], определим их путем согласования теоретической и экспериментальной зависимостей изменения работы выхода $\Delta\Phi$ на грани W (110) от покрытия Θ в области $0<\Theta<\Theta_{min}$, где Θ_{min} соответствует минимуму работы выхода, что приводит к значениям $\Delta=1.4$ эВ и $\Delta\varepsilon=-0.6$ эВ. Эти значения параметров Δ и $\Delta\varepsilon$ используются для расчета теплоты адсорбции $q(\Theta)=\frac{\partial}{\partial\Theta}(\Theta\Delta E)$ (рис. 3), а также $\Delta\Phi(\Theta)$ на грани W (111) (рис. 4). Как видно из рис. 3 и 4, теоретические зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными при $\Theta<\Theta_{min}$. Расхождение теоретических и экспериментальных кривых в области $\Theta>\Theta_{min}$ связано, по-видимому, с металлизацией адсорбированных пленок [19, 20], которая не учитывается в рассмотренной модели.

В заключение выражаем благодарность А. И. Волокитину, А. Г. Малышукову, В. К. Медведеву и А. Г. Наумовцу за полезные дискуссии.

Литература

[1] Л. А. Большов, А. П. Напартович, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. УФН, *122*, 125, 1977.
[2] P. W. Anderson. Phys. Rev., *124*, 41, 1961.
[3] J. W. Gadzuk. J. K. Hartman, T. N. Rhodin. Phys. Rev., *B4*, 241, 1971.
[4] A. A. Lucas. Phys. Rev., *B4*, 2939, 1971.
[5] A. A. Lucas, M. Sunjić. Surf. Sci., *32*, 439, 1972.
[6] R. H. Ritchie. Phys. Lett., *38A*, 189, 1972.
[7] A. C. Newson, D. M. Newns. Jap. J. Appl. Physl. Suppl., 2, Part 2, p. 925, 1974.
[8] F. Anda, J. E. Ure. Surf. Sci., *83*, 572, 1979.
[9] J. P. Muscat, D. M. Newns. J. Phys., *C7*, 2630, 1974.
[10] С. Ю. Давыдов. ФТТ, *19*, 3376, 1977.
[11] J. I. Gersten, N. Tzoar. Sol. St. Commun., *15*, 425, 1974.
[12] А. В. Сидякин. ЖЭТФ, *58*, 573, 1970.
[13] D. M. Newns. Phys. Rev., *B1*, 3304, 1970.
[14] А. М. Габович, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий, Ю. А. Романов. ЖЭТФ, *75*, 249, 1978.
[15] B. Kjöllerström, D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., *148*, 665, 1966.
[16] В. Е. Кравцов. ФТТ, *21*, 1560, 1979.
[17] W. Kohn, K. H. Lau. Sol. St. Commun., *18*, 553, 1976.
[18] Физико-химические свойства элементов. Справочник (под ред. Г. В. Самсонова), «Наукова думка», Киев, 1965.
[19] N. D. Lang. Phys. Rev., *B4*, 4234, 1971.
[20] K. F. Wojciechowski. Surf. Sci., *55*, 246, 1976.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
24 декабря 1979 г.