

С. Ф. ТИМАШЕВ, В. К. ФЕДЯНИН

## К МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА М. И. ТЕМКИНА

(Представлено академиком И. В. Петряновым 22 X 1969)

Для объяснения экспериментально установленного для некоторых систем адсорбент-адсорбат факта линейного падения теплоты адсорбции с покрытием М. И. Темкин выдвинул гипотезу, по которой в системе адсорбированные частицы — металл образуется двумерный электронный газ («двумерный металл» (1)). Поскольку в такой системе химический потенциал (уровень Ферми) линейно зависит от поверхностной плотности электронов, определяемой степенью покрытия поверхности, это немедленно приводит к линейному падению теплоты адсорбции с заполнением. В работе (1) все количественные оценки проводятся с использованием зоммерфельдовской модели газа невзаимодействующих электронов при абсолютном нуле температуры (2). Из этих оценок следует, что падение теплоты адсорбции с покрытием происходит гораздо быстрее, нежели это следует из экспериментальных данных.

Модель М. И. Темкина может быть уточнена в двух направлениях: 1) двумерный электронный газ стабилизируется потенциалом в общем случае хаотически расположенных адсорбированных ионов и периодически расположенных ионных остовов атомов металла, — это, так сказать, «твердотельный» аспект данной модели; 2) электроны взаимодействуют друг с другом, что является «многочастичным» эффектом (3). Известно, что оба эти эффекта можно рассматривать порознь (2-4). Так, в частности (4), влияние дискретности положительного потенциала можно в первом приближении учесть просто заменой в соответствующих формулах массы электрона  $m$  его приведенной массой  $m^*$ , которая берется из экспериментальных данных по теплоемкости при низких температурах (4). Ниже мы сосредоточим свое внимание на учете эффекта межэлектронного взаимодействия.

Как известно (3, 4), одним из существенных достижений теории многих частиц применительно к электронному кулоновскому взаимодействию в металлах явилось выяснение важной роли экранировки кулоновского взаимодействия в них. Сильное дальнедействующее кулоновское взаимодействие в металлах оказывается экранированным таким образом, что поляризация, вызываемая каким-либо зарядом, приводит к почти полной экранировке поля этого заряда на расстояниях порядка среднего межатомного расстояния. Количественно экранировка в гипотетическом «двумерном металле» взаимодействующих электронов изучалась в работах авторов (5, 6). Фурье-компонента экранированного потенциала взаимодействия дается следующей формулой (5).

$$B(p) = 2\pi e^2 A(z) / (p + \chi(p)), \quad \chi(p) = 2a_0^{-1} A(z), \quad z = pl,$$

$$A(z) = \frac{2}{z} - \frac{2(4\pi^2)^2(1 - e^{-z})}{z^2(z^2 + 4\pi^2)} + \frac{z}{z^2 + 4\pi^2}, \quad (1)$$

Здесь  $p = |\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2|$  — абсолютная величина относительного двумерного волнового вектора двух электронов,  $a_0$  — боровский радиус,  $l$  — толщина одноуровневой металлической пленки ( $l < 3a_0$ ).

Полагая, что Фурье-компонента взаимодействия электронов в модели поверхностного электронного газа дается величиной  $B(p)$  из (1), получаем для химического потенциала в  $e^2$ -приближении:

$$\mu = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} + \frac{\pi n \hbar^2}{m} - e^2 \sqrt{\frac{8nl}{\pi}} \int_0^1 \frac{x \arccos x A(rx)}{x + b^{-1} A(rx)} dx, \quad (2)$$

здесь  $n$  — полная объемная плотность электронов ( $nl = \sigma$  — полная поверхностная плотность электронов, пропорциональная покрытию поверхности),  $r = \sqrt{8\pi nl^3}$ ,  $b = \sqrt{2\pi n l a_0^2}$  — параметр экранировки,  $\hbar$  — постоянная Планка. Интеграл в (2) можно вычислить численно, однако, учитывая, что  $A(rx)$  медленно меняющаяся функция ( $rx$ ), проще разложить  $A(z)$  из (1) по ( $z$ ), взяв следующую аппроксимацию для  $A(rx)$ :

$$A(rx) \simeq 1 - 0,2 rx, \quad (3)$$

приводящую к совпадению с численным расчетом  $A(rx)$  по (1) с точностью 5% (законность различных аппроксимаций для  $A(z)$  подробно обсуждается в (5)). Формулы (2) и (3) сразу дают для химического потенциала.

$$\mu = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} + \frac{\pi \sigma \hbar^2}{m} - \frac{e^2 b^2}{4a_0} \left(1 - \frac{16b}{9\pi}\right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} + \frac{\pi \sigma \hbar^2}{m} \left[1 - \left(0,5 - \frac{8b}{9\pi}\right)\right]. \quad (4)$$

Мы видим, что поправка, обусловленная взаимодействием, существенна: при  $\sigma \simeq 10^{15}$  для величины  $b$  получаем  $b \simeq 0,42$ , и последнее слагаемое в формуле (4) оказывается порядка 21 ккал/г-атом (мы полагаем, что каждый адсорбированный атом отдает по одному электрону), или же порядка 38% от основного члена  $\pi \sigma \hbar^2 / m$ . Согласно (4) и (1), для теплоты адсорбции имеем:

$$q = V - a\sigma, \quad a = \frac{\pi \delta \hbar^2}{m} \left[1 - \left(0,5 - \frac{8b}{9\pi}\right)\right], \quad (5)$$

$V$  — выигрыш энергии при адсорбции атома на поверхности (см. (1)). Если вводить эффективную массу  $m$ , то

$$q = V - a^* \sigma, \quad a^* = \frac{\pi \delta \hbar^2}{m^*} \left[1 - \frac{m^*}{m} \left(0,5 - \frac{8b}{9\pi}\right)\right]. \quad (6)$$

Заметим, что учет взаимодействия электронов в  $e^2$ -приближении корректен до тех пор, пока  $a$  (альтернативно  $a^*$ ) больше нуля.

В заключение подчеркнем, что использование экранированного взаимодействия (1) здесь крайне существенно: именно параметр экранировки  $b = \sqrt{2\pi \sigma a_0^2}$  определяет в конечном итоге и величину поправки к  $\mu$  и характер ее зависимости от  $\sigma$  (соответствующие формулы для  $\mu$  одноуровневого «двумерного металла» с неэкранированным потенциалом приведены в (5)).

Нам хотелось бы поблагодарить М. И. Темкина, обсуждавшего с нами данную работу на всех стадиях ее выполнения и во многом способствовавшего ее появлению.

Физико-химический институт  
им. Л. Л. Карпова  
Москва

Поступило  
20 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955. <sup>2</sup> Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, 1938. <sup>3</sup> Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, 1965. <sup>4</sup> Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, 1967. <sup>5</sup> С. Ф. Тимашев, В. К. Федянин, Физ. мет. и металловед. (в печати). <sup>6</sup> С. Ф. Тимашев, В. К. Федянин, Физ. мет. и металловед. (в печати).