

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Василь Васильович Ігнатюк

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМІ  
“АДСОРБАТ-СУБСТРАТ”

Роботу отримано 16 листопада 2011 р.

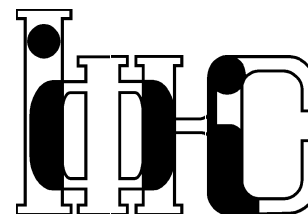
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-11-08U

В.В.Ігнатюк

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ  
У СИСТЕМІ “АДСОРБАТ-СУБСТРАТ”

ЛЬВІВ

УДК: 538.913, 538.971, 539.194, 539.196

PACS: 05.60.Gg, 05.70.Np, 63.10.+a, 68.43.Jk, 82.20.Xr

### Дослідження реакційно-дифузійних процесів у системі “адсорбат-субстрат”

В.В.Ігнатюк

**Анотація.** Отримано систему реакційно-дифузійних рівнянь квантової кінетики, які описують динаміку системи “адсорбат-субстрат” з врахуванням взаємодії адчастинок з поверхнею металу, дифузії частинок по поверхні та перебігу бімолекулярних хімічних реакцій. Розраховано температурну залежність кінетичних ядер, що формують активаційну поведінку коефіцієнтів дифузії та швидкостей реакцій. Показано, що змінюючи константу взаємодії між адсорбатом та субстратом, можна міняти температурну поведінку констант реакції. Також показано, що середньопольові поправки дають внески до енергій активації швидкостей хімічних реакцій, тоді як їх внесок у енергії активації коефіцієнтів дифузії є зnikomим.

### Investigation of the reaction-diffusion processes in the system “adsorbate-substrate”

V.V.Ignatyuk

**Abstract.** We obtained the chain of quantum kinetic reaction-diffusion-type equations for “adsorbate-substrate” system with taking into account the coupling of an adparticle with a metallic surface, the adsorbate surface diffusion and the occurrence of bimolecular chemical reactions. We calculated the temperature dependence of the kinetic kernels that define the activation behaviour of the diffusion coefficients and the reaction rates. It is shown that changing the “adsorbate-substrate” coupling one can alter the temperature dependence of the reaction rates. It is also indicated that mean field terms contribute to the activation energies of the reaction rates while they have a vanishing contribution to the activation energies of the diffusion coefficients.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2011  
Institute for Condensed Matter Physics 2011

## 1. Вступ

Теоретичні дослідження реакційно дифузійних процесів між частинками, адсорбованими на поверхні металу, ведуться на протязі кількох десятиліть. З одного боку, вони стимулюються розвитком хімічних технологій, пов'язаних з гетерогенним каталізом, потребою утилізації вихлопних газів (проблема окислення CO) тощо. З іншого боку, сучасний рівень розвитку техніки експериментальних вимірювань (фемтосекундна лазерна спектроскопія [1], атомно-силова мікроскопія [2], STM-мікроскопія, методика “хімії однієї молекули” [3]) дозволяє напрацювати теоретичні схеми, які дають змогу опису процесів у системі “адсорбат-субстрат” на мікроскопічному рівні з врахуванням усієї сукупності взаємодій між частинками та поверхнею. Зокрема, квантово-кінетичний рівень опису процесів адсорбції, десорбції, дифузії, хімічних реакцій між адчастинками, будучи за своєю природою досить детальним та систематичним, дає можливість перейти до рівнянь хімічної кінетики, в яких відповідні коефіцієнти дифузії, швидкості хімічних реакцій, енергії активації фігуруватимуть вже не як феноменологічні параметри, а визначатимуться на основі детального аналізу мікроскопічних та структурних властивостей систем.

Зауважимо, що в більшості як експериментальних робіт [3], так і теоретичних підходів [4–6] зусилля авторів спрямовані на те, щоб обмежити вплив оточення адсорбованої частинки на її динаміку. Таким чином, розгляд колективних ефектів, які помітно впливають на динамічні, термодинамічні та структурні властивості системи “адсорбат-субстрат” досить часто залишається поза кадром. Наприклад, при дослідженні дифузії H на поверхні Cu(001) було помічено [7], що два близько розташовані атоми водню дифундують як комплекс, а не окремі частинки. Очевидно, що мова йде не про формування хімічного зв'язку в молекулі H<sub>2</sub>, а про те, що рух однієї частинки визначає динаміку іншої. Зрозуміло, що точне врахування багаточастинкових ефектів на рівні квантово-статистичного опису є практично неможливим в силу неймовірної складності розрахунку термодинамічних характеристик. З точки зору квантово-кінетичного опису, відповідна система рівнянь для функцій розподілу буде незамкнутою, а отже - виникатиме питання її обриву.

Поведінка системи “адсорбат-субстрат” великою мірою залежить від температури, при якій проводяться експерименти. Відомо [3, 6], що перескокові механізми тунельного характеру є визначальними для водню та його ізотопів, а область температур, у якій спостері-

гається квантова дифузія, є досить вузькою. Водночас, нещодавно показано, що навіть при дифузії атомів Cr на поверхні Au(111) [8] та атомів Sn на поверхні  $\alpha$ -Sn/Si(111) [9] квантові тунельні ефекти є суттєвими. Для опису низки хімічних реакцій за участю легких елементів часто застосовується змішаний квантово-класичний підхід, коли реагенти/продукти реакції моделюються квантовим чином, а розчинник розглядається класично [10, 11], або ж коли вводиться певна дисипація у систему через термостат [12]. В залежності від параметрів системи при описі колективних процесів на поверхні можуть ставати важливими також ефекти пам'яті. Таким чином, удосконалення існуючих підходів та розробка нових методів дослідження реакційно-дифузійних систем є важливою задачею теорії фізики поверхні.

У даній роботі здійснено спробу опису реакційно-дифузійних процесів у системі “адсорбат-субстрат” на середньопольовому рівні. У першому розділі буде представлено узагальнений гамільтоніан Хаббарда, що враховує тунелювання адсорбату з одного адсорбційного центру на сусідній, перехід адчастинки з основного стану в збуджений у межах одного вузла, її взаємодію з акустичними фононами поверхні, а також перебіг біомолекулярних реакцій  $\alpha + \beta \longleftrightarrow \alpha' + \beta'$  між адчастинками. Після переходу до гібридизованого базису та подвійного унітарного перетворення, яке виключає явну взаємодію між адчастинками та поверхнею, переводячи її у вищі порядки теорії збурень [4], буде отримано трансформований гамільтоніан. У третьому розділі на основі методу основного кінетичного рівняння [13] буде отримано систему реакційно-дифузійних рівнянь. У наступному розділі буде отримано вирази для температурної залежності кінетичних ядер, що відповідають як дифузійним процесам, так і хімічним реакціям. Для останніх буде показано, що зміна констант взаємодії між адчастинками та поверхнею впливає на температурну поведінку швидкостей реакцій. Також буде оцінено середньопольові внески до енергій активації констант хімічних реакцій та коефіцієнтів дифузії. У заключному розділі будуть підбиті основні підсумки та окреслені задачі, які, на нашу думку, можуть мати хорошу перспективу.

## 2. Гамільтоніан для системи хімічно реагуючих частинок на поверхні металу

Для опису колективної поведінки хімічно-реагуючих частинок на поверхні субстрату виберемо гамільтоніан у наступному вигляді:

$$H = H_A + H_{int} + H_{react} + H_B, \quad (2.1)$$

де перший доданок

$$H_A = \sum_{\alpha} \left\{ \sum_{\langle ss' \rangle} (-t_{\alpha 0} a_{\alpha s 0}^{\dagger} a_{\alpha s' 0} + t_{\alpha 1} a_{\alpha s 1}^{\dagger} a_{\alpha s' 1}) + \sum_s \left( \frac{\Omega_{\alpha}}{2} (n_{\alpha s 1} - n_{\alpha s 0}) + U_{\alpha} \frac{n_{\alpha s} (n_{\alpha s} - 1)}{2} \right) \right\} \quad (2.2)$$

задає одночастинкову поведінку адсорбату: у ньому два перші члени описують тунелювання частинок сорту  $\alpha$  з адсорбційного центра  $s$  на сусідній  $s' = s + n$  з відповідними тунельними амплітудами  $t_{\alpha i}$ , третій доданок враховує осциляцію локалізованої частинки з частотою  $\Omega_{\alpha}$  між основним (0) та збудженим станом (1) у межах одного вузла, при чому нульовий рівень енергії вибирається посередині між станами (0) та (1), а останній доданок відповідає хаббардівському відштовхуванню між частинками. У рівн. (2.2)  $a_{\alpha s i}^{\dagger}$  ( $a_{\alpha s i}$ ) позначають оператори породження (знищення) частинки сорту  $\alpha$  на вузлі  $s$  у квантовому стані  $i$ , а  $n_{\alpha s} = n_{\alpha s 0} + n_{\alpha s 1}$  означає оператор заповнення вузла  $s$ .

Другий доданок у (2.1)

$$H_{int} = \sum_{\alpha s} \left\{ n_{\alpha s} \sum_q \gamma_{\alpha s q} (b_q + b_q^{\dagger}) + (a_{\alpha s 0}^{\dagger} a_{\alpha s 1} + a_{\alpha s 1}^{\dagger} a_{\alpha s 0}) \times \sum_q \chi_{\alpha s q} (b_q + b_q^{\dagger}) \right\} \quad (2.3)$$

описує взаємодію між частинками та поверхнею, де  $b_q^{\dagger}$  ( $b_q$ ) – оператори породження (знищення) фононів з хвильовим числом  $q$ . Ця взаємодія враховує як густинну (перший доданок у (2.3)), так і осциляційну моду адсорбату (другий доданок у (2.3)).

Якщо тунельні амплітуди  $t_{\alpha i}$  та вібраційні частоти  $\Omega_{\alpha}$  розраховуються у рамках задачі про спектр адчастинки у періодичному потенціалі, створеному статичною ґраткою, то інтенсивності взаємодії “адсорбат-субстрат”  $\gamma_{\alpha s q}$  та  $\chi_{\alpha s q}$  виражаються через середні значення  $\Gamma_{\alpha} = \langle s, i | V_{\alpha s}^{int} | s, j \rangle$  потенціалу ґраткових зміщень по локалізованих станах Ваньє, помножені на фазову функцію, що залежить від вузла  $s$  та хвильового вектора  $q$ . На відміну від наближення однієї частинки [4] ми будемо вважати, що інтенсивність взаємодії між субстратом та адсорбатом визначається сортом частинок. Забігаючи наперед зазначимо, що саме таке припущення дозволяє моделювати температурну залежність швидкостей реакції у досить широких

межах. З експериментальних вимірювань відомо [14], що подібна ситуація часто реалізується у реакціях переносу водно між молекулами води та діатомами вуглецю  $CC$ , адсорбованими на поверхні  $Cu(001)$ : продукт реакції  $OH$  сильніше взаємодіє з поверхнею міді, ніж вода.

У роботі [4] для одновимірної (1D) ґратки були отримані наступні вирази для інтенсивностей взаємодії:

$$\begin{aligned}\gamma_{\alpha sq} &= -2\sqrt{G_\alpha}\hbar\omega_{max}\frac{\sin[\pi/(N+1)q/2]\cos[\pi/(N+1)q(s+1/2)]}{\sqrt{N+1}\sqrt{\omega_q/\omega_{max}}}, \\ \chi_{\alpha sq} &= 2\sqrt{G_\alpha}\hbar\omega_{max}\frac{\cos[\pi/(N+1)q/2]\sin[\pi/(N+1)q(s+1/2)]}{\sqrt{N+1}\sqrt{\omega_q/\omega_{max}}},\end{aligned}\quad (2.4)$$

що виражаються через безрозмірні константи зв'язку

$$G_\alpha = \frac{\Gamma_\alpha^2}{M(\hbar\omega_{max})^3}\quad (2.5)$$

та нормальні частоти

$$\omega_q = \omega_{max}\sin[\pi/(N+1)q/2].\quad (2.6)$$

У рівн. (2.5)  $M$  – маса атомів субстрату, а  $\omega_{max}$  – дебаївська частота ґраткових коливань. Для ґраток вищих розмірностей можна обчислити низькочастотну асимптотику спектральних функцій [4, 5, 15], які формують ту чи іншу температурну залежність кінетичних ядер.

Третій доданок у (2.1)

$$H_{react} = \sum_{sf, s'f'} \sum_{ij, i'j'} \kappa a_{\alpha' s' i'}^\dagger a_{\beta' f' j'}^\dagger a_{\alpha s i} a_{\beta f j} + \text{h.c.},\quad (2.7)$$

описує бімолекулярні хімічні реакції за схемою  $\alpha(s, i) + \beta(s+n, j) \longleftrightarrow \alpha'(s, i') + \beta'(s+n, j')$ , при чому перший доданок у (2.7) відповідає проходженню прямої реакції, а ермітово спряжений другий член описує зворотню реакцію. Амплітуди реакцій

$$\kappa_{\alpha s i, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'} \equiv \kappa = \langle \alpha' s' i', \beta' f' j' | V_{react} | \alpha s i, \beta f j \rangle$$

визначаються у рамках квантово-хімічної задачі для середніх значень потенціалу  $V_{react}$  непружних зіткнень хімічно активних частинок. Останній доданок у (2.1)

$$H_B = \sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q\quad (2.8)$$

відповідає фоновій підсистемі (термостату).

Будемо вважати одночастинковий вклад (2.2) у гамільтоніан системи (за винятком хаббардівського доданка) та складову (2.7), що описує хімічні реакції, малими параметрами. Натомість, взаємодію між адчастинками та поверхнею у загальному випадку можна вважати довільною. Подальший шлях полягає у переході до гібридизованого базису

$$a_{\alpha s L R} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{\alpha s 0} \pm a_{\alpha s 1}),\quad (2.9)$$

що передбачає локалізацію адчастинки у лівій (L) або правій (R) частині потенціальної ями, та застосуванні унітарного перетворення до гамільтоніану (2.1), яке виключає явну взаємодію між адчастинками та поверхнею, переводячи її у вищі порядки теорії збурень [4, 5]. Подібний формалізм застосовується у цілому ряді задач з квантової дифузії легких включень [16], теорії поляронів у твердому тілі [17] тощо. У результаті даного перетворення перші три доданки у рівнянні (2.2), а також складова (2.7) зазнають перенормування за рахунок експоненти, у якій фігуруватимуть бозонні оператори  $b_q$  та  $b_q^\dagger$ . Відтак, гамільтоніан системи хімічно реагуючих адчастинок після унітарного перетворення представимо у наступному вигляді:

$$\tilde{H} = \sum_{\alpha s} H_{\alpha s} + \sum_{\alpha} H_{T\alpha} + H_{ch} + H_{pp} + \sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q.\quad (2.10)$$

Перший доданок

$$H_{\alpha s} = \frac{U_\alpha}{2} n_{\alpha s} (n_{\alpha s} - 1) - \left( \frac{\Omega_\alpha}{2} B_{\alpha s} a_{\alpha s L}^\dagger a_{\alpha s R} + \text{h.c.} \right),\quad (2.11)$$

$$B_{\alpha s} = \exp \left[ -2 \sum_q \frac{\chi_{\alpha s q}}{\hbar\omega_q} (b_q - b_q^\dagger) \right]$$

у (2.10) описує внутрішньовузлову динаміку адчастинки.

Другий член

$$\begin{aligned}H_{T\alpha} &= \sum_{\langle ss' \rangle} t_{ch}^\alpha (B_{\alpha ss'}^{LR} a_{\alpha s L}^\dagger a_{\alpha s' R} + B_{\alpha ss'}^{RL} a_{\alpha s R}^\dagger a_{\alpha s' L}) \\ &\quad + t_{pr}^\alpha (B_{\alpha ss'}^{LL} a_{\alpha s L}^\dagger a_{\alpha s' L} + B_{\alpha ss'}^{RR} a_{\alpha s R}^\dagger a_{\alpha s' R})\end{aligned}\quad (2.12)$$

у (2.10) описує міжвузлові перескоки зі станозмінними (станонезмінними) амплітудами  $t_{ch}^\alpha = 1/2(t_{\alpha 1} \pm t_{\alpha 0})$ , при чому операторні експоненти матимуть наступну структуру:

$$B_{\alpha ss'}^{LR, RL} = \exp \left[ - \sum_q (\Delta_q^{\alpha ss'} \pm {}^{(+)}\delta_q^{\alpha ss'}) (b_q - b_q^\dagger) \right],\quad (2.13)$$

$$B_{\alpha s s'}^{LL,RR} = \exp\left[-\sum_q (\Delta_q^{\alpha s s'} \pm (-)\delta_q^{\alpha s s'}) (b_q - b_q^\dagger)\right], \quad (2.14)$$

де величини  $\Delta_q^{\alpha s s'}$  та  $(\pm)\delta_q^{\alpha s s'}$  означаються як

$$\Delta_q^{\alpha s s'} = \frac{\gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\alpha s' q}}{\hbar\omega_q}, \quad (\pm)\delta_q^{\alpha s s'} = \frac{\chi_{\alpha s q} \pm \chi_{\alpha s' q}}{\hbar\omega_q}. \quad (2.15)$$

Перенормований доданок, що відповідає бімолекулярним хімічним реакціям

$$H_{ch} = \sum_{s f, s' f'} \sum_{i j, i' j'} \kappa B_{\alpha s i, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'} a_{\alpha' s' i'}^\dagger a_{\beta' f' j'}^\dagger a_{\alpha s i} a_{\beta f j} + \text{h.c.} \quad (2.16)$$

виражається через операторні експоненти

$$B_{\alpha s i, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'} = \exp\left\{-\sum_q \left[ (\gamma_{\alpha' s' q} + \gamma_{\beta' f' q} - \gamma_{\alpha s q} + \gamma_{\beta f q}) + (\delta_{i'L} - \delta_{i'R})\chi_{\alpha' s' q} + (\delta_{j'L} - \delta_{j'R})\chi_{\beta' f' q} - (\delta_{iL} - \delta_{iR})\chi_{\alpha s q} - (\delta_{jL} - \delta_{jR})\chi_{\beta f q} \right] \frac{b_q - b_q^\dagger}{\hbar\omega_q} \right\}. \quad (2.17)$$

Крім того, замість складової гамільтоніану (2.3) ми отримуємо віртуальну взаємодію між адсорбованими частинками  $H_{pp}$ , індуковану коливаннями ґратки у формі

$$H_{pp} = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha s, \beta s'}^{DD} n_{\alpha s} n_{\beta s'} - 2C_{\alpha s, \beta s'}^{DO} n_{\alpha s} (n_{\beta s'L} - n_{\beta s'R}) - C_{\alpha s, \beta s'}^{OO} (n_{\alpha sL} - n_{\alpha sR}) (n_{\beta s'L} - n_{\beta s'R}) \quad (2.18)$$

з потенціалами взаємодії

$$C_{\alpha s, \beta s'}^{DD} = \sum_q \frac{\gamma_{\alpha s q} \gamma_{\beta s' q}}{\hbar\omega_q}, \quad C_{\alpha s, \beta s'}^{DO} = \sum_q \frac{\gamma_{\alpha s q} \chi_{\beta s' q}}{\hbar\omega_q}, \quad C_{\alpha s, \beta s'}^{OO} = \sum_q \frac{\chi_{\alpha s q} \chi_{\beta s' q}}{\hbar\omega_q}. \quad (2.19)$$

Ця взаємодія є парною та містить як короткосяжну складову  $C_{\alpha s, \beta s'}^{DD}$ , пов'язану з густиною модою, так і далекосяжні внески, що виникають від осциляційної  $C_{\alpha s, \beta s'}^{OO}$  та перехресної  $C_{\alpha s, \beta s'}^{DO}$  мод [4].

Доданок  $C_{\alpha s, \beta s'}^{DD}$  відповідає короткосяжному притяганню між адчастинками на сусідніх вузлах. Доданок  $C_{\alpha s, \beta s'}^{DO}$  описує взаємне відштовхування між адчастинками. Далекосяжне притягання  $C_{\alpha s, \beta s'}^{OO}$  (визначається суперпозицією ґраткових зміщень) стабілізує стан системи, коли частинки знаходяться на вузлах  $s$  та  $s'$  і в однакових місцях відповідних потенціальних ям.

### 3. Кінетичне рівняння для одночастинкової нерівноважної функції розподілу адсорбату

Будемо вважати перші три доданки гамільтоніану (2.10) малими поправками

$$H' = \sum_{\alpha s} H_{\alpha s} + \sum_{\alpha} H_{T\alpha} + H_{ch} - \left\{ \sum_{\alpha s} \langle H_{\alpha s} \rangle_B + \sum_{\alpha} \langle H_{T\alpha} \rangle_B + \langle H_{ch} \rangle_B \right\}, \quad (3.1)$$

де другий доданок враховує усереднення  $\langle H_I \rangle_B$  відповідних складових за термостатом зі статистичним оператором  $\rho_B$ . У такому випадку основне кінетичне рівняння [13] для матриці густини  $\rho_S(t)$ , що описує підсистему адчастинок, запишеться у наступному вигляді (в кінці усіх розрахунків слід зробити граничний перехід  $\epsilon \rightarrow +0$ ):

$$\frac{\partial \rho_S(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho_S(t), H_S] = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt' \exp(\epsilon t') \text{Tr}_B \{ [H', [H'(t'), \rho_B \rho_S(t)]] \}, \quad (3.2)$$

де часова еволюція операторів у представленні Гайзенберга визначається як

$$H'(t') = \exp[it'(H_S + H_B)/\hbar] H' \exp[-it'(H_S + H_B)/\hbar].$$

З експериментальних досліджень відомо, що характерні швидкості міжрівневих переходів, швидкості перескоку адчастинок з одного адсорбційного центру на інший та швидкості хімічних реакцій розділені на кілька порядків [3]. Відтак, у виразі для базисного гамільтоніана

$$H_S \equiv H_{pp}^{mf} + \sum_{\alpha s} \langle H_{\alpha s} \rangle_B + \sum_{\alpha} \langle H_{T\alpha} \rangle_B = \sum_{\alpha s i} E_{\alpha s i} n_{\alpha s i} + \sum_{\alpha i} \sum_{\langle s s' \rangle} t_{pr}^{\alpha} \langle B_{\alpha s s'}^{ii} \rangle_B a_{\alpha s i}^\dagger a_{\alpha s' i}, \quad (3.3)$$

де перший член відповідає середньопольовому наближенню для міжчастинкової взаємодії  $H_{pp}$ , можна опустити доданок  $\langle H_{ch} \rangle_B$ . Після усереднення за термостатом у рівн. (3.3) відмінними від нуля залишаться лише внески від  $\langle H_{T\alpha} \rangle_B$ , які описують тунелювання частинки  $t_{pr}^\alpha \langle B_{\alpha s s'}^{ii} \rangle_B$  зі збереженням квантового стану [4]. По суті, цей доданок відповідає поляронному звуженню зони [16, 17].

Середньопольові енергії

$$\begin{aligned} E_{\alpha s L} &= \frac{U_\alpha}{2} \bar{n}_{\alpha s} - 2 \sum_{\alpha' s'} \{ C_{\alpha s, \alpha' s'}^{DD} \bar{n}_{\alpha' s'} + 2 C_{\alpha s, \alpha' s'}^{DO} \bar{n}_{\alpha' s'} L \\ &\quad + C_{\alpha s, \alpha' s'}^{OO} (\bar{n}_{\alpha' s' L} - \bar{n}_{\alpha' s' R}) \}, \\ E_{\alpha s R} &= \frac{U_\alpha}{2} \bar{n}_{\alpha s} - 2 \sum_{\alpha' s'} \{ C_{\alpha s, \alpha' s'}^{DD} \bar{n}_{\alpha' s'} - 2 C_{\alpha s, \alpha' s'}^{DO} \bar{n}_{\alpha' s'} R \\ &\quad - C_{\alpha s, \alpha' s'}^{OO} (\bar{n}_{\alpha' s' L} - \bar{n}_{\alpha' s' R}) \} \end{aligned} \quad (3.4)$$

є функціями рівноважного покриття вузла  $\text{Sp}\{\rho_{eq} a_{\alpha s i}^\dagger a_{\alpha s i}\} \equiv \bar{n}_{\alpha s i}$  та параметрів підсистеми субстрату.

Усереднюючи оператор заповнення вузла за  $\rho_S(t)$  та використовуючи рівняння еволюції (3.2), можна отримати нелінійне рівняння реакційно-дифузійного типу

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\alpha c \kappa}(t)}{\partial t} &= \frac{t_{pr}}{i\hbar} (\langle B_{\alpha c s}^{\kappa \kappa} \rangle_B p_{c \kappa, s \kappa}^\alpha(t) - \text{h.c.}) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \left\{ + \mathcal{K}_{\alpha c \nu}^{\alpha c \nu}(t') - \mathcal{K}_{\alpha s \kappa}^{\alpha s \kappa}(t') |V_{\alpha c s}^{\kappa \nu}|^2 \mathcal{A} + \mathcal{K}_{\beta c \nu}^{\beta c \nu}(t') - \mathcal{K}_{\beta s \kappa}^{\beta s \kappa}(t') V_{\alpha c s}^{\kappa \nu} V_{\beta s c}^{\nu \kappa} \mathcal{B} \right. \\ &\quad \left. - + \mathcal{K}_{\beta f j}^{\beta f j}(t') + \mathcal{K}_{\alpha c \kappa}^{\alpha c \kappa}(t') - \mathcal{K}_{\beta' f' j'}^{\beta' f' j'}(t') - \mathcal{K}_{\alpha' s' i'}^{\alpha' s' i'}(t') |k|^2 \mathcal{C} \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

У рівн. (3.5)  $p_{s \kappa, s' \kappa}^\alpha(t) = \langle a_{\alpha s' \kappa}^\dagger a_{\alpha s \kappa} \rangle_S^t$  – нерівноважна ймовірність перескоку з вузла  $s$  на сусідній вузол  $s' = s + n$ , пропорційна амплітуді тунелювання  $t_{ch/pr}^\alpha$ . Крім того, у рівн. (3.5) передбачається сумування за усіма індексами, що повторюються, при чому  $f = c + n$ ,  $f' = c + n$ , тобто підсумовування ведеться за  $n$  найближчими вузлами по відношенню до адсорбційного центра  $c$ .

Перший член рівняння (3.5) описує когерентну (недисипативну) динаміку адсорбату [4, 15, 18] з перенормованою тунельною амплітудою внаслідок поляронного звуження зони.

Другий доданок у рівн. (3.5) з

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \langle \Delta B_{\alpha c s}^{\kappa \nu} \Delta B_{\alpha c s}^{\nu \kappa}(t') \rangle_B (1 \pm n_{\alpha s \nu}(t)) n_{\alpha c \kappa}(t) \\ &\quad - \langle \Delta B_{\alpha c s}^{\nu \kappa}(t') \Delta B_{\alpha c s}^{\kappa \nu} \rangle_B n_{\alpha s \nu}(t) (1 \pm n_{\alpha c \kappa}(t)) \end{aligned} \quad (3.6)$$

пов'язаний з дифузією адчастинок. Верхній знак у (3.6) відповідає статистиці Фермі, нижній – статистиці Бозе.

Третій доданок у рівн. (3.5) з

$$\begin{aligned} \mathcal{B} &= [\langle \Delta B_{\alpha c s}^{\kappa \nu} \Delta B_{\beta s c}^{\nu \kappa}(t') \rangle_B - \langle \Delta B_{\beta s c}^{\nu \kappa}(t') \Delta B_{\alpha c s}^{\kappa \nu} \rangle_B] \\ &\quad \times [p_{s \nu, c \kappa}^\alpha(t) p_{c \kappa, s \nu}^\beta(t) - p_{c \kappa, s \nu}^\alpha(t) p_{s \nu, c \kappa}^\beta(t)] \end{aligned} \quad (3.7)$$

відповідає взаємній дифузії адчастинок.

Ненульові елементи матриці  $V$  у рівн. (3.5) мають наступний вигляд:  $V_{\alpha c c}^{ij} = 1/2\hbar\Omega_\alpha$ ,  $V_{\alpha c c+n}^{ij} = t_{ch}^{ij}$  та  $V_{\alpha c c+n}^{ii} = t_{pr}^\alpha$ , де індекси  $\{i, j\} = \{L, R\}$ .

Останній член у рівн. (3.5) з

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= \langle \Delta B_{\alpha c \kappa, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'} \Delta [B_{\alpha s \kappa, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'}(t')]^\dagger \rangle_B \\ &\quad \times n_{\alpha' s' i'}(t) n_{\beta' f' j'}(t) (1 \pm n_{\beta f j}(t)) (1 \pm n_{\alpha c \kappa}(t)) \\ &\quad - \langle [\Delta B_{\alpha c \kappa, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'}(t')]^\dagger \Delta B_{\alpha c \kappa, \beta f j}^{\alpha' s' i', \beta' f' j'} \rangle_B \\ &\quad \times n_{\alpha c \kappa}(t) n_{\beta f j}(t) (1 \pm n_{\beta' f' j'}(t)) (1 \pm n_{\alpha' s' i'}(t)) \end{aligned} \quad (3.8)$$

відповідає проходженню хімічних реакцій у системі “адсорбат-субстрат”.

Базисний гамільтоніан у наближенні (3.3) формує частинковий вклад у часову еволюцію кінетичних ядер. У випадку однорідного покриття поверхні кінетичні ядра, що визначаються динамікою частинок, виражаються через функції Бесселя  $J$ , середньопольові енергії  $E$  та перенормовані тунельні амплітуди  $\tau_{s s' \kappa}^\alpha = t_{pr}^\alpha \langle B_{\alpha s s'}^{\kappa \kappa} \rangle_B$  як

$$\begin{aligned} + \mathcal{K}_{\alpha s' \kappa}^{\alpha s \kappa}(t') - \mathcal{K}_{\beta f' j'}^{\beta f j}(t') &= i^{|s-f|+|s'-f'|} J_{|s-s'|}^D(2\tau_{s s' \kappa}^\alpha t') J_{|f-f'|}^D(2\tau_{f f' j}^\beta t') \\ &\quad \times \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{\alpha s \kappa} - E_{\beta f j})t'\right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Натомість, часові кореляційні функції, означені на фононних операторних експонентах, задають гратковий вклад у відповідні кінетичні рівняння та мають наступну структуру:

$$\langle \Delta B_I \Delta B_I(t') \rangle_B = \exp[-(\varphi_I(0) - \varphi_I(t'))] - \exp[-\varphi_I(0)], \quad (3.10)$$

і залежать від параметрів ґратки (констант взаємодії, температури, маси атомів металу). Функції  $\varphi_I(t)$ , які стоять у показниках експоненти, виражаються через спектральні вагові функції  $\mathcal{J}_I(\omega)$ , що описують взаємодію “адсорбат-субстрат”, наступним чином [4, 5, 15, 18]:

$$\varphi_I(t) = \int_0^{\omega_{max}} \mathcal{J}_I(\omega) (\coth[\hbar\omega/k_B T] \cos(\omega t) - i \sin(\omega t)) d\omega. \quad (3.11)$$

У рівн. (3.11) ми ввели відмінну від нуля мінімальну частоту коливань ґратки  $\omega_0$  для того, щоб врахувати скінчені розміри системи. Як було сказано в роботі [4], це не лише усуває розбіжності [19] для спектральних функцій з індексом “омічності”  $n = 0$ , але й дозволяє описувати індуквану адсорбатом перебудову поверхні, коли адчастинки самолокалізуються на певних адсорбційних центрах внаслідок перекриття ґраткових зміщень.

Індекси  $I$  у рівн. (3.11) відповідають процесам різної фізичної природи. Зокрема, спектральна вагова функція, що описує внутрішньовузлові процеси, у області частот  $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_{max}$  веде себе як [4, 18]

$$\mathcal{J}_{\alpha s}(\omega) = \sum_q \chi_{\alpha s q}^2 \delta(\omega - \omega_q) \sim \eta_c^\alpha \omega^{D-2}. \quad (3.12)$$

Подібну низькочастотну асимптотику мають спектральні функції  $\mathcal{J}_c(\omega)$ , які відповідають станозмінним міжвузловим процесам (надалі ми будемо позначати їх нижнім індексом  $c$ -changing):

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\alpha s s'}^{LR}(\omega) &= \sum_q [(\gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\alpha s' q}) + (\chi_{\alpha s q} + \chi_{\alpha s' q})]^2 \delta(\omega - \omega_q) \sim \eta_c^\alpha \omega^{D-2}, \\ \mathcal{J}_{\alpha s s'}^{RL}(\omega) &= \sum_q [(\gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\alpha s' q}) - (\chi_{\alpha s q} + \chi_{\alpha s' q})]^2 \delta(\omega - \omega_q) \sim \eta_c^\alpha \omega^{D-2}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

тоді як низькочастотна асимптотика спектральних функцій, що відповідають станонезмінним міжвузловим процесам  $\mathcal{J}_p(\omega)$  (з нижнім індексом  $p$ -preserving), буде наступною:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\alpha s s'}^{LL}(\omega) &= \sum_q [(\gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\alpha s' q}) + (\chi_{\alpha s q} - \chi_{\alpha s' q})]^2 \delta(\omega - \omega_q) \sim \eta_p^\alpha \omega^D, \\ \mathcal{J}_{\alpha s s'}^{RR}(\omega) &= \sum_q [(\gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\alpha s' q}) - (\chi_{\alpha s q} - \chi_{\alpha s' q})]^2 \delta(\omega - \omega_q) \sim \eta_p^\alpha \omega^D. \end{aligned} \quad (3.14)$$

У виразах (3.12)-(3.14) використано позначення  $\eta_c^\alpha = 10G_\alpha$ ,  $\eta_p^\alpha = 12.5G_\alpha$  для безрозмірних констант зв'язку [4], а показник степені  $D$  дорівнює розмірності ґратки. Відтак, для двомірної ґратки станозмінні спектральні функції (3.12)-(3.13) будуть субомічними [19], а станонезмінні спектральні функції (3.14) – суперомічними. У цьому відношенні вони відрізняються від спектральних функцій, що описують внесок лінійних дебаївських фононів [18], для яких індекси “омічності” для  $i \neq j$  та  $i = j$  становлять, відповідно, 2 та 4. Також їх низькочастотна асимптотика відрізняється від омічної залежності,

характерної для процесів, що враховують взаємодію між адчастинками і нелінійними фононами та/або взаємодію між електронними підсистемами адсорбату та субстрату [20].

Подібну, хоча і дещо більш громіздку структуру матимуть спектральні функції, що відповідають хімічним реакціям. В залежності від того, у яких квантових станах перебували реагенти та продукти реакції, можна записати для цих спектральних функцій наступне співвідношення:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{ch}(\omega) &= \sum_q \left[ \gamma_{\alpha' s' q} + \gamma_{\beta' f' q} - \gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\beta f q} + (\delta_{i'L} - \delta_{i'R}) \chi_{\alpha' s' q} \right. \\ &\quad \left. + (\delta_{j'L} - \delta_{j'R}) \chi_{\beta' f' q} - (\delta_{iL} - \delta_{iR}) \chi_{\alpha s q} - (\delta_{jL} - \delta_{jR}) \chi_{\beta f q} \right] \\ &\quad \times \left[ \gamma_{\alpha' s' q} + \gamma_{\beta' f' q} - \gamma_{\alpha s q} - \gamma_{\beta f q} + (\delta_{I'L} - \delta_{I'R}) \chi_{\alpha' s' q} \right. \\ &\quad \left. + (\delta_{J'L} - \delta_{J'R}) \chi_{\beta' f' q} - (\delta_{IL} - \delta_{IR}) \chi_{\alpha s q} - (\delta_{JL} - \delta_{JR}) \chi_{\beta f q} \right] \delta(\omega - \omega_q). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Низькочастотна асимптотика спектральних функцій (3.15) може міняти свій індекс омічності в залежності від співвідношення між константами зв'язку. До цього важливого питання ми повернемося у наступному розділі, коли аналізуватимемо температурну залежність коефіцієнтів дифузії та констант хімічних реакцій.

Ми не будемо записувати кінетичне рівняння для нерівноважної ймовірності перескоку  $p_{s\alpha, s'\alpha'}^\alpha(t)$ . Воно має подібну структуру до (3.5), але при логічному припущенні  $\kappa \ll \{t^\alpha, \hbar\Omega_\alpha\}$  про малість констант реакції у порівнянні з амплітудами тунелювання та енергіями міжзонних переходів у ньому буде відсутній доданок, пов'язаний з хімічними реакціями. У загальному випадку система реакційно-дифузійних рівнянь стає занадто громіздкою для аналізу, і в ній можлива поява крос-кореляцій між процесами різної фізико-хімічної природи. Це потребує розв'язку системи рівнянь для цілої низки одночастинкових нерівноважних функцій  $\langle a_{\alpha c i}^\dagger a_{\alpha' c' i'} \rangle_S^t$  з різними індексами щодо сортності ( $\alpha, \alpha'$ ), центрів адсорбції ( $c, c'$ ) та квантових станів ( $i, i'$ ) адчастинок.

#### 4. Температурна залежність коефіцієнтів дифузії та констант хімічних реакцій

Для того, щоб дослідити температурну залежність коефіцієнтів дифузії та констант хімічних реакцій, слід провести інтегрування кінетичних ядер у рівн. (3.5) за часовою змінною. Зауважимо, що основний внесок у реакційно-дифузійні рівняння даватимуть ядра, які відмінні від нуля при  $t = 0$ , оскільки частинкові складові кінетичних ядер (3.9) “зарізатимуть” внески ґраткових складових (3.10) на часах  $t \gg 1/\tau^\alpha$ . Крім того, у роботі [5] було показано, внутрішньота міжвузлові процеси не скорельовані між собою, і це саме стосується станозмінних та станонезмінних міжвузлових процесів. Також числові розрахунки показали відсутність кореляцій між ґратковими зміщеннями у різних кристалографічних напрямках. Все вищесказане приводить до того, що узагальнене рівняння дифузії у одночастинковій границі достатньою мірою спрощується [5, 15, 18], що дозволяє отримати аналітичні вирази для коефіцієнтів дифузії та дослідити їх температурну залежність.

Подібні міркування застосовні і до кінетичних ядер (3.8), що описують перебіг хімічних реакцій: у реакційно-дифузійне рівняння (3.5) даватимуть внески лише ядра, відмінні від нуля при  $t = 0$ . Обмежень, які б визначали стани  $\{i, j\} = \{L, R\}$  хімічних компонент до і після реакції немає. Очевидно, що у випадку, коли не можна покласти  $\kappa \ll \{t^\alpha, \hbar\Omega_\alpha\}$ , і у кінетичних рівняннях будуть присутні кросс-кореляції між дифузійними та хімічними процесами, слід використовувати загальний вираз (3.15) для спектральних функцій  $\mathcal{J}_{ch}(\omega)$ , та аналізувати усі  $16 \times 16 = 256$  кінетичні ядра.

У роботі [18] було показано, що в залежності від індексу “омічності”  $n$  та константи зв’язку  $G_\alpha$  часова еволюція кінетичних ядер може мінятись від гаусової поведінки (при  $n = 0$ ), через експоненційне загасання (для омічних систем) до появи “довгих” хвостів (для суперомічних систем при  $n = 2$ ). Відтак, провівши інтегрування за часовою змінною у рівн. (3.5), можна отримати наступні вирази для ядер, що описують процеси дифузії:

$$\gamma_c^\alpha = \text{Re} \int_0^\infty \langle \Delta B_c \Delta B_c(t) \rangle dt = \sqrt{\frac{\pi}{\eta_c^\alpha |\ln \omega_0|}} \frac{\exp(-\eta_c^\alpha |\ln \omega_0| / 4k_B T)}{\sqrt{k_B T}} \quad (4.1)$$

-для станозмінних процесів та

$$\gamma_p^\alpha = \text{Re} \int_0^\infty \langle \Delta B_p \Delta B_p(t) \rangle dt = \sqrt{\frac{2\pi}{\eta_p^\alpha}} \frac{\exp(-\eta_p^\alpha / 8k_B T)}{\sqrt{k_B T}} \quad (4.2)$$

-для станонезмінних процесів у границі сильного зв’язку  $G_\alpha > 0.1$  [5].

Як видно з рівн. (4.1)-(4.2), простежується арреніусівська залежність кінетичних ядер від температури. При цьому енергії активації  $E_c^\alpha = \eta_c^\alpha |\ln \omega_0| / 4$  для станозмінних процесів значно перевищують аналогічні відповідники  $E_p^\alpha = \eta_p^\alpha / 8$  для процесів, під час яких не міняється квантовий стан адчастинки.

Іншою особливістю рівн. (4.1)-(4.2) є те, що середньопольові енергії (3.4) взаємодії “адсорбат–адсорбат”, індукованої коливаннями ґратки, не дають внеску у енергії активації дифузійних процесів. Дійсно, логічно зробити припущення [4] про те, що непряма взаємодія “адсорбат–адсорбат” (2.18) залежить від міжчастинкової відстані,  $C_{\alpha s, \alpha' s'}^{ij} = C_{\alpha \alpha', |s-s'|}^{ij}$ ,  $\{i, j\} = \{D, O\}$ . Після того, провівши сумування за індексами вузлів  $s$  у виразах (3.9), що містять середньопольові енергії (3.4), можна показати, що  $E_{\alpha s i} - E_{\alpha s+n i}$  залежить від різниці між рівноважними заповненнями двох сусідніх вузлів (у випадку короткосяжного притягання  $C_{\alpha \alpha', |s-s'|}^{DD}$ ), або від різниць  $\bar{n}_{\alpha s} - \bar{n}_{\alpha s'}$ ,  $|s - s'| > n$  (у випадку далекосяжних потенціалів  $C_{\alpha \alpha', |s-s'|}^{DO}$ ,  $C_{\alpha \alpha', |s-s'|}^{OO}$ ). Очевидно, що в умовах рівномірного покриття ґратки та за відсутності просторової модуляції адсорбату  $\bar{n}_{\alpha s i} - \bar{n}_{\alpha s' i} \rightarrow 0$ .

У границі слабкої взаємодії “адсорбат–субстрат” температурна залежність кінетичних ядер, що описують станонезмінні процеси дифузії, стає складнішою функцією  $T$ :

$$\gamma_p^\alpha = \frac{2\eta_p^\alpha k_B T \omega_0^{2\eta_p^\alpha k_B T - 1}}{1 - 2\eta_p^\alpha k_B T} \quad (4.3)$$

та переходить у лінійний режим  $\gamma_p^\alpha \sim 2\eta_p^\alpha k_B T / \omega_0$  при  $\eta_p^\alpha \ll 1$ .

Слід зауважити, що при розрахунку температурної залежності кінетичних ядер (4.1)-(4.3) ми знехтували функцією Бесселя у виразі (3.9). Як було показано у роботі [5], таке наближення є цілком оправданим для кінетичних ядер, які описують станозмінні процеси, а також станонезмінні процеси у границі сильного зв’язку. Відповідні кореляційні функції (3.10) швидко загасають з часом (за гаусовим законом), що дозволяє знехтувати  $[J_0(2\tau_{ss'j}^\alpha t)]^{2D}$  при малих значеннях перенормованої тунельної амплітуди. Детальний аналіз часових



кореляційних функцій (3.10) у границі слабкого зв'язку, які відповідують станонезмінним процесам зі спектральними функціями (3.14), показав, що вони починають швидко осцилювати навколо нуля при  $t > 1/\omega_0$ . Відтак, логічно скористатись скінченністю ефективного часу загасання цих функцій  $\omega_0^{-1}$  замість застосування додаткового обрізання кінетичних ядер за рахунок функцій Бесселя [18].

Тепер перейдемо до вивчення температурної залежності швидкостей хімічних реакцій. Перш за все зауважимо, що на відміну від дифузійних членів середньопольові енергії (3.4) даватимуть свій внесок у енергії активації. Дійсно, тепер різниця середньопольових енергій під час елементарного акту хімічного перетворення адчастинок дорівнюватиме

$$\Delta E_{ch} = E_{\alpha si} + E_{\beta s+n j} - E_{\alpha' si'} - E_{\beta' s+n j'}. \quad (4.4)$$

При записі рівн. (4.4) ми скористались тим, що реагенти  $\alpha$ ,  $\beta$  та продукти реакції  $\alpha'$ ,  $\beta'$  не міняють свого розташування впродовж хімічної реакції, будучи локалізованими на сусідніх вузлах  $s$  та  $s+n$ . Величини  $E_{\alpha si} - E_{\alpha' si'}$  будуть вже пропорційними не різниці рівноважних заповнень вузлів, а  $\sqrt{G_\alpha} - \sqrt{G_{\alpha'}}$ , що множиться на певні лінійні комбінації рівноважних заповнень адсорбційних центрів.

Усі інші міркування, які використовувались при отриманні виразів (4.1)-(4.2) для температурної залежності кінетичних ядер, що описують процеси дифузії, будуть застосовними і у випадку хімічних реакцій. Детальний аналіз низькочастотної асимптотики спектральних функцій (3.15) показує, що при довільному співвідношенні між константами зв'язку реагентів та продуктів реакцій, усі вони будуть субомічними з  $n = 0$ . Відтак, температурна залежність кінетичних ядер, що відповідають реакціям, буде подібною на (4.1) з поправкою на (4.4). Наприклад, для енергії активації реакції, при якій квантові стани реагентів та продуктів реакції дорівнюють  $i = j = i' = j' = L$ , ми матимемо наступний вираз:

$$E_c^{chem} = \frac{1}{4} \Delta \eta_L \ln |\omega_0| - \Delta E_{LL,LL} + \frac{\Delta E_{LL,LL}^2}{\Delta \eta_L \ln |\omega_0|}, \quad (4.5)$$

де

$$\Delta \eta_L = \left( \sqrt{G_\alpha} + \sqrt{G_\beta} - \sqrt{G_{\alpha'}} - \sqrt{G_{\beta'}} \right)^2, \quad (4.6)$$

$$\Delta E_{LL,LL} = E_{\alpha sL} + E_{\beta s+n L} - E_{\alpha' sL} - E_{\beta' s+n L}. \quad (4.7)$$

У випадку малих покриттів,  $\bar{n}_{\alpha si} \ll 1$ , можна знехтувати останнім доданком у рівн. (4.5); таким чином у енергії активації залишатиметься лінійна поправка  $\Delta E_{LL,LL}$ .

Будемо тепер вважати, що константи зв'язку для реагентів та продуктів реакції є такими, що виконується умова  $\Delta \eta_L = 0$ . Це означає, що спектральна функція  $\mathcal{J}_{ch}(\omega)$ , яка спочатку була субомічною, стає суперомічною і в низькочастотній області веде себе пропорційно  $\omega^2$ . Відповідно, в границі сильного зв'язку енергія активації стає рівною

$$E_p^{chem} = \frac{\Delta \eta'_L}{8} - \Delta E_{LL,LL} + \frac{2\Delta E_{LL}}{\Delta \eta'_L}, \quad (4.8)$$

де

$$\Delta \eta'_L = \left( \sqrt{G_\alpha} - \sqrt{G_{\alpha'}} \right)^2. \quad (4.9)$$

У границі слабкого зв'язку, коли граткові часові кореляційні функції (3.10) загасають за степеневим законом, середньопольова поправка до температурної залежності швидкості реакції має другий порядок за  $\Delta E_{LL,LL}$ , і в наближенні малих покриттів може бути опущена. Відтак, температурна залежність швидкості реакції буде задаватись співвідношенням, аналогічним до (4.3) з заміною  $\eta_p^\alpha \rightarrow \Delta \eta'_L$ .

Підсумовуючи усе вищесказане, можна зробити наступний висновок: змінюючи константи взаємодії "адсорбат-субстрат" для реагентів та продуктів реакції, можна міняти температурну поведінку швидкостей хімічних реакцій у досить широких межах: від арреніусівської з тою чи іншою енергіями активації, до більш складної залежності від  $T$ . Таким чином, виникає можливість керувати певними каналами реакцій, посилюючи одні з них (зокрема, шляхом зменшення енергій активації) та послаблюючи інші.

## 5. Висновки

У даній роботі було розглянуто модель для опису реакційно-дифузійних процесів на поверхні металу, що враховує тунелювання адсорбату з одного адсорбційного центру на сусідній, перехід адчастинки з основного стану в збуджений у межах одного вузла, її взаємодію з акустичними фононами поверхні, а також перебіг бімолекулярних реакцій.

Проведені дослідження дали змогу зробити низку висновків щодо можливості опису динамічних процесів у системі “адсорбат-субстрат” на квантово-статистичному рівні. Зокрема, було отримано квантові кінетичні рівняння реакційно-дифузійного типу з подальшим аналізом температурної залежності ядер, що описують як дифузію адсорбату, так і перебіг хімічних реакцій. Якщо у першому випадку температура залежність кінетичних ядер визначається природою елементарного процесу тунелювання частинки на сусідній адсорбційний центр (за станозмінним або станонезмінним механізмом), то у другому випадку відкривається перспектива керування певними каналами реакцій шляхом підбору таких співвідношень між константами зв'язку між реагентами/продуктами реакцій та субстратом, які ведуть до підвищення індексу омічності відповідних спектральних функцій. Як наслідок, у випадку сильної взаємодії “адсорбат-субстрат” можна добитись суттєвого зниження енергії активації реакції (порівн. вирази (4.5) та (4.8)); у границі слабого зв'язку взагалі можна перейти до неактиваційного характеру залежності швидкості реакції від температури.

Хоча непряма взаємодія “адсорбат-адсорбат”, індукована динамікою ґратки, враховувалась лише у рамках середньопольового наближення, було показано, що поправки до енергій активації процесів дифузії та швидкостей хімічних реакцій мають різне походження. У першому випадку, ці поправки пропорційні до різниці рівноважних заповнень на вузлах  $s$  та  $s'$ , і є зникомими у випадку рівномірного покриття поверхні та відсутності просторових структур. У другому випадку поправки стають відмінними від нуля (хоча і незначними при малих константах зв'язку), що може підкорегувати енергії активації хімічних реакцій у той чи інший бік.

Окремо слід звернути увагу на таку особливість реакційно-дифузійного рівняння (3.5). Якщо зробити припущення про незалежність кінетичних ядер від індексів вузлів, яке є цілком логічним [18] у випадку трансляційної симетрії системи та наявності певного класу симетрій кристалу (наприклад, для квадратної ізотропної ґратки), а також зробити однозонне наближення  $\Omega_\alpha \rightarrow 0$  у вихідному гамільтоніані, то кінетичні ядра стануть незалежними від змінних  $|s - s'|$  та  $i$ . Тоді, сумуючи у (3.5) за вузлами ґратки  $s$  можна перейти від кінетичних рівнянь для нерівноважних функцій розподілу  $n_{\alpha s}(t)$  до реакційно-дифузійних рівнянь хімічної кінетики, де параметрами скороченого опису будуть концентрації відповідних компонент  $c_\alpha(t) = 1/N_\alpha \sum_{s=1}^{N_\alpha} n_{\alpha s}(t)$ . Відтак, відкривається можливість певного “огрублення” рівня опису реакційно-дифузійних процесів у систе-

мі “адсорбат-субстрат”. Зауважимо [4], що для двовимірної ґратки відповідні однозонні спектральні функції  $\mathcal{J}(\omega)$  мають індекс омічності  $n = 4$ , отже для отримання збіжних величин для констант дифузії та швидкостей хімічних реакцій слід враховувати інші канали дисипації [18, 20]: неангармонічні складові у взаємодії “адсорбат-субстрат” [21] (для діелектричних поверхонь) та/або взаємодію між електронними підсистемами адсорбату та атомів субстрату [22] (у випадку металевих поверхонь).

Запропонований підхід може бути узагальненим (принаймні, на середньопольовому рівні) на випадок прямої взаємодії “адсорбат-адсорбат” [23]. Іншим класом достатньо цікавих задач є розрахунок просторових залежностей коефіцієнтів дифузії [24]. Ця залежність виникає тоді, коли при скінчених покриттях поверхні пряма взаємодія “адсорбат-адсорбат” порушує симетрію випадкових перескоків адчастинок.

Насамкінець, окремої уваги заслуговує вивчення можливої самолокалізації адчастинки на певному вузлі, що виникає внаслідок перекриття ґраткових зміщень. У роботі [4] були розраховані відповідні температурні залежності перенормованих констант тунелювання у високотемпературній області у границі однієї частинки. Очевидно, колективні ефекти дещо розмиватимуть границю переходу між низько- та високотемпературною областю. Як уже говорилося, вивчення ефектів такого роду є надзвичайно цікавим з точки зору дослідження можливої реконструкції поверхні.

## Література

1. Diau E.W.-G., Herek J.L., Kim Z.H., and Zewail A.H. Femtosecond Activation of Reactions and the Concept of Nonergodic Molecules. // Science, 1998, vol. 279, p. 847-851.
2. Hansma P.K., Elings V.B., Marti O., and Bracker C.E. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. // Science, 1998, vol. 242, p. 209-216.
3. Ho W. Single-molecule chemistry. // Journ. Chem. Phys., 2002, vol. 117, p. 11033-11061.
4. Reilly P.D., Harris R.A., and Whaley K.B. Multiple-band theory of dynamics for interacting adsorbates coupled to phonons. I. Variationally optimized Hamiltonian. // Journ. Chem. Phys., 1991, vol. 95, p. 8599-8615.
5. Reilly P.D., Harris R.A., and Whaley K.B. Multiple-band theory of dynamics for interacting adsorbates coupled to phonons. II. Single

- adsorbate dynamics // Journ. Chem. Phys., 1992, vol. 97, p. 6975-6990
6. Ala-Nissilay T., Ferrando R., and Ying S.C. Collective and single particle diffusion on surfaces. // Advances in Physics, 2002, vol. 51, No. 3, p. 949-1078.
  7. Lauhon L.J. and Ho W. Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope. // Phys. Rev. Lett., 2000, vol. 85, p. 4566-4569.
  8. Ohresser P., Bulou H., Dhési S.S., Boeglin C., Lazarovits B., Gaudry E., Chado I., Faerber J., and Scheurer F. Surface diffusion of Cr adatoms on au(111) by quantum tunneling. // Phys. Rev. Lett., 2005, vol. 95, p. 195901.
  9. Ronci F., Colonna S., Cricenti A. Evidence of Sn Adatoms Quantum Tunneling at the  $\alpha$ -Sn/Si(111) Surface. // Phys. Rev. Lett., 2007, vol. 99, p. 166103.
  10. Yamada A., Okazaki S. A surface hopping method for chemical reaction dynamics in solution described by diabatic representation: An analysis of tunneling and thermal activation. // Journ. Chem. Phys., 2006, vol. 124, p. 094110.
  11. Yamada A., Okazaki S. A quantum equation of motion for chemical reaction systems on an adiabatic double-well potential surface in solution based on the framework of mixed quantum-classical molecular dynamics. // Journ. Chem. Phys., 2008, vol. 128, p. 044507.
  12. Sergi A., Kapral R. Nonadiabatic reaction rates for dissipative quantum-classical systems. // Journ. Chem. Phys., 2003, vol. 119, p. 12776-12783.
  13. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёнке Г. *Статистическая механика неравновесных процессов. Т.2* -М.: Физматлит, 2002, 296 стр.
  14. Lauhon L.J. and Ho W. Inducing and observing the abstraction of a single hydrogen atom in bimolecular reactions with a scanning tunneling microscope. // Journ. Phys. Chem. B, 2000, vol. 105,
  15. Ignatyuk V.V. Kinetic equation approach to the description of quantum surface diffusion: Non-Markovian effects versus jump dynamics. // Phys. Rev. E., 2009, vol. 80, p. 041133.
  16. Emin D., Baskes M.I., and Wilson W.D. Small-polaronic diffusion of light interstitials in bcc metals. // Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 42, p. 791-794.
  17. Александров А.С., Кребс А.Б. Поляроны в высокотемпературных сверхпроводниках. // УФН, 1992, т. 162, № 5, стр. 1-85.
  18. Ignatyuk V.V. Coherence, decoherence, and memory effects in the problems of quantum surface diffusion. // Phys. Rev. E., 2011,

- vol. 84, p. 021111.
19. Leggett A.J., Chakravarty S., Dorsey A.T., Fisher M.P.A., Garg A., and Zwerger W. Dynamics of the dissipative two-state system. // Rev. Mod. Phys., 1987, vol. 59, p. 1-85.
  20. Морозов В.Г. Квантовая диффузия в кристаллах. // Препринт ІФКС НАН України, ІФКС-92-8Р, Львів, 1992, 36 с.
  21. Kagan Yu. and Prokof'ev N.V. Special role of the two-phonon interaction in the problem of quantum tunneling with dissipation in a crystal. // Sov. Phys. JETP, 1989, vil. 69, p. 1250-1260.
  22. Kagan Yu. and Prokof'ev N.V. Electronic polaron effect and the quantum diffusion of heavy particle in a metal. // Sov. Phys. JETP, 1986, vil. 63, p. 1276-1286.
  23. Brenig W. Optical phonons and delocalization in hydrogen overlayers: lattice dynamics without displacement coordinates. // Surf. Sci., 1993, vol. 291, p. 207-214.
  24. Chvoj Z. Dynamics of adsorbed atoms under non-equilibrium conditions. // Journ. Phys. Condens. Matter, 2000, vol. 12, p. 2135-2151.

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

## ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>