

Задача о димере, адсорбированном на однолистном графене

© С.Ю. Давыдов[¶]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 августа 2011 г. Принята к печати 29 августа 2011 г.)

В рамках ранее предложенной M -модели плотности состояний графена (С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. ФТТ, 53 (4), 608 (2011)) рассмотрены два адатома, связанных через амплитуду перехода электронов с адатома на адатом (прямой обмен). Получено аналитическое выражение для энергетической плотности состояний димера, и проанализирована зависимость заряда его адатомов от параметров задачи. Рассмотрено влияние сил изображения. В рамках модели поверхностной молекулы рассмотрен димер, составленный из адатомов водорода. Даны оценки его энергий диссоциации и десорбции.

1. Введение

Изучение адсорбционных свойств графена представляет несомненный интерес с фундаментальной и технологической точек зрения, так как взаимодействие с чужеродными атомами влияет на его уникальные характеристики [1,2]. В подавляющем большинстве теоретических работ по этой теме используется формализм функционала плотности. Возможен, однако, и другой подход, основанный на использовании модельных гамильтонианов. Так, например, в работе [3] для решения задачи об адсорбции одиночного атома была предложена простая модель энергетической плотности состояний графена $\rho_g(\omega)$ (M -модель), в рамках которой $\rho_g(\omega) = 2\rho_m|\omega|/\Delta$ при $|\omega| < \Delta/2$, $\rho_m\Delta/2|\omega|$ при $\Delta/2 < |\omega| < D/2$ и 0 при $|\omega| > D/2$. Здесь ω — энергетическая переменная, $D/2$ — ширина π - и π^* -зон проводимости графена, лежащих соответственно ниже и выше $\omega = 0$ (нуль энергии совпадает с уровнем Ферми); Δ — ширина области „псевдощели“, $\rho_m = 4/(1 + 2 \ln 3)\Delta$, $D/\Delta = 3$. Далее рассматривался адатом, обладающий уровнем с энергией ε_a относительно уровня Ферми, связанный с подложкой через матричный элемент V . В [3] показано, что функция Грина G_a такого адатома может быть представлена в виде

$$G_a^{-1} = \Omega - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega). \quad (1)$$

Здесь $\Omega = \omega - \varepsilon_a$, полуширина квазиуровня адатома $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_g(\omega)$, а гибридационный сдвиг квазиуровня есть

$$\Lambda(\omega) = 2\rho_m V^2 \lambda(x),$$

$$\lambda(x) = x \ln \left| \frac{x^2}{1-x^2} \right| + \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1-x^2}{1-(x/3)^2} \right|, \quad (2)$$

где $x = 2\omega/\Delta$.

Функция Грина (1) определяет плотность состояний на адатоме $\rho_a(\omega) = -\pi^{-1} \text{Im} G_a(\omega)$, так что получаем

$$\rho_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\Omega - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma(\omega)^2}. \quad (3)$$

Теперь легко найти число заполнения адатома n_a , которое удобно представить в виде суммы локального, n_l , и зонного, n_b , вкладов:

$$n_l = \left| 1 - \frac{\partial \Lambda(\omega)}{\partial \omega} \right|^{-1}, \quad n_b = \int_{-D/2}^0 \rho_a(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где ω_l — энергия локального уровня, лежащего ниже полосы сплошного спектра, т.е. $\omega_l < -D/2$, определяемая из решения уравнения $\Omega - \Lambda(\omega) = 0$.

В рамках M -модели в работах [3–5] нами были изучены не только общие аналитические зависимости плотности состояний адатома и чисел его заполнения от параметров задачи, но и рассмотрены конкретные адсорбаты: атомы водорода [3,5], щелочные металлы [4,5] и галогены [5]. Полученные результаты и их сравнение (там, где это было возможно) с данными других авторов показали, что M -модель вполне адекватно описывает рассмотренные системы. Поэтому в настоящей работе, посвященной адсорбции димера, мы используем тот же подход, что и в работах [3–5].

2. Учет прямого обмена электронами между адатомами димера

В отличие от случая одиночного атома, работ, посвященных адсорбции атомных кластеров на графене, сравнительно немного (см. [6–9] и ссылки, приведенные там), причем во всех работах в качестве адсорбата выступает атомарный водород. Здесь мы рассмотрим общую задачу, воспользовавшись M -моделью. Введем вместо (1) функцию Грина $G_{ij} = G_a \delta_{ij}$, где δ_{ij} — символ Кронекера, а индексы i и j нумеруют адсорбционные позиции адатомов 1 и 2. Будем считать, что взаимодействие между адатомами может быть описано гамильтонианом

$$H_{ij} = -t(c_i^+ c_j + c_j^+ c_i), \quad (5)$$

где t — амплитуда перехода электрона между узлами i и j ($t > 0$), $c_i^+(c_i)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона на атоме, связанном с адсорбционным

[¶] E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

центром i . Отметим, что именно это взаимодействие, т.е. прямой обмен электронами между двумя адатомами, и создает димер. При этом, варьируя величину t , мы можем моделировать изменение длины димера. Отметим, что прямой обмен в работах [7–9] не рассматривался.

Воспользовавшись уравнением Дайсона $D_{ij} = G_{ij} + G_{ip}H_{pk}D_{kj}$, найдем функцию Грина адатома димера $D_{ii} = G_a/1(1 - G_a^2t^2)$, откуда получим плотность состояний димера $\rho_{\text{dim}}(\omega)$, приходящуюся на один адатом:

$$\rho_{\text{dim}}(\omega) = \frac{\Gamma(\omega)}{\pi} \times \frac{[\Omega - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma(\omega)^2 + t^2}{\{[\Omega - \Lambda(\omega)]^2 - \Gamma(\omega)^2 - t^2\}^2 + \{2[\Omega - \Lambda(\omega)]\Gamma(\omega)\}^2}. \quad (6)$$

Легко показать, что при $t = 0$ выражение (6) переходит в (3). В рамках модели Андерсона роль прямого обмена в цепочке адсорбированных на металле атомов была впервые рассмотрена в [10] (см. также [11]).

Перейдем, как и в работах [3–5], к безразмерным величинам, положив $f(x) = \rho_g(x)/\rho_m$, $\gamma = 2\rho_m V^2/\Delta$, $\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$, $\tau = 2t/\Delta$ ($\tau > 0$), $\bar{\Omega} = x - \eta_a$. Тогда получим

$$\rho_{\text{dim}}(x) = \rho_{\text{dim}}(x) \frac{\Delta}{2} = \frac{1}{\pi} \frac{\pi\gamma f [(\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2 + (\pi\gamma f)^2 + \tau^2]}{[(\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2 - (\pi\gamma f)^2 - \tau^2]^2 + [2(\bar{\Omega} - \gamma\lambda)(\pi\gamma f)]^2}. \quad (7)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи. В области энергий, где $\tau^2 \gg (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2, (\pi\gamma f)^2$, получим $\bar{\rho}_{\text{dim}}(x) \approx \gamma f(x)/\tau^2$ или, вновь переходя к размерным величинам,

$$\rho_{\text{dim}}(\omega) \approx (V^2/t^2)\rho_g(\omega). \quad (8)$$

Таким образом, в случае, когда взаимодействие атомов в димере гораздо сильнее, чем их взаимодействие с графеном ($V^2/t^2 \ll 1$), мы получаем уменьшение плотности состояний графена в V^2/t^2 раз без каких-либо изменений формы $\rho_g(\omega)$. Следовательно, возникает ситуация, когда информация о плотности состояний изолированного адатома (3) полностью стирается прямым обменом, димер действует как единое целое. Отметим, однако, что при $x \rightarrow \pm 3$ функция сдвига $\lambda(x) \rightarrow \pm\infty$ (см. (2)), так что условие $\tau^2 \gg (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2$ перестает выполняться в окрестностях границ зоны графена.

Пусть теперь имеет место противоположное неравенство, т.е. $\tau^2 \ll (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2, (\pi\gamma f)^2$. Тогда из выражения (7) получим

$$\bar{\rho}_{\text{dim}}(x) \approx \bar{\rho}_a(x)[1 + \tau^2 R(x)], \quad R(x) = \frac{3[(\bar{\Omega} - \gamma\lambda(x))^2 - [\pi\gamma f(x)]^2]}{\{[(\bar{\Omega} - \gamma\lambda(x))^2 + [\pi\gamma f(x)]^2]^2}, \quad (9)$$

где $\bar{\rho}_a(x) = \rho_a(x)(\Delta/2)$ есть безразмерная плотность состояний изолированного адатома (см. (3)). Из вы-

ражения (9) следует, во-первых, что в данном случае информация об индивидуальном адатоме сохраняется, а прямой обмен вносит лишь малую поправку порядка $\tau^2/[(\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2 + (\pi\gamma f)^2]$. Во-вторых, выражение (9) показывает, что в области энергий $3[(\bar{\Omega} - \gamma\lambda(x))^2 > [\pi\gamma f(x)]^2$ плотность состояний адатома димера превышает плотность состояний одиночного адатома, тогда как вне этой области, наоборот, плотность состояний для димера меньше $\bar{\rho}_a(x)$.

Отметим одно интересное обстоятельство. Как подробно обсуждается в [3], центральный пик плотности состояний изолированного адатома $\bar{\rho}_a(x_0)$ при малых значениях $|\eta_a|$ расположен вблизи точки Дирака (т.е. $|x_0| \sim 0$), причем его положение определяется из уравнения $\bar{\Omega} - \gamma\lambda(x) \sim 0$. Так как, однако, вблизи точки Дирака и $f(x_0) \sim 0$, то уже при сравнительно малых значениях параметра τ мы будем иметь ситуацию, когда $\tau^2 \gg (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2, (\pi\gamma f)^2$, т.е. первый рассмотренный нами частный случай. Следовательно, там, где раньше был пик плотности состояний изолированного адатома $\bar{\rho}_a(x_0)$, теперь будем иметь $\bar{\rho}_{\text{dim}}(x_0) \approx \gamma f(x_0)/\tau^2$, т.е. практически нулевое значение плотности состояний димера. Более подробный анализ приводит к заключению, что пик изолированного адатома расщепляется на два пика. Здесь имеется аналогия с расщеплением атомного состояния на связывающее и антисвязывающее состояния при объединении двух атомов в молекулу. Тот же эффект наблюдался в [10].

3. Электростатический эффект

Учтем теперь электростатическое воздействие атомов димера друг на друга. Будем считать, что атомы димера обладают одинаковым зарядом Ze ($Z = 1 - n_a$, e — величина заряда электрона), находятся по одну и ту же сторону листа графена на расстоянии d от него и расстояние между атомами димера равно a . Считая графеновый лист зеркальной плоскостью отражения, мы получим систему двух одинаковых параллельных диполей с плечом $2d$ и зарядом Ze . Так как $Z > 0$, то к энергии электрона иона 1 добавляется энергия притяжения $-Ze^2/a$ со стороны иона 2 и энергия отталкивания $+Ze^2/\sqrt{4d^2 + a^2}$ со стороны изображения иона 2. Таким образом, энергия уровня ε_a ($\eta_a = 2\varepsilon_a/\Delta$) становится равной $\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \varepsilon'_a$ ($\eta'_a = 2\varepsilon'_a/\Delta$), где $\varepsilon'_a = -(Ze^2/a)[1 - (a/\sqrt{4d^2 + a^2})]$, т.е. испытывает сдвиг вниз по энергии. Такой сдвиг уровня энергии $\tilde{\varepsilon}_a$ должен, естественно, приводить к увеличению числа заполнения n_a и к соответствующему понижению величины заряда Ze , т.е. к деполяризации адатомов димера (см. далее).

Так обстоит дело, если на уровнях адсорбированных атомов изначально имелось по одному электрону, в результате чего в адсорбированном состоянии они проявляли себя как доноры и приобретали положительные заряды. Если же под энергией ε_a понимать изначально

пустой уровень акцептора, то безразмерный заряд такого адатома будет равен $Z = -n_a$. Тогда добавка ε'_a (и соответственно η'_a) положительна, что отвечает смещению уровня адатома вверх по шкале энергий. При этом число заполнения n_a и модуль заряда Z убывают, что вновь отвечает деполяризации.

4. Заряд адатомов димера

Перейдем теперь к расчету чисел заполнения адатомов димера, начав с величины локального вклада n_l . По общему правилу положение локальных уровней ω_l определяется полюсами функции Грина D_{ii} , т.е. из уравнения

$$[(\Omega - \Lambda(\omega))^2 - t^2 = 0 \tag{10}$$

для энергий $|\omega| > D/2$, где учтено, что в этой энергетической области $\Gamma(\omega) = 0$. В безразмерном виде имеем

$$x_l - \gamma\lambda(x_l) = \eta_a \pm \tau, \tag{11}$$

где x_l обозначает положение локального уровня, а добавка $\pm\tau$ отвечает расщеплению квазиуровня η_a на антисвязывающий ($\eta_a + \tau$) и связывающий ($\eta_a - \tau$) квазиуровни. Для корней, лежащих далеко от краев полосы сплошного спектра графена ($|x_l| \gg 3$), $\lambda(x_l) \approx x_l^{-1}$, откуда $x_l \approx (\eta_a \pm \tau)$ при условии, что $|\eta_a \pm \tau| \gg 3$. Если же локальные уровни лежат вблизи дна ($x_l = -3 - \alpha$, $\alpha \ll 1$) или потолка ($x_l = 3 + \alpha$) полосы, то $\lambda \mp (3 + \alpha) \approx \pm(\ln \alpha)/3$. Тогда из уравнения (11) получим $\alpha \approx \exp\{\mp(3/\gamma)[(\eta_a \pm \tau) \pm 3]\}$, причем знак „-“ перед показателем экспоненты берется в случае, когда $\eta_a \pm (\tau + 3) > 0$, знак „+“ берется, если $\eta_a \pm (\tau + 3) < 0$. Таким образом, в обоих случаях эффект прямого обмена сводится к простому сдвигу локального уровня адатома димера. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены далее (см. разд. 5).

Числа заполнения локальных уровней определяются как $n_l = |1 - \gamma(d\lambda/dx)|_{x_l}^{-1}$ (см. (4)). Легко показать, что для глубоких локальных уровней ниже дна полосы $n_l \sim 1$, тогда как для мелких уровней, лежащих вблизи нижнего края зоны, $n_l \sim 0$. Локальные уровни выше полосы пусты.

Перейдем теперь к оценкам объемного вклада в числа заполнения n_b . С учетом результатов разд. 2 в случае сильного прямого обмена ($\tau^2 \gg (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2, (\pi\gamma f)^2$) получим $n_b \sim V^2/t^2 \ll 1$. Для оценки n_b в случае слабого прямого обмена ($\tau^2 \ll (\bar{\Omega} - \gamma\lambda)^2, (\pi\gamma f)^2$) сведем выражение (4) к безразмерному виду:

$$n_b = \int_{-3}^0 \bar{\rho}_{\text{dim}}(x) dx. \tag{12}$$

Тогда с учетом (9) получим

$$n_b = n_{b1} + n'_b, \tag{13}$$

где n_{b1} — число заполнения изолированного адатома и

$$n'_b = \tau^2 \int_{-3}^0 \bar{\rho}_a(x) R(x) dx. \tag{14}$$

Так как n'_b является, по определению, малой поправкой, то $n'_b \sim n_{b1}$.

В заключение данного раздела отметим, что с учетом электростатической поправки к энергии уровня адатома, содержащей заряд адатома, выражения (4) перестают быть просто формулами, а становятся самосогласованными уравнениями, содержащими числа заполнения как в левой, так и в правой частях.

5. Димер, составленный из адатомов водорода

Задача об адсорбции одиночных атомов водорода в рамках M -модели рассматривалась нами в работах [4,5], где было показано, что основной вклад в полное число заполнения дают локальные состояния, причем $n_{l1} \approx 0.55-0.72$, $n_{b1} \approx 0.02-0.1$ для различных значений длины адсорбционной связи, характера ее гибридизации и величины работы выхода графена (здесь нижний индекс „1“ вновь указывает на то, что речь идет об адсорбции изолированного атома). На этом основании в [4] была предложена упрощенная модель адсорбции — поверхностная молекула. В этом приближении уравнение (10) может быть приведено к виду ¹

$$\left(\omega - \bar{\varepsilon}_a - \frac{2V^2}{\omega}\right)^2 - t^2 = 0, \tag{15}$$

где $\bar{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \varepsilon'_a$, $\varepsilon'_a \approx -[(1 - n_l)e^2/a][1 - (a/\sqrt{4d^2 + a^2})]$. Для глубоких локальных уровней, лежащих ниже полосы сплошного спектра графена (это характерная черта поверхностной молекулы), получим приближенно

$$\omega_{\pm} \approx \frac{1}{2}(\bar{\varepsilon}_a \pm t) - R_{\pm},$$

$$R_{\pm} = \left(\frac{(\bar{\varepsilon}_a \pm t)^2}{4} + 2V^2\right)^{1/2}, \tag{16}$$

что справедливо при выполнении неравенства $\bar{\varepsilon}_a \pm t < -D/2$. В этом же приближении $d\Lambda(\omega)/d\omega \approx -2V^2/\omega^2$, так что

$$n_{\pm} \approx \left(1 + \frac{2V^2}{\omega_{\pm}^2}\right)^{-1}$$

и

$$n_+ + n_- = 2n_l. \tag{17}$$

Все входящие в задачу параметры для адсорбции изолированного адатома определены в работах по методу

¹ В работе в числителе последнего члена в скобках вместо множителя 2 ошибочно стоит 1.

связывающих орбиталей Харрисона [3–5]: $\Delta = 4.76$ эВ, $V = 6.40$ эВ ($s-p$ -связь), $D/2 = 7.14$ эВ, $\varepsilon_a = -6.23$ эВ (работа выхода графена принималась равной 4.6 эВ), $d = 1.3$ Å (сумма атомных радиусов углерода и водорода). Величину параметра t определим также по Харрисону, считая, что взаимодействуют s -орбитали атомов водорода, находящихся на расстоянии $a = 1.42$ Å друг от друга (т.е. связанных с двумя соседними атомами графена). Получим $t = 4.99$ эВ. Учтем теперь электростатическую поправку к энергии уровня адатома ε'_a , для которой расчет дает значение $\varepsilon'_a = -8.03(1 - n_l)$ эВ. Расчет дает $n_l \approx 0.70$ ($n_{l+} \approx 0.60$, $n_{l-} \approx 0.80$). Энергетическая плотность локальных состояний $\rho_{\text{dim}}^{\text{loc}}(\omega)$ может быть представлена в виде суммы

$$\rho_{\text{dim}}^{\text{loc}}(\omega) = n_{l+}\delta(\omega - \omega_+) + n_{l-}\delta(\omega - \omega_-), \quad (18)$$

где в соответствии с расчетом $\omega_+ \approx -11.06$ эВ, $\omega_- \approx -18.14$ эВ (здесь мы не рассматриваем вопросы, связанные с наличием σ -зоны графена, построенной на sp^2 -состояниях атомов углерода).

Для изолированного адатома водорода, когда $t = 0$ и $\varepsilon'_a = 0$, получаем энергию локального уровня $\omega_0 \approx -12.69$ эВ и число заполнения $n_{l0} \approx 0.66$. Так как для диполя $n_l \approx 0.70$, вновь видим, что образование димера из двух изолированных адатомов ведет к деполаризации последних.

Приведем грубую оценку энергии диссоциации W_{dis} водородного димера на поверхности графена, т.е. энергии, требуемой для того, чтобы димер превратился в два не связанных между собой адатома водорода. Электронную составляющую энергии диссоциации $W_{\text{dis}}^{(e)}$ можно оценить как разность электронных энергий в конечном и начальном состояниях,

$$W_{\text{dis}}^{(e)} = 2\omega_0 n_0 - \omega_- n_{l-} - \omega_+ n_{l+}, \quad (19)$$

что дает $W_{\text{dis}}^{(e)} \approx 4.40$ эВ. Эта величина почти совпадает с энергией диссоциации свободной молекулы водорода $D \approx 4.48$ эВ [12].

Под дипольной составляющей энергии диссоциации $W_{\text{dis}}^{(d)}$ будем понимать энергию, высвобождающуюся при распаде диполя:

$$W_{\text{dis}}^{(d)} = -W^{(d)}, \quad (20)$$

где энергия диполя есть $W_{\text{dis}}^{(d)} = 2Z\varepsilon'_a$ (см. разд. 3). Имеем, таким образом, $W^{(d)} \approx 1.45$ эВ. Тогда энергия диссоциации димера есть

$$W_{\text{dis}} = W_{\text{dis}}^{(e)} + W_{\text{dis}}^{(d)}, \quad (21)$$

что дает 2.95 эВ.

Пусть процесс десорбции димера состоит из двух этапов: 1) диссоциации димера, 2) слет двух одинаковых изолированных адатомов с графена. Энергию десорбции изолированного адатома E_{des} можно представить в виде суммы ионной, E_i , и металлической, E_m , составляющих [13]. Ионную составляющую E_i можно оценить

как чисто электростатическую величину, т.е. положить $E_i = Z_0^2 e^2 / 4d$, где $Z_0 \approx 1 - n_{l0}$. Тогда для адатома водорода на графене получим $E_i \approx 0.32$ эВ. Энергию E_m можно оценить как

$$E_m = \omega_0 n_0 - (\phi_g - I), \quad (22)$$

где ϕ_g — работа выхода однолистного графена, принятая здесь равной 4.6 эВ [5], $I = 13.6$ эВ — энергия ионизации атома водорода. (Отметим, что в теории адсорбции [14,15] (и в работах [3–5]) затравочный адсорбционный уровень определяют с учетом кулоновского сдвига $e^2/4d$, полагая $\varepsilon_a = \phi_g - I + e^2/4d$). В соответствии с (22) получим $E_m \approx 0.62$ эВ и $E_{\text{des}} \approx 0.94$ эВ. Найденная нами величина E_{des} близка к полученным в [7,9] значениям 0.83 и 0.77 эВ соответственно, однако существенно меньше, чем 1.53 эВ из [16]. Весь процесс десорбции димера (включающий его диссоциацию на поверхности графена), в результате которого появляются два изолированных атома водорода, требует, таким образом, затраты энергии, равной 4.84 эВ.

С другой стороны, если предположить, что адсорбированный диполь непосредственно переводится (каким-то образом) в два свободных атома водорода, то

$$E_m = \omega_+ n_+ + \omega_- n_- - 2(\phi_g - I), \quad (23)$$

что дает $E_m \approx 3.15$ эВ, а $E_i = -W^{(d)} \approx -1.4$ эВ. Тогда $E_{\text{des}} \approx 1.70$ эВ. Это значение на 1 эВ меньше, чем вычисленные в [7–9] энергии, лежащие в интервале 2.5–2.8 эВ.

Рассмотрим, наконец, специфический димер [7,9], который реализуется только в случае графена: два атома водорода связаны с соседними углеродными атомами графена, но расположенные по разные стороны графенового листа. При этом, естественно, $\tau = 0$, но электростатическое взаимовлияние диполей по-прежнему имеет место.² При этом направление сдвига квазиуровня меняется на обратное, а добавка ε'_a меняет знак: $\varepsilon'_a = (Ze^2/a)[1 - (a/\sqrt{4d^2 + a^2})]$. Сдвиг квазиуровня адатома димера вверх должен приводить к уменьшению числа его заполнения и соответствующему увеличению заряда. Оценки показывают, однако, что уровень $\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a + \varepsilon'_a$ при этом попадает в полосу непрерывного спектра графена, где модель поверхностной молекулы не работает по определению.

6. Заключение

В рамках модельного подхода наиболее общая задача о димере была рассмотрена в работе [17], где, помимо прямого взаимодействия адатомов, рассматривался косвенный обмен между ними, осуществляемый через электронный газ подложки. В дальнейшем было показано [10,18] (см. также [11]), что оба обмена (прямой и

² Утверждение $\tau = 0$ относится к прямому обмену, косвенный обмен в такой ситуации присутствует.

косвенный) приводят к уширению квазиуровней адатомов и превращению их в двугорбую зону. Было также показано [19], что зависимости энергетической плотности состояний субмонослойных пленок от параметров модели могут быть поняты в рамках задачи о двух адатомах, причем с учетом только прямого обмена.

Переходя от общих рассуждений к материалу настоящей работы, следует отметить, что амплитуда перехода t представляет собой именно обобщенное взаимодействие, включающее как прямой, так и косвенный обмены. Следует особенно подчеркнуть, что при конечных (не слишком малых) концентрациях адатомов осциллирующий в дальней зоне характер косвенного обмена между двумя атомами (типа РККИ взаимодействия) нивелируется вкладом различных адатомов, как упорядоченных в решетку, так и разупорядоченных [18]. При этом рост значения t соответствует увеличению концентрации адатомов в адсорбированном слое.

Сопоставление результатов оценок, выполненных в разд. 5, с результатами работ [7–9], где проводились численные расчеты в рамках теории функционала плотности, показывает, что даже столь упрощенная модель, как модель поверхностной молекулы, дает для водородного димера вполне разумные результаты. Это обстоятельство служит дополнительным подтверждением адекватности M -модели, предложенной нами для описания адсорбции на графене.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и программы Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010)“ Министерства образования и науки РФ № 2.1.1/2503 и поддержана грантом РФФИ (проект № 07-0200636а).

Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, **81** (1), 109 (2009).
- [2] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.*, **108**, 071 301 (2010).
- [3] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *ФТТ*, **53** (4), 608 (2011).
- [4] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма ЖТФ*, **36** (24), 77 (2010).
- [5] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. *Письма ЖТФ*, **37** (11), 51 (2011).
- [6] D. Soriano, F. Manoz-Rojas, J. Fernandez-Rossier, J.J. Palacios. *arXiv: 1001.1263* (2010).
- [7] A. Ranjbar, M.S. Bahramy, H. Khazaei, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **82**, 165 446 (2010).
- [8] L.F. Huang, M.Y. Ni, Y.G. Li, W.H. Zhou, X.H. Zheng, L.J. Guo, Z. Zeng. *arXiv: 1011.3332* (2010).
- [9] Z. Sljivancanin, M. Andersen, L. Hornekær, B. Hammer. *arXiv: 1102.4984* (2011).
- [10] Ю.С. Давыдов. *ФТТ*, **20** (6), 1752 (1978).
- [11] О.М. Браун, В.К. Медведев. *УФН*, **157** (4), 631 (1989).
- [12] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [13] J.W. Gadzuk, J.K. Hartman, T.N. Rhodin. *Phys. Rev. B*, **4** (2), 241 (1971).
- [14] J.W. Gadzuk. *Phys. Rev. B*, **1** (5), 2110 (1970).
- [15] Т. Эйнштейн, Дж. Герц, Дж. Шриффер. В сб.: *Теория хемосорбции*, под ред. Дж. Смита (М., Мир, 1983) гл. 7.
- [16] E.J. Duplock, M. Scheffler, P.J.D. Lindau. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (22), 225 502 (2004).
- [17] S. Alexander, P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **133** (6A), A1594 (1964).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФММ*, **47** (3), 481 (1979).
- [19] С.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **21** (8), 2283 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

The problem of dimer adsorbed on the single-layer graphene

S.Yu. Davydov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Within the scope of the earlier proposed M -model (S.Yu. Davydov, G.I. Sabirova. *Fiz. Tverd. Tela*, **53** (4), 608 (2011)) two atoms interacting through the nearest-neighbor hopping integral (direct exchange) are considered. Analytical expression for the dimer density of states is obtained and the dependence of the adatom's charge on the model parameters is analyzed. The role of the image forces is also discussed. For the hydrogen dimer, simple surface molecule model is applied and the estimations of its dissociation and desorption energies are given.