

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОНІВ ТА ДИФУЗІЯ АТОМІВ ГАЗУ В СИСТЕМІ “МЕТАЛ–АДСОРБАТ–ГАЗ–ВІСТРЯ”. УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ

П. П. Костробій¹, Ю. К. Рудавський¹, М. В. Токарчук²

¹ Державний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

² Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України,
вул. І. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 20 липня 1999 р.)

Подано узагальнені рівняння переносу для узгодженого опису електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів у системі “метал–адсорбат–газ–вістря”. Для цього використано метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва й отримано кінетичне рівняння для одноелектронної матриці густини та пов’язані з ним узагальнені рівняння дифузії для адсорбованих і неадсорбованих атомів газу на поверхні металу. Рівняння переносу проаналізовані як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів.

Ключові слова: кінетика, дифузія, адсорбція, тунелювання електронів, нерівноважний статистичний оператор.

PACS number(s): 05.30.Ch, 05.20.Dd, 73.40.Gk, 68.45.Kg

І. ВСТУП

Процеси адсорбції, десорбції, дифузії атомів, йонів, полярних та магнетних молекул чи кластерів на поверхні металів, діелектриків, напівпровідників відіграють одну з центральних ролей для розвитку наноструктурних, тонкоплівкових технологій у мікро- й оптоелектроніці. Такі процеси є важливими в отриманні тонкоплівкових структур, острівцевих ланцюжкових структур, квантових точок, надґраток, самоорганізуючих адсорбатів [1–4]. Дифузійні процеси, механізми адсорбції, десорбції є визначальними також у каталітичних реакціях на активних поверхнях [5–10], структура та електронна будова яких у цих процесах відіграють центральну роль. Такі процеси та явища є об’єктами інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень у фізиці поверхні твердого тіла. Сучасні експериментальні методи вивчення: скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), скануюча тунельна спектроскопія, польова йонна мікроскопія, їх модифікації — дають усе детальнішу інформацію про електронну будову, дифузійні процеси, структурні перетворення на поверхні металів, діелектриків, напівпровідників, високотемпературних надпровідників [11–24]. Для розуміння цих експериментальних результатів, можливого моделювання, прогнозування необхідна розробка теорії скануючого тунельного мікроскопа. У роботах Tersoff, Hamann [25], Lang [26, 27], Flores, March [28–31] були запропоновані теорії розрахунку тунельного струму, електронної густини станів між поверхнею та вістрям в СТМ. Вплив поверхневих плазмових коливань, динамічної поляризації на електронне тунелювання досліджено в працях [32–34]. Важливою проблемою є вивчення впливу дифузії приповерхневих чи адсорбованих атомів, молекул на тунельний струм електронів між по-

верхнею та вістрям. СТМ методи дають унікальну можливість прямого спостереження дифузії атомів у надшарі на кінці вістря [19]. Однак, очевидно, при описі таких дифузійних процесів необхідно однаково врахувати й електрони тунелювання, динамічне екранування, локальні електричні поля, дифузію адатомів і взаємодію між ними та поверхнею. Напівкласична теорія опису впливу макроскопічної дифузії невзаємодіючих атомів газу на тунелювання електронів між поверхнею і вістрям була запропонована в праці [35]. Послідовніша теорія переносу атомів при скануванні тунельними електронами з урахуванням механізмів теплових коливань атомів, фононних коливань підложки з використанням гамільтоніана переносу “підложка–адсорбат–вістря” була представлена і розвинута в ряді праць [36–40]. Перенос атомів розглядали на основі моделі гармонічних осциляторів, імовірність перебування яких у тому чи іншому коливному стані розраховували за рівнянням Паулі. Очевидно, що процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердого тіла без огляду на те, чи проводяться СТМ дослідження, надзвичайно сильно залежать як від характеру взаємодій між ними, що можуть мати дипольний, магнетний характер, так і від стану підложки: парамагнетної, феромагнетної та іншої. Крім того, для таких просторово-неоднорідних систем актуальними є проблеми опису квантових процесів переносу на малих часах з урахуванням початкових станів та немарківських ефектів пам’яті. Один із підходів отримання квантових кінетичних рівнянь з урахуванням початкових станів та немарківських ефектів пам’яті розвинутий на основі змішаних функцій Гріна в [41–43].

Вивчення характеру взаємодій, електронної структури, структурних перетворень атомів, молекул на поверхні твердого тіла є основною проблемою сучасної теорії хемосорбції. В її основі лежить метод фун-

кціонала густини Кона–Шона [44–49], метод молекулярних орбіталей [50, 51] та інші їх модифікації [52–56]. Нам би хотілось відзначити ще один із методів — метод динамічних колективних змінних, розвинутий у [57], який буде використовуватись у наших працях для розрахунку структурних функцій розподілу просторово-неоднорідних електронних систем. Підхід [57], що ґрунтується на методі колективних змінних [58], дає змогу на мікроскопічному рівні враховувати ефекти екранування в структурних функціях розподілу частинок (електронів, атомів, молекул) у просторово-неоднорідних системах. Проблеми опису коливних, орієнтаційних станів взаємодіючих груп атомів, молекул на поверхнях твердих тіл розглядали в [59, 60]. Пов’язані з цим процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердих тіл описано на основі теорії поверхневої дифузії [61–63], кінетичних рівнянь [64, 52].

У нашій роботі ми подамо узагальнені рівняння переносу для узгодженого опису електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів у системі “метал–адсорбат–газ–вістря”. Для цього буде використано метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева [41,65] й отримано кінетичне рівняння для одноелектронної матриці густини та пов’язані з ним узагальнені рівняння дифузії для адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу. Такі рівняння будуть розглянуті як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів.

II. НЕРІВНОВАЖНИЙ СТАТИСТИЧНИЙ ОПЕРАТОР ЕЛЕКТРОНІВ Й АТОМІВ СИСТЕМИ “МЕТАЛ–АДСОРБАТ–ГАЗ–ВІСТРЯ”

A. Гамільтоніян системи

Для послідовного опису процесів електронного тунелювання між вістрям і поверхнею металу з адсорбованими на ній атомами газу необхідно врахувати цілий ряд характерних особливостей, пов’язаних з ефектами екранування, поверхневої дифузії. Будемо розглядати систему “метал–адсорбат–газ–вістря”. Нехай при взаємодії атомів чи молекул газу з поверхнею металу частина їх адсорбується. Позначимо N_a — повне число атомів неадсорбованих, а $N_{\bar{a}}$ — число адсорбованих атомів на поверхні металу. Газову підсистему будемо розглядати як класичну систему взаємодіючих частинок з гамільтоніаном

$$H_a = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{p_j^2}{2m_a} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'}^{N_a} V_{aa}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|), \quad (2.1)$$

де \mathbf{p}_j — імпульс атома газу, m_a — маса його, $V_{aa}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|)$ — парний потенціал взаємодії двох атомів газу на відстані $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|$. Атоми газу взаємодіють з електронами підсистеми “метал–адсорбат–вістря”, йонами поверхні металу та адсорбованих атомів і йонами вістря. Цю частину енергії взаємодії позначимо H_a^{int}

$$H_a^{int} = \sum_{j,l}^{N_a, N_e} V_{ae}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|) + \sum_{j,f}^{N_a, N_s} V_{as}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_f|) + \sum_{j,j'}^{N_a, N_{\bar{a}}} V_{a\bar{a}}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{j'}|) + \sum_{j,f}^{N_a, N_v} V_{av}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_f^0|), \quad (2.2)$$

де V_{ae} — електрон-атомний потенціал взаємодії, V_{as} — потенціал взаємодії атома газу з йоном поверхні металу, $V_{a\bar{a}}$ — потенціал взаємодії атома газу з адсорбованим атомом та V_{av} — потенціал взаємодії атома газу з йоном вістря. N_e — повне число електронів, N_s — число поверхневих йонів металу, N_v — число йонів вістря. Електрони в системі “метал–адсорбат–вістря” взаємодіють між собою, з йонами металу з мікроскопічною густиною заряду $\hat{\rho}_s(\mathbf{R})$, йонами адсорбованих на поверхні металу атомів газу з густиною заряду $\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R})$ та йонами вістря з густиною заряду $\hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)$. Гамільтоніян електронної підсистеми запишемо у вигляді:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{l=1}^{N_e} \Delta_l + \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} - \sum_{l=1}^{N_e} \int d\mathbf{R} \frac{e \hat{\rho}_s(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}|} - \sum_{l=1}^{N_e} \int d\mathbf{R} \frac{e \hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}|} - \sum_{l=1}^{N_e} \int d\mathbf{R}^0 \frac{e \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}^0|}, \quad (2.3)$$

який складається з кінетичної енергії, кулонівської міжелектронної енергії взаємодії та потенціалів взаємодії електронів з йонами металу, адсорбованих атомів з йонами вістря. \mathbf{r}_l — координати електронів, \mathbf{R}_f — координати відповідних йонів та атомів. Крім електронної підсистеми, важливо врахувати взаємодії в йонній підсистемі. Гамільтоніян її запишемо як

$$H_i^{int} = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \sum_{f=1}^{N_a} \Delta_f + \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \hat{\rho}_s(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + 7 \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}^0 \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}^0|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_s(\mathbf{R}) \hat{\rho}_s(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}^0 \frac{\hat{\rho}_s(\mathbf{R}) \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}^0|}, \quad (2.4)$$

де враховано кінетичну енергію адсорбованих атомів газу на поверхні металу, а інші доданки описують взаємодію між йонами металу, адсорбованими атомами та йонами вістря. Отже, повний гамільтоніан системи має вигляд:

$$H = H_e + H_i^{int} + H_a + H_a^{int} + \sum_{\substack{a, l, \bar{a} \\ 1 \leq f \leq N_a}} U_\alpha(z_f), \quad (2.5)$$

$U_\alpha(z_f)$ — неоднорідний ефективний потенціал поверхні, що формується колективними ефектами в напів-обмеженому середовищі — металі.

Оскільки ми будемо досліджувати кінетику електронної підсистеми, зокрема процеси тунелювання електронів між поверхнею та вістрям і дифузійні процеси атомів газу, адсорбованих та неадсорбованих на поверхні, то в гамільтоніані (2.5) зручно перейти до представлення вторинного квантування для електронної підсистеми. Для цього необхідно вибрати базисні хвильові функції, які б якісно відображали специфіку нашої системи. Нехай нам відомі розв'язки рівнянь Шредингера для електрона в потенціальному полі f -атома поверхні:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{es}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \right] \psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f), \quad (2.6)$$

у потенціальному полі l -атома газу неадсорбованого й адсорбованого:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ea}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \right] \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) = E_\mu \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l), \quad (2.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{e\bar{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \right] \varphi_\xi^{ad}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = E_\xi^{ad} \varphi_\xi^{ad}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (2.8)$$

та у потенціальному полі f -атома вістря:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ev}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f^0) \right] \varphi_\nu^v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f^0) = \varepsilon_\nu^v \varphi_\nu^v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f^0). \quad (2.9)$$

Власні функції рівнянь (2.6)–(2.9) задовольняють умови ортогональності й повноти

$$\int d\mathbf{R} \varphi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\mu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) = \delta_{\nu, \mu},$$

$$\sum_\nu \psi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.10)$$

для довільних $j = 1, \dots, N_b$, $\{\nu, \mu, \xi\}$ — сукупність квантових чисел задачі і $E_\mu, \varepsilon_\nu, E_\xi^{ad}, \varepsilon_\nu^v$ — власні значення енергії електронів. Сукупність функцій $\psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f)$, $\varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)$, $\varphi_\xi^{ad}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)$ та $\psi_\nu^v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f^0)$ використаємо в ролі базису для розкладу польових операторів електронів

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = & \sum_{f=1}^{N_+} \sum_{\nu} \sum_{\sigma=\pm\hbar/2} \psi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \chi_\sigma(\mathbf{s}) \hat{a}_{f\nu\sigma} + \sum_{l=1}^{N_a} \sum_{\mu} \sum_{\sigma=\pm\hbar/2} \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \psi_\sigma(\mathbf{s}) \hat{c}_{l\mu\sigma} \\ & + \sum_{l=1}^{N_{\bar{a}}} \sum_{\xi} \sum_{\sigma=\hbar/2} \varphi_\xi^{ad}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \chi_\sigma(\mathbf{s}) \hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad} + \sum_{f=1}^{N_v} \sum_{\nu} \sum_{\sigma=\hbar/2} \varphi_\nu^v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f^0) \chi_\sigma(\mathbf{s}) \hat{p}_{f\nu\sigma}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

де $\chi_\sigma(\mathbf{s})$ — хвильові функції оператора спіну електрона, $\sigma = \pm\hbar/2$ — проекції спіну електрона на вісь квантування, \mathbf{s} — спінова координата. $\hat{a}_{f\nu\sigma}, \hat{c}_{l\mu\sigma}, \hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad}, \hat{p}_{f\nu\sigma}$ і $\hat{a}_{f\nu\sigma}^+, \hat{c}_{l\mu\sigma}^+, \hat{c}_{l\xi\sigma}^{(ad)+}, \hat{p}_{f\nu\sigma}^+$ — оператори знищення й породження електронів відповідно на \mathbf{R}_f -ому атомі поверхні, \mathbf{r}_l -ому атомі газу, \mathbf{R}_l -ому адсорбованому атомі на поверхні металу та \mathbf{R}_f^0 -ому атомі вістря.

Тоді гамільтоніан електронної підсистеми у представленні вторинного квантування з вибором $\hat{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ (2.11) має вигляд:

$$H_e = \sum_{\alpha, \nu, \sigma} \varepsilon_\nu^\alpha \hat{n}_{\nu, \sigma}^\alpha + \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\sigma, \mu, \nu} t_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \left(\hat{A}_{\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{\mu\sigma}^\beta + \hat{A}_{\mu\sigma}^{+\beta} \hat{A}_{\nu\sigma}^\alpha \right) \sum_{\substack{\alpha', \beta' \\ \alpha', \beta'}} + \sum_{\nu\omega\sigma\mu\lambda\sigma'} W_{\omega\lambda}^{\nu\mu}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \hat{A}_{\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{\mu\sigma'}^{+\beta} \hat{A}_{\lambda\sigma'}^{\alpha'} \hat{A}_{\omega\sigma'}^{\beta'}, \quad (2.12)$$

де ε_ν^α — одноелектронна енергія в полі відповідного атома (поверхні, адсорбованого, неадсорбованого та вістря). Оператори $\hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha}$ приймають значення з набору $\hat{a}_{f\nu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}^+$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{(ad)+}$, $\hat{p}_{f\nu\sigma}^+$, а $\hat{A}_{j\mu\sigma}^\alpha$ — відповідно з набору $\hat{a}_{f\nu\sigma}$, $\hat{c}_{l\mu\sigma}$, $\hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad}$, $\hat{p}_{f\nu\sigma}$.

$$\hat{n}_{\nu\sigma}^\alpha = \sum_{j=1} \hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{j\mu\sigma}^\alpha \quad (2.13)$$

— оператор густини електронів у полі відповідних атомів, зокрема при

$$\begin{aligned} \alpha = a \quad \hat{n}_{\nu\sigma}^a &= \sum_l \hat{c}_{l\nu\sigma}^+ \hat{c}_{l\nu\sigma}, \\ \alpha = \bar{a} \quad \hat{n}_{\nu\sigma}^{\bar{a}} &= \sum_l \hat{c}_{l\nu\sigma}^{+ad} \hat{c}_{l\nu\sigma}^{ad}, \\ \alpha = s \quad \hat{n}_{\nu\sigma}^s &= \sum_{f=1} \hat{a}_{f\nu\sigma}^+ \hat{a}_{f\nu\sigma}, \\ \alpha = v \quad \hat{n}_{\nu\sigma}^v &= \sum_{f=1} \hat{p}_{f\nu\sigma}^+ \hat{p}_{f\nu\sigma}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_\nu^\alpha = \int \psi_\nu^\alpha(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U_\alpha(z) + V_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) \right) \psi_\nu^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

де $V_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ — відповідні потенціали електрона в полі

йонів металу, адсорбованих і неадсорбованих атомів газу та йонів вістря;

$$t_{\nu\mu}^{\alpha\beta} = \int \psi_\nu^\alpha(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + U_\alpha(z) \right) \psi_\mu^\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

— матричні елементи гамільтоніяна, що описують процеси електронних переходів у полях відповідних атомів та йонів;

$$W_{\omega\lambda}^{\nu\mu}(\alpha\beta; \alpha'\beta') \quad (2.17)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int \psi_\nu^\alpha(\mathbf{r}) \psi_\omega^{\beta'}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\mu^\beta(\mathbf{r}') \psi_\lambda^{\alpha'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

— кулонівський інтеграл відштовхування електронів, зв'язаних з відповідними атомами згідно з (2.11). Аналіз повного гамільтоніяна H_e (2.12) електронної підсистеми можна розглядати детальніше, з точки зору процесів гібридизації між електронними станами поверхні та атомів, ефектів, що породжені міжелектронними взаємодіями. Такий аналіз доцільно проводити за розкладами за інтегралами перекриття орбіталей відповідних атомів, подібно як у праці [30]. Якщо у (2.12) не враховувати останнього доданка та атомів газової фази, то отримаємо стандартний гамільтоніан переносу електронів для опису процесів тунелювання електронів у системі “підложка-адсорбат-вістря”, що використано в працях [28, 29, 40]. Такий гамільтоніан має вигляд:

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_{f,\nu,\sigma} \varepsilon_\nu \hat{a}_{f\nu\sigma}^+ \hat{a}_{f\nu\sigma} + \sum_{l\xi\sigma} E_{\xi}^{ad} \hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad+} \hat{c}_{l\xi\sigma}^{ad} \\ &+ \sum_{f,\nu,\sigma} \varepsilon_\nu^v \hat{p}_{f\nu\sigma}^+ \hat{p}_{f\nu\sigma} + \sum_{f,\nu,\sigma} \sum_{l,\xi,\sigma'} \left(t_{\nu\xi}^{s,ad} \hat{a}_{f\nu\sigma}^+ \hat{c}_{l\xi\sigma'}^{ad} + \text{к.с.} \right) + \sum_{f,\nu,\sigma} \sum_{l,\xi,\sigma'} \left(t_{\nu\xi}^{v,ad} \hat{p}_{f\nu\sigma}^+ \hat{c}_{l\xi\sigma'}^{ad} + \text{к.с.} \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

При наявності вістря через зміщення напруги V виникає струм тунелюючих електронів між підложкою та вістря. Ефект зміщення напруги V між вістря та підложкою зсуває індивідуальні рівні Фермі один щодо одного, і при цьому енергія рівня Фермі вістря ε_{F_V} зв'язана з енергією рівня Фермі підложки співвідношенням $\varepsilon_{F_V} = \varepsilon_{F_s} - eV$. Енергія рівня Фермі ε визначеною та фіксованою, що робить ε_ν незалежною від V , однак E_{ξ}^{ad} , ε_ν^v , $t_{\nu\xi}^{s,ad}$, $t_{\nu\xi}^{v,ad}$ залежать від V . Тунельний струм електронів між позиціями l та j у системі може бути визначений за рівнянням

$$J_{lj} = \int \text{Sp}(\hat{t}_{lj} (\hat{G}_{lj}^{+-} - \hat{G}_{jl}^{+})) dE,$$

де \hat{G}_{lj}^{+-} , \hat{G}_{jl}^{+} — спектральні функції часових одноелектронних функцій Гріна, що утворюють матрицю \hat{G}_{ij}

$$\begin{aligned} \hat{G}_{ij}(1, 1') &= \begin{bmatrix} \hat{G}_{ij}^{++}(1, 1') & \hat{G}_{ij}^{+-}(1, 1') \\ \hat{G}_{ij}^{-+}(1, 1') & \hat{G}_{ij}^{--}(1, 1') \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \hat{g}_{ij}^c(1, 1') & \hat{g}_{ij}^<(1, 1') \\ \hat{g}_{ij}^>(1, 1') & \hat{g}_{ij}^a(1, 1') \end{bmatrix} \end{aligned}$$

з визначеними причинними \hat{g}_{ij}^c , антипричинними \hat{g}_{ij}^a

та кореляційними $\hat{g}_{ij}^<$, $\hat{g}_{ij}^>$ функціями Гріна для електронів:

$$\hat{g}_{ij}^{c,a}(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle T^{c,a} [\hat{\psi}_{iH}(1), \hat{\psi}_{jH}^{\dagger}(1')] \rangle^{t_0},$$

$$\hat{g}_{ij}^>(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle \hat{\psi}_{iH}(1) \hat{\psi}_{jH}^{\dagger}(1') \rangle^{t_0},$$

$$\hat{g}_{ji}^<(1, 1'; t_0) = -(i\hbar)^{-1} \langle \hat{\psi}_{jH}^{\dagger}(1') \hat{\psi}_{iH}(1) \rangle^{t_0},$$

у яких $(1) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, t_1)$, $(1') = (\mathbf{r}'_1, \mathbf{s}'_1, t'_1)$. $\hat{\psi}_{iH}(1)$, $\hat{\psi}_{jH}^{\dagger}(1')$ - польові оператори електронів у представленні Гайзенберга:

$$\hat{\psi}_{iH}(1) = U(t_0, t) \hat{\psi}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1) U(t, t_0),$$

$$U(t, t_0) = e^{-i/\hbar(t-t_0)H}.$$

$T^{c,a}$ — оператори хронологічного та антихронологічного часового впорядкування. \hat{g}_{ij}^c , \hat{g}_{ij}^a , $\hat{g}_{ij}^<$, $\hat{g}_{ij}^>$ визначають запізнювальні та випереджувальні функції Гріна \hat{g}_{ij}^R , \hat{g}_{ij}^A :

$$\hat{g}_{ij}^R = \hat{g}_{ij}^c - \hat{g}_{ij}^< = \hat{g}_{ij}^> - \hat{g}_{ij}^a,$$

$$\hat{g}_{ij}^A = \hat{g}_{ij}^c - \hat{g}_{ij}^> = \hat{g}_{ij}^< - \hat{g}_{ij}^a.$$

Функції

$$\hat{G}_{ij}(1, 1'; t_0) = (i\hbar)^{-1} \langle T_C [\hat{\psi}_{iH}(1), \hat{\psi}_{jH}^{\dagger}(1')] \rangle^{t_0},$$

задовольняють рівняння типу Дайсона у формалізмі Келдиша [66], [41–43]. T_C — оператор часового впорядкування на контурі Келдиша C [66]. Розрахунків середніх $\langle \dots \rangle^{t_0}$ у функціях Гріна проводимо за допомогою нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)|_{t=t_0}$ в початковий момент часу, який, узагалі кажучи, необхідно знайти з розв'язку квантового рівняння Ліувілля для нашої системи “метал–адсорбат–газ–вістря”. При цьому на кінетику електронної підсистеми однозначно будуть впливати дифузійні процеси адсорбованих атомів та неадсорбованих атомів газу, що знаходяться між вістря та підложкою. Проблеми засереднення у функціях Гріна за початковими нерівноважними станами детально проаналізовано в працях Морозова та Рьопке [41–43, 67], де було запропоновано формалізм змішаних функцій Гріна як узагальнення формалізму Келдиша–Швінгера. Такий підхід у нашому випадку дав би змогу врахувати вплив дифузійних газових процесів на поверхні на електронні процеси шляхом засереднення у відповідних функціях Гріна за допомогою нерівноважного статистичного оператора газової підсистеми в початковий момент часу. Зокрема, на основі [42] можна показати, що кореляційна функція

Гріна $\hat{g}_{ji}^<(1, 1'; t_0)$ в границі $t_0 \rightarrow -\infty$ при $t_1 = t'_1$ рівна одночастинковій матриці густини в r -представленні:

$$f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{s}'_1, t_1) = -i\hbar \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \hat{g}_{ji}^<(1, 1'; t_0)|_{t_1=t'_1},$$

що зв'яже її з тунельним струмом електронів.

Для узгодженого опису електронних кінетичних процесів із дифузійними процесами адсорбованих та неадсорбованих атомів газу в системі “підложка–адсорбат–газ–вістря” ми використаємо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева [41]. Цей метод базується на ідеях Боголюбова скороченого опису нерівноважного стану системи на основі визначеного набору спостережуваних параметрів. У нашому випадку за параметри скороченого опису виберемо нерівноважні середні значення для електронної підсистеми:

$$\langle \hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{i\xi\sigma'}^{\beta} \rangle^t = \text{Sp} \left(\hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha} \hat{A}_{i\xi\sigma'}^{\beta} \rho(t) \right), \quad (2.19)$$

— нерівноважна одноелектронна матриця густини; середні густини адсорбованих та неадсорбованих на поверхні металу атомів газу:

$$\langle \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rho(t)), \quad (2.20)$$

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a(\mathbf{r}) \rho(t)), \quad (2.21)$$

де $\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})$ — оператор густини атомів газу, адсорбованих у стані ν на поверхні металу:

$$\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \sum_j^{N_a^{\nu d}} \hat{\psi}_{\nu j}^{\dagger}(\mathbf{R}) \hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R}), \quad (2.22)$$

$\hat{\psi}_{\nu j}^{\dagger}(\mathbf{R})$, $\hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R})$ — оператори породження та знищення в стані ν адсорбованих атомів газу на поверхні металу:

$$\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

— мікроскопічна густина числа атомів газу. У (2.19)–(2.21) середні значення розраховано за допомогою $\rho(t)$ – нерівноважного статистичного оператора електронів та атомів системи “підложка–адсорбат–газ–вістря”, який задовольняє рівняння Ліувілля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL_N \rho(t) = 0 \quad (2.23)$$

і описує нерівноважні процеси в системі. iL_N — оператор Ліувілля, що відповідає повному гамільтоніанові (2.5). В iL_N можна виділити “класичну” і “квантову” частини:

$$iL_N = iL_N^{cl} + iL_N^{qun}, \quad (2.24)$$

$$iL_N^{cl} = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'}^{N_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} V_{aa}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{j'}} \right) - \sum_{j,\beta,f}^{N_a, N_\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f) + U_a(z_j)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}$$

— класична частина оператора Ліувілля, що відповідає взаємодіючому газу, $V_{a\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_f)$ — потенціали взаємодії атома газу з іншими атомами системи відповідно (2.2),

$$iL_N^{qun} \hat{A} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}, H_e + H_i^{int} + H_a^{int} + U \right] \quad (2.25)$$

— квантова частина оператора Ліувілля. Нерівноважний статистичний оператор електронів атомів системи “підложка – адсорбат – газ – вістря” нормований на одиницю:

$$\text{Sp} \rho(t) = 1, \quad (2.26)$$

де

$$\text{Sp}(\dots) = \prod_{\alpha} \int \frac{(dx)^{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}! (2\pi\hbar)^{3N_{\alpha}}} \text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}(\dots),$$

$$dx = d\mathbf{r}d\mathbf{p}, \quad N_{\alpha} = \{N_a, N_{\bar{a}}, N_e, N_s, N_v\},$$

$\text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}$ — сумування за всіма значеннями спінів та іншими квантовими числами. Для знаходження нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ необ-

хідно сформулювати крайову умову. Використовуючи метод Зубарева [41,65], будемо шукати розв’язки рівняння (2.23), що залежать від часу лише через середні значення набору спостережуваних величин. Для цього введемо у праву частину рівняння Ліувілля нескінченно мале джерело, яке порушує симетрію рівняння щодо інверсії часу і відбирає потрібні запізнювальні розв’язки [41,65]. Таким чином, будемо виходити з рівняння

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_N \right) \rho(t) = -\varepsilon (\rho(t) - \rho_q(t)), \quad (2.27)$$

де $\varepsilon \rightarrow +0$ після граничного термодинамічного переходу. Допоміжний квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$ визначаємо з умов екстремуму інформаційної ентропії системи при збереженні умови нормування:

$$\text{Sp} \rho_q(t) = 1 \quad (2.28)$$

і фіксованих значеннях параметрів скороченого опису. У нашому випадку цими параметрами є (2.19)–(2.21), тоді стандартним шляхом [41,65] отримуємо вираз для квазірівноважного статистичного оператора:

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left(H - \sum_{l,l'} b(l, l'; t) \hat{N}_{ll'} - \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\}, \quad (2.29)$$

де $\Phi(t)$ — функціонал Масьє–Планка, що визначається з умови нормування (2.28):

$$\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{l,l'} b(l, l'; t) \hat{N}_{ll'} - \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\}. \quad (2.30)$$

Параметри $b(l, l'; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$ визначаються з умов самоузгодження

$$\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t = \langle \hat{N}_{ll'} \rangle_q^t, \quad (2.31)$$

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t, \quad (2.32)$$

$$\langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle_q^t, \quad (2.33)$$

де $\hat{N}_{ll'} = \hat{A}_l^\dagger \hat{A}_{l'}$, l, l' позначають сукупність індексів $\{\alpha, j\nu\sigma\}$; $\langle (\dots) \rangle_q^t = \text{Sp}(\dots)\rho_q(t)$. Для визначення фізичного змісту введених параметрів $b(l, l'; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$ знайдемо варіаційні похідні за ними від функціонала Масьє–Планка (2.30). Урахувавши (2.31)–(2.33), отримаємо узагальнені термодинамічні співвідношення:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta b(l, l'; t)} &= \langle \hat{N}_{l, l'} \rangle_q^t = \langle \hat{N}_{l, l'} \rangle^t, \\ \frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu_a(\mathbf{r}; t)} &= \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t, \\ \frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)} &= \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_q^t = \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t, \end{aligned} \quad (2.34)$$

з яких випливає, що параметри $b(l, l'; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$ є термодинамічно спряженими до середніх значень одноелектронної матриці густини $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, густини числа атомів газу $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$ та густини адсорбованих атомів $\langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t$ відповідно. Далі введемо ентропію системи за Гіббсом:

$$S(t) = -\langle \ln \rho_q(t) \rangle_q^t,$$

і, використавши умови самоузгодження (2.31)–(2.33), отримаємо:

$$S(t) = \Phi(t) - \sum_{l, l'} \beta b(l, l'; t) \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$$

$$\begin{aligned} & - \int d\mathbf{r} \beta \mu_a(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t \\ & - \sum_\nu \int d\mathbf{R} \beta \mu_a^\nu(\mathbf{R}; t) \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Тепер знайдемо варіаційні похідні від $S(t)$ за набором параметрів скороченого опису $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t} &= -\beta b(l, l'; t), \\ \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t} &= -\beta \mu_a(\mathbf{r}; t), \\ \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t} &= -\beta \mu_a^\nu(\mathbf{R}; t), \end{aligned} \quad (2.36)$$

з яких виходить, що $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ — локальний хемічний потенціал атома газу, $\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$ — локальний хемічний потенціал адсорбованого атома в стані ν на поверхні металу, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B — постійна Больцмана, T — рівноважне значення температури.

Використавши далі загальну схему методу нерівноважного статистичного оператора з урахуванням проектування [41, 65] і структуру квазірівноважного статистичного оператора (2.29), з рівняння (2.27) отримаємо вираз для нерівноважного статистичного оператора:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_q(t) + \sum_{l, l'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_N(l, l'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta b(l, l'; t') dt' \\ &+ \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a(\mathbf{r}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{r}; t') dt' \\ &+ \sum_\nu \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a^\nu(\mathbf{R}; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \beta \mu_a^\nu(\mathbf{R}; t') dt', \end{aligned} \quad (2.37)$$

де

$$T(t, t') = \exp \left\{ - \int_{t'}^t (1 - \mathcal{P}_q(t'')) i L_N dt'' \right\} \quad (2.38)$$

— узагальнений оператор еволюцій з урахуванням проектування. $\mathcal{P}_q(t)$ — проекційний оператор Кавасакі–Гантона, який діє на статистичні оператори:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_q(t)\rho' &= \left(\rho_q(t) - \sum_{l,l'} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t} \langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t - \int d\mathbf{r} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t} \langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t} \langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t \right) \\ \text{Sp}(\rho') &+ \sum_{l,l'} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t} \text{Sp}(\hat{N}_{ll'}\rho') + \int d\mathbf{r} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t} \text{Sp}(\hat{n}_a(\mathbf{r})\rho') + \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t} \text{Sp}(\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rho') \end{aligned} \quad (2.39)$$

і має властивості

$$\mathcal{P}_q(t)\rho(t') = \rho_q(t),$$

$$\mathcal{P}_q(t)\rho_q(t') = \rho_q(t),$$

$$\mathcal{P}_q(t)\mathcal{P}_q(t') = \mathcal{P}_q(t).$$

$$I_N(l, l'; t') = (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{N}}_{ll'}, \quad (2.40)$$

$$I_a(\mathbf{r}; t') = (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

$$I_a^{\nu}(\mathbf{R}; t') = (1 - \mathcal{P}(t'))\dot{\hat{n}}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \quad (2.42)$$

— узагальнені потоки, $\dot{\hat{N}}_{ll'} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{N}_{ll'}, H]$, $\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) = iL_N^{\text{cl}}\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a}\nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ — мікроскопічна густина атомів газу, $\dot{\hat{n}}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}), H]$. $\mathcal{P}(t)$ — проекційний оператор Морі, пов'язаний із проекційним оператором Кавасакі-Гантона (2.39) співвідношенням:

$$\mathcal{P}_q(t)\hat{A}\rho_q(t) = \int_0^1 d\tau (\rho_q)^{\tau} \mathcal{P}(t)\hat{A}\rho'_q(t)^{1-\tau}$$

і має таку структуру:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(t)\hat{A} &= \langle\hat{A}\rangle_q^t + \sum_{l,l'} \frac{\delta\langle\hat{A}\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t} (\hat{N}_{ll'} - \langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t) \\ &+ \int d\mathbf{r} \frac{\delta\langle\hat{A}\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t} (\hat{n}_a(\mathbf{r}) - \langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t) \quad (2.43) \\ &+ \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \frac{\delta\langle\hat{A}\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t} (\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) - \langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t). \end{aligned}$$

\mathcal{P} діє на оператори і задовольняє проекційні властивості:

$$\mathcal{P}(t)\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{n}_a(\mathbf{r}),$$

$$\mathcal{P}(t)\hat{N}_{ll'} = \hat{N}_{ll'},$$

$$\mathcal{P}(t)\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}),$$

$$\mathcal{P}(t)\mathcal{P}(t') = \mathcal{P}(t),$$

$$\mathcal{P}(t)(1 - \mathcal{P}(t)) = 0.$$

Таким чином, отримано загальний вираз для нерівноважного статистичного оператора $\rho(t)$ електронів та атомів у системі “підложка-адсорбат-газ-вістря” для вибраного набору параметрів скороченого опису (2.19)–(2.21), що залежить від узагальнених потоків (2.40)–(2.42), які описують дисипативні процеси переносу в системі. Оскільки, згідно з принципом скороченого опису, $\rho(t)$ є функціоналом параметрів $\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t$, $\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t$ відповідно до умов самоузгоджень (2.31)–(2.32), то для повноти опису нерівноважних процесів для них необхідно побудувати рівняння переносу.

В. Узагальнені рівняння переносу узгодженого опису кінетики електронів та дифузійних процесів атомів газу

Для отримання рівнянь переносу для $\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t$, $\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t$, $\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t$ скористаємось тотожностями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{N}_{ll'}\rangle^t &= \langle iL_N\hat{N}_{ll'}\rangle^t \\ &= \langle iL_N\hat{N}_{ll'}\rangle_q^t + \langle I_N(l, l'; t)\rangle^t, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t &= \langle iL_N\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle^t \\ &= \langle iL_N\hat{n}_a(\mathbf{r})\rangle_q^t + \langle I_a(\mathbf{r}; t)\rangle^t, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t &= \langle iL_N\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle^t \\ &= \langle iL_N\hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R})\rangle_q^t + \langle I_a^{\nu}(\mathbf{R}; t)\rangle^t. \end{aligned}$$

Виконавши усереднення у правих частинах цих тотожностей за допомогою нерівноважного статистичного оператора (2.37), отримаємо узагальнені рівняння переносу для одноелектронної матриці густини та середніх значень густин адсорбованих і неадсорбованих атомів газу:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t = \langle \dot{\hat{N}}_{ll'} \rangle_q^t + \sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{NN}(ll', jj'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' \quad (2.44)$$

$$+ \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{Na}(ll', \mathbf{r}; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}(ll', \mathbf{R}; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt',$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{a,N}(\mathbf{r}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' \quad (2.45)$$

$$+ \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt',$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{n}}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}) \rangle_q^t + \sum_{j, j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a},N}(\mathbf{R}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' \quad (2.46)$$

$$+ \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a}a}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt',$$

у яких φ_{NN} , φ_{aa} , $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}$, φ_{Na} , $\varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}$, $\varphi_{a\bar{a}}^{\nu'}$ — узагальнені ядра переносу, що описують дисипативні процеси в системі. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (2.40)–(2.42) і мають таку структуру:

$$\varphi_{BB'}(t, t') = \text{Sp} \left(I_B(t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{B'}(t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right), \quad (2.47)$$

де $I_B(t) = \{I_N(l, l'; t), I_a(\mathbf{r}; t), I_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}; t)\}$. Зокрема ядро переносу

$$\varphi(ll', jj'; t, t') = \text{Sp} \left(I_N(l, l'; t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_N(j, j'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right) \quad (2.48)$$

описує динамічні дисипативні міжелектронні кореляції потоків, ядро переносу

$$\varphi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \text{Sp} \left(I_a(\mathbf{r}; t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_a(\mathbf{r}'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right) \quad (2.49)$$

описує динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків атомів газу, і, як буде показано пізніше, це ядро зв'язане з неоднорідним коефіцієнтом дифузії $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ атомів газу; подібно ядро переносу

$$\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') = \text{Sp} \left(I_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}; t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t') I_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') \rho_q^{1-\tau}(t') \right) \quad (2.50)$$

описує динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків атомів газу в станах ν і ν' на поверхні металу і визначає неоднорідний коефіцієнт дифузії $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$ адсорбованих атомів на поверхні металу. Інші ядра переносу описують дисипативні кореляції між узагальненими потоками електронів $I_N(l, l'; t)$, атомів газу $I_a(\mathbf{r}; t)$ та адсорбованих атомів $I_{\bar{a}}(\mathbf{R}; t)$. Зокрема ядра переносу $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}; \mathbf{r}; t, t')$, $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}; t, t')$ описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу та адсорбованих атомів і визначають неоднорідні коефіцієнти взаємної дифузії $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t)$ “атом газу–адсорбований атом”, вивчення яких у процесах адсорбції має важливе значення.

Отже, ми отримали узагальнені рівняння переносу (2.44)–(2.46) для нерівноважної одноелектронної матриці густини, нерівноважних середніх густин неадсорбованих і адсорбованих атомів газу для узгодженого вивчення електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів у системі “підложка–адсорбат–газ–вістря”. Як бачимо, за структурою вони неоднорідні та нелінійні і можуть описувати як сильно нерівноважні, так і слабо нерівноважні процеси. У наступ-

ному розділі ми розглянемо випадок слабо нерівноважних процесів у системі “підложка–адсорбат–газ–вістря”.

III. РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ДЛЯ СЛАБО НЕРІВНОВАЖНИХ ЕЛЕКТРОННИХ КІНЕТИЧНИХ ТА АТОМНИХ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

У цій частині роботи на підставі запропонованого підходу розглянемо нерівноважний стан системи “підложка–адсорбат–газ–вістря” біля рівноваги. Для цього будемо припускати, що одноелектронна матриця густини $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, середні нерівноважні густини адсорбованих і неадсорбованих атомів газу $\langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t$, $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$ і відповідні їм термодинамічні параметри $b(l, l'; t)$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ мало відрізняються від своїх рівноважних значень. Тоді квазірівноважний статистичний оператор (2.29) можна розкласти за відхиленнями параметрів $b(l, l'; t)$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$, $\mu_a(\mathbf{r}; t)$ від їх рівноважних локальних значень $b_0(l, l')$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$, $\mu_a(\mathbf{r})$ і обмежитись лінійним наближенням:

$$\rho_q(t) = \left[1 - \sum_{l, l'} \beta \delta b(l, l'; t) \int_0^1 d\tau \rho_0^{\tau} \hat{N}_{ll'} \rho_0^{-\tau} - \int d\mathbf{r} \beta \delta \mu_a(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \beta \delta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t) \int_0^1 d\tau \rho_0^{\tau} \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rho_0^{-\tau} \right] \rho_0, \quad (3.1)$$

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{ll'} b_0(l, l') \hat{N}_{ll'} - \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\} \quad (3.2)$$

— рівноважний статистичний оператор, а

$$Z = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left(H - \sum_{ll'} b_0(l, l') \hat{N}_{ll'} - \int d\mathbf{r} \mu_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \right) \right\} \quad (3.3)$$

— велика статистична сума системи “підложка–адсорбат–газ–вістря”. $\delta b(l, l'; t) = b(l, l'; t) - b_0(l, l')$, $\delta \mu_a(\mathbf{r}; t) = \mu_a(\mathbf{r}; t) - \mu_a(\mathbf{r})$, $\delta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t) = \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t) - \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$, $\mu_a(\mathbf{r})$, $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R})$ — локальне рівноважне значення хемічного потенціалу неадсорбованих та адсорбованих атомів газу. За допомогою умов самоузгоджень (2.31), (2.32) у (3.1) виключимо послідовно параметри $\beta \delta b(l, l'; t)$, $\beta \delta \mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\beta \delta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$, то для квазірівноважного статистичного оператора отримаємо:

$$\rho_q(t) = \left(1 + \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \int_0^1 d\tau \rho_0^{\tau} \hat{N}_{jj'} \rho_0^{-\tau} + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \int_0^1 d\tau \rho_0^{\tau} \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rho_0^{-\tau} + \sum_{\nu\nu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t [\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'} \int_0^1 d\tau \rho_0^{\tau} \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}') \rho_0^{-\tau} \right) \rho_0, \quad (3.4)$$

де

$$\begin{aligned}\delta\hat{N}_{ll'} &= \hat{N}_{ll'} - \langle \hat{N}_{ll'} \rangle_0, \\ \delta\bar{n}_a(\mathbf{r}) &= \bar{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0, \\ \delta\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) &= \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) - \langle \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_0,\end{aligned}\quad (3.5)$$

у яких середні значення знаходяться з рівноважним статистичним оператором (3.2): $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$. У результаті виключення у (3.1) параметрів $\beta\delta b(l, l'; t)$, $\beta\delta\mu_a(\mathbf{r}; t)$, $\beta\delta\mu_a^\nu(\mathbf{R}; t)$ виникають відповідні ортогональні змінні $\bar{n}_a(\mathbf{r})$, $\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R})$:

$$\begin{aligned}\bar{n}_a(\mathbf{r}) &= \hat{n}_a(\mathbf{r}) \\ &- \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \hat{N}_{ll'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'},\end{aligned}\quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) &= \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) - \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \hat{N}_{ll'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'} \\ &- \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}_a(\mathbf{r}'),\end{aligned}\quad (3.7)$$

причому виконуються умови ортогональності

$$\begin{aligned}\langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \hat{N}_{jj'} \rangle_0 &= 0, \\ \langle \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \hat{N}_{jj'} \rangle_0 &= 0, \\ \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_0 &= 0.\end{aligned}\quad (3.8)$$

У (3.4) та (3.6), (3.7) функції $\Phi^{-1}(l, l'; j, j')$, $\Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ і $[\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'}$ обернені до відповідних рівноважних

кореляційних функцій:

$$\begin{aligned}\Phi(ll', jj') &= \langle \hat{N}_{ll'} \hat{N}_{jj'}(\tau) \rangle_0 \\ &= \text{Sp} \left(\hat{N}_{ll'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{N}_{jj'} \rho_0^{1-\tau} \right),\end{aligned}\quad (3.9)$$

для електронної підсистеми;

$$\begin{aligned}\Phi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \bar{n}_a(\mathbf{r}) \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0 \\ &= \text{Sp} \left(\bar{n}_a(\mathbf{r}) \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rho_0^{1-\tau} \right),\end{aligned}\quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \langle \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle_0 \\ &= \text{Sp} \left(\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rho_0^{1-\tau} \right)\end{aligned}\quad (3.11)$$

і визначаються з відповідних інтегральних співвідношень:

$$\sum_{l'', j''} \Phi^{-1}(ll''; jj'') \Phi(l''l'; j''j') = \delta_{ll'} \delta_{jj'},\quad (3.12)$$

$$\int d\mathbf{r}'' \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}; \mathbf{r}'') \Phi_{aa}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),\quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}\sum_{\nu''} \int d\mathbf{R}'' [\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')]_{\nu\nu''} \Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu''\nu'}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') \\ = \delta_{\nu\nu'} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}').\end{aligned}\quad (3.14)$$

Нерівноважний статистичний оператор (2.37) у наближенні (3.1) для $\rho_q(t)$ буде мати такий вигляд:

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \left(1 + \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \delta\hat{N}_{ll'} \rangle^t \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{N}_{jj'} \rho_0^{-\tau} + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \delta\bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rho_0^{-\tau} \right. \\ &+ \sum_{\nu, \nu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \delta\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t [\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rho_0^{-\tau} \\ &- \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} T_0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_N(ll') \rho_0^{-\tau} \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \langle \delta\hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\ &- \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} T_0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_a(\mathbf{r}) \rho_0^{-\tau} \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \delta\bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt'\end{aligned}\quad (3.15)$$

$$-\sum_{\nu, \nu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{I}_a^\nu(\mathbf{R}) \rho_0^{-\tau} [\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' \Big) \rho_0,$$

де $T_0(t, t')$ — оператор еволюції (2.38) у часі в лінійному наближенні;

$$\begin{aligned} \bar{I}_N(l, l') &= (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\hat{N}}_{ll'}, \\ \bar{I}_a(\mathbf{r}) &= (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{r}), \\ \bar{I}_a^\nu(\mathbf{R}) &= (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\hat{n}}_a^\nu(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

— узагальнені потоки в лінійному наближенні, у яких проєкційний оператор Морі \mathcal{P}_0 має таку структуру:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0(\dots) &= \langle \dots \rangle_0 + \sum_{\substack{l, l' \\ j, j'}} \langle \dots \hat{N}_{ll'} \rangle_0 \Phi^{-1}(l, l'; j, j') \hat{N}_{jj'} \\ &+ \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \dots \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}_a(\mathbf{r}') + \sum_{\nu\nu'} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \langle \dots \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_0 [\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{-1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\nu\nu'} \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \end{aligned} \quad (3.17)$$

з операторними властивостями:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0 \mathcal{P}_0 &= \mathcal{P}_0, \quad \mathcal{P}_0(1 - \mathcal{P}_0) = 0, \quad \mathcal{P}_0 \hat{N}_{ll'} = \hat{N}_{ll'}, \\ \mathcal{P}_0 \bar{n}_a(\mathbf{r}) &= \bar{n}_a(\mathbf{r}), \quad \mathcal{P}_0 \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) = \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}). \end{aligned}$$

Нерівноважний статистичний оператор у прийнятому наближенні є функціоналом узагальнених потоків $\bar{I}_N(l, l')$ електронної підсистеми, дифузійних потоків $\bar{I}_a(\mathbf{r})$, $\bar{I}_a^\nu(\mathbf{R})$ — неадсорбованих та адсорбованих атомів газу, а також середніх значень $\langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t$, $\langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$, $\langle \delta \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t$, для яких із (2.44)–(2.46) у наближенні (3.15) отримуємо рівняння переносу в лінійному наближенні:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t &= \sum_{j, j'} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t + \int d\mathbf{r}' i\Omega_{Na}(l, l'; \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^t \\ &+ \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{N\bar{a}}^{\nu'}(l, l'; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t - \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{NN}(ll', jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\ &- \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{Na}(\mathbf{r}', ll'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{N\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}', ll'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \sum_{j, j'} i\Omega_{aN}(\mathbf{r}; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t + \int d\mathbf{r}' i\Omega_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^t \\ &+ \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t - \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{aN}(\mathbf{r}, jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\ &- \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t &= \sum_{j,j'} i\Omega_{\bar{a}N}^\nu(\mathbf{R}; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t + \int d\mathbf{r}' i\Omega_{\bar{a}a}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^t \\
 &+ \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' i\Omega_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}') \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^t - \sum_{j,j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}N}^\nu(\mathbf{R}, jj'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^{t'} dt' \\
 &- \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}a}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt',
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

де $i\Omega_{AB}$ — нормовані статичні кореляційні функції, які складають частотну матрицю

$$i\hat{\Omega} = \begin{bmatrix} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') & i\Omega_{Na}(l, l'; \mathbf{r}') & i\Omega_{N\bar{a}}^{\nu'}(l, l'; \mathbf{R}') \\ i\Omega_{aN}(\mathbf{r}; j, j') & i\Omega_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & i\Omega_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}') \\ i\Omega_{\bar{a}N}^\nu(\mathbf{R}; j, j') & i\Omega_{\bar{a}a}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}') & i\Omega_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}') \end{bmatrix} \tag{3.21}$$

і мають таку структуру:

$$\begin{aligned}
 i\Omega_{AB} &= \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_0 \Phi_{BB}^{-1}, \\
 \hat{B}, \hat{A} &= \{ \hat{N}_{ll'}, \bar{n}_a(\mathbf{r}), \bar{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \}, \\
 \hat{A} &= iL_N \hat{A}.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

$\varphi_{AB}(t, t')$ — нормовані ядра переносу, які складають матрицю функцій пам'яті:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\varphi}(t, t') &= \\
 &\begin{bmatrix} \bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j') & \bar{\varphi}_{Na}(l, l'; \mathbf{r}') & \bar{\varphi}_{N\bar{a}}^{\nu'}(l, l'; \mathbf{R}') \\ \bar{\varphi}_{NN}(\mathbf{r}; j, j') & \bar{\varphi}_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & \bar{\varphi}_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}') \\ \bar{\varphi}_{\bar{a}N}^\nu(\mathbf{R}; j, j') & \bar{\varphi}_{\bar{a}a}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}') & \bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}; \mathbf{R}') \end{bmatrix}_{(t, t')}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

і мають відповідну структуру

$$\begin{aligned}
 \bar{\varphi}_{AB}(t, t') &= \langle \bar{I}_A T_0(t, t') \bar{I}_B \rangle_0 \Phi_{AB}^{-1}, \\
 \bar{I}_A, \bar{I}_B &= \{ \bar{I}_N(l, l'), \bar{I}_a(\mathbf{r}), \bar{I}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \}.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Отримана система рівнянь переносу є лінійною та замкнутою й узгоджено описує кінетичні електронні процеси й дифузійні атомні процеси. Функції $i\Omega_{AB}$ (3.22) є статичними кореляційними, які можуть бути виражені точно через відповідні міжчастинкові потенціали взаємодії та структурні рівноважні функції розподілу електронів, атомів для системи “підложка-адсорбат-газ-вістря”. $\bar{\varphi}_{AB}(t, t')$ — часові кореляційні функції — побудовані на узагальнених потоках і

описують дисипативні процеси в системі. Зокрема $\bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; t, t')$ описують міжелектронні дисипативні процеси, $\bar{\varphi}_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$, $\bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ — неоднорідні процеси дифузії неадсорбованих та адсорбованих атомів газу. Усі інші функції пам'яті описують перехресні дисипативні кореляції потоків електронів, атомів газу в просторово-неоднорідній системі “підложка-адсорбат-газ-вістря”. Система рівнянь переносу (3.18)–(3.20) допускає розгляд граничних випадків. Зокрема, якщо формально не врахувати процеси дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу, то кінетика електронів у системі “підложка-вістря” описується рівнянням для нерівноважної одноелектронної матриці густини

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t &- \sum_{j,j'} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') \langle \delta \hat{N}_{j,j'} \rangle^t \\
 &+ \sum_{j,j'=-\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{j,j'} \rangle^{t'} dt' = 0.
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Система рівнянь (3.25) дає змогу визначити елементи одноелектронної матриці густини $\langle \hat{a}_{j\nu\sigma}^+ \hat{p}_{l\xi\sigma'} \rangle^t$, через які виражається струм тунелювання електронів між поверхнею металу та вістря. Використавши перетворення Лапласа за часом при $t > 0$ і заданих початкових умовах $\langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^{t=0}$

$$\langle \hat{A} \rangle_z = i \int_0^\infty e^{izt} \hat{A}(t) dt, \quad z = \omega + i\varepsilon,$$

рівняння (3.25) запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned}
 z \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle_z &- \sum_{j,j'} \Omega_{NN}(l, l'; j, j'; z) \langle \delta \hat{N}_{j,j'} \rangle_z \\
 &= \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^{t=0},
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

де

$$\Omega_{NN}(l, l'; j, j'; z) = i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') - \bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; z) \quad (3.27)$$

— масовий оператор електронної підсистеми.

Інший граничний випадок отримаємо, якщо формально не враховувати електронних кінетичних процесів, а взаємодію адсорбованих атомів газу з підложкою описувати як класичну, тоді з (3.18)–(3.20) маємо систему неоднорідних рівнянь дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t = - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{aa}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' - \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}a}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt', \quad (3.29)$$

де

$$\bar{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) = \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) - \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \hat{n}_a^{\nu}(\mathbf{R}) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{n}_a(\mathbf{r}'),$$

а $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$, $D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$, $D_{\bar{a}a}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$ та $D_{aa}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ — узагальнені неоднорідні коефіцієнти дифузії неадсорбованих та адсорбованих атомів газу на поверхні металу. Зокрема коефіцієнт $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ має таку структуру:

$$D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \quad (3.30)$$

$$\int d\mathbf{r}'' \langle (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}) T_0(t, t') (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}'') \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'),$$

$\hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$ — густина потоку атомів газу. Функція $\Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$ визначається з інтегрального рівняння:

$$\int d\mathbf{r}'' \Phi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.31)$$

де $\Phi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0$ — рівноважна парна функція розподілу атомів газу, тоді з (3.31) можна отримати, що

$$\Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0} - c_2^{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3.32)$$

де $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0$ — унарна функція розподілу, а $c_2^{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

— пряма кореляційна функція розподілу атомів газу. Коефіцієнти дифузії $D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$, $D_{\bar{a}a}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t')$, $D_{aa}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$ мають аналогічну структуру, що й (3.30), і є узагальненням формул Гріна–Кубо для дифузії для просторово-неоднорідних систем. Це часові кореляційні функції, побудовані на відпроєктованих потоках частинок. Розрахунок їх пов'язаний з тим, які процеси розглядаються: довгочасові чи короткочасові, що становить відому проблему нерівноважної статистичної механіки взаємодіючих частинок.

IV. ВИСНОВКИ

Методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева отримано узагальнені рівняння переносу узгодженого опису електронних кінетичних процесів та дифузійних атомних процесів для системи “метал–адсорбат–газ–вістря”, які справедливі як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів. Такі рівняння можуть бути використані для розрахунків одноелектронної матриці густини, а отже, і електронних струмів, а також неоднорідних коефіцієнтів дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу, що має суттєве значення в дослідженнях приповерхневих явищ, зокрема при електронному тунельному скануванні, каталітичних процесах. Важливо врахувати фононні коливання атомів підложки та дослідити їх вплив на процеси тунелювання електронів і дифузії адсорбованих атомів. Їхня роль проаналізована в працях [30,40,68]. Розгляду таких задач у нашому підході будуть присвячені наступні роботи.

- [1] В. И. Трофимов, В. А. Осадченко, *Рост и морфология тонких пленок* (Энергоатомиздат, Москва, 1993).
- [2] С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, Усп. физ. наук **168**, 1083 (1998).
- [3] П. Г. Борзяк, О. Е. Кияев, А. Г. Наумовець, Р. Д. Федорович, Укр. фіз. журн. **43**, 1487 (1998).
- [4] В. Г. Литовченко, Д. В. Корбутяк, Д. В. Крилюк, Ю. В. Крюченко, Укр. фіз. журн. **43**, 1493 (1998).
- [5] Ф. Томпкинс, в *Новое в исследовании поверхности твердого тела* (Мир, Москва, 1977), с. 235.
- [6] Дж. Г. Синфелт, в *Новое в исследовании поверхности твердого тела* (Мир, Москва, 1977), с. 285.
- [7] Г. К. Боресков, *Гетерогенный катализ* (Наука, Москва, 1986).
- [8] Ю. С. Матрос, в *Нестационарные процессы в катализе* (Ин-т катализа. СО АН СССР, Новосибирск, 1979).
- [9] O. Krylov, V. Kiselev, *Adsorption of metals and their oxides. Surf. Sci. Vol. 9* (Springer, Berlin, 1989).
- [10] R. J. Behm, Acta Phys. Polon. A **93**, 259 (1998).
- [11] R. Wiesendanger, H.-J. Guntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III* (Springer-Verlag, Berlin, New-York, 1993).
- [12] Yu. Suchorski, Surf. Sci. **231**, 130 (1990).
- [13] Yu. Suchorski, Surf. Sci. **247**, 346 (1991).
- [14] Yu. Suchorski, J. Beden, V. K. Medvedev, J. H. Block, Appl. Surf. Sci. **94/95**, 207 (1996).
- [15] M. S. Gupalo, I. L. Jarish, V. M. Zlupko, Yu. Suchorski, J. H. Block, Surf. Sci. **350**, 176 (1996).
- [16] M. S. Gupalo, I. L. Jarish, V. M. Zlupko, Yu. Suchorski, J. Vac. Sci. Technol. B **15(2)**, 491 (1997).
- [17] F. Besenbacher, Rep. Prog. Phys. **59**, 1737 (1996).
- [18] G. P. Srivastava, Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997).
- [19] J. C. Dunphy, P. Santet *at all.*, Phys. Rev. B **47**, 2320 (1993).
- [20] С. Ю. Булавенко, М. Л. Зосім, Г. В. Мельник, М. Г. Находкін, Укр. фіз. журн. **34**, 1465 (1998).
- [21] M. Bode, R. Pascal, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, Acta Phys. Polon. A **93**, 273 (1998).
- [22] R. J. Hamers, J. Holis, H. Lin, Acta Phys. Polon. A **93**, 289 (1998).
- [23] A. L. de Lozanne, H. L. Edwards, C. Yuan, J. T. Markert, Acta Phys. Polon. A **93**, 333 (1998).
- [24] Ю. С. Сухорський, *Дослідження в атомарному масштабі процесів іонізації та десорбції в сильних електростатичних полях. Автореф. дисерт. док. фіз.-мат. наук* (Київ, 1999).
- [25] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [26] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **55**, 230 (1985).
- [27] N. D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [28] A. Martín-Rodero, F. Flores, N. H. March, Phys. Rev. B **38**, 10047 (1988).
- [29] J. Ferrer, A. Martín-Rodero, F. Flores, Phys. Rev. B **38**, 5947 (1988).
- [30] F. J. Garcia-Vidal, A. Martín-Rodero, F. Flores, J. Ortega, R. Peres, Phys. Rev. B **44**, 11412 (1991).
- [31] P. L. de Andres, K. Reuter, F. J. Garcia-Vidal, F. Flores, V. Hohenester, P. Kocevar, Acta Phys. Polon. A **93**, 281 (1998).
- [32] M. Sunjic and A. A. Lucas, Phys. Rev. B **3**, 719 (1971).
- [33] D. Sestovic, L. Marusic, M. Sunjic, Phys. Rev. B **55**, 1741 (1991).
- [34] B. N. J. Persson, A. Baratoff, Phys. Rev. B **38**, 9616 (1988).
- [35] M. Sumetskii, A. A. Kornyshev, Phys. Rev. B **48**, 17493 (1993).
- [36] B. N. J. Persson, A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).
- [37] Gao Shiwu, M. Persson, B. I. Lundqvist, Solid State Commun. **84**, 271 (1992).
- [38] R. E. Walkup, D. M. Newns, Ph. Avouris, Phys. Rev. B **48**, 1858 (1993).
- [39] Gao Shiwu, B. I. Lundqvist, W. Ho, Surf. Sci. **341**, L1031 (1995).
- [40] Gao Shiwu, M. Persson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **55**, 4825 (1997).
- [41] D. N. Zubarev, V. G. Morozov, G. Röpke *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. V. 2. Relaxation and Hydrodynamic Processes* (Akademie Verlag, Berlin, 1997).
- [42] V. G. Morozov, G. Röpke, Cond. Matt. Phys. **1**, 797 (1998).
- [43] V. G. Morozov, G. Röpke, Ann. Phys. **278**, 127 (1999).
- [44] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A., **140**, 1133, 1965.
- [45] N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [47] B. I. Lundqvist, O. Gunnarsson, H. Hjelmberg, Surf. Sci. **89**, 196 (1979).
- [48] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [49] A. Nagy, Phys. Rep. **298**, 1 (1998).
- [50] G. P. Srivastava, D. Weaire, Adv. Phys. **36**, 463 (1987).
- [51] W. Jones and N. H. March, *Theoretical Solid State Physics* (Wiley, New York, 1973).
- [52] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1978).
- [53] B. I. Lundqvist, in *Theoretical Aspects of Adsorption in interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, edited by V. Bortolani, N. H. March, M. P. Tosi (Plenum, New York, 1990).
- [54] Р. Гомер, в *Новое в исследовании поверхности твердого тела* (Мир, Москва, 1977), с. 189.
- [55] А. Беннет, в *Новое в исследовании поверхности твердого тела* (Мир, Москва, 1977).
- [56] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Киев, 1991).
- [57] Г. И. Бигун, Теор. мат. физ. **62**, 446 (1985).
- [58] И. Р. Юхновський, М. Ф. Головка, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
- [59] В. М. Розенбаум, В. М. Огенко, А. А. Чуйко, Усп. физ. наук **161**, 79 (1991).
- [60] В. М. Огенко, В. М. Розенбаум, А. А. Чуйко, *Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов* (Наукова думка, Київ, 1991).
- [61] Г. Эрлих, в *Новое в исследовании поверхности твердого тела* (Мир, Москва, 1977), с.127.
- [62] Я. Е. Гегузин, Ю. С. Качановский, *Диффузионные процессы на поверхности кристаллов* (Энергоатомиздат, Москва, 1984).
- [63] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. **53**, 917 (1990).
- [64] *Поверхностные свойства твердых тел*, под ред. М. Грина (Мир, Москва, 1972).
- [65] D. N. Zubarev, in *Reviews of science and technol-*

- ogy. Modern problems of mathematics. T. 15.* (VINITI, Moscow, 1980), с. 131.
- [66] Л. В. Келдыш, Журн. эксп. теор. физ. **47**, 1515 (1964).
- [67] K. Moravetz, M. Bonitz, V. G. Morozov, G. Röpke, D. Kremp, preprint physics/9905024 (1999).
- [68] A. A. Louis, J. P. Sethna, Phys. Rev. Lett. **74**, 1363 (1995).

**ELECTRON KINETICS AND GAS ATOMIC DIFFUSION IN A SYSTEM
“METAL–ADSORBAT–GAS–TIP”. GENERALIZED TRANSFER EQUATIONS**

P. P. Kostrobii¹, Yu. K. Rudavskii¹, M. V. Tokarchuk²

¹*State University “Lvivska Politehnika”, 12 Bandera Str., Lviv, UA-79013, Ukraine*

²*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Science of Ukraine,
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

We present generalized transfer equations for the consistent description of electron kinetic and atomic diffusion processes in a system “metal–adsorbat–gas–tip”. These equations were obtained with the use of the method of the nonequilibrium statistical operator by D. N. Zubarev. We also obtain the kinetic equation for a one–electron density matrix as well as generalized diffusion equations for adsorbed and non–adsorbed gas atoms on a metal surface. These equations are analysed for both strongly and weakly non–equilibrium processes.