



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-99-12U

П.П.Костробій\*, Ю.К.Рудавський\*, М.В.Токарчук

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

\*Державний університет “Львівська політехніка”,  
290646 м. Львів, вул. С.Бандери, 12

УДК: 530.1, 535.37

PACS: 05.30.Ch, 05.20.Dd, 73.40.Gk, 68.45.Kg

Кінетика електронів та дифузія атомів газу в системі  
“метал - адсорбат - газ - вістря”.

Узагальнені рівняння переносу

П.П.Костробій, Ю.К.Рудавський, М.В.Токарчук

**Анотація.** Представлено 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 Зубарева і отримано кінетичне рівняння для одноелектронної матриці густини та пов’язані з ним узагальнені рівняння дифузії для адсорбованих та неадсорбованих атомів газу на поверхні металу. Рівняння переносу проаналізовані як для сильно, так і для слабо нерівноважних процесів.

**Electron kinetics and gas atomic diffusion in a system “metal-adsorbat-gas-tip”. Generalized transfer equations**

P.P.Kostrobiiy, Y.K.Rudavskii, M.V.Tokarchuk

**Abstract.** 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 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 not adsorbed gas atoms on a metal surface. These equations are analysed for both strongly and weakly nonequilibrium processes.

Подается в Журнал фізичних досліджень  
Submitted to J. Phys. Studies

## 1. Вступ

Процеси адсорбції, десорбції, дифузії атомів, іонів, полярних та магнітних молекул чи кластерів на поверхні металів, діелектриків, напівпровідників відіграють одну з центральних ролей для розвитку наноструктурних, тонкоплівкових технологій у мікро- і оптоелектроніці. Такі процеси є важливі в отриманні тонкоплівкових структур, острівцевих ланцюжкових структур, квантових точок, надрешіток, самоорганізуючих адсорбатів [1-4]. Дифузійні процеси, механізми адсорбції, десорбції є визначальними також в каталітичних реакціях на активних поверхнях [5-10], структура, 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 досліджень: скануюча тунельна мікроскопія (СТМ), скануюча тунельна спектроскопія (СТС), польова іонна мікроскопія (ПІМ), їх модифікації дають все більш детальну 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. В роботах Tersoff, Hamann [25], Lang [26, 27], Flores, March at all. [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 досліджувались в роботах [32-34]. Важливою проблемою є дослідження впливу дифузії при поверхневих чи адсорбованих атомів, молекул на тунельний струм електронів між поверхнею та вістрям. СТМ методи дають унікальну можливість прямого спостереження дифузії атомів в надшарі на кінці вістря [19]. Однак, очевидно при описі таких дифузійних процесів необхідно врахувати рівноправно і електрони тунелювання, динамічне екранування, локальні електричні поля, дифузію адатомів і взаємодією між ними та поверхнею. Напівкласична теорія опису впливу макроскопічної дифузії невзаємодіючих атомів газу на тунелювання електронів між поверхнею і вістрям була запропонована у роботі [35]. Більш послідовна теорія переносу атомів при скануванні тунельними електронами з врахуванням механізмів теплових коливань атомів, фононних коливань підложки з використанням гамільтоніану переносу "підложка-адсорбат-вістря" була представлена і розвинута в ряді робіт [36-40].

Перенос атомів розглядався на основі моделі гармонічних осциляторів, ймовірність перебування яких у тому чи іншому коливному стані розраховувалась за рівнянням Паулі. Очевидно, що процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердого тіла, не залежно від того чи проводяться СТМ дослідження, надзвичайно сильно залежать, як від характеру взаємодій між ними, що можуть мати дипольний, магнітний характер, так і від стану підложки: парамагнітної, феромагнітної та іншої. Крім того, для таких просторово - неоднорідних систем актуальними є проблеми опису квантових процесів переносу на малих часах з врахуванням початкових станів та немарківських ефектів пам'яті. Один із підходів отримання квантових кінетичних рівнянь з врахуванням 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 основі її лежить метод функціоналу 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 роботах для розрахунку структурних функцій розподілу просторово-неоднорідних електронних систем. Підхід [57], що ґрунтується на методі колективних змінних [58] дає можливість на мікроскопічному рівні враховувати ефекти екранування в структурних функціях розподілу частинок (електронів, атомів, молекул) в просторово-неоднорідних системах. Проблеми опису коливних, орієнтаційних станів взаємодіючих груп атомів, молекул на поверхнях твердих тіл розглядались в [59, 60]. Пов'язані з цим процеси переносу атомів, молекул на поверхні твердих тіл описуються на основі теорії поверхневої дифузії [61-63], кінетичних рівнянь [64, 52].

У даній роботі ми представимо 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 [41,52] і 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.

## 2. Нерівноважний статистичний оператор електронів і атомів системи “метал - адсорбат - газ - вістря”

### 2.1. Гамільтоніан системи

Для послідовного опису процесів електронного тунелювання між вістрями 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 не адсорбованих, 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”, іонами поверхні металу та адсорбованих атомів і іонами 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 іоном поверхні металу,  $V_{a\bar{a}}$  - потенціал взаємодії атома газу з адсорбованим атомом та  $V_{av}$  - потенціал взаємодії атома газу з іоном вістря.  $N_e$  - повне число електронів,  $N_s$  - число поверхневих іонів металу,  $N_v$  - число іонів вістря. Електрони в системі “метал - адсорбат - вістря” взаємодіють між собою, з іонами металу з мікроскопічною густиною заряду  $\hat{\rho}_s(\mathbf{R})$ , іонами адсорбованих на поверхні металу атомів газу з густиною заряду  $\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R})$  та іонами вістря з густиною заряду  $\hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)$ . Гамільтоніан електронної

підсистеми представимо у вигляді:

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

$$- \sum_{l=1}^{N_e} \int d\mathbf{R} \frac{e \hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}|} - \sum_{l=1}^{N_e} \int d\mathbf{R}^0 \frac{e \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}^0|},$$

який складається з кінетичної енергії, кулонівської міжелектронної енергії взаємодії та потенціалів взаємодії електронів з іонами металу, адсорбованих атомів з іонами вістря.  $\mathbf{r}_l$  - координати електронів,  $\mathbf{R}_f$  - координати відповідних іонів та атомів. Крім електронної підсистеми важливо врахувати взаємодії в іонній підсистемі. Гамільтоніан її представимо у вигляді

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

$$+ \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \hat{\rho}_s(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}^0 \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}^0|}$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_s(\mathbf{R}) \hat{\rho}_s(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}^0 \frac{\hat{\rho}_s(\mathbf{R}) \hat{\rho}_v(\mathbf{R}^0)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}^0|},$$

де враховано кінетичну енергію адсорбованих атомів газу на поверхні металу, а інші доданки описують взаємодію між іонами металу, адсорбованими атомами та іонами 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 напівобмеженому середовищі - металі.

Оскільки ми будемо досліджувати кінетику електронної підсистеми, зокрема процеси тунелювання електронів між поверхнею та вістрями 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 роз-

в'язки рівнянь Шредінгера 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 і 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 і повноти

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{R} \varphi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\mu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) &= \delta_{\nu,\mu}, \\ \sum_\nu \psi_\nu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \psi_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

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

де  $\chi_\sigma(s)$  – хвильові функції оператора спіна електрона,  $\sigma = \pm\hbar/2$  – проекції спіна 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 і 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  $\hat{\psi}(\mathbf{r}, s)$  (2.11) має вигляд:

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

де  $\varepsilon_\nu^\alpha$  – одноелектронна енергія в полі відповідного атома (поверхні, адсорбованого, неадсорбованого та вістря). Оператори  $\hat{A}_{j\nu\sigma}^{+\alpha}$  приймають значення із 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 із 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 іонів металу, адсорбованих і неадсорбованих атомів газу та іонів 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 гамільтоніана, що описують процеси електронних переходів у полях відповідних атомів та іонів;

$$W_{\omega\lambda}^{\nu\mu}(\alpha\beta; \alpha'\beta') = \frac{1}{2} \int \int \psi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\omega}^{\beta'}(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mu}^{\beta}(\mathbf{r}') \psi_{\lambda}^{\alpha'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.17)$$

– кулонівський інтеграл відштовхування електронів, зв'язаних з відповідними атомами згідно з (2.11). Аналіз повного гамільтоніану  $H_e$  (2.12) електронної підсистеми можна розглядати більш детально, з точки зору процесів гібридизації між електронними станами поверхні та адатомів, ефектів, що породжені міжелектронними взаємодіями. Такий аналіз доцільно проводити за розкладами по інтегралах перекриття орбіталей відповідних атомів, подібно як у роботі [30]. Якщо у (2.12) не враховувати останній доданок та атоми газової фази, то отримуємо стандартний гамільтоніан переносу електронів для опису процесів тунелювання електронів у системі “підложка-адсорбат-вістря”, що використовується в роботах [28, 29, 40]. Такий гамільтоніан має вигляд:

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

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

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

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

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

з визначеними причинними  $\hat{g}_{lj}^c$ , антипричинними  $\hat{g}_{lj}^a$  та кореляційними  $\hat{g}_{lj}^<$ ,  $\hat{g}_{lj}^>$  функціями Гріна для електронів:

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

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

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

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

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

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

$T^{c,a}$  - оператори хронологічного та антихронологічного часового впорядкування.  $\hat{g}_{lj}^c$ ,  $\hat{g}_{lj}^a$ ,  $\hat{g}_{lj}^<$ ,  $\hat{g}_{lj}^>$  визначають запізнюючі та випереджаючі функції Гріна  $\hat{g}_{lj}^R$ ,  $\hat{g}_{lj}^A$ :

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

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

Функції

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

задовільняють рівняння типу Дайсона у формалізмі Келдиша [66], [41-43].  $T_C$  - оператор часового впорядкування на контурі Келдиша  $C$  [66]. Розрахунок середніх  $\langle \dots \rangle^{t_0}$  у функціях Гріна проводиться за допомогою нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)|_{t=t_0}$  в початковий момент часу, який взагалі кажучи, необхідно знайти із 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, які знаходяться між вістрям та підложкою. Проблеми засереднення у функціях Гріна за початковими нерівноважними станами детально аналізувались у роботах Морозова та Рьопке [41-43,67], де був запропонований формалізм змішаних функцій Гріна, як узагальнення формалізму Келдиша-Швінгера. Такий підхід у нашому випадку дав би можливість 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  $\hat{g}_{jl}^<(1, 1'; t_0)$  в границі  $t_0 \rightarrow -\infty$  при  $t_1 = t'_1$  рівна одночастинковій матриці густини в  $r$ -представленні:

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

що зв'язує 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:

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

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

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

$\hat{\psi}_{\nu j}^+(\mathbf{R})$ ,  $\hat{\psi}_{\nu j}(\mathbf{R})$  – оператори породження та знищення в стані  $\nu$  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 розраховуються за допомогою  $\rho(t)$  – нерівноважного статистичного оператора електронів, 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 гамільтоніану (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).

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

– 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 по всіх значеннях спінів та інших квантових числах. Для знаходження нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  необхідно сформулювати граничну 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 відносно інверсії часу і відбирає потрібні запізнюючі 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  $\rho_q(t)$  визначається 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 Масье-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  $\hat{N}_{ll'} = \hat{A}_l^+ \hat{A}_{l'}$ ,  $l, l'$  позначають сукупність індексів  $\{\alpha, j\nu\sigma\}$ ;  $\langle (\dots) \rangle_q^t = \text{Sp}(\dots)\rho_q(t)$ . Для визначення фізичного змісту введених параметрів  $b(l,l';t)$ ,  $\mu_a(\mathbf{r};t)$ ,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R};t)$  знайдемо варіаційні похідні за ними від функціоналу Масье-Планка (2.30). Врахувавши (2.31)–(2.33), отримаємо узагальнені термодинамічні співвідношення:

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

з яких слідує, що параметри  $b(l,l';t)$ ,  $\mu_a(\mathbf{r};t)$ ,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R};t)$  є термодинамічно спряжені середнім значенням одноелектронної матриці густини  $\langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t$ , густині числа атомів газу  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t$  та густині адсорбованих атомів  $\langle \hat{n}_{\bar{a}}(\mathbf{R}) \rangle^t$ , відповідно. Далі введемо ентропію системи за Гібсом:

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

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

$$\begin{aligned} S(t) &= \Phi(t) - \sum_{l,l'} \beta b(l,l';t) \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t - \\ &\int d\mathbf{r} \beta \mu_a(\mathbf{r};t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t - \sum_{\nu} \int d\mathbf{R} \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R};t) \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}) \rangle^t. \end{aligned} \quad (2.35)$$

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

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

з яких слідує, що  $\mu_a(\mathbf{r};t)$  – локальний хімічний потенціал атома газу,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R};t)$  – локальний хімічний потенціал адсорбованого атома в стані  $\nu$  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 врахуванням проектування [41,65] і структури квазірівноважного статистичного оператора (2.29), з рівняння (2.27) отримуємо 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 врахуванням проектування.  $\mathcal{P}_q(t)$  – проєкційний оператор Кавасаки-Гантона, який діє на статистичні оператори:

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

і має властивості

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_q(t)\rho(t') &= \rho_q(t), \\ \mathcal{P}_q(t)\rho_q(t') &= \rho_q(t), \\ \mathcal{P}_q(t)\mathcal{P}_q(t') &= \mathcal{P}_q(t). \end{aligned}$$

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

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

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

– узагальнені потоки,  $\hat{N}_{ll'} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{N}_{ll'}, H]$ ,  $\hat{n}_a(\mathbf{r}) = iL_N^c \hat{n}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  – мікроскопічна густина атомів газу,  $\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), H]$ .  $\mathcal{P}(t)$  – проєкційний оператор Морі, пов'язаний із проєкційним оператором Кавасаки-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 наступну структуру:

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) &= \hat{n}_a(\mathbf{r}), \\ \mathcal{P}(t) \hat{N}_{ll'} &= \hat{N}_{ll'}, \\ \mathcal{P}(t) \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) &= \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}), \\ \mathcal{P}(t) \mathcal{P}(t') &= \mathcal{P}(t), \\ \mathcal{P}(t) (1 - \mathcal{P}(t)) &= 0. \end{aligned}$$

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.



## 2.2. 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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t &= \langle iL_N \hat{N}_{ll'} \rangle^t \\ &= \langle iL_N \hat{N}_{ll'} \rangle_q^t + \langle I_N(l, l'; t) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle iL_N \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t \\ &= \langle iL_N \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \langle I_a(\mathbf{r}; t) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t &= \langle iL_N \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t \\ &= \langle iL_N \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_q^t + \langle I_a^\nu(\mathbf{R}; t) \rangle^t. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{N}_{ll'} \rangle^t &= \langle \hat{N}_{ll'} \rangle_q^t + \\ &\sum_{j, j' -\infty}^t \int e^{\epsilon(t-t')} \varphi_{NN}(ll', jj'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' + \\ &\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{Na}(ll', \mathbf{r}; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \\ &\sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}(ll', \mathbf{R}; t, t') \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}'; t') dt', \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_q^t + \\ &\sum_{j, j' -\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{a,N}(\mathbf{r}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' + \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \quad (2.45)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \rangle_q^t +$$

$$\sum_{j, j' -\infty}^t \int e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a},N}(\mathbf{R}; j, j'; t, t') \beta b(j, j'; t') dt' +$$

$$\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \varphi_{\bar{a}a}^\nu(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \mu_a(\mathbf{r}'; t') dt' + \quad (2.46)$$

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

в яких  $\varphi_{NN}$ ,  $\varphi_{aa}$ ,  $\varphi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}$ ,  $\varphi_{Na}$ ,  $\varphi_{N\bar{a}}^{\nu'}$ ,  $\varphi_{a\bar{a}}^{\nu'}$  – узагальнені ядра переносу, що описують дисипативні процеси в системі. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (2.40)–(2.42) і мають наступну 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  $I_B(t) = \{I_N(l, l'; t), I_a(\mathbf{r}; t), I_a^\nu(\mathbf{R}; t)\}$ . 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

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

описує динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків атомів газу в станах  $\nu$  і  $\nu'$  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  $I_{\bar{a}}^{\nu}(\mathbf{R}; t)$ . 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 наступному розділі ми розглянемо випадок слабо нерівноважних процесів у системі “підложка – адсорбат – газ – вістря”.

### 3. Рівняння переносу для слабо нерівноважних електронних кінетичних та атомних дифузійних процесів

У цій частині роботи на основі 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 по відхиленнях 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 хімічного 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

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

в яких середні значення знаходяться із рівноважним статистичним оператором (3.2):  $\langle\dots\rangle_0 = \text{Sp}(\dots\rho_0)$ . В 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  $\bar{n}_a(\mathbf{r})$ ,  $\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R})$ :

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

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

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;

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

$$\Phi_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R})\bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}')\rangle_0 \quad (3.11)$$

$$= \text{Sp}\left(\bar{n}_a^\nu(\mathbf{R}) \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rho_0^{1-\tau}\right)$$

і визначаються з відповідних інтегральних співвідношень:

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

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

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

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

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

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

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

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

– узагальнені потоки в лінійному наближенні, в яких проекційний оператор Морі  $\mathcal{P}_0$  має наступну 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:

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

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) отримуються рівняння переносу в лінійному наближенні:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{N}_{ll'} \rangle^t = \sum_{j, j'} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') \langle \delta \hat{N}_{jj'} \rangle^t$$

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

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

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

$$\begin{aligned}
& - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}a}^{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a(\mathbf{r}') \rangle^{t'} dt' \\
& - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \langle \delta \bar{n}_a^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt',
\end{aligned}$$

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

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

і мають наступну структуру:

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

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

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

і мають відповідну структуру

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

Отримана система рівнянь переносу є лінійною та замкнутою і узгоджено описує кінетичні електронні процеси та дифузійні атомні процеси. Функції  $i\Omega_{AB}$  (3.22) є статичні кореляційні, 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 узагаль-

нених 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. Всі 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 враховувати процеси дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу, то кінетика електронів у системі “підложка – вістря” описується рівнянням для нерівноважної одноелектронної матриці густини

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{N}_{l\nu'} \rangle^t - \sum_{j, j'} i\Omega_{NN}(l, l'; j, j') \langle \delta \hat{N}_{j, j'} \rangle^t + \quad (3.25)$$

$$\sum_{j, j'} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{NN}(l, l'; j, j'; t, t') \langle \delta \hat{N}_{j, j'} \rangle^{t'} dt' = 0.$$

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

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

рівняння (3.25) представимо у вигляді:

$$z \langle \delta \hat{N}_{l\nu'} \rangle_z - \sum_{j, j'} \Omega_{NN}(l, l'; j, j'; z) \langle \delta \hat{N}_{j, j'} \rangle_z = \langle \delta \hat{N}_{l\nu'} \rangle^{t=0}, \quad (3.26)$$

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 із (3.18)–(3.20)

маємо систему неоднорідних рівнянь дифузії адсорбованих та неадсорбованих атомів газу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^t &= - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^{t'} dt' \\ &- \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt', \quad (3.28) \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}) \rangle^t &= - \sum_{\nu'} \int d\mathbf{R}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{aa}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \langle \delta \bar{n}_{\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}') \rangle^{t'} dt' \\ &- \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \langle \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle^{t'} dt', \quad (3.29) \end{aligned}$$

де

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

а  $D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ ,  $D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$ ,  $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  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 наступну структуру:

$$\begin{aligned} D_{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \quad (3.30) \\ &\int d\mathbf{r}'' \langle (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}) T_0(t, t') (1 - \mathcal{P}_0) \hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}'') \rangle_0 \Phi_{aa}^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'), \end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{I}}_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_a} \hat{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r})$  – 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 із (3.31) можна отримати, що

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

$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}') \rangle_0$  – унарна функція розподілу, а  $c_2^{aa}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – пряма кореляційна функція розподілу атомів газу. Коефіцієнти дифузії

$D_{a\bar{a}}^{\nu'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}'; t, t')$ ,  $D_{\bar{a}\bar{a}}^{\nu\nu'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  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 відпроектованих потоках частинок. Розрахунок їх пов'язаний з тим, які процеси розглядаються: довгочасові чи короткочасові, що становить відому проблему нерівноважної статистичної механіки взаємодіючих частинок.

#### 4. Заключення

Методом нерівноважного статистичного оператора Зубарева отримані 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 важливо у 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. Їх роль аналізувалась в роботах [30,40,68]. Розгляду таких задач у нашому підході будуть присвячені наступні роботи.

#### Література

1. Трофимов В.И., Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. - М.: Энергоатомиздат, 1993.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок. // УФН, 1998, Т. 168, N 10, С. 1083-1116.
3. Борзяк П.Г., Кияев О.Е., Наумовець А.Г., Федорович Р.Д. Емісійні властивості та провідність острівцевих ланцюжкових наноструктур. // УФЖ, 1998, Т. 43, N 11, С. 1487-1492.
4. Литовченко В.Г., Корбутяк Д.В., Крилюк С.Г., Крюченко Ю.В. Нерівноважні квантово-розмірні ефекти на поверхні напівпровідників та в тонкоплівкових шаруватих структурах. // УФЖ, 1998, Т.43, N 11, С. 1493-1498.
5. Томпкинс Ф. Гетерогенный катализ. Реакции простых молекул на поверхности металла. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, С. 235-284.

6. Синфелт Дж.Г. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы катализа на металлах. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, С. 285-314.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.,: Наука, 1986, 303 с.
8. Матрос Ю.С. В кн.: Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа. СО АН СССР, 1979, Ч. 1, С. 9-20.
9. Krylov O., Kiselev V. Adsorption and their oxidex. Springer, Surf.Sci., V. 9, 1989.
10. Behm R.J. Spatially Resolved Chemistry on Bimetallic Surfaces.// Acta Phys.Polon. A., 1998, V. 93, N 2. P. 259-272.
11. Wiesendanger R., Guntherodt H.-J. Scanning Tunneling Microscopy III. - Berlin, New-York: Springer-Verlag, 1993.
12. Suchorski Yu. Surface Diffusion of Potassium on (100) and (111) Germanium Planees.// Surface Science, 1990, V. 231, P.130-134.
13. Suchorski Yu. Field Desorption and Surface Diffusion of Sodium on Germanium (100) and (111) Planees.// Surface Science, 1991, V. 247, P.346-351.
14. Suchorski Yu., Beden J., Medvedev V.K. and Block J.H. Study of CO Surface Diffusion on CO/W(111) by Analysis of CO<sup>+</sup> Field Ion Rate Fluctuations.//Applied Surface Science, 1996, V. 94/95, P.207-211.
15. Gupalo M.S., Jarish I.L., Zlupko V.M., Suchorski Yu., Block J.H. Field - Induced Transfer of Lithium in a Scanning - Tunneling - Microscopy.// Surface Science, 1996, V. 350, P.176-183.
16. Gupalo M.S., Jarish I.L., Zlupko V.M., Suchorski Yu. A Dual STM Mode of the Surface Diffusion Metal Ion Source: Li - Transfer and Scanning.//Journal of Vacuum Science and Technology.,1997, V.B15(2), P.491-494.
17. Besenbacher F. Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces. // Rep. Prog. Phys., 1996, V.59, P. 1737-1802.
18. Srivastava G.P. Theory of semiconductor surface reconstruction. // Rep. Prog. Phys. 1997, V. 60, P. 561-613.
19. Dunphy J.C., Santet P. at oll. Scanning tunneling-microscopy study of the surface diffusian of sulfur on Re (0001). // Phys.Rev.B, 1993, V. 47, N 4. P. 2320-2328.
20. Булавенко С.Ю. Зосім М.Л., Мельник Г.В., Находкін М.Г. СТМ - зображення залишкових атомів на поверхні Si (111) 7x7 та можливість дослідження атомів на дні кутових ям. // Укр. фіз. журн. 1998, Т. 34, N 11, С. 1465-1468.
21. Bode M., Pascal R., Getzlaff M. Wiesendanger, Surface state of Gd (0001)Films on W (110): Scanning Tunneling Spectroscopy Study // Acta Phys. Polon. A., 1998, V. 93, N 2. P. 273-280.

22. Hamers R.J., Holis J., Lin H. Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Organic Monolayer Filmson Si (001) // Acta. Phys. Polan. A. 1998, V. 93, N 2, P. 289-296.
23. de Lozanne A.L., Edwards H.L., Yuan C., Markert J.T. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy of High Temperature Superconductors. // Acta. Phys. Polon. A., 1998. V. 93, N 2, P. 333-342.
24. Сухорський Ю.С. Дослідження в атомарному масштабі процесів іонізації та десорбції в сильних електростатичних полях. Автореферат на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук. Київ, 1999, 30с.
25. Tersoff J. and Hamann D.R. Theory of the scanning tunneling microscope. // Phys. Rev. B., 1985, V. 31, N 2, P. 805-813.
26. Lang N.D. Vaccum Tunneling Current from an Adsorbed Atom. // Phys. Rev. Lett., 1985, V. 55, P. 230-233.
27. Lang N.D. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope.// Phys. Rev. B., 1986, V. 34, P. 5947-5950.
28. Martin-Rodero A. and Flores F., March N.H. Tight - binding theory of tunneling current with chemisorbed species. // Phys. Rev. B., 1988, V. 38, N 14, P. 10047-10050.
29. Ferrer J., Martin-Rodero A. and Flores F. Contact resistance in the scanning tunneling microscope at vevy small distances. //Phys. Rev. B., 1988, V. 38, N 14, P. 5947-5950.
30. Garcia-Vidal F.J., Martin-Rodero A., Flores F., Ortega J. and Peres R. Molecularorbital theory of chemisorption: The case of H on normal metals. // Phys. Rev. B., 1991, V. 44, N 20, P. 11412-11431.
31. de Andres P.L., Reuter K., Garcia-Vidal F.J., Flores F., Hohenester V., Kocevar P. A Theoretical analysis of Ballistic Electron Emission Microscopy: Band Structure Effects and Attenuation Lengths // Acta Phys. Polon. A., 1998, V. 93, N 2, P. 281-288.
32. Sunjie M. and Lucas A.A. Multiple Plasmon Effects in the Energy - Loss Spectra of Electrons in Thin Films. // Phys. Rev. B., 1971, V. 3, N 3., P. 719-729.
33. Sestovic D., Marusic L. and Sunjie M. Dynamical seveening in the scanning tuneling microscope and metal-insulator-metal junction // Phys. Rev. B., 1991, V. 55, N 3., P. 1741-1747.
34. Persson B.N.J. and Baratoff A. Self-consistent dynamic image potential in tunneling. // Phys. Rev. B., 1988. V. 38, N 14, P. 9616-9627.
35. Sumetskii M., Kornyshev A.A. Noise in STM due to atoms moving in the tunneling space.// Phys. Rev. B., 1993, V. 48, N 23., P. 17493-17506.
36. Persson B.N.J.and Baratoff A. Inelastic Electron Tunneling from a

- Metal Tip: The Contribution from Resonant Processes. // *Phys. Rev. Lett.*, 1987, V.59, N 3, P.339-342.
37. Shiwn Gao, Persson M., and Lundqvist B.I. "Solid. State Coumun.," 1992. V. 84. P. 271-283.
  38. Walkup R.E., Newns D.M. and Avouris Ph. // *Phys. Rev. B.*, 1993, V. 48, P. 1858-1864.
  39. Shiwn Gao, Lundqvist B.I., Ho W. Hot-electron-induced vibrational heating at surface: importance of a quantum-mechanical description. // *Surface Science*, 1995, V. 341, P.L1031-L1036.
  40. Shiwn Gao, Persson M., and Lundqvist B.I. Theory of atom transfer with a scanning tunneling microscope. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55, N 7, P. 4825-4837.
  41. Zubarev D.N., Morozov V.G., Röpke G. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. V. 2. Relaxation and Hydrodynamic Processes.* Berlin. Akademie Verlag, 1997.
  42. Morozov V.G., Röpke G. Many-particle correlations and boundary conditions in the quantum kinetic theory. // *Cond. Matt. Phys.*, 1998, V.1, N 4(16), p.797-814.
  43. Morozov V.G., Röpke G. The "Mixed" Green's Function Approach to Quantum Kinetics with Initial Correlations. Preprint cond-mat/9904273, 1999, 50p. (<http://www.lanl.gov>)
  44. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A.* 1965. – V. 140, N 4, P. 1133-1138.
  45. Lang N.D. and Kohn W. Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1, N 12, P. 4555-4567.
  46. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. // *Phys. Rev. B.* 1964. V. 136, N 3, P. 864-871.
  47. Lundqvist B.I., Gunnarsson O. and Hjelmberg H. Theoretical description of molecule-metal interaction and surface reactions. // *Surface Science*, 1979, V. 89, P.196-225.
  48. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. // *Rev. Mod. Phys.*, 1992. V. 64, N 4, P. 1045-1097.
  49. Nagy A. Density functional. Theory and application to atoms and molecules. // *Phys.Report.*, 1998, V. 298, P.1-79.
  50. Srivastava G.P., Weaire D. The theory of the cohesive energies of solids. // *Adv. in Phys.* 1987. V. 36, N 4, P. 463-517.
  51. Jones W. and March N.H. *Theoretical Solid state Physics.* Wiley, New. York, 1973.

52. Lowe J.P. *Quantum Chemistry.* Academic, New. York, 1978.
53. Lundqvist B.I. in *Theoretical Aspects of Adsorption in interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces* edited by. V. Bortolani, N.H.March, and M.P.Tosi. Plenum, New. York, 1990.
54. Гомер Р. Некоторые вопросы теории хемосорбции. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. вып.1, С. 189-210.
55. Беннет А. Некоторые электронные свойства поверхности твердого тела. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, вып. 1, С. 211-234.
56. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. Киев, Наукова думка, 1991, 287с.
57. Бигун Г.И. Квантовая статистическая теория пространственно неоднородных кулоновских систем. *Теор. мат. физ.* 1985, Т. 62, N 3, С. 446-460.
58. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка. 1980, 320 с.
59. Розенбаум В.М., Огенько В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов. // *УФЖ*, 1991, т. 161, N 10, С. 79-128.
60. Огенько В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. Киев. Наукова думка, 1991, 352 с.
61. Эрлих Г. Поверхностная самодиффузия. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, вып. 1., С. 129-151.
62. Гечузин Я.Е., Качановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристаллов. - М.: Энергоатомиздат. 1984, 124 с.
63. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. // *Rep. Prog. Phys.*, 1990, V. 53, p. 917-1002.
64. Поверхностные свойства твердых тел. (Под редакцией М. Грина). М.: Мир, 1972, 432 с.
65. Zubarev D.N. In: *Reviews of science and technology. Modern problems of mathematics*, vol.15. VINITI, Moscow, 1980, p.131-220 (in Russian).
66. Келдыш Л.В. Диаграммная техника для неравновесных процессов. // *ЖЭТФ*, 1964, Т.47, Вып.4(10), с.1515-1527.
67. Moravetz K., Bonitz M., Morozov V.G., Röpke G., Kremp D. Short time dynamics with initial correlations. Preprint physics/9905024, 1999, 4p. (<http://www.lanl.gov>).



- 
68. Louis A.A. and Sethna J.P. Atomic Tunneling from a Scanning - Tunneling or Atomic - Force Microscope Tip: Dissipative Quantum Effects from Phonons.// Phys. Rev. Lett., 1995, V.74, N 8, P.1363-1366.

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

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

Петро Петрович Костробій  
Юрій Кирилович Рудавський  
Михайло Васильович Токарчук

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

Роботу отримано 2 серпня 1999 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені