

УДК 539.213

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ МОДАМИ АДСОРБИРОВАННОГО АТОМА

Браун О. М.

Известно [1], что скорость динамических процессов, протекающих на поверхности твердого тела, в первую очередь определяется скоростью энергообмена как между различными степенями свободы адсорбированных частиц, так и между адчастицами и твердым телом. В последнее время в связи с развитием спектроскопии высокого разрешения широко исследуется простейший из динамических процессов — локальные колебания адсорбированных атомов и молекул с частотой ω_0 , превышающей максимальную частоту колебаний атомов подложки ω_m . При этом в большинстве работ [2—12] изучаются характеристики поперечных (перпендикулярных поверхности) колебаний, а продольные (параллельные поверхности) колебания изучены значительно хуже [6]. Однако именно продольные колебания ответственны за ряд таких важных и интересных процессов, как поверхностная диффузия, гетерогенные каталитические реакции и т. д.

Продольные и поперечные колебания адчастиц имеют различную симметрию, вследствие чего они отличаются такими характеристиками, как динамический дипольный момент, сечение возбуждения колебаний и время их жизни. Колебательные моды связаны между собой, поскольку потенциальная яма, в которой адсорбирован атом или молекула, всегда ангармонична. Благодаря этой связи возбуждение может переходить с одной колебательной моды на другую; разницу энергий мод при этом компенсирует квазичастица подложки.

Взаимодействие поперечных и продольных колебаний с частотами ω_{\perp} и ω_{\parallel} исследовано численно в работе [11] для атомов S и O, адсорбированных на поверхности Ni. В качестве квазичастицы подложки выступал объемный фоновый, вследствие чего разность энергий¹ мод $\Delta\omega = |\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}|$ не могла превышать величины ω_m . Получено, что скорость энергообмена между модами составляет $\Gamma^{(mix)} \simeq (0,5 \div 5) \cdot 10^{-2} \omega_0$.

Цель настоящей работы — аналитическое рассмотрение в рамках простой модели энергообмена как между одной из колебательных мод и подложкой, так и между колебательными модами адчастицы. В последнем случае учтено, что разницу энергий мод $\Delta\omega$ может взять на себя не только объемный фоновый, но и электронно-дырочная пара металлической подложки. Оценены скорости различных процессов энергообмена и определены их температурные зависимости. Показано, что скорость энергообмена между модами не мала и составляет по порядку величины $10^{-2} \omega_0$, поэтому если по какой-либо причине прямое возбуждение (или распад) одной из колебательных мод имеет малую вероятность, то возможно ее косвенное возбуждение благодаря связи с другой модой.

Для упрощения рассмотрим B-тип адсорбции, когда адатом с массой m_A расположен посередине между двумя поверхностными атомами подложки на расстоянии $r_A = (a^2 + h^2)^{1/2}$ (рис. 1) от них и взаимодействует только с ними. B-тип адсорбции наблюдается экспериментально, например

¹ В работе использована атомная система единиц: $\hbar = m_e = e^2 = k_B = 1$.

при адсорбции водорода на грани (100) вольфрама [13]. Чтобы не усложнять расчет, будем рассматривать смещения адатома и атомов подложки только в плоскости XOY . Такая модель позволяет одновременно учесть поперечную и одну из продольных колебательных мод адатома. Для рассмотрения второй продольной моды необходимо учесть взаимодействие адатома с атомами подложки, расположенными в стороне от плоскости XOY , что приведет к значительному усложнению и без того громоздких расчетов. При этом очевидно, что скорость энергообмена между поперечной и продольной модами не может существенно зависеть от взаимодействия поперечной моды со второй продольной модой, также как и от взаимодействия продольных мод между собой. В связи с этим учет второй продольной моды в настоящей работе, претендующей лишь на качественное (с точностью до порядка величины) описание энергообмена, нецелесообразно.

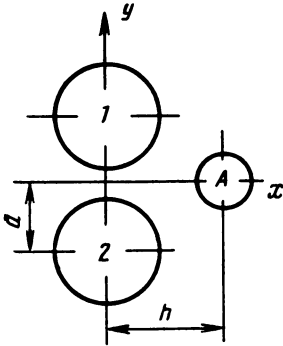


Рис. 1. В-тип адсорбции

Обозначим через x_A , x_1 и x_2 смещения адатома и атомов подложки из положения равновесия перпендикулярно поверхности, а через y_A , y_1 и y_2 — соответствующие смещения параллельно поверхности. Предположим, что движение поверхностных атомов подложки можно удовлетворительно описать в гармоническом приближении. Тогда вся информация о колебательных свойствах полубесконечного кристалла содержится в причинной функции Грина чистой подложки

$$D_{ij}^{(\perp)}(\omega) = -im_s \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle T x_i(t) x_j(0) \rangle;$$

$$D_{ij}^{(\parallel)}(\omega) = -im_s \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle T y_i(t) y_j(0) \rangle,$$
(1)

где $i, j=1, 2$; m_s — масса атома подложки. Из соображений симметрии очевидно, что более удобно использовать смещения

$$x_{\pm} = (x_1 \pm x_2)/2, \quad y_{\pm} = (y_1 \pm y_2)/2$$

и функции Грина подложки

$$D_+ = (D_{11} + D_{12})/2 \sim \langle x_+ | x_+ \rangle,$$

$$D_- = (D_{11} - D_{12})/2 \sim \langle x_- | x_- \rangle,$$
(2)

причем $\langle x_+ | x_- \rangle = 0$.

Предположим, что потенциал U взаимодействия адатома с атомами подложки «парный»:

$$U_{ph} = \mathcal{V}(r_{A1} - r_A) + \mathcal{V}(r_{A2} - r_A),$$
(3)

т. е. зависит только от относительных расстояний

$$r_{A1} = [(h + x_A - x_1)^2 + (a + y_1 - y_A)^2]^{1/2},$$

$$r_{A2} = [(h + x_A - x_2)^2 + (a + y_2 - y_A)^2]^{1/2}.$$
(4)

Для определенности будем использовать для $V(r)$ потенциал Морзе

$$\mathcal{V}(r) = \frac{1}{2} \epsilon_D [\exp(-2\gamma r) - 2 \exp(-\gamma r)],$$
(5)

где энергия адсорбции ϵ_D и константа $\gamma \approx r_A^{-1}$ определяются из экспериментальных данных.

Раскладывая потенциал (3)–(5) в ряд по малым смещениям, в гармоническом приближении получаем

$$U \approx U_{\text{harm}} = -\varepsilon_D + \frac{1}{2!} \alpha (u_1^2 + v_1^2), \quad (6)$$

где $\alpha = 2\varepsilon_D \gamma^2 r_A^2$. Проведем переход к «нормальным» относительным смещениям

$$\begin{aligned} u_1 &= [+h(x_1 - x_+) + ay_-]/r_A^2, \\ u_2 &= [+h(x_1 - x_+) - ay_-]/r_A^2, \\ v_1 &= [+hx_- + a(y_A - y_+)]/r_A^2, \\ v_2 &= [-hx_- + a(y_A - y_+)]/r_A^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Для вычисления частот колебаний адатома и соответствующих времен их затухания воспользуемся техникой функции Грина, развитой в работе [14]. Введем причинные функции Грина [4]

$$G_{ij}^{(\perp)}(\omega) \equiv \langle u_i | u_j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\omega t) \langle T u_i(t) u_j(0) \rangle \quad (8)$$

и аналогично функции $G_{ij}^{(\parallel)}(\omega) \equiv \langle v_i | v_j \rangle$. В отсутствие взаимодействия адатома с подложкой ($U \rightarrow 0$) они определяются матрицами

$$\bar{g}_0 = \begin{pmatrix} \bar{g}_0^{(\perp)} & 0 \\ 0 & \bar{g}_0^{(\parallel)} \end{pmatrix}; \quad \bar{g}_0^{(\perp)} = \begin{pmatrix} g_1^{(\perp)} & g_2^{(\perp)} \\ g_2^{(\perp)} & g_1^{(\perp)} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} g_{1,2}^{(\perp)} &= \frac{\hbar^2}{r_A^4} \left(\frac{i}{m_A} \frac{1}{\omega^2 + i0} + \frac{i}{m_s} D_+^{(\perp)} \right) \pm \frac{a^2}{r_A^4} \frac{i}{m_s} D_-^{(\parallel)}, \\ g_{1,2}^{(\parallel)} &= \frac{a^2}{r_A^4} \left(\frac{i}{m_A} \frac{1}{\omega^2 + i0} + \frac{i}{m_s} D_+^{(\parallel)} \right) \pm \frac{\hbar^2}{r_A^4} \frac{i}{m_s} D_-^{(\perp)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Учитывая взаимодействие U_{harm} , с помощью уравнения Дайсона

$$\bar{G}_0 = \bar{g}_0 + \bar{g}_0 \bar{\Pi}_{\text{harm}} \bar{G}_0,$$

где, согласно формуле (6),

$$\bar{\Pi}_{\text{harm}} = -i\alpha \begin{pmatrix} \bar{J} & 0 \\ 0 & \bar{J} \end{pmatrix}; \quad \bar{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

несложно получить функции Грина (8) в гармоническом приближении:

$$\bar{G}_0 = \begin{pmatrix} \bar{G}_0^{(\perp)} & 0 \\ 0 & \bar{G}_0^{(\parallel)} \end{pmatrix}; \quad \bar{G}_0^{(\perp)} = (1 + i\alpha g_1^{(\perp)})^{-1} \bar{g}^{(\perp)}; \quad (11)$$

$$\bar{g}^{(\perp)} = \begin{pmatrix} g_1^{(\perp)} & g_2^{(\perp)} \\ g_2^{(\perp)} & g_1^{(\perp)} + \Delta g^{(\perp)} \end{pmatrix},$$

где

$$\Delta g^{(\perp)} = i\alpha [(g_1^{(\perp)})^2 - (g_2^{(\perp)})^2];$$

причем здесь и ниже выражения для продольных колебаний получаются с помощью замены индексов $(\perp) \rightleftharpoons (\parallel)$.

Полюсы функций Грина (11) определяют частоты колебаний адатома

$$\omega_{\perp} = \omega_A^{(\perp)} \left\{ 1 + \frac{m_A}{m_s} \omega_{\perp}^2 \operatorname{Re} \left[D_+^{(\perp)}(\omega_{\perp}) + \left(\frac{\omega_A^{(\parallel)}}{\omega_A^{(\perp)}} \right)^2 D_-^{(\parallel)}(\omega_{\perp}) \right] \right\}^{1/2} \quad (12)$$

и, если частота колебаний попадает в зону разрешенных колебаний подложки ($\omega_{\perp, \parallel} < \omega_m$), ширины колебательных линий

$$\Gamma^{(\perp)} = -\omega_{\perp} \frac{m_A}{m_s} [(\omega_A^{(\perp)})^2 \operatorname{Im} D_+^{(\perp)}(\omega_{\perp}) + (\omega_A^{(\parallel)})^2 \operatorname{Im} D_-^{(\parallel)}(\omega_{\perp})], \quad (13)$$

где

$$\omega_A^{(\perp)} = \omega_A h / r_A; \quad \omega_A^{(\parallel)} = \omega_A a / r_A; \quad \omega_A = \gamma (2\varepsilon_D / m_A)^{1/2} \quad (14)$$

— частоты колебаний на «жесткой» подложке, т. е. при $m_s \rightarrow \infty$.

При выполнении условия $\omega_{\perp, \parallel} > \omega_m$ колебания являются локальными. В этом случае ширина колебательной линии определяется возмущением $\delta U = U - U_{\text{harm}}$, которое приводит к вкладу $\delta \bar{\Pi}$ в поляризационный оператор. Из уравнения Дайсона

$$\bar{G} = \bar{G}_0 + \bar{G}_0 \delta \bar{\Pi} \bar{G} = (1 - \bar{G}_0 \delta \bar{\Pi})^{-1} \bar{G}_0$$

следует, что знаменатель функции Грина (8) равен

$$Z(\omega) = \omega^4 (1 + i\alpha g_1^{(\perp)}) (1 + i\alpha g_1^{(\parallel)}) \det(1 - \bar{G}_0 \delta \bar{\Pi}). \quad (15)$$

При малой ширине колебательных линий $\Gamma^{(\perp, \parallel)} \ll \omega_{\perp, \parallel}$ из соотношений (15) и (11) следует

$$\begin{aligned} Z(\omega) &\approx \omega^4 (1 + i\alpha g_1^{(\perp)}) (1 + i\alpha g_1^{(\parallel)}) [1 - \operatorname{Sp}(\bar{G}_0 \delta \bar{\Pi})] = \\ &= \omega^4 [(1 + i\alpha g_1^{(\perp)}) (1 + i\alpha g_1^{(\parallel)}) - (1 + i\alpha g_1^{(\parallel)}) \operatorname{Sp}(\bar{g}^{(\perp)} \delta \bar{\Pi}^{(\perp)}) - \\ &\quad - (1 + i\alpha g_1^{(\perp)}) \operatorname{Sp}(\bar{g}^{(\parallel)} \delta \bar{\Pi}^{(\parallel)})]. \end{aligned} \quad (16)$$

Пренебрегая обусловленным возмущением δU сдвигом частоты локальных колебаний, знаменатель можно записать в виде

$$Z(\omega) = (\omega^2 - \omega_{\perp}^2 + i\omega_{\perp} \Gamma^{(\perp)}) Z_{\perp} (\omega^2 - \omega_{\parallel}^2 + i\omega_{\parallel} \Gamma^{(\parallel)}) Z_{\parallel}, \quad (17)$$

где учтено, что вблизи полюсов функции Грина $\bar{G}_0(\omega)$

$$\omega^2 (1 + i\alpha g_1^{(\perp)}) \approx (\omega^2 - \omega_{\perp}^2 + i0) Z_{\perp}; \quad (18)$$

$$Z_{\perp} = 1 + \frac{i\alpha}{2\omega} \frac{\partial}{\partial \omega} (\omega^2 g_1^{(\perp)}) \Big|_{\omega=\omega_{\perp}}.$$

Приравнивая выражения (16) и (17), беря от обеих частей равенства мнимые части и полагая в полученной формуле $\omega = \omega_{\perp}$, получаем формулу для ширины линии локального колебания

$$\Gamma^{(\perp)} \approx -\omega_{\perp} Z_{\perp}^{-1} \operatorname{Sp}[\operatorname{Im} \bar{g}^{(\perp)}(\omega_{\perp}) \operatorname{Re} \delta \bar{\Pi}^{(\perp)}(\omega_{\perp})],$$

которая с учетом соотношений (10)–(12) и (14) приводится к виду

$$\Gamma^{(\perp)} \approx -\lambda_{\perp} \operatorname{Re} [\delta \Pi_{11}^{(\perp)}(\omega_{\perp}) + 2(1 - \beta_{\perp}) \delta \Pi_{12}^{(\perp)}(\omega_{\perp}) + (1 - \beta_{\perp})^2 \delta \Pi_{22}^{(\perp)}(\omega_{\perp})], \quad (19)$$

где

$$\lambda_{\perp} = \frac{\omega_{\perp}}{Z_{\perp} m_A \omega_A^2 r_A^2} = \frac{2\omega_{\perp}}{Z_{\perp} \omega_A} \left(\frac{r_0}{r_A} \right)^2, \quad (20)$$

$$r_0 = (2m_A \omega_A)^{-1/2},$$

$$\beta_{\perp} = 2(m_A / m_s) (\omega_A^{(\parallel)})^2 \operatorname{Re} D_-^{(\parallel)}(\omega_{\perp}).$$

Напомним, что выражения для частоты ω_{\parallel} и ширины линии $\Gamma^{(\parallel)}$ при продольных колебаниях адатома получаются из выражений (12), (13), (19) и (20) с помощью замены индексов (\perp) \rightleftharpoons (\parallel) и параметров $h \rightleftharpoons a$.

Для определения фононного вклада в поляризационный оператор выделим из потенциала (3)–(5) возмущение, соответствующее кубическому ангармонизму:

$$\delta U_{ph} = \frac{1}{3!} \mu_{ph} \{u_1(u_2^2 + v_2^2) - 2u_2v_1v_2 - (1 - \delta')(u_1^3 + 3u_1v_1^2) - 2\delta[(u_1^2 + v_1^2)u_2 - 2u_1v_1v_2]\}, \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_{ph} &= 3(\omega_A^2 / (2\omega_A^{(\perp)}\omega_A^{(\parallel)}))^2 m_A \omega_A^2 r_A^2, \\ \delta &= [(\omega_A^{(\perp)})^2 - (\omega_A^{(\parallel)})^2] / \omega_A^2, \\ \delta' &= (1 - \gamma r_A) + \delta^2(1 + \gamma r_A). \end{aligned} \quad (22)$$

Простейший процесс, описывающий распад колебательного возбуждения на два фонона, описывается фононной петлей, изображенной на рис. 2, а, где волнистой линии соответствует гармоническая функция Грина (11), а вершины определяются из возмущения (21). Отметим, что этот вклад эквивалентен получаемому при использовании «золотого правила» Ферми [10, 11]. Суммирование диаграмм (рис. 2, а) со всевозможными индексами приводит к весьма громоздким выражениям (см., например, [11]). В связи с этим для упрощения временно пренебрежем различием между функциями g_1 и g_2 в формуле (10), т. е. положим $\beta_{\perp} = \beta_{\parallel} = 0$ и

$$G_{11}^{(\perp)} = G_{12}^{(\perp)} = G_{22}^{(\perp)} = G^{(\perp)} = (1 + i\alpha g_1^{(\perp)})^{-1} g_1^{(\perp)}. \quad (23)$$

Тогда использование мацубаровской диаграммной техники функций Грина [15] приводит к следующим выражениям для ширин колебательных линий:

$$\Gamma_{ph}^{(\perp)} = \Gamma_{\perp, \perp} + \Gamma_{\parallel, \parallel} = \lambda_{\perp} \mu_{ph}^2 \{\mu_{\perp}^2 B[G^{(\perp)}, G^{(\perp)}; \omega_{\perp}] + \mu_{\parallel}^2 B[G^{(\parallel)}, G^{(\parallel)}; \omega_{\perp}]\}; \quad (24)$$

$$\Gamma_{ph}^{(\parallel)} = \Gamma_{\perp, \parallel} = \lambda_{\parallel} \mu_{ph}^2 \mu_{\parallel}^2 B[G^{(\perp)}, G^{(\parallel)}; \omega_{\parallel}],$$

где

$$\mu_{\perp} = 2 + \delta' - 6\delta; \quad \mu_{\parallel} = 6 - 3\delta' - 6\delta, \quad (25)$$

а также использовано обозначение

$$\begin{aligned} B[G_1, G_2; \omega] &= \int_0^{\omega} \frac{d\omega'}{\pi} \operatorname{Re} G_1(\omega') \operatorname{Re} G_2(\omega - \omega') [1 + f_B(\omega') + f_B(\omega - \omega')] + \\ &+ \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} [\operatorname{Re} G_1(\omega') \operatorname{Re} G_2(\omega + \omega') + \operatorname{Re} G_1(\omega + \omega') \operatorname{Re} G_2(\omega')] \times \\ &\times [f_B(\omega') - f_B(\omega + \omega')], \end{aligned} \quad (26)$$

где $f_B(\omega) = [\exp(\omega/T) - 1]^{-1}$ – бозевская функция распределения, T – температура системы.

В случае $\omega_{\perp, \parallel} < 2\omega_m$ выражения (24)–(26) описывают распад колебательного возбуждения на два фонона подложки, если первый интеграл

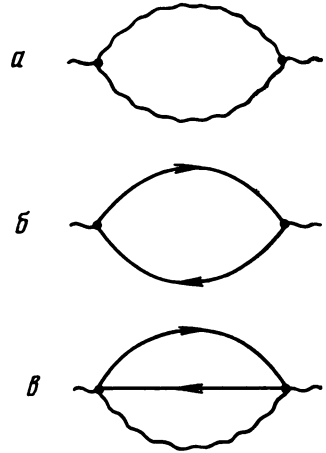


Рис. 2. Диаграммы для вычисления поляризационного оператора

что ω' в формуле (26) брать в пределах от $\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m$ до ω_m . При $\omega_{\perp, \parallel} > 2\omega_m$, когда этот вклад равен нулю, необходимо учитывать как высшие порядки теории возмущений, так и более высокие нелинейные члены в δU_{ph} . Однако, как показано в работах [4, 7], при $\omega_{\perp, \parallel} > 2\omega_m$ фононный вклад в поляризационный оператор оказывается малым по сравнению с электронно-дырочным (см. далее).

Строгий расчет $\Gamma^{(\perp)}$ и $\Gamma^{(\parallel)}$ по формулам (24)–(26) выполним только численно [4, 10, 11]. Если предположить [16], что при $\omega < \omega_m$ выполняется $G^{(\perp)}(\omega) \approx G^{(\parallel)}(\omega)$, то из соотношений (24)–(26) следует $\Gamma^{(\perp)} \approx \Gamma^{(\parallel)}$, причем $\Gamma_{\parallel, \parallel} > \Gamma_{\perp, \perp}$. Пренебрегая зависимостью $G^{(\perp, \parallel)}$ от ω в интервале $[\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m, \omega_m]$, из выражения (24) можно приближенно получить

$$\Gamma_{\parallel, \parallel} \approx A_{ph}(T) \mu_{\parallel}^2 (2\omega_m - \omega_{\perp}) \frac{9}{2\pi Z_{\perp}} \frac{\omega_{\perp}}{\omega_A} \times \\ \times \left(\frac{\omega_A^2}{2\omega_A^{(\perp)} \omega_A^{(\parallel)}} \right)^4 [(r_A/r_0) \omega_A \operatorname{Re} G^{(\parallel)}(\omega_{\perp}/2)]^2 \quad (27)$$

и аналогичные выражения для величин $\Gamma_{\perp, \perp}$ и $\Gamma_{\perp, \parallel}$. Поскольку из соотношений (10) и (23) следует, что при $\omega < \omega_m$ по порядку величины функция Грина равна

$$\omega_A \operatorname{Re} G(\omega) \sim m_A r_0^2 / (m_A r_A^2), \quad (28)$$

то из формулы (27) получаем для распада локального колебания на фононы подложки при $\omega_{\perp, \parallel} < 2\omega_m$ оценку $\Gamma^{(\perp)} \sim \Gamma^{(\parallel)} \sim (10^{-1} \div 10^{-2}) \omega_m$.

Входящая в соотношение (27) температурная зависимость ширины колебательных линий в данном случае оказывается существенной:

$$A_{ph}(T) \approx \frac{2T}{(2\omega_m - \omega_{\perp, \parallel})} \ln \left\{ \frac{\operatorname{sh}(\omega_m/2T)}{\operatorname{sh}[(\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m)/2T]} \right\}, \quad (29)$$

так что при низких температурах ($T \ll (\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m)$)

$$A_{ph}(T) \approx 1 + \frac{2T}{(2\omega_m - \omega_{\perp, \parallel})} \exp \left[- \frac{(\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m)}{T} \right],$$

а при высоких ($T \gg \omega_m$)

$$A_{ph}(T) \approx \frac{2T}{(2\omega_m - \omega_{\perp, \parallel})} \ln \left(\frac{\omega_m}{\omega_{\perp, \parallel} - \omega_m} \right).$$

В случае адсорбции легких или химически активных атомов важную (а при выполнении условия $\omega_{\perp, \parallel} > 2\omega_m$ — основную) роль играет распад колебаний с возбуждением электронно-дырочных пар в подложке [2–8]. Для рассмотрения этого процесса запишем электронный гамильтониан системы в приближении сильной связи:

$$H = \varepsilon_A (r_{A1}, r_{A2}) c_A^* c_A + V [f(r_{A1} - r_A) c_A^* c_1 + \text{э.с.} + (1 \rightleftharpoons 2)] + H_s, \quad (30)$$

где c_A^* — оператор рождения электрона на адатоме в состоянии $|A\rangle$ с энергией ε_A ; c_1^* — оператор рождения электрона на атоме «1» подложки; Vf — интеграл гибридизации состояний адатома и ближайшего атома подложки, H_s — гамильтониан полубесконечного кристалла-подложки в узельном представлении, которому соответствуют опережающие функции Грина

$$\mathcal{F}_{ij}^s(\omega) = i \int_{-\infty}^0 dt \exp(i\omega t) \langle c_i(t) c_j^*(0) + \text{э.с.} \rangle. \quad (31)$$

Из соображений симметрии ясно, что при адсорбции *B*-типа удобнее использовать операторы $c_{\pm} = (c_1 \pm c_2)/2$ и функции Грина $\mathcal{F}_{\pm} = (\mathcal{F}_{11} \pm \mathcal{F}_{12})/2$. Раскладывая параметры гамильтониана (30), которые зависят от положения адатома относительно поверхностных атомов подложки, в ряд по

малым смещениям, получаем выражение для возмущения

$$\begin{aligned} \delta U_{el} = & (2r_A) \{ [\varepsilon' c_A^* c_A - (V\gamma') (c_A^* c_+ + \text{э. с.})] u_1 + \\ & + (V\gamma') (c_A^* c_- + \text{э. с.}) v_1 \} - \frac{1}{21} \mu_{el} [(1 - \delta'') u_1 v_1 + u_2 v_2 + \delta (u_2 v_1 - u_1 v_2)], \end{aligned} \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_{el} = & V\gamma' r_A (\omega_A^2 / \omega_A^{(\perp)} \omega_A^{(\parallel)})^2, \\ \delta'' = & (1 - \gamma' r_A) + \delta^2 (1 + \gamma' r_A), \\ \varepsilon' = & \partial \varepsilon_A (r_1, r_2) / \partial r_1 |_{r_1=r_2=r_A}, \end{aligned} \quad (33)$$

а для зависимости интеграла гибридизации от расстояния взято часто используемое [17] выражение

$$f(r) = \exp(-\gamma' r); \quad \gamma' \approx \gamma. \quad (34)$$

Отметим, что в выражении (32) сохранены только те квадратичные члены, которые ответственны за взаимодействие между колебательными модами.

Используя диаграммную теорию возмущения, правила которой подробно описаны в работе [4], несложно вычислить вклад в поляризационный оператор от фермионной петли (рис. 2, б). В результате с учетом формул (19) и (20) получаем выражения для ширин колебательных линий, обусловленных распадом возбуждения на электронно-дырочные пары подложки:

$$\begin{aligned} \Gamma_{el}^{(\perp)} = & \frac{2}{\pi m_A Z_{\perp}} \left(2 \frac{\omega_{\perp}}{\omega_A} \right)^2 \{ (\varepsilon')^2 F[\mathcal{J}_{AA}, \mathcal{J}_{AA}; \omega_{\perp}] - 4(\varepsilon' V\gamma') F[\mathcal{J}_{AA}, \mathcal{J}_{A+}; \omega_{\perp}] + \\ & + 2(V\gamma')^2 (F[\mathcal{J}_{AA}, \mathcal{J}_{++}; \omega_{\perp}] + F[\mathcal{J}_{A+}, \mathcal{J}_{A+}; \omega_{\perp}]) \}; \\ \Gamma_{el}^{(\parallel)} = & \frac{2}{\pi m_A Z_{\parallel}} \left(2 \frac{\omega_{\parallel}}{\omega_A} \right)^2 \{ 2(V\gamma')^2 (F[\mathcal{J}_{AA}, \mathcal{J}_{-}; \omega_{\parallel}] + F[\mathcal{J}_{A-}, \mathcal{J}_{A-}; \omega_{\parallel}]) \}, \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$F[\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2; \omega] = \frac{1}{\omega} \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \omega} d\omega' \text{Im} \mathcal{J}_1(\omega') \text{Im} \mathcal{J}_2(\omega' - \omega), \quad (36)$$

ε_F — энергия Ферми подложки, а опережающие электронные функции Грина адсистемы \mathcal{J}_{ij} легко находятся из гамильтониана (30) при $r_{A1} = -r_{A2} = r_A$ (см., например, [17]), причем в выражениях (36) двойка появляется из-за суммирования по спинам электронов подложки. Подробное исследование выражений (35) не приводится; отметим только, что $\Gamma_{el}^{(\perp)} \sim \Gamma_{el}^{(\parallel)} \sim 10^{-2} \omega_A$, причем зависимость ширины от температуры слабая.

Кроме распада локального колебания на квазичастицы подложки, уширение колебательных линий возникает также из-за обусловленного ангармонизмом взаимодействия колебательных мод между собой; при этом разница энергий колебаний $\Delta\omega = |\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}|$ компенсируется за счет квазичастиц подложки. Например, если в качестве такой квазичастицы выступает электронно-дырочная пара, то вклад в ширину линии определяется диаграммой, изображенной на рис. 2, в, и с учетом соотношений (19) и (32) равен

$$\Delta\Gamma^{(\perp)} = \lambda_{\perp} \mu_{el}^2 B [\bar{G}^{(\parallel)}, Q; \omega_{\perp}], \quad (37)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{G}^{(\perp)}(\omega) = & [(1 - \delta'') + \delta(1 - \beta_{\perp})]^2 G_{11}^{(\parallel)}(\omega) + (1 - \beta_{\perp} - \delta)^2 G_{22}^{(\parallel)}(\omega) + \\ & + 2[(1 - \delta'') + \delta(1 - \beta_{\perp})](1 - \beta_{\perp} - \delta) G_{12}^{(\parallel)}(\omega); \end{aligned} \quad (38)$$

$$Q(\omega) = \frac{4\omega}{\pi} (F[\mathcal{F}_{AA}, \mathcal{F}_{-}; \omega] + F[\mathcal{F}_{A-}, \mathcal{F}_{A-}; \omega]). \quad (39)$$

Учитывая в интеграле (26) вклад только от полюса функции Грина $G^{(II)}(\omega)$ при $\omega = \omega_{\parallel}$, с учетом формул (11) и (18) получаем

$$\Gamma_{el}^{(mix)} = A_{mix}(T) C [4\mu V \gamma' r_A (r_0/r_A)^2]^2 Q(\Delta\omega), \quad (40)$$

где

$$\mu = (1 - \delta'') + (1 - \beta_{\perp})(1 - \beta_{\parallel}) + \delta(\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}), \quad (41)$$

$$C = \frac{2\omega_{\perp}\omega_{\parallel}}{Z_{\perp}Z_{\parallel}\omega_A^2} \left(\frac{\omega_A^2}{2\omega_A^{(\perp)}\omega_A^{(\parallel)}} \right)^4 \approx \left(\frac{\omega_A^2}{2\omega_{\perp}\omega_{\parallel}} \right)^3.$$

Поскольку для фермионной петли определяемая формулой (36) величина $F[\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2; \omega]$ слабо зависит от энергии ω , то выражение (40) можно переписать в виде

$$\Gamma_{el}^{(mix)} \approx A_{mix}(T) (\Delta\omega/\omega_A) \Gamma_{el}^{(II)} 2CZ_{\parallel} (\mu\omega_A r_0/\omega_{\parallel} r_A)^2. \quad (42)$$

Отсюда следует оценка $\Gamma_{el}^{(mix)} \ll \Gamma_{el}^{(II)}$.

Если $\Delta\omega < \omega_m$, то в обмене энергией между модами может участвовать также параллельный поверхности фонон подложки. Такой процесс описывается выражением (24) (рис. 2, а), если снова учесть в интеграле (26) вклад только от полюса функции $G^{(II)}(\omega)$. Соответствующая ширина равна

$$\Gamma_{ph}^{(mix)} \approx A_{mix}(T) \mu_{\parallel}^2 \omega_A \frac{9}{2} C \operatorname{Re} [\omega_A G^{(II)}(\Delta\omega)], \quad (43)$$

откуда с учетом оценки (28) следует $\Gamma_{ph}^{(mix)} \sim (10^{-1} \div 10^{-2}) \omega_A$. Отметим, что для последнего процесса условие $\omega_{\perp, \parallel} < 2\omega_m$ уже не является обязательным.

Обозначая через ω_{min} и ω_{max} соответственно меньшую и большую из частот ω_{\perp} и ω_{\parallel} , для температурной зависимости $\Gamma^{(mix)}$ получаем из формулы (26) для «распада вниз» ($\omega_{max} \rightarrow \omega_{min}$) выражение

$$A_{mix}(T) = 1 + f_B(\omega_{min}) + f_B(\Delta\omega), \quad (44)$$

а для «распада вверх» ($\omega_{min} \rightarrow \omega_{max}$) выражение

$$A_{mix}(T) = f_B(\Delta\omega) - f_B(\omega_{max}). \quad (45)$$

Естественно, что последний процесс возможен только при $T \neq 0$. При высоких температурах ($T \gg \Delta\omega$) из соотношений (44) и (45) следует $A_{mix}(T) \approx T/\Delta\omega$.

Благодарю П. М. Томчука за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. d'Agliano E. G., Kumar P., Schach W., Suhl H. // Phys. Rev. 1975. V. B11. № 6. P. 2122.
2. Мальшукое А. Г. // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 8. С. 227.
3. Persson B. N. J., Persson M. // Sol. St. Commun. 1980. V. 36. № 2. P. 175.
4. Браун О. М., Пашицкий Э. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 7. С. 1973.
5. Ueba H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 7. P. 3759.
6. Persson M., Hellsing B. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 9. P. 662.
7. Браун О. М., Пашицкий Э. А. // Поверхность. 1984. № 6. С. 5.
8. Волокитин А. И. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 1. С. 155.
9. Metiu H., Palke W. P. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 2574.
10. Ariyasu J. C., Mills D. L., Lloyd K. G., Hemminger J. C. // Phys. Rev. 1983. V. B28. № 10. P. 6123.
11. Ariyasu J. C., Mills D. L., Lloyd K. G., Hemminger J. C. // Phys. Rev. 1984. V. B30. № 1. P. 507.
12. Persson B. N. J. // J. Phys. 1984. V. C17. № 26. P. 4741.
13. Ho W., Willis R. F., Plummer E. W. // Phys. Rev. 1980. V. B21. № 10. P. 4202.

14. Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 18. № 11. С. 1012.
15. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Ч. 2. М.: Наука, 1978.
16. Black J. E., Laks B., Mills D. L. // Phys. Rev. 1980. V. B22. № 4. P. 1818.
17. Браун О. М. // Укр. физ. журн. 1978. Т. 23. № 8. С. 1233.

Институт физики АН УССР,
Киев

Принята в печать
26.II.1987

INTERACTION BETWEEN VIBRATIONAL MODES OF AN ADSORBED ATOM

Braun O. M.

The anharmonic interaction between local vibrational modes of the atom chemisorbed on the crystal surface has been considered in terms of the perturbation theory. It has been shown that the rate of the energy exchange between the modes is coincident in the order of magnitude with the rate of the vibrational energy transfer to the substrate.