

Sov. Phys. - Solid State (USA) 24 (1982) 1127-31 № 7

O.M. Braun, E.A. Pashutskii.

Vibrations of a chemisorbed atom.

КОЛЕБАНИЯ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО АТОМА

О. М. Браун, Э. А. Пашицкий

С помощью метода функций Грина в рамках параметризованной модели Андерсона—Ньюнса вычислены частоты ω_0 , а также «фононное» τ_{ph} и «электронное» τ_e времени жизни колебаний различных хемосорбированных атомов (H, D, Li, Na) на поверхности переходного металла (W). Показано, что для легких адатомов основным каналом распада поперечных колебаний является возбуждение электронно-дырочной пары, тогда как время жизни продольных колебаний определяется распадом на объемные фононы подложки.

Исследование электронной подсистемы хемосорбированных атомов и молекул, которому посвящено большое число работ (см. обзоры [1-3]), объясняет многие адсорбционные явления. Подобные расчеты проводятся, как правило, при фиксированных положениях ядер адатома и атомов подложки. Между тем движение самих хемосорбированных атомов исследовано сравнительно мало, хотя оно ответственно за целый ряд важных и интересных физических явлений, таких как колебания (вращения) адсорбированных атомов (молекул), диффузия атомов по поверхности, процессы адсорбции и десорбции (в частности, механизм прилипания при адсорбции [4, 5] и механизм электронно-стимулированной десорбции), перестройка [6] и разупорядочение адсорбированного слоя атомов (в том числе разупорядочение под действием внешнего пучка электронов [7, 8]), протекание каталитических реакций на поверхности и т. п.

Простейшим типом движений адсорбированных атомов являются их колебания относительно положения равновесия как в плоскости поверхности подложки, так и в перпендикулярном поверхности направлении. Спектроскопия таких колебаний служит тонким экспериментальным методом изучения хемосорбции и упорядочения в адсорбированных пленках, поскольку она позволяет определить силы взаимодействия и расположение адатомов на подложке [9-14]. С теоретической и практической точек зрения представляет интерес вычисление частот и времен жизни колебаний адатомов для различных адсорбционных систем.

В настоящей работе рассмотрены поперечные ~~и продольные~~ колебания щелочных адатомов (Li, Na) и атомов водорода (H, D) на подложке из массивного металла (W). В разделе 1 с помощью техники функций Грина, развитой И. М. Лифшицем (см. [15]), вычислены частота колебаний адатома и «фононное» время жизни τ_{ph} относительно распада колебания на объемные фононы подложки с учетом высших ангармонических членов. В разделе 2 на основе параметризованной модели Андерсона—Ньюнса определена вероятность распада локальных колебаний адатома на электрон-дырочную пару в металле. В работе используется атомная система единиц ($\hbar = m_e = e^2 = 1$).

1. Частота и «фононное» время жизни колебаний адатома

Для вычисления частоты колебаний адатома и характерного времени их затухания за счет распада на объемные фононы подложки воспользуемся техникой функций Грина, развитой И. М. Лифшицем [15]. Для простоты рассмотрим перпендикулярные поверхности колебания и учтем взаимодействие адатома только с ближайшим атомом подложки; обобщение на более сложную геометрию не представляет принципиальных затруднений [3, 15].

Пусть u_A и u_S — смещения адатома и атома подложки относительно положения равновесия, а $u (=u_A - u_S)$ — их взаимное смещение. Обозначим через $V(u)$ потенциал взаимодействия адатома с подложкой и, учитывая, что в равновесии $V(0) = V'(0) = 0$, разложим его в ряд по степеням малых смещений

$$V(u) = \frac{1}{2!} V''(0) u^2 + \frac{1}{3!} V'''(0) u^3 + \frac{1}{4!} V^{IV}(0) u^4 + \dots \quad (1)$$

В дальнейшем для $V(u)$ будем использовать потенциал Морзе

$$V(u) = \epsilon_D (e^{-2\gamma u} - 2e^{-\gamma u}), \quad (2)$$

где энергия адсорбции ϵ_D и константа γ определяются из экспериментальных данных.

Причинная функция Грина смещений

$$\Gamma(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle T u(t) u(0) \rangle, \quad (3)$$

где T — хронологический оператор, $u(t)$ — оператор смещения в представлении Гейзенберга, а $\langle \dots \rangle$ — символ усреднения по основному состоянию, удовлетворяет уравнению Дайсона

$$\Gamma(\omega) = \Gamma_{00}(\omega) + \Gamma_{00}(\omega) \Pi(\omega) \Gamma(\omega) = \frac{\Gamma_{00}(\omega)}{1 - \Pi(\omega) \Gamma_{00}(\omega)}. \quad (4)$$

Здесь $\Pi(\omega)$ — поляризационный оператор, который в гармоническом приближении равен

$$\Pi_2 = -iV''(0) = -i2\epsilon_D \gamma^2, = -i m_A \omega_A^2 \quad (5)$$

а $\Gamma_{00}(\omega)$ — функция Грина в отсутствие взаимодействия ($V(u) \equiv 0$),

$$\Gamma_{00}(\omega) = \frac{i}{m_A} \frac{1}{\omega^2 + i0} + \frac{i}{m_S} J_S(\omega), \quad (6)$$

где m_A и m_S — массы адатома и атома подложки, а $J_S(\omega) = -im_S \langle T u_S(t) \times \times u_S(0) \rangle$ — функция Грина поверхностного атома [15]. Строгое вычисление $J_S(\omega)$ представляет весьма сложную задачу [16], а обычно используемая простая модель Дебая с резким обрывом плотности фононных состояний $\text{Im } J_S(\omega)$ при $\omega = \omega_D$ является слишком грубой. Поэтому воспользуемся приближенной интерполяционной формулой

$$J_S(\omega) = \frac{16}{\omega_D^2} \left[\frac{1}{8} - (1-x^2) \left(\frac{1}{2} - x^2 \right) - x(1-x^2) K(x) \right], \quad (7)$$

где $x = |\omega/\omega_D|$, $K(x) = \sqrt{x^2 - 1}$ при $x > 1$ и $= i\sqrt{1 - x^2}$ при $x \leq 1$. Выражение (7) нормировано, учитывает отклонение закона дисперсии фононов от линейного в области частот $|\omega| \sim \omega_D$, дает правильное граничное поведение плотности фононных состояний $\text{Im } J_S(\omega) \sim |\omega|$ при $\omega \rightarrow 0$ и $\text{Im } J_S(\omega) \sim (\omega_D^2 - \omega^2)^{3/2}$ при $|\omega| \rightarrow \omega_D$ и удовлетворяет соотношению Крамерса—Кронига.

¹ Заметим, что в объеме кристалла $\text{Im } J_V(\omega) \sim (\omega_D^2 - \omega^2)^{1/2}$ при $|\omega| \rightarrow \omega_D$ [15].

1974 Т ≠ 0 К: $\text{Im } J_S(\omega)$ резко падает к 0

$$\sim \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(\frac{\pi\omega}{2kT}\right) \right] = 1 + f_B\left(\frac{\omega}{T}\right).$$

Полюс функции Грина (4) определяет частоту поперечных (перпендикулярных поверхности) колебаний адатома ω_0 и декремент их затухания по отношению к распаду на фононы подложки τ_{ph}^{-1} . В гармоническом приближении из (4)–(6) получаем следующее соотношение для определения ω_0

$$\omega_0^2 = \omega_A^2 \left[1 + \frac{m_A}{m_S} \omega_0^2 \operatorname{Re} J_S(\omega_0) \right], \quad (8)$$

где $\omega_A = \gamma (2\epsilon_D/m_A)^{1/2}$ — частота колебаний адатома на жесткой подложке. При условии $\omega_0 \geq \omega_D$ колебания являются локальными [15], а при $\omega_0 < \omega_D$ они гибридизуются с фононным спектром подложки и быстро распадаются за время

$$\tau_{ph} = - \left[\frac{1}{\omega_0 \omega_A^2} \operatorname{Im} J_S(\omega_0) \right]^{-1} = \frac{\omega_D^2}{\omega_A^2 \omega_0^2 (\omega_D^2 - \omega_0^2)^{1/2}} \cdot \frac{1}{16} \quad (9) \text{ ERROR.}$$

В дальнейшем предполагается, что $m_A \ll m_S$, так что $\omega_0 > \omega_D$. В этом случае время жизни локальных колебаний адатома, обусловленное их

see above.

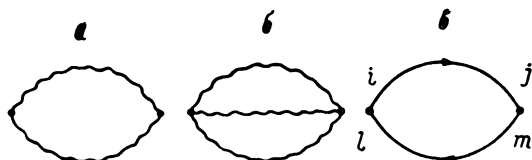


Рис. 1.

$$\lambda_n = -i(-1)^n 2\epsilon_D \delta^n (2^{n-1} - 1).$$

распадом на объемные фононы подложки, определяется ангармоническими членами в разложении (1). Соответствующие вклады в поляризационный оператор $\Pi(\omega)$ графически изображены на рис. 1, а, б. Волнистым линиям на диаграммах соответствуют функции Грина $\Gamma(\omega)$, а каждой вершине, в которой сходятся n волнистых линий, ставится в соответствие множитель $\lambda_n = -iV^{(n)}(0)$, так что, например, вклад от диаграммы на рис. 1, а равен

$$\Pi_3(\omega) = \lambda_3^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \Gamma(\omega') \Gamma(\omega' - \omega). \quad (10)$$

Если волнистой линии сопоставить функцию Грина в гармоническом приближении $\Gamma_0 = \Gamma_{00}/(1 + iV''\Gamma_{00})$, то выражение (10) описывает распад локального колебания адатома на два фонона подложки с характерным временем $\tau_{ph}^{(2)}$

$$\frac{1}{\tau_{ph}^{(2)}} = - \frac{\operatorname{Re} \Pi_3^{(0)}(\omega_0)}{\lambda_3 m_A \omega_0} \left[1 + \frac{m_A}{m_S} \omega_0^2 \operatorname{Re} J_S(\omega_0) \right], \quad (11) \text{ correct.}$$

где $\Pi_3^{(0)}$ определяется по (10) при замене Γ на Γ_0 . На рис. 2 приведена зависимость величины $\operatorname{Re} \Pi_3^{(0)}$ от ω (кривая 1). Очевидно, что $\operatorname{Re} \Pi_3^{(0)}(\omega) = 0$ при $\omega \geq 2\omega_D$, так что в этой области необходимо совместное решение уравнений (4) и (10), причем в (4) следует положить $\Pi = \Pi_2 + \Pi_3$. Результаты такого самосогласованного расчета представлены кривой 2 на рис. 2.

Следующий ангармонический член в разложении (1) дает вклад, описываемый диаграммой на рис. 1, б и равный

$$\Pi_4(\omega) = \lambda_4^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega''}{2\pi} \Gamma(\omega') \Gamma(\omega'' - \omega') \Gamma(\omega - \omega''). \quad (12)$$

Зависимость $\operatorname{Re} \Pi_4$ от ω также приведена на рис. 2 (кривая 3). Учет высших ангармонических членов не имеет смысла, так как, во-первых, они дают малый вклад, а, во-вторых, корректность определения констант ангармонизма λ_n при $n > 4$ с помощью потенциала Морзе (2) неизвестна.

Таблица 1

	H	D	Li	Na
ε_D , эВ	2.95 [17]		2.80 [19]	2.95 [20]
ω_A , мэВ	130.0	91.9	47.8	27.1
ω_A [18], мэВ			56	25
ω_0 , мэВ	130.2 [13]	92.5	49.0	30.8
τ_{ph} , с	>1	~ 0.2	$17.8 \cdot 10^{-9}$	$8.5 \cdot 10^{-13}$
τ_e^{-1} , с	0.08 0.16	0.46 0.3	$6 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$

Проведем численные оценки частот и фоновых времен жизни колебаний различных адатомов (H, D, Li, Na), адсорбированных на вольфраме. Для определения константы γ воспользуемся известными из эксперимента значениями ω_0 [13] и ε_D [17] для адсорбционной системы H/W (100). Согласно (8), находим $\omega_A = 130$ мэВ и $\gamma = 0.44$ ат. ед. Это значение γ исполь-

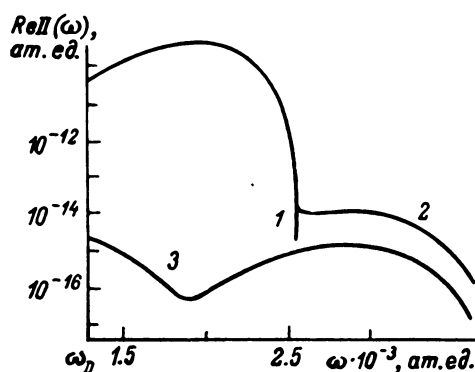
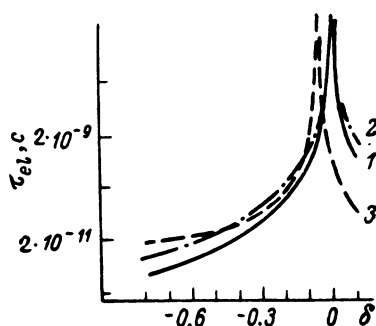


Рис. 2. Вклады ангармонических членов в поляризационный оператор.

1 — $\text{Re } \Pi_3^{(0)}(\omega)$, 2 — $\text{Re } \Pi_3(\omega)$ (самосогласованный расчет), 3 — $\text{Re } \Pi_1(\omega)$. Расчет проведен для системы D/W, $\omega_0 = 3.40 \cdot 10^{-2}$ ат. ед. По оси ординат масштаб логарифмический.

Рис. 3. Зависимость τ_e^{-1} (в логарифмическом масштабе по оси ординат) от безразмерного параметра $\delta = \delta_A r_0 / \Delta \varepsilon_A(r_0)$.

1 — H, 2 — D, 3 — Li.

зуется в дальнейшем и для других атомов, адсорбированных на вольфраме. Результаты расчета ω_A , ω_0 и соответствующих времен жизни τ_{ph} сведены в табл. 1. Сравнение определенных таким образом величин ω_A с результатами численных расчетов для Li и Na по методу неоднородного электронного газа [18] указывает на вполне удовлетворительное согласие. Из табл. 1 видно, что при адсорбции H, D и Li на W колебания адатомов являются локальными и слабозатухающими, поскольку для них выполняется условие $\omega_0 > \omega_D$. Для Na имеет место обратное неравенство $\omega_0 < \omega_D$, так что колебания являются виртуальными и распадаются за время $\tau_{ph} \sim \omega_D^{-1} \sim 10^{-13}$ с.

Заметим, что радиационный распад колебаний адатомов с излучением фотона, как показывают оценки по формуле [21]

$$\tau_{rad}^{-1} = \frac{4}{3} \bar{p}^2 \left(\frac{\omega_0}{c} \right)^3, \quad (13)$$

где $\bar{p}$ — динамический дипольный момент адатома, характеризуется временами $\tau_{rad} \sim 1$ с и для системы H/W с $\omega_0 \approx 4 \omega_D$ может происходить быстрее, чем распад на фононы (табл. 1).

В заключение раздела следует отметить, что проведенные численные оценки фоновых времен жизни τ_{ph} по порядку величины справедливы

и для продольных (параллельных поверхности) колебаний адатомов, точный расчет которых оказывается гораздо более громоздким из-за тензорного (анизотропного) вида функции Грина $J_S(\omega)$. Заметим также, что приведенное выше рассмотрение справедливо как для металлической, так и для диэлектрической подложки.

2. Электронное время жизни колебаний адатома

В случае металлической подложки наряду с распадом колебаний адатома с излучением фононов и фотонов существует дополнительный канал распада с возбуждением электронно-дырочных пар. Для описания механизма адсорбции атомов щелочных металлов на металлической подложке часто используется модель Андерсона—Ньюнса [22, 23]. С учетом сил изображения модельный гамильтониан адсорбционной системы имеет вид [24],

$$H(r) = \sum_{\sigma} [\epsilon_{A0} + \Delta\epsilon_A(r) + \varphi(r)] n_{A\sigma} + [U - 2\varphi(r)] n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + \\ + \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + V(r) \sum_{k\sigma} (c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{с.с.}) - \varphi(r) + W(r). \quad (14)$$

Здесь ϵ_{A0} и U — положение электронного уровня и энергия кулоновского отталкивания двух электронов в свободном атоме; $\Delta\epsilon_A(r)$ — сдвиг электронного уровня адатома, находящегося на расстоянии r от поверхности металла, в приповерхностном поле подложки; φ — потенциал изображения, с хорошей точностью аппроксимирующийся выражением $\varphi(r) = (4r + 3x)^{-1}$ [25] (x — радиус экранирования Томаса—Ферми). Кроме того, в (14) учтено близкоедействующее отталкивание адатома от подложки, которое может быть записано в виде

$$W(r) = W_0 \exp[-\gamma_W(r - r_0)], \quad (15)$$

где W_0 и γ_W — параметры, подлежащие определению (см. ниже). Обычно при рассмотрении хемосорбции неподвижных адатомов в положении равновесия ($r = r_0$) постоянной $W(r_0) \equiv W_0$ в (14) пренебрегают [1-3]. Однако для описания колебаний адатомов короткоедействующее отталкивание (15) необходимо учитывать. В модели плотной упаковки величина r_0 совпадает с радиусом частично ионизированного адатома и лежит между значениями радиусов иона r_i и нейтрального атома r_M . Для определения r_0 воспользуемся интерполяционной формулой, хорошо зарекомендовавшей себя при рассмотрении адсорбции щелочных атомов [26]

$$r_0^3 = r_M^3 + Q(r_0)(r_i^3 - r_M^3), \quad (16)$$

где $Q(r)$ — эффективный заряд адатома, равный

$$Q(r) = 1 - n_{A\sigma}(r) - n_{A-\sigma}(r). \quad (17)$$

При этом статический дипольный момент адатома равен [26]

$$p(r) = Q(r)(r + x/\sqrt{2}). \quad (18)$$

Зависимость интеграла перекрытия электронных оболочек адатома и атомов подложки от расстояния r с учетом поляронного сужения [24] выберем в виде

$$V(r) = V_0 f(r), \quad \left. \begin{aligned} f(r) = \exp \left\{ -\frac{\gamma_V}{2}(r - r_0) - \frac{1}{2\omega_S} [\varphi(r) - \varphi(r_0)] \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

где ω_S — частота поверхностных плазмонов. Как и в [27], будем считать, что постоянная γ_V определяется высотой потенциального барьера, который необходимо преодолеть электрону адатома при переходе на уровень Ферми ϵ_F металла. Тогда в ВКБ приближении получаем

$$\gamma_V = \sqrt{2[\Phi - \varphi(r_0)]}, \quad (20)$$

где Φ — работа выхода подложки. Здесь учтено, что высота барьера понижается из-за действия сил изображения.

Используя модель Ньунса [23], можно найти зависимость от r полной энергии адатома $E(r) \equiv \langle H(r) \rangle$, положения виртуального электронного уровня в адатоме

$$\epsilon_{\sigma}(r) = \epsilon_{A0} + \Delta\epsilon_A(r) + \varphi(r) + [U - 2\varphi(r)] n_{A-\sigma}(r) \quad (21)$$

и его полуширины

$$\Delta(r; \epsilon_{\sigma}) = \frac{4V_0^2 f^2(r)}{W_B} \sqrt{1 - \left(\frac{2\epsilon_{\sigma}}{W_B}\right)^2}, \quad (22)$$

где W_B — ширина зоны проводимости подложки.

Используемые в модели параметры $\Delta\epsilon_A(r_0)$, V_0 , W_0 и γ_W можно определить из экспериментальных данных следующим образом: 1) по начальному наклону зависимости работы выхода $\Phi(\theta)$ от степени покрытия θ определяем статический дипольный момент адатома $p(r_0) = -(d\Phi/d\theta)/4\pi$; 2) решая совместно уравнения (16) и (18), находим величины r_0 и $Q(r_0)$, а затем из (17) — заполнение виртуального уровня адатома $n_{A\sigma}(r_0)$; 3) используя связь между $n_{A\sigma}(r_0)$ и положением виртуального уровня адатома $\epsilon_{\sigma}(r_0)$ (21) в модели Ньунса [23], определим параметр $\Delta\epsilon_A(r_0)$; 4) величину V_0 определим из условия $E(r_0) = -\epsilon_D$; 5) параметр γ_W находим из условия равновесия $dE(r)/dr|_{r=r_0} = 0$; 6) величину W_0 определим из соотношения $d^2E(r)/dr^2|_{r=r_0} = m_A \omega_A^2$. Наконец, предположим, что вблизи положения равновесия

$$\Delta\epsilon_A(r) = \Delta\epsilon_A(r_0) + \delta_A(r - r_0), \quad (23)$$

где величина $\delta_A = \Delta\epsilon'_A(r_0)$ является свободным параметром теории. Результаты применения описанной схемы параметризации модели Ньунса [23] на основе экспериментальных данных [17, 19, 20] для адсорбции H, Li и Na на W для частного случая $\delta_A = 0$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры модели Андерсона—Ньунса для адсорбции H, Li и Na на вольфраме ($x = 0.8$ ат. ед., $\Phi = 5.30$ эВ, $\omega_S = 21$ эВ, $W_B = 12$ эВ, $\omega_D = 35$ мэВ) при $\delta_A = 0$.

	H	Li	Na		H	Li	Na
$p(r_0)$, ат. ед.	0 [17]	1 [19]	1.65 [20]	$\Delta\epsilon_A(r_0)$, эВ	+1.87	-1.86	-1.51
ϵ_{A0} , эВ	-8.30	-0.09	+0.16	V_0 , эВ	5.28	1.47	1.74
U , эВ	12.85	4.77	4.60	W_0 , эВ	2.00	0.41	0.38
r_i , ат. ед.	0	1.29	1.85	γ_V , ат. ед.	0.278	0.484	0.501
r_M , ат. ед.	1	2.93	3.57	γ_W , ат. ед.	1.04	1.97	2.24
r_0 , ат. ед.	1	2.61	3.02				

Применим данную параметризованную модель для вычисления вероятности распада поперечного локального колебания адатома на электронно-дырочную пару. Метод расчета, излагаемый ниже, близок к использованному в [21] методу вычисления времени жизни колебаний молекулы CO, адсорбированной на поверхности Cu (100). Раскладывая зависящие от расстояния r адатома до подложки параметры гамильтониана (14) вблизи положения равновесия r_0 в ряд по смещению $u = r - r_0$, выделим из гамильтониана члены, линейные по u и ответственные за взаимодействие электронов с колебаниями адатома, перпендикулярными поверхности

$$H_{int} = u \left\{ \sum_{\sigma} \lambda_{AA} n_{A\sigma} + \sum_{k\sigma} (\lambda_{Ak} c_{A\sigma}^* c_{k\sigma} + \text{с. с.}) - 2\varphi'(r_0) [n_{A\sigma} - \langle n_{A\sigma}(r_0) \rangle] [n_{A-\sigma} - \langle n_{A-\sigma}(r_0) \rangle] \right\}, \quad (24)$$

1978

линия: iG

вершина: $-i\lambda$

фононная линия: Γ

интеграл: $\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega/2\pi$

петля: (-1)

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{AA} &= \delta_A + \varphi'(r_0) [1 - 2 \langle n_{A-\sigma}(r_0) \rangle], \\ \lambda_{Ak} &= V_0 f'(r_0). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

В поляризационный оператор $\Pi_*(\omega)$ вносит вклад диаграмма, представленная на рис. 1, в, на котором каждой сплошной линии ставится в соответствие умноженная на i причинная электронная функция Грина

$$G_{ij}(\omega) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle T c_i(t) c_j^*(0) \rangle,$$

а вершине соответствует множитель $-i\lambda_{il}(i, l = A, k)$. Вводя обозначение

$$\left(\begin{smallmatrix} i & j \\ l & m \end{smallmatrix} \right) = - \sum_{\sigma} \lambda_{il} \lambda_{jm} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_{ij}(\omega') G_{ml}(\omega' - \omega) \quad (26)$$

и учитывая все возможные комбинации индексов, находим полный вклад неадиабатических процессов

$$\Pi_* = \begin{pmatrix} A & A \\ A & A \end{pmatrix} + 4 \begin{pmatrix} A & A \\ A & k \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} A & A \\ k & k \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} A & k \\ k & A \end{pmatrix}.$$

Выражая в рамках модели Ньютна $G_{Ak}(\omega)$ и $G_{kk}(\omega)$ через $G_{AA}(\omega)$, при условии $\omega_0 \ll \Delta$ получаем ($r = r_0$)

$$\Pi_*(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \sum_{\sigma} \lambda_{\sigma}^2 \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_{\sigma}^2 + \Delta^2} \right)^2, \quad (27)$$

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_{AA} - 2\varepsilon_{\sigma} f'(r_0); \quad \Delta \equiv \Delta(r_0; \varepsilon_F). \quad (28)$$

По аналогии с (11) электронное время жизни локальных поперечных колебаний $\tau_{\sigma}^{\perp}$ определяется соотношением ($m_A \ll m_S$)

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_{\sigma}^{\perp}} = \frac{1}{4\pi m_A} \left(\frac{\omega_0}{\omega_A} \right)^2 \sum_{\sigma} \lambda_{\sigma}^2 \left(\frac{\Delta}{\varepsilon_{\sigma}^2 + \Delta^2} \right)^2. \quad (29)$$

Отметим, что при расчете $\tau_{\sigma}^{\perp}$ высшие порядки теории возмущений, ~~в части~~ ^{а также} последний член в (24), можно не учитывать, так как они описывают распад на две и более электронно-дырочные пары и имеют малость $(\omega_0/\Delta) \ll 1$.

Результаты расчета $\tau_{\sigma}^{\perp}$ для H, Li, и Na на W при $\delta_A = 0$ приведены в табл. 1, а зависимость $\tau_{\sigma}^{\perp}$ от произвольного параметра δ_A представлена на рис. 3. Как видим, величина $\tau_{\sigma}^{\perp}$ при некотором значении δ_A имеет резкий максимум. По-видимому, этим объясняется большой разброс времени жизни поперечных колебаний атома водорода ($10^{-6} - 10^{-12}$ с), получающийся в рамках разных моделей [28, 29]. Отметим, что для H и D положение максимума попадает в точку $\delta_A = 0$, так что приведенные в табл. 1 значения $\tau_{\sigma}^{\perp}$ для них аномально велики. Однако для системы H/W значение параметра δ_A можно конкретизировать, поскольку для нее в работе [11] был экспериментально определен динамический заряд атома e^* ($= 0.04$ ат. ед.), которому в используемой здесь модели соответствует величина $dp(r)/dr|_{r=r_0}$. Соответствующие расчеты приводят к значениям $\delta_A = -0.13$ и $\tau_{\sigma}^{\perp} = 1.5 \cdot 10^{-10}$ с. ↖ a ue ⊕?

Что же касается параллельных поверхности колебаний атомов, то для них в рамках данной модели, когда учитывается только одна орбиталь s -типа на каждый атом подложки и одна сферически симметричная орбиталь атома, время жизни $\tau_{\sigma}^{\parallel} \rightarrow \infty$. Это связано с тем, что для симметричного положения атома относительно атомов подложки производные от параметров $\Delta\varepsilon_A$, φ и f вдоль любой оси, параллельной поверхности, равны нулю. По-видимому, и в более реалистических моделях сохранится сильное неравенство $\tau_{\sigma}^{\parallel} \gg \tau_{\sigma}^{\perp}$, так что время жизни продольных колебаний будет определяться в основном фононными временами τ_{ph} . } incorrect

$$\rho_A(\varepsilon_F) = \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta}{(\varepsilon_A - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2} = \frac{1}{\hbar} G(\varepsilon_F).$$

Таким образом, при адсорбции легких атомов (H, D, Li) на поверхность металла (W) основным каналом распада поперечных локальных колебаний с частотой $\omega_0 > \omega_D$ является возбуждение электронно-дырочной пары с характерным временем в интервале $\tau_e^+ \sim (10^{-10} \div 10^{-11})$ с. Колебания тяжелых адатомов (Na) с частотой $\omega_0 < \omega_D$ гибридизуются с фононным спектром подложки и быстро затухают за время $\tau_{ph} \sim 10^{-13}$ с. Для продольных колебаний легких адатомов время жизни значительно больше, поскольку оно определяется распадом на объемные фононы подложки. Экспериментальное измерение времен жизни различных типов колебаний адатомов может быть проведено с помощью спектроскопии с высокой степенью разрешения.

В заключение выражаем благодарность А. Г. Наумовцу, И. Ф. Люксютову и А. Г. Федорусу за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] T. B. Grimley. Electron Struct. and React. Met. Surf. New-York and London p. 113, 1976.
- [2] J. P. Muscat, D. M. Newns. Progr. in Surf. Sci., 9, 1, 1978.
- [3] О. М. Браун. УФЖ, 23, 1233, 1978.
- [4] G. Doyen. Phys. Rev., B22, 497, 1980.
- [5] R. Brako, D. M. Newns. Sol. St. Commun., 33, 713, 1980.
- [6] В. Е. Кравцов, А. Г. Мальшук. ЖЭТФ, 75, 691, 1978.
- [7] А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. ЖЭТФ, 68, 1183, 1975.
- [8] В. В. Гончар, О. В. Канаш, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. Письма ЖЭТФ, 28, 358, 1978.
- [9] H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald. Phys. Rev. Lett., 36, 1549, 1976.
- [10] C. Backx, B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis. Phys. Lett., 60A, 145, 1977.
- [11] H. Ibach. Surf. Sci., 66, 56, 1977.
- [12] W. Ho, R. F. Willis, E. W. Plummer. Phys. Rev. Lett., 40, 1463, 1978.
- [13] M. R. Barnes, R. F. Willis. Phys. Rev. Lett., 41, 1729, 1978.
- [14] R. F. Willis. Surf. Sci., 89, 457, 1979.
- [15] А. М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. М., Наука, 1972.
- [16] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., Мир, 1968.
- [17] L. D. Schmidt. Topics in Applied Physics, v. 4, ed by R. Gomer, Springer—Verlag, Berlin, p. 63, 1975.
- [18] L. M. Kahn, S. C. Ying. Sol. St. Commun., 16, 799, 1975.
- [19] В. К. Медведев, Т. П. Смерека. ФТТ, 16, 1599, 1974.
- [20] В. К. Медведев, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус. ФТТ, 12, 375, 1970.
- [21] B. N. J. Persson, M. Persson. Sol. St. Commun., 36, 175, 1980.
- [22] P. W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41, 1961.
- [23] D. M. Newns. Phys. Rev., 178, 1123, 1969.
- [24] О. М. Браун, А. И. Волокитин. ФТТ, 23, 3530, 1981.
- [25] А. В. Сидякин. ЖЭТФ, 58, 573, 1970.
- [26] О. М. Браун, Л. Г. Ильченко, Э. А. Пашицкий. ФТТ, 22, 1649, 1980.
- [27] J. W. Gadzuk, J. K. Hartman, T. N. Rhodin. Phys. Rev., B4, 241, 1971.
- [28] G. P. Brivio, T. B. Grimley. J. Phys., C10, 2351, 1977.
- [29] G. P. Brivio, T. B. Grimley. Surf. Sci., 89, 226, 1979.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
1 февраля 1982 г.

$$\omega_0 = 0.1 \text{ эВ} = 2\pi \nu = 2\pi/T = 1.6 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$$

$$T = \frac{6.28}{1.6} \cdot 10^{-14} \text{ сек} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ сек.}$$

$$\Gamma_0(\omega) = \frac{\beta}{m_A} \frac{\left[1 + \frac{m_A}{m_S} \omega^2 \zeta_S(\omega) \right]}{\omega^2 - \omega_A^2 \left[1 + \frac{m_A}{m_S} \omega^2 \zeta_S(\omega) \right]} \quad (\text{harmonic}).$$

$$\left\{ 1 + i \frac{\Delta \Pi(\omega)}{m_A \omega_A^2} \right\} \text{ it exact } [\Gamma(\omega)].$$

Определение lifetime:

$$\text{где } \Delta \Pi = \Pi_3 + \Pi_4 + \dots$$

$$\omega_0^2 = \omega_A^2 \left\{ 1 + \frac{m_A}{m_S} \omega_0^2 \text{Re} \zeta_S(\omega_0) \right\} \left\{ 1 - \frac{\text{Im} \Delta \Pi(\omega_0)}{m_A \omega_A^2} \right\} \quad (\text{real})$$

значения $\Gamma(\omega) = 0$ имеет решение $\omega = \tilde{\omega}_0$;

$$\text{Real}(\tilde{\omega}_0) = \omega_0 \approx \text{уг. гр. } \uparrow$$

$$\text{Im}(\tilde{\omega}_0) = -\frac{1}{2} \Gamma(\omega_0) \text{ из: } D(t) \sim e^{-i\omega_0 t - \frac{1}{2} \Gamma t} = e^{-i(\omega_0 - i\frac{1}{2}\Gamma)t}$$

При $\omega_0 < \omega_M$, пренебрегая $\Delta \Pi$, получаем:

$$\Gamma_{\text{lite}} \simeq \omega_0 \omega_A^2 \frac{m_A}{m_S} [-\text{Im} \zeta_S(\omega_0)]$$

При $\omega_0 > \omega_M$ получаем:

$$\Gamma_{\text{late}} \simeq \frac{\omega_0}{m_A \omega_A^2} [-\text{Real} \Delta \Pi(\omega_0)]$$