

Ab initio расчет времени жизни квазичастичных возбуждений в переходных металлах в рамках *GW*-приближения

© И.А. Нечаев^{*,**}, В.П. Жуков^{**}, Е.В. Чулков^{**,***}

* Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, 156961 Кострома, Россия

** Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastián, Basque Country, Spain

*** Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Apdo.1072, 20080 San Sebastián, Basque Country, Spain

E-mail: ianechaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2007 г.)

Представлены результаты *ab initio* расчетов времени жизни τ квазичастичных возбуждений в кубических *d*-переходных металлах (V, Nd, Ta, Mo, W, Rh и Ir). Расчеты проводились в рамках *GW*-приближения, моделирующего собственную энергию квазичастиц произведением функции Грина и динамически экранированного кулоновского потенциала. На основе сравнительного анализа полученных зависимостей времени жизни $\tau(\omega)$ от энергии возбуждения ω выявлены закономерности в изменениях $\tau(\omega)$ при движении как в рамках одной группы, так и вдоль *d*-периодов. Обнаружено, что в указанных *d*-переходных металлах энергетическая зависимость $\tau(\omega)$, отличная от получаемой в рамках модели свободных электронов $\tau \sim \omega^{-2}$, главным образом определяется плотностью электронных *d*-состояний, локализованных в области уровня Ферми, а также электронным взаимодействием, экранированным *d*-электронами.

Работа выполнена при поддержке Отдела образования правительства страны басков (грант № 9/UPV 00206.215-13639/2001) и Министерства науки и технологии Испании (грант № FIS2004-06490-C03-01).

PACS: 71.10.-w, 71.15.Ap, 71.20.Be

1. Введение

За последнее десятилетие значительно повысился интерес, проявляемый как с экспериментальной, так и теоретической стороны к исследованию времени жизни возбужденных электронов и дырок в металлах (см., например, [1]). Это обстоятельство объясняется тем, что динамика квазичастиц играет важную роль во многих физических и химических процессах [2]. Среди современных экспериментальных методов, развитых для такого рода исследований, наиболее мощным является техника двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии с временным разрешением (2Ф ФЭСБР) [3–9]. Эта техника делает возможным прямое измерение времени жизни возбужденных квазичастичных состояний в металлах с временным разрешением порядка нескольких фемтосекунд. Полное понимание того, какие процессы определяют величину, измеряемую в ходе таких экспериментов, еще не достигнуто (см., например, [10]), однако уже сейчас ясно, что необходимо более точное описание времени жизни квазичастичных возбуждений, чем то, которое дает подход свободных электронов [11].

В рамках современной квантовой теории конденсированного состояния вещества изучение свойств квазичастиц, в том числе и времени жизни, определяемого мнимой частью собственной энергии квазичастицы, как правило, основывается на решении замкнутой системы связанных интегральных уравнений, известных как уравнения Хедина [12]. Эти уравнения связывают функ-

цию Грина *G* системы взаимодействующих электронов, собственно энергетическую часть Σ , поляризационную функцию *P*, динамически экранированный кулоновский потенциал *W* и вершинную функцию Λ . Совместное решение уравнений Хедина для заданного внешнего потенциала, в принципе, дает точную Σ и спектр квазичастичных возбуждений. Однако сложность такого решения заключается в том, что указанные величины, выражаясь друг через друга, содержат нетривиальные функциональные производные, что делает практически невозможным численное решение системы уравнений Хедина. Поэтому возникает необходимость поиска приближенных функциональных соотношений с более простой зависимостью (см., например, [13–20]).

В последнее время большинство *ab initio* расчетов времени жизни τ квазичастичных возбуждений в реальных металлах проводится в рамках так называемого *GW*-приближения [21], которое пренебрегает вершинными поправками как для поляризационной функции, так и для собственно энергетической части (самосогласованные варианты *GW*-приближения см., например, в [22]). В недавнем прошлом такого рода расчеты были проведены для простых [18,23,24] и благородных [23–26] металлов, 3*d*-ферромагнитных [16] и некоторых 4*d*-переходных металлов [9,18,27,28], а также для 5*d*-переходных металлов — тантала [8] и платины [29]. Эти расчеты, использующие различные методы нахождения одноэлектронного энергетического спектра, показали, что в случае простых металлов учет реальной зонной

структуры приводит к зависимости времени жизни квазичастиц от энергии возбуждения ω , близкой к той, которая получается в модели свободных электронов — $\tau \sim \omega^{-2}$. Ситуация несколько меняется в случае благородных металлов из-за наличия ниже (~ 2 eV) уровня Ферми E_F полностью заполненной d -зоны. Но в силу того, что простые и благородные металлы обладают качественно схожей зонной структурой и плотностью электронных состояний (ПЭС) в области E_F [30], и здесь время жизни демонстрирует ожидаемую зависимость от энергии возбуждения $\tau \sim \omega^{-2}$. Однако это не так в случае переходных металлов, где E_F находится в пределах локализованных состояний d -зоны, которая в свою очередь сильно меняется при движении вдоль d -переходных периодов [30]. Расчеты [27,28] показали, что полученные времена жизни также сильно меняются, следуя тенденции, наблюдаемой в электронной структуре. Однако систематического рассмотрения металлов разных d -периодов на предмет выявления закономерностей в изменениях времени жизни квазичастицных возбуждений при движении как в рамках той или иной группы, так и вдоль периода проведено не было.

В настоящей работе для проведения в рамках GW -приближения сравнительного анализа и выявления основных факторов влияния на зависимость $\tau(\omega)$ в d -переходных металлах в единых приближениях рассматриваются кубические парамагнитные переходные металлы V, Nb, Mo, Rh, Ta, W и Ir. Ограничения данного рассмотрения, связанные с выбором кубической сингонии и парамагнитного состояния, мотивированы желанием избежать при сравнении таких дополнительных факторов влияния, как смена группы точечной симметрии кристаллического поля, а также разбиение на неэквивалентные спиновые подсистемы. В данной работе вычисления проводились с более высокой точностью, чем в предыдущих публикациях (752 точки в 1/48 неприводимой части зоны Бриллюэна вместо 256, использованных в работах [8,9,28]).

2. Приближения

В рамках многочастичной теории возмущений [12,31,32] волновые функции ψ_{kn}^{OP} и энергии ϵ_{kn}^{OP} квазичастиц находятся из решения уравнения движения

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r})\right)\psi_{kn}^{OP}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_{kn}^{OP})\psi_{kn}^{OP}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = \epsilon_{kn}^{OP}\psi_{kn}^{OP}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где V^{ext} — внешний потенциал, создаваемый кристаллическим полем и другими приложенными статическими полями, если таковые имеются, V^H — потенциал Хартри, а Σ — собственно энергетическая часть, учитывающая обменно-корреляционные эффекты. Здесь и далее в формулах используется атомная система единиц, т.е. $e^2 = \hbar = m_e = 1$. Основной задачей в данном

случае является нахождение собственно энергетической части. Последняя является нелокальной, неэрмитовой и зависящей от энергии величиной. Вследствие этого волновые функции квазичастиц не ортогональны друг другу, а энергии квазичастиц имеют мнимую часть, определяющую затухание квазичастицных возбуждений, т.е. конечное время жизни. Вещественная часть ϵ_{kn}^{OP} определяет зонную структуру рассматриваемой системы.

Как отмечалось выше, наиболее широко используемым на практике приближением для расчета собственной энергии Σ является GW -приближение. Формально это приближение представляет собой первый член разложения собственно энергетической части в ряд по степеням экранированного кулоновского потенциала [12]. Этот член определяется произведением

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2) \quad (2)$$

функции Грина $G(1, 2)$ и экранированного кулоновского потенциала $W(1, 2)$, что и обусловило название этого приближения. Здесь использовано обозначение $1 \equiv (\mathbf{r}_1, t_1)$. Функция Грина в свою очередь выражается через Σ и функцию Грина нулевого порядка G_0 (функцию Грина системы „невоздействующих“ частиц) как [12]

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d3d4G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2). \quad (3)$$

Экранированный кулоновский потенциал задается соотношением

$$W(1, 2) = \int d3\varepsilon^{-1}(1, 3)v_c(3, 2), \quad (4)$$

где v_c — кулоновский потенциал, а диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int d3v_c(1, 3)P(3, 2) \quad (5)$$

определяется поляризационной функцией, которая, как правило, находится в рамках приближения хаотических фаз

$$P(1, 2) \approx P_0(1, 2) = -2iG(1, 2)G(2, 1^+). \quad (6)$$

В смешанном представлении собственно энергетическая часть в GW -приближении записывается как

$$\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{i\eta\omega'} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega') W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega - \omega'), \quad (7)$$

где фактор сходимости $\exp(i\eta\omega')$ указывает на то, что контур интегрирования замыкается в верхней полуплоскости ω' . Отметим, что собственно энергетическая часть (7) может также рассматриваться как одно из самых простых расширений теории Хартри–Фока, получаемое путем замены кулоновского взаимодействия v_c на динамически экранированное взаимодействие W .

Из представленных соотношений видно, что задача требует самосогласованного решения: функция Грина и собственно энергетическая часть взаимосвязаны и взаимозависимы. Однако в рамках модели „желе“ было показано [33], что GW -приближение в самом простом своем варианте, когда в качестве функции Грина берется функция G_0 , построенная на состояниях Хартри, а экранированный кулоновский потенциал рассчитывается в рамках приближения хаотических фаз с такой же G_0 , описывает свойства квазичастиц лучше, чем полностью самосогласованное GW -приближение (за исключением полной энергии). Поэтому в большинстве реализаций GW -приближения процедура самосогласования не проводится [22], но вместо G_0 берется более реалистичная функция Грина, соответствующая квазичастицам Кона–Шема. Для обоснования последнего используется формальное сходство уравнения (1) и уравнения Кона–Шема [34]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V^{XC}(\mathbf{r})\right)\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS}\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где V^{XC} — обменно-корреляционный потенциал теории функционала электронной плотности, получаемый, как правило, в рамках приближения локальной электронной плотности (ПЛЭП). Волновые функции $\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}$ рассматриваются как хорошее приближение для квазичастичных волновых функций, а величина $\Delta\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) - V^{XC}(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ — как малый параметр, разложение по которому считается вполне приемлемым. В первом порядке теории возмущений это приводит к энергии квазичастиц

$$\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{QP} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS} + Z_{\mathbf{k}n}\Delta\Sigma_{\mathbf{k}n}(\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS}), \quad (9)$$

где ренормализационный фактор $Z_{\mathbf{k}n}$ определяется соотношением

$$Z_{\mathbf{k}n} = \left[1 - \frac{\partial \text{Re} \Delta\Sigma_{\mathbf{k}n}(\omega)}{\partial \omega}\right]_{\omega=\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS}}^{-1}, \quad (10)$$

а $\Delta\Sigma_{\mathbf{k}n}(\omega)$ — матричные элементы $\langle\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}|\Delta\Sigma(\omega)|\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}\rangle$. В этом случае обратное время жизни (скорость затухания) квазичастичного возбуждения определяется как

$$\tau_{\mathbf{k}n}^{-1} = 2Z_{\mathbf{k}n}|\text{Im} \Delta\Sigma_{\mathbf{k}n}(\varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS})|. \quad (11)$$

3. Методика расчета

Для получения явного выражения для мнимой части Σ в (7) используется следующее определение функции G Кона–Шема [32,35]:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{\mathbf{k}n}^{\text{occ}} \frac{\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}(\mathbf{r}_1)\psi_{\mathbf{k}n}^{KS*}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS} - i\delta} + \sum_{\mathbf{k}n}^{\text{unocc}} \frac{\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}(\mathbf{r}_1)\psi_{\mathbf{k}n}^{KS*}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS} + i\delta}, \quad (12)$$

где положительная бесконечно малая величина δ характеризует способ обхода плюсов при интегрировании.

Экранированный кулоновский потенциал записывается в представлении спектральной функции, определяемой мнимой частью W . Затем учитывается тот факт, что благодаря трансляционной симметрии любая величина X , зависящая от двух пространственных переменных, может быть разложена в ряд [35,36]

$$X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{\mathbf{k}ij} B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}_1)X_{ij}(\mathbf{k}, \omega)B_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}_2), \quad (13)$$

где $\{B_{\mathbf{k}i}\}$ представляет собой некий набор базисных функций, удовлетворяющих теореме Блоха и нормированных на единицу в объеме элементарной ячейки Ω . Например, в теории псевдопотенциала в качестве базисных функций выступают плоские волны $B_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{\exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}]}{\sqrt{\Omega}}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. В этом случае $X_{ij} \Rightarrow X_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$. В результате матричные элементы $\text{Im}\Sigma_{\mathbf{q}n}$ принимают вид [35]

$$\text{Im}\Sigma_{\mathbf{q}n}(\omega) = -\sum_{\mathbf{k}n'}^{\text{occ}} \sum_{ij} \langle\psi_{\mathbf{q}n}^{KS}\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}|B_{\mathbf{k}i}\rangle \text{Im}W_{ij}(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS} - \omega) \times \langle B_{\mathbf{k}j}|\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}\psi_{\mathbf{q}n}^{KS}\rangle \Theta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS} - \omega), \quad (14)$$

когда энергия возбуждения $\omega \leq \varepsilon_F$ и

$$\text{Im}\Sigma_{\mathbf{q}n}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}n'}^{\text{unocc}} \sum_{ij} \langle\psi_{\mathbf{q}n}^{KS}\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}|B_{\mathbf{k}i}\rangle \text{Im}W_{ij}(\mathbf{k}, \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}) \times \langle B_{\mathbf{k}j}|\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}\psi_{\mathbf{q}n}^{KS}\rangle \Theta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}), \quad (15)$$

когда $\omega > \varepsilon_F$. Здесь матричные элементы определяются как

$$\langle\psi_{\mathbf{q}n}^{KS}\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}|B_{\mathbf{k}i}\rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r}\psi_{\mathbf{q}n}^{KS*}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}n'}^{KS}(\mathbf{r})B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Для нахождения экранированного кулоновского потенциала необходимо знать матрицу $P_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega)$, определяющую в соответствии с уравнением (5) диэлектрическую проницаемость. В настоящей работе для нахождения поляризационной функции $P_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega)$ используется ее представление через спектральную функцию $S_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega)$

$$\text{Im}P_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega) = -\pi S_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega) \text{sgn}(\omega), \quad (17a)$$

$$\text{Re}P_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{S_{ij}^0(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'}, \quad (17b)$$

где P означает главное значение интеграла. Подставляя в (6) выражение для функции Грина (12) и используя разложение (13) и соотношение (17a), приходим к следующему определению спектральной функции:

$$S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n, n'} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'} - f_{\mathbf{k}n}) \langle B_{\mathbf{q}i}\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^{KS}\rangle \times \langle\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^{KS}|\psi_{\mathbf{k}n}^{KS}B_{\mathbf{q}j}\rangle \delta[\omega - (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^{KS} - \varepsilon_{\mathbf{k}n}^{KS})], \quad (18)$$

где $f_{k_n} = \Theta(E_F - \varepsilon_{k_n})$ — фермиевская функция распределения, а матричные элементы определяются как

$$\langle \psi_{\mathbf{k}+q_n}^{KS} | \psi_{\mathbf{k}_n}^{KS} B_{q_j} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}+q_n}^{KS*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_n}^{KS}(\mathbf{r}) B_{q_j}(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Расчет зонной структуры $\{\psi_{\mathbf{k}_n}^{KS}, \varepsilon_{\mathbf{k}_n}^{KS}\}$ в настоящей работе проводится самосогласованным методом линейаризованных muffin-tin-орбиталей (ЛМТО) [37] в рамках ПЛЭП с использованием приближения атомных сфер при построении потенциала. В качестве базиса $\{B_{k_i}\}$ используется так называемый product-базис [38], который в отличие от плоских волн позволяет значительно уменьшить размеры матриц X_{ij} . Строится такой базис на парных произведениях ЛМТО, локализованных на одном и том же узле решетки. Непосредственно в расчетах δ -функция выражения (18) заменяется гауссианом

$$\delta(\omega) \rightarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp[-\omega^2/\sigma^2] \quad (20)$$

с $\sigma = 0.136$ eV [25]. Суммирование в (18) проводится по s -, p - и d -зонам и по набору точек $30 \times 30 \times 30$ вектора \mathbf{k} , что соответствует 752 точкам в 1/48 неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизированный базис product-орбиталей $\{B_{k_i}\}$ содержит 40 ортонормированных функций.

4. Результаты расчета и обсуждение

На рис. 1 представлены рассчитанные ПЭС рассматриваемых в работе кубических переходных металлов $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -периодов таблицы Менделеева. Все найденные ПЭС объединены по группам. Из рисунка отчетливо видно, что при движении вдоль периода, например от Ta к W, в силу сохранения типа кристаллической структуры ПЭС меняется незначительно. Также наличием одной и той же кристаллической структуры продиктовано сохранение характерных особенностей ПЭС и при движении „вниз“ в рамках той или иной группы, например от Mo к W. Здесь в основном наблюдается лишь уширение энергетических зон. Кардинальные изменения в ПЭС обнаруживаются при сравнении элементов середины и конца d -переходных периодов. Действительно, с одной стороны, это разделенная пополам глубоким минимумом d -зона, присущая ОЦК-переходным металлам, а с другой, — сплошная полоса d -зоны ГЦК-металлов, которая приближенно может быть описана модельной ПЭС прямоугольной формы [39].

Отличительной особенностью, в соответствии с которой разнятся все элементы того или иного периода, является вид ПЭС в окрестности уровня Ферми E_F и положение последнего в пределах d -зоны. В этом смысле коренным отличием, например, Nb от Mo — элементов со схожей ПЭС — является то, что у первого уровень Ферми находится в непосредственной близости от пика плотности состояний, тогда как у второго из-за

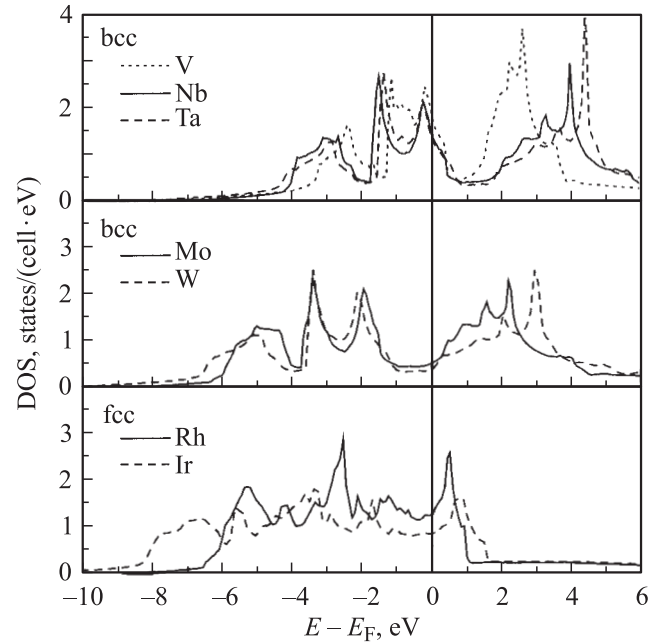


Рис. 1. Плотность электронных состояний ОЦК ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, а также ГЦК родия и иридия.

изменения числа валентных электронов он расположен в глубоком минимуме. Для элементов же конца $4d$ - и $5d$ -периодов (Rh и Ir соответственно) снова наблюдается относительно высокая ПЭС и пиковая структура в области E_F . При этом уровень Ферми находится достаточно близко к верхнему краю d -зоны.

Так как ПЭС напрямую зависит от вида дисперсионных кривых $\varepsilon_{\mathbf{k}_n}^{KS}$, определяющих вместе с $\psi_{\mathbf{k}_n}^{KS}$ время жизни квазичастиц (см. выше), указанные изменения в форме, ширине и заполнении зон при движении вдоль d -переходных периодов должны влиять на поведение времени жизни квазичастиц как функции от энергии возбуждения. Свидетельством такого влияния являются приведенные на рис. 2 и 3 результаты расчетов времени жизни квазичастиц τ_{nk} (11). На рисунках время жизни представлено в виде величины, усредненной по волновому вектору \mathbf{k} для данной энергии возбуждения.

Из рис. 2 хорошо видно, что элементы группы V–Nb–Ta, имеющие схожую зонную структуру, демонстрируют близкие значения для усредненного времени жизни. В этом смысле, впрочем, как и в случае с ПЭС (рис. 1), ниобий и тантал наиболее близки. Ванадий здесь показателен тем, что он, обладая заметно более узкой d -зоной и большими в среднем значениями ПЭС, характеризуется более короткими временами жизни квазичастичных возбуждений. При переходе от группы V–Nb–Ta к вольфраму, сопровождаемом изменением заполнения зон и, как следствие, сдвигом уровня Ферми в область минимума ПЭС, в целом наблюдается резкое увеличение τ . Особенно ярко это проявляется в области дырочных возбуждений.

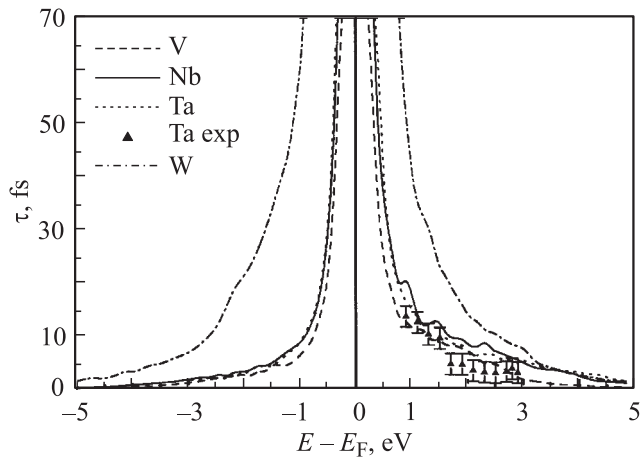


Рис. 2. Зависимость усредненного по k времени жизни квазичастиц от энергии возбуждения в V, Nb, Ta и W. Экспериментальные данные 2Ф ФЭСВР для Ta взяты из работы [8].

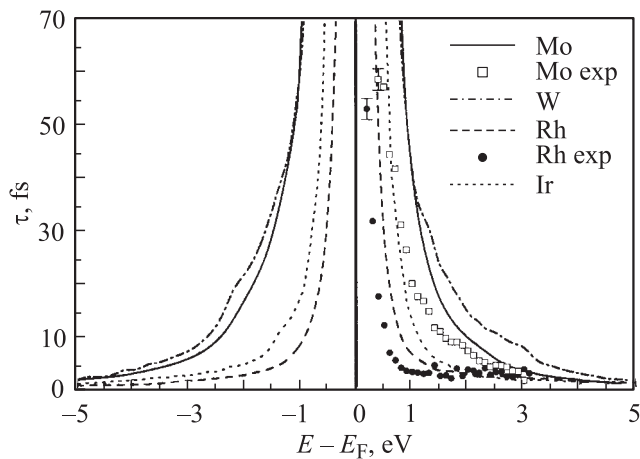


Рис. 3. Зависимость усредненного по k времени жизни квазичастиц от энергии возбуждения в Mo, W, Rh и Ir. Экспериментальные данные 2Ф ФЭСВР для Mo и Rh взяты из работы [9].

Анализируя зависимости, представленные на рис. 3, нетрудно заметить, что, во-первых, как и в случае с группой V–Nb–Ta, квазичастичные возбуждения элементов одной и той же группы (Mo–W или Rh–Ir) характеризуются временами жизни одного порядка. Во-вторых, при переходе от ОЦК-металлов центров 4*d*- и 5*d*-периодов с низкой ПЭС в области E_F к ГЦК-металлам концов этих периодов с E_F вблизи пика ПЭС наблюдается эффект, обратный отмеченному выше при рассмотрении перехода от Ta к W. Так, например, сравнивая молибден и родий, легко видеть, что усредненное время жизни становится существенно короче как для положительных, так и для отрицательных энергий возбуждения.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 и 3 для тантала, молибдена и родия, представляют собой время релаксации возбужденных электронов, извлекаемое из ширины 2Ф ФЭ-сигнала. Из сопоставления

теоретических и экспериментальных данных хорошо видно, что значения, полученные для времен жизни квазичастичных возбуждений в рамках *GW*-приближения, как правило, больше наблюдаемых значений времени релаксации. В работах [8,9,16] отмечается, что учет вершинных поправок к собственной энергии, найденной в рамках *GW*-приближения, позволяет заметно уменьшить разницу между теоретическими и экспериментальными значениями τ . Тем не менее из представленных результатов расчета видно, что уже на уровне *GW*-приближения можно говорить о качественном, а при некоторых энергиях возбуждения и количественном изменении соотношений найденных зависимостей $\tau(E - E_F)$. Действительно, согласно рис. 4, энергетическая зависимость отношения усредненных времен жизни, вычисленных для Mo и Rh, достаточно хорошо воспроизводит зависимость этого отношения, наблюдаемую в эксперименте. Это означает, что указываемые в работе тенденции в изменении времени жизни квазичастичных возбуждений при движении вдоль *d*-переходных периодов носят фундаментальный характер, и при выходе за пределы *GW*-приближения возможная модификация значений τ не приведет к значительной трансформации их отношений.

Рассматривая детально отношения, представленные на рис. 4, отметим, что во всей области дырочных возбуждений отношение τ^W/τ^{Ta} 4*d*-металлов (близкие ПЭС, но небольшое отличие в заполнении *d*-зоны) обладает наибольшими значениями, демонстрируя немонотонный рост при приближении к E_F . При этом отношение τ^W/τ^{Ir} (существенные различия в ПЭС и в заполнении) вплоть до $(E - E_F) = -2$ eV во многом повторяет поведение τ^W/τ^{Ta} , правда, со сдвигом „вниз“ в среднем на ~ 1.5 деления, но далее, при $(E - E_F) > -2$ eV, вместо роста наблюдается падение. В области электронных возбуждений поведение τ^W/τ^{Ta} и τ^W/τ^{Ir} различается во всем рассматриваемом интервале: τ^W/τ^{Ta} довольно быстро почти монотонно спадает, а τ^W/τ^{Ir} имеет широкий

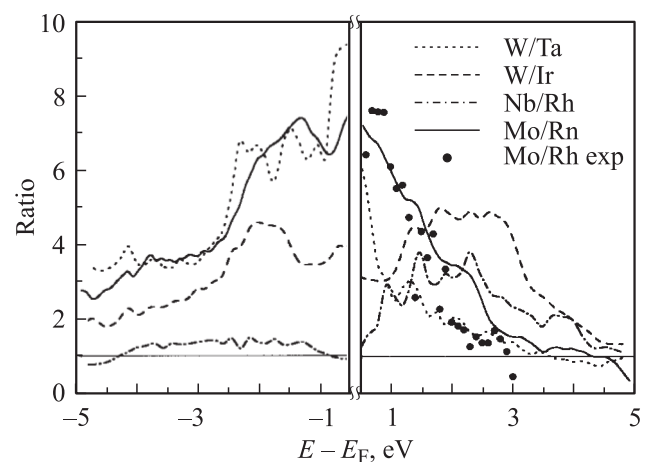


Рис. 4. Отношения усредненных времен жизни для указанных металлов. Экспериментальные данные 2Ф ФЭСВР для Mo и Rh взяты из работы [9].

максимум в интервале значений $(E - E_F)$ от ~ 0.5 до ~ 3.0 eV.

Из представленных на рис. 4 отношений $\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Rh}}$ и $\tau^{\text{Nb}}/\tau^{\text{Rh}}$ металлов $5d$ -периода видно, что отношения $\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Nb}}$ (близкие ПЭС, но небольшое отличие в заполнении d -зоны) и $\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Rh}}$ (существенные различия в ПЭС и в заполнении) также демонстрируют схожее поведение при $(E - E_F) < 0$, но сильно разнятся при $(E - E_F) > 0$. Однако нетрудно заметить, что в целом соотношения энергетических зависимостей усредненных времен жизни другие, нежели для $4d$ -металлов. Так, например, в области электронных возбуждений отношение $\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Rh}}$ всегда больше, чем $\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Nb}}$. Объединяет $4d$ - и $5d$ -металлы наличие заметной электрон-дырочной асимметрии у рассматриваемых отношений.

В этом смысле примечательным фактом является то, что отношение $\tau^{\text{Nb}}/\tau^{\text{Rh}}$ при $(E - E_F) < 0$ практически во всем интервале чуть выше единицы (в среднем ~ 1.2) и слабо зависит от энергии, тогда как при $(E - E_F) > 0$ оно проявляет сильную энергетическую зависимость и преимущественно больше двух. Более того, как показал анализ, отношение $\tau^{\text{Ta}}/\tau^{\text{Ir}}$ ведет себя фактически так же: слабая зависимость от энергии при $(E - E_F) < 0$ со средним значением ~ 0.7 и в области $(E - E_F) > 0$ практически такой же вид как у $\tau^{\text{Nb}}/\tau^{\text{Rh}}$, но со сдвигом „вправо“ на ~ 1 eV. Это позволяет предположить, что в силу указанной электрон-дырочной асимметрии соответствующих отношений времен жизни, например, при переходе через идеальный контакт $\text{Ta} \rightarrow \text{Ir}$ или $\text{Nb} \rightarrow \text{Rh}$ шансов „выжить“ у дырок значительно больше, чем у электронов. Для более детального анализа этого вопроса необходимо рассматривать отношения средних скоростей квазичастиц в контактирующих металлах.

Подводя итог анализа влияния формы, ширины и заполнения зон на $\tau(E - E_F)$, отметим следующее. В силу учета реалистичной зонной структуры переходных металлов все рассматриваемые материалы характеризуются энергетической зависимостью времени жизни возбуждений, отличной от получаемой в подходе свободных электронов [11]. Кроме этого, поведение τ как функции энергии возбуждения во многом индивидуально для каждого из рассматриваемых d -металлов даже в том случае, когда ПЭС этих металлов близки по форме. Явно наблюдаемой корреляцией между ПЭС и временами жизни квазичастиц является резкое увеличение значений τ при заметном уменьшении плотности состояний в области уровня Ферми. Этот эффект, обратный наблюдаемому в [11], обнаруживается как в случае небольшого изменения заполнения зон, меняющихся слабо в силу сохранения кристаллической структуры (переходы от Nb к Mo и от Ta к W), так и в случае существенного изменения и заполнения зон, и самой зонной структуры (переходы от Mo к Rh и от W к Ir).

В количественном отношении изменения в $\tau(E - E_F)$ при движении вдоль $4d$ - и $5d$ -периодов во многом отличаются, несмотря на общую тенденцию в изменениях формы ПЭС. Так, например, близость отношений

$\tau^{\text{Mo}}/\tau^{\text{Rh}}$ и $\tau^{\text{W}}/\tau^{\text{Ta}}$ при $(E - E_F) < 0$ и величина отношения $\tau^{\text{Nb}}/\tau^{\text{Rh}} \sim 1.2$ в указанном интервале энергий свидетельствуют о том, что переход от W к Ta (ОЦК \rightarrow ОЦК) дает практически такой же эффект, как переход от Mo к Rh (ОЦК \rightarrow ГЦК), тогда как эффект, сопровождающий переход от W к Ir (ОЦК \rightarrow ГЦК), близок по величине к изменениям в $\tau(E - E_F)$ при переходе от Mo к Nb (ОЦК \rightarrow ОЦК). Таким образом, за ПЭС следует признать важную, но не определяющую роль в формировании вида зависимости $\tau(E - E_F)$. Другими словами, описание времени жизни квазичастиц возбуждений не исчерпывается лишь анализом формы ПЭС в области E_F .

Действительно, в рамках упрощенной схемы, основанной на „золотом правиле“ Ферми, обратное время жизни квазичастиц определяется произведением конволюции плотности занятых и незанятых электронных состояний $C(\omega)$ и матричного элемента $|M(\omega)|^2$, зависящих от энергии возбуждения ω (см., например, [39,40]). Это означает, что форма ПЭС, определяемая особенностями одноэлектронного энергетического спектра, влияет на τ опосредованно через конволюцию, а дополнительным фактором влияния является матричный элемент, учитывающий эффекты экранирования кулоновского взаимодействия электронов.¹

Согласно соотношению (18), свойства диэлектрического экранирования в системе определяются характеристиками начальных и конечных состояний возможных внутри- и межзонных переходов в интервале 2ω , центрированном на уровне Ферми. В рассматриваемых переходных металлах это преимущественно локализованные d -состояния. Таким образом, можно предположить, что при доминирующей роли d -состояний в формировании ПЭС металлов d -периодов поведение матричного элемента $|M(\omega)|^2$ в основном определяется переходами из d - в d -состояния. В рамках используемого в работе GW -приближения это предположение можно проверить, представив поляризационную функцию как $P^0 = P_d^0 + P_r^0$ — сумму вкладов от d - d -переходов P_d^0 и всех остальных P_r^0 , а затем переписав экранированный потенциал как $W = W_d[1 - W_d P_r^0]^{-1}$, где $W_d = v_c[1 - v_c P_d^0]^{-1}$ [42,43]. Считая малой разность $W - W_d$, расчет мнимой части собственной энергии (14) и (15) можно проводить с W_d вместо полного экранированного взаимодействия W , при этом нормированный базис product-орбиталей $\{B_{ki}\}$ составляется лишь на основе произведений ЛМТО d -симметрии. В этом случае оптимизированный базис product-орбиталей содержит 15 ортонормированных функций вместо 40, что существенным образом сокращает расчетное время.

¹ Согласно [41], физический смысл произведения $C(\omega)|M(\omega)|^2$ заключается в том, что возбужденное состояние системы, возникающее при передаче ей энергии от одиночной частицы, является некогерентной комбинацией электрон-дырочных возбуждений, каждое из которых распадается в соответствии со своим временем жизни. В этом смысле конволюция является плотностью электрон-дырочных возбужденных состояний при энергии передачи ω , а матричный элемент $|M(\omega)|^2$ характеризует среднюю скорость распада этих состояний.

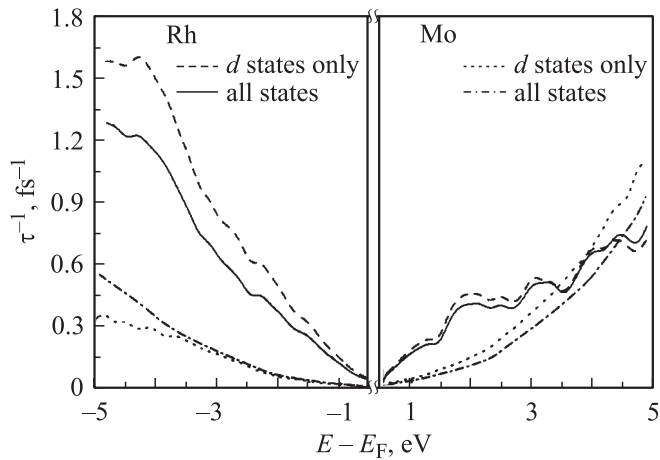


Рис. 5. Обратное усредненное время жизни, полученное с учетом состояний s -, p - и d -типа (all states) и только d -состояний.

Результаты такого расчета для Mo и Rh представлены на рис. 5, из которого видно, что в целом полученные кривые для τ^{-1} хорошо воспроизводят данные полного расчета: наибольшие отклонения ($\sim 30\%$) наблюдаются в области дырочных возбуждений. При этом стоит отметить, что учет, например, только sp -состояний приводит к понижению обратного времени жизни более чем в 2 раза. Как показал расчет, аналогичная ситуация наблюдается и в случае других d -металлов. Это означает, что в рассмотренных переходных металлах, как и в случае со сменой кристаллических структур, обусловленной в конечном итоге различием в спектре валентных d -электронов (см., например, [44,45]), время жизни квазичастичных возбуждений главным образом определяется плотностью электронных d -состояний, локализованных в области уровня Ферми, и электронным взаимодействием, экранированным d -электронами.

5. Заключение

В работе в рамках GW -приближения проведен анализ влияния формы, ширины и заполнения зон на энергетическую зависимость времени жизни τ квазичастичных возбуждений в кубических парамагнитных d -переходных металлах. Рассмотрены металлы с почти наполовину (V, Nb, Ta, Mo, W) и почти полностью заполненной (Rh, Ir) d -зоной. Установлено, что учет реалистичной зонной структуры переходных металлов приводит к энергетической зависимости времени жизни возбуждений, отличной от той, которая получается в подходе свободных электронов. Обнаружено, что металлы одной и той же группы, обладающие близкими по форме ПЭС, характеризуются временами жизни одного порядка. При движении вдоль d -периодов от V, Nb (Ta) к Mo (W) заметное снижение ПЭС, локализованных в области энергии Ферми, приводит к резкому увеличению значений τ . При переходе от Mo (W) к Rh (Ir) — металлам конца d -

периодов — ПЭС снова повышается, что влечет за собой уменьшение времени жизни почти до значений, полученных для Nb (Ta). Однако изменения в энергетических зависимостях при движении вдоль $4d$ - и $5d$ -периодов в количественном отношении во многом отличаются, несмотря на общую тенденцию в изменениях формы ПЭС. Это обусловлено различиями в экранировании электронного взаимодействия. В работе показано, что в рассмотренных d -переходных металлах экранировка электронного взаимодействия главным образом осуществляется локализованными d -электронами. Из сравнения с экспериментальными данными, полученными методом двухфотонной фотоэмиссионной спектроскопии с временным разрешением, делается предположение о том, что выявленные закономерности носят фундаментальный характер и при выходе за пределы GW -приближения не претерпевают значительных изменений.

Список литературы

- [1] T. Banerjee, E. Haq, M.H. Siekman, J.C. Lodder, R. Jansen. Phys. Rev. Lett. **94**, 027 204 (2005).
- [2] E.V. Chulkov, A.G. Borisov, J.-P. Gauyacq, D. Sánchez-Portal, V.M. Silkin, V.P. Zhukov, P.M. Echenique. Chem. Rev. (Washington, D.C.) **106**, 4160 (2006).
- [3] C.A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, D.A. Mantell, J. Cao, Y. Gao. Phys. Rev. B **50**, 8957 (1994).
- [4] T. Hertel, E. Koesel, M. Wolf, G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
- [5] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, W. Weber, R. Burgermeister, D. Oberli, H.C. Siegmann. Phys. Rev. Lett. **79**, 5158 (1997).
- [6] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek. Phys. Rev. B **55**, 10 869 (1997).
- [7] E. Koesel, A. Hotzel, M. Wolf. Phys. Rev. B **57**, 12 812 (1998).
- [8] V.P. Zhukov, O. Andreyev, D. Hoffman, M. Bauer, M. Aeschlimann, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **70**, 233 106 (2004).
- [9] A. Mönnich, J. Lange, M. Bauer, M. Aeschlimann, I.A. Nechaev, V.P. Zhukov, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **74**, 035 102 (2006).
- [10] R. Knorren, K.H. Bennemann, R. Burgermeister, M. Aeschlimann. Phys. Rev. B **61**, 9427 (2000).
- [11] J.J. Quin. Phys. Rev. **126**, 1453 (1962).
- [12] L. Hedin. Phys. Rev. **139**, A 796 (1965).
- [13] G.D. Mahan. Comments Cond. Matter. Phys. **16**, 333 (1994).
- [14] C.F. Richardson, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. B **50**, 8170 (1994).
- [15] M. Springer, F. Aryasetiawan, K. Karlsson. Phys. Rev. Lett. **80**, 2389 (1998).
- [16] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. Lett. **93**, 096 401 (2004).
- [17] I.A. Nechaev, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **71**, 115 104 (2005).
- [18] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **72**, 155 109 (2005).
- [19] I.A. Nechaev, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **73**, 165 112 (2006).
- [20] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. Del Sole, L. Reining. Phys. Rev. Lett. **94**, 186 402 (2005).

- [21] W.G. Aulbur, L. Jönsson, J. Wilkins. In: Solid state physics / Eds H. Ehrenreich, F. Saepen. Academic Press, N. Y. (2000). V. 54. P. 1.
- [22] S.V. Faleev, M. van Schilfgaarde, T. Kotani. Phys. Rev. Lett. **93**, 126 406 (2004); K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, N.E. Zein. Phys. Rev. B **73**, 073 105 (2006).
- [23] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, A. Rubio. Chem. Phys. **251**, 1 (2000).
- [24] F. Ladstädter, U. Hohenester, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl. Phys. Rev. B **70**, 235 125 (2004).
- [25] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, I.G. de Gurtubay, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **64**, 195 112 (2001).
- [26] F. Lanstädter, P.F. de Pablos, U. Hohenester, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, P.L. de Andres, F.J. Garcia-Vidal, F. Flores. Phys. Rev. B **68**, 085 107 (2003).
- [27] M.R. Bacelar, W.-D. Schöne, R. Keyling, W. Ekardt. Phys. Rev. B **66**, 153 101 (2002).
- [28] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **65**, 115 116 (2002).
- [29] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **73**, 125 105 (2006).
- [30] D.A. Papaconstantopoulos. Handbook of the band structure of elemental solids. Plenum Press, N. Y. (1986). 422. p.
- [31] A.L. Fetter, J.D. Walecka. Quantum theory of many-particle systems. McGraw-Hill, N. Y. (1971). 617 p.
- [32] J.C. Inkson. Many-body theory of solids. Plenum, N. Y. (1984). 331 p.
- [33] U. von Barth, B. Holm. Phys. Rev. B **54**, 8411 (1996); B. Holm, U. von Barth. Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [34] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965); P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).
- [35] F. Aryasetiawan. In: Strong Coulomb correlations in electronic structure calculations / Ed. V.I. Anisimov. Gordon and Beach, Singapore (2001). P. 1.
- [36] G.F. Giuliani, G. Vignale. Quantum theory of the electron liquid. Cambridge University Press, Cambridge (2005). 777 p.
- [37] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 3060 (1973).
- [38] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. Phys. Rev. B **49**, 16 214 (1994).
- [39] E. Zarate, P. Apell, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **60**, 2326 (1999).
- [40] D.R. Penn, S.P. Apell, S.M. Girvin. Phys. Rev. Lett. **55**, 518 (1985); Phys. Rev. B **32**, 7753 (1985).
- [41] P. Nozieres. Theory of interacting Fermi systems. Addison-Wesley, Massachusetts (1997). 370 p.
- [42] F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, A.I. Lichtenstein. Phys. Rev. B **70**, 195 104 (2004).
- [43] I.V. Solov'yev, M. Imada. Phys. Rev. B **71**, 045 103 (2005).
- [44] Д.Г. Петтифор. Физическое металловедение. Атомное строение металлов и сплавов. Металлургия, М. (1987). 625 с.
- [45] J. Kübler. Theory of itinerant electron magnetism. Oxford University Press, Oxford (2000). 427 p.