

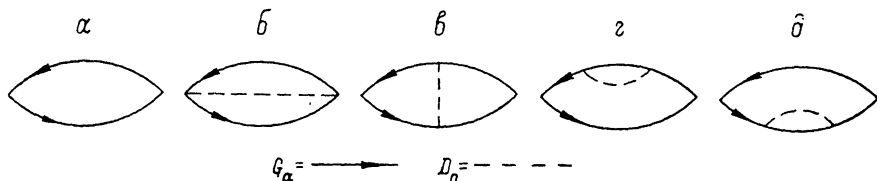
УДК 530.213

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЙ МЕХАНИЗМ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ

А. И. Воложитин

Вычислена температурная зависимость ширины спектральной линии для локального колебания при электронно-дырочном механизме уширения. Показано, что основной температурный вклад возникает в четвертом порядке ряда теории возмущений. Этот вклад пропорционален температуре и связан с дефазировкой колебаний за счет упругих столкновений с электронами металла.

Электронно-дырочный механизм (ЭДМ) является одним из основных механизмов уширения спектральной линии для высокочастотного локального колебания. ЭДМ связан с возбуждением и упругим рассеянием электронно-дырочных пар металла, что приводит к затуханию и дефазировке



Диаграммы второго и четвертого порядков ряда теории возмущений для поляризационного оператора $\Pi(\omega)$ фоновой функции Грина.

локального колебания. В настоящее время ЭДМ привлекает особенно пристальное внимание, что связано с бурным развитием колебательной спектроскопии адсорбатов [1-4]. В частности, с помощью ЭДМ можно объяснить уширение спектральных линий для колебаний Н на W (100) и С—О на Cu (100) [1-4]. Несмотря на то что в настоящее время имеется довольно обширная литература по исследованию ЭДМ [1-4], температурная зависимость ширины спектральной линии при ЭДМ исследована недостаточно полно. В работе [4] было показано, что во втором порядке теории возмущений имеется температурный вклад $\sim T^2$. Этот вклад связан с затуханием колебаний. В то же время в четвертом порядке теории возмущений возникают члены, связанные с дефазировкой колебаний, которые могут оказаться доминирующими. В недавней работе [5] был получен вклад от дефазировки за счет упругого рассеяния электронно-дырочных пар, который $\sim T^3$. Однако в работе учитывались не все члены четвертого порядка. Расчет температурной зависимости ширины линии при ЭДМ с учетом всех членов ряда теории возмущений до четвертого порядка включительно приводится в настоящей работе.

Гамильтониан, описывающий взаимодействие локального колебания молекулы с электронами металла, запишем в виде

$$H = \varepsilon_a(Q) n_a + \sum_k \varepsilon_k n_k + \sum_k (V_k c_k^\dagger c_a + \text{э. с.}) + \omega_0 b^\dagger b, \quad (1)$$

где $n_a = c_a^\dagger c_a$; $n_k = c_k^\dagger c_k$; c_a^\dagger и c_a — операторы рождения электрона в состояниях молекулы $|a\rangle$ и металла $|k\rangle$ с энергиями ε_a и ε_k ; b^\dagger — опера-

тор рождения фонона для локального колебания с частотой ω_0 ; $Q = (2m\omega_0)^{-1/2}(b^+ + b)$ — нормальная координата колебаний; V_k — матричный элемент гибридизации. Зависимость V_k от Q не учитывается, так как это качественно не меняет результата. Для малых колебаний $\varepsilon_a(Q)$ можно разложить в ряд по степеням Q и учесть только низшие члены разложения. Форма спектральной линии определяется выражением

$$L(\omega) \sim -\text{Im } D_R(\omega + i\delta), \quad (2)$$

где $D_R(\omega)$ — запаздывающая фононная функция Грина. Вместо $D_R(\omega)$ будем рассматривать температурную функцию Грина $D(i\omega_n)$ ($\omega_n = 2\pi nT$), для которой существует диаграммная техника. Функция Грина $D_R(\omega + i\delta)$ может быть получена путем аналитического продолжения $D(i\omega_n)$ с дискретного множества точек $z = 2\pi inT$ на действительную ось в верхней полуплоскости комплексной плоскости [6]. Диаграммы, которые дают вклад в поляризационный оператор $\Pi(i\omega_n)$ функции Грина $D(i\omega_n)$ во втором и четвертом порядках теории возмущений, показаны на рисунке. Этим диаграммам соответствуют аналитические выражения

$$\Pi_a(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_1)^2 \sum_{n'} G_a(i\omega_n + i\omega_{n'}) G_a(i\omega_{n'}), \quad (3)$$

$$\Pi_b(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_2)^2 \sum_{n', n''} G_a(i\omega_{n'} + i\omega_{n''}) G_a(i\omega_{n''}) D_0(i\omega_n - i\omega_{n'}), \quad (4)$$

$$\Pi_c(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_1)^4 \sum_{n', n''} G_a(i\omega_n + i\omega_{n'}) G_a(i\omega_n + i\omega_{n''}) G_a(i\omega_{n''}) D_0(i\omega_n - i\omega_{n''}), \quad (5)$$

$$\Pi_d(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_1)^4 \sum_{n', n''} G_a^2(i\omega_{n'} + i\omega_n) G_a(i\omega_n + i\omega_{n''}) G_a(i\omega_{n''}) D_0(i\omega_{n'} - i\omega_{n''}), \quad (6)$$

$$\Pi_\partial(i\omega_n) = \Pi_d(-i\omega_n), \quad (7)$$

где $\delta\varepsilon_1 = \varepsilon'_a Q_0$, $\delta\varepsilon_2 = \varepsilon''_a Q_0^2$, $Q_0 = (2m\omega_0)^{-1/2}$ — амплитуда нулевых колебаний. В формулах (3)–(6) суммирование ведется по фермионным частотам $\omega_n = (2n + 1)\pi T$. Электронная $G_a(i\omega_n)$ и фононная $D_0(i\omega_n)$ функции Грина определяются формулами

$$G_a(i\omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_a(\varepsilon) d\varepsilon}{i\omega_n - \varepsilon}, \quad (8)$$

$$D_0(i\omega_n) = 2\omega_0 / [(i\omega_n)^2 - \omega_0^2], \quad (9)$$

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Delta^2}, \quad (10)$$

где Δ — ширина электронного уровня молекулы. В настоящей работе начало отсчета энергии совпадает с уровнем химического потенциала, т. е. $\mu = 0$. После подстановки (8)–(9) в формулы (3)–(7) суммирование по фермионным частотам может быть выполнено с помощью известных правил суммирования [6]. После суммирования получим

$$\Pi_a(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_1)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{\rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon')}{i\omega_n + \varepsilon' - \varepsilon} [f(\varepsilon') - f(\varepsilon)], \quad (11)$$

$$\Pi_b(i\omega_n) = (\delta\varepsilon_2)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' [1 + n(\omega_0) - f(\varepsilon)] \left\{ \frac{f(\varepsilon') - f(\varepsilon + \omega_0)}{i\omega_n + \varepsilon' - \varepsilon - \omega_0} - \frac{f(\varepsilon') - f(\varepsilon - \omega_0)}{i\omega_n + \varepsilon' - \varepsilon + \omega_0} \right\} \rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon'), \quad (12)$$

$$\Pi_c(i\omega_n) = \Pi_g(i\omega_n) + \Pi_e(i\omega_n) + \Pi_\partial(i\omega_n) = \Pi'_c +$$

$$+ (\delta\varepsilon_1)^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{f(\varepsilon)f(\varepsilon')}{i\omega_n - \omega_0 + \varepsilon' - \varepsilon} (G_\alpha(\varepsilon + i\omega_n) + G_\alpha(\varepsilon' - i\omega_n))^2 \rho_\alpha(\varepsilon) \rho_\alpha(\varepsilon'), \quad (13)$$

$$f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/T) + 1]^{-1}, \quad n(\omega) = [\exp(\omega/T) - 1]^{-1},$$

где Π'_c обозначает члены, которые дают малый вклад в температурную зависимость ширины линии. Ширина спектральной линии определяется выражением

$$\Gamma = -2 \operatorname{Im} \Pi(\omega_0 + i\delta), \quad (14)$$

откуда в квазиadiaбатическом пределе ($\Delta \gg \omega_0$) получаем

$$\Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha(0) + \frac{\pi^2}{6} \left. \frac{\partial^2 \Gamma_\alpha(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} T^2, \quad (15)$$

$$\Gamma_\alpha(\varepsilon) = 2\pi\omega_0 (\delta\varepsilon_1 \rho_\alpha(\varepsilon))^2, \quad (16)$$

$$\Gamma_g = 2\pi\omega_0 (\delta\varepsilon_2 \rho_g(0))^2 T, \quad (17)$$

$$\Gamma_c = 8\pi (\delta\varepsilon_1)^4 (G'_\alpha(0))^2 \rho_\alpha^2(0) T, \quad (18)$$

$$G'_\alpha(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_\alpha) / [(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)^2 + \Delta^2]. \quad (19)$$

При получении (18) учтено, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) f^2(\varepsilon) d\varepsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon + \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \simeq$$

$$\simeq T \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + (\text{члены } \sim T^2) \simeq -T\Phi(0) + (\text{члены } \sim (T/\Delta)^2). \quad (20)$$

Сделаем оценки различных вкладов. Так как

$$\partial^2 \Gamma_\alpha / \partial \varepsilon^2 \sim \Gamma_\alpha(0) / \Delta^2,$$

$\delta\varepsilon_2 \sim \delta\varepsilon_1 Q_0/d$, где d — расстояние, на котором существенно меняется положение электронного уровня молекулы, то при $|\varepsilon_\alpha| \sim \Delta$ получаем

$$\delta\Gamma_\alpha / \Gamma_\alpha \sim (T/\Delta)^2, \quad \delta\Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha - \Gamma_\alpha(0), \quad (21)$$

$$\Gamma_g / \Gamma_\alpha \sim (Q_0/d)^2 T/\omega_0, \quad (22)$$

$$\Gamma_c / \Gamma_\alpha \sim 4\pi^2 (\delta\varepsilon_1/\Delta)^2 (T/\omega_0). \quad (23)$$

Учитывая, что для типичных хемосорбционных систем $Q_0/d \sim 10^{-1} \div 10^{-2}$, $\delta\varepsilon_1/\Delta \sim 10^{-1} \div 10^{-2}$, $\omega_0/\Delta \sim 10^{-1}$, в интервале температур $T/\omega_0 \sim 1 \div 10^{-1}$ получим

$$\delta\Gamma_\alpha / \Gamma_\alpha \sim 10^{-2} \div 10^{-6},$$

$$\Gamma_g / \Gamma_\alpha \sim 10^{-2} \div 10^{-5}, \quad \Gamma_c / \Gamma_\alpha \sim 10^{-1} \div 10^{-4}.$$

Можно также показать, что отношение вклада, вычисленного в работе [5], к Γ_c оказывается $\sim (T/\Delta)^2 \ll 1$. Большое значение для вклада $\sim T^3$, полученное в работе [5] для колебаний С—О на поверхности Ni (111) при комнатной температуре, связано с нереалистическим выбором значения плотности состояний $\rho_\alpha(0)$ при адсорбции СО на Ni (111). Для наиболее исследованной системы колебаний связи С—О при адсорбции на Cu (100) с использованием известных [4] значений параметров при комнатной температуре можно получить, что $\delta\Gamma_\alpha \sim \Gamma_g \sim \Gamma_c \sim 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, в то время как $\Gamma_\alpha \simeq 4 \text{ см}^{-1}$, т. е. температурный вклад оказывается малым. Температурный вклад может быть значительным при высоких температурах и сильном электрон-фононном взаимодействии, когда $T \sim \omega_0$, $\delta\varepsilon_1 \sim \Delta$. Так как $\delta\varepsilon_1 \sim Q_0$, то эти условия наиболее легко могут быть выполнены для локальных колебаний H , когда электронный резонанс является достаточно узким.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Gadzuk J. W., Luntz A. C.* Surf. Sci., 1984, vol. 144, N 2—3, p. 429—450.
- [2] *Tobin R. G.* Surf. Sci., 1987, vol. 183, N 1—2, p. 226—250.
- [3] *Langreth D. C.* Physica Scripta, 1987, vol. 35, p. 185—192.
- [4] *Volokitin A. I., Braun O. M., Yakovlev V. M.* Surf. Sci., 1986, vol. 172, N 1, p. 31—46.
- [5] *Moravitz H.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 26, p. 2778—2781.
- [6] *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости. М.: Наука, 1970. 311 с.

Куйбышевский политехнический
институт им. В. В. Куйбышева
Куйбышев

Поступило в Редакцию
19 ноября 1987 г.
