

СОБСТВЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ И РЕЗОНАНСЫ ПОТЕНЦИАЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (110) БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЭНЕРГИИ И ВРЕМЕНА ЖИЗНИ

С. С. Циркин^{a*}, Е. В. Чулков^b

^a Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

^b Departamento de Física de Materiales UPV/EHU, Centro de Física de Materiales CFM-MPC and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU
20080, San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

Поступила в редакцию 12 июня 2013 г.

Исследованы энергии и времена жизни резонансов потенциала изображения в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхностях Cu(110), Ag(110) и Au(110), а также энергии состояний потенциала изображения на Pd(110). Показано, что в точке $\bar{\Gamma}$ каждому квантовому числу n соответствует пара состояний (резонансов) потенциала изображения n^+ и n^- . Средняя энергия пары собственных состояний (резонансов) для $n \geq 2$ с хорошей точностью описывается формулой $\bar{E}_n = (E_{n^+} + E_{n^-}) = E_0 - (0.85 \text{ эВ})/(n + \delta)^2$, где δ — квантовый дефект, $E_0 = (1/2m_e)(\hbar\pi/a)^2$, a — параметр решетки. Энергия расщепления пары собственных состояний (резонансов) подчиняется закону $\Delta E_n = E_{n^+} - E_{n^-} \propto n^{-3}$. Времена жизни $\tau_{n\pm}$ резонансов потенциала изображения пропорциональны n^3 .

DOI: 10.7868/S0044451014020011

1. ВВЕДЕНИЕ

Электронные возбуждения в состояниях потенциала изображения (СПИ) [1–6] возникают на металлических поверхностях в результате взаимодействия электрона, помещенного перед поверхностью, с наведенным в металле зарядом. Вблизи центра поверхностной зоны Бриллюэна (точки $\bar{\Gamma}$) состояния потенциала изображения образуют серию Ридберга [1, 2]:

$$E_n(k) = -\frac{0.85 \text{ эВ}}{(n + \delta)^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad (1)$$

где $n=1,2,\dots$ — главное квантовое число, δ — квантовый дефект, k — волновой вектор, параллельный поверхности, а эффективные массы m_n^* близки к массам свободных электронов. Благодаря хорошо определенному спектру СПИ, лежащему в запрещенной локальной щели, эти состояния широко использовались в качестве модельной системы для теоретического и экспериментального изучения дина-

ми электронных возбуждений на металлических поверхностях [7, 8].

Резонансы потенциала изображения (РПИ) формируются при вырождении СПИ с объемными состояниями. Ранее экспериментально удавалось наблюдать только РПИ с небольшими квантовыми числами $n \leq 3$ [2, 9–12], поскольку энергии РПИ с большими квантовыми числами лежат близко друг к другу. Следовательно, необходимо высокое разрешение по энергии, чтобы различить эти состояния как отдельные фотоэмиссионные пики. Однако достигнутый в последнее время прогресс в двухфотонной фотоэмиссии с временным разрешением позволяет измерять энергии и времена жизни РПИ с более высокими квантовыми числами [13, 14].

Скорость затухания (ширина линии) $\Gamma = \hbar/\tau$ (где τ — время жизни) электронного возбуждения определяется четырьмя различными процессами: неупругим электрон-электронным рассеянием [15, 16], электрон-фононным рассеянием [17], рассеянием на дефектах [18, 19] и туннелированием электронов в объем [20]. Ранее было показано [21–24], что электрон-фононное рассеяние дает малый вклад в скорость затухания электронов в СПИ даже для пер-

*E-mail: tsirkinss@gmail.com

вого СПИ, которое существенно проникает вглубь кристалла. В работе [25] было показано, что РПИ практически не проникают в объем, следовательно, электрон-фононное рассеяние, а также электрон-электронное рассеяние и рассеяние на дефектах дают незначительный вклад в ширины линий РПИ. Таким образом, затухание электронных возбуждений в РПИ в основном обусловлено туннелированием электронов в объем.

Большинство экспериментальных [4, 9, 11, 13, 14, 21, 26–33] и теоретических [20, 21, 30–32, 34–38] исследований энергий и времен жизни состояний и резонансов потенциала изображения на металлических поверхностях ограничиваются окрестностью точки $\bar{\Gamma}$ двумерной зоны Бриллюэна. Лишь в нескольких достаточно старых работах [39–42] были измерены энергии СПИ вблизи границы поверхностной зоны Бриллюэна. Анализ дисперсии СПИ на поверхностях (110) вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ ранее был проведен лишь в рамках простых моделей [43, 44]. Исследования времен жизни РПИ в точке \bar{Y} поверхности (110) ГЦК-металлов, насколько известно авторам, до сих пор не проводились.

Теоретические исследования энергий и времен жизни РПИ на плотноупакованных поверхностях металлов ранее проводились методом распространения волновых пакетов [12, 20, 32, 35]. В работах [36–38] РПИ также были исследованы на основе функций Грина, однако информация о временах жизни РПИ не извлекалась. Недавно метод функций Грина был применен для исследований времен жизни РПИ в точке $\bar{\Gamma}$ на плотноупакованных поверхностях ряда металлов [25]. При этом электронная структура поверхности моделировалась одномерным псевдопотенциалом [34], а энергии и времена жизни возбуждений определялись из положения полюсов функции Грина. Полученные в работе [25] времена жизни РПИ хорошо согласуются с экспериментальными данными [9, 11, 13, 14, 33] и данными, полученными методом распространения волновых пакетов [12, 20].

В настоящей работе метод, разработанный в работе [25], обобщен на случай поверхностей (110) ГЦК-металлов, электронная структура которых моделируется двумерным псевдопотенциалом [45, 46]. На основе развитого формализма рассчитаны энергии и времена жизни РПИ в точке \bar{Y} на нереконструированных поверхностях (110) меди, серебра и золота. Кроме того, мы подробно исследуем спектр СПИ на поверхности Pd(110), что помогает лучше понять природу состояний и резонансов потенциала изображения в точке \bar{Y} . На основе полученных

данных проанализированы закономерности изменения энергии и времени жизни РПИ при изменении квантового числа n .

В работе использована следующая система координат: ось z направлена вдоль направления [110] (перпендикулярно поверхности), а оси x и y — соответственно вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[001]$ (см. ниже рис. 3z). Начало отсчета координат соответствует положению атома во внешнем слое. Все уравнения записаны в атомной системе единиц, т.е. $e^2 = \hbar = m_e = 1$. Если не оговорено иное, энергии отсчитываются от вакуумного уровня.

2. МЕТОД

Для описания электронной структуры поверхности используется двумерная псевдопотенциальная модель, развитая в работах [45, 46]. Ранее данная модель была применена для изучения вкладов электрон-электронного [47–49] и электрон-фононного [24, 50, 51] рассеяния во времена жизни электронных и дырочных возбуждений на поверхностях (110) различных ГЦК-металлов.

В данной модели электронная структура поверхности описывается модельным псевдопотенциалом, изменяющимся в направлениях [110] (z , перпендикулярно поверхности) и [001] (y). Внутри кристалла ($z < 0$) потенциал периодичен и имеет вид

$$V(y, z) = V_0 + 2V_g \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{a}z\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right), \quad (2)$$

где a — параметр решетки, V_g и V_0 — фурье-компоненты объемного потенциала, определяющие положение и ширину энергетической щели в точке \bar{Y} . При $z > 0$ потенциал является гладким продолжением объемного потенциала (2) и имеет вид

$$V(y, z) = V^{(0)}(z) + V^{(1)}(z) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right), \quad (3)$$

где

$$V^{(0)}(z < 0) = V_0, \quad V^{(1)}(z < 0) = 2V_g \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{a}z\right).$$

Вдали от поверхности потенциал (3) сходится к потенциалу изображения $V(z) = (4(z - z_{im}))^{-1}$, где z_{im} — положение плоскости изображения. Зависимая от y компонента потенциала экспоненциально затухает при удалении от поверхности:

$$V^{(1)}(z) \propto \exp(-2\pi z/a) \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \quad (4)$$

Для расчета функции Грина полубесконечно-го металла используется метод сшивки функций Грина [52]. Данный метод позволяет рассчитать функцию Грина системы на основе функций Грина, определенных только в отдельных частях системы. Разделим нашу систему на три области: объемную область I : $z < 0$, область потенциала изображения II : $0 < z < L$ и вакуумную область III : $L < z$. Размер области потенциала изображения L выбирается достаточно большой (около 1500 ат. ед.), чтобы локальная плотность состояний $LDOS(\omega, z) = -\text{Im}G(z, z, \omega)$ была близка к нулю при $z \rightarrow L$ для частот ω , соответствующих рассматриваемым резонансам. Рассчитаем соответствующие функции Грина, удовлетворяющие граничным условиям Неймана при $z = 0$:

$$\partial_z G_{I,II,III}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)|_{z=0, z=L} = 0, \quad (5)$$

где $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Перейдем к фурье-представлению по координатам x и y :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \times \\ \times \sum_{g_y, g'_y} \exp(i(g_y y - g'_y y')) \mathbf{G}^{g_y g'_y}(z, z', \mathbf{k}, \omega), \quad (6)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, $g_y, g'_y = 2\pi m/a$, m — целое число, а функция $\mathbf{G}^{g_y g'_y}(z, z', \mathbf{k}, \omega)$ является матрицей по индексам g_y, g'_y . Детали расчета матриц \mathbf{G}_I , \mathbf{G}_{II} и \mathbf{G}_{III} изложены в Приложении. Далее для краткости в уравнениях будем опускать индексы g_y, g'_y , а также аргументы (\mathbf{k}, ω) , подразумевая что все функции Грина в уравнении вычисляются при одних и тех же значениях частоты и волнового вектора.

Согласно работе [52], функция Грина непрерывна во всем пространстве для $z' \in II$ и равна

$$z \in I: \mathbf{G}(z, z') = -\mathbf{G}_I(z, 0)\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=0}, \quad (7)$$

$$z \in II: \mathbf{G}(z, z') = \mathbf{G}_{II}(z, 0)\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=0} - \\ - \mathbf{G}_{II}(z, L)\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=L} + \mathbf{G}_{II}(z, z'), \quad (8)$$

$$z \in III: \mathbf{G}(z, z') = \mathbf{G}_{III}(z, L)\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=L}. \quad (9)$$

Запишем условия непрерывности функции Грина в точках $z = 0$ и $z = L$ и получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными матрицами $\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=0}$ и $\partial_{z_s} \mathbf{G}(z_s, z')|_{z_s=L}$. Решая эту

систему и подставляя полученные значения в формулу (8), получаем для случая $z, z' \in II$:

$$\mathbf{G}(z, z') = \mathbf{G}_{II}(z, z') - \left\{ \mathbf{G}_{II}(z, 0)\mathbf{K}_{11}\mathbf{G}_{II}(0, z') + \right. \\ \left. + \mathbf{G}_{II}(z, L)\mathbf{K}_{22}\mathbf{G}_{II}(L, z') - \mathbf{G}_{II}(z, 0)\mathbf{K}_{12}\mathbf{G}_{II}(L, z') - \right. \\ \left. - \mathbf{G}_{II}(z, L)\mathbf{K}_{21}\mathbf{G}_{II}(0, z') \right\}. \quad (10)$$

Аналогично для $z, z' \in I$ получаем

$$\mathbf{G}(z, z') = \mathbf{G}_I(z, z') - \mathbf{G}_I(z, 0)\mathbf{K}_{11}\mathbf{G}_I(0, z') \quad (11)$$

и для $z, z' \in III$ —

$$\mathbf{G}(z, z') = \\ = \mathbf{G}_{III}(z, z') - \mathbf{G}_{III}(z, L)\mathbf{K}_{22}\mathbf{G}_{III}(L, z'). \quad (12)$$

Здесь

$$\mathbf{M}_{11} = \mathbf{G}_{II}(0, 0) + \mathbf{G}_I(0, 0), \quad (13a)$$

$$\mathbf{M}_{22} = \mathbf{G}_{II}(L, L) + \mathbf{G}_{III}(L, L), \quad (13b)$$

$$\mathbf{M}_{12} = \mathbf{M}_{21}^T = -\mathbf{G}_{II}(0, L), \quad (13c)$$

$$\mathbf{K}_{11} = (\mathbf{M}_{11} - \mathbf{M}_{12}\mathbf{M}_{22}^{-1}\mathbf{M}_{21})^{-1}, \quad (13d)$$

$$\mathbf{K}_{22} = (\mathbf{M}_{22} - \mathbf{M}_{21}\mathbf{M}_{11}^{-1}\mathbf{M}_{12})^{-1}, \quad (13e)$$

$$\mathbf{K}_{12} = \mathbf{K}_{12}^T = (\mathbf{M}_{21} - \mathbf{M}_{22}\mathbf{M}_{12}^{-1}\mathbf{M}_{11})^{-1}. \quad (13f)$$

Чтобы избежать сингулярностей при обращении матриц, а также при вычислении матриц \mathbf{G}_I , \mathbf{G}_{II} и \mathbf{G}_{III} (см. Приложение), расчеты функции Грина проводятся при комплексных частотах ω , мнимая часть которых существенно меньше ширины рассматриваемых резонансов, $\text{Im} \omega = 0.1$ мэВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состояния потенциала изображения на поверхности Pd(110)

Обсуждение спектра электронных возбуждений, порождаемых потенциалом изображения, начнем с СПИ на поверхности Pd(110). На данной поверхности верхний край щели проекции объемных состояний на поверхностную зону Бриллюэна в точке \bar{Y} располагается на 2.5 эВ выше вакуумного уровня, что несколько выше энергии свободных электронов в данной точке $E_0 = k_{y0}^2/2 = 2.48$ эВ, где $k_{y0} = \pi/a$ — волновой вектор в точке \bar{Y} . Следовательно, серия состояний потенциала изображения в точке \bar{Y} лежит в щели. На рис. 1 приведен спектр состояний потенциала изображения Pd(110) в окрестности точки \bar{Y} , рассчитанный аналогично [46]. На

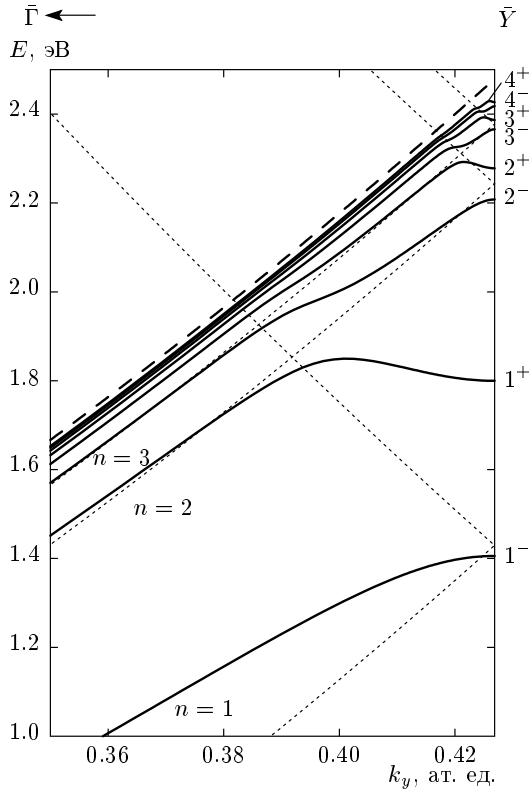


Рис. 1. Сплошные линии — дисперсия состояний потенциала изображения на Pd(110) вблизи точки \bar{Y} . Пунктирные линии — дисперсия СПИ, определенная формулой (1), при $n = 1, 2, 3$; $m^* = 1$, $\delta = -0.10$. Штриховая линия — дисперсия свободных электронов $E = (\hbar k)^2/2m_e$

некотором удалении от точки \bar{Y} дисперсия СПИ похожа на дисперсию свободных электронов и с хорошей точностью описывается уравнением (1). В качестве примера пунктирными линиями на рис. 1 приведена дисперсия (1) для $n = 1, 2, 3$ при $\delta = -0.10$, $m^* = m_e$. Вблизи точки \bar{Y} в силу зависимости потенциала от координаты y график дисперсии отклоняется от квадратичной зависимости. Поскольку зарядовая плотность СПИ с $n \geq 2$ в основном лежит в вакууме на значительном удалении от поверхности, экспоненциально затухающий потенциал $V^{(1)}(z)$ оказывает малое влияние на энергии СПИ и его можно рассматривать как возмущение. Будем считать, что невозмущенные волновые функции СПИ имеют вид

$$\Psi_{nk}(y, z) = \phi_n(z) \exp(ik_y y), \quad (14)$$

где волновой вектор лежит вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{Y}$, а энергии описываются уравнением (1). Волновые векторы $\mathbf{k}_{\bar{Y}} = (0, k_{y0})$ и $-\mathbf{k}_{\bar{Y}}$ являются эквивалент-

ными, поэтому невозмущенные состояния $(n, \mathbf{k}_{\bar{Y}})$ и $(n, -\mathbf{k}_{\bar{Y}})$ вырождены. Вырождение снимается благодаря зависимости потенциала от координаты y , в результате чего формируются четные (n^-) и нечетные (n^+) состояния n^\pm с волновыми функциями

$$\Psi_{n^\pm} = \frac{\phi_n(z)}{\sqrt{2}} (e^{ik_{\bar{Y}}y} \pm e^{-ik_{\bar{Y}}y}) \quad (15)$$

и энергиями

$$E_{n^\pm} = E_0 - \frac{1}{32(n + \delta)^2} \pm \frac{\Delta E_n}{2},$$

где энергия расщепления в рамках теории возмущений равна

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= E_{n^+} - E_{n^-} = \\ &= 2 \left\langle \Psi_{n, -\mathbf{k}_{\bar{Y}}} \left| V^{(1)}(z) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \right| \Psi_{n, \mathbf{k}_{\bar{Y}}} \right\rangle = \\ &= \int dz |\phi_n(z)|^2 V^{(1)}(z). \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, для средней энергии пары СПИ n^\pm в точке \bar{Y} должно выполняться равенство

$$\bar{E}_n = \frac{1}{2} (E_{n^-} + E_{n^+}) = E_0 - \frac{1}{32(n + \delta)^2}. \quad (17)$$

Действительно, рассчитанные энергии СПИ (см. таблицу) с хорошей точностью описываются уравнением (17) при $\delta = -0.10$ для квантовых чисел $n \geq 2$. Рисунок 2а наглядно демонстрирует, что $E_0 - \bar{E}_n \propto n^{-2}$ для больших n . На рис. 2б видно, что энергия расщепления пары СПИ ΔE_n пропорциональна n^{-3} . Данное свойство следует из (16): поскольку потенциал $V^{(1)}(z)$ существенно отличен от нуля только внутри и вблизи кристалла ($z \lesssim 0$), матричный элемент (16) пропорционален весу СПИ внутри кристалла, который в свою очередь пропорционален n^{-3} [1].

На рис. 3а-г приведены зарядовые плотности $|\Psi_{n^\pm}|^2$ СПИ $1^\pm, 2^\pm$. Зарядовая плотность нечетных состояний обращается в нуль при $y = 0$, а максимум зарядовой плотности находится при $y = a/2$. Зарядовая плотность четных состояний, наоборот, обращается в нуль при $y = a/2$, а максимум зарядовой плотности находится при $y = 0$. При этом распределения зарядовой плотности состояний n^+ и n^- вдоль направления $[110]$ очень похожи, однако немного различаются. Поэтому нужно отметить, что уравнение (15) описывает волновые функции лишь качественно.

Таблица. Рассчитанные энергии E_r [мэВ] и ширины линий Γ_r [мэВ] резонансов и состояний потенциала изображения

E_0	Cu(110) 2877		Ag(110) 2252		Au(110) 2260		Pd(110) 2479	
	E_r	Γ_r	E_r	Γ_r	E_r	Γ_r	E_r	Γ_r
1^-	1162	1061	1130	611	1114	773	1406	250*
1^+	1944	547	1541	377	1480	544	1800	170*
2^-	2552	136	1997	94	1998	113	2208	
2^+	2648	88	2057	64	2054	83	2278	
3^-	2752	36	2145	28	2152	32	2366	
3^+	2779	26	2163	21	2168	26	2387	
4^-	2812	14	2194	11	2201	13	2418	
4^+	2823	11	2202	9.0	2208	11	2427	
5^-	2838	6.3	2216	5.1	2224	6.3	2441	
5^+	2843	5.6	2220	4.6	2227	5.6	2445	
δ	-0.25		-0.06		-0.10		-0.10	

Примечание. E_0 [мэВ] = $(\pi/a)^2/2$ — кинетическая энергия свободных электронов в точке \bar{Y} , δ — квантовый дефект.

*Ширины линий СПИ на Pd(110) рассчитаны в работе [48].

3.2. Резонансы потенциала изображения на Cu(110), Ag(110) и Au(110)

На поверхностях Cu(110), Ag(110) и Au(110) щель проекции объемных электронных состояний на зону Бриллюэна поверхности в точке \bar{Y} лежит ниже вакуумного уровня. Поэтому СПИ в этой точке вырождаются с объемными состояниями, в результате чего формируются РПИ. Для исследования свойств РПИ на данных поверхностях были рассчитаны соответствующие функции Грина.

На рис. 4 приведена функция Грина Ag(110) в точке \bar{Y} ($\mathbf{k}_{\bar{Y}} = (0, k_{y0})$, $k_{y0} = \pi/a$) в интервале энергий $0 < \omega < 1900$ мэВ, проинтегрированная по области потенциала изображения:

$$G_{IP}(\omega) = \int_0^L \text{Tr} \mathbf{G}(z, z, \mathbf{k}_{\bar{Y}}, \omega) dz + \sum_{g_y} \frac{iL}{\sqrt{2 \left(\omega - \frac{(k_{y0} + g_y)^2}{2} \right)}}. \quad (18)$$

Второе слагаемое в правой части (18) добавлено, чтобы сократить вклад от свободных электронов

в вакууме, энергии которых лежат выше энергии $E_0 = k_{y0}^2/2$. На зависимости $G_{IP}(\omega)$ в интервале $800 \text{ мэВ} < \omega < 1700 \text{ мэВ}$ видны характерные черты, которые можно отнести к двум полюсам функции Грина при некоторых комплексных энергиях ω_r . Данные полюсы функции Грина соответствуют резонансам потенциала изображения, причем $E_r = \text{Re} \omega_r$ — энергия резонанса, а $\Gamma_r = -2 \text{Im} \omega_r$ — его ширина линии, или скорость затухания соответствующего возбуждения. Чтобы определить точное положение полюсов ω_r , аппроксимируем функцию (18) вблизи энергий пары резонансов (в интервале $600 \text{ мэВ} < \omega < 1800 \text{ мэВ}$) функцией

$$\sum_r \frac{1}{\omega - \omega_r} + \sum_{l=0}^3 A_l \omega^l. \quad (19)$$

Здесь ω_r и A_l — комплексные подгоночные параметры. Первое слагаемое в выражении (19) соответствует вкладу от рассматриваемых полюсов, а второе слагаемое описывает вклады от других полюсов, а также от объемных и вакуумных состояний. В результате получаем РПИ с энергиями 1130 мэВ и 1541 мэВ и соответствующими ширинами 611 мэВ и 377 мэВ. Сплошными линиями на рис. 4 при-

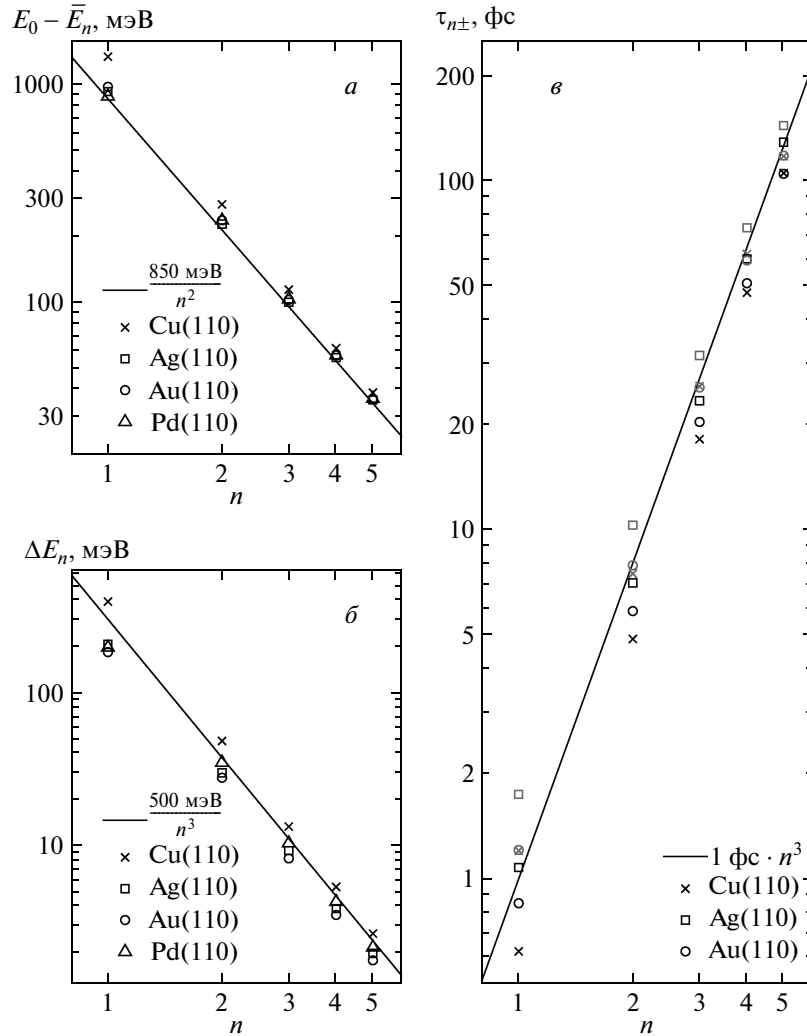


Рис. 2. Средние энергии $\bar{E}_n = (E_{n+} + E_{n-})/2$ (а) и энергии расщепления $\Delta E_n = E_{n+} - E_{n-}$ (б) пар состояний и резонансов потенциала изображения в точке \bar{Y} . в — Времена жизни РПИ в точке \bar{Y} . На рис. а энергии приведены относительно энергии свободных электронов E_0 . На рис. в черные символы соответствуют нечетным резонансам (n^-), серые символы — четным резонансам (n^+). На рисунках используется двойная логарифмическая шкала

ведены аппроксимации функций (19) в интервале $600 \text{ мэВ} < \omega < 1800 \text{ мэВ}$. Как видно из рисунка, функция (19) хорошо аппроксимирует рассчитанную функцию Грина, поэтому можно ожидать, что энергии и ширины резонансов рассчитаны из функции Грина достаточно точно.

На рис. 5 приведены графики плотности состояний в области потенциала изображения $\sigma(\omega) = -\text{Im} G_{IP}(\omega)$ для частот ω , меньших E_0 . На зависимостях $\sigma(\omega)$ присутствуют пики, соответствующие резонансам потенциала изображения. По аналогии с СПИ на поверхности Pd(110) обозначим РПИ в порядке возрастания энергии $1^-, 1^+, 2^-, 2^+$ и т.д.

Отметим, что разность энергий резонансов n^- и n^+ заметно меньше, чем разность энергий резонансов n^\pm и резонансов m^\pm с квантовым числом $m \neq n$. Для Au(110) энергия расщепления пары резонансов $\Delta E_n = E_{n+} - E_{n-}$ существенно меньше ширин этих резонансов, и поэтому пики n^- и n^+ на зависимостях $\sigma(\omega)$ практически сливаются в один пик.

Значения энергий и ширин РПИ определяют аналогично паре резонансов 1^\pm на поверхности Ag(110). Для каждой пары резонансов (n^-, n^+) мы аппроксимируем рассчитанную функцию Грина $G_{IP}(\omega)$ (вещественную и мнимую части) функцией (19) в интервале энергий, который включает энер-

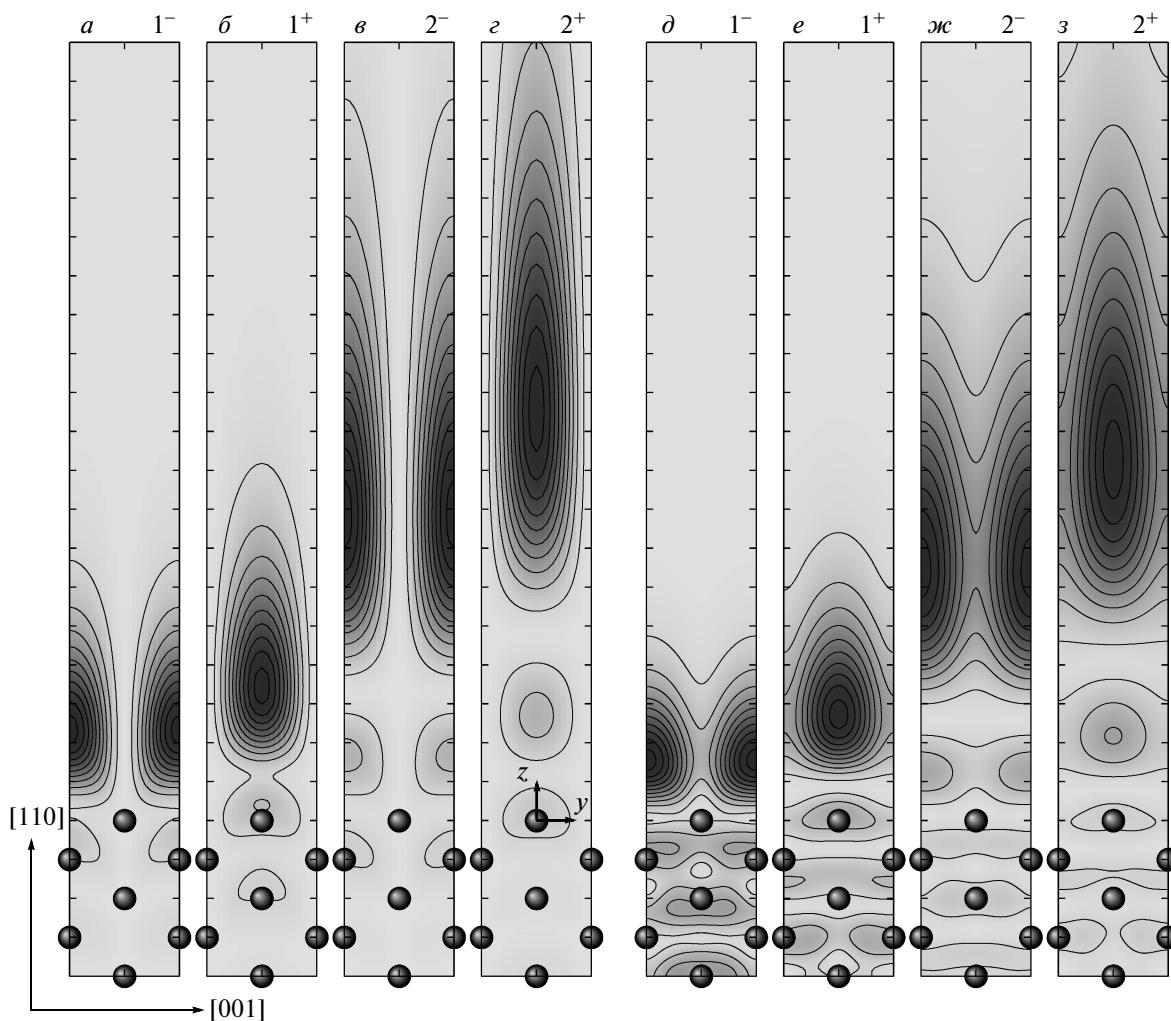


Рис. 3. *a-d*) Зарядовые плотности состояний потенциала изображения на Pd(110) в точке \bar{Y} [46]. *e-h*) Локальные плотности электронных состояний $\sigma(y, z, \omega) = -\text{Im} G(y, z, y, z, \omega)$ при энергиях ω , соответствующих РПИ на Cu(110): $\omega = 1162$ мэВ (1^-), 1944 мэВ (1^+), 2552 мэВ (2^-), 2648 мэВ (2^+). Более темные области соответствуют большей электронной плотности

гии резонансов n^- и n^+ , но не захватывает других резонансов. При этом в сумму по r включаются только слагаемые $r = n^-$ и $r = n^+$, соответствующие рассматриваемой паре резонансов. Полученные энергии и ширины РПИ приведены в таблице. Для сравнения также приведены ранее рассчитанные [48] ширины линий СПИ на Pd(110). С увеличением квантового номера n ширины линий РПИ уменьшаются, в то время как энергии сходятся к величине E_0 .

На рис. 3*d-h* показана локальная плотность электронных состояний $\sigma(y, z, \omega) = -\text{Im} G(y, z, y, z, \omega)$ для Cu(110), рассчитанная при энергиях $\omega = E_r$, соответствующих резонансам потенциала изображения. Распределения данной локальной плотности состояний качественно похожи на распределения за-

рядовой плотности СПИ в точке \bar{Y} на поверхности Pd(110) (рис. 3*a-d*). Аналогично СПИ n^- , локальная плотность состояний $\sigma(y, z, \omega)$, рассчитанная при частоте $\omega = E_{n^-}$, соответствующей энергии РПИ n^- , имеет минимум при $y = 0$ и максимум при $y = a/2$. Однако $\sigma(y, z, E_{n^-})$ не обращается в нуль при $y = 0$, поскольку резонанс n^+ находится при близкой энергии и также дает небольшой вклад в $\sigma(y, z, \omega_{n^-})$. Аналогично, локальная плотность электронных состояний при энергиях, соответствующих РПИ n^+ , имеет максимум при $y = 0$ и минимум при $y = a/2$, так же как и зарядовая плотность СПИ n^+ . Таким образом, РПИ на поверхностях Cu(100), Ag(100) и Au(110) имеют схожее пространственное распределение с СПИ на Pd(110).

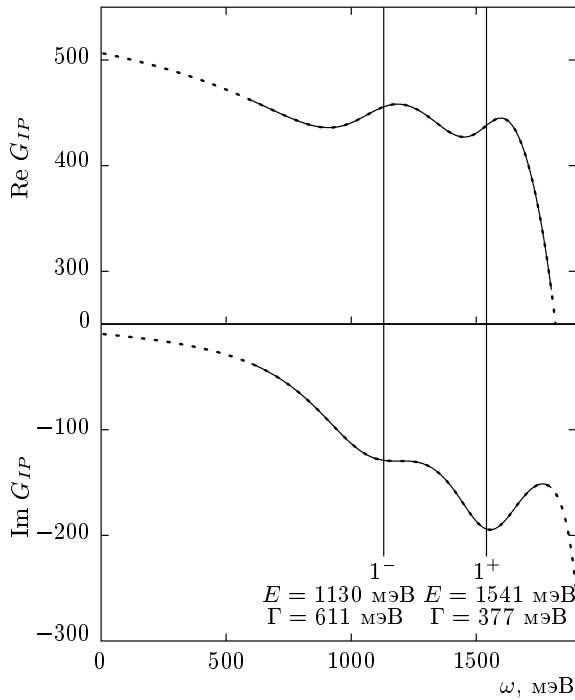


Рис. 4. Вещественная и мнимая части функции Грина $G_{IP}(k_{\bar{Y}}, \omega)$ для Ag(110). Линии из точек — результаты расчетов, сплошные линии — аппроксимация функцией (19). Вертикальные линии обозначают положение РПИ 1^- и 1^+

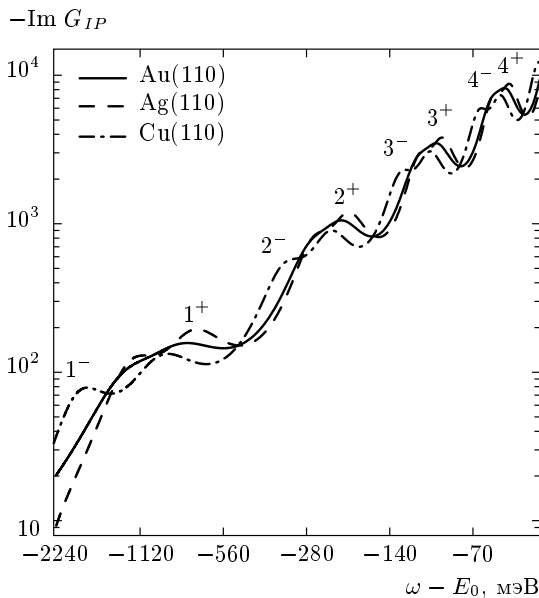


Рис. 5. Плотность электронных состояний $\sigma(\omega) = -\text{Im } G_{IP}(\omega)$. $E_0 = (\pi/a)^2/2$ — кинетическая энергия свободных электронов в точке \bar{Y} . Используется двойная логарифмическая шкала

На рис. 2 приведены средние энергии пар резонансов $\bar{E}_n = (E_{n+} + E_{n-})/2$, величины расщепления пар ΔE_n и времена жизни электронных возбуждений в РПИ $\tau_n^\pm = 1/\Gamma_n^\pm$ в зависимости от n . На рис. 2 видно, что энергии РПИ, так же как и СПИ, подчиняются законам $\bar{E}_n - E_0 \propto n^{-2}$, $\Delta E_n \propto n^{-3}$. Для $n \geq 2$ энергии \bar{E}_n с хорошей точностью описываются уравнением (17). Соответствующие параметры δ приведены в таблице. Рисунок 2в показывает, что времена жизни РПИ в точке \bar{Y} с увеличением квантового числа n ведут себя по закону

$$\tau_n^\pm \propto n^3 \quad (20)$$

для больших n . Аналогичное поведение времен жизни ранее было выявлено для РПИ в точке $\bar{\Gamma}$ на плотноупакованных металлических поверхностях [13, 20] и объяснено удалением РПИ от кристалла с ростом n [20]. На поверхности (110) РПИ в точке \bar{Y} также быстро удаляются от кристалла с ростом n , что обуславливает рост времен жизни. При этом времена жизни четных и нечетных резонансов существенно различаются: в силу того, что РПИ n^- лежит к кристаллу ближе, чем n^+ , времена жизни τ_{n-} меньше, чем τ_{n+} . Поэтому нужно отметить, что соотношение (20) выполняется отдельно для четных и для нечетных РПИ с различными коэффициентами пропорциональности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен анализ спектра собственных состояний и резонансов потенциала изображения на поверхностях Cu(110), Ag(110), Au(110) и Pd(110). Показано, что в точке \bar{Y} состояния и резонансы потенциала изображения расщеплены в силу неоднородности кристаллического потенциала вдоль поверхности, причем энергия расщепления обратно пропорциональна третьей степени квантового числа n . Энергии собственных состояний и резонансов потенциала изображения $E_{n\pm}$ с ростом квантового числа n сходятся к энергии свободных электронов E_0 по закону $E_{n\pm} - E_0 \propto n^{-2}$. Времена жизни РПИ $\tau_{n\pm}$ пропорциональны n^3 , так же как РПИ в точке $\bar{\Gamma}$ на плотноупакованных поверхностях. Пространственная локализация РПИ подобна пространственной локализации состояний потенциала изображения на поверхности Pd(110).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (регистрационный номер 2.8575.2013).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вычисление функций Грина в областях I, II и III

Чтобы определить функцию Грина для области I, рассчитаем собственные энергии $\epsilon_{nk_y k_z}$ и волновые функции $\psi_{nk_y k_z}$ бесконечного двумерного кристалла, удовлетворяющие уравнению Шредингера с потенциалом (2). Волновые функции находим в виде

$$\psi_{nk_y k_z}(y, z) = \frac{1}{T} \sum_{g_y, g_z} C_{nk_y k_z}^{g_y g_z} \exp(i(k_y + g_y)y) \times \exp(i(k_z + g_z)z), \quad (\text{A.1})$$

где T — нормализационная длина, $g_z = 2\sqrt{2}\pi m/a$, m — целое число,

$$\sum_{g_y, g_z} |C_{nk_y k_z}^{g_y g_z}|^2 = 1.$$

Тогда функция Грина равна

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_I^{g_y g'_y}(z, z', \mathbf{k}, \omega) = & \\ & \frac{2}{\pi} \sum_n \int_0^{\pi/a} \sum_{g_z} C_{n, k_z}^{g_y g_z} \cos((k_z + g_z)z) \times \\ & \times \sum_{g'_z} C_{n, k'_z}^{g'_y g'_z} \cos((k'_z + g'_z)z') \times \\ & \times \frac{dk_z}{\omega - \epsilon_{nk_y k_z} + k_x^2/2}. \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

Для нахождения функции Грина в области II с граничными условиями (5) необходимо найти волновые функции $\Psi_{m\mathbf{k}}$ и энергии $\epsilon_{m\mathbf{k}}$, удовлетворяющие уравнению Шредингера

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r}) - \epsilon_{m\mathbf{k}} \right] \Psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

в области пространства $0 < z < L$ с граничными условиями $\partial_z \Psi_{m\mathbf{k}}(x, y, z) = 0$ при $z = 0$ и $z = L$. Для этого удобно разложить волновые функции по базису, удовлетворяющему граничным условиям:

$$\begin{aligned} \Psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & \\ = \sum_l \sum_{g_y} f_l(z) \exp(i(g_y + k_y)y + ik_x x) \phi_{m\mathbf{k}}^{lg_y}, \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

где $f_0 = \sqrt{1/L}$, $f_l = \sqrt{2/L} \cos(\pi l z/L)$ при $l \geq 1$. Тогда коэффициенты разложения $\phi_{m\mathbf{k}}^{lg_y}$ и энергии $\epsilon_{m\mathbf{k}}$ будут являться собственными векторами и собственными значениями матрицы

$$\begin{aligned} H_{II'}^{g_y g'_y} = & \frac{\delta_{g_z g'_z} \delta_{g_y g'_y}}{2} (k_x^2 + (k_y + g_y)^2 + g_z^2) + \int_0^{L_{vac}} dz \times \\ & \times \int_0^a \frac{dy}{a} \exp(i(g_y - g'_y)y) f_l(z) V(y, z) f_{l'}(z). \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

Таким образом, функция Грина в области II равна

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{II}^{g_y g'_y}(z, z', \mathbf{k}, \omega) = & \\ = \sum_m \sum_{l, l'} \frac{\phi_{m\mathbf{k}}^{lg_y} f_l(z) \phi_{m\mathbf{k}}^{l'g'_y} f_{l'}(z')}{\omega - \epsilon_{m\mathbf{k}}}. \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

Для области III потенциал можно считать равным нулю и, следовательно, функцией Грина для этой области будет являться функция Грина свободных электронов в вакууме, удовлетворяющая граничным условиям (5). нас будет интересовать только ее значение при $z = z' = L$:

$$\mathbf{G}_{III}^{g_y g'_y}(L, L, \mathbf{k}, \omega) = \frac{-2i\delta_{g_y g'_y}}{\sqrt{2\omega - (g_y + k_y)^2 - k_x^2}}, \quad (\text{A.7})$$

где при взятии квадратного корня выбирается решение с положительной мнимой частью.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Echenique and J. B. Pendry, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **11**, 2065 (1978).
2. Th. Fauster and W. Steinmann, in *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, Vol. 2, ed. by Halevi, Elsevier, Amsterdam (1995), p. 347.
3. P. de Andrés, P. M. Echenique, and F. Flores, Phys. Rev. B **35**, 4529 (1987).
4. U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, and Th. Fauster, Science **277**, 1480 (1997).
5. A. Schäfer, I. L. Shumay, M. Wiets, M. Weinelt, Th. Fauster, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **61**, 13159 (2000).
6. S. Link, H. A. Dürr, G. Bihlmayer, S. Blügel, W. Eberhardt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **63**, 115420 (2001).
7. P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
8. E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, and P. M. Echenique, Chem. Rev. **106**, 4160 (2006).
9. M. Wolf, E. Knoesel, and T. Hertel, Phys. Rev. B **54**, R5295 (1996).

10. C. Reuß, W. Wallauer, and Th. Fauster, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1547 (1996).
11. M. Weinelt, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R1099 (2002).
12. C. Lindstrom, D. Quinn, and X.-Y. Zhu, *J. Chem. Phys.* **122**, 124714 (2005).
13. M. Marks, K. Schubert, C. H. Schwalb, J. Gütde, and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **84**, 245402 (2011).
14. M. Winter, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 236801 (2011).
15. E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and M. Machado, *Surf. Sci.* **482–485**, 693 (2001).
16. E. V. Chulkov, J. Kliewer, R. Berndt, V. M. Silkin, B. Hellsing, S. Crampin, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **68**, 195422 (2003).
17. Ph. Hofmann, I. Yu. Sklyadneva, E. D. L. Rienks, and E. V. Chulkov, *New J. Phys.* **11**, 125005 (2009).
18. M. F. Jensen, T. K. Kim, S. Bengió, I. Yu. Sklyadneva, A. Leonardo, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, and Ph. Hofmann, *Phys. Rev. B* **75**, 153404 (2007).
19. S. Heers, P. Mavropoulos, S. Lounis, R. Zeller, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **86**, 125444 (2012).
20. A. G. Borisov, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **73**, 073402 (2006).
21. S. S. Tsirkin, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, M. Marks, K. Schubert, J. Gütde, and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **86**, 085424 (2012).
22. И. Ю. Скляднева, С. С. Циркин, С. В. Еремеев, R. Heid, К.-Р. Вонген, Е. В. Чулков, *ФТТ* **53**, 2383 (2011).
23. A. Eiguren, B. Hellsing, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **129**, 111 (2003).
24. С. С. Циркин and С. В. Еремеев, *Изв. вузов. Физика* **54(1)**, 83 (2011).
25. S. S. Tsirkin, A. G. Borisov, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **88**, 035449 (2013).
26. S. Pagliara, G. Ferrini, G. Galimberti, E. Pedersoli, C. Giannetti, C. A. Rozzi, and F. Parmigiani, *Surf. Sci.* **602**, 2983 (2008).
27. A. Damm, K. Schubert, J. Gütde, and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **80**, 205425 (2009).
28. K. Duncker, M. Kiel, and W. Widdra, *Surf. Sci.* **606**, L87 (2012).
29. M. B. Yilmaz, J. I. Dadap, K. R. Knox, N. Zaki, Z. Hao, P. D. Johnson, and J. R. M. Osgood, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 041403 (2012).
30. W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056805 (2002).
31. K. Schubert, A. Damm, S. V. Eremeev et al., *Phys. Rev. B* **85**, 205431 (2012).
32. D. C. Marinica, C. Ramseyer, A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, W. Berthold, P. Feulner, and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 046802 (2002).
33. C. Harris, N.-H. Ge, R. Lingle Jr., J. McNeill, and C. Wong, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **48**, 711 (1997).
34. E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **437**, 330 (1999).
35. F. E. Olsson, A. G. Borisov, M. Persson, N. Lorente, A. K. Kazansky, and J. P. Gauyacq, *Phys. Rev. B* **70**, 205417 (2004).
36. L. Jurczyszyn, *Surf. Sci.* **247**, 158 (1991).
37. L. Jurczyszyn, *Surf. Sci.* **259**, 65 (1991).
38. L. Jurczyszyn and M. Stęślicka, *Surf. Sci.* **376**, L424 (1997).
39. A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann, and V. Dose, *Phys. Rev. B* **32**, 837 (1985).
40. R. A. Bartynski and T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* **33**, 6588 (1986).
41. W. Jacob, V. Dose, U. Kolac, Th. Fauster, and A. Goldmann, *Z. Phys. B* **63**, 459 (1986).
42. N. V. Smith, C. T. Chen, J. M. Tranquada, and P. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **38**, 12259 (1988).
43. C. T. Chen and N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **35**, 5407 (1987).
44. N. V. Smith, C. T. Chen, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **40**, 7565 (1989).
45. С. С. Циркин, С. В. Еремеев, Е. В. Чулков, *ФТТ* **52**, 175 (2010).
46. S. S. Tsirkin, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, *Surf. Sci.* **604**, 804 (2010).
47. S. S. Tsirkin, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **84**, 115451 (2011).
48. С. С. Циркин, С. В. Еремеев, and Е. В. Чулков, *ЖЭТФ* **142**, 761 (2012).
49. С. С. Циркин, С. В. Еремеев, Е. В. Чулков, *Изв. вузов. Физика* **54(11)**, 20 (2011).
50. S. V. Eremeev, S. S. Tsirkin, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **82**, 035424 (2010).
51. С. В. Еремеев, С. С. Циркин, and Е. В. Чулков, *ЖЭТФ* **137**, 901 (2010).
52. J. Inglesfield, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **4**, L14 (1971).