

12,13

# Вклад фононов в ширину линии поверхностных состояний на Pd(111)

© И.Ю. Скляднева<sup>1-3</sup>, С.С. Циркин<sup>4</sup>, С.В. Еремеев<sup>2,4</sup>, R. Heid<sup>3</sup>, К.-Р. Bohnen<sup>3</sup>, Е.В. Чулков<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> Donostia International Physics Center (DIPC),  
San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Томск, Россия

<sup>3</sup> Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Festkörperphysik,  
Karlsruhe, Germany

<sup>4</sup> Томский государственный университет,  
Томск, Россия

<sup>5</sup> Departamento de Física de Materiales and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU,  
San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

E-mail: swxskski@sc.ehu.es

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 мая 2011 г.)

Приведены результаты расчетов вклада электрон-фононного взаимодействия в ширину линии поверхностных электронных состояний на Pd(111). Вычисления проведены как *ab initio* методом, основанным на теории функционала электронной плотности и методе линейного отклика в псевдопотенциальном представлении со смешанным базисом, так и с помощью модели, которая включает описание электронной структуры поверхности одномерным модельным потенциалом. Фононный вклад в ширину линий проанализирован для всех поверхностных состояний. Показано, что обусловленная электрон-фононным взаимодействием ширина линии имеет слабую анизотропию, а характер ее изменений с энергией и волновым вектором электрона зависит в первую очередь от конкретной поверхностной зоны.

## 1. Введение

Значительный интерес к изучению динамики возбужденных электронов [1–4], которые играют важную роль во многих процессах (фотохимические и каталитические реакции [5,6], перенос спина или заряда [7]), связан как с экспериментальными успехами [2], так и с прогрессом в теоретических методах исследования [4,8]. Ключевой характеристикой возбужденного электрона, которая задает продолжительность возбуждения, является его время жизни. Фотоэмиссионные эксперименты позволяют измерять времена жизни или ширины линий электронных состояний (величина, обратная времени жизни) с хорошим разрешением как для незанятых [9–11], так и для занятых поверхностных состояний [12–14]. В последнем случае приходится минимизировать вклад от процессов квазиупругого рассеяния, что не всегда удается, например, из-за качества образца.

Ширины линий электронных состояний определяются различными факторами. В частности, существенный вклад дает взаимодействие между электронами и колебаниями кристаллической решетки (фононами). Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) является особенно важным при энергиях близких к уровню Ферми ( $E_F$ ) [2], а также при повышенных температурах. В последнем случае его вклад может даже превышать вклад от электрон-электронного рассеяния [4,15]. До недавнего времени влияние ЭФВ на время жизни электрона обычно оценивалось в предположении постоянного электрон-фононного (ЭФ) матричного элемента и с использованием модели Дебая для описания фононного спектра системы [1,16–18]. В этой модели плотность фононных со-

стояний полагается гладкой функцией, не зависящей от деталей фононного спектра. В результате спектральная функция Элиашберга  $\alpha^2F(\omega)$ , как и параметр электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , который определяет интенсивность ЭФВ, не зависят от электронного состояния, и ЭФВ сглажено по энергии и волновому вектору. Однако недавние *ab initio* расчеты, проведенные для объемных металлов, показали, что ЭФВ может сильно зависеть от энергии и волнового вектора электрона (дырки) [4,15,19]. Поэтому совсем не очевидно, что модель Дебая применима к поверхностным электронным состояниям, в силу их зависимости от энергии и волнового вектора и сильной двумерной локализации [17,18]. Недавно была предложена более сложная схема для расчета ЭФВ в поверхностных состояниях [20], которая позволяет за небольшое время проводить расчеты для достаточно толстых пленок. Эта модель хорошо описывает ЭФВ в поверхностных состояниях  $s-p_z$  симметрии с малыми энергиями связи на поверхностях простых или благородных металлов [21], а также в незанятых поверхностных состояниях и состояниях потенциала изображения [22]. Однако она оказалась менее точной в случае поверхностных электронных состояний, лежащих значительно на 2–6 eV ниже уровня Ферми [21]. Все величины, определяющие ЭФВ: электронные волновые функции, частоты и вектора поляризации фононных мод, а также градиент одноэлектронного потенциала можно также рассчитать из первых принципов. Преимуществом такого подхода является то, что все три составляющие матричного элемента ЭФВ вычисляются на основании единой теории безотносительно к симметрии поверхностного состояния. К тому же *ab initio* расчеты при

высоких температурах позволяют разделить вклады в ширину линии, обусловленные фононами и термически активируемыми дефектами [23]. До сих пор полностью *ab initio* расчеты вкладов ЭФВ в ширину линии электронных состояний были проведены только для поверхностей простых металлов, таких как Ве(0001) [24], Mg(0001) [19], и Al(001) [23,25], а также для незанятого поверхностного состояния на Pd(111) [26].

Переходные металлы и их поверхности представляют особый интерес из-за их каталитических свойств и практической важности. На данный момент доступно большое количество экспериментальной информации как о чистых, так и о хемосорбированных поверхностях. Однако теоретическое исследование поверхностей переходных металлов сильно осложнено одновременным присутствием локализованных ( $d$ ) и делокализованных электронов. Что касается ширины линий электронных состояний на Pd(111), то экспериментальные данные есть только для незанятого поверхностного состояния в точке  $\Gamma$ ; они получены посредством двухфотонной фотоэмиссии с временным разрешением [27]. Полученные данные затем были интерпретированы в терминах электрон-электронного взаимодействия с использованием модельного потенциала.

В настоящей работе мы представляем анализ вкладов ЭФВ в ширину линий поверхностных электронных состояний на Pd(111), используя как *ab initio* расчеты, основанные на методе линейного отклика в псевдопотенциальном представлении со смешанным базисом, так и упрощенную модель, основанную на электрон-ионном псевдопотенциале Ашкрофта и описании зонной структуры поверхности посредством одномерного модельного потенциала. Расчеты из первых принципов проведены для всех поверхностных состояний, кроме состояний потенциала изображения. Модельный расчет был проведен, чтобы дополнить картину данными о вкладе ЭФВ в ширину линии первого состояния изображения. Полученные ширины  $\Gamma_{e-ph}$  представлены с разрешением по энергии и волновому вектору дырки (электрона).

## 2. Детали расчета

Электрон-фононный вклад в ширину линии электронного состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и энергией  $\varepsilon_i$  при любой температуре определяется через функцию Элиашберга [28]

$$\Gamma_{e-ph}(\varepsilon_i, \mathbf{k}, T) = 2\pi \int_0^{\omega_m} \left\{ \alpha^2 F^E(\varepsilon_i, \mathbf{k}; \omega) [1 + n(\omega) - f(\varepsilon_i - \omega)] + \alpha^2 F^A(\varepsilon_i, \mathbf{k}; \omega) [n(\omega) + f(\varepsilon_i + \omega)] \right\} d\omega, \quad (1)$$

где  $\omega_m$  — максимальная частота фотона. Температурная зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  определяется функциями распределения Ферми ( $f$ ) и Бозе ( $n$ ). Функция Элиашберга  $\alpha^2 F(\varepsilon_i, \mathbf{k}; \omega)$  индивидуальна для каждого электронного

состояния, но не зависит от температуры. В общем случае она различна для процессов эмиссии ( $E$ ) и адсорбции ( $A$ ) фонона и рассчитывается по формуле

$$\alpha^2 F^{E(A)}(\varepsilon_i, \mathbf{k}; \omega) = \sum_{\mathbf{q}, \nu, f} \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f \mp \omega_{\mathbf{q}, \nu}) |g^{i,f}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu)|^2 \times \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}, \nu}), \quad (2)$$

где  $g^{i,f}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu)$  — матричный элемент ЭФВ между начальным ( $i$ ) и конечным ( $f$ ) электронными состояниями. Знаки „-“ и „+“ относятся к процессам эмиссии ( $E$ ) и адсорбции ( $A$ ) фонона соответственно. Суммирование проводится по конечным электронным состояниям ( $f$ ) и фононным модам ( $\mathbf{q}, \nu$ ). Матричный элемент вычисляется по формуле

$$g^{i,f}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu) = \left( \frac{1}{2M\omega_{\mathbf{q}, \nu}} \right)^{1/2} \langle \Psi_{\mathbf{k}, i} | \hat{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \nu} \delta V_{\mathbf{q}, \nu} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, f} \rangle, \quad (3)$$

где  $M$  — атомная масса,  $\delta V_{\mathbf{q}, \nu}$  — градиент потенциала по отношению к атомным смещениям, вызванным фононной модой ( $\mathbf{q}, \nu$ ) с частотой  $\omega_{\mathbf{q}, \nu}$  и вектором поляризации  $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \nu}$ ,  $\Psi_{\mathbf{k}, i}$  и  $\Psi_{\mathbf{k}, f}$  — волновые функции начального и конечного электронных состояний, соответственно.

*Ab initio* расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности в приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала. Взаимодействие валентных электронов с остовными и с ядром описывается сохраняющим норму скалярно-релятивистским псевдопотенциалом [29]. Частоты и вектора поляризации фононов были получены с использованием теории линейного отклика [30,31]. В используемой схеме со смешанным базисом волновые функции валентных электронов описываются комбинацией локальных функций и плоских волн [30,32]. Энергия обрезания плоских волн составляет 20 Ry, дополнительно была задействована одна локализованная функция  $d$ -типа на каждом атомном узле палладия. Интегрирования по поверхностной зоне Бриллюэна (ПЗБ) проводились по равномерной сетке из 576 спецточек [33] с использованием гауссовой схемы размытия по энергии с шириной 0.2 eV [34]. Все результаты проверены на сходимость в отношении количества спецточек и энергии обрезания плоских волн.

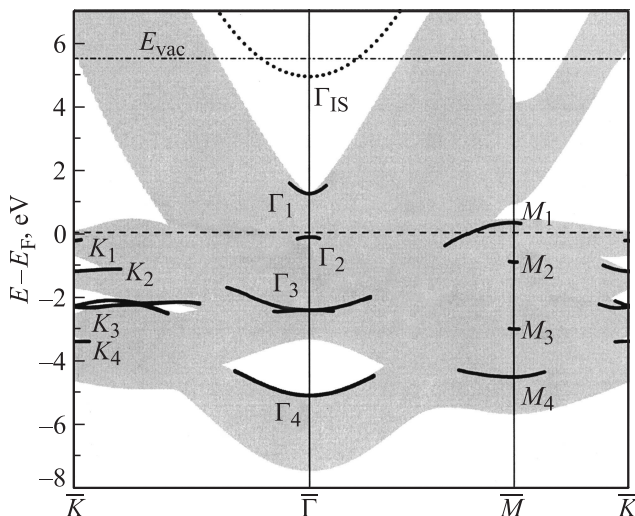
Для моделирования поверхности используются 9-слойные пленки палладия, разделенные пятью слоями вакуума. Так как вызванные поверхностью возмущения захватывают не более трех атомных слоев [35], выбранная толщина достаточна, чтобы избежать взаимодействия двух противоположных поверхностей пленки, особенно в случае хорошо локализованных электронных  $d$  состояний. Положения атомов в плоскости сохраняют симметрию объемного кристалла и зафиксированы при теоретическом значении параметра решетки палладия  $a = 7.34$  а.у., который практически совпадает с экспериментальным значением [36]. Силы между атомными слоями минимизированы до  $10^{-4}$  Ry/а.у. В результате

релаксации получается небольшое сжатие двух крайних межслоевых расстояний по сравнению с объемными:  $\Delta d_{12} = -0.15\%$  и  $\Delta d_{23} = -0.6\%$ . Столь малая релаксация поверхностных слоев находится в согласии как с экспериментальными результатами [37], полученными с помощью дифракции медленных электронов, так и с данными других *ab initio* расчетов [38–40].

Для расчетов ширины линии состояния потенциала изображения использовалась модель [20], содержащая три независимых приближения; в расчете градиента одноэлектронного потенциала используется псевдопотенциал Ашкрофта с пустым остовом, который экранируется в приближении Томаса–Ферми, электронный спектр поверхности рассчитывается с использованием одномерного модельного потенциала [41], а частоты и вектора поляризации фононов получаются с помощью метода погруженного атома [42]. Расчеты были проведены для 31-слойной пленки. В формуле (2) использовалось квазиупругое приближение  $\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f \mp \omega_{q,v}) \approx \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f)$  с заменой  $\delta$ -функции на гауссово размытие шириной  $10^{-2}$  эВ для исключения эффекта дискретности электронного спектра. Параметр псевдопотенциала Ашкрофта был подобран таким образом, чтобы расчет давал для незанятого поверхностного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$  параметр ЭФВ  $\lambda = 0.08$  в согласии с *at initio* расчетом [26].

### 3. Результаты расчетов

На рис. 1 показаны рассчитанные поверхностные электронные состояния на Pd(111), а также проекция объемных состояний палладия на двумерную зону Бриллюэна. По причине сильной локализации поверхностных состояний, вызванной тем, что все они, кроме  $\Gamma_1$ , являются



**Рис. 1.** Рассчитанные поверхностные электронные состояния Pd(111) (обозначены черными линиями); пунктирной линией показано первое состояние потенциала изображения (IS), локализованного в  $\bar{\Gamma}$ -щели. Серый фон соответствует проекции объемных состояний палладия на двумерную зону Бриллюэна.

Рассчитанные вклады ЭФВ в ширину линии  $\Gamma_{e-ph}$  (meV) при  $T = 0$  К и при КТ и параметр ЭФВ  $\lambda$  [43] поверхностных состояний в симметричных точках

	0К	КТ	$\lambda$		0К	КТ	$\lambda$		0К	КТ	$\lambda$
$\Gamma_1$	4	13	0.08	$K_1$	28	98	0.56	$M_1$	3	12	0.07
$\Gamma_2$	16	68	0.50	$K_2$	35	108	0.63	$M_2$	24	81	0.50
$\Gamma_3$	46	234	1.40	$K_3$	58	203	1.36	$M_3$	27	120	0.64
$\Gamma_4$	9	32	0.18	$K_4$	34	99	0.60	$M_4$	28	93	0.54

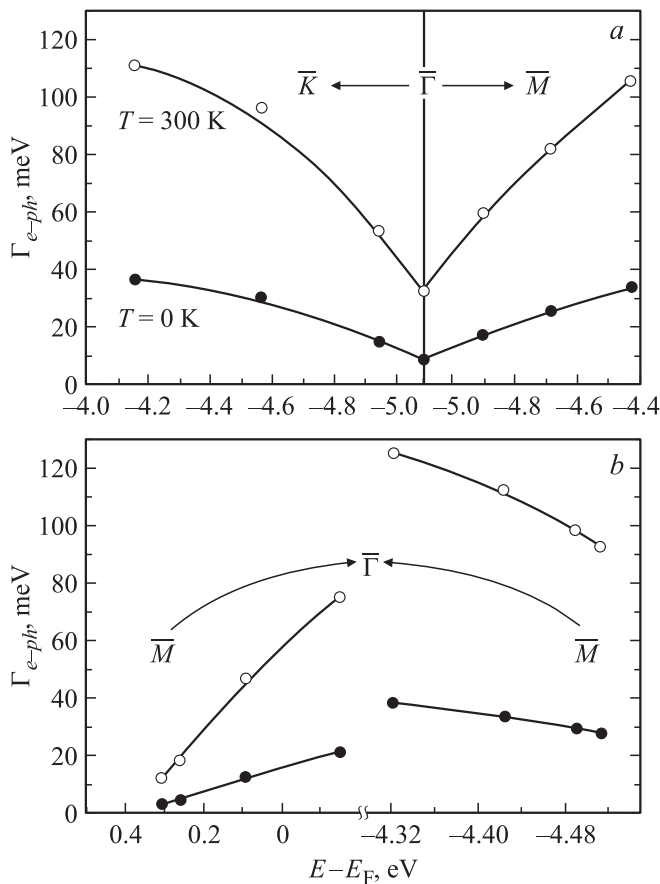
Примечание. КТ — комнатная температура ( $T = 300$  К).

по своему характеру  $d$ -состояниями, их расщепление не превышает 0.01 эВ несмотря на небольшую толщину пленки. Вклады ЭФВ в ширины линий поверхностных состояний  $\Gamma_{e-ph}$  были рассчитаны как функции энергии и волнового вектора возбужденного электрона для ряда поверхностных зон. В уравнении (2) суммирование проводилось по 576 волновым векторам  $\mathbf{q}$  в ПЗБ.

Вместо  $\delta$ -функции, содержащей энергии электронов, использовалось гауссово размытие шириной 0.01–0.03 Ру. Рассчитанные электрон-фононные вклады для поверхностных состояний в симметричных точках ПЗБ приведены в таблице для  $T = 0$  и 300 К.

Наибольшие вклады ЭФВ в ширину линий электронных состояний получены для дырок в двойных поверхностных зонах  $K_3$  и  $\Gamma_3$ , где  $\Gamma_{e-ph}$  составляет от 41 до 72 meV при  $T = 0$ . Это вполне ожидаемый результат, поскольку ЭФВ в этих состояниях сильнее, чем в других поверхностных зонах Pd(111) [43]. С одной стороны, это объясняется участием в электрон-фононном спаривании поверхностных фононных мод, которые дают незначительный вклад в случае других поверхностных электронных состояний. С другой стороны, большой вклад возникает из-за обусловленных фононами многочисленных внутризонных переходов, а также межзонных переходов  $K_3 \leftrightarrow \Gamma_3$ , что является характерной чертой именно этих состояний.

Для остальных занятых поверхностных состояний электрон-фононный вклад в ширину линии плавно изменяется между 24 и 39 meV, за исключением состояний в центре поверхностной зоны Бриллюэна, для которых этот вклад довольно мал,  $\Gamma_{e-ph} = 9 - 16$  meV. На рис. 2, а приведена зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  от энергии и волнового вектора дырки для нижней зоны,  $\Gamma_4$  вдоль двух симметричных направлений  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  и  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ . Как видно из рисунка, анизотропия  $\Gamma_{e-ph}$  очень слабая. Отметим, что малый вклад ЭФВ в ширину линии получен только для электронных состояний вблизи точки  $\bar{\Gamma}$ , где рассчитанное ЭФВ оказывается довольно слабым [43]. При удалении от центра зоны Бриллюэна  $\Gamma_{e-ph}$  растет и достигает 39 meV для поверхностных электронных состояний в симметричном направлении  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ . Такое поведение частично связано с тем, что для электронных состояний вблизи точек  $\bar{\Gamma}$  многие переходы, обусловленные коротковолновыми фононами, оказываются невозможными из-за широкой запрещенной щели на



**Рис. 2.** Зависимость вкладов ЭФВ в ширины линий поверхностных состояний от энергии и волнового вектора дырки (электронов): *a* — для поверхностных состояний в  $\Gamma_4$ , *b* — для поверхностных состояний в  $M_1$  и  $M_4$  вдоль симметричного направления  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . Данные приведены для  $T = 0$  (темные кружки) и  $T = 300$  К (светлые кружки).

границе зоны Бриллюэна. Кроме того, при удалении от  $\bar{\Gamma}$  увеличивается вероятность внутрizonных переходов.

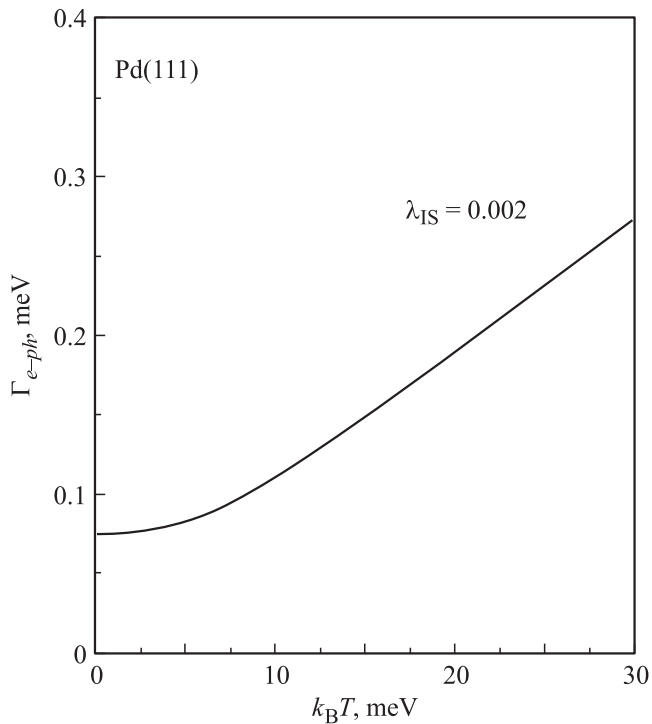
Еще меньшие значения электрон-фононного вклада в ширину линии получены для незанятых состояний как в точке  $\bar{M}$ , так и в точке  $\bar{\Gamma}$ ; там  $\Gamma_{e-ph}$  пренебрежимо мал (3–4 meV). Для последнего состояния (состояния Шокли в точке  $\bar{\Gamma}$ ) время жизни и ширина линии были измерены с помощью двухфотонной фотоэмиссии с временным разрешением [27]. Ширина линии, измеренная при  $T = 450$  К, оказалась равной  $54 \pm 13$  meV. Обычно при  $T = 0$  для таких энергий возбуждения ( $\varepsilon = 1.21$  eV)  $\Gamma_{e-ph}$  меньше вклада от электрон-электронного взаимодействия  $\Gamma_{e-e}$ . Однако в отличие от ширины  $\Gamma_{e-e}$ , демонстрирующей очень слабую температурную зависимость, электрон-фононный вклад значительно увеличивается с температурой. Наши расчеты при той же температуре  $T = 450$  К дают электрон-фононный вклад  $\Gamma_{e-ph} \approx 20$  meV, который оказывается сравним по величине с рассчитанным электрон-электронным вкладом  $\Gamma_{e-e} = 25$  meV при тех же энергиях возбуждения [26]. Вместе эти два вклада дают  $\approx 45$  meV, что близко

к экспериментально измеренной ширине линии. Более детальный анализ ширины линии состояния Шокли на Pd(111) был опубликован ранее [26].

На рис. 2, *b* приведена зависимость вкладов ЭФВ в ширину линии от энергии и волнового вектора электрона, полученные для поверхностных состояний в зонах  $M_1$  и  $M_4$  вдоль симметричного направления  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . Как и в случае  $\Gamma_4$ , при удалении от точки  $\bar{M}$   $\Gamma_{e-ph}$  увеличивается и для состояний ниже уровня Ферми достигает 21 meV. Наоборот, при приближении к краю объемной зоны электрон-фононный вклад в ширину линии поверхностных состояний в  $M_1$  уменьшается в семь раз. Такой слабый вклад ЭФВ для незанятых поверхностных состояний на Pd(111) объясняется очень слабым электрон-фононным взаимодействием в этих состояниях. Вероятно, это происходит из-за резкого уменьшения плотности электронных состояний выше  $E_F$  и, соответственно, числа электронных состояний, способных участвовать в ЭФВ [26]. Как видно из рис. 2, *a* и *b*, зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  от энергии и волнового вектора электрона различна для разных поверхностных зон. Достаточно сильно зависит от характеристик электронного состояния вклад ЭФВ в  $\Gamma_4$  и  $M_1$ , где  $\Gamma_{e-ph}$  увеличивается в 4 (9) раз соответственно при удалении от  $\bar{\Gamma}(\bar{M})$ , тогда как в случае  $M_4$  зависимость от энергии (волнового вектора) электрона слабая. Характерно, что зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  от характеристик электронного состояния становится сильнее с повышением температуры. Например,  $\Delta\Gamma_{e-ph} = 73\text{--}79$  meV для состояний в  $\Gamma_4$  при  $T = 300$  К, а при  $T = 0$  и  $\Delta\Gamma_{e-ph} = 28\text{--}30$  meV в том же диапазоне энергий электрона.

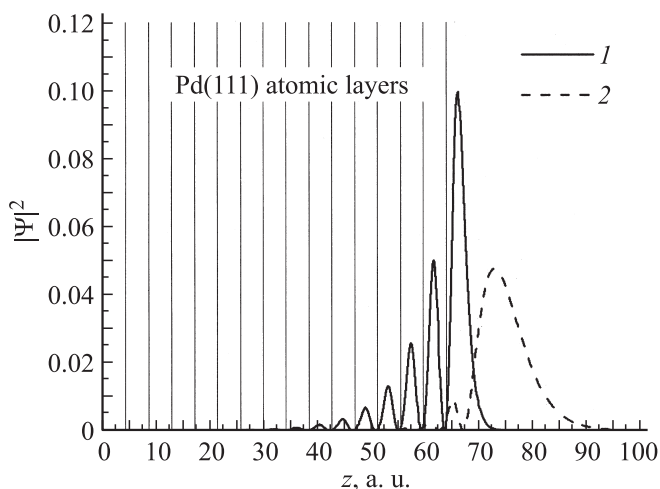
Температурная зависимость ширины линии изменяется от довольно слабой для состояний в точке  $\bar{K}$  до сильной для некоторых состояний в центре зоны Бриллюэна и точке  $\bar{M}$ . Например, при комнатной температуре  $\Gamma_{e-ph}$  увеличивается в 3–3.5 раза для поверхностных состояний в  $\bar{K}$  по сравнению со значением при  $T = 0$ . Для состояний в  $\bar{\Gamma}$  и  $\bar{M}$  отношение ширин линий, рассчитанных для этих двух температур, изменяется между 3.3 и 4.4 и равно 5 для состояния  $\Gamma_3$ . Такое поведение температурной зависимости связано с особенностью спектральной функции Элиашберга для поверхностных электронных состояний в  $\bar{\Gamma}$  и  $\bar{M}$ , которая состоит в том, что существенный вклад в ЭФВ дают низкоэнергетические фононные моды (до 10 meV). Поскольку температурная зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  в расчетах определяется распределениями Ферми и Бозе, которые усиливают вклад низкоэнергетической части фононного спектра, ширина линии поверхностных состояний в  $\bar{\Gamma}$  и  $\bar{M}$  быстрее увеличивается с температурой по сравнению с  $\Gamma_{e-ph}$  для других состояний.

На рис. 3 приведена зависимость вклада ЭФВ в ширину линии первого состояния потенциала изображения от температуры до  $k_B T = 30$  meV ( $T = 348$  К). Как видно, во всем интервале температур электрон-фононный вклад гораздо меньше электрон-электронного



**Рис. 3.** Зависимость вклада ЭФВ в ширину линии от температуры для первого состояния потенциала изображения на Pd(111) в точке  $\Gamma$ .

$\Gamma_{e-e}$ , равного 22 meV [27]. Слабое ЭФВ для этого состояния объясняется двумя факторами, обусловленными его пространственной локализацией (рис. 4). Во-первых, из-за сильной локализации в вакууме состояние потенциала изображения слабо перекрывается с объемными состояниями и поверхностным состоянием  $\Gamma_1$ . Во-вторых, в силу удаленности данного состояния от ионов



**Рис. 4.** Проинтегрированная по направлениям, параллельным поверхности, зарядовая плотность поверхностного состояния (1) и первого состояния потенциала изображения (2) в точке  $\Gamma$ . Вертикальные линии обозначают положения атомных слоев.

кристалла градиент одноэлектронного потенциала имеет малые значения в той области, где волновая функция состояния изображения существенно отлична от нуля.

#### 4. Заключение

Мы представили анализ электрон-фононного вклада в ширину линии поверхностных электронных состояний на Pd(111) на основании как расчетов *ab initio*, так и модельных расчетов. Вычисленный при  $T = 0$  электрон-фононный вклад в ширину линии невелик, за исключением двойных поверхностных зон  $K_3$  и  $\Gamma_3$ , где  $\Gamma_{e-ph}$  оказывается большим из-за сильного электрон-фононного спаривания. В основном,  $\Gamma_{e-ph}$  изменяется в диапазоне от 20 до 40 meV в зависимости от энергии и волнового вектора электронного состояния. Другой характерной чертой являются малые значения  $\Gamma_{e-ph}$ , полученные для незанятых поверхностных состояний, а также для состояния в центре поверхностной зоны Бриллюэна  $\Gamma_4$ , которые обусловлены, в первую очередь, эффектом плотности электронных состояний.  $\Gamma_{e-ph}$  для состояния потенциала изображения также пренебрежимо мала во всем интервале рассматриваемых температур. Расчеты также показывают, что с повышением температуры энергетическая зависимость  $\Gamma_{e-ph}$  становится сильнее, и процессы квазиупругого рассеяния, такие как ЭФВ, становятся важными для затухания поверхностных электронных состояний даже при больших энергиях возбуждения.

#### Список литературы

- [1] J. Klier, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, S. Crampin. *Science* **288**, 1399 (2000).
- [2] P.M. Echenique, R. Berndt, E.V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, U. Höfer. *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
- [3] J. Kröger, L. Limot, H. Jensen, R. Berndt, S. Crampin, E. Pehlke. *Prog. Surf. Sci.* **80**, 26 (2005).
- [4] E.V. Chulkov, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, D. Sánchez-Portal, V.M. Silkin, V.P. Zhukov, P.M. Echenique. *Chem. Rev.* **106**, 4160 (2006).
- [5] K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund. *Chem. Rev.* **106**, 4301 (2006).
- [6] P. Saalfrank. *Chem. Rev.* **106**, 41116 (2006).
- [7] R. Haight. *Surf. Sci. Rep.* **21**, 275 (1995).
- [8] W.-D. Schöne. *Prog. Surf. Sci.* **82**, 161 (2007).
- [9] M. Wolf, E. Knoesel, T. Hertel. *Phys. Rev. B* **54**, R5295 (1996).
- [10] I.L. Shumay, U. Höfer, Ch. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, Th. Fauster. *Phys. Rev. B* **58**, 13974 (1998).
- [11] S. Link, H.A. Dürr, G. Bihlmayer, S. Blügel, W. Eberhardt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **63**, 115420 (2001).
- [12] R. Matzdorf. *Surf. Sci. Reports* **30**, 153 (1998).
- [13] F. Theilmann, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann. *Phys. Rev. B* **56**, 3632 (1997).
- [14] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, S. Hüfner. *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).

- [15] I.Yu. Sklyadneva, A. Leonardo, P.M. Echenique, S.V. Eremeev, E.V. Chulkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 7923 (2006).
- [16] Ph. Hofmann, Y.Q. Cai, Ch. Grütter, J.H. Bilgram. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1670 (1998).
- [17] S.-J. Tang, Ismail, P.T. Sprunger, E.W. Plummer. *Phys. Rev. B* **65**, 235 428 (2002).
- [18] J.E. Gayone, S.V. Hoffmann, Z. Li, Ph. Hofmann. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 127 601 (2003).
- [19] A. Leonardo, I.Yu. Sklyadneva, V.M. Silkin, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **76**, 035 404 (2007).
- [20] B. Hellsing B, A. Eiguren, E.V. Chulkov. *J. Phys: Cond. Matter* **14**, 5959 (2002).
- [21] A. Eiguren, B. Hellsing, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **67**, 235 423 (2003).
- [22] A. Eiguren, B. Hellsing, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **129**, 111 (2003).
- [23] M.F. Jensen, T.K. Kim, S. Bengió, I.Yu. Sklyadneva, S.V. Eremeev, E.V. Chulkov, Ph. Hofmann. *Phys. Rev. B* **75**, 153 404 (2007).
- [24] A. Eiguren, S. de Gironcoli, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 166 803 (2003).
- [25] I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 165 203 (2008).
- [26] I.Yu. Sklyadneva, R. Heid, V.M. Silkin, A. Melzer, K.-P. Bohnen, P.M. Echenique, Th. Fauster, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **80**, 045 429 (2009).
- [27] A. Schäfer, I.L. Shumay, M. Wiets, M. Weinelt, Th. Fauster, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **61**, 13 159 (2000).
- [28] G. Grimvall. *The Electron-Phonon Interaction in Metals* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1981).
- [29] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [30] R. Heid, K.-P. Bohnen. *Phys. Rev. B* **60**, R3709 (1999).
- [31] B. Meyer, C. Elsässer, M. Fähnle. FORTRAN90 program for mixed-basis calculations for crystals, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.
- [32] S.G. Louie, K.-M. Ho, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [33] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [34] K.M. Ho, C.L. Fu, B.N. Harmon. *Phys. Rev. B* **29**, 1575 (1984).
- [35] S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1525 (1978).
- [36] C. Kittel. *Introduction to Solid Physics*. Wiley, N.Y. (1961).
- [37] H. Ohtani, M.A. van Hove, G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **187**, 372 (1987).
- [38] R.P. Kauffman, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **67**, 085 403 (2003).
- [39] R. Heid, K.-P. Bohnen. *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).
- [40] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler. *Surf. Sci.* **600**, 703 (2006).
- [41] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. *Surf. Sci.* **391**, L1217 (1997).
- [42] J.S. Nelson, M.S. Daw, E.C. Sowa. *Phys. Rev. B* **40**, 1465 (1989).
- [43] I.Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.P. Bohnen, E.V. Chulkov. *New J. Phys.* **11**, 103 038 (2009).