

12,13

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

© И.Ю. Скляднева¹⁻³, С.С. Циркин⁴, С.В. Еремеев^{2,4}, R. Heid³, К.-Р. Bohnen³, Е.В. Чулков^{1,5}

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

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

³ Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Festkörperphysik,
Karlsruhe, Germany

⁴ Томский государственный университет,
Томск, Россия

⁵ 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 λ , 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 ширин линий электронных состояний на Pd(111), то экспериментальные данные есть только для незанятого поверхностного состояния в точке Γ ; 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 Γ_{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 ε_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 ω_m — максимальная частота фотона. Температурная зависимость Γ_{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}, ν). 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}, ν) 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 δ -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 Γ 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 Γ_1 , являются

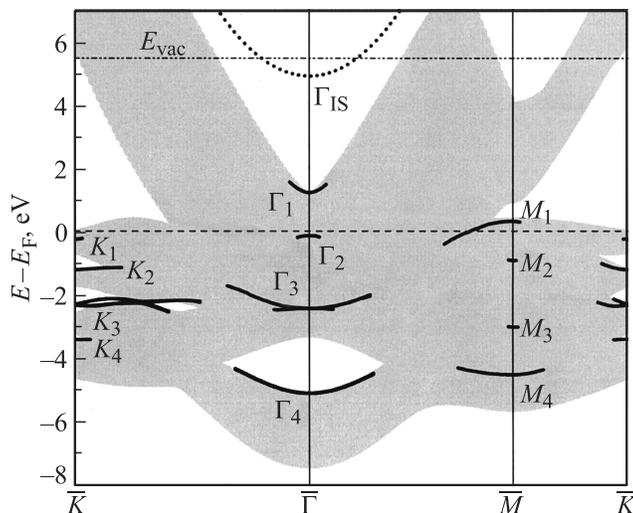


Рис. 1. Рассчитанные поверхностные электронные состояния Pd(111) (обозначены черными линиями); пунктирной линией показано первое состояние потенциала изображения (IS), локализованного в Γ -щели. Серый фон соответствует проекции объемных состояний палладия на двумерную зону Бриллюэна.

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

	0К	КТ	λ		0К	КТ	λ		0К	КТ	λ
Γ_1	4	13	0.08	K_1	28	98	0.56	M_1	3	12	0.07
Γ_2	16	68	0.50	K_2	35	108	0.63	M_2	24	81	0.50
Γ_3	46	234	1.40	K_3	58	203	1.36	M_3	27	120	0.64
Γ_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 Γ_{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 δ -функции, содержащей энергии электронов, использовалось гауссово размытие шириной 0.01–0.03 эВ. 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 Γ_3 , где Γ_{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 Γ_{e-ph} от энергии и волнового вектора дырки для нижней зоны, Γ_4 вдоль двух симметричных направлений $\overline{\Gamma M}$ и $\overline{\Gamma K}$. Как видно из рисунка, анизотропия Γ_{e-ph} очень слабая. Отметим, что малый вклад ЭФВ в ширину линии получен только для электронных состояний вблизи точки Γ , где рассчитанное ЭФВ оказывается довольно слабым [43]. При удалении от центра зоны Бриллюэна Γ_{e-ph} растет и достигает 39 meV для поверхностных электронных состояний в симметричном направлении $\overline{\Gamma K}$. Такое поведение частично связано с тем, что для электронных состояний вблизи точек Γ многие переходы, обусловленные коротковолновыми фононами, оказываются невозможными из-за широкой запрещенной щели на

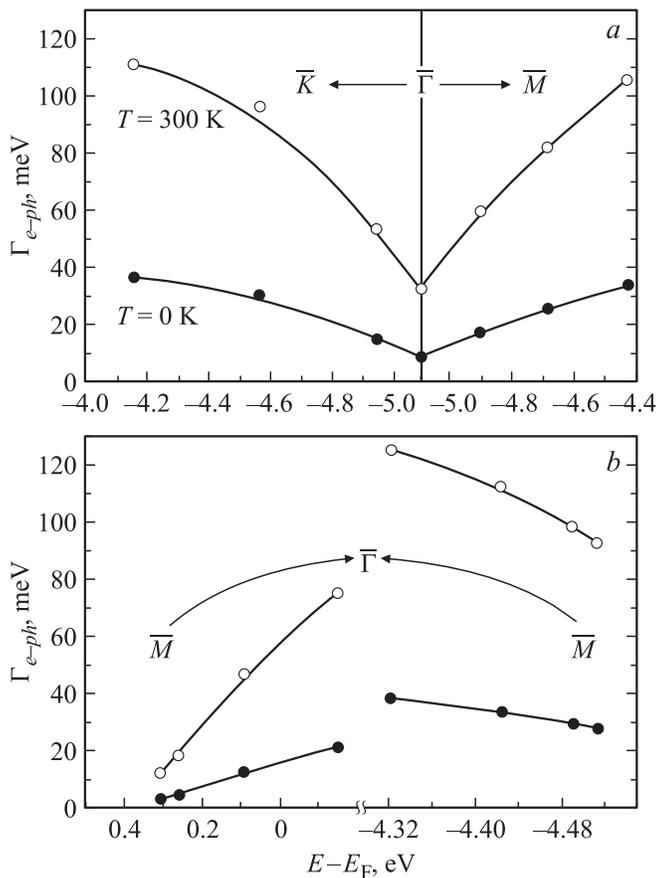


Рис. 2. Зависимость вкладов ЭФВ в ширины линий поверхностных состояний от энергии и волнового вектора дырки (электронов): *a* — для поверхностных состояний в Γ_4 , *b* — для поверхностных состояний в M_1 и M_4 вдоль симметричного направления $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Данные приведены для $T = 0$ (темные 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 Γ_{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 ± 13 meV. Обычно при $T = 0$ для таких энергий возбуждения ($\varepsilon = 1.21$ eV) Γ_{e-ph} меньше вклада от электрон-электронного взаимодействия Γ_{e-e} . Однако в отличие от ширины Γ_{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 ≈ 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 Γ_4 , при удалении от точки \bar{M} Γ_{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 Γ_{e-ph} от энергии и волнового вектора электрона различна для разных поверхностных зон. Достаточно сильно зависит от характеристик электронного состояния вклад ЭФВ в Γ_4 и M_1 , где Γ_{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 Γ_{e-ph} от характеристик электронного состояния становится сильнее с повышением температуры. Например, $\Delta\Gamma_{e-ph} = 73\text{--}79$ meV для состояний в Γ_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 Γ_{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 Γ_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 Γ_{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 Γ_{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

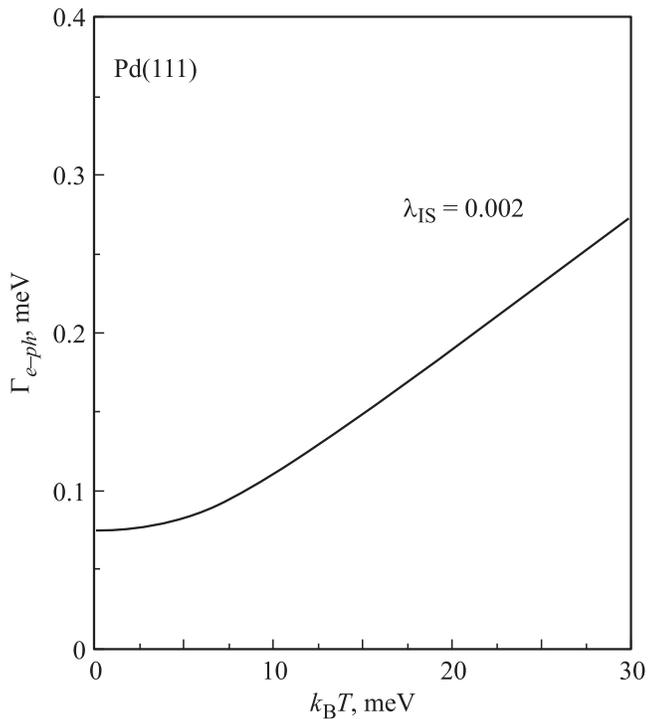


Рис. 3. Зависимость вклада ЭФВ в ширину линии от температуры для первого состояния потенциала изображения на Pd(111) в точке Γ .

Γ_{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 Γ_1 . Во-вторых, в силу удаленности данного состояния от ионов

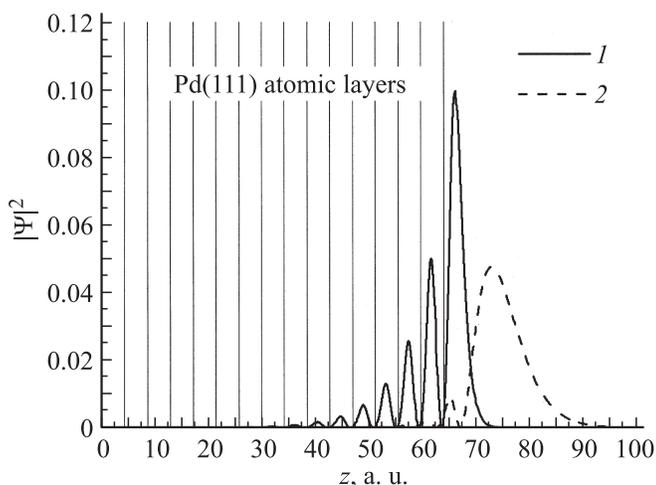


Рис. 4. Проинтегрированная по направлениям, параллельным поверхности, зарядовая плотность поверхностного состояния (1) и первого состояния потенциала изображения (2) в точке Γ . Вертикальные линии обозначают положения атомных слоев.

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 Γ_3 , где Γ_{e-ph} оказывается большим из-за сильного электрон-фононного спаривания. В основном, Γ_{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 Γ_{e-ph} , полученные для незанятых поверхностных состояний, а также для состояния в центре поверхностной зоны Бриллюэна Γ_4 , которые обусловлены, в первую очередь, эффектом плотности электронных состояний. Γ_{e-ph} для состояния потенциала изображения также пренебрежимо мала во всем интервале рассматриваемых температур. Расчеты также показывают, что с повышением температуры энергетическая зависимость Γ_{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).