

Колебательные свойства малых кластеров кобальта на поверхности Cu(111)

© С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков*,**

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

* Donostia International Physics Center,

San Sebastian/Donostia, Bascque County, Spain

** Departamento de Fisica de Materiales and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU,

Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea,

San Sebastian/Donostia, Bascque Country, Spain

E-mail: rusina@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2008 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2008 г.)

С использованием межатомных потенциалов взаимодействия, полученных в приближении сильной связи, исследованы колебательные свойства малых кластеров кобальта (димер и тример), адсорбированных на поверхность меди (111). Обсуждаются полная (латеральная и вертикальная) релаксация поверхности, локальная плотность фоновых состояний, а также поляризация колебательных мод кластеров и атомов подложки. Показано, что адсорбция малых кластеров кобальта приводит к локальной модификации колебательных свойств поверхности подложки, а также к возбуждению новых вибрационных мод, локализованных как на адатомах кластера, так и на поверхностных атомах подложки. Увеличение размера кластера приводит к снижению интенсивности и уширению пиков локальной плотности состояний, а также к сдвигу их частот.

PACS: 63.20.D-, 63.22.Kn, 68.43.Hn

1. Введение

Исследованию колебательных свойств адсорбатов на металлических поверхностях уделяется большое внимание, поскольку они играют важную роль во многих фундаментальных процессах, протекающих на поверхности (реактивность, диффузия адатомов, рост тонких пленок и др.). Известно, что при субмонослойных степенях адсорбции на поверхности металлов в зависимости от структуры и материала подложки возможно формирование поверхностных сплавов и сверхструктур, а также малых атомных кластеров [1,2]. К настоящему моменту как экспериментально [3–6], так и теоретически [7–11] подробно изучены колебательные свойства различных упорядоченных поверхностных сверхструктур и сплавов. При адсорбции компактных атомных образований (кластеров) на металлические поверхности появляются новые низкочастотные колебания, ассоциирующиеся с образованием адсорбционных связей. Эти колебательные моды соответствуют трансляциям и поворотам свободных кластеров, которые становятся „возвратными“ вследствие взаимодействия с подложкой. И хотя эти моды характеризуются относительно короткими временами жизни из-за резонансного смешивания с объемными фононами подложки, именно они играют ключевую роль в ряде поверхностных явлений [12,13]. Экспериментальное определение таких мод для адсорбированных малых металлических кластеров стало возможным лишь недавно, с дальнейшим развитием локальных методов атомного разрешения, которые ранее успешно применялись для некоторых молекул, адсорбированных на

металлические поверхности [14,15]. Теоретические исследования, проводимые в модели сверхъячеек, делают неэффективным применение *ab initio* методов из-за больших временных затрат. Модельные же расчеты должны основываться на очень точных многочастичных потенциалах межатомного взаимодействия кластера и подложки. Такие потенциалы были недавно построены в приближении сильной связи для системы Co/Cu и успешно применялись для исследования различных свойств малых кластеров (структурных, электронных, диффузионных) [16–20]. Поскольку структура кластера существенно зависит от величины несоответствия периода решетки между кластером и подложкой, использование для этих целей модельной системы Co/Cu вполне оправдано, так как Co и Cu имеют близкие атомные массы и параметры решетки. Что касается колебательных свойств адсорбционной системы Co/Cu, то к настоящему времени имеются экспериментальные и теоретические исследования лишь для одиночного адатома кобальта на поверхности (001) меди [21,22]. С помощью сканирующей туннельной микроскопии, модельных и *ab initio* расчетов авторами было показано, что существуют две вибрационные моды, локализованные на адатоме и сильно связанные с колебаниями подложки. Первая — низкочастотная возвратно-трансляционная мода (frustrated translation mode — FT) с колебаниями в плоскости поверхности, ответственная за латеральные перемещения адатома по поверхности. Вторая — высокочастотная мода, поляризованная перпендикулярно поверхности (описывает вертикальные смещения адатома).

В случае малых кластеров колебания становятся существенно сложнее. В настоящей работе мы провели расчеты релаксации, плотности колебательных состояний и поляризации вибрационных мод для адсорбированных малых одиночных кластеров кобальта (димер, тример, а также одиночный атом) на поверхности Cu(111) и их сравнительный анализ. Также нами были рассчитаны времена жизни всех обнаруженных колебательных состояний димера и тримера кобальта. Для расчета времени жизни колебательных состояний использовалось соотношение неопределенностей Гейзенберга $\Delta E \Delta t = h = 2\pi\hbar$, где Δt — время пребывания системы в состоянии с энергией, значение которой находится в интервале $E \div E + \Delta E$. Оно определяется в нашем случае через ширину линии Γ ($\Gamma \cdot t = h$) резонансного пика локальной плотности состояний, соответствующего конкретной фононной моде. Форма резонансных пиков аппроксимировалась лоренцианом.

2. Метод расчета

При вычислении потенциала взаимодействия для атомов металла необходимо учесть не только периодический потенциал ионов решетки, но и влияние большого числа электронов, свойства которых очень близки свойствам свободных электронов. При определении энергетических зон решетка не играет заметной роли, однако при рассмотрении колебаний вклад решетки очень важен. В общем случае в металле понятие нормальной моды становится неопределенным из-за существования нелокализованных электронов, которые вместе с ионами постоянно участвуют в процессах переноса энергии. Поэтому ввести в металле потенциал, описывающий движение каждого иона, невозможно. Поэтому для расчета колебаний в металлах вводятся модельные потенциалы, которые позволяли бы учесть вклад от электронной составляющей и привязать этот потенциал к положениям ионов.

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных характеристик малых кластеров кобальта проводился с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в рамках метода сильной связи [16,17]. Идея метода сильной связи состоит в том, что связующие свойства переходных металлов определяются большой плотностью их d -состояний. Многие термодинамические и структурные параметры являются при этом не зависящими от деталей электронной структуры; они в основном связаны со средней величиной плотности состояний и ее эффективной шириной. Так, энергия связи в переходных металлах примерно пропорциональна средней ширине плотности состояний, определяемой корнем квадратным из второго момента плотности состояний.

В данном методе общая энергия системы представлена как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов) E_B и энергии отталкивания E_R

атомов

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i (E_B^i + E_R^i), \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем атомам системы. Вклад, называемый зонной энергией, представляет собой многочастичные межатомные взаимодействия

$$E_B^i = - \left(\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp[-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

отталкивающий член описывается парным модифицированным потенциалом отталкивания Борна–Майера

$$E_R^i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (A_{\alpha\beta}^1(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1) + A_{\alpha\beta}^0) \times \exp[-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)]. \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4) $r_{i,j}$ — расстояние между i и атомом j ; α и β обозначают различные типы атомов; $r_0^{\alpha\beta}$ является ближайшим расстоянием в объемном чистом металле ($\alpha = \beta$) и подгоночным параметром для случая $\alpha \neq \beta$; $A_{\alpha\beta}^1$, $A_{\alpha\beta}^0$, $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $p_{\alpha\beta}$ — подгоночные параметры. Уравнение (2) эквивалентно функциональной зависимости $\sum_i F(\sum_j \rho_a(r_{ij}))$, где $\sum_j \rho_a(r_{ij})$ — сумма атомных электронных плотностей, индуцированных на узле i от всех атомов j , которая используется в методе погруженного атома. Но в отличие от последнего, в котором атомные электронные плотности рассчитываются точно, а затем определяется форма функционала F , в методе сильной связи постулируется зависимость в виде квадратного корня, а параметры ξ и q являются подгоночными. В настоящей работе использовались потенциалы для системы кобальт–медь, построенные на основе *ab initio* расчетов конкретных свойств системы кластер–подложка, которые применялись для подгонки параметров потенциалов [16]. Это позволяет правильно описать структурную релаксацию и учесть магнитные эффекты, играющие существенную роль при определении межатомных взаимодействий в магнитных системах.

Параметры потенциала Cu–Cu подгонялись под экспериментальные данные для объемной меди, а параметры для потенциалов Co–Co и Co–Cu оптимизировались одновременно с использованием *ab initio* результатов [16] по энергии растворения кобальта в объемной меди, энергии взаимодействия двух атомов кобальта в меди и энергий связи малых кластеров кобальта на поверхности Cu(001). При построении потенциалов взаимодействия Cu–Cu, Cu–Co и Co–Co для описания систем кластеров на поверхности использовалась форма для отталкивающего члена (4), отличная от стандартной формы метода сильной связи, используемой для объемных материалов, где $A_{\alpha\beta}^1 = 0$. Как показано авторами [16,17], потенциалы, построенные таким образом, корректно описывают свойства системы малых кластеров кобальта на медной поверхности.

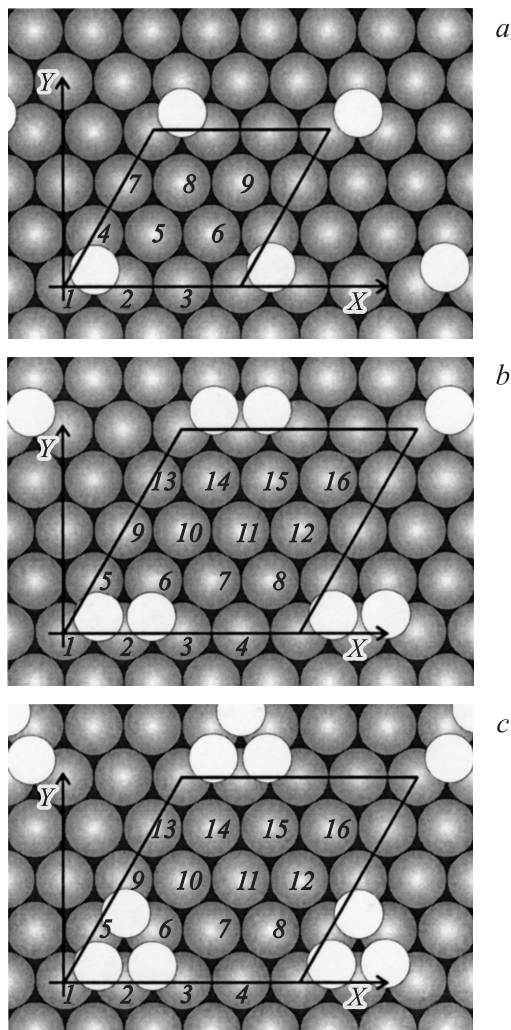


Рис. 1. Исходная геометрия поверхности Cu(111) с адсорбированным Co и элементарная ячейка для одиночного адатома (a), димера (b), тримера (c). Светлые кружки — адатомы Co; цифрами указаны поверхностные атомы меди, входящие в элементарную ячейку.

Равновесное положение поверхностных слоев (релаксированная геометрия) находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Расчет локальной плотности колебательных состояний проводился в модели тонких пленок. Чтобы исключить взаимодействие поверхностных фононных состояний, принадлежащих противоположным поверхностям, в работе использовалась 31-слойная пленка Cu(111) с изолированным адатомом, димером и тримером кобальта на обеих сторонах пленки. Для создания эффекта изолированности использовались сверхъячейки: (3×3) — для адатома, (4×4) — для димера и тримера. Дальнейшее увеличение размеров элементарной ячейки не вносит изменений в колебательный спектр. На рис. 1 приведены исходная геометрия поверхности Cu(111) и соответствующие элементарные ячейки (достаточно большие, чтобы исключить взаимодействие адатомов

в любом направлении) для одиночного адатома (a), димера (b), тримера (c). На кристаллографической поверхности (111) имеются (геометрически равнозначные) ГЦК- и ГПУ-положения адсорбции. В настоящей работе адатомы рассматриваются в ГЦК-положениях адсорбции, поскольку, согласно данным по энергии адсорбции, у ГЦК-положения имеется незначительное энергетическое преимущество ~ 1 meV [20]. Поверхностные атомы подложки, входящие в элементарную ячейку, пронумерованы цифрами. Направление $[1\bar{1}0]$ совпадает с осью X, а ось Y направлена вдоль $[11\bar{2}]$.

3. Результаты расчета и обсуждение

3.1. Поверхностная релаксация и локальная плотность колебательных состояний поверхности Cu(111) с адатомом Co. Для тестирования точности описания колебательных состояний малых кластеров Co на поверхности Cu(111) межатомными потенциалами, полученными в приближении сильной связи, были рассчитаны релаксация и вибрационный спектр как чистой поверхности меди, так и в присутствии одиночного адатома Co. Что касается поверхности меди, то эти характеристики подробно исследованы как теоретически, так и экспериментально [9,23,24]. Обнаружено, что первые два межслоевых расстояния сокращаются на величины $\Delta_{12} = -1.05 \pm 0.30\%$ и $\Delta_{23} = -0.07\%$ по сравнению со значениями в объемном материале, в то время как межслоевые расстояния лежащих ниже атомных слоев практически не испытывают изменений. Полученные нами значения рэлеевской моды в симметричных точках \bar{K} и \bar{M} двумерной зоны Бриллюэна находятся в согласии с экспериментальными данными [25,26] и *ab initio* расчетами [4,26]. На рис. 2 приведена локальная плотность фононных состояний чистой поверхности (111) меди. Самый локализованный и интенсивный пик соответствует рэлеевской моде. Расчет релаксации поверхности с адатомом показал, что основное влияние адатома испытывают только шесть ближайших поверхностных атомов подложки и величина релаксации этих атомов превышает релаксацию чистой поверхности меди в 2 раза. Релаксация остальных поверхностных атомов меди соответствует чистой поверхности. Полученное значение равновесного вертикального расстояния от адатома до поверхности подложки $h_{\text{Co-Cu}} = 1.92 \text{ \AA}$ хорошо согласуется с данными *ab initio* расчета [21]. На рис. 3 приведены рассчитанные локальные плотности колебательных состояний (a) и их поляризация для поверхности меди в присутствии одиночного адатома кобальта (b). На верхней панели рис. 3, a показана плотность колебательных состояний, локализованных на адатоме кобальта. Характерно наличие двух сильно локализованных состояний: низкочастотного и высокочастотного. Энергия этих состояний равна 5.38 и 37.02 meV соответственно. Полученные значения согласуются с данными *ab initio* расчета (5.4

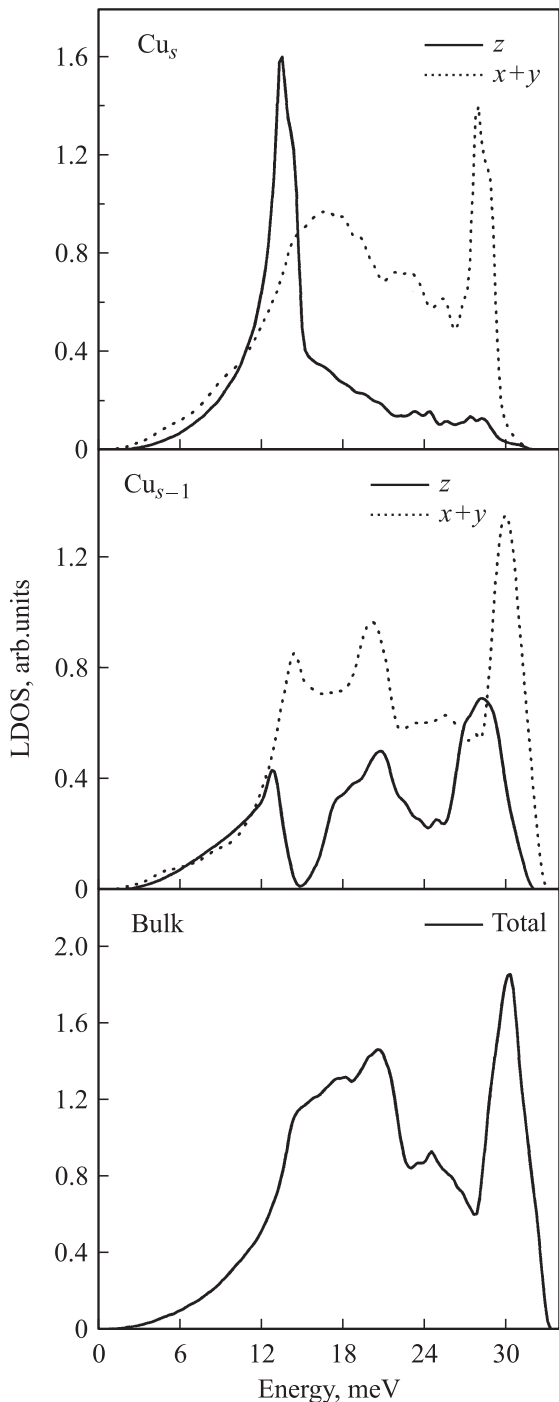


Рис. 2. Локальная плотность колебательных состояний чистой поверхности Cu(111). Поверхностный слой обозначен индексом s , подповерхностный слой — $s-1$, bulk — область объема.

и 33 meV) и расчетов в приближении сильной связи (5.3 и 38 meV) [21,22]. Анализ плотности колебательных состояний и векторов поляризации показал, что колебания адатома сильно связаны с колебаниями ближайших атомов подложки. Время жизни низкочастотной FT-моды составляет $t = 0.63$ ps, в то время как время жизни высокочастотной вертикальной моды — 1.47 ps.

В отличие от расчетов, проведенных в работах [21,22], у нас при энергии 31.34 meV обнаруживается дополнительный пик, соответствующий колебательной моде, определяемой одновременными смещениями адатома и атомов меди в сагиттальной плоскости (YOZ). Состояние обнаруживается только в окрестности центра зоны Бриллюэна, распространяется в область объемных значений подложки и быстро затухает. Время жизни этого состояния $t = 0.68$ ps. Из сравнения с плотностью фоновых состояний чистой поверхности меди (рис. 2) следует, что модификацию фоновых состояний испытывают только ближайшие поверхностные атомы подложки (на рис. 3, *a* обозначены как $Cu_s NN$). Присутствие адатома сказывается в уширении всего фоновонного спектра, понижении в 2.5 раза интенсивности пика, соответствующего рэлеевской моде чистой поверхности, и ее смещении в область объемных значений (рис. 3, *a*, средняя панель). Более сильная релаксация ближайших трех атомов меди в направлении $[001]$ вызывает локальное усиление сжатия решетки, возникающего вблизи свободной поверхности меди, и приводит к появлению высокочастотных вертикальных колебаний, локализованных на этих атомах меди. Как видно из рис. 3, *a* (нижняя панель), влияние адатома на остальные поверхностные атомы подложки (Cu_s , other) практически отсутствует, и в этом случае рэлеевская мода определяется только колебаниями атомов меди, а ее энергия остается сравнимой с энергией для чистой поверхности.

3.2. Поверхностная релаксация и локальная плотность колебательных состояний димера Co на поверхности Cu(111). Для моделирования изолированного димера два атома кобальта помещены на поверхности (111) меди в ближайшие ГЦК-положение адсорбции в элементарной ячейке (4×4). Исходная атомная структура поверхности показана на рис. 1, *b*. После релаксации длина димера равна 2.295 Å, что на 8.5% короче, чем ближайшее межатомное расстояние в объемном Co. Положения атомов димера на поверхности меди смещены от идеальных ГЦК-положений на 0.263 Å. Для димера ближайшие атомы подложки (NN) можно разделить на две группы. К первой относятся атомы, имеющие в ближайших соседях два атома Co — ($NN-2Co$), вторую группу образуют атомы, которые имеют в ближайших соседях только один атом Co — ($NN-1Co$). На рис. 1, *b* к первой группе относится атом, обозначенный цифрой 2, ко второй — атомы 1, 3, 5 и 6. Равновесная длина связи между атомом Co и ближайшими атомами меди разных групп составляет $d_{NN-2Co} = 2.470$ Å и $d_{NN-1Co} = 2.509$ Å. Ось димера в наших расчетах совпадает с осью X на рис. 1, *b*. Относительные значения латеральных и вертикальных смещений атомов димера и поверхностных атомов подложки приведены в таблице. Из таблицы видно, что для димера наблюдается выраженная анизотропия смещений атомов меди вдоль направления $[001]$, перпендикулярного поверхности. Величина вертикального смещения

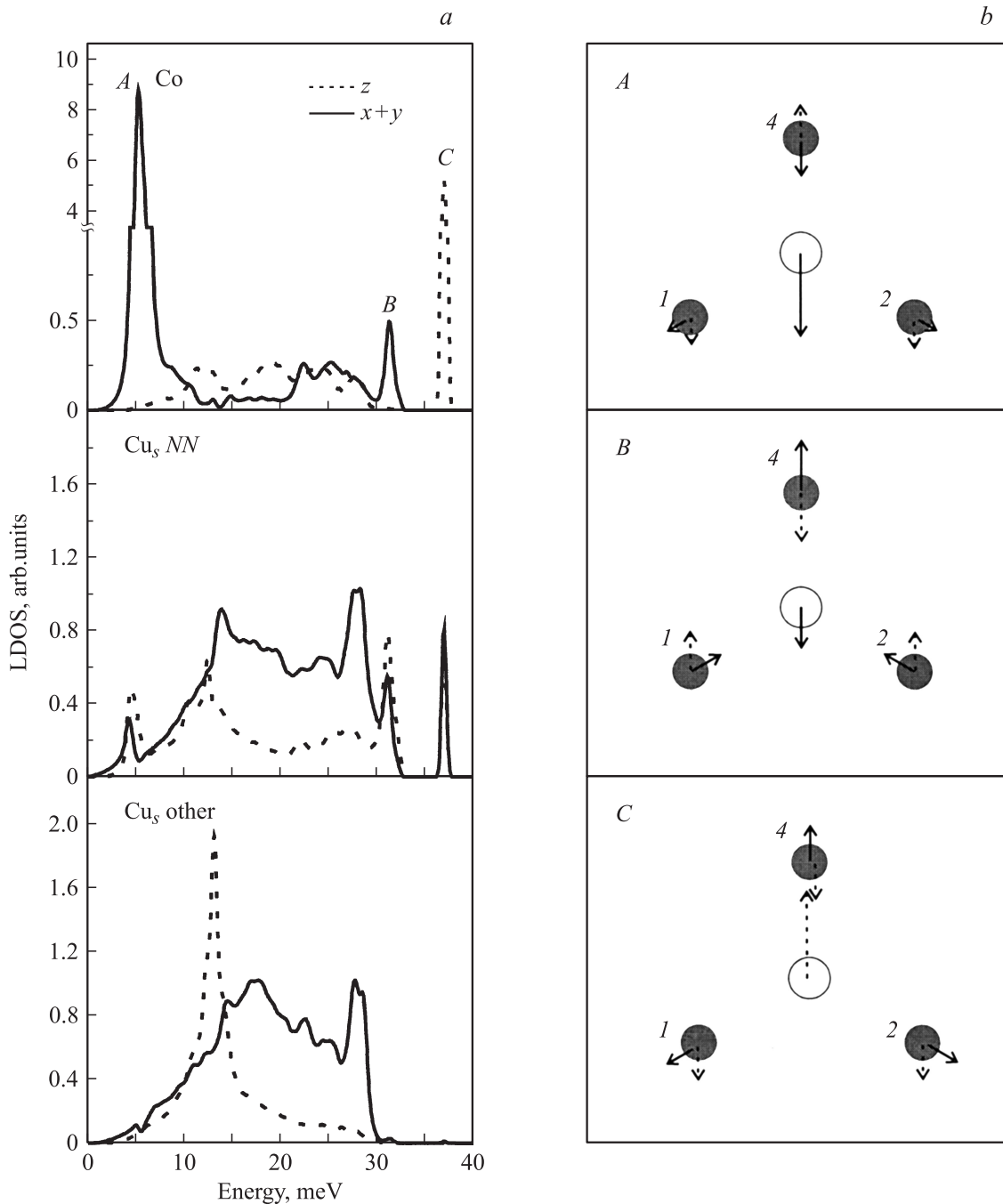


Рис. 3. Локальные плотности колебательных состояний (*a*) и их поляризация (*b*) для поверхности меди и одиночного адатома кобальта. Ближайшие атомы подложки обозначены как $Cu_s NN$, все остальные атомы подложки — как $Cu_s other$.

атома Cu_2 группы ($NN-2Co$) на порядок превышает величину смещений остальных ближайших атомов меди.

Расчитанная локальная плотность колебательных состояний для димера Co и ближайших атомов меди, а также их поляризация представлены на рис. 4, *a, b*. Пики плотности вибрационных состояний и соответствующие им поляризации имеют одинаковое буквенное обозначение. Из рис. 4, *a* видно, что для димера на поверхности $Cu(111)$ имеется два низкочастотных пика, которые связаны с колебаниями димера Co в

плоскости, параллельной поверхности. Пик A соответствует вибрационной моде, определяемой двумя типами продольных смещений атомов димера в направлении, перпендикулярном оси димера ($A1, A2$ на рис. 4, *b*). В первом случае ($A1$) атомы димера синхронно смещаются в строго противоположных направлениях, что соответствует его повороту. Во втором ($A2$) атомы димера синхронно смещаются в одном направлении, что соответствует трансляции. Энергия колебаний, определяемых этими смещениями, практически вырождена

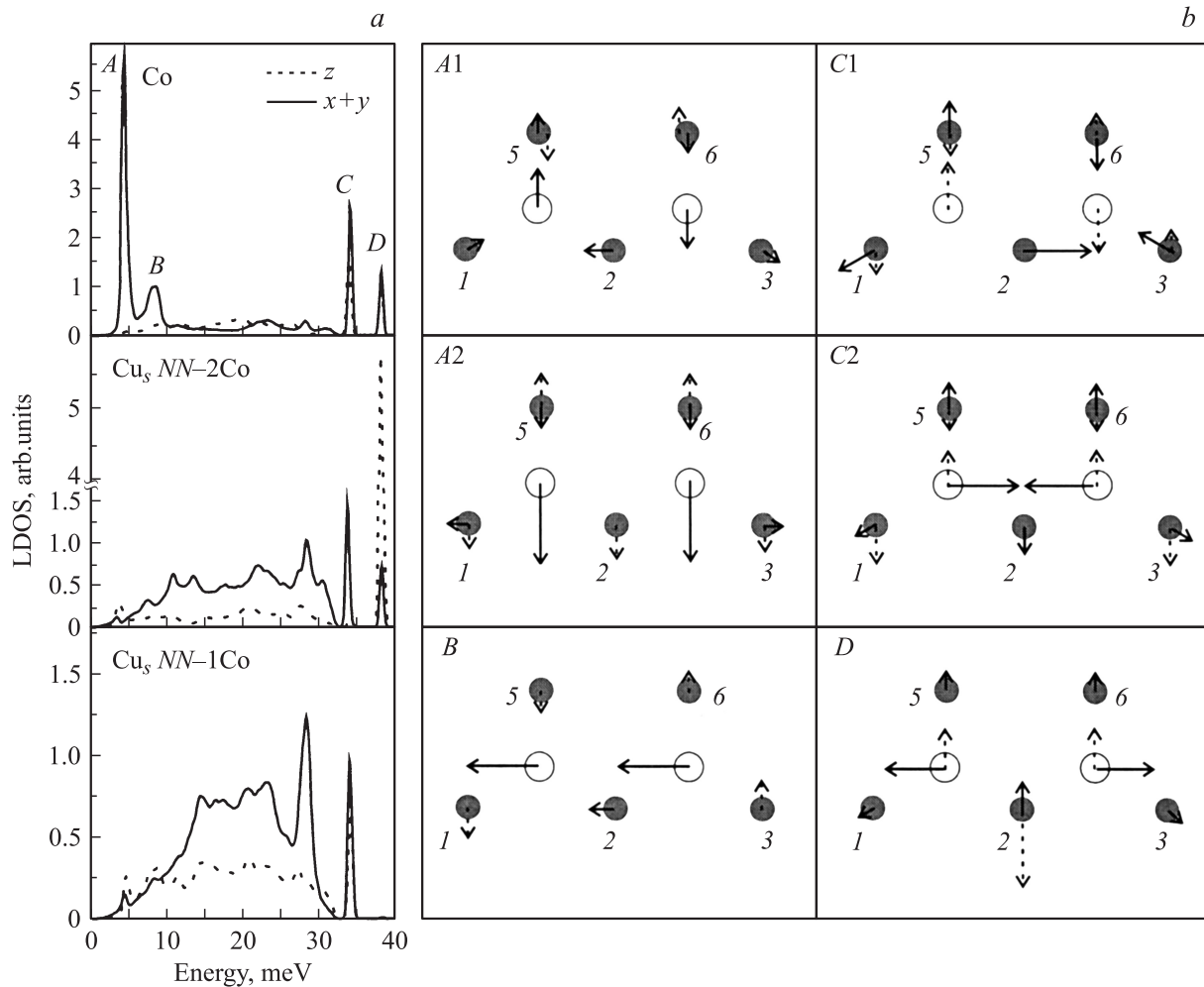


Рис. 4. Локальные плотности колебательных состояний (a) и их поляризация (b) для поверхности меди и изолированного димера кобальта.

и составляет 4.47 и 4.51 meV соответственно. Второй пик *B* (колебательная мода с энергией 8.56 meV) соответствует трансляционному смещению атомов димера вдоль его оси. Существенный вклад в эти состояния вносят вертикальные смещения атомов меди группы NN-1Co , которые сильно смешиваются с продольными колебаниями атомов димера и придают смещениям димера возвратный характер. В области высоких энергий также наблюдаются два пика, расположенные выше области объемных значений подложки. Колебательное состояние с энергией 34 meV, которому соответствует пик *C*, определяется двумя типами смещений атомов димера: поворотом в плоскости, перпендикулярной поверхности, и смещениями атомов димера вдоль его оси (друг к другу). При этом в первом случае колебания димера смешиваются с продольными колебаниями атома Cu_2 , а во втором — с поперечными колебаниями атомов меди группы NN-1Co . Мода с энергией 38.22 meV (пик *D*) в значительной степени (60%) определяется вкладом вертикальных смещений ближайшего атома Cu_2 группы NN-2Co , и лишь 30% этого состояния локализовано на

собственных колебаниях димера. Рассчитанные значения времен жизни колебательных состояний (соответствующих пикам *A–D*) составляют 0.93, 0.23, 1.32 и 1.49 ps соответственно. Анализ данных релаксации поверхности с адсорбированным димером и поляризации фононных мод показал, что происходит усиление связи атомов кобальта с ближайшим атомом меди Cu_2 с одновременным ослаблением связи с атомами меди группы NN-1Co . Именно такой характер связи с атомом Cu_2 и поляризация его смещений вдоль направления $[1\bar{1}0]$ определяют появление поворотных мод у димера. Длина связи между атомами димера при таких смещениях возрастает на 2.8%; как следствие, уменьшается энергия колебательной моды. Согласно расчету вибрационного спектра, вдоль симметричного направления $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (совпадающего с направлением $[11\bar{2}]$) и в точке \bar{M} атомы димера колеблются как независимые адатомы. При трансляционном смещении атомов димера длина связи остается неизменной, а Cu_2 синхронно смещается в направлении $[00\bar{1}]$. Совпадение поляризации поворотной и трансляционной мод вдоль Y -направления приводит к резонансному

Координаты адатомов Со и ближайших поверхностных атомов Cu после релаксации

Атом	$x, \text{Å}$	$\Delta x, \text{Å}$	$y, \text{Å}$	$\Delta y, \text{Å}$	$z, \text{Å}$
Одиночный адатом Со на Cu(111)					
Со	1.279	0.000	0.738	0.000	1.921
Cu ₁	-0.010	-0.010	-0.006	-0.006	-0.035
Cu ₂	2.568	0.010	-0.006	-0.006	-0.035
Cu ₄	1.279	0.000	2.227	0.012	-0.035
Cu ₅	3.824	-0.013	2.208	-0.007	0.093
Cu ₆	6.408	-0.013	2.208	-0.007	0.093
Cu ₈	5.116	0.000	4.445	0.015	0.093
Димер Со на Cu(111)					
Со ₁	1.411	0.132	0.630	-0.108	1.955
Со ₂	3.705	-0.132	0.630	-0.108	1.955
Cu ₁	-0.005	-0.005	-0.003	-0.003	-0.018
Cu ₂	2.558	0.000	-0.023	-0.023	-0.133
Cu ₃	5.121	0.005	-0.003	-0.003	-0.018
Cu ₅	1.297	0.018	2.205	-0.011	0.006
Cu ₆	3.819	-0.018	2.205	-0.011	0.006
Тример Со на Cu(111)					
Со ₁	1.374	0.095	0.793	0.055	1.982
Со ₂	3.742	-0.095	0.793	0.055	1.982
Со ₃	2.558	0.000	2.844	-0.110	1.982
Cu ₁	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Cu ₂	2.558	0.000	0.004	0.004	-0.069
Cu ₃	5.115	-0.001	0.001	0.001	0.002
Cu ₅	1.283	0.004	2.213	-0.002	-0.069
Cu ₆	3.833	-0.004	2.213	-0.002	-0.069
Cu ₉	2.558	0.000	4.429	-0.002	0.002

Примечание. Нумерация атомов соответствует указанной на рис. 1. Δx и Δy — атомные смещения из идеальных положений при релаксации, $z = 0$ соответствует релаксированной чистой поверхности Cu(111).

усилению FT-моды вдоль этого направления и, как следствие, к ее расщеплению (в случае одиночного адатома это вырожденные Y- или X-поляризованные колебания). По сравнению со случаем одиночного адатома энергия Y-поляризованной FT-моды димера уменьшается на 0.87 meV, в то время как энергия X-поляризованной FT-моды возрастает на 3.18 meV. Этот сдвиг энергий вызван соответственно ослаблением латеральных и усилением вертикальных взаимодействий адатомов димера с атомами меди группы NN-1Co. Аналогичная картина расщепления наблюдается и для высокочастотной моды. Наличие поперечного поворота димера, обусловленного взаимодействием с атомом подложки Cu₂, приводит к расщеплению высокочастотной моды димера. Пик С смещается к области объемных значений подложки и приобретает резонансный характер, в то время как пик D, определяемый в большей степени вертикальными колебаниями Cu₂, смещается в область больших энергий. Необходимо также отметить уменьшение интенсивности пиков (в 2 раза), соответствующих вертикальным колебательным состояниям адатомов димера, по сравнению с

аналогичными состояниями в случае одиночного адатома. Исследование влияния адсорбированного димера кобальта показало, что в сравнении с адсорбцией одиночного адатома происходит значительная локальная модификация поверхностных фоновых состояний подложки (определяемых смещениями Cu₂). Из рис. 4, а (средняя и нижняя панели) видно, что рэлеевская мода становится резонансной и перемещается в глубь объемных значений. В то же время плотность состояний с поперечными смещениями атомов в высокочастотной области возрастает. Интересно отметить, что общий характер распределения плотности колебательных состояний от ближайших атомов подложки группы NN-1Co практически соответствует распределению ближайших соседей в случае одиночного атома, что является подтверждением значительной роли ближайшего атома меди Cu₂ в формировании колебательных состояний димера кобальта.

3.3. Поверхностная релаксация и локальная плотность колебательных состояний тримера Со на поверхности Cu(111). Атомная геометрия поверхности меди (111) и тримера из адатомов кобальта показана на рис. 1, с. Как и в случае димера, ближайшие атомы меди объединены в две группы: NN-2Co и NN-1Co. На рис. 1, с к первой группе относятся атомы 2, 5, 6, ко второй — атомы 1, 3, 9. Поскольку симметрия тримера совпадает с симметрией подложки, совпадает и характер их латеральной релаксации: в плоскости поверхности атомы тримера и атомы меди смещаются к центру масс. Однако в направлении, перпендикулярном поверхности, атомы меди разных групп испытывают разнонаправленную релаксацию. Атомы группы NN-2Co смещаются в глубь подложки, а атомы группы NN-1Co — вверх от подложки. При этом величина смещения атомов меди группы NN-2Co значительно больше. После релаксации равновесная длина связи между Со и ближайшими атомами меди разных групп составляет $d_{NN-2Co} = 2.496 \text{ Å}$ и $d_{NN-1Co} = 2.536 \text{ Å}$. Относительные значения латеральных и вертикальных смещений атомов тримера и поверхностных атомов подложки приведены в таблице. Рассчитанная локальная плотность вибрационных состояний для тримера Со и ближайших атомов меди, а также их поляризации представлены на рис. 5, а, б. В этом случае также имеются два низкочастотных пика, которые связаны с колебаниями тримера Со в плоскости, параллельной поверхности. Первый пик А соответствует FT-моду с энергией 6.70 meV. Определяют ее трансляционные смещения атомов тримера относительно его центра масс и вертикальные смещения всех ближайших атомов подложки. Второй пик В (фононная мода с энергией 8.18 meV) характеризуется поворотными смещениями атомов тримера относительно его центра масс. Аналогичная мода, связанная с возбуждением вращательных колебаний, была обнаружена у молекул, адсорбированных на поверхности металлов [27,28]. В области высоких энергий теперь наблюдаются три высокочастотных пика, которые соответствуют вертикальным колебаниям

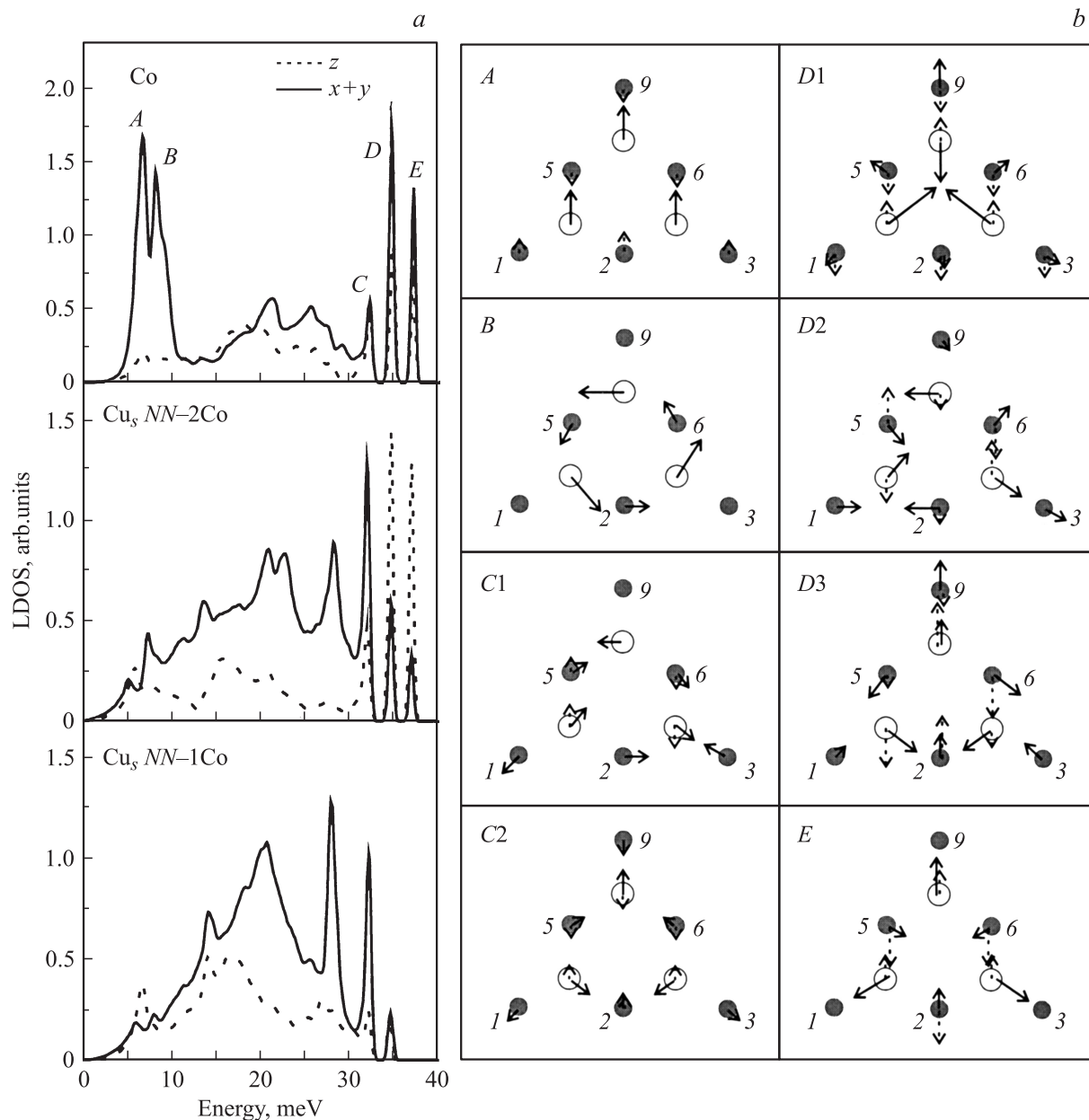


Рис. 5. Локальные плотности колебательных состояний (a) и их поляризация (b) для поверхности меди и изолированного тримера кобальта.

тримера. Эти колебания распространяются синхронно собственным колебаниям тримера (антисимметричным, симметричным и деформационным). Колебательное состояние, которому соответствует пик C, является дисперсным. Определяется оно одновременными антисимметричными и деформационными колебаниями тримера в плоскости поверхности. Следующие два пика D и E являются расщепленной симметричной модой тримера. В этом случае вертикальные смещения атомов меди разных групп смешиваются с симметричными колебаниями тримера. Вибрационная мода с энергией 34.74 meV (пик D) определяется вкладом вертикальных смещений всех ближайших атомов Cu, и лишь 30%

этого состояния локализовано на всех типах колебаний тримера. Состояние с энергией 36.98 meV формируется совместными колебаниями атомов тримера и вертикальными смещениями атомов меди только группы NN-2Co. Энергия этой моды почти совпадает с энергией высокочастотной моды одиночного атома, но меньше энергии аналогичной моды димера на 1.34 meV. Время жизни, соответствующее широкому расщепленному (на субпики A и B) низкочастотному пику, составляет 0.3–0.4 ps. Для хорошо локализованных высокочастотных пиков C ($C = C1 + C2$), D ($D = D1 + D2 + D3$) и E время жизни равно 0.89, 1.23 и 1.47 ps соответственно. Анализ релаксации поверхности и поляризации колебательных мод

позволяет сделать вывод о том, что одинаковый характер латеральной релаксации атомов тримера и атомов меди группы $NN-2Co$, а также анизотропия релаксации поверхностных атомов разных групп в направлении $[001]$ приводит к возбуждению колебаний у атомов меди группы $NN-2Co$, аналогичных колебаниям свободного кластера. Асимметричное расположение атомов подложки этой группы относительно атомов тримера приводит к появлению возвратно-поворотной моды тримера при его латеральных смещениях. Сравнение плотности вибрационных состояний димера и тримера показывает наличие симметричного сдвига ФТ-моды и высокочастотных мод тримера к области объемных значений подложки меди. При этом интенсивность всех пиков, соответствующих колебательным состояниям, уменьшается.

4. Заключение

Результаты расчета плотности колебательных состояний и векторов поляризации показали, что увеличение количества адатомов в кластерах кобальта на поверхности меди (111) приводит к модификации колебательных характеристик свободной поверхности подложки и появлению новых состояний, индуцированных адсорбцией. На релаксацию поверхности (111) подложки значительное влияние оказывает симметрия адсорбированных кластеров. Адсорбция димера вызывает сильную деформацию межатомных связей в подложке вдоль направления, перпендикулярного поверхности, которая приводит к локализации ФТ-моды в направлении ближайшего ГПУ-положения адсорбции и ее низкочастотному сдвигу. Адсорбция тримера приводит к усилению латеральных взаимодействий между атомами меди группы $NN-2Co$ с одновременным ослаблением таких взаимодействий между атомами меди разных групп. Это вызывает появление колебаний атомов меди группы $NN-2Co$, аналогичных колебаниям свободного кластера, а их антисимметричное положение относительно атомов тримера обуславливает возбуждение возвратно-поворотной моды. Расчет времен жизни колебательных состояний показал, что высокочастотная мода, определяемая преимущественным вкладом вертикальных колебаний атомов меди группы $NN-2Co$, не зависит от количества адатомов и существует в интервале 1.47–1.49 ps. Максимальное значение времени жизни ФТ-моды димера свидетельствует о его наибольшей стабильности на поверхности (111) меди. В то время как наименьшее значение энергии ФТ-моды позволяет полагать, что миграция димера кобальта по поверхности меди будет активироваться при значениях энергии, меньших, чем для одиночного адатома и тримера кобальта. Отличительной характеристикой колебательных состояний во всех трех рассмотренных случаях является очень сильное межатомное взаимодействие адатомов малых кластеров с ближайшими поверхностными атомами подложки, что проявляется в исключительно смешанном характере их колебаний.

Список литературы

- [1] H. Tochiyama, S. Mizuno. Prog. Surf. Sci. **58**, 1 (1998).
- [2] R.D. Diehl, R. McGrath. Surf. Sci. Rep. **23**, 43 (1996).
- [3] R.B. Doak, U. Harten, J.P. Toennies. Phys. Rev. Lett. **51**, 578 (1983).
- [4] Y. Chen, S.Y. Tong, K.P. Bohnen, T. Rodach, K.M. Ho. Phys. Rev. Lett. **70**, 603 (1993).
- [5] G. Benedek, J.P. Toennies. Surf. Sci. **299/300**, 587 (1994).
- [6] S.E. Finberg, J.V. Lakin, R.D. Diehl. Surf. Sci. **496**, 10 (2002).
- [7] I.Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. Surf. Sci. **416**, 17 (1998).
- [8] I.Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **68**, 045 413 (2003).
- [9] C.D. Borisova, G.G. Rusina, S.V. Eremeev, G. Benedek, P.M. Echenique, I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **74**, 165 412 (2006).
- [10] G.G. Rusina, S.V. Eremeev, S.D. Borisova, I.Yu. Sklyadneva, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 266 005 (2007).
- [11] G.G. Rusina, S.V. Eremeev, P.M. Echenique, G. Benedek, S.D. Borisova, E.V. Chulkov. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 224 007 (2008).
- [12] G.A. Somorjai. Introduction to surface chemistry and catalysis. Wiley, N.Y. (1994).
- [13] Chemistry and physics of solid surface / Eds R. Vanselow, R. Howe. Springer-Verlag, Berlin (1982–1990). V. IV–VIII.
- [14] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho. Science **280**, 1732 (1998).
- [15] H. Gawronski, M. Mehlhorn, K. Morgenstern. Science **319**, 930 (2008).
- [16] N.A. Livanov, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, D.I. Bazhanov, P.H. Dederichs, A. Katsnelson, C. Massobrio. Phys. Rev. B **61**, 2230 (2000).
- [17] V.S. Stepanyuk, D.V. Tsvilina, D.I. Bazhanov, W. Hergert, A. Katsnelson. Phys. Rev. B **63**, 235 406 (2001).
- [18] R. Pentcheva, M. Scheffler. Phys. Rev. B **61**, 2211 (2000).
- [19] D.V. Tsvilina, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner. Phys. Rev. B **68**, 205 411 (2003).
- [20] R.A. Miron, K.A. Fichthorn. Phys. Rev. B **72**, 035 415 (2005).
- [21] Kai Liu, Shiwu Gao. Phys. Rev. Lett. **95**, 226 102 (2005).
- [22] Kai Liu, Shiwu Gao. Phys. Rev. B **74**, 195 433 (2006).
- [23] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. Phys. Rev. B **33**, 7893 (1986).
- [24] S.P. Tear, K. Röhl, M. Prutton. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 3297 (1981).
- [25] M.H. Mohamed, L.L. Kesmodel, B.M. Hall, D.L. Mills. Phys. Rev. B **37**, 2763 (1988).
- [26] C. Kaden, P. Ruggerone, J.P. Toennies, G. Zhang, G. Benedek. Phys. Rev. B **46**, 13 509 (1992).
- [27] S.P. Lewis, A.M. Rappe. Phys. Rev. Lett. **77**, 5241 (1996).
- [28] F. Dzegilenko, J.M. Bowman, S. Carter. J. Chem. Phys. **109**, 7506 (1998).