

# Вибрационные свойства поверхностной сверхструктуры Pt(111)– $p(2 \times 2)$ –K

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

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

\* Donostia International Physics Center (DIPC),  
20018 San Sebastián/Donostia, Spain

\*\* Depto. de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea,  
20018 San Sebastián/Donostia, Spain

E-mail: rusina@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2007 г.)

С использованием межатомных потенциалов взаимодействия, полученных в приближении сильной связи, проведены расчеты колебательных спектров упорядоченной поверхностной сверхструктуры Pt(111)– $p(2 \times 2)$ –K, формирующейся на поверхности платины при адсорбции 0.25 монослоя калия. Обсуждаются релаксация поверхности, дисперсия поверхностных фононов, локальная плотность поверхностных вибрационных состояний, а также поляризация колебательных мод адатомов и атомов подложки. Теоретические результаты хорошо согласуются с полученными недавно экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке СО РАН и ДВО РАН (интеграционный проект № 216).

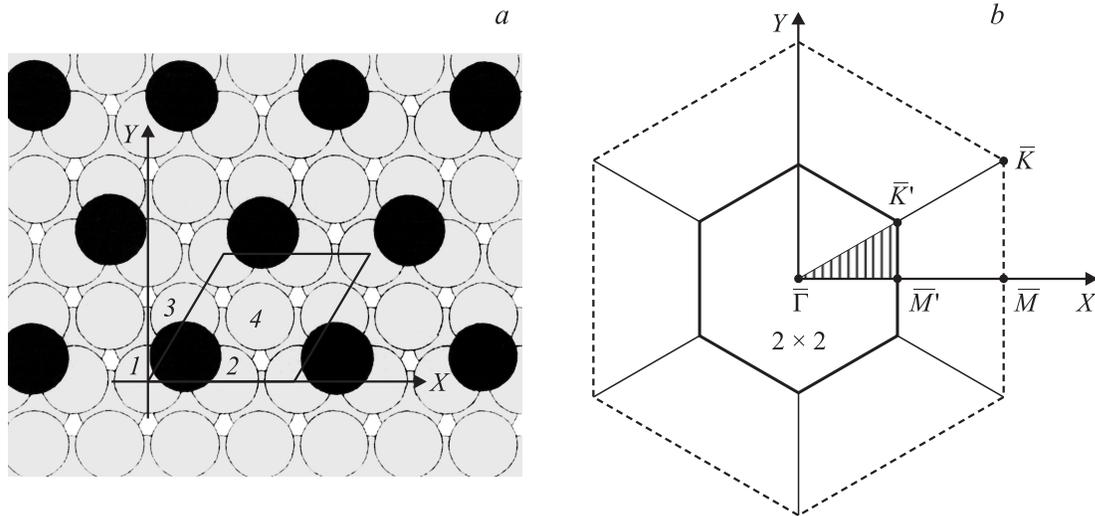
PACS: 63.20.Dj, 63.22.+m, 68.35.Ja, 68.43.Pq

## 1. Введение

Известно, что адсорбция даже малого количества атомов щелочных металлов (ЩМ) на металлическую поверхность может приводить к кардинальному изменению структуры и свойств поверхности, поскольку электронные взаимодействия между адатомами и поверхностью металлической подложки находят в строгой зависимости от степени адсорбции. Поэтому не случайно, что такие адсорбционные системы широко используются в качестве моделей для изучения различных характеристик поверхностей с адсорбатами. Природа адсорбции ЩМ на металлическую поверхность является предметом научных исследований на протяжении достаточно длительного периода, и к настоящему времени имеются данные о структурных и электронных свойствах для широкого спектра адсорбционных систем с различными степенями адсорбции ЩМ [1–9]. Из-за сложности экспериментальных исследований их динамическим характеристикам уделено меньше внимания. С точки зрения вибрационных свойств поверхности адсорбция ЩМ инициирует образование новых локализованных или резонансных мод [10–15], исследование природы которых имеет большое значение для многих областей физики и химии (в частности, при решении проблем гетерогенного катализа).

Эксперименты с использованием высокоразрешающей спектроскопии потерь энергии электронов (HREELS) показали, что при субмонослойной ( $\leq 1$  ML) адсорбции адатомов ЩМ (Na, K, Li) на низкоиндексные поверхности Cu появляется характеристический пик, соответствующий Z-колебаниям адатомов. Энергия этого состояния не зависит от степени покрытия, а интенсивность

достигает максимума при степени адсорбции  $\sim 20\%$  от полного монослоя [8,9]. Этим же методом для поверхности Al(111) было исследовано влияние положения адатомов на стабильность поверхностной структуры и фоннный спектр [10]. Методом неупругого рассеяния атомов гелия (HAS) изучалось влияние степени адсорбции на частоты поверхностных мод и поверхностного резонанса при нанесении монослоев ЩМ (в интервале толщин 1–20 ML) на поверхность Cu(001) [11,12]. Было обнаружено, что помимо Z-поляризованных состояний адсорбата существует низкочастотная трансляционная мода (T-мода), также локализованная на адатомах. Характерной особенностью этой моды являются латеральные смещения адатомов, вызванные переходом энергии высокочастотной растягивающей моды (stretch mode) подложки в трансляционную моду (translation mode) адсорбата посредством гибридизации колебаний адатомов и поверхностных атомов подложки. В последнее время среди множества адсорбционных систем ЩМ–металл большой интерес вызывает система K/Pt, поскольку платина является перспективным материалом гетерогенного катализа для использования в реакциях гидrogenизации, что весьма актуально для водородной энергетики. К настоящему моменту экспериментально детально исследованы структурные характеристики K/Pt(111) [16–20]. Определено, что при степенях адсорбции калия 0.25 и 0.33 ML на поверхности платины формируются упорядоченные структуры  $p(2 \times 2)$ ,  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Согласно структурным исследованиям, адатомы калия располагаются в трехцентровых (hollow site) ГЦК- или ГПУ-положениях адсорбции. При этом точное положение не определено, так как энергетиче-



**Рис. 1.** *a)* Равновесная геометрия поверхности Pt(111)-(2 × 2)-К. Темные кружки — адатомы калия, 1-4 — атомы платины. *b)* Зона Бриллюэна структур (1 × 1) и (2 × 2).

ческая разница между ГЦК- и ГПУ-положениями адсорбции составляет сотые доли процента. Вибрационные характеристики системы К/Pt(111) активно исследовали Matsumoto и др. с использованием высокоразрешающей во времени спектроскопии генерации вторых гармоник (time-resolved second harmonic generation spectroscopy) [21]. Данная методика в отличие от традиционных методов позволяет фиксировать вертикальные вибрационные моды адсорбата даже с незначительной локализацией. В то время как дифракция медленных электронов (LEED) и *ab initio* расчеты [20] определяют лишь одно Z-поляризованное вибрационное состояние адатомов, исследования Matsumoto и др. показали, что при степени адсорбции калия 0.25 и 0.33 ML на поверхность Pt(111) высокочастотные вибрационные моды с вертикальными смещениями адатомов в фононном спектре появляются дублетом. Кроме того, существует и низкочастотное фононное Z-состояние адсорбата, которое очень сильно гибридизуется с псевдорэлееской модой подложки и проявляется в виде поверхностного резонанса. Необходимо отметить, что экспериментальные исследования позволяют получать весьма ограниченную информацию о фононном спектре сложных поверхностных структур, формирующихся при адсорбции. В частности, высокоразрешающая во времени спектроскопия генерации вторых гармоник дает возможность измерения фононных мод главным образом в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) (точка  $\bar{\Gamma}$ ).

В настоящей работе мы провели расчет релаксации и фононного спектра поверхности со структурой Pt(111)-p(2 × 2)-К. Адаомы калия находятся в ГПУ-положениях адсорбции. Для расчета колебательных спектров используется приближение сильной связи (ТВА tight-binding approximation), в котором имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной

плотностью и учитывающий многочастичный характер взаимодействия [22]. Этот метод успешно применялся для исследования различных свойств поверхностей чистых металлов и поверхностей с адсорбатами [23,24].

## 2. Метод расчета

В настоящей работе для построения межатомных потенциалов использовался вариант метода сильной связи, предложенный в работе [22]. В данном приближении потенциальная энергия системы представляется суммой двух вкладов  $E_R^i$  и  $E_B^i$ , описывающих парные (отталкивательные) и многочастичные (связывающие) взаимодействия соответственно,

$$U = \sum_i (E_R^i + E_B^i). \quad (1)$$

Парный потенциал используется в форме

$$E_R^i = \sum_j A \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]. \quad (2)$$

Потенциал для описания многочастичных взаимодействий атомов имеет вид

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомом  $i$  и  $j$ ;  $r_0$  — расстояние до первых соседей в кристаллической структуре чистого металла;  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$  и  $q$  — подгоночные параметры. Параметры подгонялись под равновесный параметр решетки, экспериментальные значения энергии связи, упругих постоянных и энергии образования вакансий.

Для описания взаимодействия атомов разных элементов используется потенциал в форме [25]

$$E_R^{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\rho_B(r)}{\rho_A(r)} E_R^A(r) + \frac{\rho_A(r)}{\rho_B(r)} E_R^B(r) \right], \quad (4)$$

где  $E_R^A$  и  $E_R^B$  — парные потенциалы платины и калия.

Равновесное положение поверхностных слоев (релаксированная геометрия) находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Расчет колебательных спектров проводился в модели тонких пленок. Для исключения взаимодействия между поверхностными фоновыми состояниями, принадлежащими противоположным поверхностям, в работе использовалась толстая (31-слойная) пленка Pt(111) с субмонослойным (0.25 ML) калиевым покрытием в сверхструктуре  $p(2 \times 2)$  на обеих сторонах пленки. На рис. 1, *a* приведена равновесная геометрия поверхности Pt(111) с ГПУ-положениями адсорбции атомов калия. Здесь же указана элементарная ячейка, в которой на один адатом калия приходится четыре атома платины.

### 3. Результаты расчета. Обсуждение

3.1. Поверхностная релаксация и колебательный спектр чистой поверхности Pt(111). Равновесная атомная структура и вибрационные моды чистой поверхности платины изучались как экспериментально, так и теоретически [20,26–28]. Исследования дифракции медленных электронов и *ab initio* расчеты показали, что релаксация поверхности приводит к незначительному расширению первого межслоевого расстояния ( $\Delta_{12} = 0.5\%$ ) [20,26,28]. В то же время эксперимент по рассеиванию атомов гелия дает значение  $\Delta_{12} = 2.2\%$  [27]. Расчет в модели силовых постоянных [27], как и результаты нашего расчета, показывает сжатие первого межслоевого пространства:  $\Delta_{12} = -3.0$  и  $-2.4\%$  соответственно. Расхождение в направленности релаксации поверхности платины связано с отсутствием в модельных методах расчета (метод силовых постоянных, метод погруженного атома, приближение сильной связи и т.п.) процедуры самосогласования при определении электронной плотности. Однако, поскольку релаксация поверхностного слоя мала, а у нижележащих атомных слоев она отсутствует, ее вклад в полную энергию системы является незначительным и не оказывает заметного влияния на фоновый спектр поверхности. Подтверждением этого является малое отличие величин поверхностной энергии релаксированной и идеальной поверхностей платины:  $E_{\text{rel}} = 1.12 \text{ J/m}^2$  и  $E_{\text{id}} = 1.15 \text{ J/m}^2$ .

Известно, что симметричные точки двумерной ЗБ обычной ячейки ( $1 \times 1$ ) при реконструкции отражаются в симметричные точки ЗБ новой ячейки (так называемый *folding effect*). На рис. 1, *b* показаны соответствующие ЗБ. При переходе к структуре  $p(2 \times 2)$ , ЗБ которой меньше исходной в 4 раза, эти отражения

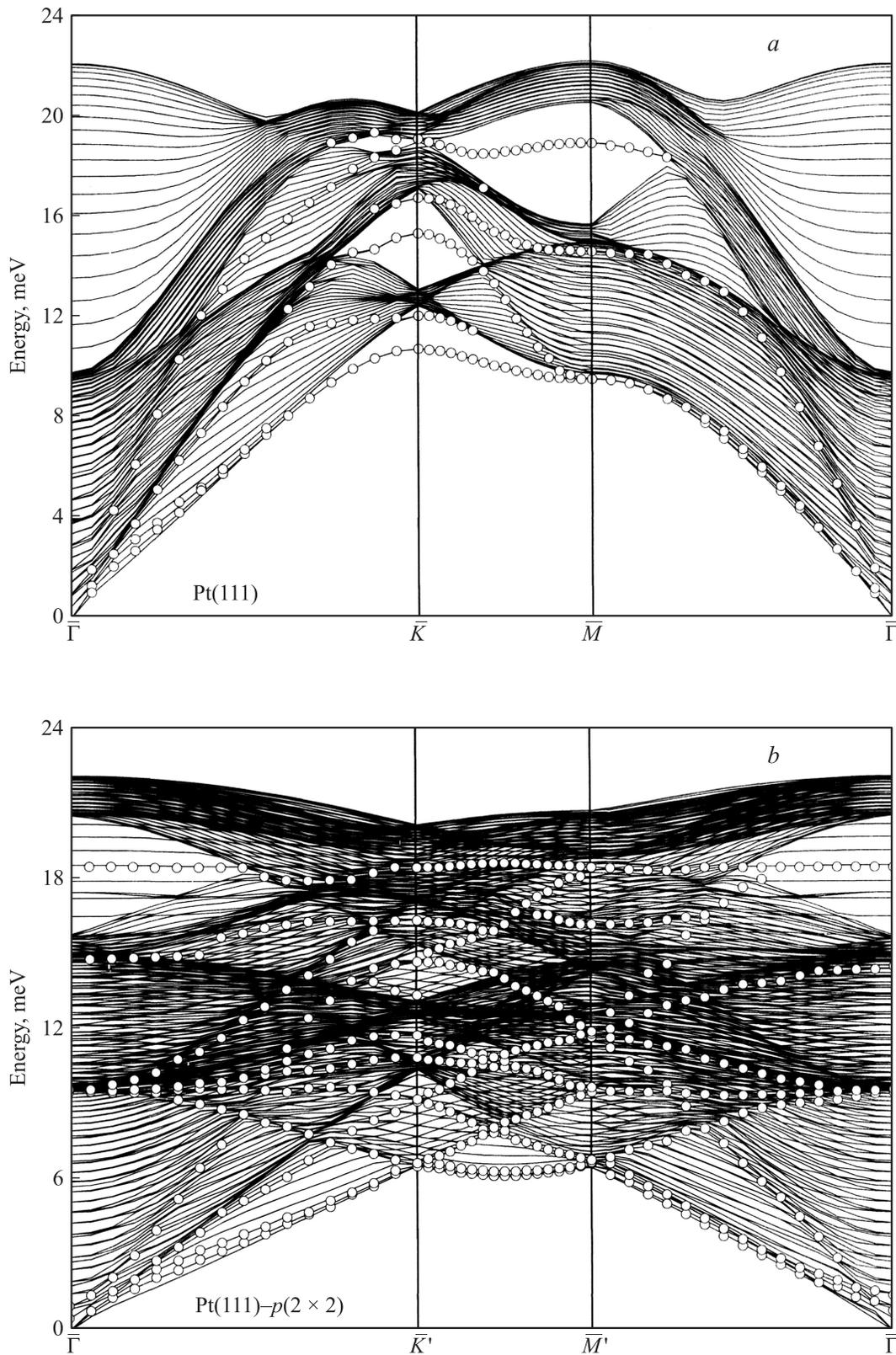
осуществляются следующим образом:

$$\bar{\Gamma}, \bar{M} \rightarrow \bar{\Gamma}; \quad \frac{1}{2}\bar{\Gamma}\bar{M}, \frac{3}{4}\bar{\Gamma}\bar{K} \rightarrow \bar{M}'; \quad \bar{K}, \frac{1}{2}\bar{\Gamma}\bar{K} \rightarrow \bar{K}',$$

где  $\bar{\Gamma}, \bar{K}', \bar{M}'$  — симметричные точки ЗБ новой ячейки. Для более корректного анализа влияния адатомов на вибрационные характеристики подложки мы также рассчитали фоновые спектры чистой поверхности платины в структуре  $p(2 \times 2)$ . Дисперсионные кривые, рассчитанные для чистой поверхности платины в структурах ( $1 \times 1$ ) и ( $2 \times 2$ ), приведены на рис. 2, *a, b*. Из рисунка видно, что наш расчет воспроизводит все фоновые моды, присущие структуре ( $1 \times 1$ ). В симметричных точках  $\bar{K}$  и  $\bar{M}$  ЗБ ячейки ( $1 \times 1$ ) неупругое рассеяние электронов низких энергий дает для рэлеевской моды энергии 11.1 и 10.8 meV соответственно [26]. *Ab initio* расчеты дают значения энергий рэлеевской моды, близкие к экспериментальным: в точке  $\bar{K}$  — 11.1 meV, в точке  $\bar{M}$  — 11.0 meV [28]. Согласно нашему расчету, энергия рэлеевской моды составляет 10.8 и 9.9 meV в точках  $\bar{K}$  и  $\bar{M}$ , что достаточно хорошо согласуется с данными обоих исследований и свидетельствует о точности используемого нами метода расчета.

3.2. Поверхностная релаксация и колебательный спектр субмонослойной упорядоченной структуры  $p(2 \times 2)$ -К на поверхности Pt(111). Для рассматриваемой поверхностной структуры после процедуры релаксации длина связи адатомов с ближайшими тремя поверхностными атомами подложки составляет  $d_{\text{K-Pt}} = 3.15 \text{ \AA}$ ; высота равновесного положения адатомов калия от поверхностного слоя платины  $\delta_{\text{K}} = 2.80 \text{ \AA}$ . Эти значения согласуются с данными, полученными при использовании дифракции медленных электронов ( $d_{\text{K-Pt}} = 3.12 \pm 0.04 \text{ \AA}$  и  $\delta_{\text{K}} = 2.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ), а также с *ab initio* расчетами ( $d_{\text{K-Pt}} = 3.11 \text{ \AA}$ ) [20]. Для поверхностей с адатомами характерно, что для достижения равновесия атомы подложки смещаются неравномерно. Атомы, расположенные непосредственно под адатомами К, смещаются на большую величину, что приводит к незначительному расщеплению в смещениях поверхностных атомов. Наш расчет релаксации дает значение расщепления  $d'_{\text{Pt-Pt}} = 0.05 \text{ \AA}$  и указывает на уменьшение межслоевого расстояния между двумя первыми поверхностными слоями платины:  $\Delta_{12} = -2.1\%$ , что соответствует данным, полученным в работе [20] ( $d'_{\text{Pt-Pt}} = 0.07 \text{ \AA}$ ,  $\Delta_{12} = 1.0 \pm 1.0\%$ ). Межплоскостные расстояния более глубоких атомных слоев соответствуют значениям объемного материала.

На рис. 3 приведен рассчитанный для Pt(111)- $p(2 \times 2)$ -К-структуры фоновый спектр. Обращает на себя внимание дублет из низкочастотных мод, распространяющийся вдоль всех симметричных направлений двумерной ЗБ и расположенный ниже дна проекции объемных фононов. Это *T*-мода, в которой состояния локализованы на адатомах калия и связаны с их продольными колебаниями в плоскости поверхности.



**Рис. 2.** Дисперсионные кривые для чистой поверхности Pt(111) в структуре  $(1 \times 1)$  (a) и  $p(2 \times 2)$  (b). Светлые кружки — поверхностные состояния.

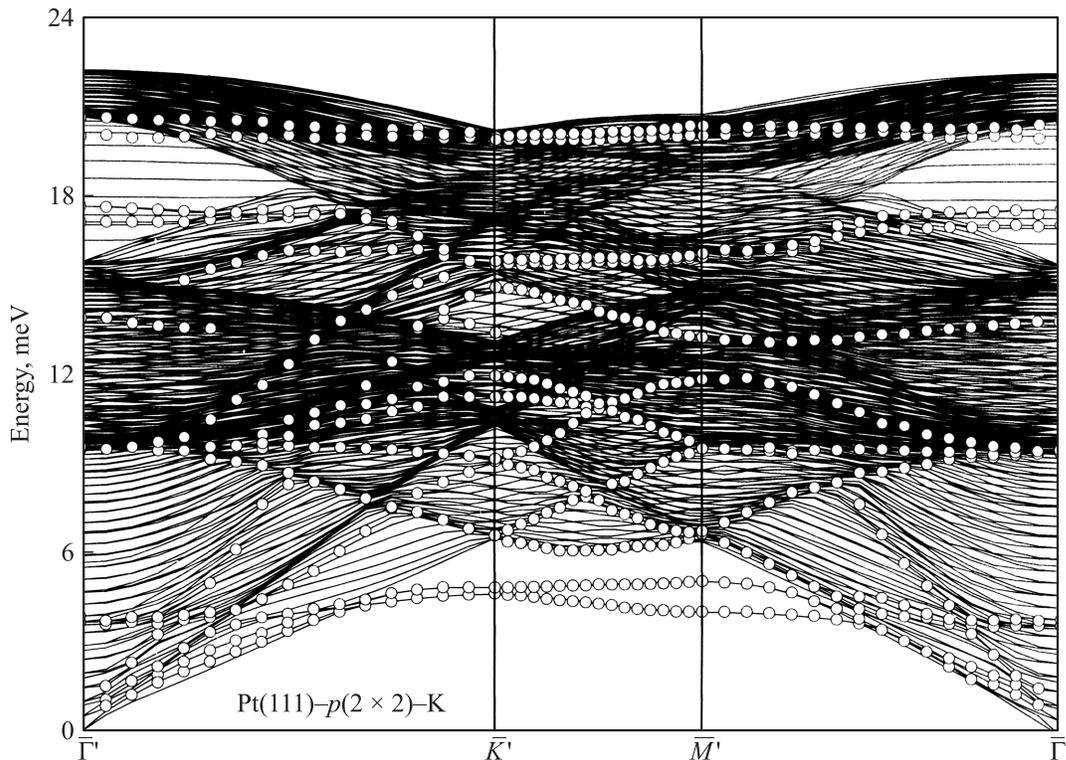


Рис. 3. Дисперсионные кривые для Pt(111)-(2 × 2)-К с трехцентровым положением адсорбции атомов К.

Наблюдаемое расщепление  $T$ -моды определяется ее гибридизацией с акустической модой подложки: одна  $T$ -мода смешивается с  $X$ -поляризованной модой подложки, другая — с  $ZY$ -поляризованной. Эти фоновые состояния на 85% локализованы на адатомах калия, и только 15% приходится на поверхностные атомы платины. Рассчитанные нами значения энергии  $T$ -моды в точке  $\bar{\Gamma}$  составляют 3.68 и 3.89 meV. Помимо  $T$ -моды в фоновом спектре имеется вертикальная вибрационная мода ( $S$  или stretch mode), определяемая связью адатом-поверхностный атом подложки. Недавние экспериментальные исследования показали, что для структуры  $p(2 \times 2)$ -К на поверхности Pt(111) характерно появление в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  дублета высокочастотных вибрационных  $S$ -мод [21]. Это гибридные фоновые состояния с вертикальными смещениями адатомов калия и поверхностных атомов платины. Экспериментальные значения энергии этих мод равны 18.4 и 20.4 meV. Помимо этого дублета экспериментально было найдено низкочастотное (9.2 meV) колебательное состояние резонансного типа, связанное со смешанными  $Z$ -поляризованными колебаниями адатомов и атомов поверхностного и подповерхностного слоя подложки. Наши расчеты показали хорошее согласие с экспериментом. Как видно из рис. 3, у нас также имеется дублет высокочастотных поверхностных состояний, характеризующихся одновременными  $Z$ -смещениями адатомов и поверхностных атомов подложки. В центре ЗБ (точка  $\bar{\Gamma}$ ) одно из них представляет собой поверхностный резонанс

с энергией 16.99 meV. Второе является хорошо локализованным на адатомах калия поверхностным состоянием с энергией 19.85 meV. Кроме того, расчет показал, что при энергии 9.51 meV имеется еще одно смешанное вибрационное состояние с вертикальными смещениями. Оно преимущественно (на 56%) определяется колебаниями атомов подповерхностного слоя подложки, и только  $\sim 6\%$  этого состояния локализовано на адатомах. В таблице представлены рассчитанные энергии поверхностных состояний в симметричных точках ЗБ для чистой поверхности Pt(111) и для поверхности Pt(111)- $p(2 \times 2)$ -К, а также экспериментальные данные [21]. Из рис. 3 и таблицы видно, что  $Z$ -моды калия обнаруживаются вдоль всех симметричных направлений ЗБ, и энергия этих мод практически не изменяется с волновым вектором. Другие поверхностные моды, наблюдаемые в симметричных точках  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{K}'$ ,  $\bar{M}'$ , локализованы в подложке и связаны с колебаниями атомов платины. Модификация фоновых состояний подложки наиболее наглядно видна в локальной плотности фоновых состояний (LDOS). На рис. 4, *a* представлены LDOS для двух первых атомных слоев чистой поверхности платины ( $S$ ,  $S-1$ ), Локальные плотности состояний адсорбата, слоев  $S$  и  $S-1$  подложки приведены на рис. 4, *b*. Значения LDOS приведены отдельно для смещений атомов в  $Z$ -направлении, перпендикулярном поверхности, и для смещений в плоскости поверхности ( $XY$ ); плотность состояний нормирована на единицу. Хорошо видна корреляция между  $Z$ -колебаниями атомов калия и поверх-

Энергия фононов и их поляризация в симметричных точках  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{K}'$  и  $\bar{M}'$

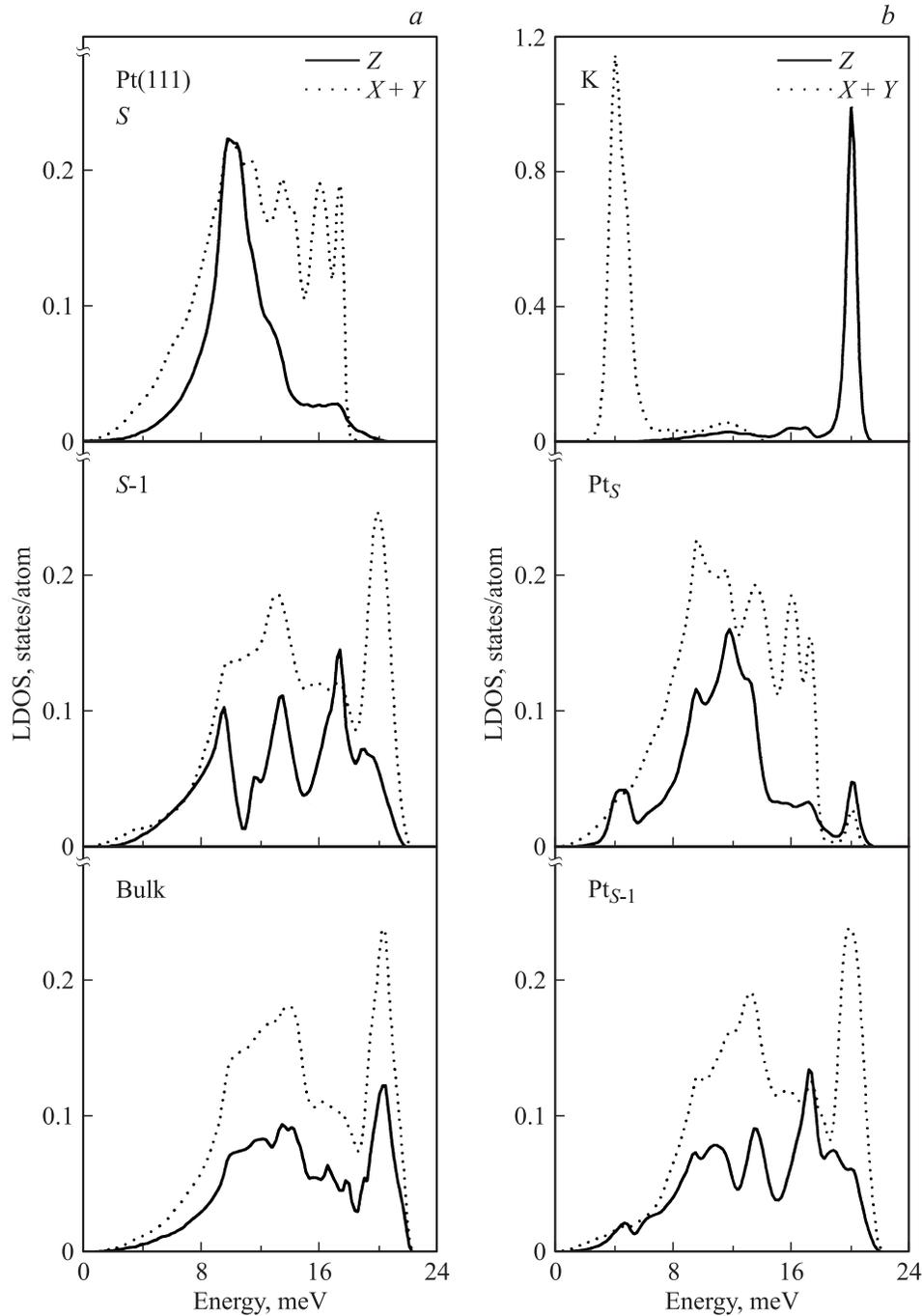
Структура	$\bar{\Gamma}(\bar{K})$		$\bar{K}'$		$\bar{M}'(\bar{M})$			
	E, meV	Мода	E, meV	Мода	E, meV	Мода		
Pt(111)-p(2 × 2)	9.86	84%Z <sub>s</sub>	6.50	12%(YZ) <sub>s</sub> + 12%Z <sub>s-1</sub>	6.62	12%YZ <sub>s</sub> + 12%Z <sub>s-1</sub>		
	9.92	30%(XY) <sub>s</sub> + 64%(Z <sub>s-1</sub> )	6.61	14%Y <sub>s</sub> + 12%Y <sub>s-1</sub>	6.66	14%Y <sub>s</sub> + 12%Y <sub>s-1</sub>		
	14.60	81%(XY) <sub>s</sub>	9.06	30%(XY) <sub>s</sub> + 18%(XY) <sub>s-1</sub>	6.74	24%Z <sub>s</sub> + 20%Z <sub>s-1</sub> + 16%Z <sub>s-2</sub>		
	18.51	30%(XY) <sub>s-1</sub>	9.14	60%(ZY) <sub>s</sub> + 28%(ZY) <sub>s-1</sub>	9.46	40%Z <sub>s</sub> + 20%Z <sub>s-1</sub> + 18%Z <sub>s-2</sub>		
			10.79	69%Z <sub>s</sub> + 27%Z <sub>s-1</sub>	9.62	38%(XY) <sub>s</sub> + 18%(XY) <sub>s-1</sub>		
			11.70	24%(XY) <sub>s</sub> + 38%(XY) <sub>s-1</sub> + 32%(XY) <sub>s-2</sub>	11.62	32%(XY) <sub>s</sub> + 14%(XY) <sub>s-1</sub>		
			13.32	30%(XY) <sub>s</sub> + 18%(XY) <sub>s-1</sub> + 12%(XY) <sub>s-2</sub>	11.76	30%(XY) <sub>s</sub> + 12%(XY) <sub>s-1</sub>		
			14.64	69%(XY) <sub>s</sub> + 23%(XY) <sub>s-1</sub>	12.05	30%(XY) <sub>s</sub> + 12%(XY) <sub>s-1</sub>		
			15.72	48%(XY) <sub>s</sub> + 24%(XY) <sub>s-1</sub>	16.13	36%(XY) <sub>s</sub> + 24%(XY) <sub>s-1</sub>		
			18.42	22%(XY) <sub>s-1</sub>	18.39	20%(XY) <sub>s-1</sub>		
			Pt(111)-p(2 × 2)-K		4.67	74%K(Y) + 16%Pt(Z) <sub>s</sub>	4.09	87%K(Y) + 12%Pt(Z) <sub>s</sub>
					4.88	81%K(X) + 14%Pt(Z) <sub>s</sub>	5.13	69%K(X) + 18%Pt(Z) <sub>s</sub>
					6.62	18%Pt(XY) <sub>s</sub> + 12%Pt(XY) <sub>s-1</sub>	6.70	36%Pt(XY) <sub>s</sub> + 20%Pt(XY) <sub>s-1</sub>
	9.06	6%K(Z) + 62%Pt(YZ) <sub>s</sub> + 20%Pt(Z) <sub>s-1</sub>			6.78	14%Pt(Z) <sub>s</sub> + 12%Pt(Z) <sub>s-1</sub>		
9.2 [21]	K(Z)	9.14			84%Pt <sub>s</sub> (XY > Z) + 12%Pt(YZ) <sub>s-1</sub>	9.51	5%K(Z) + 22%Pt(Z) <sub>s</sub> + 20%Pt(Z) <sub>s-1</sub> + 14%Pt(Z) <sub>s-2</sub>	
13.81	28%Pt(Z) <sub>s</sub> + 24%Pt(Z) <sub>s-1</sub>							
16.99	14%K(Z) + 54%Pt(XY) + 22%Pt(Z) <sub>s-1</sub>	11.91			4%K(XY) + 44%Pt(Z) <sub>s</sub> + 12%Pt(XY) <sub>s-1</sub>	11.83	2%K(XY) + 60%Pt(Z > XY) + 4%Pt(ZXY)	
18.4 [21]	K(Z)	13.36			48%Pt(XY) <sub>s</sub> + 18%Pt(XY) <sub>s-1</sub>	13.23	2%K(XY) + 32%Pt(XYZ) <sub>s</sub> + 24%Pt(XYZ) <sub>s-1</sub>	
17.53	76%Pt(XY) <sub>s</sub> + 18%Pt(Z) <sub>s-1</sub>							
19.85	42%K(Z) + 18%Pt(Z) <sub>s</sub> + 6%Pt(XY) <sub>s-1</sub>	14.85			57%Pt(XY) <sub>s</sub> + 5%Pt(XY) <sub>s-1</sub>	15.88	6%K(Z) + 34%Pt(XYZ) <sub>s</sub> + 24%Pt(XYZ) <sub>s-1</sub>	
20.4 [21]	K(Z)	15.60	3%K(Z) + 39%Pt(XY) <sub>s</sub> + 15%Pt(Z) <sub>s-1</sub>	16.00	50%Pt(XYZ) <sub>s</sub> + 28%Pt(XYZ) <sub>s-1</sub>			
20.47	24%Pt(XY) <sub>s-1</sub>							
		15.72	38%Pt(XY) <sub>s</sub> + 14%Pt(Z) <sub>s-1</sub>	19.93	28%K(Z) + 10%Pt(Z) <sub>s</sub> + 6%Pt(Z) <sub>s-1</sub>			
		19.77	30%K(Z) + 14%Pt(Z) <sub>s</sub> + 8%Pt(Z) <sub>s-1</sub>	20.27	26%Pt(XY) <sub>s-1</sub>			
		20.42	26%Pt(XY) <sub>s-1</sub>					

ностными атомами платины. Сравнительный анализ с LDOS чистой поверхности платины показывает, что присутствие адатомов калия приводит к незначительным изменениям фононного спектра платины. Так, в области низких частот появляется новое Z-поляризованное состояние, которое, смешиваясь с продольными колебаниями адатомов, формирует T-моду. В высокочастотной области также возникает новое Z-поляризованное состояние, которое, смешиваясь с вертикальными колебаниями адатомов, приводит к появлению S-мод. Остальные пики соответствуют фононным состояниям чистой поверхности платины. При сохраняющейся поляризации интенсивность этих колебательных состояний уменьшается. Пик, соответствующий рэлеевской моде чистой поверхности платины, расщепляется, становится размытым, а максимальная энергия пика возрастает с 9.3 до 14.5 meV.

Энергия продольных колебаний поверхностных атомов платины незначительно (~ 1%) смещается в область пониженных значений. Расчет времен жизни состояний калия с различной поляризацией колебаний показал, что время жизни t-фононных состояний с Z- и XY-поляризацией составляет 0.911 и 0.495 ps соответственно.

#### 4. Заключение

В работе представлены результаты теоретического исследования влияния адсорбции K на релаксацию и фононный спектр поверхности Pt(111). Сравнение значений релаксации для Pt(111)-p(2 × 2)-K и чистой поверхности платины показывает, что адатомы не оказывают значительного влияния на равновесную конфигурацию поверхностных атомов подложки. Все фононные



**Рис. 4.** Локальная плотность колебательных состояний для чистой поверхности Pt(111) (а) и поверхностной структуры Pt- $p(2 \times 2)$ -К (b).

моды, характерные для чистой поверхности платины, сохраняются. Присутствие адатомов приводит к понижению частот продольных мод и увеличению энергии вертикальных колебаний. В фоновом спектре адсорбционной структуры Pt(111)- $p(2 \times 2)$ -К появляются  $T$ - и  $S$ -моды. Эти вибрационные состояния локализованы на адатомах калия с продольными и вертикальными смещениями соответственно. При этом высокочастотная  $S$ -мода появляется дублетом с энергиями 16.99

и 19.85 meV. Рассчитанные времена жизни фоновых состояний адсорбата указывают на стабильность формирующейся поверхностной структуры. Полученные результаты хорошо согласуются с недавними [21] экспериментальными данными.

Авторы выражают благодарность Y. Matsumoto (Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan) за полезную дискуссию.

Авторы также выражают благодарность Центру коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами (ТГУ) за предоставленную возможность пользования вычислительным кластером Cyberia.

## Список литературы

- [1] R.D. Diehl, R. McGrath. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 951 (1997).
- [2] *Physics and chemistry of alkali metal adsorption* / Eds H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl. Elsevier, Amsterdam (1989).
- [3] D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Cu, D. Heskett. *Surf. Sci. Lett.* **255**, L 497 (1991).
- [4] H. Tochihara, S. Mizuno. *Prog. Surf. Sci.* **58**, 1 (1998).
- [5] E.V. Chulkov, V.M. Silkin. *Surf. Sci.* **215**, 385 (1989).
- [6] N. Fischer, S. Schuppler, Th. Fauster. W. Steinmann. *Surf. Sci.* **314**, 89 (1994).
- [7] E.V. Chulkov, J. Kliewer, R. Berndt, V.M. Silkin, B. Hellsing, S. Crampin, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **68**, 195 422 (2003).
- [8] S.-A. Lindgren, C. Svensson, L. Wallden. *Phys. Rev. B* **42**, 1467 (1990).
- [9] S.-A. Lindgren, C. Svensson, L. Wallden, A. Carlsson, E. Wahlstrom. *Phys. Rev. B* **54**, 10 912 (1996).
- [10] T. Nagao, Y. Iizuka, M. Umeuchi, T. Shimazaki, C. Oshima. *Surf. Sci.* **329**, 269 (1995).
- [11] R. Berndt, J.P. Toennies, Ch. Woll. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **44**, 183 (1987).
- [12] T.G. Benedek, J. Ellis, A. Reichmuth, P. Ruggerone, H. Schief, J.P. Toennies. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2951 (1992).
- [13] G.G. Rusina, S.V. Eremeev, S.D. Borisova, I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B* **71**, 245 405 (2004).
- [14] K. Watanabe, N. Takagi, Y. Matsumoto. *Phys. Rev. B* **71**, 085 414 (2005).
- [15] 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).
- [16] H.P. Bonzel, G. Pirug, J.E. Muller. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2138 (1987).
- [17] G. Pirug, H.P. Bonzel. *Surf. Sci. B* **194**, 159 (1988).
- [18] E.L. Garfunkel, G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **115**, 441 (1982).
- [19] J.B. Kliewer, R. Berndt. *Surf. Sci. B* **477**, 250 (2001).
- [20] S. More, W. Berndt, A.M. Bradshaw, R. Stumpf. *Phys. Rev. B* **57**, 9246 (1998).
- [21] M. Fuyuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto. *Phys. Rev. B* **74**, 195 412 (2006).
- [22] M.A. Korolewski. *Rad Effects Defects Solids* **153**, 239 (2001).
- [23] D.T. Tsuvlin, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschener. *Phys. Rev. B* **68**, 205 411 (2003).
- [24] Kai Liu, Shiwu Gao. *Phys. Rev. B* **74**, 195 433 (2006).
- [25] R.A. Johnson. *Phys. Rev. B* **39** 12 554 (1989).
- [26] L.L. Kesmodel, G.A. Somorjai. *Phys. Rev. B* **11**, 630 (1975).
- [27] V. Bortolani, A. Franchini, G. Santoro, J.P. Toennies, Ch. Woll, G. Zhang. *Phys. Rev. B* **40**, 3524 (1989).
- [28] R. Heid, K.-P. Bohnen. *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).