

Зависимость собственной ширины линии поверхностных состояний от волнового вектора: поверхности Cu(111) и Ag(111)

© С.В. Еремеев^{1,2}, С.С. Циркин², Е.В. Чулков^{3,4}

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

² Томский государственный университет, Томск, Россия

³ Donostia International Physics Center (DIPC), San Sebastián/Donostia, Spain

⁴ Depto. de Física de Materiales and Centro de Física de Materiales — CFM (CSIC-UPV/EHU), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, San Sebastián/Donostia, Spain

E-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2009 г.)

В окончательной редакции 11 января 2010 г.)

С использованием GW-приближения, моделирующего собственную энергию квазичастиц произведением функции Грина и динамически экранированного кулоновского потенциала, рассчитана зависимость собственной ширины линии Γ электронных и дырочных состояний, обусловленной неупругим рассеянием, от волнового вектора k_{\parallel} как в занятом поверхностном состоянии, так и в первом состоянии потенциала изображения на поверхностях Cu(111) и Ag(111). Проанализированы различные вклады в затухание электронного и дырочного возбуждений. Показано, что для обеих поверхностей основным каналом для затухания дырок в занятых поверхностных состояниях является внутризонное рассеяние, а для электронов в состояниях потенциала изображения определяющими являются межзонные переходы. При росте k_{\parallel} резкое уменьшение собственной ширины линии дырочного состояния обусловлено уменьшением числа конечных состояний, тогда как рост Γ состояния потенциала изображения в основном определяется увеличением его перекрывания с объемными состояниями.

1. Введение

Электронные возбуждения на металлических поверхностях играют важную роль во многих физических и химических явлениях. Затухание таких возбужденных электронных (дырочных) состояний происходит посредством переходов в нижележащие незанятые состояния (из вышележащих занятых состояний) с изменением энергии и волнового вектора. Эти релаксационные процессы являются ключевым фактором в переносе энергии в фотохимических реакциях, в частности в процессах фотодиссоциации и фотодесорбции [1], а также играют важнейшую роль в каталитических реакциях [2,3]. Детальное понимание динамики электронных и дырочных возбуждений в поверхностных состояниях является одним из ключевых моментов для решения перечисленных выше проблем, в этом направлении в последние годы был достигнут значительный прогресс [4–7]. Для поверхностей (001) и (111) ряда ГЦК-металлов, (0001) ГПУ-металлов была предложена псевдопотенциальная модель, которая учитывает изменение зарядовой плотности и потенциала в кристалле с поверхностью только в направлении, перпендикулярном поверхности [8]. В плоскости, параллельной поверхности, потенциал и зарядовая плотность подразумеваются постоянными. Параметры такой модели подгоняются под экспериментальные параметры зонной структуры поверхности. Полученные таким образом псевдопотенциал и соответствующая

электронная структура позволили успешно описать широкий спектр свойств этих поверхностей. В частности, был найден механизм затухания возбужденных электронов в состояниях потенциала изображения [9–12] и возбужденных электронов и дырок в поверхностных состояниях [13–16]. При этом, как правило, на поверхностях (111) и (001) рассматривалось рассеяние поверхностных состояний, локализованных в центре зоны Бриллюэна, и зависимость скорости затухания от квазиимпульса начального состояния не исследовалась. Однако, как было показано в работах [12,17], собственная ширина линии состояний изображения на поверхностях Cu(001) и Ag(001) линейно увеличивается в зависимости от $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^*$ при удалении от точки $\bar{\Gamma}$, при этом внутризонные и межзонные переходы дают примерно равные вклады в уширение линии. В отличие от поверхности меди (001), где состояния изображения локализованы в центре $\bar{\Gamma}$ -щели, на поверхности (111) первое состояние потенциала изображения локализовано вблизи потолка L -щели проекции объемных состояний. Кроме того, на поверхности Cu(111) имеется хорошо локализованное занятое поверхностное состояние в окрестности точки $\bar{\Gamma}$. Аналогичную электронную структуру имеет и поверхность Ag(111). Наличие в этих системах одновременно занятого и незанятого состояний позволяет провести сравнительный анализ динамики возбужденных электронных и дырочных поверхностных состояний.

В настоящей работе мы рассмотрели зависимость от k_{\parallel} скорости затухания возбужденных состояний в занятом поверхностном состоянии и первом состоянии потенциала изображения на поверхностях Cu(111) и Ag(111). Мы показываем, что для обеих поверхностей основным каналом для затухания дырок в занятых поверхностных состояниях является внутризонное рассеяние, а для возбужденных электронов в состояниях потенциала изображения определяющими являются межзонные переходы. Резкое уменьшение ширины линии дырочного состояния с ростом k_{\parallel} обусловлено уменьшением числа конечных состояний, тогда как рост Γ состояния потенциала изображения обеспечивается как за счет увеличения его перекрывания с объемными состояниями, так и за счет увеличения числа конечных состояний.

2. Результаты

В рамках многочастичной теории [18] скорость затухания (собственная ширина линии состояния или обратное время жизни) возбужденного электронного или дырочного состояния $\Psi_0(\mathbf{r})$ с энергией E_0 определяется как проекция мнимой части оператора собственной энергии $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_0)$ на данное состояние (здесь и далее используется атомная система единиц):

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma = -2 \iint \Psi_0^*(r) \text{Im} \Sigma(r, r'; E_0) \Psi_0(r') dr dr'. \quad (1)$$

При расчете собственной энергии в GW-приближении [19] (см. также [20]), где используются только первый член в разложении собственного энергетического оператора по степеням экранированного кулоновского потенциала W и функция Грина нулевого порядка, скорость неупругого рассеяния имеет вид

$$\Gamma = -2 \sum_{E_{nk_{\parallel}}}^{0 \leq |E_0 - E_{nk_{\parallel}}| \leq |E_0 - E_F|} \iint \Psi_0^*(r) \Psi_{nk_{\parallel}}(r) \times \text{Im} W(r, r'; |E_0 - E_{nk_{\parallel}}|) \Psi_0(r') \Psi_{nk_{\parallel}}^*(r') dr dr', \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем конечным состояниям $\Psi_{nk_{\parallel}}$. Если рассматривается затухание возбужденного электрона с энергией $E_0 > E_F$, то оно может распадаться переходами в нижележащие незанятые состояния, т.е. энергии конечных состояний $E_{nk_{\parallel}}$ находятся в интервале $E_F < E_{nk_{\parallel}} < E_0$. Дырочное возбуждение ($E_0 < E_F$) может затухать посредством перехода вышележащих электронов из занятых состояний в эту дырку, и, следовательно, в этом случае энергии конечных состояний $E_{nk_{\parallel}}$ находятся в интервале $E_F > E_{nk_{\parallel}} > E_0$. В этом состоит единственное различие описания процессов затухания электронов и дырок. Схематично картина затухания электронных и дырочных состояний показана на рис. 1.

Для расчета волновых функций и собственных значений используется одноэлектронный модельный псевдопотенциал, который изменяется только в направлении z ,

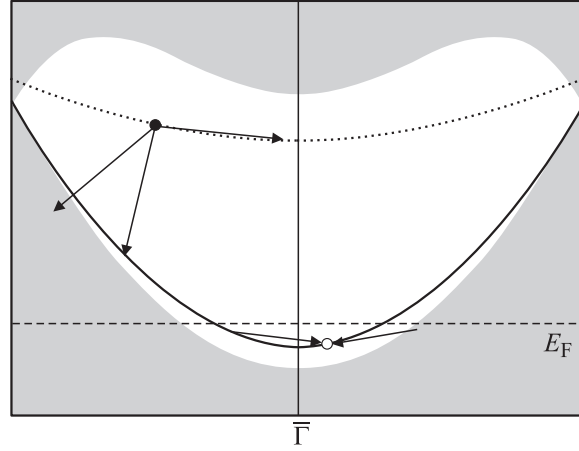


Рис. 1. Схематичное изображение процессов затухания возбужденных электронных ($E_0 > E_F$) и дырочных ($E_0 < E_F$) поверхностных состояний. Области серого цвета соответствуют континууму проекции объемных состояний на двумерную зону Бриллюэна. Стрелками показаны возможные электронные переходы.

перпендикулярном поверхности, и является постоянным в (x, y) -плоскости [8]. Это приближение вполне оправдано для поверхностных состояний и тем более для состояний изображения, локализованных в основном в вакууме. В данной модели волновые функции имеют вид

$$\Psi_{nk_{\parallel}}(r) = 1/L \cdot e^{ik_{\parallel}r} \phi_n(z), \quad (3)$$

и одноэлектронные энергии записываются в форме

$$E_{nk_{\parallel}} = E_n + k_{\parallel}^2 / 2m^*. \quad (4)$$

Используя трансляционную инвариантность собственной энергии и экранированного кулоновского потенциала в плоскости x, y , в рамках модели [8] получаем выражение для собственной ширины линии квазичастичного возбуждения

$$\Gamma = -\frac{2}{(2\pi)^2} \sum_{E_{nk_{\parallel}}}^{0 \leq |E_0 - E_{nk_{\parallel}}| \leq |E_0 - E_F|} \iint \phi_0^*(z) \phi_n(z) \times \left[\int \text{Im} W \left(z, z'; \mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel}; \left| E_0 - E_n + \frac{q_{\parallel}^2}{2m_0^2} - \frac{k_{\parallel}^2}{2m_n^2} \right| \right) dk_{\parallel} \right] \times \phi_0(z') \phi_n^*(z') dz dz'. \quad (5)$$

Экранированное взаимодействие W вычисляется в приближении линейного отклика и в рамках используемой модели $\text{Im}W$ имеет вид

$$\text{Im}W(z, z'; q_{\parallel}; E) = \iint V(z, z_1; q_{\parallel}) \text{Im} \times \chi(z_1, z_2; q_{\parallel}; E) V(z_2, z'; q_{\parallel}) dz_1 dz_2. \quad (6)$$

Здесь $V(z, z'; q_{\parallel})$ и $\chi(z, z'; q_{\parallel}; E)$ — двумерные Фурье-преобразования для голого кулоновского потенциала и

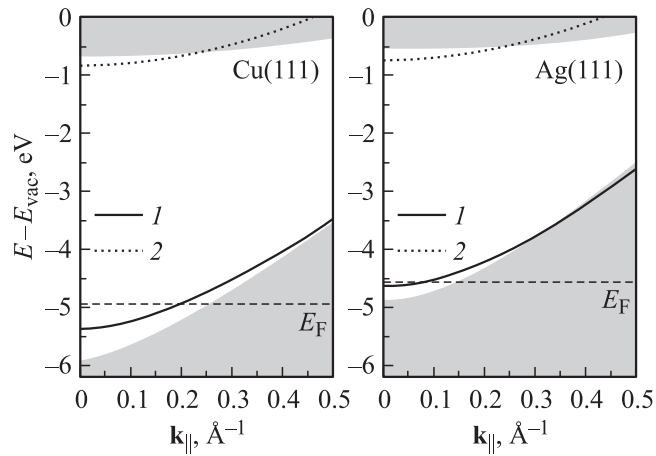


Рис. 2. Зонная структура поверхностей Cu(111) и Ag(111). Области серого цвета обозначают то же, что на рис. 1. 1 — поверхностное состояние, 2 — первое состояние потенциала изображения.

функции отклика. Последняя определяется в приближении хаотических фаз из интегрального уравнения

$$\chi(z, z'; q_{\parallel}; E) = \chi^0(z, z'; q_{\parallel}; E) + \iint \chi^0(z, z_1; q_{\parallel}; E) V(z_1, z_2; q_{\parallel}) \chi(z_2, z'; q_{\parallel}; E) dz_1 dz_2, \quad (7)$$

где χ^0 — функция отклика невзаимодействующих электронов. Более детальное описание данного подхода дано в работе [6].

На рис. 2 приведены зонные структуры рассматриваемых поверхностей. Дисперсия поверхностных состояний и краев щели рассчитывалась в рамках методов теории функционала электронной плотности, реализованных программным кодом VASP [21–24], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала [25]. Использовались плосковолновой базис и метод проекционных присоединенных волн [26,27].

Значения энергий верхнего и нижнего краев щели проекции объемных зон и поверхностных состояний в точке $\bar{\Gamma}$ ($\mathbf{k} = 0$) соответствуют экспериментальным значениям. Для Cu(111) положения краев щели равны $E_{\text{bot}} = -0.94$ eV и $E_{\text{top}} = 4.25$ eV [8], а поверхностное состояние $E_{\text{SS}} = -0.44$ eV [13,28] относительно уровня Ферми. Энергия первого состояния изображения в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхности Cu(111) составляет $E_{\text{IS}} = -0.82$ eV [29] относительно вакуумного уровня. Для поверхности серебра положения краев щели равны $E_{\text{bot}} = -0.38$ eV и $E_{\text{top}} = 4.0$ eV [8], а поверхностное состояние $E_{\text{SS}} = -65$ meV [13,30] относительно уровня Ферми. Состояние изображения в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхности Ag(111) имеет энергию $E_{\text{IS}} = -0.77$ eV [31] относительно вакуумного уровня. В расчетах используются экспериментальные значения работы выхода для рассматриваемых поверхностей: 4.94 и 4.56 eV для Cu(111) и Ag(111) соответственно [32].

Различие эффективных масс поверхностного состояния, состояния изображения и объемных состояний приводит к тому, что при увеличении k_{\parallel} состояние изображения и поверхностное состояние приближаются соответственно к верхнему и нижнему краю объемной щели. Это в свою очередь отражается на волновых функциях данных состояний. Их плотность вероятности при этом должна смещаться в объем, что приведет к большему перекрытию поверхностных состояний с объемными, а следовательно, к увеличению скорости распада состояния. Для того чтобы учесть зависимость зонной структуры поверхности от k_{\parallel} , в нашей одномерной модели строятся потенциалы для каждой точки k_{\parallel} (с шагом 0.04–0.05 \AA^{-1}), которые воспроизводят в данной точке положения краев щели и поверхностных состояний, и с использованием этих потенциалов рассчитываются волновые функции начальных состояний. Полученная зависимость плотности вероятности поверхностных состояний от волнового вектора для Cu(111) показана на рис. 3, где приведены квадраты волновых функций в центре зоны Бриллюэна, вблизи уровня Ферми для поверхностного состояния и вблизи края объемных состояний для состояния изображения. Видно, что при увеличении k_{\parallel} зарядовая плотность поверхностных состояний понижается в вакууме и увеличивается внутри кристалла. Аналогичная картина наблюдается и для поверхности Ag(111).

Полученное значение скорости затухания дырочно-го возбуждения в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхности Cu(111), 24.60 meV, хорошо согласуется с экспериментальным значением 24 meV [13]. Поскольку поверхностное состояние на поверхности Ag(111) лежит близко к уровню Ферми, его ширина линии в точке $\bar{\Gamma}$ (1.97 meV) существенно меньше, чем на поверхности Cu(111).

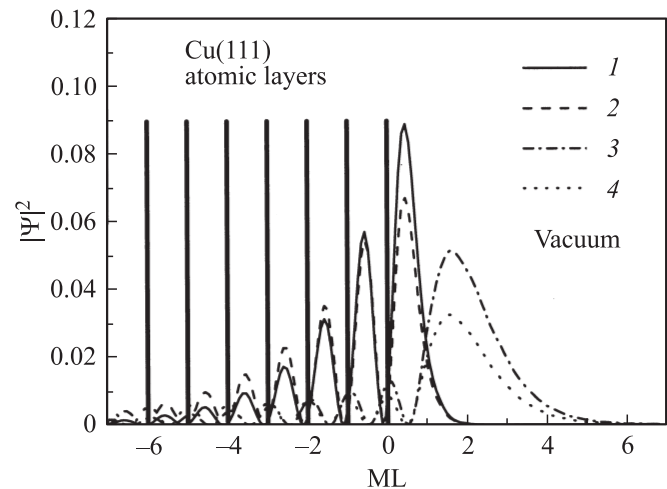


Рис. 3. Зависимость локализации поверхностных состояний от k_{\parallel} для Cu(111). 1 — занятое поверхностное состояние в точке $\bar{\Gamma}$, 2 — поверхностное состояние при $k_{\parallel} = 0.19 \text{\AA}^{-1}$ (вблизи уровня Ферми), 3 — первое состояние потенциала изображения в точке $\bar{\Gamma}$, 4 — состояние изображения при $k_{\parallel} = 0.19 \text{\AA}^{-1}$.

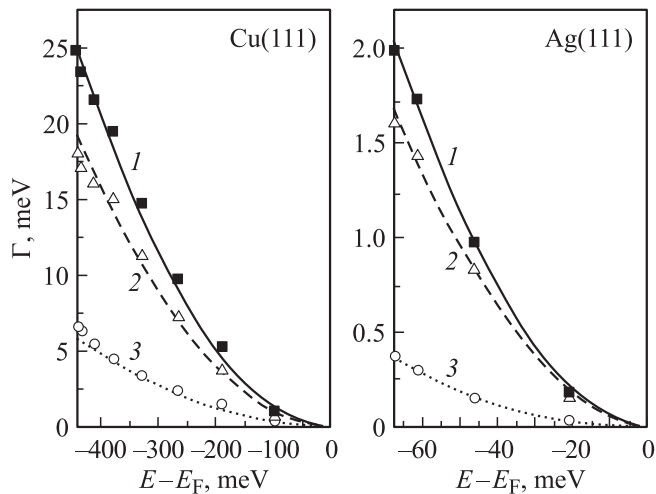


Рис. 4. Собственная ширина линии занятых поверхностных состояний для Cu(111) и Ag(111) как функция энергии состояния $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^*$. 1 — полная ширина линии, 2 — вклад от внутризонных переходов, 3 — межзонный вклад.

Экспериментальное значение времени жизни дырки в поверхностном состоянии в центре зоны Бриллюэна на поверхности Ag(111) составляет 120 fs [13], что соответствует ширине линии 5.5 meV. Расхождение расчетного и экспериментального значений объясняется отсутствием учета электрон-фононного рассеяния в настоящем расчете. В случае Ag(111) электрон-фононный вклад в ширину линии поверхностного состояния существенно превышает вклад от электрон-электронного рассеяния [33].

Результаты расчета зависимости собственной ширины линии дырочных возбуждений от энергии начального состояния приведены на рис. 4. Как видно из рисунков, поскольку в скорость затухания дырочного возбуждения дают вклады электронные переходы из состояний, лежащих в интервале энергий $E_0 < E_{nk_{\parallel}} < E_F$, ширина линии тем больше, чем ниже начальное состояние лежит относительно уровня Ферми. Вследствие этого ширина линии максимальна в точке $\bar{\Gamma}$, а при приближении к уровню Ферми ширина линии спадает до нуля. Для возбужденной дырки в поверхностном состоянии существуют два канала многочастичного неупругого рассеяния. Первый связан с межзонными переходами объемных электронов в данную дырку, а второй — с внутризонными, с релаксацией электронов внутри поверхностной зоны с уменьшением k_{\parallel} . Как видно из рисунка, основной вклад в собственную ширину линии дают именно внутризонные переходы (70% для меди и 80% для серебра), так как начальное и конечное состояния в данном случае принадлежат одной зоне и, следовательно, перекрытие их волновых функций максимально. При этом с ростом E_{\parallel} начального состояния, поскольку локализация поверхностного состояния при $E < E_F$ меняется достаточно слабо и перекрытие волновых функций начального и конечного состояний остается практически постоянным, уменьшение внутризонного вклада в Γ связано в основ-

ном с уменьшением плотности конечных состояний. Для межзонных переходов наряду с этим фактором при увеличении k_{\parallel} происходят уменьшение локализации поверхностного состояния и увеличение его перекрытия с объемными состояниями (рис. 3), что ведет к частичному увеличению скорости распада. Однако это не может компенсировать резкое снижение плотности конечных состояний при приближении к уровню Ферми. Для доминирующего, внутризонного, вклада в ширину линии зависимость Γ от $\Delta E = E - E_F$ вблизи уровня Ферми пропорциональна $\Delta E^2 \ln(\Delta E)$ [34], тогда как для межзонных переходов вклад в ширину линии пропорционален ΔE^2 [35]. В целом рассчитанная полная ширина линии для Cu(111) и Ag(111) достаточно хорошо аппроксимируется параболической кривой (рис. 4).

Как видно из рис. 2, состояния изображения на поверхностях (111) рассматриваемых металлов лежат близко к верхнему краю щели. На поверхности Cu(111) в точке $\bar{\Gamma}$ это состояние лежит на 0.13 eV ниже верхнего края щели проекции объемных медных состояний, а на поверхности серебра — на 0.21 eV. С ростом волнового вектора k_{\parallel} энергии этих состояний приближаются к верхнему краю щели, и при $k_{\parallel} \approx 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ для Cu(111) и $k_{\parallel} \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ для Ag(111) данные состояния изображения переходят в объемные резонансы. При этом их локализация в вакууме значительно уменьшается (рис. 3). Если в точке $\bar{\Gamma}$ вес состояния изображения в вакууме составляет 78 и 82% для меди и серебра соответственно, то при приближении к краю объемных состояний он падает до $\sim 50\%$.

Полученное значение времени жизни ($1/\Gamma$) состояния изображения в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхности Cu(111), равное 19 fs, хорошо согласуется с данными двухфо-

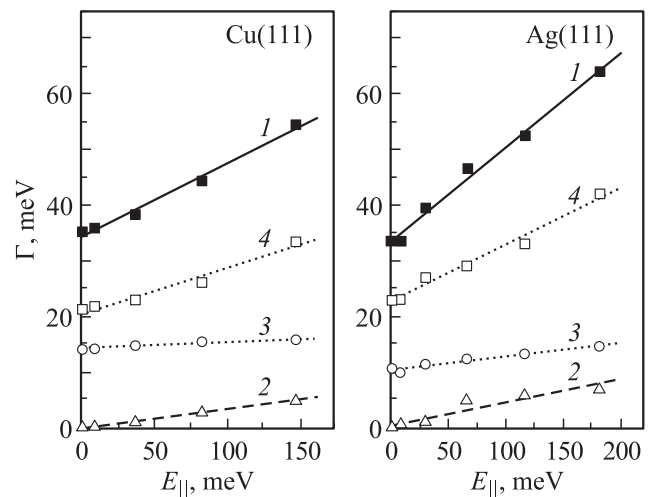


Рис. 5. Различные вклады в собственную ширину линии первого состояния потенциала изображения для Cu(111) и Ag(111) как функции кинетической энергии электрона E_{\parallel} . 1 — полная ширина линии, 2 — вклад внутризонных переходов и межзонные вклады, 3 — вклад переходов в поверхностное состояние, 4 — вклад переходов в объемные состояния.

тонной фотоэмиссии: 18 ± 5 fs [36,37]. Несколько худшее согласие получено для Ag(111), где рассчитанное время жизни $\tau = 20$ fs лежит несколько ниже предела измерительной погрешности экспериментального значения 32 ± 10 fs [38]. Как видно из рис. 5, зависимость собственной ширины линии состояния изображения от энергии состояния E_{\parallel} носит линейный характер. Вследствие того что положение и локализация состояний изображения на поверхностях Cu(111) и Ag(111) похожи, сходна и картина затухания электронных возбуждений в этих системах.

В отличие от дырочных возбуждений в поверхностном состоянии для релаксации электрона в состоянии изображения существуют три возможных канала многочастичного рассеяния. Кроме внутризонных переходов и переходов в объемные состояния возможны также переходы возбужденного электрона из состояния изображения в поверхностное состояние. Причем последний вклад достаточно значителен, так как перекрывание состояния изображения и поверхностного состояния достаточно существенно (рис. 3) и определяет в центре зоны Бриллюэна $\sim 30\text{--}40\%$ полной ширины линии. С ростом k_{\parallel} скорость перехода в поверхностное состояние увеличивается достаточно медленно и в целом относительный вклад этого процесса в скорость затухания электрона в состоянии изображения уменьшается. В случае внутризонного рассеяния электроны остаются в зоне состояния изображения, релаксируя к минимуму зоны, изменяя при этом свой волновой вектор. В силу этого внутризонное рассеяние возможно только для состояний с $k_{\parallel} \neq 0$. Внутризонный вклад растет с ростом волнового вектора вследствие увеличения числа возможных конечных состояний, но его доля составляет лишь $\sim 10\%$ от полной ширины при наибольших k_{\parallel} (вблизи края щели). Основной вклад в затухание электронов в состоянии изображения ($\sim 60\text{--}70\%$) дают переходы в нижележащие объемные состояния. И именно этот механизм в основном обеспечивает рост Γ в зависимости от E_{\parallel} вследствие отмеченного выше увеличения перекрытия волновых функций состояния изображения с объемными состояниями металла при приближении данного состояния к краю щели.

Полученная картина затухания возбужденных электронных состояний на поверхности (111) качественно отличается от полученной ранее на поверхности Cu(001) [12]. На поверхности Cu(001), где первое состояние изображения локализовано в середине щели объемных состояний, а поверхностное состояние имеет резонансный характер, из-за слабого перекрывания волновых функций состояния изображения и объемных состояний вклады от внутризонных и межзонных переходов сопоставимы. Другим следствием слабого перекрывания состояний является и более слабая зависимость ширины линии от энергии начального состояния E_{\parallel} : полученный наклон $d\Gamma/dE$ для состояния изображения на Cu(001) — 47 meV/eV — примерно в 3 раза меньше, чем для зависимостей на Cu(111) и Ag(111) (130 и 170 meV/eV соответственно).

3. Заключение

Таким образом, в рамках GW-приближения рассмотрена зависимость скорости затухания электронных и дырочных возбуждений от волнового вектора k_{\parallel} . На поверхностях Cu(111) и Ag(111) основным каналом для затухания дырок в занятых поверхностных состояниях является внутризонное рассеяние. Поскольку дырочные возбуждения затухают посредством перехода вышележащих электронов из занятых состояний, с увеличением k_{\parallel} при приближении энергии состояния к уровню Ферми как внутризонный, так и межзонные вклады в скорость затухания уменьшаются в силу уменьшения числа конечных состояний. Затухание возбужденных электронных состояний в первом состоянии потенциала изображения в точке Γ происходит за счет переходов в нижележащие объемные состояния и в поверхностное состояние, причем переходы в последнее определяют $\sim 30\text{--}40\%$ ширины линии. С ростом k_{\parallel} возникает дополнительный внутризонный канал для релаксации электронов, однако он обеспечивает не более 10% от скорости затухания. Линейный рост ширины линии от $E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^*$ обеспечивается в основном увеличением перекрывания состояний изображения с объемными состояниями.

Список литературы

- [1] W. Ho. J. Phys. Chem. **100**, 13 050 (1996).
- [2] H. Nienhaus. Surf. Sci. Rep. **45**, 1 (2002).
- [3] R. Haight. Surf. Sci. Rep. **21**, 275 (1995).
- [4] P. Saalfrank. Chem. Rev. **106**, 4116 (2006).
- [5] E.V. Chulkov, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V.M. Silkin, V.P. Zhukov, P.M. Echenique. Chem. Rev. **106**, 4160 (2006).
- [6] M. Echenique, R. Berndt, E.V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, U. Höfer. Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [7] C.D. Lindstrom, X.-Y. Zhu. Chem. Rev. **106**, 4281 (2006).
- [8] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [9] E.V. Chulkov, I. Sarría, V.M. Silkin, J.M. Pitarke, P.M. Echenique. Phys. Rev. Lett. **80**, 4947 (1998).
- [10] I. Sarría, J. Osma, E.V. Chulkov, J.M. Pitarke, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **60**, 11 795 (1999).
- [11] J. Osma, I. Sarría, E.V. Chulkov, J.M. Pitarke, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **59**, 10 591 (1999).
- [12] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E.V. Chulkov, J.M. Pitarke, P.M. Echenique. Phys. Rev. Lett. **88**, 056 805 (2002).
- [13] J. Kliewer, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, S. Crampin. Science **288**, 1399 (2000).
- [14] S. Link, H.A. Dürr, G. Bihlmayer, S. Blügel, W. Eberhardt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **63**, 115 420 (2001).
- [15] L. Vitali, P. Wahl, M.A. Schneider, K. Kern, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Surf. Sci. **523**, L 47 (2003).
- [16] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, M. Machado. Surf. Sci. **482–485**, 693 (2001).
- [17] G. Ferrini, C. Giannetti, D. Fausti, G. Galimberti, M. Peloi, G. Banfi, F. Parmigiani. Phys. Rev. B **67**, 235 407 (2003).

- [18] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М. (1962). 446 с.
- [19] L. Hedin, S. Lundqvist. *Solid State Phys.* **23**, 1 (1969).
- [20] И.А. Нечаев, В.П. Жуков, Е.В. Чулков. *ФТТ* **49**, 1729 (2007).
- [21] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [22] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14 251 (1994).
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [26] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [27] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17 953 (1994).
- [28] G. Hørmänder. *Phys. Rev. B* **49**, 13 897 (1994).
- [29] M. Wolf, E. Knoesel, T. Hertel. *Phys. Rev. B* **54**, R 5295 (1996).
- [30] O. Jeandupeux, L. Burgi, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern. *Phys. Rev. B* **59**, 15 926 (1999).
- [31] D. Straub, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. B* **33**, 2256 (1986).
- [32] Th. Fauster, W. Steinmann. In: *Electromagnetic waves: recent development in research* / Ed. P. Halevi. Elsevier, Amsterdam (1995). V. 2. P. 350.
- [33] A. Eiguren, B. Hellsing, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **67**, 235 423 (2003).
- [34] А.В. Чаплик. *ЖЭТФ* **60**, 1845 (1971).
- [35] J.J. Quinn, R.A. Ferrell. *Phys. Rev.* **112**, 812 (1958).
- [36] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf. *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **88–91**, 577 (1998).
- [37] M. Weinelt. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, R 1099 (2002).
- [38] R.L. Lingle, Jr., N.-H. Ge, R.E. Jordan, J.D. McNeill, C.B. Harris. *Chem. Phys.* **205**, 191 (1996).