

KfK 3808
August 1984

Untersuchung von Oberflächeneigenschaften der Alkalimetalle mit Hilfe der Dichtematrixmethode

K.-P. Bohnen
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3808

UNTERSUCHUNG VON OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN DER ALKALIMETALLE
MIT HILFE DER DICHEMATRIXMETHODE*

Klaus-Peter Bohnen

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*Von der Fakultät für Physik der Universität Regensburg
genehmigte Habilitationsschrift

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
I	Einleitung	1
II	Dichtematrixtheorie	5
III	Bulkeigenschaften der Alkalimetalle	13
IV	Anwendung der Dichtematrixtheorie auf die Berechnung von Oberflächen- eigenschaften	31
V	Ergebnisse für die (100)- und (110)- Oberflächen der Alkalimetalle	43
VI	Genauigkeit der Ergebnisse	71
VII	Zusammenfassung	76
VIII	Anhänge	80

Surface Properties of Alkali Metals Studied by the Density Matrix Method

ABSTRACT

The electronic structure of surfaces of simple metals has been studied by a direct determination of the density matrix in a local orbital basis. The method is based on a variational treatment of the ground-state energy applying the Hohenberg-Kohn-Sham functional formalism. We present here results for low-index surfaces of a series of alkali metals for which the ionic pseudopotential is treated nonperturbatively. The results for surface charge density, work function and surface energy are compared with other self-consistent calculations and experimental values. Surface relaxation of the first interlayer spacing has also been studied self-consistently. For the (110)-surfaces of all alkali metals we find no or only very small relaxation. The (100)-surfaces show bigger relaxation effects and these vary from 3.5% inward for Li to 1% outward for Cs. These findings are consistent with general trends found in Leed- or ion scattering studies. Force constants for the movement of the last atomic layer are also determined.

ZUSAMMENFASSUNG

Die elektronische Oberflächenstruktur von Alkalimetallen wird mit Hilfe der Dichtematrix Methode im Rahmen einer lokalen Basis untersucht. Die Methode basiert auf einem Variationsverfahren für die Grundzustandsenergie im Rahmen des Hohenberg-Kohn-Sham Dichtefunktional Formalismus. Die Ergebnisse für die elektronische Ladungsverteilung, Austrittsarbeit und Oberflächenenergie werden mit anderen selbstkonsistenten Rechnungen und experimentellen Werten verglichen. Die Oberflächenrelaxation zwischen erster und zweiter Gitterlage wird ebenfalls selbstkonsistent bestimmt. Für die (110)-Oberflächen aller Alkalimetalle wird keine oder nur sehr kleine Relaxation gefunden. Die (100)-Oberflächen zeigen größere Effekte. Sie variieren von 3.5 % einwärts für Li zu 1 % auswärts für Cs. Diese Ergebnisse stimmen mit allgemeinen Trends überein, die bei LEED und Ionen-Channeling Untersuchungen gefunden wurden. Kraftkonstanten für die Bewegung der letzten Atomlage werden ebenfalls bestimmt.

I. Einleitung

In den vergangenen 10 Jahren ist das Verständnis von Oberflächeneigenschaften von Metallen und Nicht-Metallen sprunghaft angewachsen. Dieser Fortschritt wurde auf experimentellem Gebiet zu einem großen Teil durch die verbesserte Ultrahochvakuumtechnik erreicht. Sie ermöglichte die Herstellung und Aufrechterhaltung wohldefinierter Oberflächen. Darüber hinaus ist sie eine Vorbedingung für eine Vielzahl von oberflächenempfindlichen Meßmethoden, z.B. für alle auf Elektronen als Sonde basierenden Meßverfahren. Das Spektrum der Untersuchungsmethoden erstreckt sich z.B. von konventionellen spektroskopischen Methoden [1-3] über die Streuung von Elektronen [4], Atomen und Molekülen [5] bis hin zur Anwendung von EXAFS [6]. Dabei wurden sowohl reine wie adsorbatbedeckte Oberflächen untersucht und Information über die Geometrie [4-6], die Elektronenstruktur [1-3], das Schwingungsspektrum von Adsorbaten [1] und den Ablauf von Reaktionen [7] gewonnen. In letzter Zeit haben insbesondere Fragen in Zusammenhang mit Gitterrelaxation und -rekonstruktion große Bedeutung gewonnen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Gitterrelaxation und -rekonstruktion auch an Metalloberflächen ein weitverbreitetes Phänomen ist [8]. Die Erscheinungen reichen von Relaxationen reiner Oberflächen [8-10] bis zu Adsorbat induzierten Effekten [10-13]. In jüngster Zeit konnte sogar die Bedeutung dieser Phänomene für Reaktionsraten bei heterogener Katalyse [14] nachgewiesen werden. Auf theoretischem Gebiet gelang es insbesondere Grundzustandseigenschaften in zufriedenstellender Weise zu berechnen. Elektronische Ladungsverteilungen, Austrittsarbeiten und Oberflächenzustände sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [15-21]. Dieser Fortschritt wurde durch die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie [22] auf Systeme mit Oberfläche erzielt. Für unendlich ausgedehnte Systeme hatte sich die Dichtefunktionaltheorie im Lauf der Jahre als fruchtbarste Methode zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften von Festkörpern erwiesen. Es konnten sowohl Kohäsionsenergien, Gitterkonstanten, Bulk Moduln [23] und sogar ausgewählte Phononenfrequenzen [24], ausgehend von den atomaren Parametern der Konstituenten berechnet werden,

die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Experimenten sind. Obwohl Oberflächenrechnungen wegen des Verlustes der 3-dimensionalen Translationssymmetrie wesentlich aufwendiger sind als Bulk Rechnungen gelang es, mit Hilfe des Fortschritts auf dem Gebiet der Großrechner, solche Rechnungen auch für Oberflächen durchzuführen. Allerdings handelte es sich dabei fast ausschließlich um Rechnungen für dünne Schichten bei denen bisweilen die mangelnde Schichtdicke die Bedeutung der Ergebnisse für halbunendliche Systeme in Frage stellte. Die Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf die Bestimmung von Austrittsarbeit, elektronischer Ladungsverteilung und elektronischen Oberflächenzuständen [15-21]. Wegen der hohen Anforderungen an die numerische Genauigkeit wurden Oberflächenenergien fast ausschließlich im Rahmen vereinfachender Modelle berechnet wobei man sich auf nahezu freie Elektronensysteme beschränkte. Im Rahmen des Jellium Modells wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Der Vorteil dieses Modells liegt darin, daß das zu lösende Selbstkonsistenzproblem ein eindimensionales ist, während das exakte Problem 3-dimensionaler Art ist. Diese Vereinfachung wird dadurch erreicht, daß man die diskrete Gitterstruktur nur im Rahmen der Störungstheorie niedrigster Ordnung berücksichtigt. Die verschiedenen Untersuchungen [25-34] unterscheiden sich darin, wie das eindimensionale Selbstkonsistenzproblem gelöst wird. Zum Teil werden zusätzliche Vereinfachungen des Potentials an der Oberfläche oder der Elektronendichte vorgenommen. Die Ergebnisse im Rahmen des Jellium Modells für Austrittsarbeit und Oberflächenenergie unterscheiden sich im allgemeinen von den experimentellen Werten um weniger als 15 %. Die Übereinstimmung ist in der Regel für die dichtgepackten Oberflächen (z.B. bcc (110)) besser als für die offeneren Oberflächen (z.B. bcc (100)). Untersuchungen im Rahmen Störungstheorie höherer Ordnung [35,36] wie auch 3-dimensionale Behandlung der Alkalimetalle [37] haben gezeigt, daß die Werte des Jellium Modells bei Berücksichtigung der 3-Dimensionalität um $\sim 10\%$ modifiziert werden. Die bisher diskutierten Untersuchungen basierten auf der Annahme idealer Bulk Gitterstruktur bis zur Oberfläche. Relaxationsstudien wurden in der Vergangenheit meist im Rahmen wesentlich vereinfachter Modelle zur Elektronenbeschreibung [38] und unter Vernachlässigung der Selbstkonsistenz bei der Bestimmung der elektronischen Ladungsverteilung [39-43] durchgeführt. Kürzlich wurden im Rahmen des Jellium Modells erstmals

systematische Untersuchungen zur Gitterrelaxation durchgeführt, bei denen die elektronische Ladungsverteilung an der Oberfläche für jede Gitterlagenposition selbstkonsistent bestimmt wurde [44,45]. Es zeigte sich, daß die selbstkonsistente Behandlung unbedingt notwendig ist um die Abschirmeffekte der Elektronen richtig zu berücksichtigen [44-46]. Die erste 3-dimensionale selbstkonsistente Behandlung für Na [47] zeigte im Vergleich mit den Jellium Rechnungen, daß außerdem die 3-Dimensionalität des Problems wesentlichen Einfluß auf die Bestimmung der Gleichgewichtslage hat. Um die mit der 3-dimensionalen selbstkonsistenten Behandlung der Elektronen verbundenen Schwierigkeiten zu vermeiden hat man auch versucht Gitterrelaxation mit Hilfe von Paarpotentialen vom Lenard Jones oder Morse Typ zu behandeln. Diese Versuche sind zum Scheitern verurteilt, da diese Potentiale zwangsläufig nur Relaxationen auswärts liefern können, im Gegensatz zu den Experimenten [48]. Die Relaxation nach auswärts ist eine Folge der Tatsache, daß im unendlich ausgedehnten Festkörper bei Verwendung der oben erwähnten Potentiale, die Gleichgewichtspositionen der Atome bei kleineren Gitterabständen auftreten als das Minimum des Paarpotentials fordert und daher eine Symmetriebrechung immer zu einer auswärts gerichteten Kraft führt. Kompliziertere Paarpotentiale, die oszillierendes Verhalten zeigen oder "tight binding" Modelle [48-51] können zwar qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten liefern, reichen aber für ein quantitatives Verständnis der Phänomene nicht aus.

Vereinfachende Modellannahmen werden dem Problem der Gitterrelaxation nicht gerecht. Um zu einem besseren Verständnis der für die Relaxation wesentlichen Aspekte zu kommen haben wir daher eine systematische Untersuchung der Gitterrelaxation für sämtliche Alkalimetalle mit den (110)- und (100)-Oberflächen durchgeführt. Es handelt sich dabei um die erste Untersuchung die sowohl der 3-Dimensionalität wie auch der Selbstkonsistenz Rechnung trägt. Die Alkalimetalle wurden ausgewählt, da hier Ergebnisse im Rahmen der Jellium Näherung vorliegen und diese Näherung daher getestet werden kann. Ferner können die Rumpfelektronen in diesen Materialien durch ein Pseudopotential [52] beschrieben werden. Die Pseudopotentialbeschreibung bietet numerische Vorteile, die wegen der angestrebten Genauigkeit sehr hilfreich sind. Zur Berechnung wird die Dichtefunktionaltheorie in einer dem Oberflächenproblem besonders angepaßten Form benutzt. Es handelt sich dabei um die

kürzlich mit Prof. Ying für Oberflächen entwickelte Dichtematrix Formulierung [37,53]. Sie hat den Vorteil einer lokalen Beschreibung, die den Gebrauch von Wellenfunktionen vermeidet, und bietet in natürlicher Weise die Möglichkeit halbunendliche Systeme zu behandeln. In dieser Arbeit ist es damit zum ersten Mal gelungen über die Minimalisierung der totalen Energie des Systems Gitterrelaxationen für die Alkalimetalle vorherzusagen, die mit den bei LEED Untersuchungen [8] gefundenen Trends übereinstimmen. Im Gegensatz zu den näherungsweise Behandlungen liefert unsere Rechnung nur kleine Relaxationen in Übereinstimmung mit Experimenten.

Die Arbeit ist in folgender Weise aufgebaut. In Kapitel II wird die Dichtematrixtheorie hergeleitet. Daran schließt sich die Bulk-Beschreibung der Alkalimetalle im Rahmen dieser Formulierung an. Kapitel IV ist der Anwendung auf halbunendliche Systeme gewidmet. Ergebnisse werden anschließend vorgestellt und im Zusammenhang mit anderen Rechnungen und Experimenten diskutiert. Abhängigkeit der Resultate vom verwendeten Pseudopotential, der lokalen Näherung von Austausch und Korrelation und die Möglichkeit der Relaxation mehrerer Gitterebenen werden im Kapitel VI untersucht. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf zukünftige Anwendungsmöglichkeiten der Methode.

II. Dichtematrixtheorie

Nach der von Hohenberg und Kohn [22] entwickelten Dichtefunktionaltheorie läßt sich die Grundzustandsenergie jedes beliebigen wechselwirkenden elektronischen Systems eindeutig als Funktional der Dichte darstellen. Wegen der Minmaleigenschaft der Grundzustandsenergie kann die richtige physikalische Dichte durch Minimalisierung des Energiefunktional bestimmt werden. Für ein wechselwirkendes elektronisches System in einem äußeren Potential $v(\underline{r})$ hat das Energiefunktional folgende allgemeine Form (atomare Einheiten $e = m = \hbar = 1$ werden benutzt)

$$E[n] = \int d\underline{r} v(\underline{r})n(\underline{r}) + \frac{1}{2} \int d\underline{r}d\underline{r}' \frac{n(\underline{r})n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + G[n] \quad (2.1)$$

Die Dichte $n(\underline{r})$ wird gegeben durch

$$n(\underline{r}) = \langle \tilde{\phi}_G[\{\underline{r}_i\}] | \psi^+(\underline{r})\psi(\underline{r}) | \tilde{\phi}_G[\{\underline{r}_i\}] \rangle \quad (2.2)$$

wobei $|\tilde{\phi}_G[\{\underline{r}_i\}]\rangle$ die Grundzustandswellenfunktion des wechselwirkenden elektronischen Systems und $\psi^+(\underline{r})\psi(\underline{r})$ der Dichteoperator ist. Der erste Term in Gl. (2.1) stellt die Wechselwirkung mit dem äußeren Potential $v(\underline{r})$ dar. Der zweite Ausdruck ist die Hartree Energie. Das Funktional $G[n]$ beschreibt die restlichen Beiträge wie kinetische Energie und Austausch- und Korrelationsenergie. Die ganzen Schwierigkeiten des Vielteilchenproblems liegen in der Behandlung des Funktional $G[n]$, das nur näherungsweise behandelt werden kann. Bei Kenntnis der funktionalen Form von $G[n]$ läßt sich die physikalische Dichte $n(\underline{r})$ über das Variationsproblem

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0 \quad (2.3)$$

bestimmen, wobei die Teilchenzahlerhaltung zu berücksichtigen ist. Formal läßt sich $G[n]$ aufspalten in

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n] \quad (2.4)$$

wobei $T[n]$ die kinetische Energie eines Systems wechselwirkungsfreier Teilchen der Dichte $n(\underline{r})$ ist. Die Austausch- und Korrelationsenergie $E_{xc}[n]$ ist gegeben durch [54]

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r})n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \int_0^1 d\lambda [g(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda) - 1] \quad (2.5)$$

Bei Kenntnis der Paarkorrelation $g(\underline{r}, \underline{r}'; \lambda)$ für jede Kopplungskonstante λ ließe sich die Austausch- und Korrelationsenergie exakt angeben. Bekannterweise ist jedoch die Paarkorrelationsfunktion nicht einmal für ein homogenes System wechselwirkender Elektronen exakt bekannt. Man ist daher bei der Bestimmung von E_{xc} immer auf Näherungen angewiesen. Setzt man den Ausdruck für $G[n]$ Gl. (2.4) in Gl. (2.1) ein so erhält man

$$E[n] = T[n] + \int d\underline{r} v(\underline{r})n(\underline{r}) + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r})n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (2.6)$$

Ausgehend von diesem Ausdruck zeigten Kohn und Sham [55], daß die Euler-Lagrange Gleichungen des Variationsproblems Gl. (2.3) äquivalent sind zu denen eines Systems wechselwirkungsfreier Teilchen, die sich in einem effektiven äußeren Potential

$$v_{\text{eff}}(\underline{r}) = v(\underline{r}) + \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.7)$$

bewegen. Man kann also bezüglich der Energiedichte das Vielteilchenproblem auf ein fiktives Problem wechselwirkungsfreier Elektronen zurückführen. Die Dichte $n(\underline{r})$ Gl. (2.2) läßt sich daher auch darstellen als

$$n(\underline{r}) = \langle \phi_G[\{\underline{r}_i\}] | \psi^\dagger(\underline{r})\psi(\underline{r}) | \phi_G[\{\underline{r}_i\}] \rangle \quad (2.8)$$

wobei $|\phi_G[\{\underline{r}_i\}] \rangle$ die Grundzustandswellenfunktion für das System von wechselwirkungsfreien Elektronen im Potential v_{eff} ist. Zur Bestimmung der physikalischen Dichte $n(\underline{r})$ benutzt man daher im allgemeinen nicht ein direktes Minimalisierungsverfahren für $E[n]$ sondern löst die Euler Lagrange Gleichungen für das fiktive wechselwirkungsfreie System. Es handelt sich dabei um die Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff}}(\underline{r}) \right\} \mu_{\alpha}(\underline{r}) = \varepsilon_{\alpha} \mu_{\alpha}(\underline{r}) \quad (2.9)$$

Die Dichte $n(\underline{r})$ wird dann aus den Wellenfunktionen $\mu_{\alpha}(\underline{r})$ über

$$n(\underline{r}) = \overset{\text{besetzt}}{\sum_{\alpha}} |\mu_{\alpha}(\underline{r})|^2 \quad (2.10)$$

bestimmt, wobei sich die Summe über alle besetzten Zustände erstreckt. Die Schrödinger-Gleichung (2.9) muß selbstkonsistent gelöst werden, da das Potential $v_{\text{eff}}(\underline{r})$ Gl. (2.7) von der Dichte abhängt. Die Wellenfunktionen $\mu_{\alpha}(\underline{r})$ haben im Rahmen dieser Theorie keine physikalische Bedeutung. Sie dienen nur als Hilfsgrößen zur Bestimmung der Dichte. Es ist daher naheliegend, zu versuchen diese Hilfsgrößen aus der Theorie zu eliminieren und die Dichte durch direkte Minimalisierung des Energiefunktional $E[n]$ Gl. (2.6) zu bestimmen. Dieser Weg ist für stark inhomogene Systeme nicht durchführbar, da die kinetische Energie $T[n]$ nicht explizit als Funktional der Dichte bekannt ist. Sie ist daher nur approximativ zu behandeln. Wie schon erwähnt tritt ein gleiches Problem auch beim Austausch- und Korrelationsfunktional (2.5) auf. Bei Einführung von Wellenfunktionen $\mu_{\alpha}(\underline{r})$ ist es jedoch möglich die kinetische Energie exakt zu behandeln. Austausch und Korrelation können auch weiterhin nur näherungsweise behandelt werden. Die Möglichkeit der exakten Behandlung der kinetischen Energie bei Verwendung der Wellenfunktionen hat dazu geführt, daß man im allgemeinen von einer direkten Minimalisierung von $E[n]$ absieht. Führt man jedoch statt der Dichte $n(\underline{r})$ die Dichtematrix als fundamentale Größe in die Dichtefunktionaltheorie ein, so läßt sich die kinetische Energie explizit als Funktional der Dichtematrix angeben und man kann die Grundzustandsenergie als Funktion der Dichtematrix minimalisieren. Man entwickelt dazu die Feldoperatoren $\psi^+(\underline{r})$ und $\psi(\underline{r})$ in Gl. (2.8) nach einem Satz vollständiger orthogonaler Funktionen $\{W_i(\underline{r})\}$

$$\begin{aligned} \psi^+(\underline{r}) &= \sum_i c_i^+ W_i^*(\underline{r}) \\ \psi(\underline{r}) &= \sum_i c_i W_i(\underline{r}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

und erhält damit für die Dichte $n(\underline{r})$ Gl. (2.8)

$$n(\underline{r}) = \sum_{i,j} \rho_{ji} W_i^*(\underline{r}) W_j(\underline{r}) \quad (2.12)$$

mit der Dichtematrix

$$\begin{aligned} \rho_{ji} &= \langle \phi_G[\{\underline{r}_\mu\}] | c_i^\dagger c_j | \phi_G[\{\underline{r}_\mu\}] \rangle \\ &= \sum_{\alpha}^{\text{besetzt}} \tilde{c}_i^{\alpha*} \tilde{c}_j^{\alpha} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Den letzten Ausdruck erhält man unmittelbar, wenn man die Wellenfunktion $\mu_\alpha(\underline{r})$ Gl. (2.10) in Analogie zu Gl. (2.4) nach den Basisfunktionen $W_i(\underline{r})$ entwickelt wobei \tilde{c}_i^α die Entwicklungskoeffizienten sind.

Man beachte, daß es sich hierbei um die Dichtematrix für das fiktive wechselwirkungsfreie System handelt. In analoger Weise könnte man auch die Dichtematrix für das wechselwirkende System ausgehend von dem Ausdruck Gl. (2.2) für $n(\underline{r})$ einführen. Der Ausdruck Gl. (2.8) hat den Vorteil, daß damit $T[n]$ in Gl. (2.6) eine leicht zu handhabende Form annimmt.

$$T[n] = \sum_{i,j} \rho_{ji} \langle W_i | -\frac{\nabla^2}{2} | W_j \rangle \quad (2.14)$$

Wie man sieht, läßt sich $T[n]$ explizit als Funktion von ρ_{ij} darstellen. Die übrigen Terme im Ausdruck für das Energiefunktional Gl. (2.6) lassen sich ebenfalls explizit durch ρ_{ij} ausdrücken indem man Gl. (2.12) ausnutzt. Auch der Austausch- und Korrelations-term E_{xc} bietet keine besonderen Schwierigkeiten, da die in der Anwendung verwendeten Näherungsausdrücke für E_{xc} immer durch $n(\underline{r})$ und damit ρ_{ij} ausdrückbar sind. Damit ist klar, daß man die Grundzustandsenergie als Funktional der Dichtematrix explizit angeben kann. Als Funktional der Dichtematrix ist die Grundzustandsenergie zu minimalisieren. Es sind jedoch einige Nebenbedingungen beim Variationsverfahren zu beachten. Als Konsequenz der Teilchenzahlerhaltung ergibt sich

$$\text{Sp } \rho = N \quad (2.15)$$

wobei N die Teilchenzahl ist. Da es sich bei der Dichtematrix um die Größe für ein wechselwirkungsfreies System handelt, muß auch die Bedingung

$$\rho^2 = \rho \quad (2.16)$$

erfüllt sein.

Für die praktische Durchführung des Minimalisierungsverfahrens erweisen sich die Nebenbedingungen als hinderlich. Glücklicherweise kann man das Problem in ein Verfahren ohne Nebenbedingungen umwandeln wie von Mc Weeney [56] gezeigt wurde. Bei Kenntnis einer beliebigen Dichtenmatrix ρ^0 , welche die Nebenbedingungen erfüllt, läßt sich die allgemeinste Variation der Dichtenmatrix, die mit den Nebenbedingungen verträglich ist, darstellen als

$$\rho \equiv \rho^0 + \delta\rho = [\rho^0 + \rho^{0c} \Delta \rho^0] [1 + \rho^0 \Delta \rho^{0c} \Delta \rho^0]^{-1} [\rho^0 + \rho^0 \Delta \rho^{0c}] \quad , \quad (2.17)$$

wobei $\rho^{0c} \equiv 1 - \rho^0$ das Komplement zu ρ^0 ist. Eine Herleitung des Ausdrucks Gl. (2.17) wird im Anhang A gegeben. Die Matrix Δ in Gl. (2.17) ist beliebig und enthält die Variationsparameter. Einen expliziten Ausdruck für die Grundzustandsenergie (2.6) als Funktion von Δ erhält man mit Hilfe von (2.17) und dem Ausdruck für die Dichte (2.12). Dieser Ausdruck $E[\Delta]$ kann minimalisiert werden, ohne Rücksicht auf Nebenbedingungen nehmen zu müssen.

Wählt man als Basis Gl. (2.11) Funktionen, die an Gitterplätzen $\underline{R}_i, \underline{R}_j$ lokalisiert sind, so läßt sich der Ausdruck (2.17) zwar für endliche Systeme, nicht aber für unendlich ausgedehnte Systeme verwenden. In letzteren Fall haben sämtliche Matrizen unendliche Dimension und die in (2.17) enthaltene Matrixinversion läßt sich nicht durchführen. Wir wollen nun sehen wie diese Schwierigkeit vermieden werden kann. Für die von uns im folgenden betrachteten Oberflächeneigenschaften bietet sich eine lokale Beschreibung an, da die Modifizierung der elektronischen Ladungsdichte nur in einem lokalisierten Bereich nahe der Oberfläche erfolgt. Da wir

nur Situationen betrachten werden bei denen die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberflächennormale nicht gestört ist, empfiehlt sich eine zweidimensionale Fouriertransformation der Dichtematrix hinsichtlich der Ortskoordinaten. Definiert man durch die Oberflächennormale die z-Achse unseres Koordinatensystems so erhält man für die Dichtematrix die Darstellung

$$\rho_{ij} = \sum_{\underline{k}_n} \hat{\rho}_{\ell\ell'}(\underline{k}_n) e^{i\underline{k}_n(\underline{r}_p - \underline{r}_{p'})} \quad (2.18)$$

wobei für die Gittervektoren $\underline{R}_i, \underline{R}_j$ die Zerlegung in Anteile parallel zur z-Richtung und senkrecht dazu vorgenommen wurde

$$\underline{R}_i \equiv (z_\ell, \underline{r}_p) \quad \underline{R}_j \equiv (z_{\ell'}, \underline{r}_{p'}) \quad (2.19)$$

und ein zweidimensionaler Vektor \underline{k}_n in der xy Ebene eingeführt wurde. Benutzt man (2.18) und eine analoge Darstellung für ρ_{ij}^0 so nimmt (2.17) die Form

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\underline{k}_n) &= [\hat{\rho}^0(\underline{k}_n) + \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^c(\underline{k}_n)] \\ &\quad \times [1 + \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^0(\underline{k}_n)]^{-1} \\ &\quad \times [\hat{\rho}^0(\underline{k}_n) + \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n)] \quad (2.20) \end{aligned}$$

an, für jeden Wert von \underline{k}_n . Sämtliche Matrizen in (2.20) sind nur noch Matrizen hinsichtlich der Position der atomaren Lagen $(z_\ell, z_{\ell'})$. Für ein System mit 3-dimensionaler Translationssymmetrie erhält man bei Verwendung einer 3-dimensionalen Fouriertransformation eine zu (2.20) identische Gleichung, wobei die Größen allerdings keine Matrizen sondern nur noch einfache Zahlen sind und die Inversion daher keine Schwierigkeit macht. Auf den ersten Blick scheint der Ausdruck (2.20) für weitere Anwendungen nicht sehr nützlich, da für ein halbumendliches System die Matrizen in (2.20) immer noch von unendlicher Dimension sind. Jetzt hilft jedoch die Freiheit in der Wahl der Matrix ρ^0 weiter. Fordert man von ρ^0 , daß $\hat{\rho}_{\ell\ell'}^0(\underline{k}_n)$ für Lagen ℓ, ℓ' hinreichend tief im Innern des Festkörpers gegen die entsprechenden Bulkwerte $\hat{\rho}_{\ell\ell'}^B(\underline{k}_n)$ konvergiert, so kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß die

Matrix der Variationsparameter $\hat{\Delta}(\underline{k}_n)$ von endlicher Dimension ist. Dies bedeutet nicht, daß $\hat{\rho}(\underline{k}_n)$ von endlicher Dimension ist. Unter Ausnutzung der endlichen Dimension von $\hat{\Delta}(\underline{k}_n)$, die wir zu $(m \times m)$ annehmen läßt sich Gl. (2.20) umformen zu

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\underline{k}_n) = & \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) - \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \bar{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) [1 + \gamma(\underline{k}_n)]^{-1} \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \\ & + \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) [1 + \gamma(\underline{k}_n)]^{-1} \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \\ & + \hat{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) [1 + \bar{\gamma}(\underline{k}_n)]^{-1} \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \\ & + \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \bar{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) [1 + \bar{\gamma}(\underline{k}_n)]^{-1} \hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \end{aligned} \quad (2.21)$$

wobei die Dimension der Matrizen $\gamma(\underline{k}_n)$, $\bar{\gamma}(\underline{k}_n)$ und $\bar{\rho}^0(\underline{k}_n)$, $\bar{\rho}^{0c}(\underline{k}_n)$ endlich ist. Sie entspricht der Dimension von $\hat{\Delta}(\underline{k}_n)$. Die Matrizen $\bar{\rho}^0(\underline{k}_n)$ und $\bar{\rho}^{0c}(\underline{k}_n)$ sind definiert als die $(m \times m)$ Blöcke der unendlichen Matrizen $\hat{\rho}^0(\underline{k}_n)$ und $\hat{\rho}^{0c}(\underline{k}_n)$. Die beiden Matrizen $\gamma(\underline{k}_n)$ und $\bar{\gamma}(\underline{k}_n)$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \gamma(\underline{k}_n) &= \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \bar{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \bar{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \\ \bar{\gamma}(\underline{k}_n) &= \bar{\rho}^{0c}(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \bar{\rho}^0(\underline{k}_n) \hat{\Delta}(\underline{k}_n) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Eine Herleitung dieser Ausdrücke erfolgt im Anhang A.

In diesem Kapitel wurde dargestellt wie sich die Dichtematrixmethode aus der Dichtefunktionaltheorie ableiten läßt und wie die Nebenbedingungen, denen die Dichtematrix genügen muß, in konstruktiver Weise berücksichtigt werden können, so daß man ein Variationsverfahren ohne Nebenbedingungen erhält. Unter Ausnutzung der 2-dimensionalen Translationssymmetrie und geschickter Wahl der Startdichtematrix konnten schließlich Ausdrücke für die Dichtematrixvariation gewonnen werden, die für die Anwendung auf halb-unendliche Systeme praktikabel sind.

III. Bulkigenschaften der Alkalimetalle

Die im vorigen Kapitel dargestellte Dichtematrixtheorie wollen wir nun zunächst auf die Berechnung von Bulkigenschaften der Alkalimetalle anwenden. Die Bulk Behandlung bietet die Möglichkeit mit anderen Berechnungen der Grundzustandseigenschaften zu vergleichen, die Abhängigkeit der Ergebnisse von den verwendeten Potentialen und Näherungen für Austausch und Korrelation zu untersuchen und liefert die für den Vergleich mit den Oberflächenrechnungen notwendigen Referenzgrößen. Um in Hinblick auf die Oberflächenuntersuchungen mit minimalem numerischen Aufwand auszukommen, empfiehlt sich eine möglichst einfache Bulkbeschreibung, die aber trotzdem die folgenden physikalischen Größen zufriedenstellend beschreiben muß:

- a) Die Grundzustandsenergie als Funktion der Gitterkonstanten a . Insbesondere muß gewährleistet sein, daß die für die Gitterrelaxationsstudien verwendete Gitterkonstante die Bulk Grundzustandsenergie minimalisiert.
- b) Den Bulkmodul und das Phononenspektrum. Diese beiden Größen gewährleisten, daß in der Bulk Beschreibung bei Veränderungen der Gleichgewichtsabstände die richtigen Kräfte zur Wiederherstellung der Gleichgewichtskonfiguration auftreten.

Zur Beschreibung der Alkalimetalle verwenden wir das Pseudopotentialkonzept, das sich im Lauf der Jahre sehr gut bewährt hat [52]. Dabei eliminiert man durch Einführung eines geeigneten Potentials alle Elektronen aus der Behandlung, die nicht unmittelbar an den interessierenden physikalischen Prozessen beteiligt sind. Für die Alkalimetalle kann man sich auf die äußeren s-Elektronen beschränken. Der Orthogonalisierungseffekt dieser Elektronen auf den Rumpfelektronen (alle anderen Elektronen werden als Rumpfelektronen bezeichnet) ist im Pseudopotential berücksichtigt. Eine sehr weitverbreitete Form für dies Potential, die von Heine und Abarenkov [57] vorgeschlagen wurde, lautet

$$V_{ps}^{HA}(\underline{r}) = \begin{cases} -A & |\underline{r}| < R_c \\ -\frac{1}{|\underline{r}|} & |\underline{r}| \geq R_c \end{cases} \quad (3.1)$$

und ist in Abb. 1 dargestellt. Die Parameter (A, R_C) werden durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse bestimmt. Zwei Spezialfälle sind das Ashcroft-Potential [58], das man für $A \equiv 0$ erhält und das Potential von Gelatt und Ling bei dem $A \equiv \frac{1}{R_C}$ benutzt wird [59]. Beide Potentiale sind ebenfalls in Abb. 1 dargestellt. Das letztere Potential wurde kürzlich sehr erfolgreich zur Berechnung von Bulk- und Schermoduln der Alkalimetalle verwendet [59]. Unseren Rechnungen haben wir dieses Potential zugrunde gelegt, da es sowohl die Grundzustandsenergie bei der experimentellen Gitterkonstante minimalisiert wie auch Bulkmoduln in Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Natürlich kann man von einem so einfachen einparametrischen Potential nicht erwarten, daß das experimentell beobachtete Phononenspektrum perfekt beschrieben wird. Die Beschreibung reicht jedoch aus, um relative Änderungen zwischen Bulk- und Oberflächenschwingungen zu bestimmen. Das Potential von Gelatt und Ling hat gegenüber dem Ashcroft Potential den großen Vorteil, daß bei $|\underline{r}| = R_C$ kein Sprung im Potential auftritt und daher das Konvergenzverhalten der Fouriertransformierten wesentlich verbessert ist. Weiterhin hat das Ashcroft Potential den Nachteil, daß für die in der Literatur verfügbaren Werte von R_C die Grundzustandsenergie ihr Minimum nicht bei der experimentellen Gitterkonstante hat [60]. Man kann dies natürlich durch geeignete Änderung der R_C -Werte erzwingen.

Eine Alternative zu diesen parametrisierten Pseudopotentialen stellen die Potentiale dar, die man in letzter Zeit aus "first principles" Rechnungen erhalten hat und die sehr erfolgreich zur Beschreibung von Grundzustandseigenschaften und Phononen verwendet wurden [61-63]. Anwendungen auf Alkalimetalle liegen jedoch noch nicht vor. Wir haben daher die parametrisierte Form vorgezogen, da die Bulkrechnungen für uns nur im Hinblick auf die Oberflächenrechnungen interessant sind.

Bei Verwendung des Pseudopotentials läßt sich das Energiefunktional $E[n]$ Gl.(2.6) darstellen als ($e=m=\hbar=1$)

$$E[n] = T[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r})n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \int d\underline{r} \sum_i V_{ps}(|\underline{r} - \underline{R}_i|) n(\underline{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|} \quad (3.2)$$

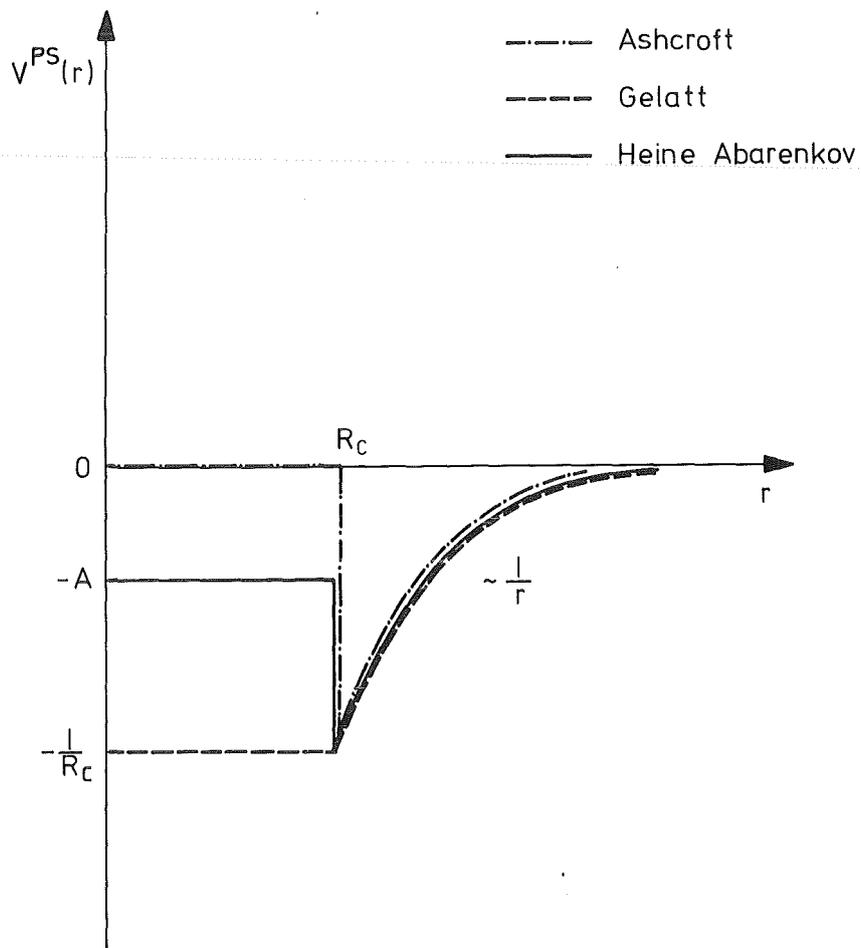


Abb. 1 Verschiedene Formen des Pseudopotentials

wobei im Gegensatz zum Ausdruck in Gl. (2.6) noch die minimalisierungsunabhängige Ionen-Ionen Wechselwirkung hinzugefügt wurde. Es wurden Ionen der Ladung $Z = 1$ angenommen, was für die Alkalimetalle bei Beschränkung auf das äußere s-Elektron der Fall ist. Der Pseudopotentialterm beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen an den Gitterplätzen \underline{R}_i . Das Konvergenzverhalten der individuellen Coulombterme in Gl. (3.2) ist für ausgedehnte Systeme schlecht. Es kann jedoch durch Addition und Subtraktion eines neutralisierenden positiven Ladungshintergrundes $n_+(\underline{r})$ verbessert werden. Das Energiefunktional Gl. (3.2) nimmt dann die Form

$$E[n] = T[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} \phi(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - n_+(\underline{r})\} + \int d\underline{r} \delta v(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - n_+(\underline{r})\} + \sum_i \int d\underline{r} W_c(|\underline{r} - \underline{R}_i|) n_+(\underline{r}) \quad (3.3)$$

$$+ \left(\frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}) n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \sum_i \int d\underline{r} \frac{n_+(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|} \right)$$

an. Für das Pseudopotential $V_{ps}(\underline{r})$ wurde dabei die Darstellung von Gelatt und Ling [59]

$$V_{ps}^{GL}(\underline{r}) = \begin{cases} -\frac{1}{|\underline{r}|} + W_c(\underline{r}) & |\underline{r}| \leq R_c \\ -\frac{1}{|\underline{r}|} & |\underline{r}| \geq R_c \end{cases} \quad (3.4)$$

verwendet. Dabei gilt für den repulsiven Anteil des Pseudopotentials

$$W_c(\underline{r}) = \left(-\frac{1}{R_c} + \frac{1}{|\underline{r}|} \right) \theta(R_c - |\underline{r}|) \quad (3.5)$$

wobei die Stufenfunktion $\theta(x)$ definiert ist durch

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

Die Ausdrücke für $\phi(\underline{r})$ und $\delta v(\underline{r})$ lauten

$$\phi(\underline{r}) = \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}') - n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (3.7)$$

und

$$\delta v(\underline{r}) = \sum_i V_{ps}^{GL}(|\underline{r} - \underline{R}_i|) + \int d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (3.8)$$

Benutzt man für $n_+(\underline{r})$ die konstante Dichte des Jellium Modells \bar{n}

$$n_+(\underline{r}) \equiv \bar{n} \quad \bar{n} = \frac{2}{a^3} \quad (3.9)$$

mit der Gitterkonstanten a so stellt der letzte Term in Gl.(3.3) die klassische Madelung Energie

$$E_{\text{Mad}} \equiv \left(\frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\bar{n} \bar{n}}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \sum_i \int d\underline{r} \frac{\bar{n}}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|} \right) \quad (3.10)$$

dar. Alle Gittersummen erstrecken sich über die Gitterpositionen des unendlich ausgedehnten Festkörpers. Das Energiefunktional (3.3) hat damit die Form

$$E[n] = \hat{E}[n] + E_R^B + E_{\text{Mad}} \quad (3.11)$$

mit

$$\hat{E}[n] = T[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} \phi(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - \bar{n}\} + \int d\underline{r} \delta v(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - \bar{n}\} \quad (3.12)$$

$$E_R^B = \sum_i \int d\underline{r} W_c(|\underline{r} - \underline{R}_i|) \bar{n} \quad (3.13)$$

und E_{Mad} Gl.(3.10). Für die Minimalisierung des Funktionals $E[n]$ Gl.(3.11) muß man bei fester Gitterstruktur nur $\hat{E}[n]$ Gl.(3.12) minimalisieren, da E_{Mad} und E_{R}^{B} unabhängig von der Elektronendichte $n(\underline{r})$ sind. Will man jedoch $E[n]$ als Funktion der Gitterkonstante bestimmen, um die Bulk Gleichgewichtsgitterkonstante, den Bulkmodul und Schwingungsfrequenzen zu berechnen, so benötigt man auch die Terme E_{Mad} (3.10) und E_{R}^{B} (3.13), da sie sich als Funktion der Gitterkonstante ändern. Explizite Ausdrücke sind im Anhang B und C angegeben.

Ehe wir uns der Minimalisierung von $\hat{E}[n]$ Gl.(3.12) zuwenden können, müssen wir die für Austausch und Korrelation verwendete Näherung festlegen. Wir verwenden immer die lokale Näherung

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{\text{xc}}[n(\underline{r})] \quad . \quad (3.14)$$

Man erhält sie aus dem allgemeinen Ausdruck Gl.(2.5) indem man die exakte Paarkorrelation des inhomogenen Systems durch die eines homogenen Systems approximiert [54]. Für die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen ϵ_{xc} verwenden wir den Ausdruck

$$\epsilon_{\text{xc}}[n(\underline{r})] = - \frac{0.458}{r_{\text{s}}} + \epsilon_{\text{c}} \quad r_{\text{s}} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \{n(\underline{r})\}^{-1/3} \quad (3.15)$$

wobei wir die Austauschenergie vom Korrelationsbeitrag ϵ_{c} getrennt haben.

Verschiedene Näherungen wurden in der Literatur für den Korrelationsbeitrag vorgeschlagen. Wir verwenden im allgemeinen die Wigner Interpolationsformel [64]

$$\epsilon_{\text{c}}^{\text{W}} = - \frac{0.44}{r_{\text{s}} + 7.8} \quad (3.16)$$

Um die Empfindlichkeit der Resultate gegenüber verschiedenen lokalen Näherungen für die Korrelation zu testen wurden auch zwei andere Ausdrücke für ϵ_{c} verwendet. Wir benutzten sowohl den von Nozieres und Pines vorgeschlagenen Ausdruck [65]

$$\epsilon_C^{NP} = - 0.0575 + 0.0155 \ln r_s \quad (3.17)$$

wie auch den auf Monte Carlo Rechnungen von Ceperley und Alder [66] basierenden Ausdruck [67]

$$\epsilon_C^{CA} = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \quad (3.18)$$

mit

$$\begin{aligned} \gamma &= - 0.1423 \\ \beta_1 &= 1.0529 \\ \beta_2 &= 0.3334 \end{aligned}$$

Durch die Angabe von $E_{xc}[n]$ Gl.(3.14) ist das Energiefunktional $\hat{E}[n]$ Gl.(3.12) spezifiziert, da $T[n]$ durch Gl.(2.14) gegeben wird. Wir wenden uns daher jetzt der im vorigen Kapitel beschriebenen Dichtematrixmethode zu. Als Bulk Basisorbitale $W_i^B(\underline{r})$ Gl.(2.11) benutzen wir orthogonale Orbitale, die aus nicht-orthogonalen, an den Gitterplätzen \underline{R}_j lokalisierten Funktionen $f_j(\underline{r})$ konstruiert werden [68]

$$W_i^B(\underline{r}) = \sum_j (S^{-1/2})_{ij} f_j(\underline{r}) \quad (3.19)$$

wobei S_{ij} die Überlappmatrix der Orbitale $f_i(\underline{r}), f_j(\underline{r})$ ist. Diese Funktionen drücken wir durch eine Linearkombination von Gauss-Orbitalen aus

$$f_j(\underline{r}) = \sum_v c_v N(\alpha_v) e^{-\alpha_v (\underline{r}-\underline{R}_j)^2} \quad (3.20)$$

mit dem Normierungsfaktor $N(\alpha_v)$ für die individuelle Gauss-Funktion. In unserer Beschreibung der Alkalimetalle treten nur s-Elektronen auf. Daher reichen s-artige Gauss-Orbitale zur Darstellung der $W_i^B(\underline{r})$ aus. In der Praxis hat sich gezeigt, daß eine Linearkombination von zwei oder drei Gauss-Orbitalen für die $f_j(\underline{r})$ Gl. (3.20) ausreichend ist, wenn man sie optimal wählt. Die optimale Wahl der $\{c_v, \alpha_v\}$ erfolgt über die Minimalisierung des Energiefunktionals \hat{E} als Funktional der Bulk Dichtematrix ρ^B und der $\{c_v, \alpha_v\}$. Wegen der Translationssymmetrie läßt

sich die Bulk Dichtematrix darstellen als

$$\rho_{ij}^B = \sum_{\underline{k}}^{\text{besetzt}} e^{i \underline{k} (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (3.21)$$

wobei die Summe über alle besetzten \underline{k} -Zustände erstreckt ist. Von Bandstrukturrechnungen für die Alkalimetalle [69,70] ist bekannt, daß die Fermifläche in sehr guter Näherung eine Kugel ist. Man kann daher ρ_{ij}^B Gl.(3.21) durch den Ausdruck

$$\rho_{ij}^B = \int_{|\underline{k}| < k_F} d\underline{k} e^{i \underline{k} (\underline{R}_i - \underline{R}_j)} \quad (3.22)$$

annähern, wobei k_F der Fermiwellenvektor ist. Damit ist die Dichtematrix bekannt. Die Dichte $n(\underline{r})$ Gl.(2.12) ist daher nur noch eine Funktion der $\{c_v, \alpha_v\}$ Gl.(3.20). Die Exponenten α_v wurden so gewählt, daß sie einerseits die Möglichkeit bieten eine nahezu konstante Dichte zu erzeugen, andererseits aber auch noch kurzreichweitig genug sind um den Abfall der Ladungsdichte an der Oberfläche zu beschreiben. Bei der Auswahl der α_v wurden für Na und K die Gauss-Basissätze für Molekülwellenfunktionen [71,72] verwendet. Ein Orbital α_1 wurde als Mittelwert der beiden langreichweitigsten s-Orbitale aus Ref. 71,72 gewählt, während das zweite kürzerreichweitige Orbital $\alpha_2 \sim 2\alpha_1$ gewählt wurde. Die Orbitale für Rb und Cs erhält man durch Skalierung aus denen für K, wenn man verlangt, daß $\alpha_v (R_{NN}/2)^2$ konstant ist. R_{NN} ist der Abstand nächster Nachbarn im Gitter. Analog erhält man die Werte für Li aus denen für Na. Energie-minimalisierung liefert dann die optimalen $\{c_v\}$. Für die Alkalimetalle mit der kubisch raumzentrierten Gitterstruktur ergeben sich die in Tabelle I zusammengestellten Werte für $\{c_v, \alpha_v\}$, Grundzustandsenergie, Gitterkonstante, Bulkmodul und die Schwingungsfrequenz $\bar{\omega}$ für eine (110) und (100) Gitterlage. Verwendet wurde das Pseudopotential von Gelatt und Ling Gl.(3.4) mit den in Tabelle I angegebenen Werten von R_c . Gitterkonstante und Bulkmodul wurden durch Minimalisierung der Grundzustandsenergie $E(a)$ als Funktion der Gitterkonstante a bestimmt, wobei der Bulkmodul durch die Krümmung der Kurve im Gleichgewichtsab-

Tabelle I

Bulk Beschreibung im Rahmen der Dichtematrixtheorie

	a [a.u.]	R_c [a.u.]	α_v	c_v	E_B [eV]	$B\Omega$ [m Ryd]	$\frac{\bar{\omega}_{100}}{\omega_p}$	$\frac{\bar{\omega}_{110}}{\omega_p}$
Li	6.617	2.295	$\alpha_1 = 0.06$ $\alpha_2 = 0.15$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.1599$	- 7.44	154	0.52	0.69
Na	7.984	3.028	$\alpha_1 = 0.041$ $\alpha_2 = 0.1$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.2$	- 6.37	142	0.56	0.72
K	9.875	4.009	$\alpha_1 = 0.024$ $\alpha_2 = 0.045$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.1999$	- 5.34	131	0.61	0.75
Rb	10.555	4.352	$\alpha_1 = 0.020$ $\alpha_2 = 0.040$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.1599$	- 5.05	119	0.55	0.72
Cs	11.424	4.792	$\alpha_1 = 0.017$ $\alpha_2 = 0.034$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.1599$	- 4.73	101	0.56	0.73

B = Bulkmodul, Ω = Einheitsvolumen, ω_p = Ionenplasmafrequenz

stand gegeben wird. Die Schwingungsfrequenz $\bar{\omega}$ ist definiert als die Frequenz mit der eine Gitterebene, bei kleinen Auslenkungen parallel zur Ebenennormale, um die Gleichgewichtsposition schwingt. Alle anderen Ebenen sind in ihren Gleichgewichtspositionen fixiert. Zur Bestimmung dieser Frequenz für (110) und (100)-Ebenen berechnen wir die Grundzustandsenergie als Funktion der Verschiebung λ einer Lage im Bulk, wobei die Energieminimalisierung durch Variation der Dichtematrix, wie in Gl. (2.17) beschrieben, erreicht wird. Als Startdichtematrix wird die ungestörte Bulk-Dichtematrix Gl. (3.22) benutzt. Die Variationsmatrix Δ Gl. (2.17) ist in der Nähe der verschobenen Lage lokalisiert. Da durch die Verschiebung die Translationssymmetrie gestört wird, muß man diese Rechnung in völliger Analogie zu Oberflächenrechnungen durchführen. Man kann nur die Symmetrie innerhalb der verschobenen Lage ausnutzen. Es empfiehlt sich daher eine 2-dimensionale Fouriertransformation der Dichtematrix wie sie in Gl. (2.18) definiert wurde. Die Dichteänderung durch die Verschiebung ist auf ein endliches Raumbereich beschränkt und die Energieberechnung wird nur für dieses endliche Gebiet durchgeführt. In der Praxis hat sich gezeigt, daß in der Auslenkungsrichtung ein Gebiet der Größe von 5 Gitterlagenabständen ausreicht. Dieses Gebiet ist natürlich zentriert um die Gleichgewichtsposition der betrachteten Lage. Ausdrücke für die Änderung der Madelungenergie E_{Mad} Gl. (3.10) bei Verschiebung einer Ionenlage sind im Anhang B angegeben. Details zur Berechnung der einzelnen Energieterme des Energiefunktional $\hat{E}[n]$ Gl. (3.12) können dem nächsten Kapitel entnommen werden, da sämtliche Bulk-berechnungen in völliger Analogie zu den Oberflächenrechnungen durchgeführt wurden. Es wurde in keinem Fall bei den Bulkrechnungen die höhere Symmetrie zur Vereinfachung der Terme verwendet. Dies hat den Vorteil, daß sich bei der Differenzbildung zwischen Bulk- und Oberflächengrößen systematische Fehler weitgehend kompensieren. Vergleicht man die berechneten Werte (Tabelle I) mit den experimentellen Werten (Tabelle II) so findet man gute Übereinstimmung für die Kohäsionsenergie und den Bulkmodul [90, 91]. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment sind kleiner als die Unterschiede zwischen Rechnungen mit verschiedenen lokalen Näherungen (Tabelle III). Zur Beschreibung von Li benötigt man eigentlich ein nichtlokales Pseudopotential wegen der Abwesenheit von p-Funktionen im Core. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist daher auch für Li schlechter als für die übrigen Alkalimetalle

Tabelle II

Experimentelle Ergebnisse Ref. (59,60,74-76,89,90,91)

	a [a.U.]	E_B [eV]	$B\Omega$ [m Ryd]	$\frac{\omega_{100}}{\omega_p}$	$\frac{\omega_{110}}{\omega_p}$
Li	6.617	-6.95	131	0.36	0.37
Na	7.984	-6.26	129	0.37	0.39
K	9.875	-5.30	121	0.41	0.42
Rb	10.555	-4.98	107	0.41	0.42
Cs	11.424	-4.69	101	--	--

Tabelle III

Abhängigkeit der Ergebnisse von der verwendeten Näherung für die Korrelationsenergie

Beispiel Na

	a [a.U.]	R_c [a.U.]	α_v	c_v	E_B [eV]	$B\Omega$ [m Ryd]	$\frac{\bar{\omega}_{100}}{\omega_p}$	$\frac{\bar{\omega}_{110}}{\omega_p}$
ϵ_C^W	7.984	3.028	$\alpha_1 = 0.041$ $\alpha_2 = 0.1$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.2$	-6.37	142	0.56	0.72
ϵ_C^{NP}	7.984	3.0485	$\alpha_1 = 0.041$ $\alpha_2 = 0.1$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.2$	-6.31	143	0.57	0.72
ϵ_C^{CA}	7.984	3.061	$\alpha_1 = 0.041$ $\alpha_2 = 0.1$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.2$	-6.18	144	0.57	0.72

was aber im Hinblick auf die Relaxationsstudien keine große Bedeutung hat. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind bei den Schwingungsfrequenzen wesentlich größer. Dies ist jedoch nicht sehr überraschend, da wir nur ein sehr einfaches einparametrisches Pseudopotential verwendet haben und darüber hinaus das Phononenspektrum sehr empfindlich von der richtigen Abschirmung abhängt. Wegen der Zerstörung der 3-dimensionalen Translationssymmetrie bei Auslenkung einer Gitterlage aus der Gleichgewichtsposition ist die Bestimmung von $\bar{\omega}$ sehr viel aufwendiger als die Berechnung der Bulkmoduln und der Kohäsionsenergie. Zwangsläufig sind die Ergebnisse für $\bar{\omega}$ mit einem größeren numerischen Fehler behaftet. Die experimentellen Werte für $\bar{\omega}$ wurden mit Hilfe der gemessenen Phononenspektren [74-76] bestimmt. Die Schwingungsfrequenz für die Bewegung einer Lage läßt sich als Mittelwert [45]

$$\bar{\omega} = \left\{ \frac{d}{\pi} \int_0^{\pi/d} dk_z \omega_L^2(k_z) \right\}^{1/2} \quad (3.23)$$

über das Phononenspektrum darstellen. Das longitudinale Phononenspektrum $\omega_L(k_z)$ in der Auslenkungsrichtung wird benötigt. Die Größe d gibt den Gleichgewichtslagenabstand in Auslenkungsrichtung an. Die in Tabelle I zusammengefaßten Ergebnisse wurden alle mit der Wignernäherung für Korrelationen Gl. (3.16) erhalten. Um die Empfindlichkeit der Ergebnisse gegenüber verschiedenen lokalen Näherungen für die Korrelationen zu untersuchen sind in Tabelle III Ergebnisse für Na zusammengestellt, die man mit den Ausdrücken von Nozieres-Pines Gl. (3.17) und Ceperley-Alder Gl. (3.18) erhält. Veränderung der Korrelationsnäherung macht zunächst eine Adjustierung des Core Radius R_c um $\sim 1\%$ nötig, damit das Energieminimum bei der gleichen (experimentellen) Gitterkonstante auftritt. Grundzustandsenergie, Bulkmodul und Schwingungsfrequenzen ändern sich nur zwischen 1% und 3%. Trotz der sehr schwachen Veränderung der Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Korrelationsenergie sind diese Veränderungen wesentlich größer als alle durch Gitterrelaxation induzierten Effekte. Sinnvolle Relaxationsstudien sind daher nur möglich wenn wenigstens die Relativeffekte zwischen Bulk und Oberfläche nahezu unabhängig von der Näherung für die Korrelationen sind. Unsere Untersuchungen werden diese Annahme bestätigen.

Bisher haben wir nur Ergebnisse vorgestellt, die mit dem von Ling u. Gelatt verwendeten Pseudopotential Gl. (3.4) erhalten wurden. Um die Empfindlichkeit der Aussagen, die wir über die Grundzustandseigenschaften von Oberflächen machen werden, gegenüber der Form des verwendeten Pseudopotentials testen zu können haben wir die Bulkeigenschaften auch mit dem in Abb. 1 dargestellten Ashcroft Pseudopotential berechnet. Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt. Man beachte, daß die verwendeten R_C -Werte sich deutlich von den von Ashcroft vorgeschlagenen [58] unterscheiden. Die von uns verwendeten Werte gewährleisten, daß die Grundzustandsenergie ihr Minimum bei der experimentellen Gitterkonstante zeigt. Dies ist bei den Ashcroft Werten nicht der Fall, da sie durch einen Fit an Fermiflächendaten gewonnen wurden. Es ist bekannt, daß man die R_C -Werte verändern muß, um eine gute Beschreibung der Bulk Grundzustandseigenschaften zu erreichen [73]. Der Einfluß von Verwendung anderer Basisfunktionen wurde am Pseudopotential von Ling und Gelatt getestet und die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle IV zusammengestellt.

Da es sich bei den Alkalimetallen um nahezu freie Elektronensysteme handelt, das Pseudopotential stellt nur eine kleine Störung dar, ist auch eine Behandlung im Rahmen der Störungstheorie naheliegend. Explizite Ausdrücke für Grundzustandsenergie, Bulkmodul und Phononenspektrum im Rahmen niedrigster Ordnung Störungstheorie sind im Anhang D angegeben. Die Ergebnisse für die Grundzustandseigenschaften und die Schwingungsfrequenzen $\bar{\omega}_{110}$ und $\bar{\omega}_{100}$ Gl. (3.23) bei Verwendung des Pseudopotentials von Gelatt und Ling Gl. (3.4) sind in der Tabelle V zusammengefaßt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Dichtematrixtheorie in Tabelle I zeigt gute Übereinstimmung für Grundzustandsenergie und Bulkmodul während bei den Frequenzen $\bar{\omega}_{110}$ und $\bar{\omega}_{100}$ Unterschiede von 20% - 50% auftreten. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Werte von R_C , der unterschiedlichen Behandlung von Austausch und Korrelation und eventuell nicht perfekter Minimalisierung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Wie gut bekannt ist [77] hängt besonders das longitudinale Phononenspektrum in (110)-Richtung sehr empfindlich von der für Austausch und Korrelation verwendeten Näherung ab. In (100)-Richtung dagegen ist das Phononenspektrum wesentlich unempfindlicher gegen die verwendeten Näherungen. Daher stimmen die Werte für $\bar{\omega}_{100}$ besser mit den in Tabelle I angegebenen Werten überein als für $\bar{\omega}_{110}$. In Abb. 2-6 sind die mit Hilfe der Störungs-

Tabelle IV

Abhängigkeit der Ergebnisse von der verwendeten Basis und vom Pseudopotential

Beispiel Na

	a [a.U.]	R_c [a.U.]	A [a.U.]	α_v	c_v	E_B [eV]	$B\Omega$ [m Ryd]	$\frac{\omega_{100}}{\omega_p}$	$\frac{\omega_{110}}{\omega_p}$
Gelatt	7.984	3.006	$-\frac{1}{R_c}$	$\alpha_1 = 0.040$ $\alpha_2 = 0.08944$	$c_1 = 1$ $c_2 = -0.15989$	-6.39	134	0.55	0.70
Ashcroft	7.984	1.94	0	$\alpha_1 = 0.04162$ $\alpha_2 = 0.07465$ $\alpha_3 = 0.18759$	$c_1 = 1$ $c_2 = 1$ $c_3 = -0.5667$	-6.00	157	0.51	0.69

Tabelle V

Ergebnisse im Rahmen der Störungstheorie

	a [a.U.]	R_c [a.U.]	E [eV]	$B\Omega$ [m Ryd]	$\frac{\bar{\omega}_{100}}{\omega_p}$	$\frac{\bar{\omega}_{110}}{\omega_p}$
Li	6.617	2.23	-7.61	140	0.37	0.41
Na	7.984	2.958	-6.50	132	0.41	0.45
K	9.875	3.948	-5.42	116	0.44	0.47
Rb	10.555	4.3	-5.12	110	0.45	0.48
Cs	11.424	4.748	-4.78	104	0.44	0.49

rechnung bestimmten longitudinalen Phononenspektren in (100)- und (110)-Richtung dargestellt. Experimentelle Werte die Ref. [74-76] entnommen wurden sind ebenfalls eingetragen. Am Brillouin-zonenrand wird die unterschiedliche Empfindlichkeit der Spektren gegenüber der Behandlung der elektronischen Abschirmeffekte besonders deutlich. In der (110)-Richtung findet dort eine sehr empfindliche Kompensation zwischen ionischen und elektronischen Beiträgen zu ω statt, während in der (100)-Richtung der elektronische Beitrag am Zonenrand wesentlich kleiner ist als der ionische und daher seine exakte Berücksichtigung nicht so wesentlich ist [77].

Nachdem wir ausführlich die Wahl des Pseudopotentials, die Bestimmung der Basisorbitale $W_i^B(\underline{r})$ Gl. (3.19), der Bulk-Dichtematrix und die daraus resultierende Beschreibung der Alkali-metalle hinsichtlich der Grundzustandsenergie, des Bulkmoduls und des Phononenspektrums diskutiert haben, wollen wir uns jetzt der Berechnung der entsprechenden Größen für Systeme mit einer Oberfläche zuwenden.

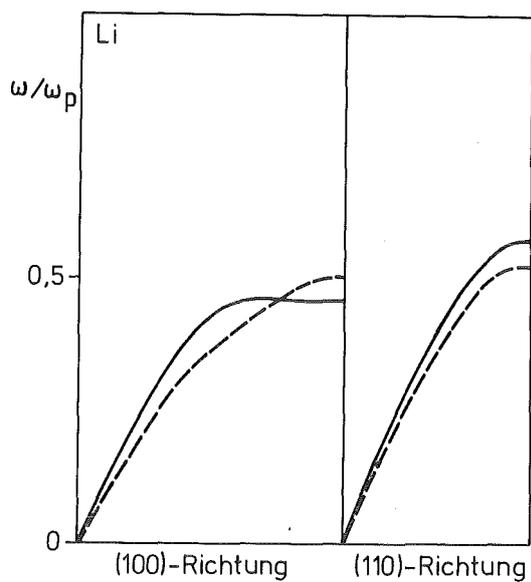


Abb. 2

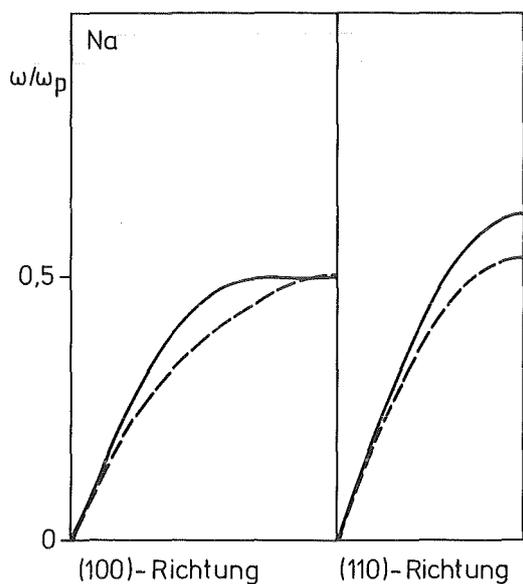


Abb. 3

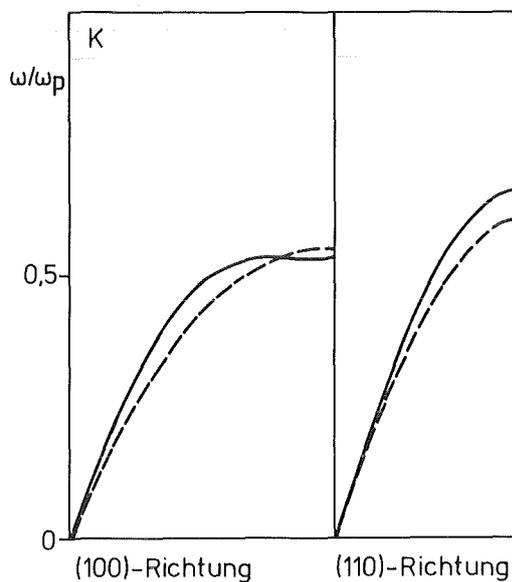


Abb. 4

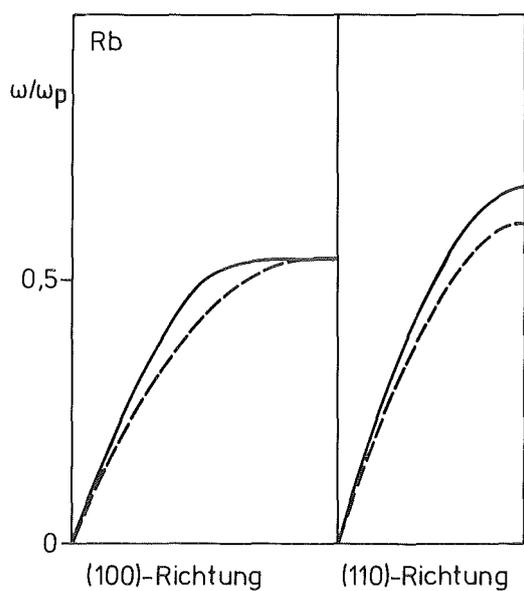


Abb. 5

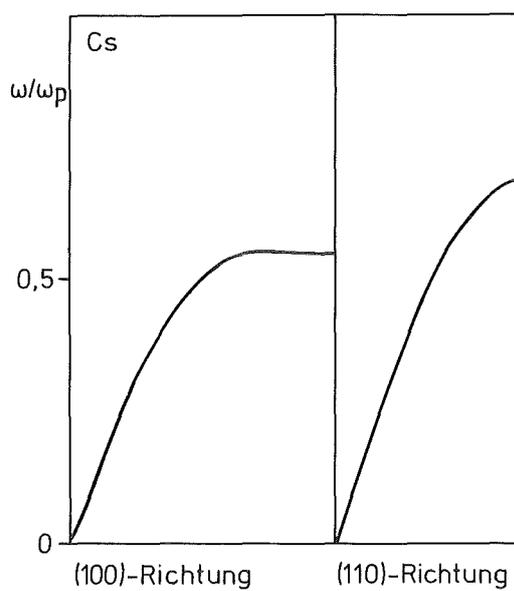


Abb. 6

Phononenspektren der Alkalimetalle: --- Experiment
— Störungstheorie

IV. Anwendung der Dichtematrixtheorie auf Oberflächeneigenschaften

Ausgangspunkt für die Oberflächenuntersuchungen ist wieder das Energiefunktional $E[n]$ Gl.(3.3)

$$E[n] = \hat{E}[n] + E_{\text{Mad}}[n] + E_{\text{R}}^{\text{S}}[n] \quad (4.1)$$

mit

$$\hat{E}[n] = T[n] + E_{\text{xc}}[n] + E_{\text{Coul}}[n] \quad (4.2)$$

$$T[n] = \sum_{i,j} \rho_{ji} \langle W_i | -\frac{\nabla^2}{2} | W_j \rangle \quad (4.3)$$

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\underline{r} n(\underline{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[n(\underline{r})] \quad (4.4)$$

$$E_{\text{Coul}}[n] = \frac{1}{2} \left\{ \int d\underline{r} \phi(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - n_+(\underline{r})\} + \int d\underline{r} \delta v(\underline{r}) \{n(\underline{r}) - n_+(\underline{r})\} \right. \quad (4.5)$$

$$E_{\text{R}}^{\text{S}}[n] = \int d\underline{r} \sum_i W_{\text{c}}(|\underline{r} - \underline{R}_i|) n_+(\underline{r}) \quad (4.6)$$

$$E_{\text{Mad}}[n] = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}) n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \int d\underline{r} \sum_i \frac{n_+(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\underline{R}_i - \underline{R}_j|} \quad (4.7)$$

und

$$\phi(\underline{r}) = \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}') - n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \delta v(\underline{r}) &= \sum_i V_{ps}^{GL}(|\underline{r} - \underline{R}_i|) + \int d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \\ &= \int d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}') - n_{ps}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Dichte aus der man das Pseudopotential erhält ist gegeben durch

$$n_{ps}(\underline{r}) = \frac{1}{4\pi R_c^2} \sum_i \delta(|\underline{r} - \underline{R}_i| - R_c) \quad (4.10)$$

wobei $\delta(x)$ die Dirac Deltafunktion ist.

Im Gegensatz zum Bulkausdruck erstrecken sich jetzt alle Gittersummen nur noch über den mit Ionen besetzten Halbraum $z < 0$. Für die Kompensationsdichte $n_+(\underline{r})$ Gl.(3.9) benutzen wir wie im Bulk die konstante Dichte des Jellium Modells \bar{n} wobei sie jedoch auf den Halbraum beschränkt ist.

$$n_+(\underline{r}) = \bar{n} \theta(-z) \quad \bar{n} = \frac{2}{a^3} \quad (4.11)$$

Wir werden im folgenden immer die Richtung der Oberflächennormale mit der z-Richtung des Koordinatensystems zusammenfallen lassen. Die Anordnung der Atome in der (100)- und (110)-Geometrie ist in den Abb. 7a und 7b parallel zur Oberfläche dargestellt. Abb. 8 zeigt die Symmetrie senkrecht zur Oberfläche wobei ein Symmetriegerbiet für den Bulk schraffiert dargestellt ist. In Tabelle VI haben wir die Information über die Geometrie der beiden Oberflächen zusammengestellt. Die Ionenbeschreibung erfolgt wie im Bulk mit dem Pseudopotential $V_{ps}^{GL}(\underline{r})$ Gl.(3.4). Gitterkonstanten und R_c -Werte können der Tabelle I entnommen werden. Die Energieminimalisierung von $\hat{E}[n]$ Gl.(4.2) wird mit Hilfe der Dichtematrixformulierung vorgenommen. Die Dichte wird dargestellt durch

$$n(\underline{r}) = \sum_{i,j} \rho_{j\ddagger} W_i^{S*}(\underline{r}) W_j^S(\underline{r}) \quad (4.12)$$

wobei wir die Basisorbitale $W_i^S(\underline{r})$ für die Oberflächenrechnung in

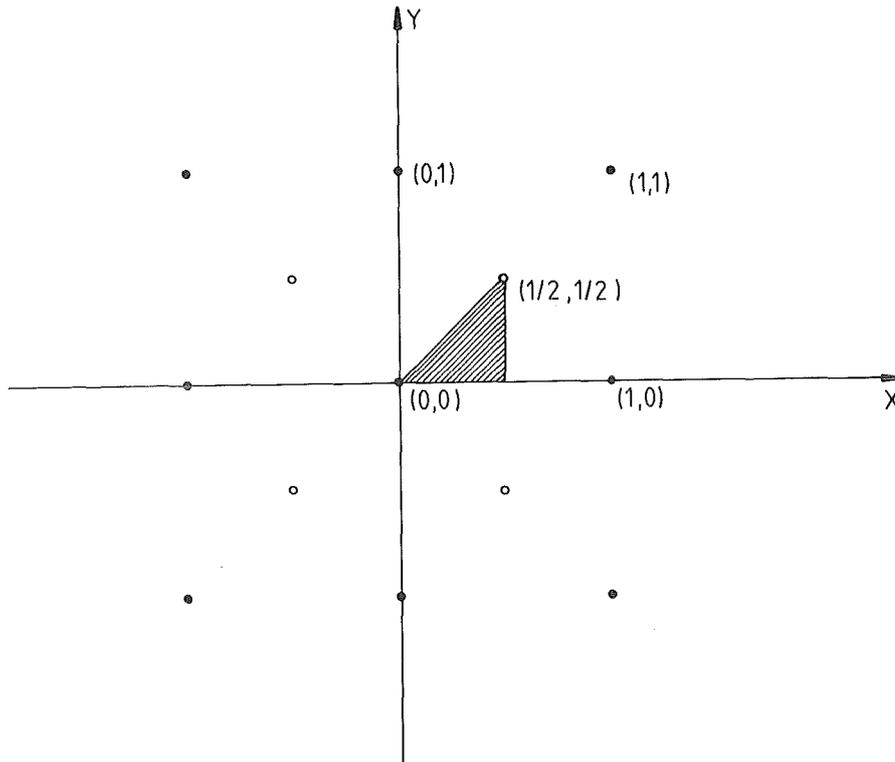


Abb. 7a Symmetrie in der (100)-Ebene parallel zur Oberfläche (xy Ebene). Die Atompositionen in der ersten Lage sind mit Punkten markiert ●, in der zweiten Lage mit offenen Kreisen ○. Längeneinheit ist in beiden Richtungen die Gitterkonstante a . Für Werte im schraffierten Gebiet ist die Dichte $n(x,y,z)$ in den Abb. (11a-15a) angegeben.

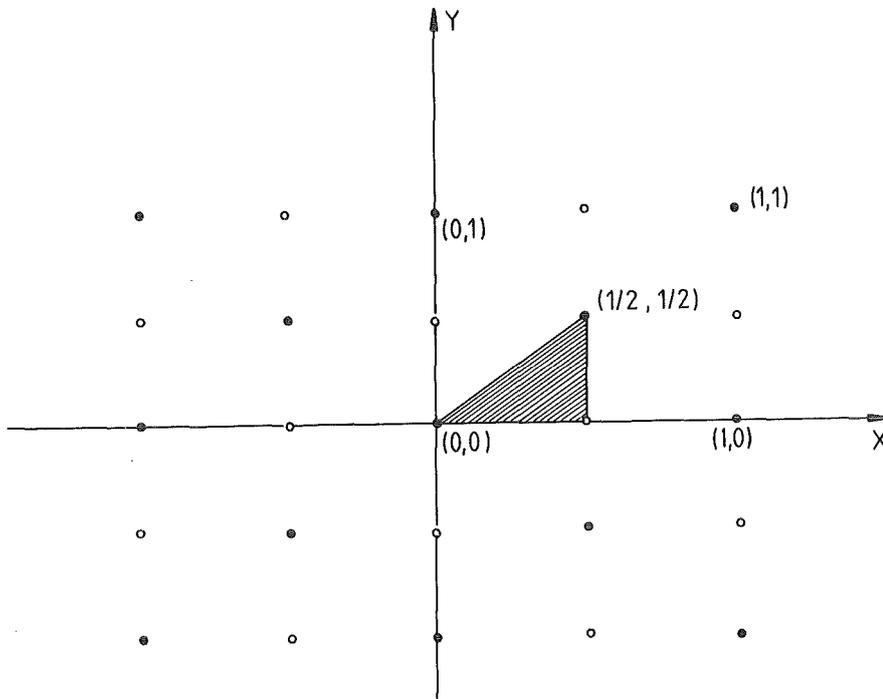


Abb. 7b Symmetrie für die (110) Ebene. Bedeutung der Symbole wie in 7a. Die Längeneinheit in x-Richtung ist jetzt $a\sqrt{2}$ während sie in y-Richtung a ist. Für Werte im schraffierten Gebiet ist die Dichte $n(x,y,z)$ in den Abb. (11b-15b) angegeben.

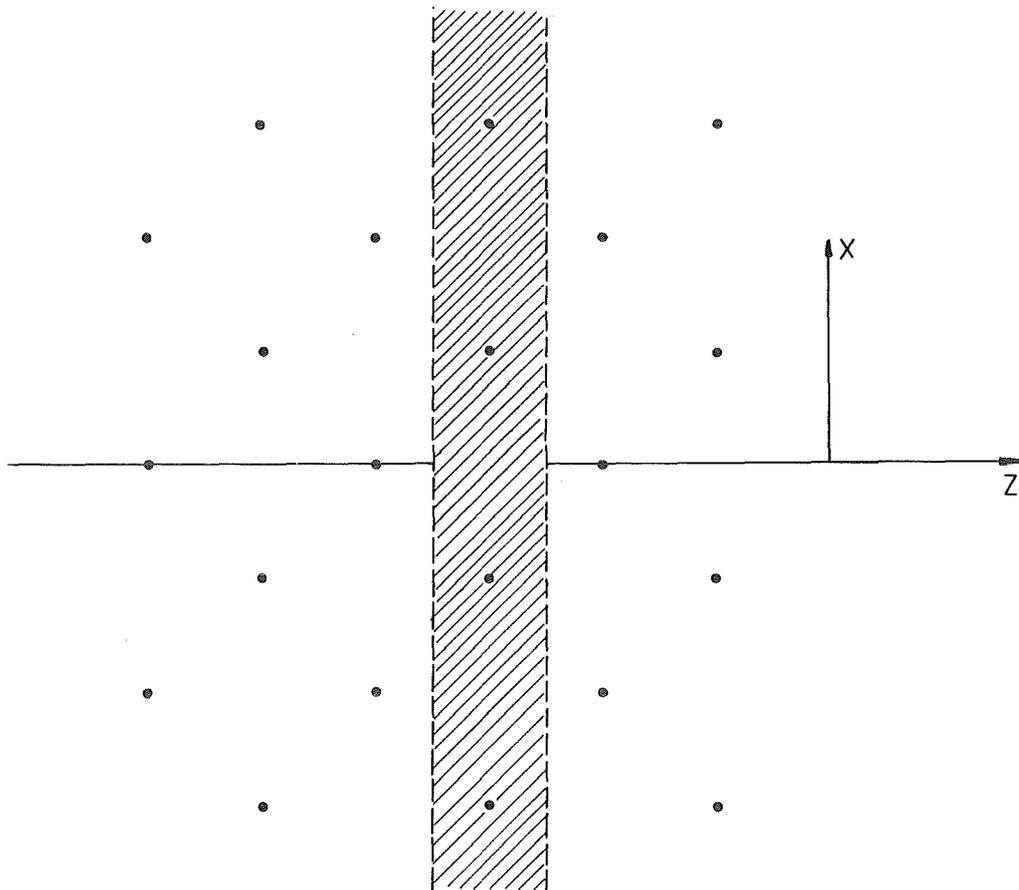


Abb. 8 Symmetrie senkrecht zur Oberfläche. Ein Symmetriegerbiet im Bulk ist schraffiert dargestellt.

Tabelle VI

Oberflächengeometrie

Oberfläche	Gitterlagenabstand d	Fläche der Einheitszelle	Gittervektoren	reziproke Gittervektoren
(100)	$\frac{a}{2}$	a^2	$a(1,0,0)$ $a(0,1,0)$	$\frac{2\pi}{a} (0,1,0)$ $\frac{2\pi}{a} (1,0,0)$
(110)	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\frac{a^2}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2} (\sqrt{2}, 1, 0)$ $\frac{a}{2} (-\sqrt{2}, 1, 0)$	$\frac{2\pi}{a} (\frac{1}{\sqrt{2}}, -1, 0)$ $\frac{2\pi}{a} (\frac{1}{\sqrt{2}}, 1, 0)$

Analogie zu den Bulkorbitalen $W_{\underline{i}}^B(\underline{r})$ Gl.(3.19) konstruieren, d.h.

$$W_{\underline{i}}^S(\underline{r}) = \sum_{\underline{j}} (S^{-1/2})_{\underline{i}\underline{j}} f_{\underline{j}}(\underline{r}) \quad (4.13)$$

Die $f_{\underline{j}}(\underline{r})$ werden wieder als Linearkombination von Gaussorbitalen Gl.(3.20) ausgedrückt, wobei die gleichen $\{c_{\underline{v}}, \alpha_{\underline{v}}\}$ wie im Bulk verwendet werden (Tabelle I). Dies bedeutet nicht, daß $W_{\underline{i}}^S(\underline{r})$ und $W_{\underline{i}}^B(\underline{r})$ identisch sind. Das unterschiedliche Verhalten von $S^{-1/2}$ für den halbumendlichen und unendlichen Kristall führt dazu, daß die $W_{\underline{i}}^S(\underline{r})$ sich an der Oberfläche von den $W_{\underline{i}}^B(\underline{r})$ unterscheiden, während tief im Innern des Festkörpers beide Basissätze übereinstimmen. Die Matrix $S^{-1/2}$ wird mit Hilfe einer Filmrechnung bestimmt, wobei sich in der Praxis gezeigt hat, daß Schichten mit 16 atomaren Lagen ausreichend sind um zwischen der 5. und 11. Lage gute Übereinstimmung mit der entsprechenden Bulkgröße zu erhalten. Die Bestimmung von $S^{-1/2}$ ist die einzige Situation bei der wir eine Filmrechnung benutzen.

Im Gegensatz zum Bulk, wo die Dichtematrix bekannt war, müssen wir hier die Dichtematrix über die Minimalisierung des Energiefunktionals $\hat{E}[n]$ Gl.(4.2) bestimmen. Da wir uns im folgenden auf Situationen beschränken werden in denen die Translations-symmetrie in der xy-Ebene senkrecht zur Oberflächennormale erhalten bleibt, (Gitterrekonstruktion wird ausgeschlossen) führen wir wie in Kapitel II dargestellt eine 2-dimensionale Fouriertransformation der Dichtematrix Gl.(2.18) durch. Mit der Startdichtematrix

$$\hat{\rho}_{\ell\ell}^0(k_{\parallel}) = \sum_{k_z} 2 \sin k_z z_{\ell} \sin k_z z_{\ell}, \quad \Theta(k_F - (k_{\parallel}^2 + k_z^2)^{1/2}) \quad (4.14)$$

läßt sich dann jede Dichtematrix $\hat{\rho}(k_{\parallel})$ durch den McWeeney Ausdruck Gl.(2.20) darstellen, da die Startdichte die Nebenbedingungen Gl.(2.15,2.16) erfüllt und zusätzlich gegen die Bulk-dichtematrix Gl.(3.21) konvergiert. Man erhält den Ausdruck (4.14) aus (3.21) indem man $e^{ik_z(z_{\ell} - z_{\ell}')}$ durch $2 \sin k_z z_{\ell} \sin k_z z_{\ell}'$ ersetzt. Die Ionenpositionen sind für die (100)-Oberfläche gegeben durch $z_{\ell} = -\frac{a}{2}, -2\frac{a}{2}, \dots$ und für die (110)-Oberfläche durch $z_{\ell} = -\frac{a}{\sqrt{2}}, -2\frac{a}{\sqrt{2}}, \dots$

Nutzt man die 2-dimensionale Translationssymmetrie in der xy-Ebene für die Darstellung der Dichte Gl.(4.12) aus, so erhält man

$$n(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} e^{i\underline{G}\underline{r}} n(\underline{G}, z) \quad (4.15)$$

mit

$$n(\underline{G}, z) = \sum_{\ell\ell'} \sum_{\underline{k}_\ell, \underline{G}_2} \exp(-i \underline{a}^\ell \underline{G}_2) W^*(\underline{k}_\ell + \underline{G}_2, z, z_\ell) \hat{\rho}_{\ell\ell'}(\underline{k}_\ell) \quad (4.16)$$

$$W(\underline{k}_\ell + \underline{G}_2 - \underline{G}, z, z_{\ell'}) \exp(-i \underline{a}^{\ell'} (\underline{G} - \underline{G}_2))$$

und

$$W_i^S(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}_\ell} e^{i \underline{k}_\ell (\underline{r}_\ell - \underline{r}_\mu)} W(\underline{k}_\ell, z, z_\ell) \quad \underline{R}_i = (z_\ell, \underline{r}_\mu) \quad (4.17)$$

Dabei sind $\underline{G}, \underline{G}_2$ die 2-dimensionalen reziproken Gittervektoren und $\underline{a}^\ell, \underline{a}^{\ell'}$ beschreiben die Verschiebung des Koordinatensystems in Lage ℓ, ℓ' relativ zu einer Referenzlage. Bei Kenntnis von $\hat{\rho}_{\ell\ell'}(\underline{k}_\ell)$ Gl.(2.21) erhält man die Dichte durch Integration über \underline{k}_ℓ und Summation über die reziproken Gittervektoren. Für die \underline{k}_ℓ -Integration verwenden wir die Technik der speziellen Richtungen [78]. Die Verwendung nur einer Richtung stellt für die Alkali-metalle mit ihren ziemlich isotropen Eigenschaften eine gute Näherung dar. Die Auswahl der Richtung für die (100) und (110)-Oberfläche wird im Anhang E näher beschrieben. Die Summation über die reziproken Gittervektoren wird bis zur 6. Schale durchgeführt.

Explizite Ausdrücke für die verschiedenen Beiträge zu $\hat{E}[n]$ Gl.(4.2) können jetzt angegeben werden, wobei es sich empfiehlt die einzelnen Terme als Integrale über eine z-abhängige Energiedichte (z ist die Richtung der Oberflächennormale) auszudrücken. Diese Energiedichte wird über den Bereich $[z_B, \infty]$ integriert wobei z_B , die untere Integrationsgrenze, im Inneren des halbunendlichen Kristalls liegt. Sie wird so gewählt, daß sich der Energiebeitrag von Gebieten mit $z < z_B$ beliebig wenig von dem entsprechen-

den Beitrag zur Bulkenergie unterscheidet. Die Grenze z_B muß endlich gewählt werden, da sonst die Energieterme divergieren. Es handelt sich um ein System mit unendlich vielen Elektronen. Analoge Divergenzen werden bei Bulkrechnungen vermieden, indem man die Energie pro Teilchen berechnet. Es empfiehlt sich z_B in eine Symmetrieebene des Bulk zu legen. Für die (110)-Oberfläche reicht es aus z_B zwischen die 4. und 5. atomare Lage zu legen während man für die (100)-Oberfläche wegen des kleineren Lagenabstandes den Wert zwischen die 6. und 7. atomare Lage legt.

Die kinetische Energie $T[n]$ Gl.(4.3) nimmt dann die Form

$$T[n] = \int_{z_B}^{\infty} dz t(z) \quad (4.18)$$

an mit

$$t(z) = \sum_{\underline{k}''} \sum_{\ell, \ell'} \hat{\rho}_{\ell \ell'}(\underline{k}'') \sum_{\mu, \nu} \exp[-i \underline{k}'' (\underline{r}_{\mu} + \underline{a}^{\ell} - \underline{r}_{\nu} - \underline{a}^{\ell'})] \times \int d\underline{r}'' W_{\mu, \ell}^*(\underline{r}'', z) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) W_{\nu, \ell'}(\underline{r}'', z) \quad (4.19)$$

Die atomaren Positionen haben wir durch die Lagenindizes ℓ, ℓ' und einen Index μ, ν , spezifiziert, der die Position innerhalb einer Lage beschreibt. Für Austausch und Korrelation erhalten wir im Rahmen der lokalen Näherung Gl.(4.4)

$$E_{xc}[n] = \int_{z_B}^{\infty} dz e_{xc}(z) \quad (4.20)$$

mit

$$e_{xc}(z) = \int d\underline{r}'' n(\underline{r}'', z) \varepsilon_{xc}[n(\underline{r}'', z)] \quad (4.21)$$

und ε_{xc} Gl.(3.15). Das Integral (4.21) wird direkt im Ortsraum berechnet wobei $n(\underline{r}'', z)$ mit Hilfe von Gl.(4.15) und (4.16) bei Kenntnis der Dichtematrix bestimmt wird. Der restliche Ausdruck

E_{Coul} Gl.(4.5) läßt sich umformen zu

$$E_{\text{Coul}}^{[n]} = \int_{z_B}^{\infty} dz e_{\text{Coul}}(z) \quad (4.22)$$

mit

$$e_{\text{Coul}}(z) = \sum_{\underline{G}} \left\{ \frac{1}{2} \phi(\underline{G}, z) + \hat{\phi}(\underline{G}, z) \right\} \{ n(\underline{G}, z) - n_+(\underline{G}, z) \} \quad (4.23)$$

und

$$\phi(\underline{G}, z) = \int d\underline{r}_{\parallel} e^{-i\underline{G} \underline{r}_{\parallel}} \phi(\underline{r}_{\parallel}, z) \quad (4.24)$$

$$\hat{\phi}(\underline{G}, z) = \int d\underline{r}_{\parallel} e^{-i\underline{G} \underline{r}_{\parallel}} \hat{\phi}(\underline{r}_{\parallel}, z) \quad (4.25)$$

$$\phi(\underline{r}_{\parallel}, z) = \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}') - n_+(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (4.26)$$

$$\hat{\phi}(\underline{r}_{\parallel}, z) = \int d\underline{r}' \frac{n_+(\underline{r}') - n_{\text{ps}}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (4.27)$$

wobei $n_{\text{ps}}(\underline{r})$ in Gl.(4.10) und $n_+(\underline{r})$ in Gl.(4.11) gegeben sind.

Zur Bestimmung von $\phi(\underline{G}, z)$, $\hat{\phi}(\underline{G}, z)$ benutzen wir die Poisson Gleichung

$$\left(G^2 - \frac{d^2}{dz^2} \right) \begin{matrix} \phi(\underline{G}, z) \\ \hat{\phi}(\underline{G}, z) \end{matrix} = 4\pi \begin{matrix} \{ n(\underline{G}, z) - n_+(\underline{G}, z) \} \\ \{ n_+(\underline{G}, z) - n_{\text{ps}}(\underline{G}, z) \} \end{matrix} \quad (4.28)$$

Der explizite Ausdruck für $n_{\text{ps}}(\underline{G}, z)$ ist in Anhang F angegeben.

Die Lösung der Differentialgleichung liefert

$$\begin{aligned} \gamma(\underline{G}, z) = \frac{2\pi}{G} \int_{z_B}^{\infty} \tilde{n}(\underline{G}, z) [e^{-G|z-z'|} - e^{-G|z_B-z'|} e^{-G(z-z_B)}] dz' \\ + A(\underline{G}) e^{-G(z-z_B)} \end{aligned} \quad (4.29)$$

wobei $\tilde{\phi}$ und \tilde{n} stellvertretend für jeden der beiden Ausdrücke in Gl.(4.28) stehen. Als Randbedingungen haben wir berücksichtigt, daß $\tilde{\phi}(\underline{G}, z)$ für $z = z_B$ hinreichend tief im Innern des Festkörpers den Bulk-Wert annimmt und dort stetig ist. Wir wählen zweckmäßigerweise für z_B eine Bulk-Symmetrieebene. Unter Ausnutzung der Ladungsneutralität erhält man für die $G = 0$ Lösung durch Entwicklung von Gl.(4.29)

$$\tilde{\phi}(G=0, z) = - 2\pi \int_{z_B}^{\infty} \tilde{n}(G=0, z') |z - z'| dz' + A(G=0) \quad (4.30)$$

Die Werte $A(G)$ werden durch die Forderung der Stetigkeit von $\tilde{\phi}$ für $z=z_B$ festgelegt. Für endliche G -Komponenten verschwindet $\tilde{\phi}$ für $z \rightarrow \infty$ während für $G=0$ das Potential eine Konstante wird.

Nachdem wir dargestellt haben in welcher Weise die einzelnen Beiträge zum Energiefunktional \hat{E} Gl.(3.12) berechnet werden, wenden wir uns der tatsächlichen Minimalisierung dieses Ausdrucks als Funktion der Matrix $\Delta(\underline{k}_\parallel)$ zu. Zur Minimalisierung verwendeten wir im allgemeinen eine Δ -Matrix der Dimension 2×2 in den Lagenindizes. Diese Größe der Δ -Matrix war ausreichend wie Untersuchungen mit einer 3×3 Matrix explizit zeigten. Als weitere Näherung vernachlässigten wir die \underline{k}_\parallel -Abhängigkeit der Δ -Matrix. Dies bedeutet nicht, daß wir die \underline{k}_\parallel -Abhängigkeit von $\hat{\rho}(\underline{k}_\parallel)$ Gl.(2.20) vernachlässigt haben sondern nur, daß die Variationsparameter in der x - y Ebene isotrop sind. Wie numerische Untersuchungen zeigten führte ein anisotropes Δ zu vernachlässigbaren Änderungen. Da wir im Rahmen unserer Untersuchungen auf exakte Ladungsneutralität angewiesen sind, skalierten wir die Dichtematrix entsprechend. Ohne Skalierung betrug typische relative Abweichungen von der Ladungsneutralität 10^{-3} sowohl für die (110)- wie auch die (100)-Oberfläche.

Bei der Behandlung der Frage der Gitterrelaxation hat sich die von uns verwendete lokale Beschreibung als sehr nützlich erwiesen. Bei einer Verschiebung der Gitterposition der Ionen wurden ebenfalls die an diesen Plätzen lokalisierten Orbitale $f_j(\underline{r})$ Gl.(3.20) starr mit verschoben. Wegen der Orthogonalisierung handelt es sich dann bei den zugehörigen $W_j^S(\underline{r})$ Gl.(4.13)

um durch die Verschiebung in komplexer Weise modifizierte Größen. Die Startdichtematrix bleibt bei diesem Vorgehen unverändert. Diese starre Mitführung der lokalisierten Orbitale $f_j(\underline{r})$ führt dazu, daß schon ohne jede Minimalisierung nahezu völlige Abschirmung der durch die Ionenverschiebung induzierten Störung erreicht wird und die durch die Minimalisierung erzeugten zusätzlichen Veränderungen der elektronischen Dichte nur noch sehr schwach relaxationsabhängig sind. Im Hinblick auf die für Relaxationsuntersuchungen benötigte hohe numerische Genauigkeit ist diese Tatsache wesentlich.

Bisher haben wir nur die von der elektronischen Dichte $n(\underline{r})$ abhängigen Terme des Energiefunktional diskutiert. Dies ist völlig ausreichend solange man sich nur für die elektronische Dichte bei bekannter Gitterstruktur und Gitterkonstante interessiert. Will man aber an der Oberfläche z.B. den Gleichgewichtsabstand der Gitterlagen aus den Rechnungen bestimmen, so benötigt man auch explizite Ausdrücke für E_R^S Gl. (4.6) und E_{Mad} Gl. (4.7) als Funktion des Lagenabstandes. Diese sind im Anhang B und C angegeben, wobei $n_+(\underline{r}) = \bar{n} \Theta(-z)$ Gl. (4.11) benutzt wurde.

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, wurden die Bulkrechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode in völliger Analogie zu den Oberflächenrechnungen durchgeführt. Als Integrationsgebiet in z-Richtung wurde in den Ausdrücken für das Energiefunktional Gl. (4.18, 4.20) und (4.22) das Gebiet $[z_B-d, z_B]$ benutzt. Für das Coulombpotential $\phi^B(\underline{G}, z)$ erhält man unter Ausnutzung der Symmetrie

$$\phi^B(\underline{G}, z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2\pi}{G} \int_{z_B-d}^{z_B} \tilde{n}(\underline{G}, z') e^{-G|z-z'-nd|} dz', \quad (4.31)$$

wobei d der Lagenabstand in z-Richtung ist. Für die Dichtematrix wurde der Bulkausdruck verwendet und für vorgegebenes Pseudopotential wurde dann die Energie als Funktion der $\{c_v, \alpha_v\}$ Gl. (3.11) bestimmt. Dabei wurde die ideale Gitterstruktur mit der experimentellen Gitterkonstante a zugrunde gelegt. Nach der Bestimmung der $\{c_v, \alpha_v\}$ wurde die Grundzustandsenergie als Funktion der Gitterkonstanten für verschiedene Gitterparameter a berechnet. Zur Bestimmung der Schwingungsfrequenzen wurde als Integrationsgebiet

das Gebiet $[z_B - 5d, z_B]$, d.h. ein Gebiet das fünf Gitterlagen enthält, verwendet. Die Energie wurde dann als Funktion der Position der zentralen Lage bei festgehaltenen anderen Lagen minimiert indem die Dichtematrix variiert wurde, wobei als Startdichtematrix die ideale Bulk-Dichtematrix verwendet wurde und für Δ eine (3 x 3) Parametermatrix Verwendung fand, die um die zentrale Lage lokalisiert war. Wie bei den Relaxationsuntersuchungen für die Oberfläche wurden auch hier die in der zentralen Lage lokalisierten Orbitale $f_j(\underline{r})$ starr mit den Ionenpositionen verschoben. Es führte zu ausgezeichneter Abschirmung der Störung und erleichterte die Energieminimalisierung wesentlich.

V. Ergebnisse für die (100)- und (110)-Oberflächen der Alkalimetalle

Nachdem in den vorigen Kapiteln die Dichtematrixmethode und ihre Anwendung auf die Berechnung von Grundzustandseigenschaften von halbunendlichen Systemen ausführlich diskutiert wurde, wollen wir hier die Ergebnisse für die (100)- und (110)-Oberfläche der Alkalimetalle vorstellen. Diese beiden Oberflächen wurden ausgewählt, da die (110)-Oberfläche im kubisch raumzentrierten Gitter eine dichtgepackte Ebene darstellt, die im Rahmen von Jellium Modellen [25-34] gut beschrieben werden sollte, während die (100)-Oberfläche als sehr offene Ebene sich einer Jellium Beschreibung entziehen sollte. Es wurden Oberflächenenergie, Austrittsarbeit, Gleichgewichtsabstand der letzten atomaren Lage und die Schwingungsfrequenz der letzten Lage bei kleinen Auslenkungen aus dem Gleichgewicht bestimmt.

Die Oberflächenenergie σ ist die Energie, die man beim Spalten eines unendlichen Kristalls in zwei Hälften aufwenden muß. Sie läßt sich durch die Grundzustandsenergien E^B für den unendlich ausgedehnten Kristall bzw. E^S für den halbunendlichen Festkörper und das erzeugte Oberflächengebiet A wie folgt ausdrücken:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (2E^S - E^B) \quad (5.1)$$

Die Austrittsarbeit W als minimale Energie, die zur Extraktion eines Elektrons aus dem Festkörper nötig ist, erhält man im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie als [29]

$$W = v_{\text{eff}}(G=0, z \rightarrow \infty) - \langle v_{\text{eff}}(\underline{r}) \rangle - \left\langle \frac{\delta}{\delta n(\underline{r})} T[n] \right\rangle \quad (5.2)$$

wobei der Mittelwert $\langle \rangle$ sich über das Volumen des halbunendlichen Metalls erstreckt und $v_{\text{eff}}(\underline{r})$ das effektive Potential der Dichtefunktionaltheorie ist, das Austausch und Korrelation einschließt (Gl. 2.7). Dieser Ausdruck kann umgeformt werden zu

$$W = D - (\epsilon_F + \langle \mu_{\text{XC}} \rangle + \langle \delta v \rangle) \quad (5.3)$$

mit dem Dipol

$$D = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz z [n(G=0, z) - \bar{n} \theta(-z)] \quad (5.4)$$

und

$$\langle \mu_{xc} \rangle = \left\langle \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] \right\rangle \quad (5.5)$$

$$\langle \delta v \rangle = \left\langle \sum_i V_{PS}^{GL} (|\underline{r} - \underline{R}_i|) \right\rangle + \left\langle \int d\underline{r}' \frac{\bar{n} \theta(-z')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \right\rangle . \quad (5.6)$$

Wie bei der Energieminimalisierung so wurde auch bei der Bestimmung des Dipols D (Gl. 5.4) die untere Integrationsgrenze durch z_B ersetzt wobei dies wieder der z-Wert einer Bulksymmetrieebene ist. Für die (100)-Oberfläche wurde der Wert zwischen der 6. und 7. atomaren Lage gewählt, während für die (110)-Oberfläche der Wert zwischen der 4. und 5. Ebene ausreichte. Dies ist konsistent mit der Aussage, daß sich die selbstkonsistente Dichte für z-Werte tiefer im Innern des Festkörpers beliebig wenig von der Bulk-Dichte unterscheidet und daher von dort keinen Dipolbeitrag liefert. Zur Untersuchung der Gitterrelaxation haben wir die Abstände d_{mn} zwischen den Gitterlagen m und n wie folgt ausgedrückt

$$d_{mn} = d(1 + \lambda_{mn}) \quad (5.7)$$

Dabei ist d der Gitterlagenabstand im Bulk für die betrachtete Symmetrie (Tabelle VI). Zur Bestimmung der Gleichgewichtsabstände hat man σ als Funktion der λ_{mn} zu minimalisieren. Beschränkt man sich auf Relaxation nur der letzten Gitterlage, so ist σ nur eine Funktion von λ_{12} . Wir haben uns im folgenden auf diesen Fall beschränkt und ersetzen daher λ_{12} durch λ . Der Einfluß von Relaxation der 2. Lage wird im nächsten Kapitel untersucht. Die Krümmung der Kurve $\sigma(\lambda)$ in der Nähe des Minimums liefert die Schwingungsfrequenz $\bar{\omega}$.

In den Tabellen VII und VIII haben wir die Ergebnisse für Oberflächenenergie und Austrittsarbeit zusammengefaßt. Es handelt sich dabei um die Ergebnisse für die unrelaxierten Oberflächen. Die Ergebnisse für relaxierte Oberflächen unterscheiden sich davon im Rahmen der Genauigkeit der Absolutwerte für σ nicht. Zum Vergleich wurden auch experimentelle Werte eingeschlossen. Für die Oberflächenenergie sind diese im allgemeinen mit einem Fehler von wenigstens 10% behaftet, da normalerweise die Oberflächenspannung gemessen wird und man dann auf die Oberflächenenergie bei $T = 0^\circ\text{K}$ extrapolieren muß [79]. Außerdem handelt es sich in der Regel um Messungen an polykristallinen Proben, so daß die Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung nicht studiert werden kann. Die Schwankungen bei den Werten für die Austrittsarbeiten rühren daher, daß die Proben im allgemeinen auf Substraten aufgedampft werden und der Substrateinfluß nicht vernachlässigbar ist [80]. Unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als gut zu bezeichnen. Die Übereinstimmung läßt sich für die Oberflächenenergien noch verbessern, wenn man nicht-lokale Korrekturen für Austausch und Korrelation berücksichtigt, die jedoch bisher nur im Rahmen des Jellium Modells bestimmt wurden [81]. Aus den Tabellen VII und VIII lassen sich eine Reihe von Trends ablesen. Oberflächenenergien und Austrittsarbeiten nehmen von Li nach Cs hin ab. Die (110)-Oberflächen haben immer die größeren Austrittsarbeiten im Vergleich zu den (100)-Oberflächen. Die Oberflächenenergien stimmen im Rahmen der Genauigkeit überein.

Diese Ergebnisse wollen wir jetzt mit anderen Rechnungen vergleichen. Wir sind dabei auf Jellium Modellrechnungen angewiesen, da nur in diesem Rahmen systematische Untersuchungen der Alkalimetalloberflächen durchgeführt wurden. Bei diesen Rechnungen wird die Dichtevariation, die durch das Pseudopotential bewirkt wird, nur näherungsweise berücksichtigt. Die Untersuchungen von Lang und Kohn [25,26] basieren auf einer Störungstheorie niedrigster Ordnung im Pseudopotential. Sie werden im folgenden mit Jellium I bezeichnet. Eine verbesserte Behandlung, die eine Kombination aus Variationsverfahren und Störungstheorie niedrigster Ordnung darstellt, wurde von Monnier und Perdew ent-

Tabelle VII Oberflächenenergien und Austrittsarbeit für die (100)-Oberfläche

	σ_{100} [erg/cm ²]	σ^{Exp} [erg/cm ²] Ref. [79]	W_{100} [eV]	W_{100}^{Exp} [eV]
Li	349	522	3.3	
Na	223	261	2.5	2.3 Ref. [82]
K	137	145	2.2	2.40 Ref. [83]
				2.01 Ref. [80]
Rb	107	117	2.1	2.05 Ref. [80]
Cs	90	95	2.0	1.78 Ref. [84]
				1.82 Ref. [80]

Tabelle VIII Oberflächenenergien und Austrittsarbeit für die (110)-Oberfläche

	σ_{110} [erg/cm ²]	σ^{Exp} [erg/cm ²] Ref. [79]	W_{110} [eV]	W_{110}^{Exp} [eV]
Li	339	522	3.7	
Na	222	261	2.7	2.9 Ref. [9] 2.57 Ref. [82]
K	133	145	2.6	2.55 Ref. [83] 2.26 Ref. [80]
Rb	102	117	2.3	
Cs	89	95	2.3	2.18 Ref. [84] 2.0 Ref. [80]

wickelt [27-29] (Jellium II). Kürzlich gelang es Rose und Dobson [35,36] eine systematische Störungstheorie höherer Ordnung durchzuführen, die im folgenden mit Modell Jellium III bezeichnet wird. Diese Behandlung trägt der 3-Dimensionalität des Problems Rechnung. Diese drei Rechnungen werden wir zum Vergleich heranziehen. Es gibt daneben noch eine Vielzahl weiterer Untersuchungen im Rahmen des Jellium Modells wobei weitere vereinfachende Annahmen gemacht wurden, wie z.B. ein vereinfachtes Potential [32-34] oder die Annahme einer parametrisierten Dichte [30,31], deren Parameter über die Energieminimalisierung bestimmt wurden. Diesen Untersuchungen (mit Ausnahme von Jellium III) ist gemeinsam, daß das komplizierte dreidimensionale Selbstkonsistenzproblem auf ein eindimensionales Problem reduziert werden kann.

In Tabelle IX haben wir die Oberflächenenergien im Rahmen der Modelle Jellium I - III mit unseren Ergebnissen verglichen. Absolut Werte für die Oberflächenenergien können leider nicht miteinander verglichen werden, da sich das von uns verwendete Pseudopotential von dem der Modellrechnungen I - III unterscheidet. Das in den Modellen I - III verwendete Pseudopotential eignet sich nicht zur Untersuchung von Gitterrelaxation [45] worauf wir bei der Auswahl des von uns verwendeten Pseudopotentials großen Wert legten. Der Einfluß des verwendeten Pseudopotentials auf die Ergebnisse wird im nächsten Kapitel diskutiert. Wir konzentrieren uns hier nur auf die Trends innerhalb der Alkalimetalle. Für die Modelle I und II findet man $\sigma^{(110)} < \sigma^{(100)}$ für Li, Na und K während für Rb und Cs $\sigma^{(110)} > \sigma^{(100)}$ ist. Im Gegensatz dazu zeigt sich im Modell III wie auch unserer Behandlung ein einheitlicher Trend mit $\sigma^{(110)} \leq \sigma^{(100)}$ für alle Alkalimetalle. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind eine Konsequenz der Berücksichtigung der 3-Dimensionalität des Problems. Das Verhältnis $\sigma^{(100)}/\sigma^{(110)}$ ist zwar immer größer gleich 1 aber der exakte Wert hängt empfindlich vom verwendeten Pseudopotential ab wie durch Vergleich mit den Ergebnissen von Ref. [37] gesehen werden kann. Im Rahmen von Jellium II wurde kürzlich auch ein für Relaxationsstudien optimiertes Potential verwendet [45]. Die mit diesem Potential erhaltenen Ergebnisse zeigen ebenfalls eine schwächere Anisotropie in σ als man für das nicht optimierte Potential erhält.

Tabelle IX Oberflächenenergien im Vergleich verschiedener Rechnungen (erg/cm²)

	Jellium I Ref. [25]	Jellium II Ref. [28]	Jellium III Ref. [35]	Dichtematrix
Li	100		413	349
	110	380	341	339
Na	100	262	261	223
	110	229	229	222
K	100	159	158	137
	110	139	139	133
Rb	100	115	122	107
	110	122	107	102
Cs	100	92	93	90
	110	103	70	89

Die Ergebnisse für die Austrittsarbeiten in Tabelle X stimmen darin überein, daß $W^{110} > W^{100}$ ist. Die absoluten Werte variieren sehr stark als Folge der Verwendung unterschiedlicher Pseudopotentiale und der Empfindlichkeit des Dipolbeitrages auf kleine Veränderungen der elektronischen Ladungsverteilung.

Zum Vergleich mit den Jellium Rechnungen haben wir die Dichte $n(z)$ in den Abb. 9,10 dargestellt. Es handelt sich dabei um die über die x-y Ebene gemittelte Größe. Die volle dreidimensionale Dichte $n(x,y,z)$ ist für verschiedene Werte von (x,y) in den Abb. 11-15 aufgezeichnet und die Bedeutung der (x,y) Werte für die beiden Oberflächen ist in den Abb. 7a,b erklärt. Die entsprechenden Bulk Größen sind in den Abbildungen ebenfalls eingetragen. Wie man unmittelbar sieht, sind die Oberflächeneffekte schon nach zwei atomaren Lagen abgeklungen. Für die Na(100)-Oberfläche wurde dies auch von Appelbaum/Hamann gefunden [15]. Beim Vergleich mit den Jellium Rechnungen I und II zeigt sich für die (110)-Oberfläche eine starke Reduktion der Dichteoszillationen in der dreidimensionalen Behandlung, verglichen mit den Jellium Ergebnissen. Insbesondere das erste Maximum in $n(z)$ zwischen der ersten und zweiten Lage ist stark reduziert. Für die (100)-Oberfläche finden wir ebenfalls eine starke Reduktion der Dichteoszillationen im Vergleich zu den Jellium I Rechnungen, die in der verbesserten Behandlung von Jellium II ebenfalls schon auftritt. Für den Bereich außerhalb der letzten atomaren Lage stimmen die Trends für die (100)- und (110)-Oberfläche gut mit den schon im Modell Jellium II beobachteten Ergebnissen überein. Die Dichte $n(z)$ erreicht für die (110)-Oberfläche schneller den Wert Null als für die (100)-Oberfläche.

Betrachten wir jetzt die dreidimensionale Dichte $n(x,y,z)$ so fällt auch hier unmittelbar auf, daß nach zwei Lagen schon der Bulk-Wert erreicht wird. Dies ist ein Ergebnis der Rechnung und nicht durch einen Fit an die Bulk-Werte dort erzwungen. Das Verhalten der Dichte im Oberflächengebiet kann leicht verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß immer ein Kompromiß zwischen kinetischer Energie auf der einen Seite und Austausch, Korrelations und Coulomb Beiträgen auf der anderen Seite, geschlossen werden muß. Als typische Beispiele sollte man $n(x=0,y=0,z)$, $n(x=\frac{1}{2},y=0,z)$ für die (110)-Oberfläche betrachten

Tabelle X Austrittsarbeiten im Vergleich verschiedener Rechnungen (eV)

		Jellium I Ref. [26]	Jellium II Ref. [28,29]	Dichtematrix
Li	100	3.30	3.4	3.3
	110	3.55	3.5	3.7
Na	100	2.75	2.84	2.5
	110	3.1	3.13	2.7
K	100	2.4	2.7	2.2
	110	2.75	2.9	2.6
Rb	100	2.1	2.6	2.1
	110	2.2	2.9	2.3
Cs	100	1.9	2.3	2.0
	110	2.25	2.8	2.3

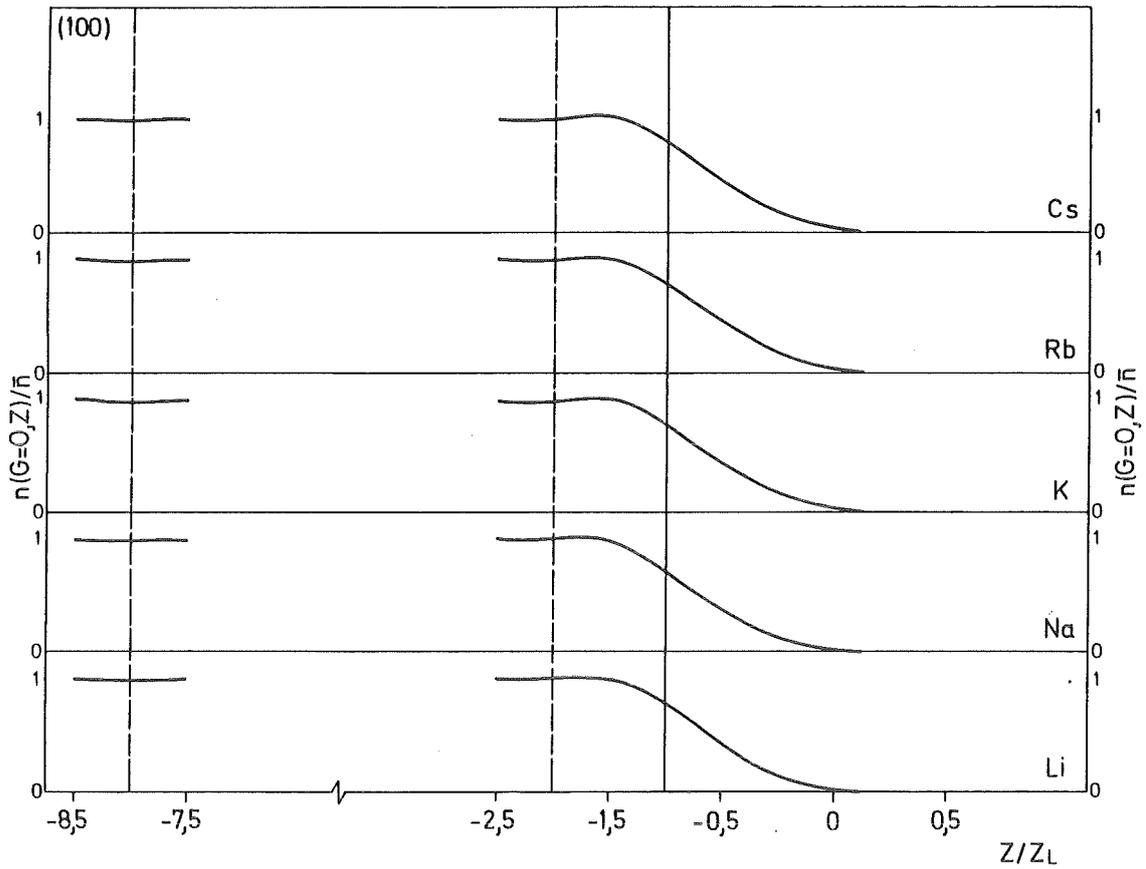


Abb. 9 Elektronische Dichte $n(G=0,z)$ für die (100)-Symmetrie. Der Lagenabstand $z_L = a/2$.

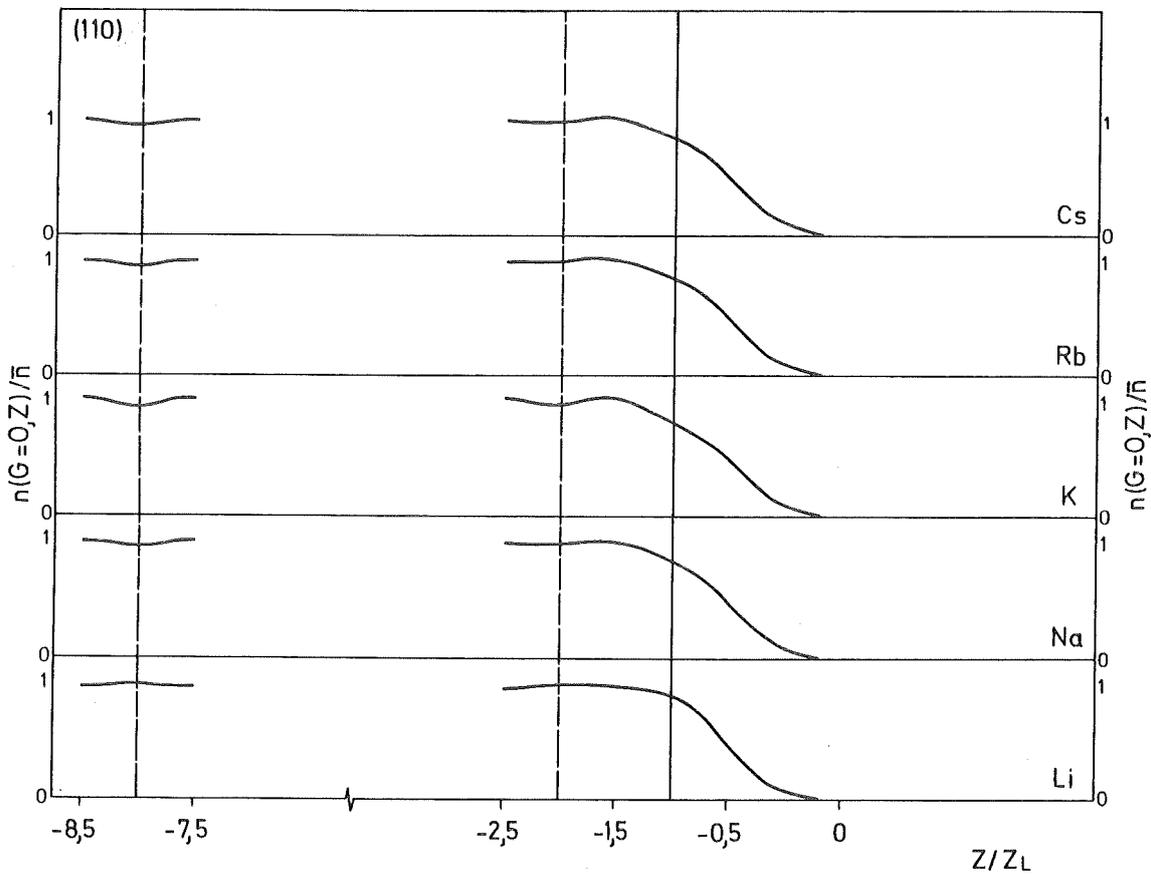


Abb. 10 Elektronische Dichte $n(G=0,z)$ für die (110)-Symmetrie. Der Lagenabstand $z_L = a/\sqrt{2}$.

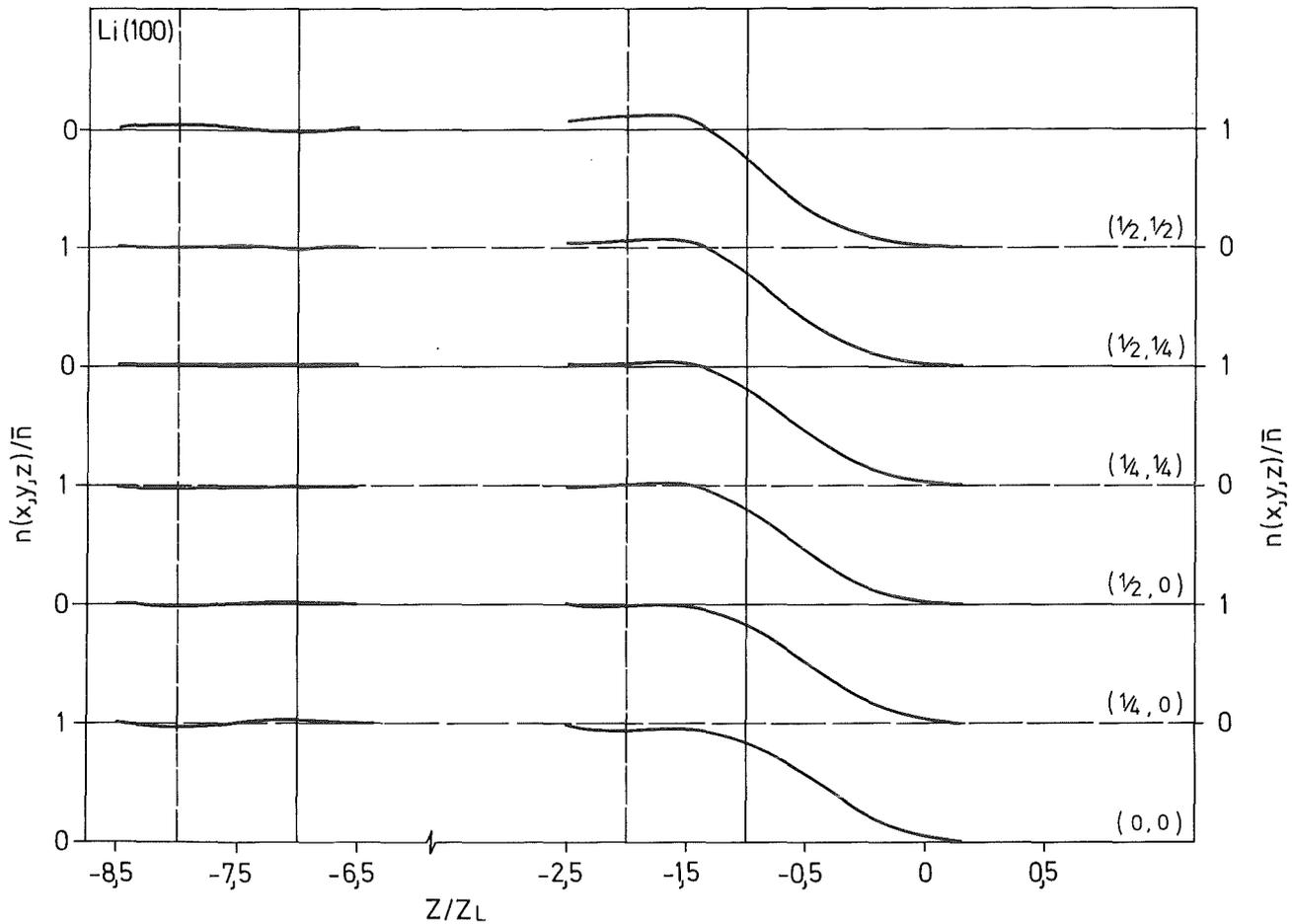


Abb. 11a Dreidimensionale elektronische Dichte $n(x,y,z)$ für verschiedene Punkte in der xy Ebene als Funktion von z für die Li (100)-Oberfläche. Das verwendete Koordinatensystem ist in Abb. 7a dargestellt. Die z -Abhängigkeit ist in Einheiten des Lagenabstandes $z_L = a/2$ angegeben. Die Ionenschichten befinden sich bei $z/z_L = -1, -2, \dots$. Die Werte im Bereich $[-8.5, -6.5]$ geben die Bulk Situation wieder.

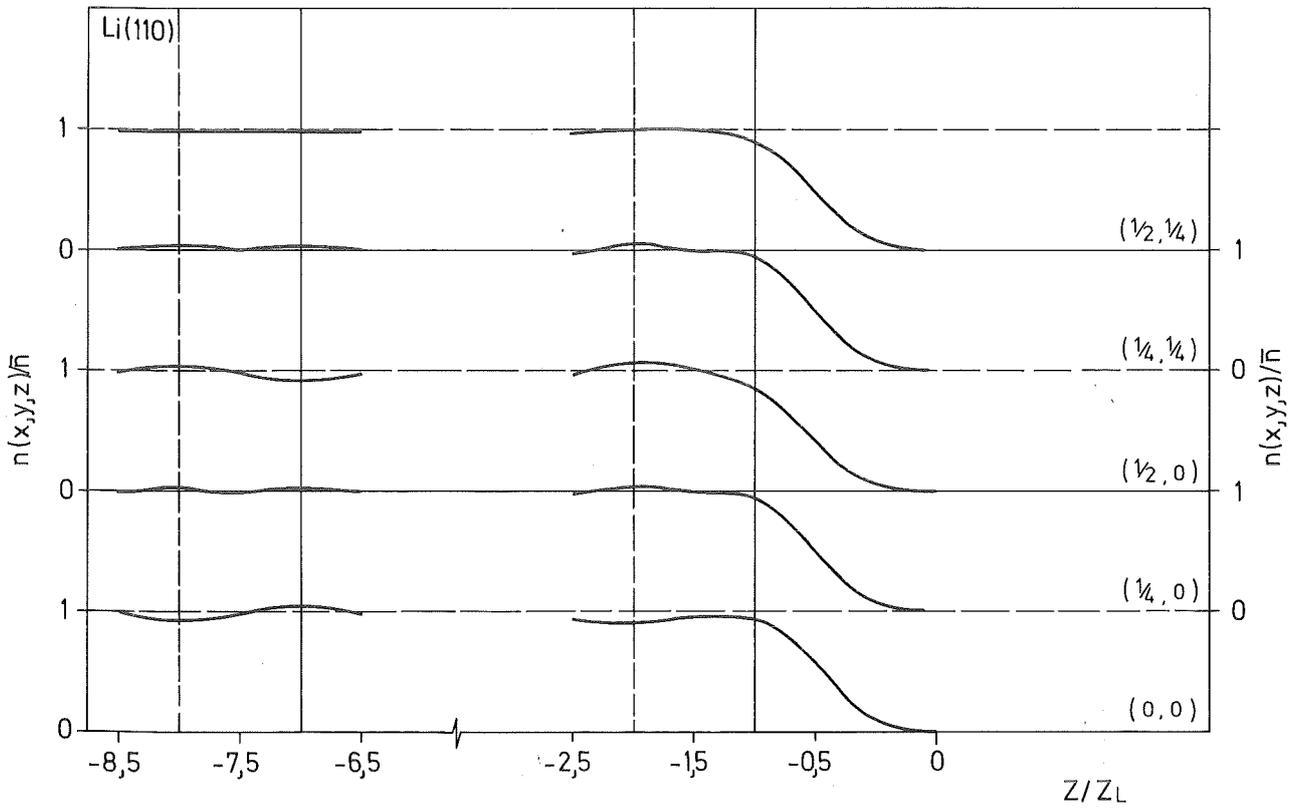


Abb. 11b Elektronische Dichte für Li (110). Die Einheiten sind wie in Abb. 11a gewählt wobei jedoch $z_L = a/\sqrt{2}$ ist.

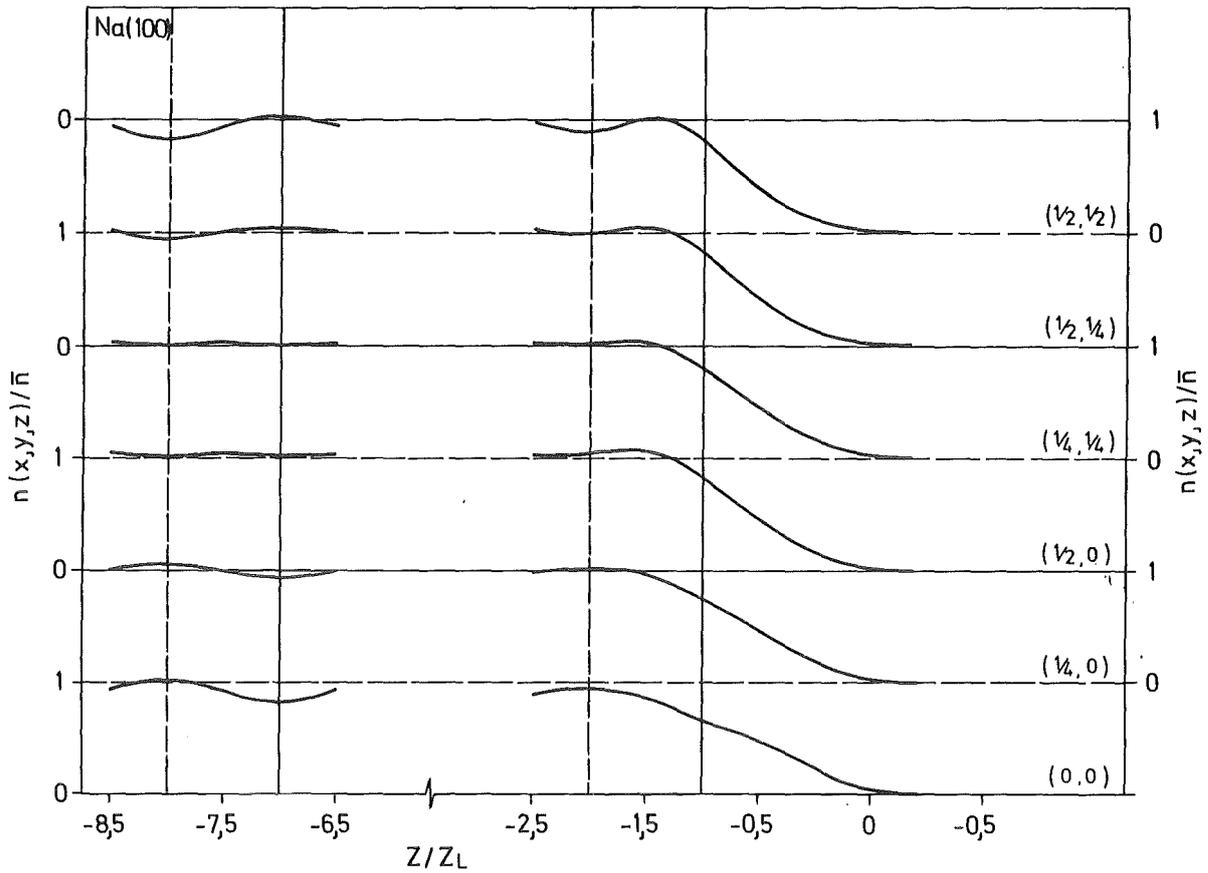


Abb. 12a Elektronische Dichte für Na(100). Einheiten sind wie in Abb. 11a gewählt

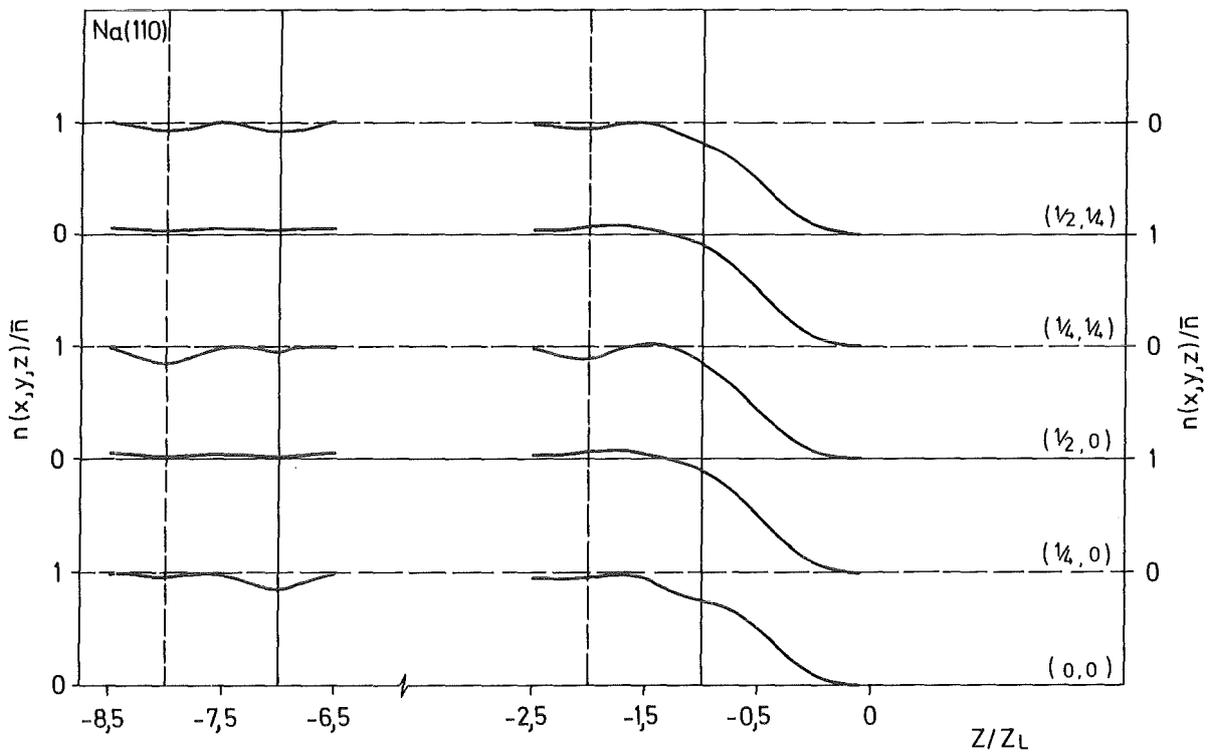


Abb. 12b Elektronische Dichte für Na(110). Einheiten sind wie in Abb. 11b gewählt.

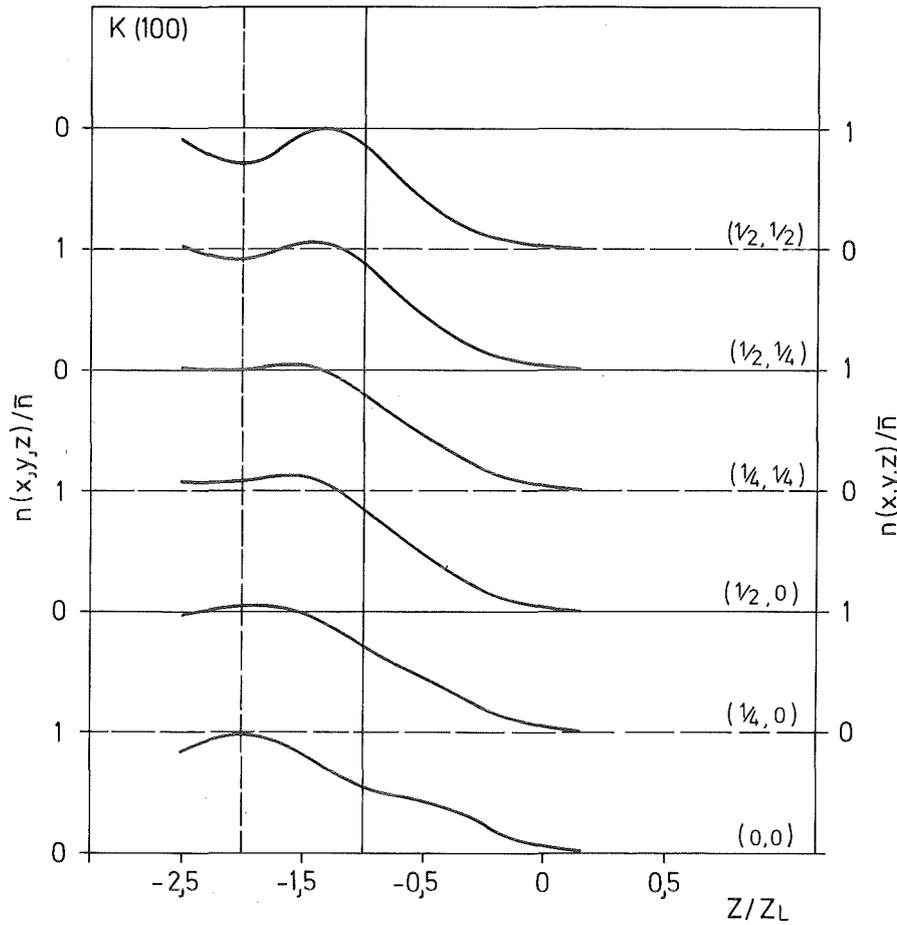


Abb. 13a

Elektronische Dichte für K(100). Einheiten sind wie in Abb. 11a gewählt

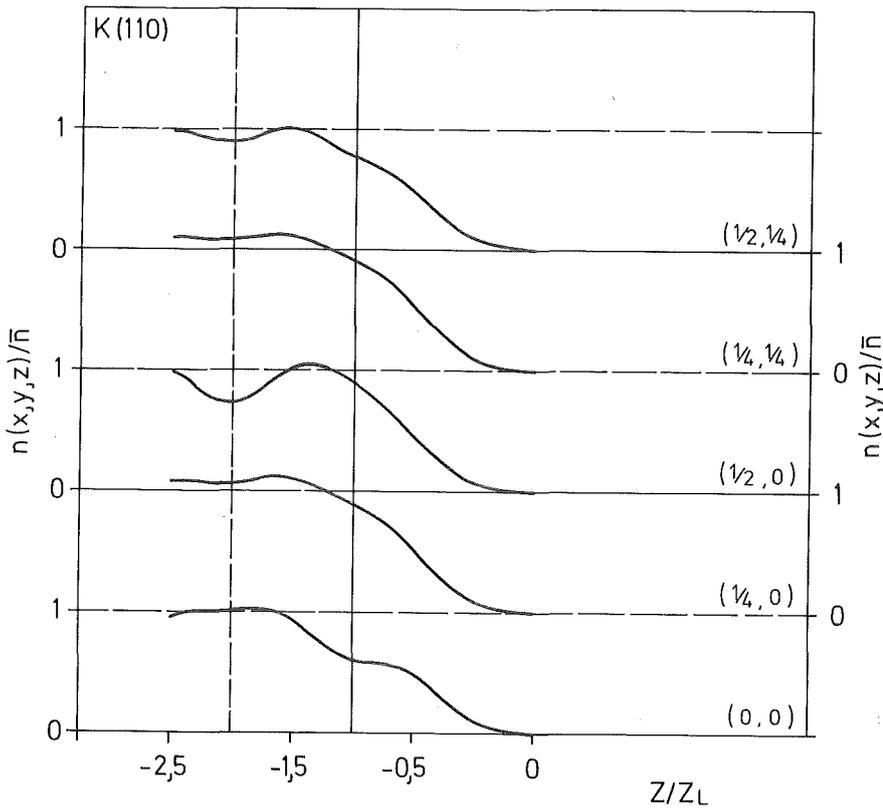


Abb. 13b

Elektronische Dichte für K(110). Einheiten sind wie in Abb. 11b gewählt.

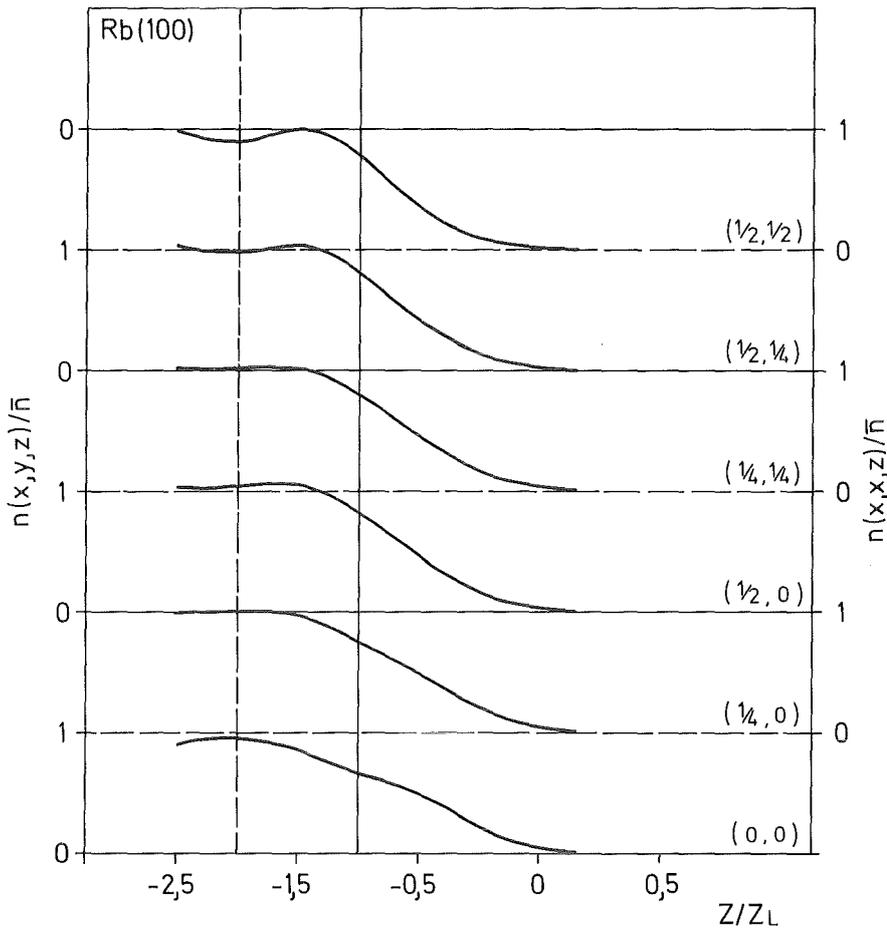


Abb. 14a

Elektronische Dichte für Rb(100).
Einheiten sind wie in Abb. 11a gewählt.

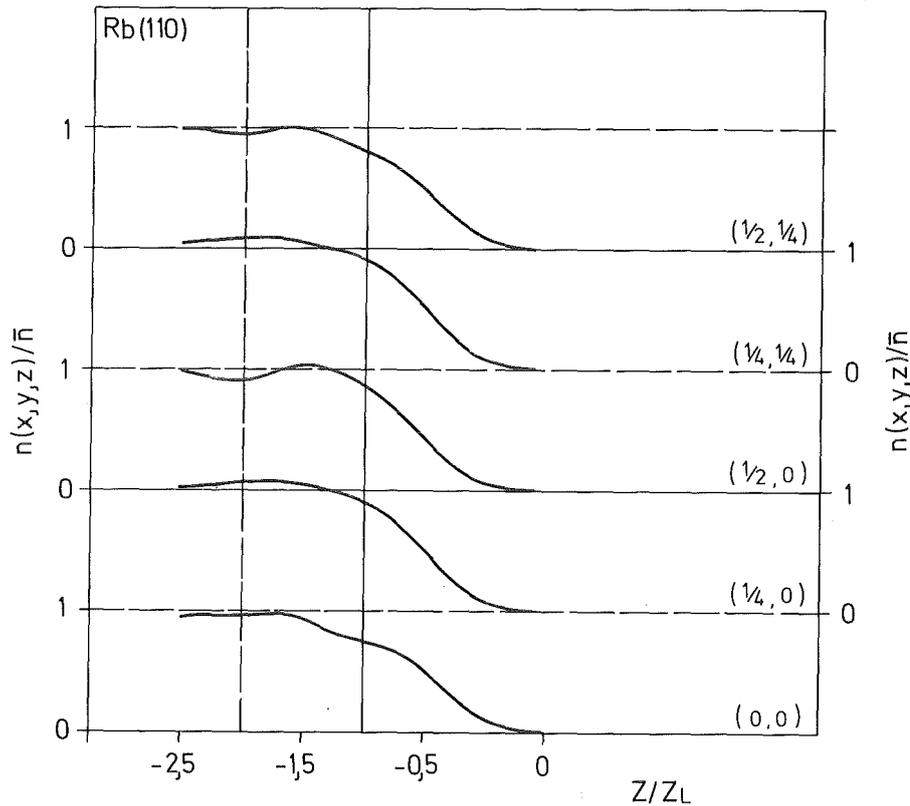


Abb. 14b

Elektronische Dichte für Rb(110).
Einheiten sind wie in Abb. 11b gewählt.

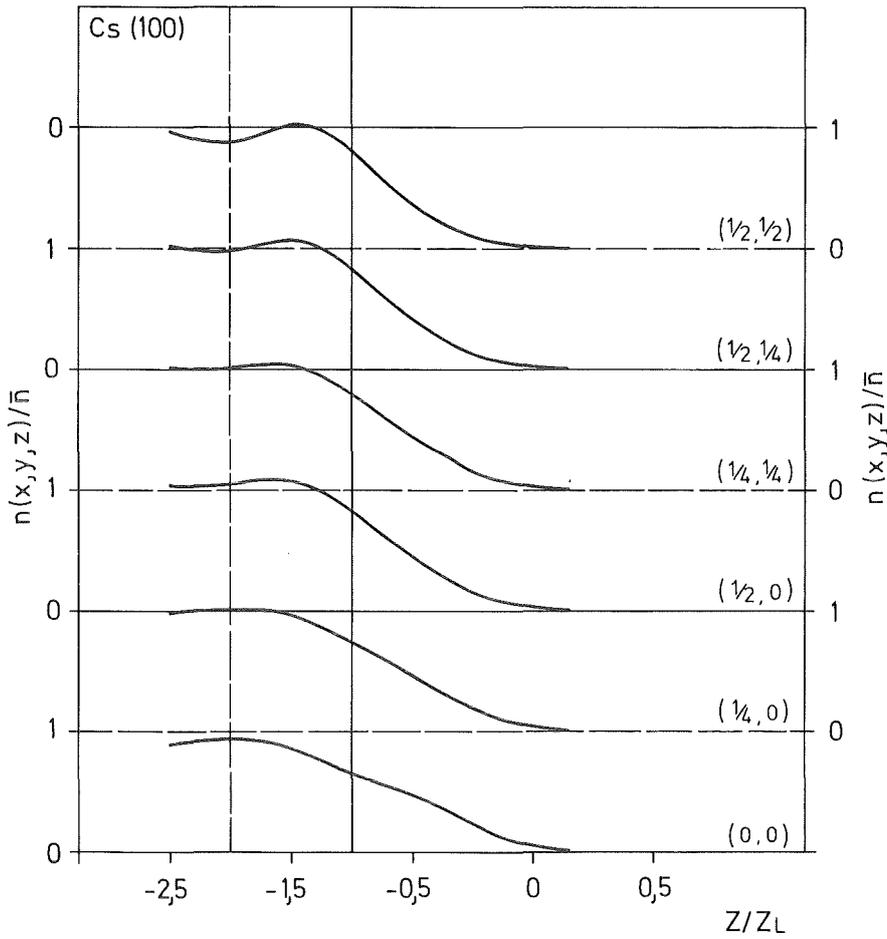


Abb. 15a

Elektronische Dichte für Cs(100).
Einheiten sind wie in Abb. 11a gewählt.

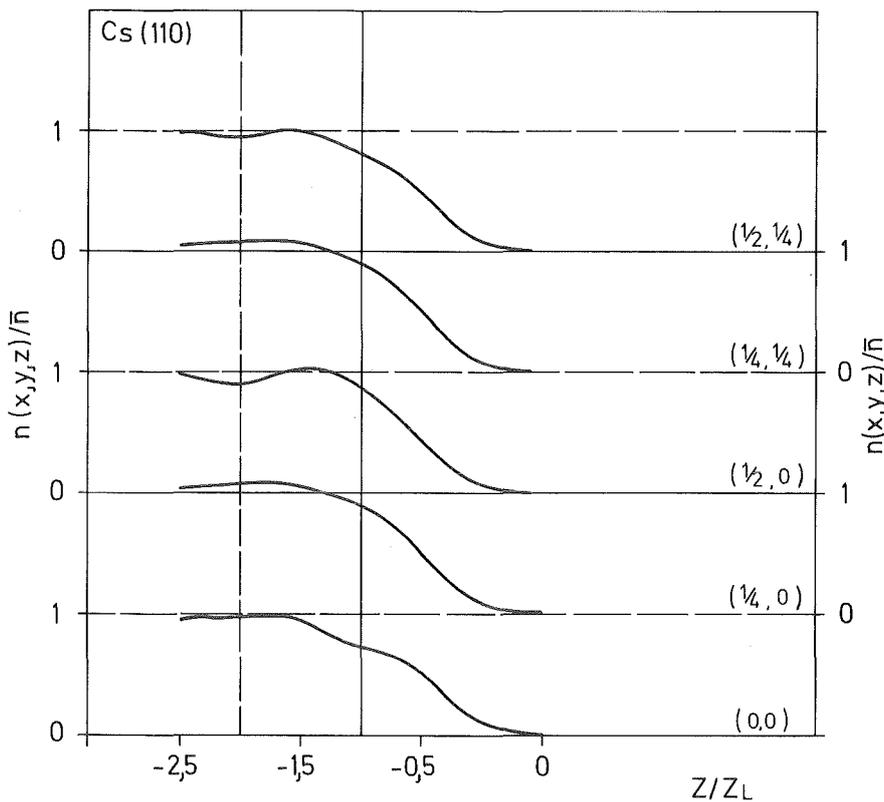


Abb. 15b

Elektronische Dichte für Cs(110).
Einheiten sind wie in Abb. 11b gewählt.

und $n(x=0, y=0, z)$, $n(x=\frac{1}{2}, y=\frac{1}{2}, z)$ für die (100). Die Ergebnisse für $n(x=0, y=0, z)$ folgen sehr eng dem Bulkverhalten bis weit in das Gebiet der letzten Lage während für $n(x=\frac{1}{2}, y=0, z)$ bzw. $n(x=\frac{1}{2}, y=\frac{1}{2}, z)$ schon nahezu alle Dichteveränderungen in der letzten Lage verschwunden ist und die Dichte glatt gegen Null geht. Ein Verhalten dieser Art erwartet man, da im ersten Fall ein Atom in der letzten Lage am Ort $(x=0, y=0)$ sitzt, während im anderen Fall das letzte Atom in der vorletzten Lage sitzt.

Im Bulk zeigen die Alkalimetalle eine sehr ähnliche Dichteverteilung. Unsere Untersuchungen bestätigen dies auch für die Oberfläche wie man durch Vergleich der Abb. 11 - 15 unmittelbar sieht.

Wir wollen uns jetzt den relaxationsabhängigen Effekten zuwenden. Zum Verständnis der miteinander konkurrierenden Energiebeiträge empfiehlt es sich die Oberflächenenergie σ Gl. (5.1) in Analogie zu Gl. (4.1) aufzuspalten in

$$\sigma = \sigma_{EL} + \sigma_{CL} + \sigma_{RL} \quad (5.8)$$

mit

$$\sigma_{EL} = \frac{1}{2A} (2\hat{E}^S - \hat{E}^B) \quad (5.9)$$

$$\sigma_{CL} = \frac{1}{2A} (2E_{Mad}^S - E_{Mad}^B) \quad (5.10)$$

$$\sigma_{RL} = \frac{1}{2A} (2E_R^S - E_R^B) \quad (5.11)$$

wobei \hat{E} , E_{Mad} und E_R in Gl. (4.2), (4.7) und (4.6) gegeben sind und der Index S, B zwischen den Größen für den halbunendlichen und den unendlichen Kristall unterscheidet. Die selbstkonsistente Ladungsverteilung geht nur in σ_{EL} ein.

In den Abb. 16 - 20 sind die Oberflächenenergien relaxationsabhängig dargestellt wobei auch die einzelnen Teilbeiträge Gl. (5.9) - (5.11) eingezeichnet sind. Es fällt unmittelbar auf, daß die relaxationsabhängige Änderung der Energien nur wenige Prozent der totalen Oberflächenenergie ausmacht und sich damit einer direkten experimentellen Bestimmung entzieht. Die Beträge

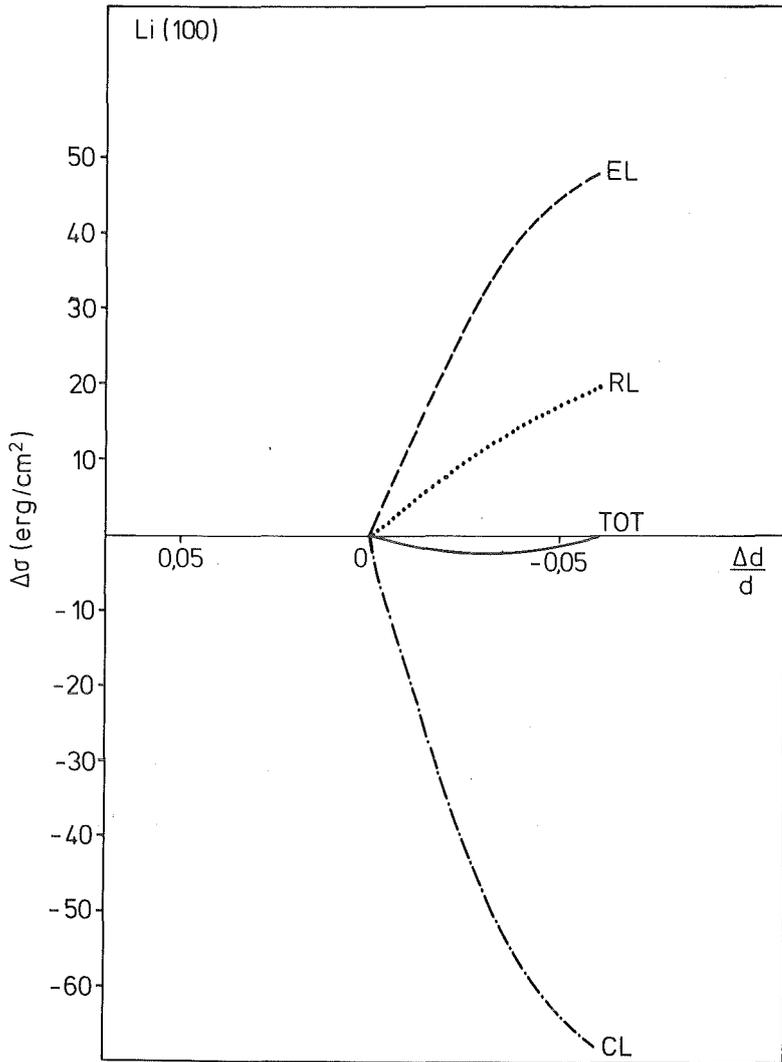


Abb. 16a

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Li(100) als Funktion der relativen Änderung $\Delta d/d$ des Lagenabstandes zwischen der 1. und 2. Gitterebene. Negative $\Delta d/d$ Werte zeigen eine Relaxation einwärts an. Neben der totalen Änderung (TOT) haben wir auch die klassische Spaltenergie (CL), den elektronischen Beitrag (EL) und den repulsiven Anteil vom Pseudopotential herrührend (RL) eingezeichnet. Die Energien sind in Einheiten von erg/cm^2 angegeben.

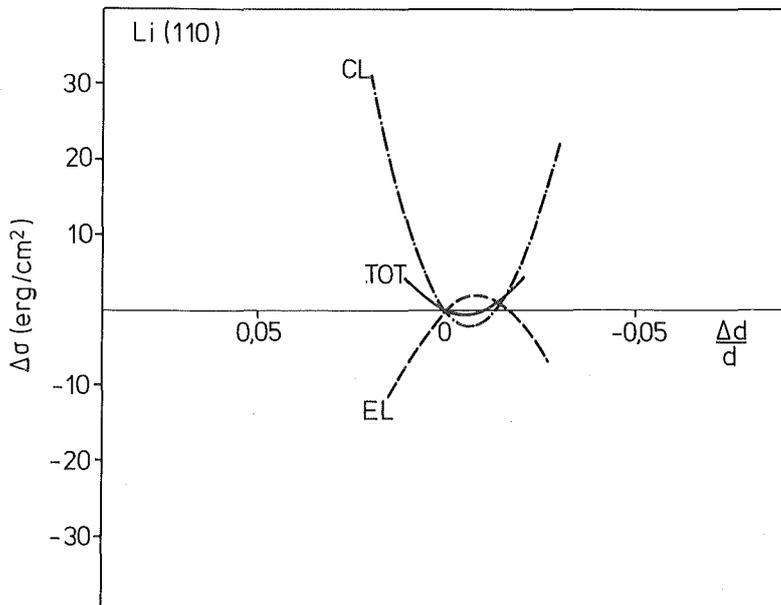


Abb. 16b

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Li(110). Parameter und Einheiten haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 16a.

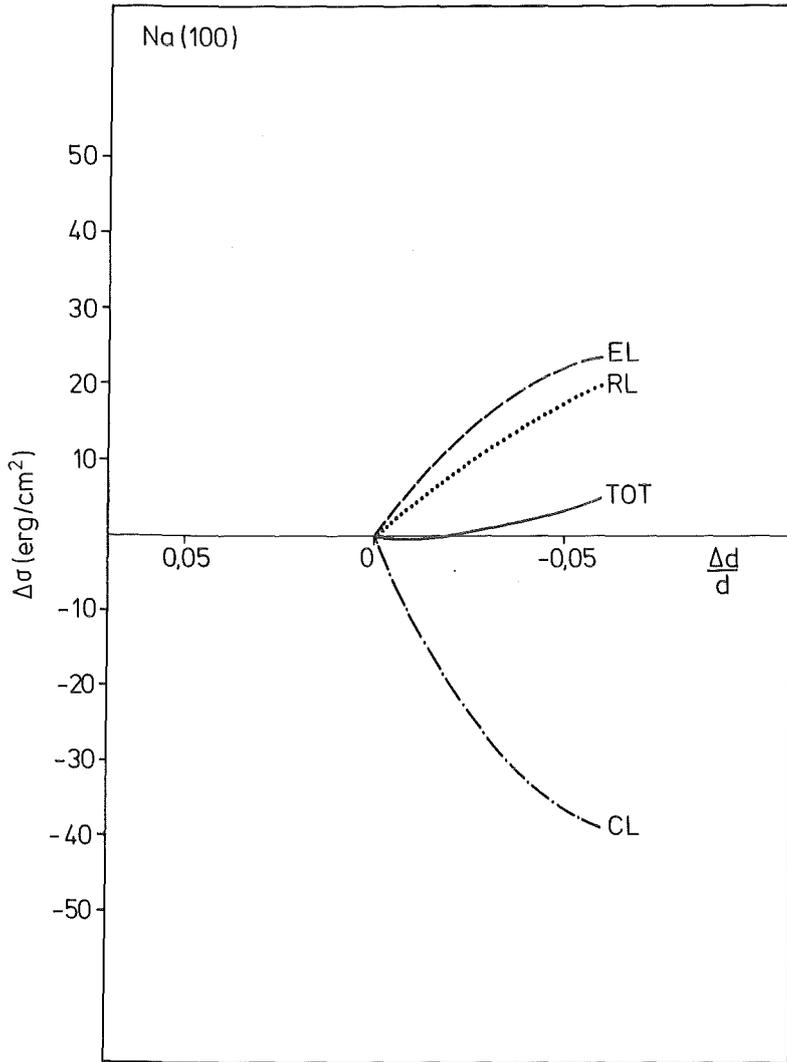


Abb. 17a

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Na(100). Parameter und Einheiten haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 16a.

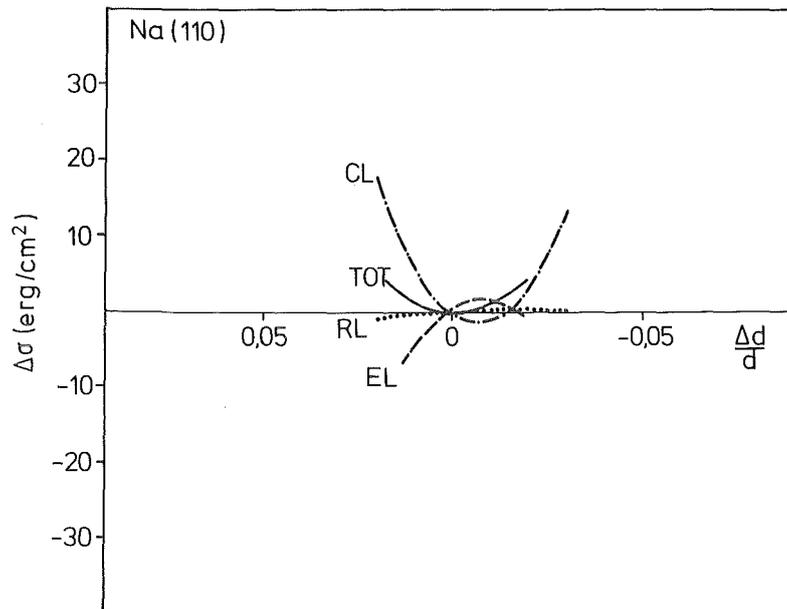


Abb. 17b

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Na(110). Parameter und Einheiten haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 16a.

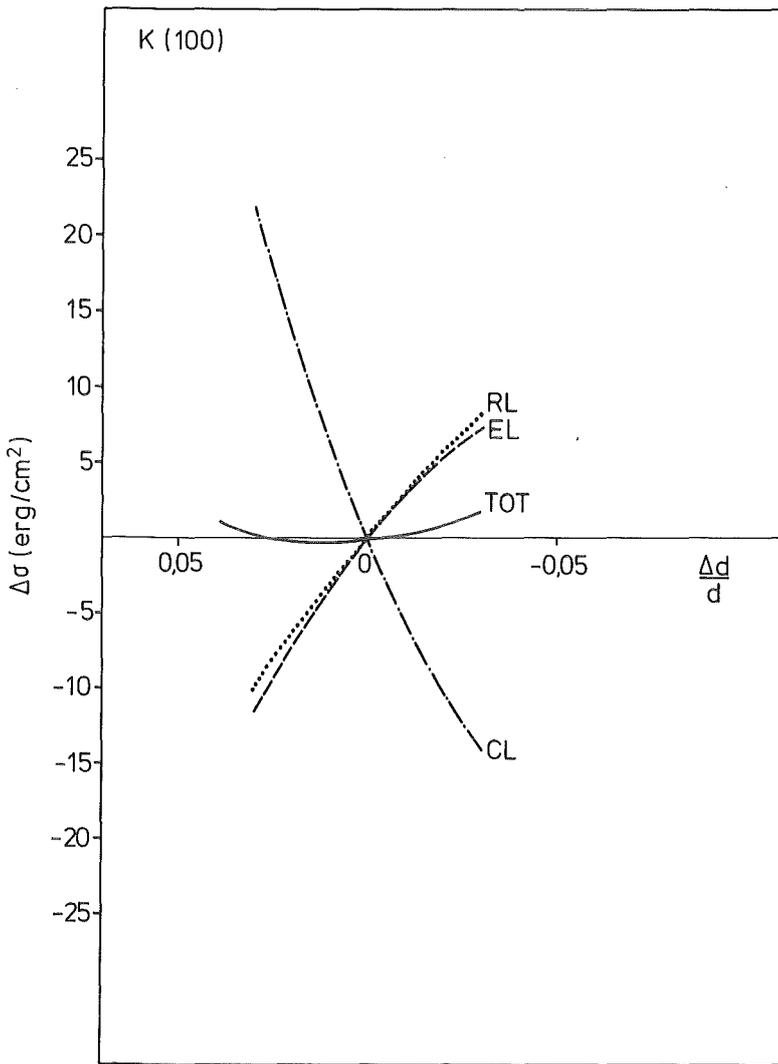


Abb. 18a

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für K(100). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert

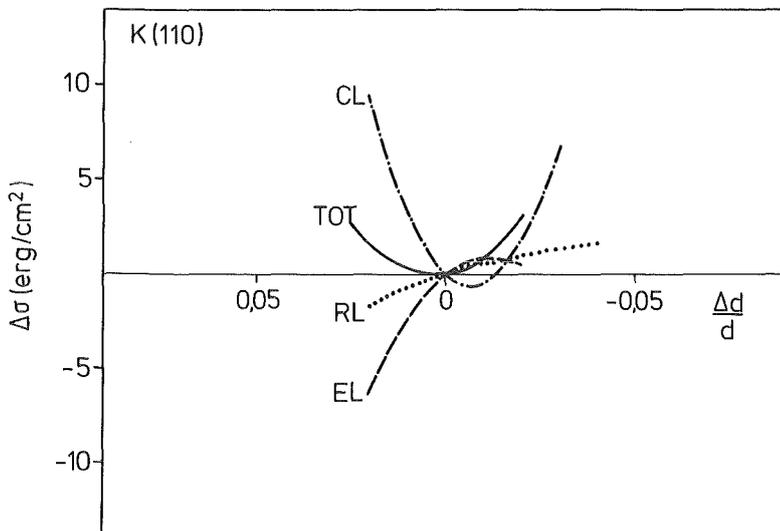


Abb. 18b

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für K(110). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert.

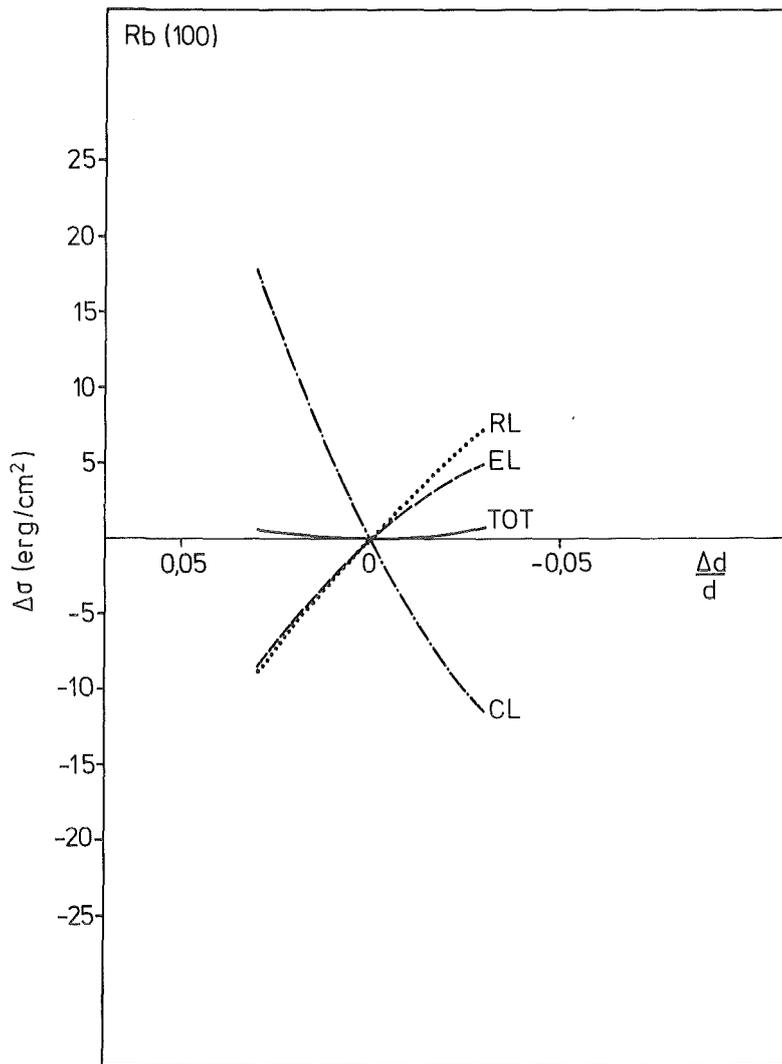


Abb. 19a

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Rb(100). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert.

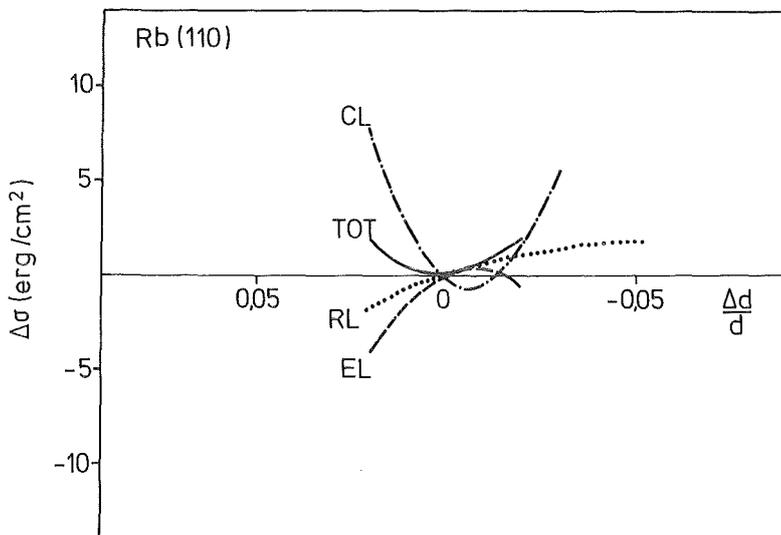


Abb. 19b

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Rb(110). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert.

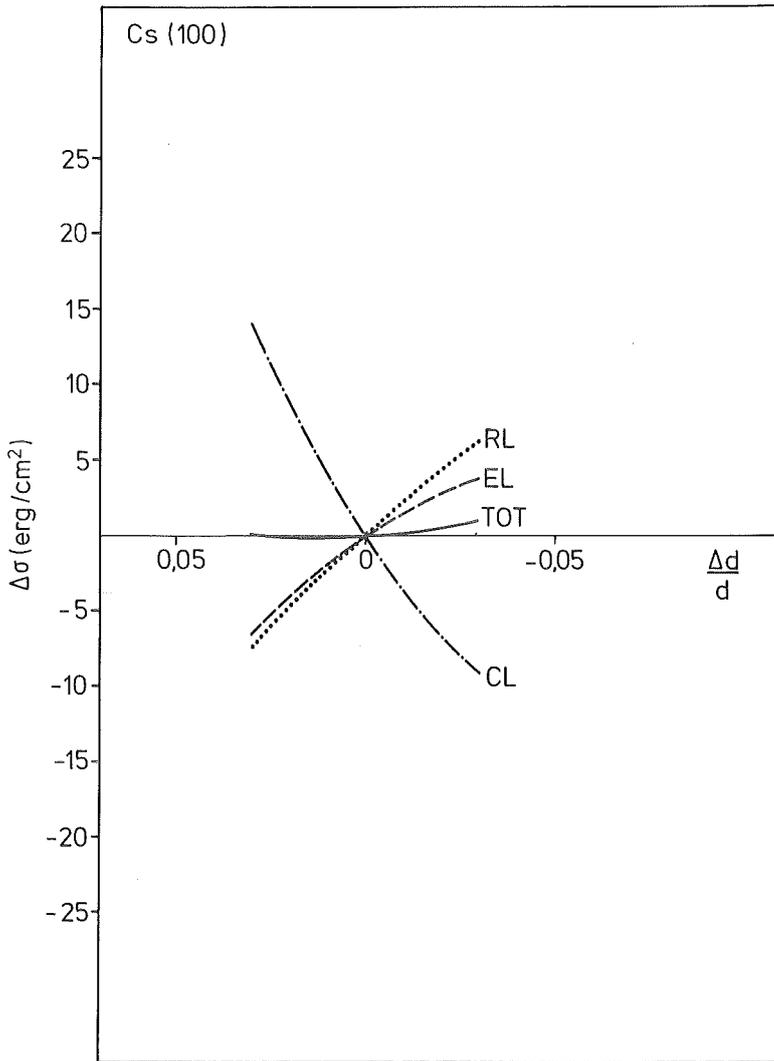


Abb. 20a

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Cs(100). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert.

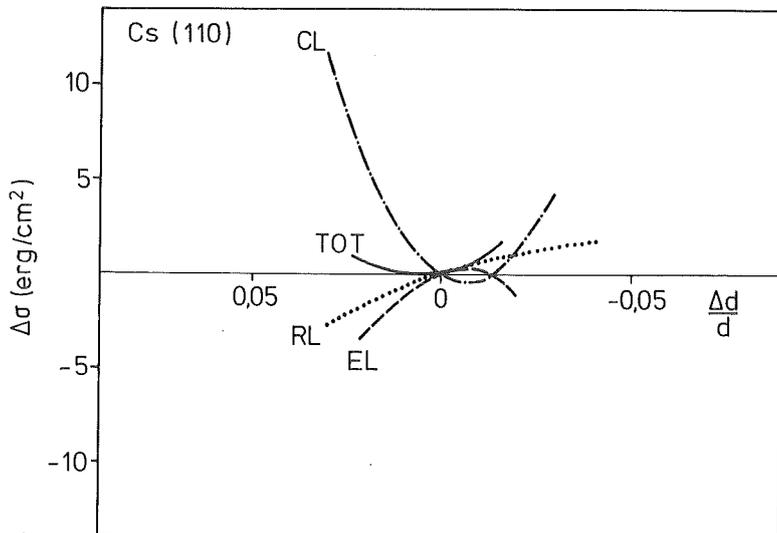


Abb. 20b

Änderung der Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ für Cs(110). Parameter und Einheiten sind wie in Abb. 16a definiert.

der Oberflächenenergien liefern daher keine direkte Information über Gitterrelaxation. Anders sieht es dagegen mit dem Gleichgewichtsabstand zwischen der letzten und vorletzten Gitterebene aus. LEED [8] und Ionen-Rückstreuexperimente [10] liefern Information darüber. Die LEED Ergebnisse sind jedoch mit einem ziemlich großen Fehler behaftet, da die Aussagen über die Gitterrelaxation erst durch eine komplizierte Auswertung der Experimente gewonnen werden. Diese Schwierigkeiten treten bei der Interpretation von Rückstreuexperimenten nicht auf. Unglücklicherweise wurde Gitterrelaxation an Alkalimetalloberflächen bisher fast überhaupt nicht experimentell studiert. Die einzige Untersuchung mit LEED wurde für die Na(110)-Oberfläche durchgeführt [9]. Mit Ausnahme dieses Systems sind wir für den Vergleich mit Experimenten auf Trends, die man aus der Untersuchung einer Vielzahl von Systemen gewonnen hat, angewiesen. Dabei hat sich gezeigt, daß die dicht gepackten kubisch raumzentrierten (110)-Oberflächen im allgemeinen kleinere Relaxationen zeigen, als die offeneren kubisch raumzentrierten (100)-Flächen. Dieser Trend wird in den Ergebnissen unserer Rechnungen gut widergespiegelt. Mit wenigen Ausnahmen beschränken sich die Relaxationen für Metalle auf wenige Prozent des Bulk Lagenabstandes. Für die untersuchten (100)-Oberflächen kubisch raumzentrierter Materialien findet man fast ausschließlich Relaxationen einwärts. Vergleich mit den in Tabelle XI zusammengestellten Ergebnissen zeigt, daß diese allgemeinen Trends sich auch in den Ergebnissen unserer Rechnungen widerspiegeln. Die (110)-Oberflächen aller Alkalimetalle zeigen im Rahmen der numerischen Genauigkeit von ungefähr 1% keine Relaxation. Für die (100)-Oberflächen zeigt sich dagegen ein systematischer Trend von 3% einwärts für Li zu 1% auswärts für Cs. Dieser läßt sich unmittelbar verstehen, wenn man betrachtet wie sich das Verhältnis vom Core Radius R_C des Pseudopotentials zum Lagenabstand d beim Übergang von Li nach Cs ändert. R_C wächst schneller als d , so daß einer Kompression des Lagenabstandes ein wachsender Widerstand entgegenwirkt. In wie weit dieser Effekt nur auf der Verwendung eines starren Pseudopotentials beruht kann nur im Rahmen einer Allelektronenrechnung geklärt werden. Solche Rechnungen sind zur Zeit noch nicht möglich, wegen der für Relaxationsstudien benötigten extremen numerischen Genauigkeit.

Tabelle XI

Gitterrelaxation und Schwingungsfrequenz

	λ_{100}	$\frac{\omega_{100}^{-S}}{\omega_{100}^{-B}}$	λ_{110}	$\frac{\omega_{110}^{-S}}{\omega_{110}^{-B}}$
Li	-0.03	0.76	-0.005	0.91
Na	-0.007	0.71	0	0.88
K	0.01	0.71	0	0.90
Rb	0.0	0.71	0	0.87
Cs	0.01	0.75	0	0.87

*Ref. [9] : $\lambda_{110}^{\text{Exp}} \sim 0 \pm 0.02$

Neben der totalen Änderung der Oberflächenenergie als Funktion der Relaxation wurden in den Abb. 16-20 auch die verschiedenen Teilbeiträge Gl. (5.9-5.11) dargestellt. Wegen des gegenläufigen Verhaltens der verschiedenen Terme handelt es sich bei der Gitterrelaxation um ein Phänomen, das sehr empfindlich auf Näherungen reagiert. Für die (110)-Oberfläche ist dies ein geringeres Problem als für die (100)-Oberfläche. Dies ist eine Folge des unterschiedlichen Verhaltens von σ_{CL} . Für die (110)-Oberfläche hat σ_{CL} das Minimum bei $\lambda = -0.007$ nahe der unrelaxierten Oberfläche und wächst steil an, wenn man sich von λ_{Min} entfernt. Da sowohl σ_{CL} wie σ_{RL} beliebig genau berechnet werden können ist die einzige Fehlerquelle σ_{EL} . Wegen der starken Krümmung von σ_{CL} kann ein relaxationsabhängiger Fehler von 10% bei der Bestimmung von $\sigma_{EL}(\lambda)$ toleriert werden, ohne daß eine wesentliche Verschiebung des Energieminimums auftritt. Für die (100)-Oberfläche ist die Situation wesentlich schwieriger, da hier σ_{CL} ein Minimum bei $\lambda \sim -0.07$ hat und die Kurve $\sigma_{CL}(\lambda)$ flacher verläuft. Hier kann ein relaxationsabhängiger Fehler von 10% leicht den Gleichgewichtsabstand um 1 - 2% verändern.

Um ein Maß für die Güte der Abschirmung der durch die Relaxation induzierten Störung zu erhalten wurde die Relaxationsabhängigkeit der Austrittsarbeit studiert, da die Austrittsarbeit sehr empfindlich auf kleine Veränderungen der elektronischen Ladungsverteilung reagiert. Für beide Oberflächen war die Relaxationsabhängigkeit der Austrittsarbeit im Rahmen der numerischen Genauigkeit vernachlässigbar. Die Austrittsarbeit änderte sich bei einer Relaxation von 1% um 0.02 - 0.05 eV. Die Unabhängigkeit der Austrittsarbeit von der Relaxation ist eine Konsequenz der perfekten Abschirmung der Gitterstörung durch die Elektronen.

In der Tabelle XI haben wir neben den Gleichgewichtsabständen auch die Schwingungsfrequenzen für die Bewegung einer Gitterlage um den Gleichgewichtsabstand angegeben. Für die (100)-Oberfläche finden wir Werte, die sehr nahe an denen liegen, die man im Rahmen eines Federmodells erwarten würde, wenn man keine Veränderung der Federn an der Oberfläche berücksichtigt. Wegen der fehlenden Zahl von Nachbarn ergibt

sich dann $\omega^S = \omega^B/\sqrt{2}$ sowohl für die (100)- wie (110)-Oberfläche. Für die (110)-Oberfläche finden wir größere Werte, die einer Stärkung der Federn an der Oberfläche entsprechen würden. Diese Verstärkung der Federn kompensiert aber nur teilweise die fehlenden Nachbarn, so daß die Oberflächenschwingungsfrequenzen ω_{110}^S immer kleiner sind als die entsprechenden Bulkfrequenzen ω_{110}^B . Experimentelle Information ist für die Alkalimetalle leider nicht verfügbar.

Wir haben in Tabelle XII die Ergebnisse für die Gitterrelaxation an Alkalimetalloberflächen von verschiedenen Autoren zusammengestellt. Nur unsere Rechnung berücksichtigt alle Aspekte des Problems wie Selbstkonsistenz und 3-Dimensionalität. Die mit Jellium IV bezeichneten Ergebnisse [43] erhält man unter Vernachlässigung der relaxationsabhängigen Änderungen der elektronischen Ladungsverteilung. Man hat willkürlich die Ladungsverteilung für die unrelaxierte Oberfläche auch für die relaxierten Oberflächen benutzt. Dies hat zur Folge, daß sich bei Relaxation um 1% die Austrittsarbeit um ~ 0.2 eV ändert, eine Folge der schlechten Abschirmung der Störung. Da neben dieser Untersuchung keine weitere systematische Studie zum Relaxationsverhalten von Alkalimetalloberflächen vorliegt, haben wir die Ergebnisse anderer Rechnungen in der mit Jellium V bezeichneten Spalte in Tabelle XII zusammengestellt. Die Ergebnisse für Li [46] wurden im Rahmen des Jellium Modells unter Verwendung einer parametrisierten Dichte erhalten, während die Ergebnisse für Na [45] mit dem Verfahren einer kombinierten Variations- und Störungsrechnung erhalten wurden. Obwohl in beiden Studien die 3-Dimensionalität des Problems vernachlässigt wird, sind sie den Untersuchungen im Rahmen von Jellium IV weit überlegen, da für jede relaxierte Position die elektronische Ladungsdichte selbstkonsistent bestimmt wurde. Die drastischen Unterschiede zwischen selbstkonsistenter und nicht-selbstkonsistenter Behandlung fallen unmittelbar auf. Die Selbstkonsistenz allein genügt aber nicht. Man muß auch die 3-Dimensionalität in geeigneter Weise berücksichtigen, wie sich durch Vergleich mit unseren Ergebnissen zeigt. Für Na liefert die 1-dimensionale Behandlung für die (110)-Oberfläche Ergebnisse, die im Widerspruch zum Experiment sind [9].

Tabelle XII

Gitterrelaxation : Vergleich mit Jellium Rechnungen

	Jellium IV Ref. [43]	Jellium V Ref. [45,46]	Dichtematrix
Li 100	-0.16	0.15	-0.03
Li 110	-0.02		0.0
Na 100	-0.20	0.01	-0.01
Na 110	-0.026	-0.05	0.0

Da als Ergebnis unserer Untersuchungen nur kleine Gitterrelaxationen gefunden wurden unterscheiden sich die elektronischen Ladungsverteilungen für die unrelaxierte und relaxierte Oberfläche im Rahmen der Zeichengenauigkeit nicht, so daß sie von den in Abb. 11 - 15 dargestellten $n(x,y,z)$ nicht unterschieden werden können.

VI. Genauigkeit der Ergebnisse

Nachdem wir im letzten Kapitel die Ergebnisse für die Oberflächen der Alkalimetalle vorgestellt haben, soll hier untersucht werden, in wie weit diese Resultate von den verwendeten Basisfunktionen, dem Pseudopotential und verschiedenen lokalen Näherungen für die Korrelation Gl. (3.16-3.18) abhängen. Diese Untersuchungen haben wir exemplarisch für die Na(100)- und (110)-Oberfläche durchgeführt. Für das Studium von Mehrlagenrelaxation haben wir die Li (100)-Oberfläche untersucht, da hier die größten Relaxationseffekte auftraten. Man erwartet daher auch, daß dieses System, unter allen Alkalimetallen, am empfindlichsten auf Mehrlagenrelaxation reagieren sollte.

In der Tabelle XIII haben wir die Ergebnisse für zwei Sätze von Basisfunktionen gegenübergestellt. Eine Veränderung der Basisfunktionen machte eine leichte Veränderung von R_c nötig, damit auch weiterhin die Bulkenergie als Funktion der Gitterkonstanten a ihr Minimum beim experimentell beobachteten Wert besitzt. Es zeigt sich, daß nicht nur die totale Oberflächenenergie und Austrittsarbeit im Rahmen der Genauigkeit unabhängig von dieser Veränderung der Basisfunktionen sind, sondern auch die relaxationsabhängigen Effekte kaum beeinflußt werden. Für die (110)-Oberfläche zeigt sich auch bei der Verwendung der anderen Basisfunktionen keine Relaxation. Die Ergebnisse für die (100)-Oberfläche ändern sich dagegen von $\sim 1\%$ einwärts zu $\sim 2\%$ einwärts. Diese Veränderung liegt jedoch im Rahmen der für die (100)-Oberfläche erreichbaren Genauigkeit von 1-2%. Auch die Schwingungsfrequenzverhältnisse ändern sich nur im Rahmen der numerischen Genauigkeit. Unsere Ergebnisse sind im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit unabhängig von kleinen Veränderungen der Basisfunktionen.

Bei der Verwendung eines Ashcroft Potentials an Stelle des Potentials von Gelatt und Ling treten dagegen größere Veränderungen auf (Tabelle XIII). Der R_c -Wert für das Potential wurde so bestimmt, daß das Energieminimum im Bulk bei der experimentell beobachteten Gitterkonstante a auftritt. Die Oberflächenenergien weichen um $\sim 10\%$ von den mit Hilfe des anderen Potentials erhaltenen Werten ab und die Austrittsarbeiten ändern sich um bis

Tabelle XIII Abhängigkeit von Basisorbitalen und Pseudopotential

Pseudopotential	A	R_c	α_v	c_v	σ_{100} [$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$]	σ_{110} [$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$]	ϕ_{100} [eV]	ϕ_{110} [eV]	λ_{100}	λ_{110}	$\frac{-S}{-B}$ $\frac{\omega_{100}}{\omega_{100}}$	$\frac{-S}{-B}$ $\frac{\omega_{110}}{\omega_{110}}$
Gelatt	$+\frac{1}{R_c}$	3.006	$\alpha_1=0.04$ $\alpha_2=0.08944$	$c_1=1$ $c_2=-0.15989$	227	210	2.5	2.7	-0.02	0	0.72	0.92
Gelatt	$+\frac{1}{R_c}$	3.028	$\alpha_1=0.041$ $\alpha_2=0.01$	$c_1=1$ $c_2=-0.2$	223	222	2.5	2.7	-0.007	0	0.71	0.88
Ashcroft	0	1.94	$\alpha_1=0.04162$ $\alpha_2=0.07465$ $\alpha_3=0.18759$	$c_1=1$ $c_2=1$ $c_3=-0.5667$	202	192	2.5	2.5	-0.04	-0.008	0.75	0.90

zu 0.2 eV. Diese Änderungen liegen im Rahmen der numerischen Genauigkeit. Sie ist bei Verwendung des Ashcroft Potentials etwas geringer als bei Verwendung des Potentials von Gelatt und Ling, da ersteres einen Sprung bei R_c aufweist. Für die (110)-Oberfläche ergibt sich Relaxation einwärts, die jedoch kleiner als 1% ist und sich daher kaum von der unrelaxierten Situation unterscheidet. Die (100)-Oberfläche zeigt eine Relaxation von 4% einwärts. Gemeinsam mit den anderen Untersuchungen für diese Oberfläche ist die Tatsache, daß es sich um eine Relaxation nach innen handelt. Da für die (100)-Oberfläche die Relaxationsabhängigkeit der klassischen Spaltenergie Gl. (5.10) eine Relaxation von $\sim 7\%$ einwärts begünstigt kommt für den Gleichgewichtsabstand eine kleinere Relaxation nur dadurch zustande, daß der elektronische Beitrag einer Relaxation nach innen hinreichenden Widerstand entgegengesetzt. Es kommt daher ganz entscheidend darauf an, daß der abstoßende Anteil des Pseudopotentials optimal erfaßt wird. Da dies für das Ashcroft Potential schwieriger ist als für das Potential von Gelatt und Ling, führt die Verwendung ersteren Potentials für die (100)-Oberfläche fast zwangsläufig zu einer größeren Relaxation einwärts.

Bisher haben wir zur Behandlung von Korrelationen im Rahmen der lokalen Näherung nur den Wigner Ausdruck Gl. (3.16) verwendet. Ergebnisse, die man bei Verwendung der Ausdrücke von Nozieres/Pines Gl. (3.17) oder Ceperley/Alder Gl. (3.18) erhält, sind in Tabelle XIV zusammengestellt. Alle Größen, die durch Differenzbildung zwischen dem unendlich und halbunendlich ausgedehnten System bestimmt werden, sind im Rahmen der numerischen Genauigkeit unabhängig von der verwendeten lokalen Näherung. Eine ähnliche Fehlerkompensation wird bei der Differenzbildung zwischen atomaren und unendlichen Systemen festgestellt [23].

Zur Untersuchung von Mehrlagenrelaxation haben wir die (100)-Oberfläche von Li betrachtet. Bei Beschränkung auf Relaxation der letzten Gitterlage fanden wir eine Relaxation von 3% einwärts. Erlaubt man nun auch der zweiten Lage zu relaxieren so ergibt sich, daß im Gleichgewicht die erste Lage $\sim 4\%$ einwärts und die zweite Lage $\sim 1.5\%$ einwärts relaxiert. Der Abstand

Tabelle XIV Abhängigkeit von den Näherungen für ϵ_{xc}

Ausdruck für ϵ_{xc}	A	R_c	α_v	c_v	σ_{100} [erg/cm ²]	σ_{110} [erg/cm ²]	ϕ_{100} [eV]	ϕ_{110} [eV]	λ_{100}	λ_{110}	$\frac{-S}{\epsilon_{100}^{-B}}$	$\frac{-S}{\epsilon_{110}^{-B}}$
Wigner	$+\frac{1}{R_c}$	3.028	$\alpha_1=0.041$ $\alpha_2=0.1$	$c_1=1$ $c_2=-0.2$	223	222	2.5	2.7	-0.007	0	0.71	0.92
Nozieres Pines	$+\frac{1}{R_c}$	3.0485	$\alpha_1=0.41$ $\alpha_2=0.1$	$c_1=1$ $c_2=-0.2$	230	224			-0.006	0	0.73	0.87
Ceperley Alder	$+\frac{1}{R_c}$	3.061	$\alpha_1=0.41$ $\alpha_2=0.1$	$c_1=1$ $c_2=-0.2$	229	224			-0.005	0	0.81	0.87

zwischen erster und zweiter Lage ist im Rahmen der Genauigkeit unabhängig davon ob man der zweiten Lage auch noch die Möglichkeit zur Relaxation gibt. Die zweite Lage zeigt nur schwache Relaxation. Im Rahmen der Genauigkeit kann man sich daher für die Alkalimetalle auf die Relaxation einer Gitterlage beschränken, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Zahl von relaxierten Lagen die numerische Genauigkeit abnimmt.

Die Absolutwerte der Oberflächenenergien können nur mit einem Fehler von etwa 10% angegeben werden. Dies ist eine Folge der verwendeten Näherungen wie Vernachlässigung der $k_{||}$ -Abhängigkeit der Variationsmatrix Δ , der Beschränkung auf eine (2×2) Matrix für Δ und der Ausführung der winkelabhängigen $k_{||}$ -Integration mittels nur einer speziellen Richtung. Die Fehler sind für die (100)- und (110)-Oberfläche unterschiedlich groß, weil für die (100)-Oberfläche der elektronische Beitrag zur Oberflächenenergie Gl. (5.9) immer klein ist gegenüber dem exakt bestimmten Beitrag der klassischen Spaltenergie Gl. (5.10), während für die (110)-Oberfläche die Situation umgekehrt ist. Dies erschwert die Entscheidung welche Oberfläche die größere/kleinere Oberflächenenergie hat falls sich die Werte für verschiedene Oberflächen nur um wenige Prozent unterscheiden, wie es bei den von uns verwendeten Pseudopotentialen der Fall ist. Dies ist z.B. anders bei Verwendung anderer R_c -Werte im Zusammenhang mit einem Ashcroft Potential [37].

VII. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Dichtematrixmethode wurden systematische Untersuchungen zu den Grundzustandseigenschaften der Alkalimetalle durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß sowohl Oberflächenenergien, Austrittsarbeiten und Gitterrelaxation nur im Rahmen einer selbstkonsistenten Behandlung der elektronischen Ladungsverteilung verläßlich bestimmt werden können. Zwar lassen sich im Rahmen des Jellium Modells zufriedenstellende Ergebnisse für Oberflächenenergie und Austrittsarbeit für die dichtgepackten (110)-Oberflächen der kubisch raumzentrierten Alkalimetalle erhalten, doch wie die Ergebnisse für Na [45] zeigen, versagt das Jellium Modell bei Relaxationsuntersuchungen auch für diese Fläche. Für Relaxationsuntersuchungen ist eine selbstkonsistente 3-dimensionale Behandlung absolut notwendig. Bei dieser Behandlung hat sich die Dichtematrixmethode als sehr nützlich erwiesen. Die Relaxationsstudien wurden wesentlich dadurch erleichtert, daß die Rechnungen im Rahmen einer lokalen Beschreibung erfolgten, die es ermöglichte, durch starres Mitführen der lokalen Orbitale bei Verschiebung der Ionenpositionen, nahezu perfekte Abschirmung der Störung zu erreichen, ehe man sich der Minimalisierung des Energiefunktionalis zuwandte. Erst dadurch konnte die benötigte Genauigkeit erreicht werden. Bei der Behandlung von Bulkeigenschaften wurde in Analogie zu den Oberflächenrechnungen verfahren, was zu einer weitgehenden Kompensation von systematischen Fehlern bei der Bestimmung von Differenzgrößen wie Oberflächenenergien und Relaxationsenergien führt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. Die Oberflächenabhängigkeit der Austrittsarbeiten variiert zwischen 0.2 und 0.4 eV im Einklang mit den Experimenten [3]. Die von uns bestimmte Anisotropie der Oberflächenenergien ist kleiner als die meisten anderen Rechnungen vorhersagen. Dies ist eine Konsequenz der sorgfältigen Auswahl des verwendeten Pseudopotentials, das die Grundzustandsenergie bei der experimentellen Gitterkonstante minimalisiert. Ähnliche Ergebnisse findet man im Rahmen des Jellium Modells falls man auch hier das verwendete Pseudopotential in gleicher Weise optimiert [45].

Für die (110)-Oberfläche fanden wir keine oder nur sehr kleine Relaxationen, die innerhalb der numerischen Fehlergrenze

liegen. Für die offeneren (100)-Oberflächen variierten die Relaxationen systematisch zwischen Li und Cs wobei der Widerstand gegenüber Relaxationen einwärts zwischen Li und Cs anwächst. Dies ist eine Folge des wachsenden Pseudopotential Core.

Die Ergebnisse für (110)- und (100)-Oberflächen waren unempfindlich gegenüber verschiedenen lokalen Näherungen zur Beschreibung der Korrelationen. Die Auswahl der Basisfunktionen und des Pseudopotentials hatte dagegen Einfluß auf die Gleichgewichtsposition für die (100)-Oberfläche, während die (110)-Oberfläche nur vernachlässigbare Modifikationen erfuhr. Die Gleichgewichtsabstände für die (100)-Oberfläche sind daher nur mit einem Fehler von etwa $\pm 2\%$ anzugeben, vergleichbar der in einer LEED-Analyse erreichbaren Genauigkeit. Schwingungsfrequenzen für die Bewegung einer atomaren Lage um die Gleichgewichtsposition wurden bestimmt und liegen im Bereich dessen, was man aufgrund eines Federmodells erwarten würde. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß für die (110)-Oberflächen die Federn härter sind als im Bulk, während sie sich für die (100)-Oberfläche kaum von den Bulkwerten unterscheiden. Es fehlen leider zum Vergleich experimentelle Daten.

Der Einfluß von der Relaxation zweier Lagen wurde für die Li (100)-Oberfläche untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Werte für den Lagenabstand zwischen der ersten und zweiten Lage schon sehr genau im Rahmen einer Ein-Lagenrelaxation ermittelt werden können. Die numerische Genauigkeit reichte jedoch nicht aus um die Position der zweiten Lage relativ zum Bulkwert auf genauer als $\pm 2\%$ zu bestimmen. Im Rahmen dieser Genauigkeit spielt die Mehrlagenrelaxation keine Rolle.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß sowohl 3-Dimensionalität wie Selbstkonsistenz wesentlich sind um verlässliche Aussagen über Gitterrelaxation machen zu können. Mit diesen Untersuchungen wird zum ersten Mal eine befriedigende systematische Behandlung der Grundzustandseigenschaften von Alkalimetall-Oberflächen vorgelegt, die auch dem Phänomen der Gitterrelaxation Rechnung trägt.

Obwohl die hier vorgestellte Dichtematrixmethode sehr erfolgreich Gitterrelaxation an einfachen Oberflächen von Alkalimetallen beschreibt, sind beim Übergang zu komplizierteren Oberflächen und/oder Übergangsmetallen eine Reihe numerischer Schwierigkeiten zu erwarten. Beim Übergang zu offeneren Oberflächen resultieren die Schwierigkeiten daher, daß wegen des kleineren Gitterlagenabstandes bei der Integration über die Energiedichte (Gl. 4.18-4.22) eine größere Anzahl von Symmetrieeinheiten zu berücksichtigen ist, was die numerische Genauigkeit beeinflusst. Gleichzeitig benötigt man eine größere Variationsmatrix Δ , da das Oberflächengebiet eine größere Anzahl von Gitterlagen beinhaltet. Eine größere Δ -Matrix wirkt sich nachteilig aus, da die nichtlineare Variation zur Energieminimalisierung erschwert wird. Ein gleiches Problem tritt für die Übergangsmetalle auf, da man hier auch dem s, p, und d Charakter der Elektronen Rechnung tragen muß, was ebenfalls zu einer Vergrößerung der Δ -Matrix führt. Außerdem wird für Systeme mit einer anisotropen Fermifläche die Ausführung der $k_{||}$ -Integration erschwert, da die Wahl spezieller Richtungen oder spezieller Punkte sehr empfindlich die Ergebnisse beeinflusst. Im Rahmen einer mikroskopischen Berechnung von Bulk Phononen wurde dieser Effekt ausführlich von Ho, Fu, Harmon, Weber und Hamann [92] diskutiert. Analoge Schwierigkeiten erwarten wir für die Relaxationsstudien. Für kompliziertere Systeme stellt außerdem die Auswahl einer geeigneten Startdichtematrix ein zusätzliches Problem dar. Es läßt sich daher momentan nicht eindeutig vorher-sagen, ob die Dichtematrixmethode für das Studium von Gitterrelaxation an Übergangsmetalloberflächen die optimale Methode ist.

Obwohl eine Vielzahl von Methoden zur selbstkonsistenten Lösung der Schrödingergleichung (Gl. 2.9) existiert, wurden totale Energien für Systeme mit Oberfläche fast ausschließlich für das Jellium Modell bestimmt. Ein Vergleich mit anderen numerischen Verfahren ist daher nicht möglich. Unsere Erfahrungen mit der Dichtematrixmethode lassen jedoch vermuten, daß erfolgreiche Relaxationsstudien am ehesten im Rahmen einer lokalen Beschreibung möglich sind, die es gestattet bei Verschiebung der Atom- oder Ionenrümpfe die lokale Basis starr mit zu verschieben. Dies führt zu nahezu perfekter Abschirmung der Störung, so daß das restliche Selbstkonsistenzproblem nur noch sehr schwach relaxationsabhängig ist. Dies war bei unseren Untersuchungen ein wesentlicher Schritt um hinreichende numerische Genauigkeit zu erhalten.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit habem im vergangenen Jahr neue experimentelle Ergebnisse den hier vorgestellten Untersuchungen besondere Bedeutung zukommen lassen. Es handelte sich dabei um LEED- und Ionen-Channeling-Untersuchungen zur Relaxation der (110)-Oberfläche von Aluminium und Kupfer [93,94] und um EELS und inelastische Streuung von Atomstrahlen zur Messung von Oberflächenphononen von Ni und Ag [95,96].

Die Relaxationsuntersuchungen zeigten einen Mehrlageneffekt für Al(110) und Cu(110), wobei für die Aluminium-Oberfläche bis zu drei atomaren Lagen an der Relaxation beteiligt zu sein scheinen. Unsere hier vorliegenden Untersuchungen an den Alkalimetalloberflächen haben gezeigt, daß eine Berechnung der Gitterrelaxation nur im Rahmen einer selbstkonsistenten dreidimensionalen Behandlung adäquat möglich ist. Die Versuche, Mehrlagenrelaxation im Rahmen eines vereinfachten Modells zu verstehen [97], sind daher mit sehr großer Zurückhaltung zu betrachten. Diese Schwierigkeiten spiegeln sich darin wieder, daß zwar im Einzelfall vernünftige Resultate erzielt werden können, bei einer systematischen Behandlung mehrerer Systeme jedoch immer Schwierigkeiten auftreten [97]. Zur Zeit arbeiten wir daher an einer voll selbstkonsistenten Behandlung der Mehrlagenrelaxation.

Unsere Untersuchungen für die Alkalimetalle lieferten neben dem Phänomen der Relaxation auch Aussagen über die Kraftkonstanten an Oberflächen, die im allgemeinen von den Kraftkonstanten des idealen Festkörpers abweichen. Wie die gemessenen Dispersionskurven von Oberflächenphononen zeigen, ist ein Verständnis der Kraftkonstantenänderung für die Erklärung der beobachteten Dispersionskurven wesentlich [95,96]. Bisher ist man gezwungen, diese Änderungen als externen Parameter zu behandeln oder im Rahmen einfacher Modelle abzuschätzen [95,98]. Die von uns hier vorgestellten Untersuchungen bieten eine Möglichkeit, wenigstens die Änderung der "Inter"-Lagen Kraftkonstanten mikroskopisch zu berechnen. Auch an diesem Problem wird zur Zeit von uns gearbeitet.

Anhang A : Ausdruck für die Dichtematrix Variation

Zur Herleitung des Ausdrucks für die Dichtematrix Variation Gl. (2.17) folgen wir der Arbeit von McWeeney [56]. Dazu betrachten wir ein System von Elektronen, das durch n-besetzte Orbitale beschrieben wird, die durch eine Linearkombination von m-Basis Orbitalen ausgedrückt werden ($n \leq m$). Die Dimension der Dichtematrix ist ($m \times m$). Die Dichtematrix Gl. (2.13) drücken wir zweckmäßigerweise in der folgenden Matrixschreibweise aus

$$\rho_{ji}^0 = \sum_{\alpha}^{\text{besetzt}} \tilde{C}_i^{\alpha*} C_j^{\alpha} \equiv (\underline{T} \underline{T}^+)_{ji} \quad (A1)$$

wobei die Matrix \underline{T} die Dimension ($m \times n$) hat

$$\underline{T} = (\underline{t}^1, \underline{t}^2, \dots, \underline{t}^n) \quad (A2)$$

und der Spaltenvektor \underline{t}^{α} , der den besetzten Zustand α beschreibt, die m-Komponenten $t_i^{\alpha} = C_i^{\alpha}$ hat mit $i = 1, 2, \dots, m$. Wegen der Orthogonalität gilt

$$\underline{t}^{\alpha*} \underline{t}^{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (A3)$$

Wir betrachten nun eine Variation der Matrix \underline{T}

$$\delta \underline{T} = \underline{\Delta} \cdot \underline{T} \quad (A4)$$

mit der beliebigen Variationsmatrix $\underline{\Delta}$ der Dimension ($m \times m$). Dieses $\delta \underline{T}$ enthält Anteile, die schon im von \underline{T} aufgespannten Unterraum enthalten sind. Projiziert man diese heraus so erhält man als neue Matrix \underline{T}'

$$\underline{T}' = \underline{T} + (1 - \rho^0) \underline{\Delta} \underline{T} \quad (A5)$$

denn $(1 - \rho^0)$ projiziert auf den unbesetzten Unterraum. Die neuen Vektoren \underline{t}'^{α} müssen nun erst wieder orthogonalisiert

werden. Dazu benutzen wir die von Löwdin [86] eingeführte symmetrische Orthogonalisierung. Mit

$$\tilde{M} \equiv \tilde{T}'^+ \tilde{T}' \quad (A6)$$

erhalten wir

$$\tilde{\bar{T}} = \tilde{T}' \tilde{M}^{-1/2} \quad (A7)$$

wobei $\tilde{\bar{T}}$ die Bedingung der Orthogonalität erfüllt, denn

$$\tilde{\bar{T}}^+ \tilde{\bar{T}} = \tilde{1} \quad (A8)$$

liefert die Einheitsmatrix.

Für die neue Dichtematrix erhalten wir daher

$$\rho^o + \delta\rho = \tilde{\bar{T}} \tilde{\bar{T}}^+ \quad (A9)$$

Drückt man $\tilde{\bar{T}}$ durch \tilde{T} und $\underline{\Delta}$ aus, so ergibt sich unmittelbar der Ausdruck

$$\rho^o + \delta\rho = [\rho^o + \rho^{oc} \underline{\Delta} \rho^o] \{ \tilde{1} + \rho^o \underline{\Delta} \rho^{oc} \underline{\Delta} \rho^o \}^{-1} [\rho^o + \rho^o \underline{\Delta} \rho^{oc}] \quad (A10)$$

mit dem Komplement $\rho^{oc} \equiv (\tilde{1} - \rho^o)$. Dies ist genau der in Gl. (2.17) angegebene Ausdruck. Die Existenz der Inversen Matrix $\{ \ }^{-1}$ ist mit der Existenz von M^{-1} bei der Orthogonalisierung verknüpft.

Den Ausdruck (A10) wollen wir jetzt umformen unter der Voraussetzung, daß $\underline{\Delta}$ von endlicher Dimension ist. Dazu betrachten wir zunächst die inverse Matrix $\{ \ }^{-1}$.

$$\begin{aligned} \{ \tilde{1} + \rho^o \underline{\Delta} \rho^{oc} \underline{\Delta} \rho^o \}^{-1} &= \tilde{1} - \rho^o \underline{\Delta} \rho^{oc} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} (\underline{\Delta} \rho \underline{\Delta} \rho^{oc})^{n-1} \right] \underline{\Delta} \rho^o \\ &\equiv \tilde{1} - \underline{X} \end{aligned} \quad (A11)$$

wobei $(\rho^{\circ})^2 = \rho^{\circ}$ und $(\rho^{\circ c})^2 = \rho^{\circ c}$ ausgenutzt wurde. Die Matrix \underline{x} läßt sich bei endlicher Dimension von $\underline{\Delta}$ (m x m) schreiben als

$$\underline{x} = \underline{\rho} \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ c} \left[\sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} (\underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ} \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ c})^{m-1} \right] \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ} \quad (\text{A12})$$

wobei $\underline{\rho}^{\circ}$ und $\underline{\rho}^{\circ c}$ die (m x m) Blöcke von ρ° und $\rho^{\circ c}$ sind. Mit den Definitionen

$$\underline{y} = \underline{\Delta} \underline{\rho} \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ c} \quad (\text{A13})$$

$$\underline{\bar{y}} = \underline{\rho}^{\circ c} \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ} \underline{\Delta} \quad (\text{A14})$$

läßt sich dann unmittelbar der Ausdruck (A10) darstellen als

$$\begin{aligned} \underline{\rho}^{\circ} + \delta \underline{\rho} &= \underline{\rho}^{\circ} - \underline{\rho}^{\circ} \underline{\Delta} \underline{\rho}^{\circ c} (1 + \underline{y})^{-1} \underline{\Delta} \underline{\rho} \\ &+ \underline{\rho}^{\circ c} (1 + \underline{y})^{-1} \underline{\Delta} \underline{\rho} + \underline{\rho} \underline{\Delta} (1 + \underline{\bar{y}})^{-1} \underline{\rho}^{\circ c} \\ &+ \underline{\rho}^{\circ c} \underline{\Delta} \underline{\rho} \underline{\Delta} (1 + \underline{\bar{y}})^{-1} \underline{\rho}^{\circ c} \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

Für den Fall, daß wir ein System mit Translationssymmetrie in 2-Dimensionen haben, kann man (A10) zunächst fouriertransformieren. Man erhält dann eine zu (A10) identische Gleichung für jeden Wert des 2-dimensionalen k-Vektors $\underline{k}_{\parallel}$. Hat $\Delta(\underline{k}_{\parallel})$ dann endliche Dimension so erhält man Gl. (A15) für jeden $\underline{k}_{\parallel}$ -Wert und das ist dann genau Gl. (2.21).

Anhang B : Madelung Energie

Der Madelung Term Gl. (3.10) hat die Form

$$E_{\text{Mad}} = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\hat{n}(\underline{r}) \hat{n}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} = \frac{1}{2} \int d\underline{r} \hat{n}(\underline{r}) \phi(\underline{r}) \quad (\text{B1})$$

mit

$$\hat{n}(\underline{r}) = \sum_i \delta(\underline{r} - \underline{R}_i) - \bar{n} \quad (\text{B2})$$

und dem Potential

$$\phi(\underline{r}) = \sum_i \frac{1}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} - \int d\underline{r}' \frac{\bar{n}}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (\text{B3})$$

Um gute Konvergenz bei der Berechnung des Potentials zu erhalten, empfiehlt es sich das Potential aufzuteilen in einen langreichweitigen Anteil den man zweckmäßigerweise im reziproken Raum berechnet und dem Rest, den man im Ortsraum bestimmt. Man erhält [87]

$$\phi(\underline{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\underline{G}} \frac{e^{-G^2/4\epsilon^2}}{G^2} e^{i\underline{G}\underline{r}} + \sum_i \frac{1}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} \text{erfc}(\epsilon|\underline{r} - \underline{R}_i|) - \phi_+(\underline{r}) \quad (\text{B4})$$

wobei durch geeignete Wahl von ϵ das Konvergenzverhalten beider Summen optimiert werden kann. Bei Ω handelt es sich um das Einheitsvolumen während $\text{erfc}(x)$ definiert ist durch

$$\text{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty dz e^{-z^2} \quad (\text{B5})$$

Das Potential $\phi_+(\underline{r})$ rührt vom konstanten Ladungshintergrund her.

Der $G = 0$ Term in Gl. (B4) kompensiert $\phi_+(r)$ und man erhält

$$\phi(\underline{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{e^{-G^2/4\epsilon^2}}{G^2} e^{i\underline{G}\underline{r}} + \sum_i \frac{1}{|\underline{r} - \underline{R}_i|} \operatorname{erfc}(\epsilon |\underline{r} - \underline{R}_i|) - \frac{\pi}{\Omega \epsilon^2} \quad (\text{B6})$$

Setzt man (B6) in (B1) ein, berücksichtigt daß $\int d\underline{r} \phi(\underline{r}) = 0$ ist und schließt den Selbstwechselwirkungsterm aus, so ergibt sich für die Energie pro Teilchen

$$E_{\text{Mad}}/N = \frac{1}{2} \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{e^{-G^2/4\epsilon^2}}{G^2} e^{i\underline{G}\underline{r}} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\underline{R}_0 - \underline{R}_j|} \operatorname{erfc}(\epsilon |\underline{R}_0 - \underline{R}_j|) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\Omega \epsilon^2} \right] \quad (\text{B7})$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht numerisch auswerten.

Für die Berechnung der Änderung der Madelungenergie bei Verschiebung einer Lage von Ionen bietet sich eine andere Form der Darstellung an.

$$\Delta E_{\text{Mad}} = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\hat{n}^v(\underline{r}) \hat{n}^v(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\hat{n}(\underline{r}) \hat{n}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (\text{B8})$$

wobei sich $\hat{n}^v(\underline{r})$ von $\hat{n}(\underline{r})$ dadurch unterscheidet, daß eine Ionenebene m' um λd verschoben wurde. Dabei ist d der ungestörte Lagenabstand. Die Größen $\hat{n}(\underline{r})$ und $\hat{n}^v(\underline{r})$ lassen sich darstellen als

$$\begin{aligned} \hat{n}(\underline{r}) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ n_{2d}^m(\underline{r}_m) \delta(z - z_m) - \bar{n} \left[\Theta(z - z_m + \frac{d}{2}) - \Theta(z - z_m - \frac{d}{2}) \right] \right\} \\ &\equiv \sum_{m=-\infty}^{\infty} n_m(\underline{r}_m, z) \end{aligned} \quad (\text{B9})$$

und

$$\hat{n}^v(\underline{r}) = \hat{n}(\underline{r}) + n_{2d}^{m'}(\underline{r}_m) \{ \delta(z - \tilde{z}_m) - \delta(z - z_m) \} \quad (B10)$$

wobei $\tilde{z}_m = z_m + \lambda d$ ist. Im folgenden werden wir die verschobene Lage immer mit dem Lagenindex $m = 0$ bezeichnen. Die 2-dimensionale Ladungsverteilung ist gegeben durch

$$n_{2d}^m(\underline{r}_m) = \sum_j \delta(\underline{r}_m - \underline{r}_j^m) \quad (B11)$$

wobei sich die Summation über alle Ionenpositionen in der Lage m erstreckt. Mit (B9) und (B10) läßt sich die Änderung der Madelungenergie ausdrücken als

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Mad}} = & \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \left\{ \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m^v(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m'=0}^{\infty} n_{m'}^v(\underline{r}'_m, z') \right) - \right. \\ & \left. \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m'=0}^{\infty} n_{m'}(\underline{r}'_m, z') \right) \right\} \\ & + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \left\{ \left(\sum_{m=-\infty}^0 n_m^v(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m'=-\infty}^0 n_{m'}^v(\underline{r}'_m, z') \right) - \right. \\ & \left. \left(\sum_{m=-\infty}^0 n_m(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m'=-\infty}^0 n_{m'}(\underline{r}'_m, z') \right) \right\} \\ & - \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \left\{ n_{m=0}^v(\underline{r}_m, z) n_{m=0}^v(\underline{r}'_m, z') - \right. \\ & \left. n_{m=0}(\underline{r}_m, z) n_{m=0}(\underline{r}'_m, z') \right\} \quad (B12) \end{aligned}$$

$$= \Delta \sigma_{\text{CL}}(\lambda) + \Delta \sigma_{\text{CL}}(-\lambda) + \tilde{\Delta}(\lambda)$$

Dabei ist $\Delta \sigma_{\text{CL}}(\lambda)$ die Änderung der klassischen Spaltenergie als Folge der Verschiebung einer Lage um den Abstand (λd) . Sie ist definiert durch

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_{\text{CL}}(\lambda) = & \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \left\{ \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m^v(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m^v(\underline{r}'_m, z') \right) \right. \\ & \left. - \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m(\underline{r}_m, z) \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} n_m(\underline{r}'_m, z') \right) \right\} \end{aligned}$$

$$(B13)$$

Explizite Ausdrücke sind im Anhang G angegeben.

Die Größe $\tilde{\Delta}(\lambda)$ ist gegeben durch

$$\tilde{\Delta}(\lambda) = \int d\underline{r}d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \bar{n}[\theta(z-z_0+\frac{d}{2}) - \theta(z-z_0-\frac{d}{2})] \times n_{2d}(\underline{r}) [\delta(z'-z_0-\lambda d) - \delta(z'-z_0)] \quad (\text{B14})$$

Dieser Ausdruck läßt sich mit Hilfe der Poisson Gleichung leicht auswerten und man erhält

$$\tilde{\Delta}(\lambda) = -2\pi \bar{n}^2 d^3 \lambda^2 \quad (\text{B15})$$

Damit ist die relaxationsabhängige Änderung der Madelung Energie durch die relaxationsabhängige Änderung der klassischen Spaltenergie und $\tilde{\Delta}(\lambda)$ angegeben.

Anhang C : Der abstoßende Beitrag des Pseudopotentials

Der abstoßende Beitrag des Pseudopotentials E_R Gl. (3.13) ist gegeben durch

$$E_R^B = \sum_i \int d\underline{r} W_C(|\underline{r} - \underline{R}_i|) \bar{n} \quad (C1)$$

mit

$$W_C(\underline{r}) = \left(\frac{1}{|\underline{r}|} - \frac{1}{R_C} \right) \theta(R_C - |\underline{r}|) \equiv W_C^1(\underline{r}) - W_C^2(\underline{r}) \quad (C2)$$

Ausführung des Integrals liefert unmittelbar

$$E_R^B = 4\pi \bar{n} \frac{1}{3} \frac{R_C^2}{2} \quad (C3)$$

Dieser Term ändert sich bei Änderung der Gitterkonstante a durch die Veränderung von \bar{n} Gl. (3.9). Bei der Verschiebung nur einer Gitterebene dagegen ändert sich E_R^B nicht.

Für ein halbumendliches System haben wir statt E_R^B Gl. (C1)

$$E_R^S = \sum_j \int d\underline{r} W_C(|\underline{r} - \underline{R}_j|) \bar{n} \theta(-z) \quad (C4)$$

zu betrachten wobei die Gittersumme auf den Halbraum $z \leq 0$ beschränkt ist. Der Beitrag σ_{RL} Gl. (5.11) zur Oberflächenenergie ist dann gegeben durch

$$\sigma_{RL} = \frac{1}{2} \bar{n} \left\{ \int_0^{\infty} dz w_C^r(G=0, z) + \int_{-\infty}^0 dz w_C^l(G=0, z) - \int_{-\infty}^{\infty} dz w_C(G=0, z) \right\} \quad (C5)$$

wobei $w_C(G, z)$ die 2-dimensionale Fouriertransformierte von $W_C(\underline{r})$ Gl. (C2) ist und w_C^r, l die Ausdrücke sind, die man bei Beschränkung auf den Halbraum $z \geq 0$ bzw. $z \leq 0$ erhält.

Man erhält für $w_c(G, z)$ den Ausdruck

$$w_c(G, z) = \frac{1}{V_n} \int d\underline{r}_n \sum_i W_c(\underline{r}_n - \underline{r}_i, z - z_i) e^{-iG\underline{r}_n} \quad (C6)$$

$$\equiv w_c^1(G, z) - w_c^2(G, z)$$

mit

$$w_c^1(G, z) = 2\pi \bar{n} \sum_{\ell} \{R_c - |z - z_{\ell}|\} \theta(R_c^2 - (z - z_{\ell})^2) \quad (C7)$$

$$w_c^2(G, z) = \pi \bar{n} \frac{1}{R_c} \sum_{\ell} |R_c^2 - (z - z_{\ell})^2| \theta(R_c^2 - (z - z_{\ell})^2) \quad (C8)$$

wobei die Summation über die mit Ionen besetzten Lagen zu erstrecken sind.

Setzt man (C7) und (C8) in Gl. (C5) ein so erhält man

$$\sigma_{RL} = \pi \bar{n}^2 d \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ -(z_{\ell} - R_c)^2 + \frac{2}{3} R_c^2 - z_{\ell} R_c + \frac{1}{3} \frac{1}{R_c} z_{\ell}^3 \right\} \theta(R_c - z_{\ell}) \quad (C9)$$

mit $z_{\ell} = \frac{1}{2}d + \ell d$ wobei d der Abstand der Ionenlagen im Bulk ist. Für $R_c < \frac{1}{2}d$ verschwindet σ_{RL} . Da die von uns verwendeten R_c -Werte niemals größer als $\frac{3}{2}d$ sind, reduziert sich die Summe in Gl. (C9) auf den $\ell = 0$ Term und σ_R ist dann bei vorgegebenem R_c nur noch eine Funktion von z_0 .

$$\sigma_{RL}(z_0) \equiv \pi \bar{n}^2 d \left\{ -(z_0 - R_c)^2 + \frac{2}{3} R_c^2 - z_0 R_c + \frac{1}{3} \frac{1}{R_c} z_0^3 \right\} \theta(R_c - z_0) \quad (C10)$$

Die relaxationsabhängige Änderung dieses Terms bei einer Verschiebung der Ionenposition z_0 um (λd) ist gegeben durch

$$\Delta \sigma_{RL}(\lambda) = \sigma_{RL}(z_0 - \lambda d) - \sigma_{RL}(z_0) \quad (C11)$$

wobei wir uns auf Relaxationen der letzten Lage beschränkt haben und das Vorzeichen von λ so gewählt wurde, daß $\lambda < 0$ Relaxation einwärts bedeutet.

Anhang D : Störungstheorie

Wir geben hier explizite Ausdrücke für die Bulk Grundzustandseigenschaften der Alkalimetalle an, die man bei einer Behandlung des Pseudopotentials im Rahmen der Störungstheorie erhält. Der elektronische Beitrag $\hat{E}[n]$ Gl. (3.12) nimmt dann die Form an [59]

$$\hat{E}[\bar{n}] = \frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} + \epsilon_c + \epsilon_{BS} \quad (D1)$$

mit dem Bandstrukturbeitrag [58]

$$\epsilon_{BS} = \frac{1}{2} \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{G^2}{4\pi} |V^{PS}(\underline{G})|^2 \left(\frac{1}{\epsilon(\underline{G})} - 1 \right) \bar{n} \quad (D2)$$

wobei $\epsilon(\underline{G})$ die Dielektrizitätsfunktion ist. Für $\epsilon(\underline{G})$ haben wir die Lindhart Funktion benutzt

$$\epsilon(\underline{G}) = 1 + [4/9\pi^4]^{1/3} r_s u(G/2k_F) / (G/2k_F)^2 \quad (D3)$$

mit

$$u(x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1-x^2}{2x} \log \left[\frac{1+x}{1-x} \right] \right\} \quad (D4)$$

und r_s Gl. (3.15).

In Gl. (D1) wurde die Wignerformel Gl. (3.16) zur Beschreibung der Korrelationen benutzt.

Zur Berechnung des Bulkmoduls verwendeten wir den Ausdruck

$$B = -\Omega \frac{dP}{d\Omega} = \Omega \frac{d^2 E}{d\Omega^2} \quad (D5)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \frac{1}{9} r_s \left[r_s \frac{d^2 E}{dr_s^2} - 2 \frac{dE}{dr_s} \right]$$

wobei $\Omega = 4\pi/3 r_s^3$ das Volumen ist und die Energie E Gl. (3.11) bei Verwendung von \hat{E} Gl. (D1) nur noch eine Funktion von \bar{n} und damit r_s ist.

Zur Bestimmung der Phononenfrequenzen haben wir die Eigenwerte der Dynamischen Matrix M [87]

$$\sum_{\beta} M_{\alpha\beta}(\underline{q}) e_{j\beta} = w_j^2 e_{j\alpha} \quad j = 1, \dots, 3, \quad (D5)$$

bestimmt. Die dynamische Matrix haben wir in zwei Anteile aufgespalten

$$M = M^C + M^E \quad (D6)$$

wobei M^C die Coulombwechselwirkung zwischen Ionen in einem homogenen neutralisierenden Ladungshintergrund beschreibt und M^E die Ionenwechselwirkung über die Leitungselektronen erfaßt. In zweiter Ordnung Störungstheorie erhält man für M^E [77]

$$M_{\alpha\beta}^E(\underline{q}) = -w_p^2 \sum_{\underline{h}} \left\{ \frac{(q_{\alpha} + h_{\alpha})(q_{\beta} + h_{\beta})}{|\underline{q} + \underline{h}|^2} F(|\underline{q} + \underline{h}|) - \frac{h_{\alpha} h_{\beta}}{h^2} F(|\underline{h}|) \right\} \quad (D7)$$

mit der Plasmafrequenz w_p , den reziproken Gittervektoren \underline{h} und

$$F(\underline{q}) = \left| \frac{V^{PS}(\underline{q})}{-4\pi/\Omega q^2} \right|^2 \left(\frac{\epsilon(\underline{q}) - 1}{\epsilon(\underline{q})} \right) \quad (D8)$$

Der Ausdruck für M^C kann Ref. [85] unmittelbar entnommen werden. Lösung des Eigenwertproblems Gl. (D5) liefert bei Verwendung des Pseudopotentials Gl. (3.4) die in den Abb. (2-6) dargestellten Phononenspektren.

Anhang E : Auswahl der speziellen Richtungen

Ziel ist es das Integral über die Brillouin-Zone (BZ)

$$I \equiv \int_{\text{BZ}} f(\underline{k}) d\underline{k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \left[2\pi \int_0^{k_0(\theta)} k dk f(k, \theta) \right] \quad (\text{E1})$$

durch einen Ausdruck der Form

$$I = \sum_i \int_0^{k_0(\theta_i)} k dk f(k, \theta_i) \quad (\text{E2})$$

möglichst gut anzunähern wobei Wert darauf gelegt wird, daß die Summe auf wenige Summanden beschränkt ist. Wir entwickeln dazu den Integranden $f(k, \theta)$ nach den Symmetriefunktionen $C_i(\theta)$ des reziproken Gitters

$$f(k, \theta) = f_0(k) + f_1(k) C_1(\theta) + f_2(k) C_2(\theta) + \dots \quad (\text{E3})$$

mit

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C_n(\theta) C_{n'}(\theta) d\theta = \delta_{nn'}$$

Jetzt bestimmt man θ_i so, daß möglichst viele $C_n(\theta_i)$ verschwinden und approximiert dann $f(k, \theta)$ durch $f(k, \theta_i)$.

Zunächst konstruieren wir dazu die $C_n(\theta)$ für die (100)-Symmetrie. Wegen der Symmetrie können nur Funktionen mit geraden Potenzen in $\sin\theta$ und $\cos\theta$ auftreten. Man erhält für die ersten $C_{2n}(\theta)$:

$$\begin{aligned} C_0 &= 1 \\ C_4 &= a[\cos^4\theta + \sin^4\theta - \frac{3}{4}] \\ C_6 &= b[\cos^6\theta + \sin^6\theta - \frac{3}{2}(\cos^4\theta + \sin^4\theta) + \frac{1}{2}] \end{aligned} \quad (\text{E4})$$

Wegen der Symmetrie hat C_2 die Form $C_2 = a[\cos^2\theta + \sin^2\theta]$ und ist damit schon in C_0 enthalten.

Die einfachste Näherung besteht dann darin, daß man θ so bestimmt, daß $C_4(\theta)$ verschwindet. Man erhält als Bedingung für die optimale Richtung θ_0

$$\sin^2\theta_0 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{1/8} \quad . \quad (E5)$$

Wegen der geringeren Symmetrie der (110)-Oberfläche ist $C_2(\theta)$ nicht identisch mit C_0 . Man erhält vielmehr

$$C_2(\theta) = a[\sin^2\theta - \frac{1}{2}] \quad . \quad (E6)$$

Beschränkt man sich wieder auf die einfachste Näherung, so wird θ_0 durch die Forderung $C_2(\theta_0) = 0$ bestimmt und man erhält

$$\sin^2\theta_0 = \frac{1}{2} \quad . \quad (E7)$$

Die so bestimmten speziellen Richtungen wurden unseren Rechnungen zugrunde gelegt.

Anhang F : Fouriertransformierte der Pseudopotentialdichte

Die Fouriertransformierte der Pseudopotentialdichte $n_{PS}(\underline{r})$ Gl. (4.10) ist gegeben durch

$$n_{PS}(\underline{G}, z) = \frac{1}{V_n} \frac{1}{4\pi R_C^2} \sum_i \int d\underline{r}_n e^{-i\underline{G}\underline{r}_n} \delta(\sqrt{(\underline{r}_n - \underline{r}_i)^2 + (z - z_i)^2} - R_C) \quad (F1)$$

wobei die Gitterpositionen \underline{r}_i in Anteile parallel und senkrecht zur z-Richtung zerlegt wurden mit $\underline{r}_i = (\underline{r}_i, z_i)$.

Auswertung des Integrals führt zu

$$n_{PS}(\underline{G}, z) = \frac{1}{\Omega_n} \frac{1}{2R_C} \sum_n \exp(-i\underline{G}\underline{a}^n) J_0(G[R_C^2 - (z - z_n)^2]^{1/2}) \theta(R_C^2 - (z - z_n)^2) \quad (F2)$$

wobei J_0 die Besselfunktion der Ordnung Null ist und \underline{a}^n die Verschiebung des Koordinatenursprungs verschiedener atomarer Ebenen berücksichtigt. Die Summation erstreckt sich über alle Ebenen wobei z_n die Ebenenposition in z-Richtung beschreibt. Ω_n ist das 2-dimensionale Einheitsvolumen.

Anhang G : Klassische Spaltenergie

Wir werden in diesem Anhang die klassische Spaltenergie berechnen und zeigen wie dieser Ausdruck sich bei Relaxation ändert. Wir folgen dabei der Berechnung in Ref [43]. Die klassische Spaltenergie Gl. (5.10) ist definiert durch

$$\sigma_{CL} = - \frac{1}{2A} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|} n^r(\underline{r}) n^e(\underline{r}') \quad (G1)$$

wobei $n^r(\underline{r})$, $n^e(\underline{r})$ die Ladungsverteilungen im rechten bzw. linken Halbraum sind. Definieren wir durch $z = 0$ die Spaltebene so ergibt sich

$$n^r(\underline{r}) = \sum_{\substack{i \\ z_i \geq 0}} \delta(\underline{r} - \underline{R}_i) - \bar{n} \theta(z) \quad (G2)$$

$$n^l(\underline{r}') = \sum_{\substack{i \\ z_i \leq 0}} \delta(\underline{r}' - \underline{R}_i) - \bar{n} \theta(-z) \quad (G3)$$

mit der Dichte \bar{n} des Jellium Modells Gl. (3.9). Zweckmäßigerweise drücken wir $n^{r,l}(\underline{r})$ durch eine Summe über Symmetrieeinheiten in z -Richtung aus. In Abb. 23 ist die Symmetrie dargestellt. Man erhält

$$\begin{aligned} n^r(\underline{r}) &= \sum_{m=0}^{\infty} \bar{n} d \sum_G \sum_{j \in \text{Zelle}} e^{iG(\underline{r}-\underline{r}_j)} \delta(z-z_j^m - m(Nd)) - \bar{n} \sum_{m=0}^{\infty} [\theta(z - m(Nd)) \\ &\quad - \theta(z - m(Nd))] \\ &\equiv \sum_{m=0}^{\infty} n_m^r(\underline{r}) \end{aligned} \quad (G4)$$

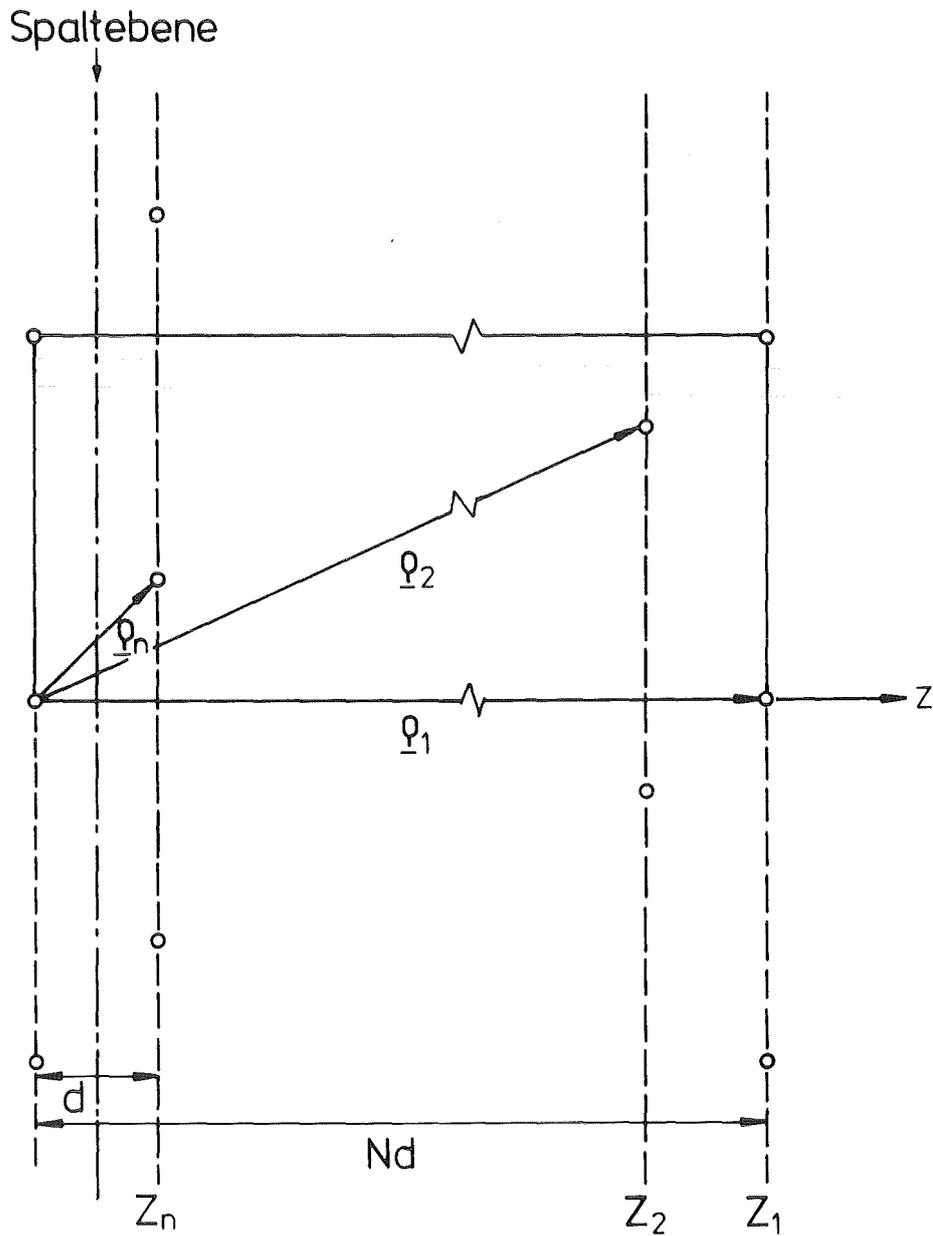


Abb. 23

Symmetrieeinheit für die Berechnung der klassischen Spaltenergie

$$n^{\ell}(\underline{r}) = \sum_{m=-1}^{-\infty} \bar{n} d \sum_G \sum_{j \in \text{Zelle}} e^{iG(\underline{\rho} - \underline{\rho}_j)} \delta(z - z_j^m - m(Nd)) - \bar{n} \sum_{m=-1}^{\infty} [\Theta(-z - m(Nd)) - \Theta(-z - (m-1)(Nd))] \equiv \sum_{m=-1}^{-\infty} n_m^{\ell}(\underline{r}) \quad (G5)$$

Wir haben benutzt, daß die Symmetrieeinheit in z-Richtung N Ionenlagen enthält. Die Ionenpositionen innerhalb der Symmetrieeinheit sind durch die Koordinaten $(\underline{\rho}_j, z_j)$ gegeben. Die Bedeutung dieser Koordinaten kann der Abb. 23 entnommen werden.

Als ersten Schritt zur Berechnung von σ_{CL} Gl. (G1) bestimmen wir das Potential für eine Symmetrieeinheit

$$\phi_m(\underline{r}) = \int d\underline{r}' \frac{n_m(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (G6)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int d\underline{K} \int dz' d\rho' \frac{e^{-K|z-z'|}}{K} e^{i\underline{K}(\underline{\rho} - \underline{\rho}')} n_m(\underline{\rho}', z') \quad (G7)$$

wobei \underline{K} ein 2-dimensionaler Vektor ist und die Identität

$$\frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} = \frac{1}{2\pi} \int d\underline{K} \frac{e^{-K|z-z'|}}{K} e^{i\underline{K}(\underline{\rho} - \underline{\rho}')} \quad (G8)$$

benutzt wurde. Die Vektoren \underline{K} und $\underline{\rho}$ sind die Projektionen der Vektoren \underline{k} und \underline{r} auf die Ebene parallel zur Oberflächenebene. Setzt man $n_m^{\ell}(\underline{r})$ Gl. (G4, G5) in Gl. (G6) ein, so erhält man

$$\phi_m(\underline{r}) = 2\pi \bar{n} d \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G} e^{iG\underline{\rho}} \sum_{j \in \text{Zelle}} e^{-iG\underline{\rho}_j} e^{-G|z - (z_j^m + m(Nd))|} \quad (G9)$$

Die Positionen z_j^m innerhalb einer Symmetrieeinheit sind für den Fall, daß wir keine Gitterrelaxation betrachten, unabhängig von der betrachteten Symmetrieeinheit. Der $G = 0$ Term tritt wegen der Ladungsneutralität nicht auf. Er wurde durch die Beiträge die von der konstanten Dichte \bar{n} herrühren kompensiert. Für die Spaltenergie Gl. (G1) ergibt sich mit Gl. (G9)

$$\sigma_{CL} = \bar{n}d \ 4\pi^3 \frac{1}{A} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{G} \sum_{m'=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{-\infty} \sum_{j'} \sum_j e^{-iG(\rho_j - \rho_{j'})} e^{-G|z_j^{m'} + m'(Nd) - z_j^m - m(Nd)|} \quad (G10)$$

und ohne Relaxation erhält man unmittelbar ($z_{j'}^{m'} = z_{j'}^m$; $z_j^m = z_j$)

$$\sigma_{CL} = \bar{n}d \ 4\pi^3 \frac{1}{A} \sum_{G \neq 0} \left(\sum_{j'} e^{iG\rho_{j'}} e^{-Gz_{j'}} \right) \left(\sum_j e^{-iG\rho_j} e^{Gz_j} \right) \times \frac{1}{G} \frac{e^{-GNd}}{1 - e^{-GNd}} \frac{1}{1 - e^{-GNd}}$$

Dieser Ausdruck wurde auch in Ref. [88] erhalten.

Die relaxationsabhängige Änderung von σ_{CL} ist definiert durch

$$\Delta\sigma_{CL} = \frac{1}{2A} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \{ \bar{n}^r(\underline{r}) \bar{n}^r(\underline{r}') - n^r(\underline{r}) n^r(\underline{r}') \} \quad (G12)$$

wobei

$$\bar{n}^r(\underline{r}) = \sum_{\substack{i \\ z_i \geq 0}} \delta(\underline{r} - \bar{\underline{R}}_i) - \bar{n} \theta(z) \equiv \bar{n}^{r, ion}(\underline{r}) - \bar{n} \theta(z) \quad (G13)$$

mit den verschobenen Positionen $\bar{\underline{R}}_i$ ist und $n^r(\underline{r})$ Gl. (G3) die entsprechende Dichte ohne Verschiebung ist. Mit der Einführung der lagenabhängigen Dichten $\bar{n}_m^{ion}(\underline{r})$ in Analogie zu Gl. (G5) erhält man dann

$$\Delta\sigma_{CL} = \frac{1}{2A} \int d\underline{r} \sum_{m, m'=0}^{\infty} \{ \bar{n}_m^{ion}(\underline{r}) \bar{\phi}_{m'}^{ion}(\underline{r}) - n_m^{ion}(\underline{r}) \phi_{m'}^{ion}(\underline{r}) \} \quad (G14) \\ - \frac{1}{2A} 2\bar{n} \int d\underline{r} \theta(z) \sum_{m=0}^{\infty} [\bar{\phi}_m^{ion}(\underline{r}) - \phi_m^{ion}(\underline{r})]$$

wobei $\phi_m^{\text{ion}}(\underline{r})$ in Analogie zu Gl. (G9) gegeben ist durch

$$\phi_m^{\text{ion}}(\underline{r}) = 2\pi \bar{n}d \sum_G \frac{1}{G} e^{\frac{iG\rho}{G}} \sum_{j \in \text{Zelle}} e^{-\frac{iG\rho}{G} j} e^{-G|z - (z_j^m + m(Nd))|} \quad (\text{G15})$$

und $\bar{\phi}_m^{\text{ion}}(\underline{r})$ sich nur dadurch von $\phi_m^{\text{ion}}(\underline{r})$ unterscheidet, daß die Lagenpositionen z_j^m durch die verschobenen Positionen \bar{z}_j^m ersetzt sind. Der Ausdruck (G14) läßt sich umformen zu

$$\Delta\sigma_{\text{CL}} = \frac{1}{2A} \int d\underline{r} \sum_{m,m'=0}^{\infty} \{ \Delta n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \phi_{m'}(\underline{r}) + n_m(\underline{r}) \Delta\phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) + \Delta n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \Delta\phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) \} \quad (\text{G16})$$

wobei

$$\Delta n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) = \bar{n}_m^{\text{ion}}(\underline{r}) - n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \quad (\text{G17})$$

$$\Delta\phi_m^{\text{ion}}(\underline{r}) = \bar{\phi}_m^{\text{ion}}(\underline{r}) - \phi_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \quad (\text{G18})$$

die Änderungen der Dichte bzw. des Potentials im Symmetriebereich m sind. Zweckmäßigerweise schreibt man $\Delta\sigma_{\text{CL}}$ Gl. (G16) in der Form

$$\Delta\sigma_a = \frac{1}{2A} \int d\underline{r} \sum_{m,m'=0}^{\infty} 2 n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \Delta\phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) + \Delta n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \Delta\phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) - \frac{1}{A} \bar{n} \int_0^{\infty} dz \int d\underline{\rho} \sum_{m=0}^{\infty} \Delta\phi_m^{\text{ion}}(\underline{\rho}, z) \equiv 2J_1 + J_2 - 2J_3 \quad (\text{G19})$$

mit

$$J_1 \equiv \frac{1}{2A} \int d\underline{r} \sum_{m,m'=0}^{\infty} n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \Delta\phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) \quad (\text{G20})$$

$$J_2 \equiv \frac{1}{2A} \int d\underline{r} \sum_{m,m'=0}^{\infty} \Delta n_m^{\text{ion}}(\underline{r}) \Delta \phi_{m'}^{\text{ion}}(\underline{r}) \quad (\text{G21})$$

$$J_3 \equiv \frac{1}{2A} \int d\underline{\rho} \int_0^{\infty} dz \bar{n} \sum_{m=0}^{\infty} \Delta \phi_m^{\text{ion}}(\underline{\rho}, z) \quad (\text{G22})$$

Beschränkt man sich auf Verschiebungen innerhalb der ersten Symmetrieeinheit ($m=0$) so ergibt sich

$$\begin{aligned} J_1 &= \pi(\bar{n}d)^2 \sum_{\underline{G}} \frac{1}{G} \sum_{j,j'} e^{i\underline{G}(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} \sum_{m=0}^{\infty} [e^{-G|z_j - \bar{z}_{j'} + m(Nd)|} \\ &\quad - e^{-G|z_j - z_{j'} + m(Nd)|}] \\ &= \pi(\bar{n}d)^2 \sum_{\underline{G}' \neq 0} \frac{1}{G'} \frac{1}{e^{GNd-1}} \sum_{j,j'} e^{i\underline{G}'(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} e^{-G(z_j - z_{j'})} [e^{-Gd\lambda_{j'} - 1}] \\ &\quad + \pi(\bar{n}d)^2 \sum_{\underline{G}} \frac{1}{G} \sum_{j,j'} e^{i\underline{G}(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} [e^{-G|z_j - z_{j'} + d\lambda_{j'}|} - e^{-G|z_j - z_{j'}|}] \\ &\quad + \pi(\bar{n}d)^2 \sum_j \lambda_j^2 d + J_3 \end{aligned} \quad (\text{G23})$$

wobei $\bar{z}_{j'} = z_{j'} - \lambda_{j'} d$ benutzt wurde.

Für J_2 erhält man unmittelbar

$$\begin{aligned} J_2 &= \pi(\bar{n}d)^2 \sum_{\underline{G}} \frac{1}{G} \sum_{j,j'} e^{-i\underline{G}(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} [e^{-G|z_j - z_{j'} - (\lambda_j - \lambda_{j'})d|} \\ &\quad - e^{-G|z_j - z_{j'} + \lambda_{j'}d|} \\ &\quad - e^{-G|z_j - z_{j'} - \lambda_j d|} + e^{-G|z_j - z_{j'}|}] \end{aligned} \quad (\text{G24})$$

Mit den Ausdrücken Gl. (G23) und (G24) erhält man für die Änderung der klassischen Spaltenergie Gl. (G19)

$$\begin{aligned}
 \Delta\sigma_{\text{CL}} = & 2\pi(\bar{n}d)^2 d \left\{ \sum_j \lambda_j^2 \right. \\
 & + \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{1}{dG} \frac{1}{e^{GNd-1}} \sum_{jj'} e^{-i\underline{G}(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} e^{-G(z_j - z_{j'})} [e^{-Gd\lambda_{j-1}}] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{1}{dG} \sum_{jj'} e^{-i\underline{G}(\underline{\rho}_j - \underline{\rho}_{j'})} e^{-G|z_j - z_{j'} - (\lambda_j + \lambda_{j'})d|} \\
 & \left. - e^{-G|z_j - z_{j'}|} \right\} \quad (\text{G22})
 \end{aligned}$$

Für den Fall, daß nur die erste Gitterebene verschoben ist (d.h. $\lambda_j \neq 0$ nur für $j = 1$) läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen zu

$$\Delta\sigma_{\text{CL}} = 2\pi(\bar{n}d)^2 d [\lambda_1^2 + F(\lambda_1)] \quad (\text{G23})$$

mit

$$F(\lambda_1) = \sum_{\underline{G} \neq 0} \frac{1}{Gd} \frac{1}{e^{GNd-1}} (e^{-Gd\lambda_1-1}) u(\underline{G}) \quad (\text{G24})$$

und

$$u(\underline{G}) = \sum_{j=1}^N \cos(\underline{G}\underline{\rho}_j) e^{(j-1)Gd} \quad (\text{G25})$$

In der Tabelle XV sind die Parameter für die kubisch raumzentrierten (110) und (100)-Oberflächen angegeben.

Tabelle XV Parameter für die Berechnung der klassischen Spaltenergie

	(110)-Oberfläche	(100)-Oberfläche
α	$\frac{a}{2} \sqrt{2}$	$\frac{a}{2}$
N	2	2
z_1	$a\sqrt{2}$	a
z_2	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\frac{a}{2}$
G	$\frac{2\pi}{a} \sqrt{\left(\frac{m-n}{2}\right)^2 + (m+n)^2}$	$\frac{2\pi}{a} \sqrt{m^2 + n^2}$
$e^{-iG\rho_1}$	1	1
$e^{-iG\rho_2}$	$(-1)^{m+n}$	$(-1)^{m+n}$

Referenzen

- 1 Electron Spectroscopy for Surface Analysis in "Topics in Current Physics" Vol. 4
Editor: H. Ibach (Springer, 1977)
- 2 Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
Editors: B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis
(Wiley, 1978)
- 3 Photoemission in Solids in "Topics in Applied Physics"
Vol. 26/27
Editors: M. Cardona, L. Ley (Springer, 1978)
- 4 F. Jona
J. Phys. C 11, 4271 (1978)
- 5 T. Engel, K.H. Rieder in "Structural Studies of Surfaces"
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 91
(Springer, 1982)
- 6 P. Eisenberger, P. Citrin, R. Hewitt, B. Kimcaid in
"CRC Reviews in Solid State and Materials
Sciences", 10, 191 (1981)
- 7 G. Ertl in "CRC Reviews in Solid State and Materials Sciences"
10, 349 (1982)
- 8 M.A. Van Hove
Surface Sci. 80, 1 (1979)
- 9 S. Anderson, J.B. Pendry, P.M. Echenique
Surface Sci. 65, 539 (1977)
- 10 F.W. Saris et al.
Surface Sci. 79, 212 (1979)
- 11 D.A. King, G. Thomas
Surface Sci. 92, 201 (1980)
- 12 R.A. Barker, P.J. Estrup
J. Chem. Phys. 74, 1442 (1981)

- 13 R.A. Barker, P.J. Estrup
J. Vac. Sci. Technol. 18, 549 (1981)
- 14 G. Ertl, P.R. Norton, J. Rüstig
Phys. Rev. Lett. 49, 177 (1982)
- 15 J.A. Appelbaum, D.R. Hamann
Solid State Commun. 27, 881 (1978)
- 16 C.S. Wang, A.J. Freeman
Phys. Rev. B 19, 793 (1979)
- 17 F.J. Arlinghaus, J.G. Gay, J.R. Smith
Phys. Rev. B 23, 5152 (1981)
- 18 K. Medick, L. Kleinmann
Phys. Rev. B 22, 5768 (1980)
D.C. Wang, A.J. Freeman, H. Krakauer, M. Posternak
Phys. Rev. B 23, 1685 (1981)
- 19 R.W. Hardy, R.E. Allen
Solid State Commun. 19, 1 (1976)
Surface Sci 61, 177 (1976)
- 20 G.P. Alldredge, L. Kleinmann
Phys. Rev. B 10, 559 (1974)
- 21 J.A. Appelbaum, D.R. Hamann
Phys. Rev. B 6, 2166 (1972)
- 22 P. Hohenberg, W. Kohn
Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- 23 V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams
"Calculated Electronic Properties of Metals"
(Pergamon, 1978)
- 24 B.N. Harmon, W. Weber, D.R. Hamann
Phys. Rev. B 25, 1109 (1982)
- 25 N.D. Lang, W. Kohn
Phys. Rev. B 1, 4555 (1970)

- 26 N.D. Lang, W. Kohn
Phys. Rev. B 3, 1215 (1971)
- 27 R. Monnier, J.P. Perdew
Phys. Rev. Lett. 37, 1286 (1976)
- 28 R. Monnier, J.P. Perdew
Phys. Rev. B 17, 2595 (1978)
Phys. Rev. B 22, 1124 (1980)
- 29 R. Monnier, J.P. Perdew, D.C. Langreth, J.W. Wilkins
Phys. Rev. B 18, 656 (1978)
- 30 G. Paasch, M. Hietschold
phys. stat. sol. (b) 67, 743 (1975)
- 31 M. Hietschold, G. Paasch, P. Ziesche
phys. stat. sol. (b) 70, 653 (1975)
- 32 V. Sahni, C. Q. Ma Phys. Rev. B 20, 3511 (1979)
V. Sahni, C. Q. Ma Phys. Rev. B 22, 5987 (1980)
- 33 C. Q. Ma, V. Sahni Phys. Rev. B 20, 2291 (1979)
- 34 V. Sahni, J.P. Perdew, J. Gruenebaum
Phys. Rev. B 23, 6512 (1981)
- 35 J.H. Rose, J.F. Dobson
Solid State Commun. 37, 91 (1981)
- 36 J.F. Dobson, J.H. Rose
J. Phys. C 15, 7429 (1982)
- 37 K.P. Bohnen, S.C. Ying
Phys. Rev. B 22, 1806 (1980)
- 38 M.W. Finnis, V. Heine
J. Phys. F 4, L37 (1974)
- 39 G.P. Alldredge, L. Kleinmann
J. Phys. F 4, L207 (1974)

- 40 G.P. Alldredge, L. Kleinmann
Phys. Lett. 48 A, 337 (1974)
- 41 G. Tejedor, F. Flores
Solid State Commun. 17, 995 (1975)
- 42 G. Tejedor, F. Flores
J. Phys. F 6, 1647 (1976)
- 43 U. Landmann, R.N. Hill, M. Mostoller
Phys. Rev. B 21, 448 (1980)
- 44 J.P. Perdew, R. Monnier
J. Phys. F 10, L287 (1980)
- 45 J. P. Perdew
Phys. Rev. B 25, 6291 (1982)
- 46 M. Hietschold, G. Paasch, J. Bartos
phys. stat. sol. (b) 101, 239 (1980)
- 47 K.P. Bohnen
Surface Sci. 115, L96 (1982)
- 48 R.P. Gupta
Phys. Rev. B 23, 6265 (1981)
- 49 M. Rasolt, M. Mostoller
Phys. Rev. B 23, 3774 (1981)
- 50 K. Masuda
Surface Sci. 97, L320 (1980)
- 51 G. Allan, M. Lannoo
phys. stat. sol. (b) 74, (1976)
- 52 W.A. Harrison
Pseudopotentials in the Theory of Metals (Benjamin, 1966)
- 53 S.C. Ying
J. Phys. (Paris) 38, C4-184 (1977)

- 54 O. Gunnarsson, B.J. Lundquist
Phys. Rev. B 13, 4274 (1976)
- 55 W. Kohn, L. Sham
Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
- 56 R. McWeeney
Rev. Mod. Phys. 32, 35 (1960)
- 57 J.V. Abarenkov, V. Heine
Phil. Mag. 12, 529 (1965)
- 58 N.W. Ashcroft, D.C. Langreth
Phys. Rev. 155, 682 (1967)
- 59 D.D. Ling, C.D. Gelatt
Phys. Rev. B 22, 557 (1980)
- 60 D.L. Price, K.S. Singwi, M.P. Tosi
Phys. Rev. B 2, 2983 (1970)
- 61 P.K. Lam, M.L. Cohen, A. Zunger
Phys. Rev. B 22, 1698 (1980)
- 62 T.M. Yin, M.L. Cohen
Phys. Rev. B 25, 4317 (1982)
- 63 P.K. Lam, M.L. Cohen
Phys. Rev. B 25, 6139 (1982)
- 64 D. Pines
Elementary Excitations in Solids (Benjamin, 1963) Gl. 3.58
- 65 D. Pines, P. Nozieres
The Theory of Quantum Liquids (Benjamin, New York, 1966)
Vol. I, p. 326-333
- 66 D.M. Ceperley
Phys. Rev. B 18, 3126 (1978)
- 67 J.P. Perdew, A. Zunger
Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)

- 68 W. Kohn
Phys. Rev. B 7, 4388 (1973)
- 69 F.S. Ham
Phys. Rev. 128, 82 (1962)
- 70 L. Dagens, F. Perrot
Phys. Rev. B 8, 1281 (1973)
- 71 A. Veillard
Theor. chim. Acta 12, 405 (1968)
- 72 A.J.H. Wachters
J. Chem. Phys. 52, 1033 (1970)
- 73 D. Sen, S.K. Sarkar
Phys. Rev. B. 22, 1856 (1980)
- 74 A.D.B. Woods, B.N. Brookhouse, R.H. March, A.T. Stewart
Phys. Rev. 128, 1112 (1962)
- 75 R.A. Cowley, A.D.B. Woods, G. Dolling
Phys. Rev. 150, 487 (1966)
- 76 H.G. Smith, G. Dolling, R.M. Nicklow, P.R. Vijayaraghavan,
M.K. Wilkinson in
"Neutron Inelastic Scattering" Vol. I, p. 149
(International Atomic Energy Agency, Vienna 1968)
J.R.D. Copley, B.N. Brockhouse, S.H. Chen in "Neutron
Inelastic Scattering", Vol. I, p. 209 (1968)
- 77 S.H. Vosko, R. Taylor, G.H. Keech
Can. J. Phys. 43, 1178 (1965)
- 78 A. Bansil
Solid State Commun. 16, 885 (1975)
- 79 W.R. Tyson, W.A. Miller
Surface Sci. 62, 267 (1977)

- 80 J. Hölzl, F.K. Schulte
Work Function in Metals in
"Springer Tracts in Modern Physics", Vol. 85
(Springer, 1979)
- 81 D.C. Langreth, J.P. Perdew
Phys. Rev. B 21, 5469 (1980)
- 82 F.V. Klimenko, M.K. Medvedev
Soviet Physics Solid State 10, 1563 (1969)
- 83 R. Blaszczyn, M. Blaszczyn, R. Meclewski
Surface Sci. 51, 396 (1975)
- 84 L.W. Swansson, R.W. Strayer
J. Chem. Phys. 48, 2421(1968)
- 85 C.B. Clark
Phys. Rev. 109, 1133 (1958)
- 86 P.O. Löwdin
J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)
- 87 A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova
Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation
in "Solid State Physics" Sup. 3
Editors: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull
(Academic Press, 1971)
- 88 G. Paasch, H. Hietschold
phys. stat. sol. (b) 83, 209 (1977)
- 89 D. Wallace
Phys. Rev. 182, 782 (1969)
- 90 K. Gschneidner in
"Solid State Physics" Vol. 16,
Editors: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull
(Academic Press, 1964)
- 91 R. Taylor, A.H. Mac Donald
J. Phys. F 10, L181 (1980)
- 92 K.M. Ho, C.L. Fu, B.N. Harmon, W. Weber, D.R. Hamann
Phys. Rev. Lett. 49, 673 (1982)

- 93 H.B. Nielsen, J.N. Andersen, L. Petersen, D.L. Adams
J. Phys. C 15, L 1113 (1982)
- 94 D.L. Adams, H.B. Nielsen, J.N. Andersen
Surface Sci. 128, 294 (1983)
H.L. Davis, J.R. Noonan
Surface Sci. 126, 245 (1983)
J. Stensgaard, R. Feidenhans'l, J.E. Sorensen
Surface Sci. 128, 281 (1983)
- 95 S. Lehwald, J.M. Szeftel, H. Ibach, T.S. Rahman, D.L. Mills
Phys. Rev. Lett. 50, 518 (1983)
J.M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman,
J.E. Black, D.L. Mills
Phys. Rev. Lett. 51, 268 (1983)
- 96 R.B. Doak, U. Harten, J.P. Toennies
Phys. Rev. Lett. to be published
J.P. Toennies
J. Vac. Sci. Technol. to be published
- 97 R.N. Barnett, Uzi Landman, C.L. Cleveland
Phys. Rev. B 27, 6534 (1983)
Phys. Rev. B 28, 1685 (1983)
- 98 Joost W.M. Frenken, J.F. van der Veen, G. Allan
Phys. Rev. Lett. 51, 1876 (1983)