

**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6881

**Ab-initio-Untersuchungen zur Gitterdynamik  
von Edel- und Übergangsmetallen  
und deren Oberflächen**

Rolf Heid

Institut für Festkörperphysik

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik  
der Universität Regensburg  
genehmigte Habilitationsschrift  
zur Anerkennung der Lehrbefähigung im Fachgebiet Physik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2003

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ab-initio-Untersuchungen der harmonischen Gitterdynamik von Edel- und Übergangsmetallen und deren Oberflächen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Es wird zuerst durch Kombination der Dichtefunktional-Störungstheorie mit der Mixed-basis-Methode ein neues Verfahren entwickelt, welches eine effiziente Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften auch im Falle stärker lokalisierter Valenzelektronen erlaubt. Damit können vollständige Phononenspektren als auch Informationen über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhalten werden. Anhand der Volumengitterdynamik einiger Übergangsmetalle wird die Effizienz dieser Methode im Vergleich zu alternativen Frozen-phonon-Techniken demonstriert. Im Falle des Ru werden neuartige Anomalien im Phononenspektrum vorhergesagt, welche sich auf die Kopplung an elektronische Zustände in der Nähe der Fermi-Energie zurückführen lassen. Der Hauptteil dieser Arbeit behandelt Anwendungen der Störungstheorie auf die Gitterdynamik von Oberflächen. Grundlegende Zusammenhänge zwischen Oberflächenrelaxation und Oberflächenphononen werden am Beispiel der niederindizierten Ag-Oberflächen untersucht. Durch Simulation des He-Streuwirkungsquerschnitts unter Verwendung der Ab-initio-Phononenspektren wird gezeigt, daß die in He-Streuexperimenten an Ag(100) und Ag(111) beobachteten „Longitudinalen Resonanzen“ sich teilweise auf einen für die He-Streuung spezifischen Interferenzterm zurückführen lassen. Die Oberflächengitterdynamik eines Übergangsmetalls als auch der Einfluß von Adsorbaten auf die Schwingungseigenschaften wird anhand des Adsorbatsystems O/Ru(0001) untersucht. Im Gegensatz zu den Ag-Oberflächen findet man für die Ru(0001)-Oberfläche größere strukturelle und gitterdynamische Modifikationen. Dies führt zu ausgeprägt anomalen Dispersionskurven niederenergetischer Oberflächenmoden, die teilweise durch die Anomalien im Volumenmaterial beeinflusst sind. Die Wirkung eines chemisorbierten Adsorbats wird am Beispiel der beiden Sauerstoffphasen O(1×1) und O(2×1) auf Ru(0001) untersucht. In beiden Fällen wird die Existenz einer hochfrequenten Substratmode vorhergesagt, deren Frequenz deutlich oberhalb des Volumenspektrums liegt. Dieses außergewöhnliche Phänomen läßt sich auf eine unerwartet große Versteifung der interatomaren Kopplung in der ersten Lage zurückführen, und konnte experimentell bestätigt werden. Schließlich werden die Dispersionskurven der Adsorbatmoden im Lichte der berechneten gitterdynamischen Adsorbat-Adsorbat-Kopplung analysiert.

# Ab initio investigations on the lattice dynamics of noble and transition metals and their surfaces

## Abstract

In this work ab initio investigations of the harmonic lattice dynamics of noble and transition metals and their surfaces are carried out in the framework of density functional theory. A new approach is developed by combining density functional perturbation theory with the mixed-basis method, which allows an efficient calculation of lattice dynamical properties also for crystals with stronger localized valence electrons. This method provides complete phonon spectra and in addition information about the electron-phonon interaction. The efficiency of this method with respect to alternative frozen-phonon techniques is demonstrated for the bulk lattice-dynamics of several transition metals. In the case of Ru, new types of phonon anomalies are predicted, which have their origin in the specific coupling to electronic states in the vicinity of the Fermi surface. The main part of this work is devoted to applications of the perturbation theory to the lattice dynamics of surfaces. Fundamental relations between surface relaxation and surface phonons are studied for the case of low-indexed Ag surfaces. By simulation of the He-scattering cross section using ab initio phonon spectra it can be shown that the "longitudinal resonances" observed in He-scattering experiments on Ag(100) and Ag(111) can be partly explained by an interference term which is specific to He scattering. The surface lattice dynamics of a transition metal and the influence of adsorbates on the vibrational properties is investigated for the O/Ru(0001) adsorbate system. In contrast to the Ag surfaces, larger structural and dynamical modifications are found for the clean Ru(0001) surface. As a consequence, pronounced anomalies in the surface dispersion curves occur, which are partly induced by the phonon anomalies of the bulk. The influence of a chemisorbed adsorbate is studied for the examples of the two oxygen phases O(1×1) and O(2×1) on Ru(0001). In both cases the existence of a high-frequency substrate mode is predicted, which lies well above the bulk spectrum. This unusual phenomenon can be traced back to an unexpected huge stiffening of the interatomic coupling within the first substrate layer, and could be confirmed experimentally. Finally, the adsorbate dispersion curves are analyzed in the light of the calculated lattice dynamical adsorbate-adsorbate couplings.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Thema der Arbeit</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Ziele und Organisation der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b><i>First-principles</i>-Gitterdynamik</b>	<b>7</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	7
2.2	Elektronentheorie . . . . .	9
2.2.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	9
2.2.2	<i>Mixed-basis</i> -Pseudopotentialverfahren . . . . .	11
2.3	<i>Ab-initio</i> -Methoden zur Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften . . .	14
2.3.1	Ortsraumverfahren . . . . .	15
2.3.2	Lineare-Antwort-Theorie . . . . .	16
2.4	Verallgemeinerte Superzellenmethode . . . . .	21
2.5	Dichtefunktional-Störungstheorie im <i>Mixed-basis</i> -Verfahren . . . . .	24
2.5.1	Lineare-Dichte-Antwort . . . . .	24
2.5.2	Kraftkonstantenmatrix . . . . .	27
2.5.3	Implementierung im <i>Mixed-basis</i> -Verfahren . . . . .	29

---

<b>3</b>	<b>Gitterdynamik elementarer Metalle</b>	<b>33</b>
3.1	fcc-Übergangsmetalle: Rh und Ir . . . . .	34
3.1.1	Anwendung der verallgemeinerten Superzellenmethode . . . . .	35
3.1.2	Resultate . . . . .	37
3.2	hcp-Übergangsmetalle . . . . .	40
3.2.1	Phononenspektren von Ru, Tc und Y . . . . .	41
3.2.2	Analyse der Phononenanomalien in Ru und Tc . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Gitterdynamik von Metalloberflächen</b>	<b>51</b>
4.1	Ein kurzer Literaturüberblick . . . . .	51
4.1.1	Experimentelle Techniken . . . . .	51
4.1.2	Theoretische Methoden . . . . .	52
4.2	Oberflächen von Silber . . . . .	58
4.2.1	Volumeneigenschaften . . . . .	59
4.2.2	Strukturelle Eigenschaften der Ag-Oberflächen . . . . .	59
4.2.3	Gitterdynamik der Ag(110)-Oberfläche . . . . .	62
4.2.4	Phononen und Oberflächenspannung . . . . .	66
4.2.5	Gitterdynamik der Ag(100)- und Ag(111)-Oberflächen . . . . .	68
4.3	Das Adsorbatsystem O auf Ru(0001) . . . . .	83
4.3.1	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	86
4.3.2	Interatomare Wechselwirkung: Adsorbat-induzierte Versteifung . . . . .	90
4.3.3	Gitterdynamik der Substratmoden . . . . .	92
4.3.4	Adsorbatmoden . . . . .	103
4.3.5	Einfluß der Nullpunktsschwingungen auf die Relaxation von Ru(0001)110	

---

<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A Verallgemeinerungen der <i>Mixed-basis</i>-Störungstheorie</b>	<b>119</b>
A.1 Fraktionelle Besetzungszahlen . . . . .	119
A.2 <i>Partial-core corrections</i> . . . . .	123
<b>B Beschreibung der Implementierung</b>	<b>125</b>
B.1 Kurzbeschreibung des Programmpakets PERT . . . . .	125
B.2 Variationseigenschaft . . . . .	127
B.3 Technische Details . . . . .	130
B.3.1 Faktorisierung des linearen Gleichungssystems . . . . .	130
B.3.2 Verallgemeinertes Broyden-Verfahren . . . . .	131
<b>C Berechnung der HAS-Spektren</b>	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Dank</b>	<b>159</b>





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Konvergenzverhalten der <i>Mixed-basis</i> -Dichtefunktional-Störungstheorie . . .	31
3.1	Gemittelte Kraftkonstanten von Rh und Tc . . . . .	37
3.2	Phononendispersionskurven und -zustandsdichten von Rh und Ir . . . . .	39
3.3	Phononendispersionskurven und -zustandsdichten von Ru, Tc und Y . . . . .	43
3.4	Phononendispersionskurven der [001]-Richtung von Tc . . . . .	44
3.5	Gemittelte Kraftkonstanten für Ru, Tc und Y . . . . .	45
3.6	Einfluß der Fermi-Bänder auf die Phononendispersionskurven von Ru und Tc	49
3.7	Einfluß der Fermi-Bänder auf die $\Sigma$ -Dispersionskurven von Ru . . . . .	49
4.1	Phononendispersionskurven und -zustandsdichte von Ag . . . . .	60
4.2	Phononendispersionskurven der Ag(110)-Oberfläche . . . . .	62
4.3	Tensorielle Kopplung der Ag(110)-Oberfläche . . . . .	67
4.4	Oberflächenspektrum von Ag(111) . . . . .	72
4.5	Oberflächenspektrum von Ag(100) . . . . .	74
4.6	Projizierte Phononenzustandsdichte von Ag(100) längs $\overline{\Gamma X}$ . . . . .	76
4.7	Ergebnisse der HAS-Simulation für Ag(100)- $\overline{\Gamma X}$ . . . . .	78
4.8	Ergebnisse der HAS-Simulation für Ag(100)- $\overline{\Gamma M}$ . . . . .	79
4.9	Ergebnisse der HAS-Simulation für Ag(111)- $\overline{\Gamma M}$ und Ag(111)- $\overline{\Gamma K}$ . . . . .	81

4.10	Struktur geordneter Adsorbatphasen von Sauerstoff auf Ru(0001) . . . . .	83
4.11	Relaxation der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	89
4.12	Änderungen der mittleren Ru-Ru-Kopplungsstärken für O(1×1)/Ru(0001) . . . . .	91
4.13	Phononendispersionskurven der Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	93
4.14	Dispersionskurven der Substratmoden der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	97
4.15	Hochenergetische Substratmode bei $\bar{K}$ von O(1×1)/Ru(0001) . . . . .	99
4.16	Dispersionskurven der Substratmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	100
4.17	Schwingungsmuster von $\bar{X}$ -Punkt-Substratmoden von O(2×1)/Ru(0001) . . . . .	102
4.18	Dispersionskurven der Adsorbatmoden der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	104
4.19	Dispersionskurven der Streckschwingung für O(1×1)/Ru(0001) . . . . .	105
4.20	Modencharakter der Adsorbatmoden der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	105
4.21	Nächste-Nachbarn-Schalen der O-Schicht in O(1×1)/Ru(0001) . . . . .	107
4.22	Dispersionskurven der Adsorbatmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	109
4.23	Modencharakter der Adsorbatmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	109
4.24	Nächste-Nachbarn-Schalen der O-Schicht in O(2×1)/Ru(0001) . . . . .	110
4.25	Temperaturabhängigkeit des ersten Interlagenabstands von Ru(0001) . . . . .	112
B.1	Konvergenzverhalten des Iterationsverfahrens der <i>Mixed-basis</i> -Dichtefunktional-Störungstheorie . . . . .	130
C.1	Geometrie der He-Streuung in der sagittalen Ebene . . . . .	135

# Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften der für Rh und Ir verwendeten Superzellen und deren Kombinationen . . . . .	36
3.2	Volumeneigenschaften von Ru, Tc und Y . . . . .	41
3.3	Elastische Konstanten von Ru, Tc und Y . . . . .	46
4.1	Strukturelle Eigenschaften und elastische Konstanten von Ag . . . . .	59
4.2	Interatomare Kraftkonstanten von Ag . . . . .	60
4.3	Theoretische Interlagenrelaxationen von Ag(100), Ag(110) und Ag(111) . . . . .	61
4.4	Theoretische und experimentelle Interlagenrelaxation von Ag(110) . . . . .	61
4.5	Ag(110)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten . . . . .	63
4.6	Longitudinale Kraftkonstanten für oberflächennahe Ag(110)-Bindungen . . . . .	65
4.7	Interatomare Kraftkonstanten von Ag(110) für die Oberflächenlage . . . . .	67
4.8	Longitudinale Kraftkonstanten für die niederindizierten Ag-Oberflächen . . . . .	72
4.9	Ag(111)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten . . . . .	73
4.10	Ag(100)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten . . . . .	73
4.11	Relaxation der Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	88
4.12	Relaxation der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	88
4.13	Relaxation der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche . . . . .	89

---

4.14	Änderungen der mittleren Ru-Ru-Kopplungsstärken für $O(1\times 1)/Ru(0001)$	91
4.15	Oberflächenmoden von $Ru(0001)$ an Hochsymmetriepunkten . . . . .	94
4.16	Oberflächenmoden von $O(1\times 1)/Ru(0001)$ an Hochsymmetriepunkten . . .	98
4.17	Oberflächenmoden von $O(2\times 1)/Ru(0001)$ an Hochsymmetriepunkten . . .	101
4.18	Adsorbat-Adsorbat-Kopplung für $O(1\times 1)/Ru(0001)$ . . . . .	107
4.19	Adsorbat-Adsorbat-Kopplung für $O(2\times 1)/Ru(0001)$ . . . . .	110
C.1	Parameter für die Berechnung der HAS-Spektren von $Ag(111)$ und $Ag(100)$	139

# Abkürzungsverzeichnis

LDA	<i>local density approximation</i>
GGA	<i>generalized gradient-expansion approximation</i>
PW	<i>plane waves</i>
MB	<i>mixed basis</i>
LAPW	<i>linear augmented plane wave</i>
FLAPW	<i>full-potential-LAPW</i>
LMTO	<i>linear muffin tin orbitals</i>
FP-LMTO	<i>full-potential-LMTO</i>
BvK	Born-von-Kármán
EAM	<i>embedded-atom method</i>
EMT	<i>effective-medium theory</i>
DD	Dipol-Dipol-Modell
LEED	<i>low-energy electron diffraction</i>
HAS	inelastische He-Atomstreuung
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i>
HREELS	<i>high resolution EELS</i>
EPK	Elektron-Phonon-Kopplung
PDOS	<i>phonon density of states</i>

fcc	<i>face-centered cubic</i>
bcc	<i>body-centered cubic</i>
hcp	<i>hexagonal close-packed</i>
BZ	Brillouinzone
SBZ	<i>surface</i> BZ
LO	longitudinal-optische Mode
TO	transversal-optische Mode
RW	Rayleigh-Welle
LR	longitudinale Resonanz
SH	scher-horizontal

# Kapitel 1

## Thema der Arbeit

### 1.1 Einleitung

Schwingungen von Atomen sowie deren Wechselwirkung mit den Elektronen bilden die Grundlage für eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften eines Festkörpers. Dazu gehören elastische, optische (Infrarot-, Raman-, Neutronenspektren) und thermodynamische Eigenschaften (spezifische Wärme, thermische Ausdehnung). Die Kopplung an die Elektronen beeinflusst Phänomene wie elektrische Leitfähigkeit und Supraleitung. Gitterschwingungen geben zudem Einblicke in die Bindungseigenschaften, die über die Betrachtung der reinen Energetik hinausgehen, und bilden daher ein empfindliches Werkzeug zur Untersuchung struktureller Modifikationen.

Die theoretische Beschreibung der Schwingungen eines Festkörpers hat seine Ursprünge in der Elastizitätstheorie. Aber schon kurz nachdem mit dem atomistischen Aufbau eines Festkörpers und der Quantentheorie zwei Grundpfeiler des physikalischen Weltbildes etabliert worden sind, wurden von Einstein [1], Debye [2] sowie Born und von Kármán[3] die mikroskopische Formulierung der Elementarschwingungen der Gitters erarbeitet, welche ein qualitatives Verständnis der durch die Gitterdynamik beeinflussten Größen ermöglichte [4]. Eine quantitative, materialspezifische Berechnung der eingehenden mikroskopischen Parameter erfordert jedoch die detaillierte Kenntnis elektronischer Eigenschaften und Bindungsverhältnisse im Festkörper. Viele der frühen theoretischen Arbeiten basierten deshalb auf phänomenologischen Modellen mit an experimentelle Daten angepaßten Parametern.

Dieser Ansatz erfuhr in den 60er Jahren einen enormen Zulauf aufgrund der Weiterentwicklung der Neutronenspektroskopie, durch die eine zunehmende Zahl von Phononenspektren einfacher Kristalle entschlüsselt werden konnte [5, 6].

Zuverlässige theoretische Voraussagen wurden jedoch erst durch die Anwendung von *Ab-initio*-Methoden auf die Gitterdynamik möglich, die seit Anfang der 80er Jahre durch Weiterentwicklungen der Computertechnik praktikabel wurden. Sie erlauben die Berechnung elektronischer Bindungseigenschaften, ohne auf materialspezifische Parameter zurückgreifen zu müssen, und ermöglichen im Rahmen der adiabatischen Näherung eine konsistente Behandlung sowohl struktureller als auch gitterdynamischer Eigenschaften. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei die auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden Methoden, die insbesondere für Anwendungen auf periodische Systeme (Kristalle) prädestiniert sind. Allerdings lieferten die ursprünglich verwendeten Ortsraumverfahren (*Frozen-phonon*-Methoden) aus Aufwandsgründen nur ein eingeschränktes Bild des Phononenspektrums, welches z.B. für die Behandlung thermodynamischer Eigenschaften nicht ausreichend war. Ein wichtiger Durchbruch auf diesem Gebiet wurde durch die Entwicklung effizienter störungstheoretischer Verfahren erzielt [7, 8], die eine wesentlich detailliertere Erfassung des Phononenspektrums und damit der mikroskopischen Gitterwechselwirkung ermöglichen. Diese Dichtefunktional-Störungstheorie wurde seit Beginn der 90er Jahre sehr erfolgreich auf einen breiten Themenkreis angewandt (siehe den Übersichtsartikel von Baroni *et al.* [9]).

Viele auch technisch relevante physikalisch-chemische Prozesse spielen sich an Kristalloberflächen ab. Hierfür wichtige Oberflächenprozesse, wie z.B. Adsorption, Diffusion oder Wachstum, sind durch die Dynamik der Oberflächenatome wesentlich beeinflusst. Die Entwicklung experimenteller Methoden zur Detektierung von Oberflächenphononen (Helium-Atomstreuung und Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie) Anfang der 80er Jahre weckte das Interesse an einem vertieften Einblick in die oberflächeninduzierten Änderungen der gitterdynamischen Wechselwirkung. Hierbei zeigte es sich, daß eine korrekte Erfassung der strukturellen Modifikationen und damit der elektronischen Bindungsverhältnisse notwendige Voraussetzung für eine Beschreibung der Oberflächendynamik darstellt. Für die dafür prädestinierten *Ab-initio*-Methoden erhöht sich jedoch der Aufwand aufgrund der Brechung der Periodizität des Kristalls durch die Oberfläche beträchtlich, so daß zuerst nur spezielle Moden für wenige Oberflächen theoretisch untersucht werden konnten



[10]. Komplette Oberflächenspektren wurden erst mit Hilfe der Dichtefunktional-Störungstheorie zugänglich. Bisherige Anwendungen fanden ausschließlich im Rahmen von Pseudopotentialmethoden mit Ebene-Wellen-Basis statt und beschäftigten sich meist mit Isolator- oder Halbleiteroberflächen (für eine Übersicht siehe Fritsch und Schröder [11]), während die Gitterdynamik metallischer Oberflächen aus Aufwandsgründen bisher Gegenstand nur weniger Arbeiten war.

Zwei wichtige Klassen von Metalloberflächen werden durch die Übergangs- und Edelmetalle gebildet. Edelmetalloberflächen lassen sich relativ leicht in sauberem und stabilem Zustand präparieren und sind deshalb ideal für das Studium grundlegender Oberflächenprozesse. Übergangsmetalloberflächen spielen dagegen eine bedeutende Rolle für Korrosion und Katalyse. Die Physik beider Klassen wird wesentlich durch die relativ stark lokalisierten  $d$ -Zustände bestimmt. Deren Berücksichtigung stellt eine große Herausforderung an eine theoretische Behandlung im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie unter Verwendung von Pseudopotentialen und einer Ebenen-Wellen-Basis dar. Zudem besitzen viele Übergangsmetalle wegen der nur teilweise besetzten  $d$ -Schalen eine signifikante Elektron-Phonon-Kopplung, die zu einer komplexen Gitterwechselwirkung bereits im Volumenkristall führt.

## 1.2 Ziele und Organisation der Arbeit

Ein erstes Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer geeigneten *Ab-initio*-Methode, die es erlaubt, auch für Systeme mit stärker lokalisierten Valenzelektronen ein möglichst vollständiges Bild der harmonischen Gitterdynamik mit vertretbarem Aufwand zu erhalten. Dies wurde durch eine Neuentwicklung eines Programmpakets erreicht, welches die Dichtefunktional-Störungstheorie mit der *Mixed-basis*-Pseudopotentialmethode verknüpft. Letztere ist aufgrund der Verwendung lokaler Basisfunktionen in der Darstellung der Valenzzustände für die Behandlung der Übergangs- und Edelmetalle prädestiniert.

Die in dieser Arbeit diskutierten Anwendungen umfassen drei Schwerpunkte. Zum einen wird die Volumengitterdynamik von Übergangselementen untersucht. Hierbei steht insbesondere die Analyse von Anomalien des Phononenspektrums, deren Darstellung im Ortsraum (interatomare Kraftkonstanten) sowie deren Zusammenhang mit Besonderheiten der

Elektronenstruktur und Elektron-Phonon-Kopplung im Mittelpunkt. Neben Rh und Ir mit fcc-Struktur wird mit Ru, Tc und Y zum ersten Mal eine solche Studie für Vertreter der Klasse der hcp-Übergangselemente durchgeführt. In diesem Zusammenhang wird auch untersucht, in wieweit eine ebenfalls vom Verfasser entwickelte verallgemeinerte Superzellenmethode eine Alternative zum störungstheoretischen Zugang zur Gitterdynamik darstellen könnte.

Zum zweiten werden Eigenschaften der Gitterdynamik reiner Oberflächen am Beispiel der niederindizierten Silber-Oberflächen (100), (110) und (111) diskutiert. Diese Oberflächen sind relativ leicht zu präparieren und waren deshalb Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen. Die gleichzeitige Betrachtung aller drei Oberflächen ermöglicht eine systematische Analyse der interatomaren Wechselwirkung im Bezug auf Oberflächentyp und Oberflächenrelaxation. Die in der Literatur vielfach diskutierte Beobachtung einer sogenannten „Longitudinalen Resonanz“ in mittels He-Atomstreuung gewonnenen Spektren vieler fcc(100) und fcc(111)-Oberflächen (siehe z.B. [12]) wird im Licht der hier berechneten *Ab-initio*-Oberflächenspektren interpretiert.

Schließlich wird am Beispiel der Ru(0001)-Oberfläche, einem Paradebeispiel einer Übergangsmetalloberfläche, der Einfluß eines stark chemisorbierten Elements auf die Oberflächendynamik anhand zweier Sauerstoffadsorbatphasen ( $O(1\times 1)$  und  $O(2\times 1)$ ) untersucht. Ziel ist zum einen die Beschreibung und Interpretation der im Substrat induzierten Modifikationen, als auch zum anderen die detaillierte Untersuchung der Adsorbatmoden und der zugrunde liegenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Die theoretischen Grundlagen werden im Kapitel 2 dargelegt. Hierbei wird nach einer kurzen Übersicht über die bisher in der Literatur verwendeten *Ab-initio*-Methoden zur Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften die beiden vom Verfasser entwickelten Verfahren (Superzellenmethode, Abschnitt 2.4, und *Mixed-basis*-Dichtefunktional-Störungstheorie, Abschnitt 2.5) vorgestellt. Weitere technische Details sind in Anhang A und Anhang B zusammengetragen.

In Kapitel 3 werden Anwendungen auf die Phononenspektren der Kristalle von Übergangsmetallen mit besonderem Augenmerk auf den Zusammenhang zwischen Anomalien und Elektron-Phonon-Kopplung diskutiert.

Die Physik der Oberflächenphononen ist Gegenstand des darauf folgenden Kapitels. Zuerst wird in Abschnitt 4.1 ein kurzer Überblick über bisherige experimentelle und theoretische Arbeiten gegeben. Abschnitt 4.2 befaßt sich mit der systematischen Untersuchung der Gitterdynamik der niederindizierten Oberflächen von Silber. In Abschnitt 4.3 wird schließlich das Adsorbatsystem O/Ru(0001) diskutiert.

Am Ende folgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.



# Kapitel 2

## *First-principles*-Gitterdynamik

### 2.1 Grundlagen

Das wechselwirkende System aus Elektronen und Atomkernen wird im nichtrelativistischen Grenzfall beschrieben durch den Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_k + V_{ee} + V_{ek} + V_{kk}. \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet  $\hat{T}$  den kinetischen Operator und  $V$  die Coulombwechselwirkung der Elektronen ( $e$ ) bzw. der Kerne ( $k$ ). Aufgrund des großen Unterschieds zwischen den Kern- und Elektronenmassen ist es in den meisten Fällen eine sehr gute Näherung, die Dynamik der beiden Subsysteme zu entkoppeln. In dieser adiabatischen oder Born-Oppenheimer-Näherung [13] wird angenommen, daß sich die Elektronen instantan den Bewegungen der Kerne folgen. Letztere verspüren ein effektives Potential

$$\Omega(\{\mathbf{R}\}) = V_{kk}(\{\mathbf{R}\}) + E_e(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.2)$$

wobei

$$E_e(\{\mathbf{R}\}) = \langle \psi | \hat{T}_e + V_{ee} + V_{ek} | \psi \rangle \quad (2.3)$$

die elektronische Grundzustandsenergie für eine festgehaltene Konfiguration  $\{\mathbf{R}\}$  der Atomkerne darstellt. Diese Näherung vernachlässigt somit mögliche Anregungen des Elektronensystems. Das effektive Potential  $\Omega$  beschreibt sowohl die Statik als auch die Dynamik des Kernsystems. Auf ihr beruht die phänomenologische Theorie der Gitterdynamik, welche

bereits in einer Reihe von Übersichtsartikeln ausführlich dargelegt wurde [4, 14, 15]. Hier sollen nur die im folgenden benötigten Größen kurz eingeführt werden.

Die auf ein Atom  $i$  wirkende Kraft ist durch die erste Ableitung nach den Atomkoordinaten gegeben

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mathbf{R}_i}. \quad (2.4)$$

Das Minimum von  $\Omega$  definiert die Gleichgewichtslage der Atome, für die die Kräfte auf alle Atome gleichzeitig verschwinden. Die Beschreibung der Dynamik des Gittersystems beruht auf einer systematischen Entwicklung des Gitterpotentials  $\Omega$  nach Auslenkungen  $\mathbf{u}$  der Atome aus einer gewählten Referenzlage

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \mathbf{u}_i, \quad (2.5)$$

$$\Omega(\{\mathbf{R}\}) = \Omega(\{\mathbf{R}^0\}) + \sum_{ia} \Phi_a(i)u_{ia} + \frac{1}{2} \sum_{iajb} \Phi_{ab}(i, j)u_{ia}u_{jb} + \text{höhere Ordnungen}. \quad (2.6)$$

Die lateinischen Indizes  $a$  und  $b$  bezeichnen hier wie im folgenden kartesische Koordinaten, während  $i$  und  $j$  die Atome indizieren. Wählt man als Referenz die Gleichgewichtskonfiguration, für welche das Potential  $\Omega$  minimiert wird, so tritt der Term erster Ordnung nicht auf. Die auftretenden Entwicklungskoeffizienten oder Kraftkonstanten sind als Ableitung des Potentials  $\Omega(\{\mathbf{R}\})$  gegeben. Die Kraftkonstanten zweiter Ordnung

$$\Phi_{ab}(i, j) = \frac{\partial^2\Omega}{\partial R_{ia}\partial R_{jb}} \quad (2.7)$$

bilden die Grundlage der harmonischen Näherung. In räumlich periodischen Systemen sind die Atome durch zwei Indizes  $i = (L\kappa)$  charakterisiert, welche die Elementarzelle ( $L$ ) sowie die Atome innerhalb einer Elementarzelle ( $\kappa$ ) bezeichnen. Unter der Annahme periodischer Randbedingungen (Born-von-Kármán-Randbedingungen) ist die Fouriertransformierte der Kraftkonstantenmatrix verknüpft mit der dynamischen Matrix über

$$D_{\kappa a \kappa' a'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_L \Phi_{ab}(L\kappa, 0\kappa') e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{L\kappa} - \mathbf{R}_{0\kappa'})}. \quad (2.8)$$

Sie bestimmt die Eigenwertgleichung der Normalmoden oder Phononen,

$$\sum_{\kappa' a'} D_{\kappa a \kappa' a'}(\mathbf{q}) \epsilon_{\kappa' a'}(\mathbf{q}\lambda) = \omega^2(\mathbf{q}\lambda) \epsilon_{\kappa a}(\mathbf{q}\lambda). \quad (2.9)$$

Hier bezeichnen  $\hbar\omega(\mathbf{q}\lambda)$  und  $\epsilon_{\kappa a}(\mathbf{q}\lambda)$  die Energie bzw. Auslenkungsmuster der durch Wellenvektor  $\mathbf{q}$  und Zweigindex  $\lambda$  charakterisierten Normalschwingung.

Eine vollständige Charakterisierung des harmonischen Anregungsspektrums erfordert die Kenntnis der Normalmoden über die gesamte Brillouinzone (BZ), oder alternativ die Kenntnis des kompletten Satzes der interatomaren Kraftkonstanten. Letzteres ist im Falle metallischer Systeme oftmals die ökonomischere Darstellung, da aufgrund der elektronischen Abschirmung die Gitterwechselwirkung im Ortsraum kurzreichweitig ist, so daß eine kleine Anzahl an Kraftkonstanten bereits eine befriedigende Beschreibung liefert.

Die Hauptaufgabe einer *Ab-initio*-Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften besteht somit in der Bestimmung der elektronischen Grundzustandsenergie  $E_e(\{\mathbf{R}\})$ . Dies läßt sich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchführen, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

## 2.2 Elektronentheorie

### 2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die in dieser Arbeit präsentierten *First-principles*-Berechnungen zu gitterdynamischen Eigenschaften beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie, deren Grundlagen durch die bahnbrechenden Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham bereits Anfang der 60er Jahre gelegt wurden [16, 17]. Sie hat sich in der Folgezeit als eine der wichtigsten Ansätze erwiesen, um physikalische und chemische Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern *ab initio*, d.h. ohne Verwendung phänomenologischer Parameter, zu bestimmen. Bezüglich ihrer mathematischen Fundierung und Anwendungspotentiale wird auf die zahlreichen Übersichtswerke verwiesen [18, 19, 20]. Im folgenden wird in Kürze auf jene Aspekte der Dichtefunktionaltheorie eingegangen, die zum Verständnis der folgenden Abschnitte von Bedeutung sind.

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist die Grundzustandsenergie wechselwirkender Elektronen, welche sich in einem externen Einteilchenpotential  $v_{\text{ext}}$  befinden, gegeben durch den Minimalwert eines Funktionals der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$

$$E[n] = F[n] + \int d^3r v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

wobei das Minimum für die tatsächliche Elektronendichte des wechselwirkenden Systems

im Grundzustand angenommen wird. Das Funktional  $F[n]$  ist dabei universell, d.h. unabhängig vom externen Potential. Es ist im allgemeinen unbekannt.

Mit Hilfe der Minimaleigenschaft des Energiefunktionals kann nun das komplizierte Vielteilchenproblem auf ein fiktives, nichtwechselwirkendes Elektronensystem abgebildet werden, welches im Grundzustand dieselbe inhomogene Dichte  $n(\mathbf{r})$  besitzt wie das wechselwirkende System [17]. Das Funktional  $F$  wird dabei in der Form  $F = T + E_H + E_{XC}$  geschrieben, wobei  $T$  die kinetische Energie der nichtwechselwirkenden Elektronen und  $E_H$  die elektrostatische Wechselwirkungsenergie oder Hartree-Energie bezeichnet.

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{2n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.11)$$

Hier wurde wie im folgenden atomare Maßeinheiten (*atomic units*) mit  $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$  verwendet, mit denen Energien in Rydberg (13.606 eV), Längen in Bohrschen Radien (0.529 Å) und Massen in Einheiten der Elektronenmasse angegeben werden.

Die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  beinhaltet sämtliche weitere Anteile des Funktionals  $F$ . Der Vorteil dieser Aufteilung liegt darin, daß das so definierte  $E_{XC}$  in vielen Fällen nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtenergie beiträgt, und bereits einfache Näherungen erstaunlich gute Resultate liefern können.

Mittels des Variationsprinzips lassen sich Einteilchengleichungen (Kohn-Sham-Gleichungen) für die fiktiven Elektronen ableiten

$$\{ -\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Das effektive Potential  $v_{\text{eff}}$  setzt sich zusammen aus dem externen Potential und einem Abschirmpotential, welches einen elektrostatischen und eine Austausch-Korrelationsanteil enthält

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}} + v_{\text{scr}} = v_{\text{ext}} + v_H + v_{XC}. \quad (2.13)$$

Letztere sind durch Funktionalableitungen der Hartree- bzw. Austausch-Korrelationsenergien nach der Dichte definiert

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

und damit selbst Funktionale der Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.15)$$



Die  $f_i$  sind die Besetzungszahlen der Einteilchenzustände. Die kinetische Energie des fiktiven Systems wird über

$$T = - \sum_i f_i \int d^3r \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

bestimmt.

Während die bisher beschriebene Formulierung eine exakte Abbildung des komplizierten Vielteilchenproblems auf ein selbstkonsistent zu lösendes Gleichungssystem nichtwechselwirkender Elektronen darstellt, erfordert eine praktische Anwendung gute Näherungsdarstellungen des unbekanntes Austausch-Korrelationsfunktionals. Der Erfolg und die große Verbreitung der Dichtefunktionaltheorie ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß bereits einer der einfachsten Ansätze, die Lokale-Dichte-Näherung (LDA=*local density approximation*), in vielen Fällen eine ausreichende Genauigkeit ermöglicht. In diesem Ansatz wird die Austausch-Korrelationsenergie dargestellt als

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})). \quad (2.17)$$

Dabei stellt  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n)$  die Austausch-Korrelationsenergiedichte eines homogenen, wechselwirkenden Elektronengases mit der Dichte  $n$  dar. Der entsprechende Beitrag zum Abschirmpotential

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \left. \frac{d(n\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n))}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

hängt somit nur lokal von der Elektronendichte ab. Die Funktion  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n)$  ist aus analytischen und numerischen Untersuchungen des Elektronengases recht gut bekannt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die LDA in der von Hedin und Lundqvist vorgeschlagenen Parametrisierung von  $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n)$  verwendet [21].

Die Grundzustandsdichte erhält man durch die selbstkonsistente Lösung der Gleichungen (2.12) bis (2.15) sowie (2.18), während die Grundzustandsenergie anschließend mittels (2.10), (2.11), (2.16) und (2.17) bestimmt werden kann.

### 2.2.2 *Mixed-basis*-Pseudopotentialverfahren

Der große praktische Vorteil der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, daß das komplizierte Vielteilchenproblem (2.1) auf eine Einteilchen-Schrödingergleichung (2.12) reduziert wird. Zur Anwendung auf kristalline Festkörper wurden für deren Lösung in den letzten

30 Jahren eine Reihe unterschiedlicher Verfahren entwickelt, wobei man grundsätzlich zwei Ansätze unterscheiden kann.

In den All-Elektronenverfahren werden sämtliche Elektronen eines Systems explizit berücksichtigt. Hier haben sich insbesondere lineare Verfahren [22] als erfolgreich erwiesen, zu denen z.B. die LAPW- (*linear augmented plane wave*) [23] und die LMTO- (*linear muffin tin orbitals*) [24] Methoden zählen. In ihren modernen Varianten, bei denen keine Einschränkungen bezüglich der Form des Kristallpotentials mehr gemacht werden (*full potential methods*: FLAPW [25, 26] und FP-LMTO [27, 28]), besitzen sie zwar eine recht hohe Genauigkeit, werden aber mit zunehmender Anzahl der Elektronen numerisch sehr aufwendig.

In den Pseudopotentialverfahren wird der Umstand ausgenützt, daß die um den Atomkern lokalisierten Rumpfelektronen viele chemische und physikalische Eigenschaften nur unwesentlich beeinflussen. In diesem Fall ist die *Frozen-core*-Näherung angebracht, bei der die Ionenrümpfe im Kristall durch jene des freien Atoms ersetzt werden. Der Einfluß der Rumpfelektronen auf die Valenzelektronen wird nur implizit über ein effektives Ionenpseudopotential beschrieben. Gleichzeitig werden die aufgrund der Orthogonalität zu den Rumpfelektronen auftretenden Oszillationen in den Valenzwellenfunktionen durch Einführung knotenfreier Pseudowellenfunktionen eliminiert. Vorteile der Pseudopotentialmethode sind zum einen die Ersetzung des am Kernort divergenten Kernpotentials durch ein relativ weiches effektives Potential, sowie andererseits die Reduzierung der elektronischen Freiheitsgrade auf den Valenzraum. Durch die Vermeidung der starken Oszillationen der Valenzwellenfunktionen im Rumpfbereich wird zudem eine Entwicklung der Valenzpseudozustände in einen relativ kleinen Satz von Basisfunktionen möglich.

Moderne *Ab-initio*-Ionenpseudopotentiale werden ausgehend von einer Dichtefunktionalrechnung für das Atom konstruiert. Sie besitzen die Eigenschaft der Normerhaltung, wodurch eine ausreichend gute Übertragbarkeit in den Kristallverband gewährleistet wird [29, 30, 31]. Sie erzwingt die Darstellung des Pseudopotentials in einer semi-lokalen Form, bei der die radiale Form des Potentials von der Drehimpulsquantenzahl abhängt:

$$v_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_l v_l(r) \mathcal{P}_l. \quad (2.19)$$

Hier bezeichnet  $\mathcal{P}_l$  den Projektionsoperator für den Drehimpuls  $l$ . Bei der Erzeugung von Ionenpseudopotentialen hat man gewisse Freiheiten, die sich in einer Reihe unterschiedlicher

Konstruktionsvorschläge widerspiegeln [32, 33, 34, 35, 36, 37]. Nach einer von Kleinman und Bylander angegebenen Transformation können Pseudopotentiale in eine auch bzgl. der Radialkoordinate nichtlokale Gestalt (*fully separable*) gebracht werden, die bei der Auswertung der zugehörigen Fourierkomponenten numerische Vorteile besitzt [38]. Weitergehende Details zur Konstruktion sowie zu den Einsatzmöglichkeiten von Pseudopotentialen finden sich in dem Übersichtsartikel von Pickett [39].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Pseudopotentiale in der semi-lokalen Form (2.19) verwendet, welche nach der Vorschrift von Hamann, Schlüter und Chiang erzeugt wurden [32], die sich insbesondere für Übergangsmetalle bewährt hat.

Für die explizite Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.12) werden die Blochwellenfunktionen der Kristallelektronen nach vorgegebenen Basisfunktionen  $\chi_\alpha^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  entwickelt

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(\mathbf{k}\nu) \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

wodurch sich ein algebraisches Eigenwertproblem für die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\alpha}(\mathbf{k}\nu)$  ergibt.  $(\mathbf{k}\nu)$  bezeichnet hier den Wellenvektor bzw. Bandindex des elektronischen Eigenzustands. Der Einsatz von glatten Ionenpseudopotentialen ermöglicht die Verwendung der konzeptionell einfachsten Wahl der Basisfunktionen, den ebenen Wellen

$$\chi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.21)$$

Hier bezeichnet  $\mathbf{G}$  einen reziproken Gittervektor, und  $V$  das Kristallvolumen. Diese *plane-wave*-Methoden wurden für viele Verbindungen, insbesondere für Halbleiterverbindungen erfolgreich eingesetzt. Einige Elemente besitzen jedoch Valenzzustände, die relativ stark in der Nähe des Atomkerns lokalisiert sind und für deren Darstellung man eine sehr große Anzahl ebener Wellen benötigt. Dazu gehören beispielsweise Elemente mit teilweise gefüllten  $2p$ - und  $3d$ -Schalen, aber auch die  $4d$ - und  $5d$ -Übergangsmetalle. In diesen Fällen ist die Entwicklung in eine gemischte Basis wesentlich effizienter, bei der zusätzlich lokalisierte Funktionen in den Basissatz aufgenommen werden, die an den Atomorten  $\mathbf{R}_{\kappa}$  zentriert sind [40]

$$\chi_{\kappa lm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\mathbf{R}_{\kappa})} \varphi_{\kappa lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_{\kappa}). \quad (2.22)$$

Die Summe wird hierbei über die Gittervektoren des Kristalls ausgeführt. Während ursprünglich als lokale Funktionen analytische Gauß-Funktionen eingesetzt wurden [40, 41],

haben sich inzwischen modifizierte atomare Pseudowellenfunktionen bewährt, die außerhalb eines vorgegebenen Radius verschwinden, um einen Überlapp mit lokalen Funktionen der Nachbaratome zu vermeiden [42]. Die Nichtorthogonalität der Basisfunktionen führt auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem. Eine ausführliche Beschreibung des *Mixed-basis*-Formalismus zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften in Festkörpern findet sich in [43]

Ein der *Mixed-basis*-Methode formal verwandtes Verfahren stellt die von Vanderbilt eingeführte Ultrasoft-Pseudopotential-Methode dar [44, 45]. Bei ihr wird die Bedingung der Normerhaltung bei der Erzeugung der Pseudopotentiale fallengelassen, wodurch selbst für Übergangselemente sehr weiche Pseudopotentiale konstruiert werden können, die den Einsatz einer reinen *plane-wave*-Basis wieder numerisch effizient machen. Allerdings muß in Kauf genommen werden, daß man zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität Hilfsladungen im Kernbereich einführen muß, und daß die Kohn-Sham-Gleichungen analog zur *Mixed-basis*-Methode auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem abgebildet werden. Aufwand und Anwendbarkeit dieser Methode sind in etwa mit jenen des *Mixed-basis*-Verfahrens vergleichbar.

## 2.3 Überblick über die *Ab-initio*-Methoden zur Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften

Das adiabatische Gitterpotential  $\Omega$  (2.2) stellt eine Grundzustandseigenschaft dar und ist somit prinzipiell im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ohne Rückgriff auf materialspezifische Parameter zugänglich. Gitterdynamische Eigenschaften sind im wesentlichen durch die Variation von  $\Omega$  in der Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration bestimmt. Zur Extraktion dieser Information wurden in den zurückliegenden 30 Jahren eine Reihe von Techniken entwickelt, die sich in Ortsraum- und Impulsraummethoden einteilen lassen. Zu den ersteren gehören die *Frozen-phonon*-Techniken und Molekulardynamik, während die letzteren störungstheoretische Methoden umfaßt. Im folgenden werden kurz die Vor- und Nachteile dieser Verfahren vorgestellt.

### 2.3.1 Ortsraumverfahren

Die *Frozen-phonon*-Methode ist das konzeptionell einfachste und historisch zuerst eingesetzte Verfahren zur Berechnung von Phononeneigenschaften mittels Dichtefunktionaltheorie. Es beruht auf Grundzustandsberechnungen für den idealen Kristall sowie für Konfigurationen mit aus ihrer Ruhelage ausgelenkten Atomen. In der ursprünglichen Variante wird eine Phononenfrequenz direkt aus der Änderung der totalen Energie und somit des Kristallpotentials bestimmt [46]. Durch die Verwendung von Superzellen lassen sich auch Phononen mit  $\mathbf{q} \neq 0$  behandeln. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des durch das Phonon induzierten Auslenkungsmusters, welches in günstigen Fällen allein aus Symmetrieüberlegungen gewonnen werden kann.

Ein allgemeiner anwendbares Schema beruht auf der Berechnung der Kräfte auf die Atome einer Elementarzelle, die durch eine Atomauslenkung hervorgerufen wird [47, 48, 49]. Dadurch können die dynamischen Matrizen an allen mit der Superzelle kompatiblen  $\mathbf{q}$ -Punkten bestimmt werden. Diese Methode setzt keinerlei Wissen über die Eigenschaften der Normalmoden voraus und ist deshalb auch für Kristalle mit niedriger Symmetrie oder komplexer Struktur einsetzbar, bei denen die Schwingungsmuster der Normalmoden *a priori* oft nicht bekannt sind. Da Kräfte mit Hilfe des Hellman-Feynman-Theorems direkt aus Grundzustandsgrößen berechnet werden können, ist dieses Verfahren numerisch sehr effizient. Mit dieser Methode lassen sich z.B. planare Kraftkonstanten bestimmen, mittels derer Phononendispersionskurven längs Hochsymmetrierichtungen approximativ berechnet werden können.

Da den *Frozen-phonon*-Rechnungen endliche Auslenkungen der Atome zugrunde liegen, enthalten die Ergebnisse prinzipiell sämtliche anharmonischen Effekte, aus denen z.B. anharmonische Kraftkonstanten höherer Ordnung extrahiert werden können [50, 51]. Diese sind von Bedeutung beim Studium displaziver Phasenübergänge oder der Schwingungseigenschaften von Defekten.

Ein Nachteil der *Frozen-phonon*-Methoden besteht allerdings in der Verwendung der Superzellen. Der Aufwand für Grundzustandsrechnungen skaliert etwa mit der dritten Potenz der Anzahl der Atome in der Superzelle. Kleine Superzellen erlauben andererseits nur den Zugang zu Normalmoden an wenigen  $\mathbf{q}$ -Punkten. Deshalb wurden *Frozen-phonon*-Methoden hauptsächlich zur Bestimmung von Phononen an Hochsymmetriepunkten oder längs Hoch-

symmetrielinien des reziproken Raums eingesetzt. In vielen Fällen, so z.B. zum Auffinden von Anomalien oder zur Untersuchung thermischer Eigenschaften des Gittersystems, benötigt man jedoch ein vollständigeres Bild des Phononenspektrums. Dies erfordert den Einsatz einer Superzelle, deren Ausdehnung größer ist als die effektive Reichweite der Gitterwechselwirkung. Solche Anwendungen waren deshalb aus Aufwandsgründen auf wenige Systeme mit hoher Gittersymmetrie und sehr kurzer Wechselwirkungsreichweite beschränkt [52, 53, 54, 55].

Eine Weiterentwicklung der *Frozen-phonon*-Methode, die auf der Kombination mehrerer Superzellenrechnungen beruht, ist in der Lage, auch Systeme mit längerreichweitiger Wechselwirkung mit vertretbarem numerischen Aufwand zu behandeln. Diese verallgemeinerte Superzellenmethode wird im Abschnitt 2.4 ausführlicher diskutiert.

Einen methodisch komplementären Zugang eröffnen *First-principles*-Molekulardynamik-Verfahren. Hier werden gitterdynamische Eigenschaften aus den Trajektorien der Atome, welche durch Lösen der Bewegungsgleichungen gewonnen werden, mittels moderner Fourierfiltertechniken extrahiert [56]. Damit lassen sich auch Einflüsse durch Temperatur und Anharmonizität untersuchen. Wie bei den *Frozen-phonon*-Methoden bestimmt die Größe der betrachteten Superzelle die Menge der erreichbaren Gittermoden. Durch die Entwicklung effizienter Dichtefunktionaltheorie-basierender Molekulardynamik-Verfahren [57, 58], die Zellen mit mehreren hundert Atomen handhabbar machen, kann ein recht vollständiges Bild des Phononenspektrums gewonnen werden. Allerdings sind aufgrund numerischer Probleme der Molekulardynamik-Algorithmen bei metallischen Systemen (*charge sloshing*, siehe z.B. [58, 59]) bisher nur gitterdynamische Eigenschaften von Halbleiterverbindungen mit dieser Methode untersucht worden [60, 61, 56]. Eine Übersicht über den mathematischen Hintergrund sowie Anwendungsbeispiele findet sich in [11].

### 2.3.2 Lineare-Antwort-Theorie

Ein zu den Ortsraummethoden komplementärer Zugang stellen störungstheoretische Techniken zur Berechnung der Ableitungen der totalen Energie bezüglich einer externen adiabatischen Störung dar. Für die praktische Anwendung ist hierbei von Bedeutung, daß für zweite Ableitungen (z.B. Kraftkonstanten) nur die Dichteänderung in erster Ordnung benötigt wird. Im Falle eines lokalen, externen Potentials läßt sich dies unmittelbar aus dem

Hellman-Feynman-Theorem für die Dichtefunktionaltheorie ableiten. Dieses besagt, daß die erste Ableitung der Energie nur die Kenntnis der Grundzustandsdichte benötigt und gegeben ist als

$$\frac{\delta E}{\delta \lambda_i} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\delta \lambda_i}, \quad (2.23)$$

wobei die adiabatische Störung durch einen Parametersatz  $(\lambda_i, i = 1, \dots, p)$  charakterisiert ist. Daraus folgt unmittelbar

$$\frac{\delta^2 E}{\delta \lambda_i \delta \lambda_j} = \int d^3r \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \lambda_j} \frac{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\delta \lambda_i} + \int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\delta \lambda_i \delta \lambda_j}. \quad (2.24)$$

Dies ist ein Spezialfall des  $2n + 1$ -Theorems, das besagt, daß die Kenntnis der Ableitungen bis  $n$ -ter Ordnung der (besetzten) Kohn-Sham-Eigenzustände bezüglich adiabatischer Störungen ausreicht, um Ableitungen der totalen Energie bis zur Ordnung  $2n + 1$  berechnen zu können. Dieses Theorem, das auch für nichtlokale Potentiale gültig ist, wurde im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie von Gonze *et al.* hergeleitet, und beruht wesentlich auf der Variationseigenschaft des Energiefunktionals [62, 63, 64].

Aus diesem Theorem folgt, daß sowohl die harmonischen Kraftkonstanten als auch die anharmonischen Kraftkonstanten dritter Ordnung im Rahmen einer Lineare-Antwort-Rechnung bestimmbar sind, da nur die lineare Variation der Kohn-Sham-Eigenzustände bzw. der Dichte benötigt wird.

Die ersten auf diesem Zugang beruhenden *Ab-initio*-Arbeiten verfolgten den Weg über die Inversion der Dielektrizitätsmatrix [65, 66], die auf der folgenden Überlegung basiert. Bei einer Störung des externen Potentials ist in linearer Näherung die Dichteänderung gegeben als

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}'). \quad (2.25)$$

Die Antwortfunktion  $\chi$  ist die Polarisierbarkeit des wechselwirkenden Elektronensystems. Im Kohn-Sham-Formalismus ist dagegen die nichtwechselwirkende Suszeptibilität  $\chi_0$  zugänglich, welche die Dichteantwort mit der Änderung des effektiven Potentials verknüpft

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d^3r' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}'). \quad (2.26)$$

$\chi_0$  kann allein durch die Grundzustandsenergien und -wellenfunktionen des Kohn-Sham-Systems ausgedrückt werden [67]

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ij} \frac{f_i(1 - f_j)}{\epsilon_i - \epsilon_j} [\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') + \text{c.c.}]. \quad (2.27)$$

Für periodische Systeme geht er in die bekannte Adler-Wiser-Form über [68, 69]. Obwohl dieser Ausdruck durch Störungstheorie erster Ordnung gewonnen wurde, ist er exakt, da die Kohn-Sham-Gleichungen nichtwechselwirkende Elektronen beschreiben.

Aus

$$\begin{aligned}\delta v_{\text{eff}} &= \delta v_{\text{ext}} + \delta v_{\text{scr}} \\ \delta v_{\text{scr}}(\mathbf{r}) &= \int d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}')\end{aligned}\quad (2.28)$$

mit

$$I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 E_{HXC}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')}\quad (2.29)$$

kann eine Beziehung zwischen  $\chi$  und  $\chi_0$  abgeleitet werden

$$\chi = \chi_0 (1 - I \chi_0)^{-1} = \chi_0 \epsilon^{-1}.\quad (2.30)$$

Die hier eingeführte statische Dielektrizitätsmatrix  $\epsilon = 1 - I \chi_0$  gibt die Abschirmung der externen Störung wieder und ist definiert als  $\delta v_{\text{eff}} = \epsilon^{-1} \delta v_{\text{ext}}$ .

Die Kenntnis von  $\chi$  erlaubt die Berechnung der Dichteantwort auf eine beliebige externe Störung. Dieser Zugang zur Gitterdynamik stößt jedoch auf mehrere praktische Probleme. Zum einen muß in der Berechnung von  $\chi_0$  auch über unbesetzte Orbitale summiert werden, die in der Grundzustandsrechnung eigentlich nicht benötigt werden, und in Bandstrukturtechniken, die mit einer minimalen Basis arbeiten (z.B. LMTO), gar nicht zur Verfügung stehen. Zum zweiten erfordert die Berechnung von  $\chi$  die Invertierung der Matrix  $\epsilon$ . Für periodische Systeme wird dies praktischerweise im reziproken Raum durchgeführt. Es hat sich aber gezeigt, daß eine ausreichende Konvergenz in vielen Fällen eine größere Zahl von Fourierkomponenten benötigt, die diese Invertierung sehr aufwendig macht. Auch der Versuch, diese Invertierung im Ortsraum mittels einer Wannierdarstellung durchzuführen, hat keine wesentliche Verbesserung gebracht [70]. Ein weiterer gewichtiger Nachteil dieses Zugangs liegt darin, daß die Änderungen der Wellenfunktionen nicht berechnet werden und er deshalb in dieser Form für die Verwendung nichtlokaler Pseudopotentiale nicht geeignet ist.

Eine Alternative besteht darin, die statische Dielektrizitätsmatrix im Ortsraum mit Hilfe von Superzellen zu bestimmen. Versuche dieser Art wurden in den Arbeiten [71, 72] unternommen. Dieser Zugang teilt sich jedoch mit den *Frozen-phonon*-Methoden den Nachteil, daß er aus Aufwandsgründen auf wenige Punkte im reziproken Raum beschränkt ist.



Eine moderne Version der Lineare-Antwort-Theorie der Gitterdynamik ist die Dichtefunktional-Störungstheorie, welche einige der oben angesprochenen Probleme vermeidet. Sie wurde unabhängig voneinander von Zein *et al.* [8, 73, 74] und Baroni *et al.* [7, 75] vorgeschlagen. Die folgende Skizzierung dieses Ansatzes basiert auf der von Baroni *et al.* für Nichtmetalle im Rahmen einer *plane-wave*-Pseudopotentialmethode [7, 75] diskutierten Formulierung. Ihr liegt die Idee zugrunde, daß eine (infinitesimale) Änderung des effektiven Potentials  $v_{\text{eff}}$  in den Kohn-Sham-Gleichungen eine Änderung der selbstkonsistenten Dichte bewirkt, die gegeben ist durch

$$\delta n(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = -\frac{4}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{vc} \frac{\langle \mathbf{k}v | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}c \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}c | \delta v_{\text{eff}} | \mathbf{k}v \rangle}{\epsilon_c(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \epsilon_v(\mathbf{k})}. \quad (2.31)$$

$\mathbf{q}$  ist hier der Wellenvektor der periodischen Störung,  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor, und die Indizes  $v$  und  $c$  bezeichnen Valenz- bzw. Leitungsbandzustände. Dieser Ausdruck stellt eine Verallgemeinerung der Beziehung (2.26) auf nichtlokale externe Potentiale dar und ist exakt, da das fiktive Kohn-Sham-System *nichtwechselwirkende* Elektronen beschreibt. Die Variation  $\delta v_{\text{eff}}$  hängt ihrerseits nach (2.28) linear von  $\delta n$  ab

$$\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \delta v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} I(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \delta n(\mathbf{q} + \mathbf{G}'). \quad (2.32)$$

Gleichungen (2.31) und (2.32) bilden ein Gleichungssystem für  $\delta n(\mathbf{r})$ , das iterativ gelöst werden kann. In dieser Formulierung wird die Aufstellung und Invertierung der Dielektrizitätsmatrix vermieden und durch das selbstkonsistente Lösen eines Gleichungssystems ersetzt, welches sich als numerisch wesentlich effizienter erweist. Gleichzeitig vermeidet man die in (2.31) auftretende Summation über die Leitungsbandzustände durch Einführung einer Hilfswellenfunktion

$$|\Delta_{\mathbf{k}v}\rangle = \sum_c \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{q}c\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}c | \delta v_{\text{eff}} | \mathbf{k}v \rangle}{\epsilon_c(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \epsilon_v(\mathbf{k})}, \quad (2.33)$$

welches als Lösung eines inhomogenen, linearen Gleichungssystems gewonnen werden kann

$$(H_{KS} - \epsilon_v(\mathbf{k})) |\Delta_{\mathbf{k}v}\rangle = (P_v - 1) \delta v_{\text{eff}} | \mathbf{k}v \rangle. \quad (2.34)$$

Hier bezeichnet  $H_{KS} = -\nabla^2 + v_{\text{eff}}$  den Kohn-Sham-Operator, und  $P_v$  den Projektionsoperator auf die Valenzbandzustände. Neben der Variation der Dichte

$$\delta n(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = -\frac{4}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_v \langle \mathbf{k}v | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \Delta_{\mathbf{k}v} \rangle \quad (2.35)$$

kann auch der elektronische Beitrag zur Kraftkonstantenmatrix durch diese Hilfsgröße ausgedrückt werden [75]. Diese Formulierung hat den weiteren Vorteil, daß in das Gleichungssystem nur Eigenschaften der *besetzten* Valenzbandzustände eingehen, die nach einer Grundzustandsberechnung bereits vorliegen.

Die Erweiterung der Dichtefunktional-Störungstheorie auf metallische Systeme wurde von de Gironcoli diskutiert [76] und umfaßt im wesentlichen technische Modifikationen, die durch das Auftreten fraktioneller Besetzungszahlen für Zustände nahe der Fermi-Energie verursacht werden. Das selbstkonsistente Gleichungssystem kann durch explizite Iteration gelöst werden. Alternativ dazu wurde von Gonze *et al.* eine bzgl. der ersten Ableitungen der Einteilchenzustände *stationäre* Form der Kraftkonstantenmatrix vorgestellt [63, 77, 78, 79]. Aufgrund dieses Variationsprinzips können moderne Suchalgorithmen (z.B. die *conjugate-gradient*-Methode [58]) zum Auffinden der selbstkonsistenten Lösung eingesetzt werden. Eine Zusammenfassung der Grundlagen und Anwendungen findet sich in dem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Baroni *et al.* [9].

Die ursprünglich für *plane-wave*-Pseudopotentialmethoden formulierte Theorie wurde inzwischen auch auf die All-Elektronen-Verfahren LMTO [80, 81] und LAPW [82, 83] verallgemeinert, welche auch Anwendungen auf Systeme mit stärker lokalisierten Valenzelektronen ermöglichte. Ihnen ist eine deutlich erhöhte Komplexität der Formulierung der Dichtefunktional-Störungstheorie gemeinsam, die durch die spezielle Form des Kristallpotentials und der Basisfunktionen verursacht ist. Wie bei den Grundzustandsrechnungen wächst der numerische Aufwand mit zunehmender Komplexität der Kristalls drastisch an, so daß Anwendungen bisher auf relativ kleine Systeme (maximal 7 Atome in der Elementarzelle [84]) beschränkt blieben.

Ist man an größeren Systemen interessiert, wie sie z.B. bei Oberflächenproblemen zwangsläufig auftreten, muß auf Pseudopotentialmethoden zurückgegriffen werden. Um die Beschränkung der *plane-wave*-Verfahren bzgl. der Behandlung stark lokalisierter Zustände zu umgehen, hat der Verfasser die Dichtefunktional-Störungstheorie auf die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte *Mixed-basis*-Methode erweitert. Die formale Beschreibung ist in Abschnitt 2.5 dargelegt, während die Kapitel 3 und 4 Anwendungen dieser Methode auf elementare Kristalle und Oberflächen beinhalten.

## 2.4 Verallgemeinerte Superzellenmethode

Wie in Abschnitt 2.3.1 dargelegt, stoßen die auf der Verwendung einer Superzelle beruhenden *Frozen-phonon*-Methoden schnell an Grenzen der numerischen Handhabbarkeit, wenn man eine möglichst vollständige Beschreibung der Gitterdynamik erhalten möchte. Der Grund liegt darin, daß die Superzelle so groß gewählt werden muß, daß die Gitterwechselwirkung zu Atomen außerhalb der Superzelle vernachlässigt werden kann. Dies führt selbst bei Systemen mit hoher Kristallsymmetrie schnell zu großen Superzellen. Z.B. benötigt man für einen monoatomaren fcc-Kristall mit Kopplungen nur bis zum viert-nächsten Nachbarn bereits eine Superzelle von 125 Atomen [52].

Eine deutliche Verringerung des numerischen Aufwands läßt sich erzielen, wenn man die Ergebnisse von verschiedenen Superzellenrechnungen kombiniert. Die erste praktische Anwendung dieser Idee stammt von Wei *et al.* [85, 86], bei der durch Kombination interplanarer Kraftkonstanten die interatomaren Kraftkonstanten von Silizium bestimmt wurden. Der Verfasser hat dieses Schema auf allgemeine Superzellen erweitert und auf verschiedene metallische Systeme angewandt [87, 88, 89]. Hier soll im folgenden die theoretischen Grundlagen dieser verallgemeinerten Superzellenmethode skizziert werden. Anwendungen finden sich im Kapitel 3.

Eine beliebige Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage, beschrieben durch ein Auslenkungsfeld  $\{\mathbf{u}\}$ , erzeugt Kräfte auf alle Atome, die in niedrigster (harmonischer) Ordnung durch die interatomaren Kraftkonstanten zweiter Ordnung bestimmt sind:

$$F_\alpha(L) = - \sum_{L'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(L, L') u_\beta(L'). \quad (2.36)$$

Hier indizieren  $L$  bzw.  $L'$  die primitiven Elementarzellen des Gitters. Der Einfachheit halber wurde nur ein Atom pro Elementarzelle angenommen. Der Formalismus läßt sich aber auf Gitter mit beliebiger Atombasis erweitern.

In einer Superzellenrechnung werden die Atome durch zwei Indizes charakterisiert:  $L \rightarrow \{M, \mu\}$ .  $M$  bezeichnet den Translationsvektor des Supergitters, während  $\mu$  die Atome innerhalb einer Superzelle numeriert. Bei einer Auslenkungskonfiguration, welche der Periodizität des Supergitters entspricht, besitzt auch das induzierte Kraftfeld die gleiche Periodizität. Werden nun die Atome im Ursprung jeder Superzelle ( $\mu = 0$ ) um  $\mathbf{v}$  ausgelenkt, so entspricht dies dem Auslenkungsfeld  $\mathbf{u}_L = \mathbf{v} \delta_{L, \{M, \mu=0\}}$ . Die Atome in einer Superzelle

erfahren die Kraft

$$F_\alpha(\mu) = - \sum_{\beta} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mu) v_\beta \quad (2.37)$$

mit der Superzellen-Kraftkonstantenmatrix

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mu) = \sum_M \Phi_{\alpha\beta}(\{0, \mu\}, \{M, 0\}). \quad (2.38)$$

Letztere ist somit durch eine Linearkombination atomarer Kraftkonstanten gegeben, welche die Beiträge der Atomauslenkungen in benachbarten Superzellen zu der auf ein Atom einwirkenden Kraft beschreibt. Aus *Frozen-phonon*-Rechnungen mit geeignet gewählten Auslenkungen  $\mathbf{v}$  können die Superzellen-Kraftkonstanten bestimmt werden, nicht aber die interatomaren Kraftkonstanten  $\Phi$ . Letzteres würde die Auflösung von (2.38) nach der rechten Seite erfordern, die nur möglich ist, wenn die Wechselwirkung schnell genug abfällt, d.h. wenn  $\Phi_{\alpha\beta}(\{0, \mu\}, \{M, 0\})$  für  $M \neq 0$  vernachlässigt werden kann.

Die grundlegende Idee der verallgemeinerten Superzellenmethode besteht darin, daß die Invertierung der Gleichung (2.38) approximativ möglich wird, wenn man den aus Rechnungen mit verschiedenen Superzellen gewonnenen Informationsgehalt kombiniert. Dazu setzt man eine endliche Reichweite der Gitterwechselwirkung voraus, d.h. man führt einen Abschneideparameter  $R_c$  ein und vernachlässigt die Wechselwirkung für größere Bindungslängen

$$\Phi(L, L') = 0 \quad \text{für} \quad |\mathbf{R}(L) - \mathbf{R}(L')| > R_c. \quad (2.39)$$

In diesem Fall wird die Gitterwechselwirkung durch eine endliche Anzahl interatomarer Kraftkonstanten charakterisiert. Unter Verwendung der Transformationseigenschaften der  $\Phi$  unter der Raumgruppe des Kristalls können diese auf einen Satz unabhängiger Parameter  $\xi_i$  reduziert werden, deren Anzahl  $N_L$  von  $R_c$  abhängt. Analog lassen sich die unabhängigen Parameter  $\eta_i$  der Superzellen-Kraftkonstanten bestimmen. Damit kann (2.38) auf ein lineares Gleichungssystem

$$\eta_i = \sum_{j=1}^{N_L} \mathcal{M}_{ij}(R_c) \xi_j, \quad i = 1, \dots, N_S \quad (2.40)$$

reduziert werden, wobei  $N_S$  die Anzahl der unabhängigen Parameter  $\eta_i$  für die gesamte Menge der betrachteten Superzellen bezeichnet.

Die Inversion von (2.40) geschieht in Praxis durch einen *least squares fit*, d.h. die unbekannt interatomaren Kraftkonstanten  $\xi_j$  werden aus den aus *Frozen-phonon*-Rechnungen

gewonnenen Superzellen-Kraftkonstanten  $\eta_i$  durch Minimierung von

$$\sum_{i=1}^{N_S} \left| \eta_i - \sum_{j=1}^{N_L} \mathcal{M}_{ij}(R_c) \xi_j \right|^2 = \min \quad (2.41)$$

gewonnen. Die Matrix  $\mathcal{M}$  hängt nur ab von den geometrischen Faktoren (Kristallsymmetrie, Geometrie der Superzellen) sowie vom gewählten Abschneideparameter  $R_c$ . Sie ist insbesondere unabhängig von den tatsächlichen Werten der Kraftkonstanten.

Eine eindeutige Lösung von (2.41) existiert nur in dem Fall, daß die Superzellenrechnungen eine ausreichende Anzahl voneinander unabhängiger Bedingungen für die interatomaren Kraftkonstanten liefern. Dies ist äquivalent der Bedingung, daß der Rang der Matrix  $\mathcal{M}$  gleich  $N_L$  ist. Da mit zunehmendem  $R_c$  die Anzahl  $N_L$  der interatomaren Kraftkonstanten anwächst, kann man eine vorgegebene Kombination an Superzellen durch einen maximalen Abschneideparameter  $R_c^{max}$  charakterisieren, für den (2.41) noch eine eindeutige Lösung besitzt.

Da die Matrix  $\mathcal{M}$  allein aus der Symmetrie der Superzellen bestimmbar ist, erlaubt dies eine flexible Verwendung der Methode in zweierlei Hinsicht:

- (i) *a priori* Suche nach geeigneten Superzellen durch Optimierung (Maximierung) von  $R_c^{max}$  für vorgegebene Größen der Superzellen, bevor aufwendige *Ab-initio*-Rechnungen durchgeführt werden;
- (ii) *a posteriori* Verbesserungen, indem zu einer gegebenen Menge von Superzellen, für die bereits *Ab-initio*-Rechnungen durchgeführt wurden, eine weitere Superzelle hinzugefügt wird, welche  $R_c^{max}$  optimal vergrößert. Nur für die neue Superzelle muß eine *Frozen-phonon*-Rechnung durchgeführt werden.

Durch Lösen von (2.41) für verschiedene  $R_c$  kann zudem die Konvergenz der interatomaren Kraftkonstanten überprüft und eine Abschätzung der effektiven Reichweite der Gitterwechselwirkung gewonnen werden.

Das Verfahren setzt nur die Berechenbarkeit der Kräfte voraus und ist somit in vielen Standard-Bandstrukturmethoden einsetzbar. Wie anhand der Beispiele im Kapitel 3 illustriert wird, bewährt es sich bei der Anwendung auf Kristalle mit hoher Symmetrie. Aus der nach (i) durchgeführten Suche nach optimalen Superzellen zeigte sich, daß insbesondere

Superzellen niedriger Symmetrie ein sehr günstiges Verhältnis zwischen Größe (Aufwand) und Informationsgehalt bzgl. der Superzellen-Kraftkonstanten aufweisen. Daraus resultiert eine signifikante Verbesserung gegenüber der von Wei *et al.* diskutierten Kombination spezieller hochsymmetrischer Superzellen [85]. Im Falle von Kristallen mit niedriger Symmetrie und/oder einer größeren Atombasis stößt jedoch auch dieses Verfahren schnell an die Grenzen der Handhabbarkeit. In diesen Fällen hat sich der im folgenden Abschnitt besprochene störungstheoretische Zugang als numerisch wesentlich effizienter erwiesen.

## 2.5 Dichtefunktional-Störungstheorie im *Mixed-basis*-Verfahren

Wie in Abschnitt (2.2.2) dargelegt wurde, ist die *Mixed-basis*-Methode ein effizientes Bandstrukturverfahren für Systeme mit lokalisierten Valenzzuständen. Die Verwendung der lokalen Funktionen birgt jedoch folgende Komplikationen

- (i) die lokalen Orbitale hängen von den aktuellen Positionen der Atome ab
- (ii) die Basisfunktionen sind nicht paarweise orthogonal

Beide Eigenschaften müssen bei der Formulierung der Dichtefunktional-Störungstheorie der Gitterdynamik berücksichtigt werden und führen zu einer Reihe von Zusatztermen. Im folgenden wird zuerst eine Herleitung vorgestellt, die für allgemeine, energieunabhängige Basisfunktionen mit den oben erwähnten Eigenschaften [90] gültig ist. Im Anschluß daran wird die Spezifizierung auf die *Mixed-basis*-Darstellung diskutiert.

### 2.5.1 Lineare-Dichte-Antwort

Bei Verwendung der Entwicklung (2.20) der Kristallwellenfunktionen nach Basisfunktionen  $|\chi_\alpha\rangle$  wird die Kohn-Sham-Gleichung (2.12) auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$\sum_{\beta} (H_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) c_{\beta}(i) = 0 \quad (2.42)$$

abgebildet. Griechische Indizes bezeichnen die Basisfunktionen, lateinische Indizes die elektronischen Eigenzustände, charakterisiert durch die Entwicklungskoeffizienten  $c_\alpha(i)$ . Für periodische Systeme beinhalten diese Indizes auch den Wellenvektor der Blochzustände. Neben der Hamiltonmatrix  $H_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | H_{KS} | \chi_\beta \rangle$  tritt auch eine Überlappmatrix  $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$  auf, welche die Nichtorthogonalität des Basissatzes widerspiegelt. Die Entwicklungskoeffizienten müssen eine verallgemeinerte Orthogonalisierungsbedingung erfüllen

$$\sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) S_{\alpha\beta} c_\beta(j) = \delta_{ij}. \quad (2.43)$$

Der elektronische Anteil der totalen Energie hat dann die Form

$$E_{\text{el}} = \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) (T_{\alpha\beta} + v_{\alpha\beta}^{\text{ext}}) c_\beta(i) + E_{HXC}[n] \quad (2.44)$$

mit zu  $H_{\alpha\beta}$  analogen Schreibweisen für die Matrixelemente des kinetischen Operators  $T$  und des Elektron-Ion-Potentials  $v_{\text{ext}}$ , welches durch normerhaltende nichtlokale Pseudopotentiale repräsentiert wird.  $E_{HXC}$  ist die Summe aus Hartree- und Austausch-Korrelationsbeiträgen. Zur besseren Übersichtlichkeit betrachten wir hier nur nichtmetallische Systeme, für die die Besetzungszahlen  $f_i$  nur die Werte 0 oder 2 (inklusive Spinfreiheitsgrad) annehmen können. Die Verallgemeinerung auf metallische Verbindungen wird in Anhang A.1 diskutiert.

Die durch eine Atomauslenkung verursachte Änderung des Elektron-Ion-Potentials,  $\delta v_{\text{ext}}$ , bewirkt eine Variation der Dichte, welche aus zwei Anteilen besteht

$$\delta n = \delta n_{\text{rigid}} + \delta n_c. \quad (2.45)$$

Der erste Beitrag berücksichtigt, daß die lokalen Basisfunktionen starr mit dem Atom mitgeführt werden

$$\delta n_{\text{rigid}}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) c_\beta(i) \delta[\chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r})]. \quad (2.46)$$

Der zweite Term beschreibt Änderungen in den Entwicklungskoeffizienten

$$\delta n_c(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} \delta[c_\alpha^*(i) c_\beta(i)] \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}). \quad (2.47)$$

Durch Variation von (2.42) gewinnt man eine Bestimmungsgleichung für  $\delta c_\alpha(i)$ . Mit deren Lösung kann (2.47) umgeformt werden

$$\delta n_c(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) (\Delta_\beta^H(i) - \Delta_\beta^S(i)). \quad (2.48)$$

Für die Größen  $\Delta^H$  und  $\Delta^S$  lassen sich explizite Darstellungen angeben

$$\Delta_\alpha^H(i) = \sum_j \frac{f_i - f_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \Theta_{ji} c_\alpha(j) \sum_{\beta\gamma} c_\beta^*(j) \delta H_{\beta\gamma} c_\gamma(i) \quad (2.49)$$

$$\Delta_\alpha^S(i) = \sum_j \frac{f_i \epsilon_i - f_j \epsilon_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \Theta_{ji} c_\alpha(j) \sum_{\beta\gamma} c_\beta^*(j) \delta S_{\beta\gamma} c_\gamma(i) \quad (2.50)$$

mit  $\Theta_{ji} = \Theta(\epsilon_j - \epsilon_i)$  und der Heaviside-Stufenfunktion  $\Theta(\epsilon)$ . Sie bewirkt, daß  $\Delta^{H/S}$  für unbesetzte Zustände  $i$  verschwinden. Bei der Herleitung dieser Beziehungen wurde die Zeitumkehrinvarianz des Kohn-Sham-Operators vorausgesetzt.

In Analogie zur *plane-wave*-Formulierung lassen sich auch hier die in Gleichungen (2.49) und (2.50) auftretenden Summationen über unbesetzte Zustände umgehen, indem man  $\Delta^H$  und  $\Delta^S$  als Lösungen linearer, inhomogener Gleichungssysteme gewinnt

$$\sum_\beta (H_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) \Delta_\beta^H(i) = - \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{(0)}(i) \sum_\gamma \delta H_{\beta\gamma} c_\gamma(i) \quad (2.51)$$

$$\sum_\beta (H_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) \Delta_\beta^S(i) = - \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{(1)}(i) \sum_\gamma \delta S_{\beta\gamma} c_\gamma(i). \quad (2.52)$$

Die auf den rechten Seiten auftretenden Operatoren sind definiert als

$$P_{\alpha\beta}^{(m)}(i) = f_i \epsilon_i^m \delta_{\alpha\beta} - \sum_j (f_i \epsilon_i^m \Theta_{ij} + f_j \epsilon_j^m \Theta_{ji}) \sum_\gamma S_{\alpha\gamma} c_\gamma(j) c_\beta^*(j), \quad (2.53)$$

welche nur für besetzte Zustände  $i$  von Null verschieden sind. Zudem tragen zur Summe über intermediäre Zustände  $j$  ebenfalls nur Valenzzustände bei.  $P^{(0)}$  läßt sich für besetzte Zustände auch schreiben als

$$P_{\alpha\beta}^{(0)} = \delta_{\alpha\beta} - \sum_j f_j \sum_\gamma S_{\alpha\gamma} c_\gamma(j) c_\beta^*(j). \quad (2.54)$$

Dies entspricht dem im *plane-wave*-Formalismus auftretenden Projektionsoperator auf die Leitungsbandzustände.

Die Variation der Hamilton-Matrix besteht aus zwei Anteilen

$$\delta H_{\alpha\beta} = \delta H_{\alpha\beta}^{\text{scr}} + \delta H_{\alpha\beta}^{\text{bare}}. \quad (2.55)$$

Der erste Teil beschreibt die Änderung des Abschirmpotentials und ist proportional zur Variation der Gesamtdichte

$$\begin{aligned} \delta H_{\alpha\beta}^{\text{scr}} &= \langle \chi_\alpha | \delta v_{\text{scr}} | \chi_\beta \rangle = \int d^3 r \langle \chi_\alpha | \frac{\delta v_{\text{scr}}}{\delta n(\mathbf{r})} | \chi_\beta \rangle \delta n(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3 r d^3 r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_\alpha(\mathbf{r}') \chi_\beta(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.56)$$



Hierbei ist  $I(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  der über das Hartree- und Austausch-Korrelationsfunktional definierte Wechselwirkungskern (2.29). Der zweite Term beinhaltet die durch die adiabatische Störung verursachten Änderungen des externen Potentials und der Basisfunktionen

$$\delta H_{\alpha\beta}^{\text{bare}} = (\delta\langle\chi_\alpha|)H|\chi_\beta\rangle + \langle\chi_\alpha|H(\delta|\chi_\beta\rangle) + \langle\chi_\alpha|(\delta v_{\text{ext}})|\chi_\beta\rangle. \quad (2.57)$$

Die Gleichungen (2.45), (2.46), (2.48), (2.51), (2.52), (2.56) und (2.57) bilden ein implizites Gleichungssystem für die Dichteänderung erster Ordnung, welches iterativ gelöst werden kann.

Für das Folgende erweist es sich als vorteilhaft, auch die Dichtevariation (2.45) mit Hilfe der Zerlegung von  $\delta H_{\alpha\beta}$  aufzuteilen:  $\delta n = \delta n^{\text{scr}} + \delta n^{\text{bare}}$ . Nur der zu  $\delta H^{\text{scr}}$  proportionale Anteil

$$\begin{aligned} \delta n^{\text{scr}}(\mathbf{r}) &= 2 \sum_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) \Delta_\beta^{\text{scr}}(i) \\ \Delta_\alpha^{\text{scr}}(i) &= \sum_j \frac{f_i - f_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \Theta_{ji} c_\alpha(j) \sum_{\beta\gamma} c_\beta^*(j) \delta H_{\beta\gamma}^{\text{scr}} c_\gamma(i) \end{aligned} \quad (2.58)$$

muß während des Iterationszykluses neu berechnet werden. Der so definierte Beitrag  $\delta n^{\text{bare}}$  enthält sämtliche weitere Anteile, wie z.B.  $\delta n_{\text{rigid}}$ .

## 2.5.2 Kraftkonstantenmatrix

Der dargelegte Formalismus beschreibt die lineare Antwort des elektronischen Systems auf eine allgemeine adiabatische Störung. Zur Anwendung auf die Gitterdynamik betrachtet man nun eine Störung des externen Potentials mit definiertem Wellenvektor  $\mathbf{q}$ , welche durch ein atomares Auslenkungsmuster der Form

$$u_{\mathbf{R}\kappa a} = U_{\kappa a} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{R}_\kappa)} + \text{c.c.} \quad (2.59)$$

verursacht wird.  $a$  und  $a'$  bezeichnen kartesische Koordinaten. Die Fouriertransformierte der interatomaren Kraftkonstanten ist dann mit der totalen Energie verknüpft über

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \delta_{\kappa a}^- \delta_{\kappa' a'}^+ E_{\text{tot}}, \quad (2.60)$$

wobei die Notation  $\delta_{\kappa a}^- = \delta/\delta U_{\kappa a}^*$  und  $\delta_{\kappa' a'}^+ = \delta/\delta U_{\kappa' a'}$  verwendet wurde.  $N$  bezeichnet die Anzahl der Elementarzellen. Der Ion-Ion-Beitrag wird mittels einer Ewald-Summationstechnik berechnet [75, 79]. Den elektronischen Beitrag kann man durch direkte Ableitung

der Gleichung (2.42) erhalten unter Berücksichtigung, daß sowohl  $v_{\text{ext}}$  als auch die lokalen Basisfunktionen und somit die Matrixelemente von der Störung abhängig sind. Man erhält drei Beiträge:

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(1)} = \frac{1}{N} \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) (\delta_{\kappa a}^- \delta_{\kappa' a'}^+ H_{\alpha\beta} - \epsilon_i \delta_{\kappa a}^- \delta_{\kappa' a'}^+ S_{\alpha\beta}) c_\beta(i). \quad (2.61)$$

Dieser Ausdruck ist so zu verstehen, daß bei der Berechnung der Ableitungen von  $H_{\alpha\beta}$  die Dichte nicht mitvariiert werden darf. Letztere Anteile sind enthalten in

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(2)} = \frac{1}{N} \int d^3 r d^3 r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta_{\kappa a}^- n(\mathbf{r}) \delta_{\kappa' a'}^+ n(\mathbf{r}'). \quad (2.62)$$

Der dritte Beitrag beinhaltet die übrigen Terme, welche proportional zur ersten Ableitung der Entwicklungskoeffizienten sind. Eine kompakte Schreibweise erhält man, wenn man eine zu (2.55) analoge Aufteilung  $\Delta^H = \Delta^{\text{scr}} + \Delta^{\text{bare}}$  definiert, die aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen  $\delta H$  und  $\Delta^H$  möglich ist. Dann erhält man für der dritten Beitrag zur Kraftkonstantenmatrix:

$$\begin{aligned} \Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(3)} &= \frac{2}{N} \sum_i \sum_{\alpha\beta} \left\{ \Delta_{\kappa a, \alpha}^{\text{bare}}(i)^* \delta_{\kappa' a'}^+ H_{\alpha\beta}^{\text{bare}} c_\beta(i) \right. \\ &\quad - \Delta_{\kappa a, \alpha}^{\text{scr}}(i)^* \delta_{\kappa' a'}^+ H_{\alpha\beta}^{\text{scr}} c_\beta(i) - \Delta_{\kappa a, \alpha}^S(i)^* \delta_{\kappa' a'}^+ H_{\alpha\beta}^{\text{bare}} c_\beta(i) \\ &\quad \left. - c_\alpha^*(i) (\delta_{\kappa a}^+ H_{\alpha\beta}^{\text{bare}})^* \Delta_{\kappa' a', \beta}^S(i) + \Delta_{\kappa a, \alpha}^{S2}(i)^* \delta_{\kappa' a'}^+ S_{\alpha\beta} c_\beta(i) \right\}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Die letzten drei Terme stellen Korrekturen aufgrund der Nichtorthogonalität der Basisfunktionen dar.  $\Delta^{S2}$  erfüllt eine Gleichung analog zu der für  $\Delta^S$  (2.52), in der als einzige Änderung der Operator  $P^{(1)}$  durch  $P^{(2)}$  ersetzt ist.

Die oben beschriebene Aufteilung von  $\delta H_{\alpha\beta}$  hat nicht nur den Vorteil der kompakten Schreibweise von  $\Phi^{(3)}$ , sondern ermöglicht auch eine klare Identifizierung derjenigen Beiträge, welche von  $\delta n$  unabhängig sind. Dadurch kann ein größerer Teil der numerischen Berechnung aus dem Iterationsteil zur Bestimmung von  $\delta n$  herausgenommen werden, was zu Einsparungen im Bezug auf Rechenzeit und Speicherplatz führt.

Die obige Formulierung der interatomaren Kraftkonstanten besitzt die Eigenschaft, daß sie stationär bezüglich einer Änderung von  $\delta n$  ist (siehe Anhang B.2). Dies hat den Vorteil, daß sich Fehler in der Berechnung von  $\delta n$  erst in zweiter Ordnung auf die Kraftkonstanten auswirken, wodurch eine schnellere Konvergenz erzielt wird. Auf die Möglichkeit, zweite Ableitungen der totalen Energie mit einer solchen Variationseigenschaft zu formulieren, wurde bereits von Gonze *et al.* hingewiesen [77, 63].

Die bisherige Ableitung geht von Kristallen mit einer elektronischen Energielücke aus (Isolator, Halbleiter). Bei metallischen Systemen treten fraktionale Besetzungsfaktoren für Zustände mit Energien nahe der Fermi-Energie auf, die von der Störung abhängen können. Dies führt zu Modifikationen der obigen Darstellung, die jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten und analog zur *plane-wave*-Formulierung durchführbar sind [76, 90]. Zusätzlich tritt noch ein Beitrag zur Kraftkonstantenmatrix auf, der von der Variation erster Ordnung des chemischen Potentials herrührt. Er ist aber nur relevant für Gitterschwingungen, welche die Gittersymmetrie nicht verändern [90]. Details sind in Anhang A.1 dargestellt.

Die von Dal Corso *et al.* erarbeitete Umsetzung der Dichtefunktional-Störungstheorie für die Ultrasoft-Pseudopotentialmethode [91] besitzt große formale Ähnlichkeiten mit der obigen. Allerdings ist der physikalische Ursprung der Zusatzbeiträge verschieden. So rührt die Überlappmatrix  $S$  in der Ultrasoft-Methode von der notwendigen Verallgemeinerung des Eigenwertproblems aufgrund der Verletzung der Normerhaltung der Pseudopotentiale her, und lokale Funktionen werden zur Beschreibung zusätzlicher Ladungen (*augmentation charges*) im Kernbereich der Ionen benötigt, die zur Ladungserhaltung erforderlich sind. Zudem besitzt die in [91] präsentierte Darstellung nicht die oben diskutierte Variationseigenschaft.

### 2.5.3 Implementierung im *Mixed-basis*-Verfahren

Hier sind nur einige Eckpunkte der *Mixed-basis*-Implementierung der Dichtefunktional-Störungstheorie für periodische Systeme aufgelistet, ausführlichere Details finden sich im Anhang B.

Als Grundlage für das Störungsrechnungsprogramm diene das *Mixed-basis*-Grundzustandsprogramm von Meyer *et al.* [92, 93]. Behandelt werden können paramagnetische Systeme (Metalle und Nichtmetalle) beliebiger Gittersymmetrie im Rahmen der LDA unter Verwendung normerhaltender *Ab-initio*-Pseudopotentiale in semi-lokaler Form.

Für periodische Systeme sind die elektronischen Eigenfunktionen als Blochzustände gegeben und durch Kristallimpuls und Bandindex charakterisiert ( $i \rightarrow (\mathbf{k}\nu)$ ). Entsprechendes gilt für die Basisfunktionen. Aufgrund der Impulsauswahlregeln koppeln für eine Störung

mit Wellenzahl  $\mathbf{q}$  nur Blochzustände mit  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ . Die gemischte Basis aus ebenen Wellen (PW) und lokalen Funktionen (LF) bildet ein Sonderfall der obigen Formulierung. Da die Untermenge der PW orthogonal und unabhängig von den Atompositionen ist, treten substantielle Vereinfachungen bei den Berechnungen der Matrixelemente ein. Summen über die restlichen PW-PW-Matrixelemente werden mittels Fouriertransformationen durchgeführt. Die Berechnung der PW-LF- sowie LF-LF-Matrixelemente erfolgt durch eine Partialwellenentwicklung der ebenen Welle und des beteiligten Operators um das Atom, zu dem die lokale Funktion gehört.

Die Dichtevariation wird iterativ gleichzeitig für alle Atomauslenkungen berechnet. Unter Verwendung der oben beschriebenen Zerlegung werden dabei nur die von  $\delta n$  abhängigen Größen in jedem Iterationsschritt neu bestimmt. Zur Konvergenzbeschleunigung wird ein verallgemeinertes Broyden-Verfahren benutzt, das die für die verschiedenen Atomauslenkungen gewonnenen Informationen zur Verbesserung der inversen Jakobi-Matrix kombiniert (Anhang B.3.2). Damit konnte ein sehr stabiles Konvergenzverhalten erzielt werden. Die Kraftkonstantenmatrix wird ebenfalls in jedem Iterationszyklus berechnet.

Eine selbstkonsistente Rechnung liefert als Ergebnis die Kraftkonstantenmatrix und daraus die Normalmoden für einen vorgegebenen Wellenvektor  $\mathbf{q}$ . Komplette Phononenspektren werden mittels einer 3D-Fourierinterpolationsmethode ermittelt [75, 79]. Dazu wiederholt man diese Rechnungen für alle  $\mathbf{q}$ -Punkte eines mit dem reziproken Gitter kompatiblen regulären Gitters. Durch diskrete Fouriertransformation lassen sich daraus die Kraftkonstanten im Ortsraum ermitteln, die formal einer Superzellenrechnung entsprechen, deren Größe durch das  $\mathbf{q}$ -Gitter vorgegeben ist. Unter der Annahme, daß die Gitterwechselwirkung zu Atomen außerhalb der Superzelle vernachlässigbar ist, werden dann die Normalmoden für beliebige  $\mathbf{q}$  interpoliert. Diese Interpolation dient auch als Grundlage für die Berechnung der Phononenzustandsdichten.

Die Vorzüge der *Mixed-basis*-Dichtefunktional-Störungstheorie gegenüber einer reinen PW-Basis sei am Beispiel zweier Ag-Phononen demonstriert. Im Edelmetall Ag sind die  $4d$ -Zustände zwar voll besetzt, liegen aber nur wenige eV unterhalb der Fermi-Energie und müssen deshalb als Valenzzustände behandelt werden. Da die  $d$ -Orbitale relativ stark lokalisiert sind, würde ihre Darstellung in der Regel eine größere Anzahl ebener Wellen erforderlich machen. Unter Verwendung lokaler Funktionen mit  $d$ -Charakter kann die Basisgröße stark reduziert werden. In Abbildung 2.1 ist die Konvergenz der Phononenfrequenzen am

X-Punkt der BZ als Funktion der Abschneideenergie  $E_{PW}$  der Ebene-Wellen-Basis dargestellt. Die Hinzunahme der lokalen Funktionen reduziert den Konvergenzwert von etwa 60 Ry auf unter 10 Ry und die Basisgröße von 932 auf 72 Funktionen. Trotz der vielen Zusatzbeiträge und komplexeren Matrixelemente resultiert daraus ein beachtlicher Zeitgewinn, der anhand der auf einer DEC-Workstation gemessenen CPU-Zeiten veranschaulicht ist.

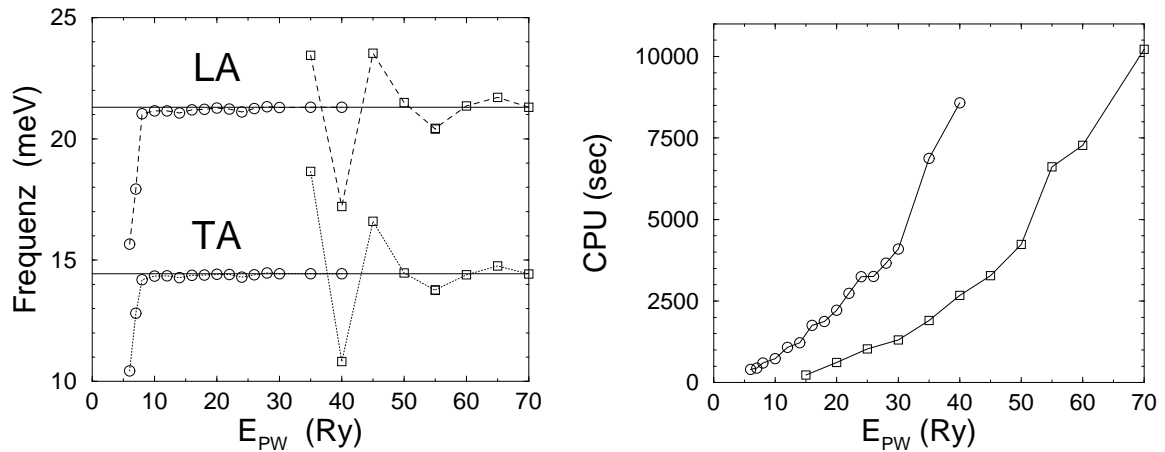


Abbildung 2.1: Linkes Bild: Frequenzen der longitudinalen (LA) und transversalen (TA) X-Punkt Phononen von Ag als Funktion der Abschneideenergie der *plane-wave*-Basis. Dargestellt sind Ergebnisse für Rechnungen mit (Kreise) und ohne (Quadrate) lokale Funktionen. Die beiden horizontalen Linien entsprechen den konvergierten *Mixed-basis*-Resultaten. Rechtes Bild: Zugehörige CPU-Zeiten auf einer DEC-Alpha Workstation.



# Kapitel 3

## Gitterdynamik elementarer Metalle

Die elektronischen und gitterdynamischen Eigenschaften der Übergangsmetalle werden wesentlich von den nur teilweise gefüllten  $d$ -Schalen der Atome bestimmt. Der lokale Charakter der  $d$ -Zustände resultiert in komplexen Fermi-Flächengeometrien und begünstigt eine stärkere Ankopplung der Elektronen an das Phononensystem. In der Gitterdynamik spiegeln sich die Besonderheiten der Elektronenstruktur oftmals in anomalen Phononendispersionskurven wider. Aus diesem Grund fand diese Materialklasse großes Interesse bei Experimentatoren und Theoretikern, und führte schon in den 60er und 70er Jahren zur experimentellen Untersuchung der Phononen der meisten Übergangsmetallelemente [94]. Da die gitterdynamischen Eigenschaften wesentlich von den Details der komplexen Elektronenstruktur abhängen, erwies sich deren theoretische Vorhersage im Rahmen einfacher Ansätze (wie z.B. durch eine Modell-Pseudopotentialtheorie) als sehr unzuverlässig. Am erfolgreichsten waren noch semi-empirische *Tight-binding*-Rechnungen [95], mit denen die Bandstruktur in der Nähe der Fermi-Energie gut approximiert werden konnte. *Frozen-phonon*-Methoden wurden ab den 80er Jahren für Übergangsmetalle eingesetzt [96]. Die Berechnung von Dispersionskurven mittels der Inversionsmethode (Dielektrizitätsmatrix) erwies sich aufgrund der Anwesenheit der stark lokalisierten  $d$ -Elektronen als extrem aufwendig [97]. Erst die moderne Formulierung der Dichtefunktional-Störungstheorie öffnete den Weg für zuverlässige, materialspezifische Vorhersagen ganzer Spektren [80, 98, 99, 100, 101] sowie der mit der Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) verknüpften Transport- und Supraleitungseigenschaften [102, 103, 99, 100, 101]. Allerdings gab es auf dieser Basis bisher keine Versuche, den Zusammenhang zwischen EPK und Phononanomalien im Detail zu

untersuchen.

In diesem Kapitel werden Anwendungen der beiden vom Verfasser entwickelten Methoden, der verallgemeinerten Superzellenmethode sowie der *Mixed-basis*-Dichtefunktional-Störungstheorie, auf die Gitterdynamik von Übergangsmetallen mit fcc- (Rh, Ir) und hcp-Struktur (Ru, Tc, Y) diskutiert. Die Untersuchungen dienen zum einen der Bestimmung und Analyse der interatomaren Wechselwirkung in Systemen mit ausgeprägten Anomalien im Phononenspektrum. Im Falle von Ru stellt die vollständige und präzise Kenntnis der Kopplungen im Volumenkristall zudem eine notwendige Voraussetzung für die im nächsten Kapitel beschriebenen Untersuchungen der Oberflächengitterdynamik dar. Weiterhin wird der Ursprung der Anomalien im Lichte der EPK diskutiert. Schließlich sollen anhand dieser Beispiele die beiden theoretischen Methoden miteinander verglichen und deren Leistungsfähigkeit sowie Grenzen diskutiert werden.

### 3.1 fcc-Übergangsmetalle: Rh und Ir

Während die Phononendispersionskurven der meisten fcc-Übergangsmetalle schon vor über 20 Jahren experimentell gemessen wurden, stellen Rhodium und Iridium eine bemerkenswerte Ausnahme dar. Aufgrund großer Absorptionswirkungsquerschnitte für thermische Neutronen lassen sich deren Gitteranregungen in inelastischen Neutronenstreuexperimenten nur schwer messen. Deshalb existierten bis vor kurzem nur theoretische Aussagen auf der Basis von Modell-Pseudopotentialen mit zum Teil widersprüchlichen Resultaten [104, 105, 106].

Kürzlich wurde auf der Basis von *Ab-initio*-Berechnungen interplanarer Kraftkonstanten von Rh eine Anomalie entlang der (110)-Richtung vorhergesagt, deren Lage mit den Vorhersagen der früheren Theorien nicht übereinstimmte [107]. Daraufhin durchgeführte inelastische Neutronenstreuexperimente bestätigten die *Ab-initio*-Ergebnisse [107]. In der theoretischen Arbeit wurden jedoch nur die Dispersionskurven längs den Hauptsymmetrierichtungen bestimmt. Entsprechende *Frozen-phonon*-Untersuchungen wurden auch zu Iridium durchgeführt [108], welches eine dem Rhodium sehr ähnliche Elektronenstruktur aufweist. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß auch in diesem Fall Phononenanomalien längs (110) gefunden wurden.



Das Auftreten von Anomalien impliziert eine im Ortsraum relativ langreichweitige Gitterwechselwirkung, wodurch die Berechnung des kompletten Phononenspektrums mit den Standard-*Frozen-phonon*-Methoden meist nicht möglich ist. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß für Rh und Ir mit Hilfe der verallgemeinerten Superzellenmethode die wichtigsten interatomaren Kopplungskonstanten ermittelt werden können. Teile dieser vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen sind bereits in einigen Veröffentlichungen dokumentiert [87, 88, 89].

### 3.1.1 Anwendung der verallgemeinerten Superzellenmethode

Für beide Metalle lagen zu Beginn der Untersuchung bereits *Ab-initio*-Rechnungen für interplanare Kraftkonstanten längs den (100), (110) und (111)-Richtungen des reziproken Raums vor, welche auf *Frozen-phonon*-Rechnungen für drei längs den Hochsymmetrierichtungen gestreckten Superzellen beruhten (im folgenden mit HSSZ bezeichnet). Bei der Anwendung der in Abschnitt 2.4 beschriebenen verallgemeinerten Superzellenmethode wurde deshalb nach einer weiteren Superzelle gesucht, welche die HSSZ in optimaler Weise ergänzt, d.h., welche die Bestimmung der interatomaren Kraftkonstanten für möglichst große Reichweiten erlaubt. Führt man diese Suche unter Festhalten des Volumens der Superzelle durch, so findet man als Optimum generell Superzellen mit sehr geringer Symmetrie. Als sehr geeignet erwies sich die durch die Basisvektoren  $(1\ 0\ 5)$ ,  $(-5\ 0\ 1)$ ,  $(1\ -2\ 1)$  (in Einheiten von  $a/2$ ) definierte Superzelle. Sie enthält 26 Atome (deshalb im folgenden mit SZ26 bezeichnet) und ermöglicht in Kombination mit HSSZ eine Bestimmung der Gitterwechselwirkung bis zum 22. Nachbarn. In Tabelle 3.1 sind einige Eigenschaften der verwendeten Superzellen und deren Kombinationen aufgelistet.

Zum Vergleich ist auch eine in jeder Raumrichtung um den Faktor 5 gegenüber der primitiven Einheitszelle vergrößerte fcc-Superzelle mit aufgeführt. Diese hochsymmetrische Superzelle besitzt 125 Atome, die einen großen numerischen Aufwand bei der Berechnung der Superzellenkraftkonstanten erforderlich macht, die aber selbst in Kombination mit HSSZ wesentlich weniger Information liefert, und nur die Behandlung von Systemen mit Gitterwechselwirkungen bis zum 9. Nachbarn erlaubt. Wie im folgenden gezeigt wird, ist dies für Rh und Ir nicht ausreichend.

Bei den Superzellenrechnungen wurden jeweils 5 lokale Orbitale mit *d*-Charakter sowie

Superzelle	$N_{at}$	$n_{dis}$	$N_S$	$S_{max}$	$N_L(R_c^{max})$
(100)	18	2	20		
(110)	18	3	30		
(111)	18	2	20		
FCC5	125	1	27	6	18
SZ26	26	3	84	12	45
Superzellenkombinationen					
HSSZ			70	4	12
HSSZ+FCC5			97	9	33
HSSZ+SZ26			154	22	110

Tabelle 3.1: Eigenschaften der zur Berechnung der interatomaren Kraftkonstanten verwendeten Superzellen und deren Kombinationen. HSSZ bezeichnet die Kombination der für die Bestimmung der interplanaren Kraftkonstanten der Hochsymmetrierichtungen (100), (110) und (111) verwendeten Superzellen. FCC5 bezeichnet die 5-fach vergrößerte fcc-Superzelle, während SZ26 für die im Text beschriebene niedersymmetrische Superzelle mit 26 Atomen steht. Angegeben sind die Anzahl der Atome in der Superzelle,  $N_{at}$ , die für die vollständige Bestimmung der Superzellenkraftkonstanten notwendigen Geometrien,  $n_{dis}$ , sowie die Anzahl der unabhängigen Parameter der Superzellenkraftkonstanten ( $N_S$ ) bzw. der interatomaren Kraftkonstanten ( $N_L$ ) für den maximalen Abschneideparameter  $R_c^{max}$ .  $S_{max}$  bezeichnet die zu  $R_c^{max}$  gehörende Nachbarschale.

ebene Wellen bis zu einer kinetischen Energie von 10.5 Ry (10.0 Ry) für Rh (Ir) benutzt. Die Auflösung der Anomalien erforderte dichtere k-Punkte-Gitter zur Durchführung der BZ-Summation, welche etwa 70 Punkten im irreduziblen Teil des primitiven fcc-Gitters entsprachen. Damit konnten experimentelle Volumeneigenschaften (Gitterkonstanten, Elastizitätsmodul und elastische Konstanten) gut reproduziert werden [107, 88]. Den Superzellenrechnungen lagen jeweils die theoretischen Gitterkonstanten  $a_{Rh} = 3.81 \text{ \AA}$  und  $a_{Ir} = 3.85 \text{ \AA}$  zugrunde, welche sehr gut mit den experimentellen Werten von  $3.80 \text{ \AA}$  bzw.  $3.84 \text{ \AA}$  [109] übereinstimmten. Zur Bestimmung der Superzellen-Kraftkonstanten (2.38) wurde das Atom im Zentrum der Superzelle um  $0.02 \text{ \AA}$  ausgelenkt und die Kräfte auf alle Atome berechnet. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurde bzgl. der für die nichtausgelenkte Konfiguration vorhandenen Restkräfte sowie für anharmonische Beiträge korrigiert [110].

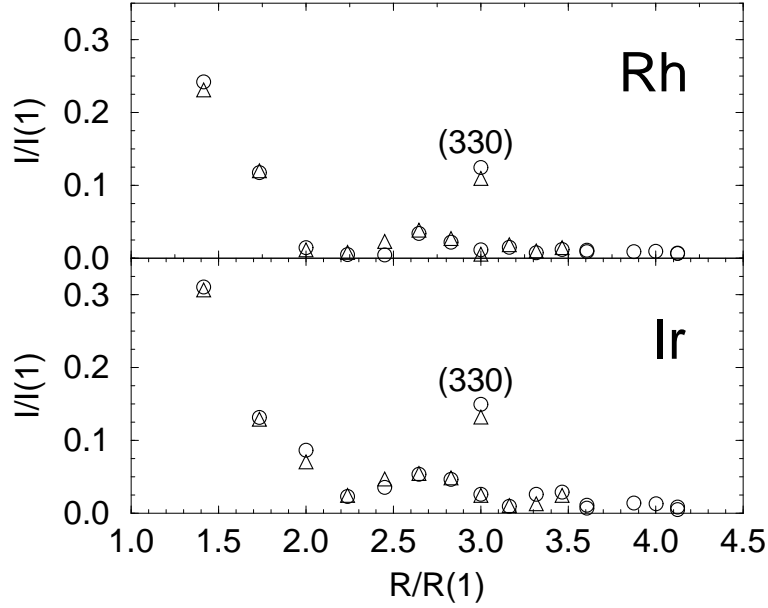


Abbildung 3.1: Berechnete mittlere Wechselwirkungsstärke  $I$  in Abhängigkeit der Bindungslänge für Rh bzw. Ir. Alle Achsen sind bzgl. der Werte der Nächste-Nachbar-Bindung normiert. Kreise entsprechen einem Fit bis zum 12. Nachbarn und Dreiecke einem Fit bis zum 16. Nachbarn.

### 3.1.2 Resultate

Einen geeigneten Mittelwert der interatomaren Kraftkonstantenmatrix  $\Phi_{\alpha\beta}(b)$  einer Bindung  $b$  stellt die Größe

$$I(b) = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}^2(b)} \quad (3.1)$$

dar, da sie für alle äquivalenten Bindungen (Schalen) den gleichen Wert besitzt. Sie kann daher als Maß für die Wechselwirkungsstärke einer Bindung betrachtet werden. In Abbildung 3.1 ist diese mittlere Wechselwirkungsstärke in Abhängigkeit der Bindungslänge für zwei Fits mit unterschiedlichen Abschneideparametern aufgetragen (die Auflistung der einzelnen Komponenten der Kraftkonstantenmatrizen sind für Rh in [87] und für Ir in [88] veröffentlicht). Aus der guten Übereinstimmung beider Fits kann man schließen, daß eine Berücksichtigung der Wechselwirkung bis zum 12. Nachbarn für beide Metalle ausreichend ist.

Die Kopplungsstärke zeigt einen gedämpft oszillatorischen Verlauf. Eine bemerkenswer-

te Ausnahme bildet die Kopplung an die (330)-Schale (9. Nachbar), deren Wechselwirkungsstärke ungewöhnlich groß und etwa mit der mittleren Kopplung zum 3. Nachbarn vergleichbar ist. Interessanterweise ist die Kopplung zur (411)-Schale, welche dieselbe Bindungslänge besitzt wie die (330)-Schale, vergleichsweise vernachlässigbar. Dies weist auf eine ausgeprägte Anisotropie in der elektronischen Bindung hin.

Im reziproken Raum spiegelt sich die ungewöhnlich große Kopplung zur (330)-Schale in anomalen Phononendispersionskurven in der (110)-Richtung ( $\Sigma$ ) wider. In Abbildung 3.2 sind die Dispersionsrelationen längs den Hochsymmetrierichtungen für beide Metalle gezeigt. In beiden Fällen findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Alle drei  $\Sigma$ -Zweige weisen lokale Minima bei  $\zeta \approx 0.6$  auf. Diese für Rh bereits vorhergesagten Anomalien [107] sind im Falle von Ir noch stärker ausgeprägt.

Nach einer von Eichler *et al.* durchgeführten Analyse kann die Anomalie in Rh mit der Geometrie der Fermi-Fläche in Verbindung gebracht werden (Kohn-Effekt). Für diese Deutung spricht auch das Auftreten vergleichbarer Anomalien in Ir, da deren Elektronenstruktur in der Umgebung der Fermi-Energie der von Rh sehr ähnlich ist [111].

Die hier vorgestellten Ergebnisse der Phononendispersionskurven von Rh und Ir weichen quantitativ von früheren theoretischen Vorhersagen auf der Basis von Störungsrechnungen unter Verwendung von Modell-Pseudopotentialen ab [104, 105, 106]. Dieses Verfahren hatte gewisse Erfolge bei der Berechnung der Gitterschwingungen einfacher Metalle zu verzeichnen, bei denen die elektronische Bindung im wesentlichen durch delokalisierte Zustände (*s*- oder *p*-artig) gebildet wird. Bei der Anwendung auf Rh und Ir wurde angenommen, daß der Einfluß der *d*-Elektronen durch Anpassung der Modell-Pseudopotentiale oder durch zusätzliche abstoßende Anteile im interatomaren Potential beschrieben werden kann. Die Autoren fanden entweder keine Anomalien in der  $\Sigma$ -Richtung [105, 106], oder welche bei zu kleinem  $q$  ( $\zeta = 0.2$ ) [104]. In allen Fällen stellten sich die vorhergesagten Spektren als zu hochfrequent heraus. Dies zeigt, daß die Methode der Modell-Pseudopotentiale auf Übergangsmetalle nicht zuverlässig angewandt werden kann.

Der Vorteil der verallgemeinerten Superzellenmethode besteht darin, daß sie eine systematische Bestimmung der Reichweite der Gitterwechselwirkung erlaubt. Dadurch können Phononenanomalien auch dann entdeckt werden, wenn sie nicht entlang Hochsymmetrierichtungen auftreten. Die Methode ist jedoch primär auf die Bestimmung der interato-

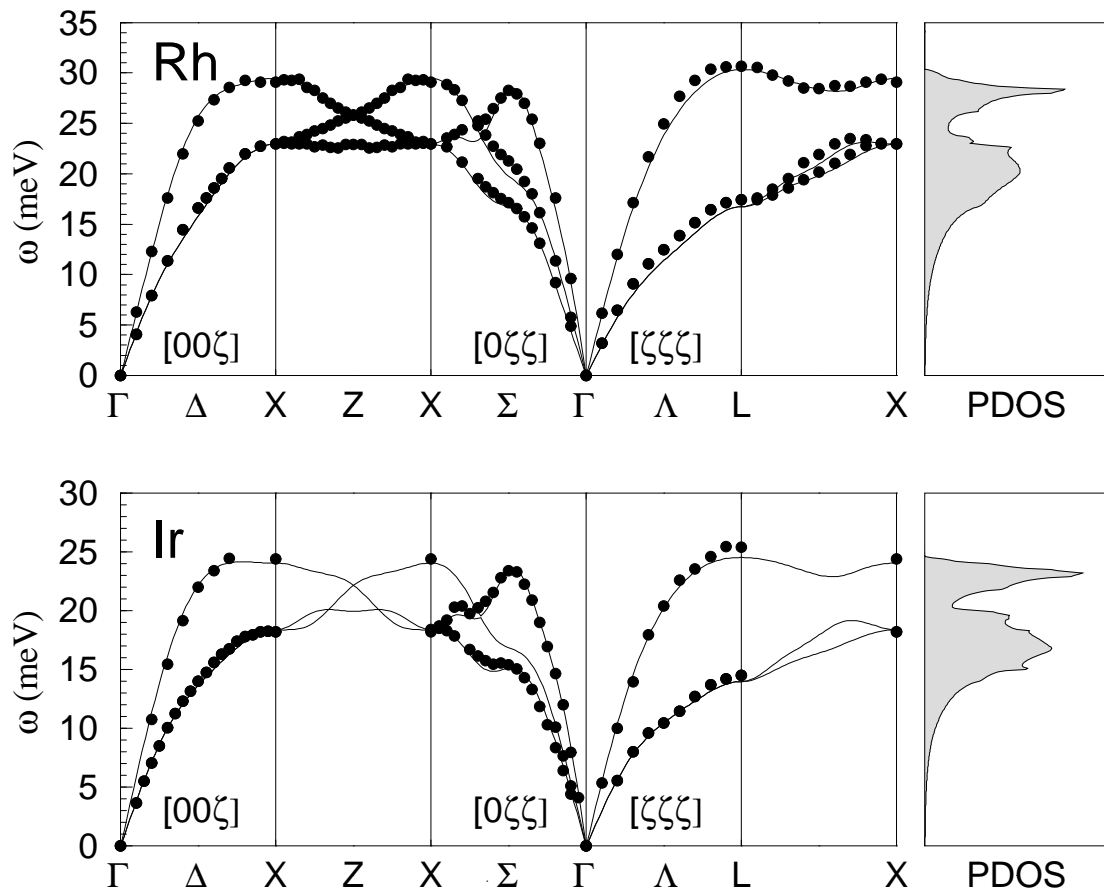


Abbildung 3.2: Berechnete Phononendispersionskurven (Linien) und -zustandsdichten (PDOS) von Rh und Ir für einen Fit bis zum 12. Nachbarn. Die schwarzen Punkte stellen inelastische Neutronenstreudaten dar [107, 88].

maren Kraftkonstanten ausgerichtet. Dadurch lassen sich zwar Anomalien entdecken, man gewinnt jedoch keine tieferen Einblicke in deren physikalische Ursache, die letztlich in der Elektron-Phonon-Kopplung zu finden ist.

Eine zweite praktische Schwäche der Superzellenmethode hat sich bei der Anwendung auf Kristalle mit niedrigerer Symmetrie (z.B. hcp gegenüber fcc) oder komplexerer Struktur herausgestellt, für die in der Regel eine größere Anzahl unabhängiger Kopplungskonstanten bestimmt werden muß. Die Dichtefunktional-Störungstheorie erweist sich in beider Hinsicht als die vollständigere und numerisch effizientere Methode, was im folgenden Abschnitt anhand der Gitterdynamik elementarer hcp-Systeme verdeutlicht wird.

## 3.2 hcp-Übergangsmetalle

Aufgrund des Auftretens zahlreicher Phononenanomalien stand die Gitterdynamik von hcp-Übergangsmetallen schon früh im Zentrum experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Bis Anfang der 80er Jahre waren die Dispersionskurven längs den Hauptsymmetrierichtungen für die meisten hcp-Übergangsmetalle aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten bekannt. Die Liste umfaßt die  $3d$ -Übergangsmetalle Sc [112], Ti und Co [113], die  $4d$ -Elemente Y [114], Zr [115] und Tc [113], sowie das  $5d$ -Element Hf [116]. Zusätzlich wurden Messungen der Dispersionskurven längs der  $\Gamma A$ -Richtung (hexagonale Achse) für Ru ( $4d$ ) und Re ( $5d$ ) durchgeführt [117].

Tc besitzt eine sehr auffallende Anomalie im LO-Zweig, der in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes ein tiefes Minimum aufweist. Das in derselben Spalte des Periodensystems stehende Element Re weist eine ähnliche Anomalie auf. Dagegen fand man für Ru, welches ein  $d$ -Elektron mehr als Tc besitzt, einen „normalen“ Verlauf des LO-Zweiges längs  $\Gamma A$ , d.h. eine Zunahme der Frequenz zur Zonenmitte hin [117]. Weitere Messungen der Dispersionsrelation von Ru wurden daraufhin nicht unternommen.

Im Hinblick auf die Untersuchung von Oberflächenphononen von Ru, welche im nächsten Kapitel diskutiert werden, ist die Kenntnis der Gitterwechselwirkung im Volumenkristall notwendig. Dabei ergab die theoretische Untersuchung des Verfassers, daß die Gitterdynamik von Ru bei weitem nicht so „normal“ ist, wie es die frühen Messungen nahelegten, sondern im Gegenteil Phononenanomalien aufweist, die bei hcp-Elementen bisher noch nicht beobachtet wurden [118].

Im folgenden wird eine vergleichende Studie der Gitterdynamik von Ru, Tc und Y vorgestellt. Hierbei dient Y, welches nur ein  $4d$ -Elektron besitzt, als Referenzsystem für eine normale hcp-Gitterdynamik [90]. Die ausgeprägten Anomalien von Ru und Tc werden dann im Lichte der Elektron-Phonon-Wechselwirkung analysiert.

### 3.2.1 Phononenspektren von Ru, Tc und Y

#### Strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Eigenschaften wurden mittels totaler Energierechnungen bestimmt. Die hcp-Struktur besitzt zwei strukturelle Parameter: Das Volumen der Elementarzelle,  $V$ , und das Verhältnis der Gitterkonstanten,  $c/a$ . Die Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgte unter Verwendung der Murnaghan-Zustandsgleichung [119], wobei zuerst durch Energieminimierung das  $c/a$ -Verhältnis bestimmt wurde, und danach  $E_{tot}(V)$  für festes  $c/a$  berechnet wurde. Testrechnungen haben gezeigt, daß das Festhalten von  $c/a$ , welches sich prinzipiell mit  $V$  ändern kann, eine sehr gute Näherung darstellt. Ähnliche Erfahrungen wurden bereits von Fast *et al.* [120] gemacht.

Die Resultate in Tabelle 3.2 weisen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten auf. Größere Abweichungen gibt es nur für die Ebenengitterkonstante von Y (2%) und dem  $c/a$ -Verhältnis von Tc (1.6%).

Element	$a$ (Å)	$c/a$	$B$ (Mbar)	$dB/dP$
Ru	2.70 (2.70)	1.580 (1.584)	3.28 (3.21)	4.3
Tc	2.73 (2.74)	1.579 (1.604)	3.13	4.1
Y	3.58 (3.65)	1.570 (1.571)	0.460 (0.47)	3.5

Tabelle 3.2: Theoretische Volumeneigenschaften. Der Elastizitätsmodul  $B$  und seine Druckableitung wurde durch einen Fit an die Murnaghan-Zustandsgleichung [119] bestimmt. Die in Klammern angegebenen experimentellen Werte wurden [109, 121, 122] entnommen.

#### Phononen

Die Berechnung der Phononenspektren von Ru, Tc und Y wurde mittels der Dichtefunktional-Störungstheorie durchgeführt. Es wurden durchgehend die theoretisch bestimmten Gleichgewichtsstrukturen aus Tabelle 3.2 verwendet. Abbildung 3.3 zeigt die erhaltenen Dispersionskurven im Vergleich mit experimentellen Daten für die Hauptsymmetrierichtungen der hexagonalen BZ. Die theoretischen Linien basieren auf der Interpolation der Kraftkonstanten berechnet auf regulären hexagonalen Gittern. Für Y, welches keine Ano-

malien besitzt, war ein Gitter mit Unterteilungen von  $6 \times 6 \times 4$  ausreichend. Um im Falle von Tc die  $\Gamma$ -Anomalie des LO-Zweiges ausreichend gut zu beschreiben, mußte eine feinere Unterteilung längs der hexagonalen Achse verwendet werden ( $6 \times 6 \times 8$ ). Die Dispersionsrelation von Ru weist dagegen zahlreiche Anomalien auf, die eine Verfeinerung der Gitters in der hexagonalen Ebene notwendig machten. Für die Interpolation des Gesamtspektrums wurde ein  $(9 \times 9 \times 6)$ -Gitter verwendet. Um die Anomalien in der Nähe des M-Punktes besser aufzulösen, wurden für die Berechnung der  $[\zeta\zeta 0]$ - und  $[\zeta 00]$ -Zweige dichtere Gitter mit Unterteilungen von je 18 Stützstellen verwendet.

Die theoretischen Resultate für Y stimmen sehr gut mit den bei Zimmertemperatur gewonnenen Daten aus früheren inelastischen Neutronenstreuexperimenten [114] überein. Entsprechendes gilt für Tc [113], mit Ausnahme der mit der LO-Mode verbundenen Zweige. Die Frequenz dieser Mode weist allerdings eine anomale Temperaturabhängigkeit auf, und wird bei Abkühlung deutlich erniedrigt [117]. Wie Abbildung 3.4 zeigt, stimmen die bei 9 K gewonnenen Daten für die  $\Gamma A$ -Richtung sehr gut mit der Theorie überein.

Das theoretische Phononenspektrum von Ru weist in vielen Zweigen Anomalien auf. Am K-Punkt beispielsweise tritt eine große Lücke zwischen der obersten und der zweithöchsten Mode auf, und ein Zweig bei 25 meV besitzt ein scharfes lokales Maximum. Besonders deutlich treten die Anomalien jedoch längs der  $\Sigma$ -Richtung in der Nähe des M-Punktes hervor. Hier ist insbesondere die Absenkung der Frequenz zweier hochenergetischer TO-Moden ( $\Sigma_1$ -Symmetrie) nahe M bemerkenswert. Diese Art anomaler Dispersionskurven ist bei den bisher gemessenen hcp-Elementen noch nicht beobachtet worden.

Für Ru existierten zu Beginn der theoretischen Untersuchung experimentelle Daten nur längs  $\Gamma A$  [117]. Zur Überprüfung der theoretisch vorhergesagten ungewöhnlichen Anomalien haben deshalb Pintschovius und Reichardt umfangreiche inelastische Neutronenstreuexperimente an Ru durchgeführt [118]. Ihre Ergebnisse, in Abbildung 3.3 verwendet, bestätigten die theoretischen Vorhersagen in vollem Umfang. Dies gilt nicht nur für das anomale Verhalten bei K oder M, sondern auch für die Hochsymmetrierichtungen mit  $q_z = 0.5$  (Richtungen S, S' und R), sowie für einige ausgewählte Richtungen niedriger Symmetrie [118]. Dies macht deutlich, dass die Methode der Dichtefunktional-Störungstheorie in der Lage ist, die komplexe Dispersionsrelation in Ru mit hoher Genauigkeit wiederzugeben.

Die Anomalien in Ru und Tc spiegeln sich in langreichweitigen Kopplungen im Orts-



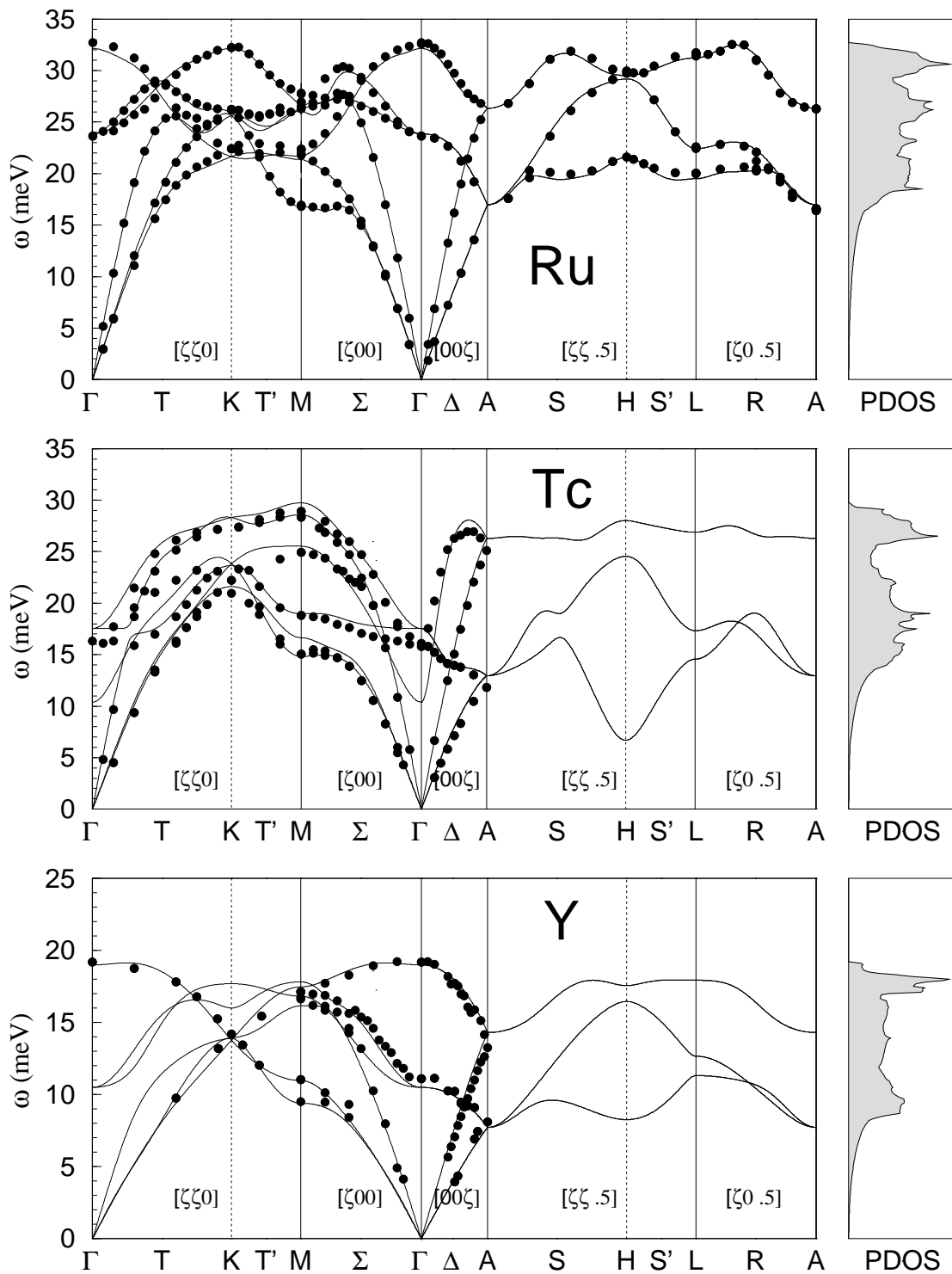


Abbildung 3.3: Berechnete Phononendispersionskurven (Linien) und -zustandsdichten (PDOS) von Ru, Tc und Y. Die schwarzen Punkte stellen inelastische Neutronenstreudaten dar [118, 113, 114]. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment für Tc nahe  $\Gamma$  lassen sich durch die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen erklären (siehe Abbildung 3.4).

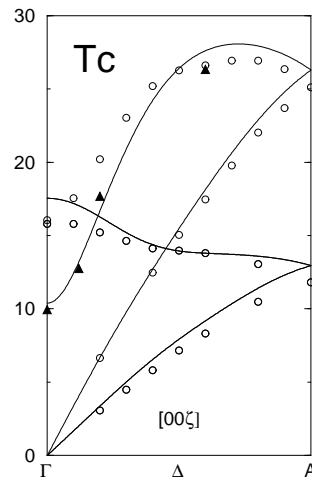


Abbildung 3.4: Berechnete Phononendispersionskurven der [001]-Richtung von Tc (Linien). Die inelastischen Neutronenstreudaten für  $T=295$  K (offene Kreise) und  $T=9$  K (schwarze Dreiecke) zeigen die große Temperaturabhängigkeit des LO-Zweiges nahe  $\Gamma$  auf [117].

raum wider. In Abbildung 3.5 ist die mittlere Wechselwirkungsstärke, definiert in (3.1), als Funktion des Bindungsabstands für die drei hcp-Metalle dargestellt. Während Y ein sehr schnelles Abfallen der Kopplungsstärken zeigt, besitzen im Falle von Ru und Tc einige ausgewählte Bindungen noch nennenswerte Kopplungen bis jenseits des 5-fachen des Nächste-Nachbar-Abstands. Für Tc treten diese großen Kopplungen im wesentlichen für Bindungen parallel zur hexagonalen Achse auf. Gleiches gilt für Ru, welches aber zusätzlich starke Kopplungen zu Atomen innerhalb der hexagonalen Ebene längs Geraden, die ein Atom mit seinen nächsten Nachbarn verbindet, besitzt. Letztere sind insbesondere für die Anomalien am M-Punkt verantwortlich.

Die hohe Güte der theoretischen Phononenfrequenzen läßt sich auch anhand der berechneten elastischen Konstanten ablesen, die in Tabelle 3.3 zusammengefaßt sind. Sie wurden aus den interatomaren Kraftkonstanten mittels der Methode der langen Wellen [4] bestimmt. Diese Methode ist im allgemeinen mit größeren Fehlern behaftet als die Bestimmung mittels totaler Energierechnungen für homogen deformierte Einheitszellen [120], da sie Kraftkonstanten für längere Bindungen stärker gewichtet und somit empfindlich von den langreichweitigen Anteilen in der Gitterwechselwirkung abhängt. Dennoch ist die Übereinstimmung sowohl mit experimentellen Daten als auch mit theoretischen Werten aus totalen Energierechnungen sehr befriedigend.

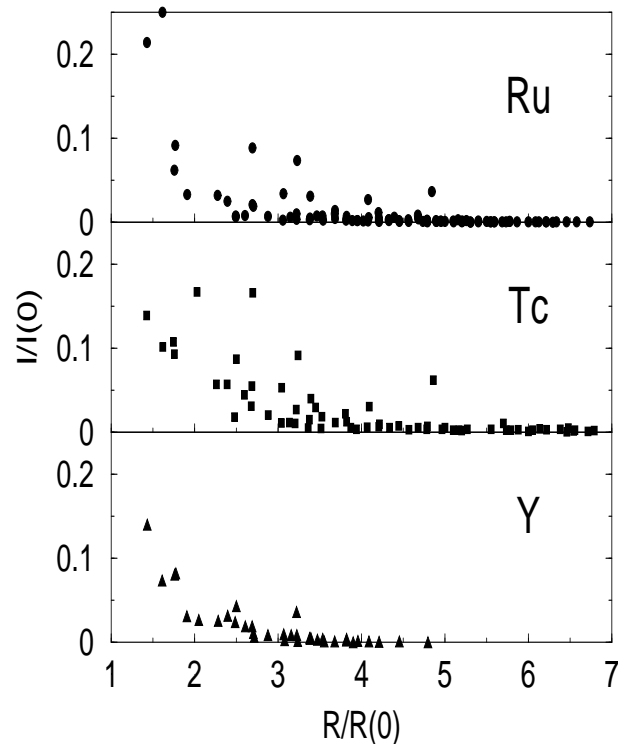


Abbildung 3.5: Mittlere Kopplungsstärken als Funktion des Bindungsabstands. Alle Werte sind normiert bezüglich der Nächste-Nachbarn-Bindung.

Der Verfasser hat zur Gitterdynamik von Ru auch Untersuchungen im Rahmen der verallgemeinerten Superzellenmethode durchgeführt [89]. Hierbei traten die Schwächen dieser Methode besonders hervor. Wegen der großen Reichweite der Gitterwechselwirkung einerseits und der Abweichung der Kristallsymmetrie von der kubischen Symmetrie andererseits erfordert eine adäquate Beschreibung des Phononenspektrums eine große Anzahl unabhängiger Kraftkonstanten. Es hat sich gezeigt, daß selbst bei Auswahl dreier aufeinander abgestimmter Superzellen mit einer maximalen Reichweite bis zum 20. Nachbarn eine befriedigende Konvergenz der Phononenfrequenzen nicht erzielt werden konnte. Dennoch deuteten sich die Phononanomalien bereits an. Die Dichtefunktional-Störungstheorie besitzt dagegen den großen Vorteil, daß man durch Verfeinerung des Gitters, auf dem die Kraftkonstanten berechnet werden, Feinheiten anomaler Dispersionskurven und damit langreichweitige Anteile der Gitterwechselwirkung sukzessive besser auflösen kann. Ihr zweiter großer Vorteil besteht darin, daß im Rahmen der Störungsrechnung auch Aus-

Element		$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$
Ru		5.82	6.83	1.96	1.85	1.44
	EXP	5.763	6.405	1.891	1.872	1.673
	TH	7.010	7.745	2.400	1.962	1.874
Tc		5.71	6.01	1.45	3.03	2.33
	TH	6.117	6.450	1.966	2.187	2.075
Y		0.801	0.835	0.257	0.211	0.352
	EXP	0.834	0.801	0.269	0.291	0.190
	TH	0.806	0.881	0.311	0.184	0.271

Tabelle 3.3: Elastische Konstanten (in  $10^{12}$  dyn/cm). Die in dieser Arbeit aus den interatomaren Kraftkonstanten berechneten Werte sind experimentellen Daten (EXP) [123] sowie theoretischen Werten, bestimmt mittels der Methode homogen deformierter Kristalle (TH) [120], gegenübergestellt.

sagen über die Elektron-Phonon-Kopplung und damit über die Ursachen der Anomalien gemacht werden können, ohne daß weitere Näherungen notwendig werden. Dies ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

### 3.2.2 Analyse der Phononenanomalien in Ru und Tc

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist ein Beitrag zur Kraftkonstantenmatrix, welcher den Einfluß der Bandstruktur und der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Gitterdynamik beschreibt

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(EPK)}(\mathbf{q}) = \frac{2}{N} \sum_{\nu \nu'} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} - f_{\mathbf{k}\nu'}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} - \epsilon_{\mathbf{k}\nu'}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu, \kappa\nu}^{\kappa a*} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu, \kappa'\nu'}^{\kappa' a'}. \quad (3.2)$$

Hier bezeichnet  $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$  die Energie eines Kohn-Sham-Eigenzustands mit Impuls  $\mathbf{k}$  und Bandindex  $\nu$ ,  $f_{\mathbf{k}\nu}$  seine fraktionelle Besetzungszahl und  $N$  die Anzahl der Einheitszellen. Der Faktor 2 berücksichtigt die Spinfreiheitsgrade.  $g^{\kappa a}$  ist das Matrixelement welches die Kopplung der elektronischen Zustände an eine Verschiebung des Atoms  $\kappa$  in Richtung  $a$  beschreibt.  $\Phi^{(EPK)}$  entspricht dem in einer Vielteilchenbeschreibung auftretenden Beitrag zur Selbstenergie der Phononen aufgrund virtueller Elektron-Loch-Anregungen. Wegen des energieabhängigen Quotienten kommen seine Hauptbeiträge von Anregungen zwischen Bandzu-

ständen mit Energien nahe der Fermi-Energie her. Ein analoger Term tritt auch in der nichtorthogonalen *Tight-binding*-Formulierung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung von Varma und Weber auf, mit der erfolgreich die Phononanomalien der Übergangsmetalle Mo und Nb beschrieben werden konnte [95, 124].

Auch im Rahmen der *Mixed-basis*-Dichtefunktional-Störungstheorie kann ein Term dieser Form aus den Anteilen  $\Phi^{(2)}$  und  $\Phi^{(3)}$  unter Verwendung der expliziten Definition der Größen  $\Delta$  nach (2.49) bzw. (2.50) extrahiert werden. Die übrigbleibenden Beiträge sind relativ schwach  $\mathbf{q}$ -abhängig und verschwinden im Falle einer orthogonalen Basis. Die Matrixelemente der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind gegeben durch die Variation 1. Ordnung des Kohn-Sham-Hamiltonians  $H_{\alpha\beta}$  und der Überlappmatrix  $S_{\alpha\beta}$  als

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu,\mathbf{k}\nu'}^{\kappa a}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}\nu) c_{\beta}(\mathbf{k}\nu') \left\{ \delta_{\kappa a}^{\mathbf{q}} H_{\alpha\beta}^{\mathbf{k}} - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} + \epsilon_{\mathbf{k}\nu'}}{2} \delta_{\kappa a}^{\mathbf{q}} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{k}} \right\}. \quad (3.3)$$

Hier bezeichnen  $c_{\alpha}(\mathbf{k}\nu)$  die in (2.20) definierten Entwicklungskoeffizienten der Valenzzustände  $(\mathbf{k}\nu)$  bezüglich der Basisfunktionen. Da in (3.3) über  $\delta H$  die Variation des *effektiven* Potentials eingeht, ist hier die Renormierung der Elektron-Phonon-Kopplung durch Abschirmeffekte bereits enthalten. Der Term proportional zu  $\delta S$  berücksichtigt die Nichtorthogonalität der Basis und tritt auch in anderen Bandstrukturmethoden mit nichtorthogonaler Basis auf (nichtorthogonale *Tight-binding* [95] oder LMTO [102]). Dieselben Elektron-Phonon-Matrixelemente gehen auch in die Eliashberg-Theorie der Supraleitung ein [125].

Der Einfluß der Fermi-Fläche kann nun schnelle Variationen in  $\Phi^{(EPK)}$  als Funktion von  $\mathbf{q}$  hervorrufen, die sich als Anomalien in Phononenzweigen bemerkbar machen. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten

1. *Nesting* der Fermi-Fläche: Sind zwei größere Teilflächen der Fermi-Fläche nahezu parallel, charakterisiert durch einen einzigen Abstandsvektor  $\mathbf{Q}$ , so ist wegen  $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \approx \epsilon_{\mathbf{k}}$  der Energievorfaktor in (3.2) für diesen Vektor  $\mathbf{Q}$  über einen größeren Bereich der BZ stark erhöht. Dies wird auch als *Kohn-Anomalie* bezeichnet und wurde als Ursache für die in Rh beobachtete Anomalie vermutet [107].
2. Starke  $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Matrixelemente: Dies wurde als wesentliche Ursache für die Anomalien in Mo und Nb gefunden [95, 124, 126].

Die Fermi-Flächen von Ru und Tc besitzen eine sehr komplexe Geometrie. Im Falle von Ru

kreuzen 4 Bänder die Fermi-Energie und erzeugen 5 verschiedene Flächen [127]. Obwohl die vom Verfasser mittels der *Mixed-basis*-Methode berechnete Bandstruktur auf einer nicht-relativistischen Rechnung beruht, stimmt sie sehr gut mit der aus relativistischen LMTO-Rechnungen bestimmten überein [128], mit Ausnahme einer kleinen 5%-igen Vergrößerung der Valenzbandbreite. Diese Übereinstimmung garantiert, daß die Fermi-Flächengeometrie ausreichend gut reproduziert wird. Die Fermi-Fläche von Tc wird von 5 Bändern gebildet und besteht aus 10 Typen von Flächen. Die *Mixed-basis*-Bandstruktur stimmt gut mit früheren LMTO- [129] und LAPW-Rechnungen [130] überein.

Der Zusammenhang zwischen den die Fermi-Fläche bildenden Bändern und den Phononanomalien kann wie folgt aufgezeigt werden. Man berechnet jenen Anteil zu  $\Phi^{(EPK)}$ , der durch diese Bänder inklusive aller Interbandbeiträge zustande kommt, und zieht diesen von der Gesamtkraftkonstanten ab. Daraus erhält man neue Phononenfrequenzen, die in Abbildung 3.6 für die  $\Sigma$ -Richtung aufgetragen sind. Sowohl in Ru als auch in Tc weisen die neuen Zweige keine Anzeichen der ursprünglichen Anomalie auf. Dies macht deutlich, daß einerseits  $\Phi^{(EPK)}$  in der Tat die wichtigsten Beiträge zur Anomalie beinhaltet, und daß andererseits diese im wesentlichen von den *Fermi-Bändern* stammen. Eine Analyse der einzelnen  $(\nu, \nu')$ -Anteile zeigt keine Dominanz eines einzelnen Bands auf, und ergibt sogar eine leichte Präferenz für Interbandbeiträge.

Welcher Faktor in (3.2) ist nun für die Anomalie am wesentlichsten? In Abbildung 3.7 sind im Falle der  $\Sigma$ -Richtung für Ru die Dispersionskurven mit und ohne Fermi-Band-Beiträgen noch ergänzt durch den hypothetischen Verlauf der Zweige für den Fall, daß die Beiträge der Fermi-Bänder nur approximativ durch

$$\overline{\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(EPK)}}(\mathbf{q}) = \frac{2}{N} \sum_{\nu \nu'} \left\langle \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} - f_{\mathbf{k}\nu'}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu} - \epsilon_{\mathbf{k}\nu'}} \right\rangle_{BZ} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu, \mathbf{k}\nu'}^{\kappa a*} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu, \mathbf{k}\nu'}^{\kappa' a'} \quad (3.4)$$

berechnet werden. Die  $\mathbf{k}$ -Mittelung des ersten Faktors wurde dabei über die gesamte BZ durchgeführt. Diese Approximation reicht schon aus, um die anomalen Frequenzverläufe weitgehend auszubilden. Dies zeigt, daß die M-Punkt-Anomalien in Ru im wesentlichen in der  $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Matrixelemente begründet sind, und es sich deshalb nicht um klassische Kohn-Anomalien handelt. Allerdings beeinflusst der energieabhängige Faktor in (3.2) die Schärfe der Anomalien. Diese Befunde stimmen qualitativ mit den für die Anomalien der bcc-Übergangsmetalle Mo und Nb gegebenen Interpretationen überein [95, 124, 126]

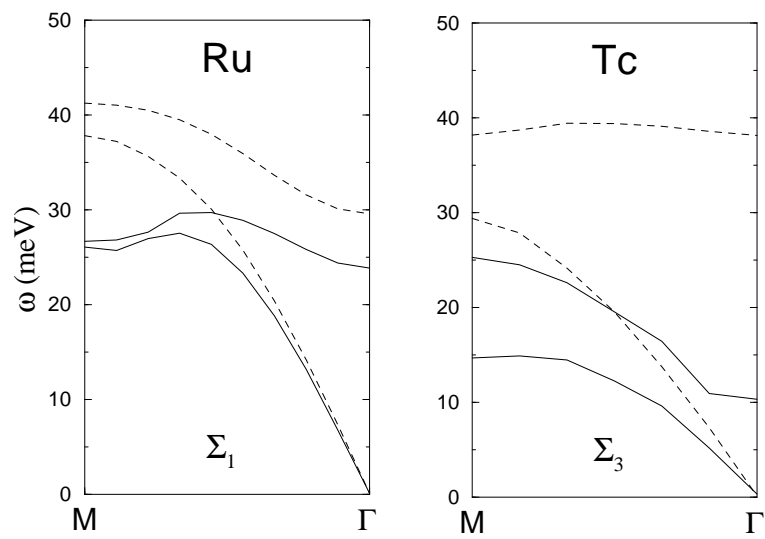


Abbildung 3.6: Theoretische Phononendispersionskurven mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) Beiträge der Fermi-Bänder.

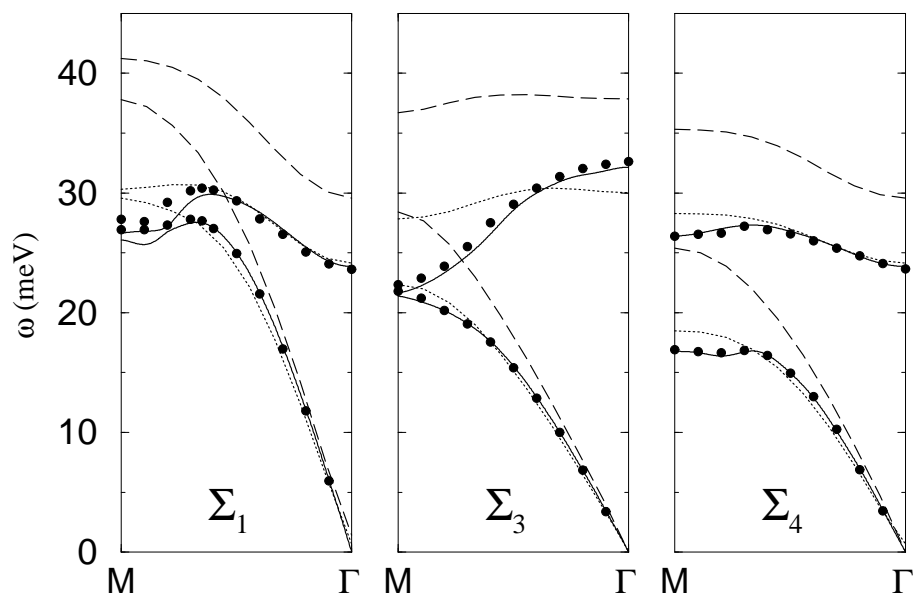


Abbildung 3.7: Theoretische Dispersionskurven der  $\Sigma$ -Richtung von Ru. Durchgezogene Linien: Vollständige Rechnung; gestrichelt: Ohne Beiträge der Fermi-Bänder; gepunktet: Approximative Berücksichtigung der Beiträge der Fermi-Bänder nach (3.4). Experimentelle Daten sind als Punkte dargestellt.





# Kapitel 4

## Gitterdynamik von Metalloberflächen

### 4.1 Ein kurzer Literaturüberblick

An der Oberfläche von Kristallen treten gegenüber dem Volumenmaterial (im folgenden auch mit „Bulk“ bezeichnet) Änderungen sowohl der atomistischen Struktur als auch der elektronischen Eigenschaften auf, die für das Verständnis der an Oberflächen ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse von grundlegender Bedeutung sind. Letztere umfassen unter anderem auch technisch relevante Bereiche wie Korrosion und Katalyse.

Die durch die Anwesenheit der Oberfläche hervorgerufene Modifikation der interatomaren Bindungen wirkt sich sensitiv auf die Vibrationseigenschaften der Atome in der Nähe der Oberfläche aus. Das Studium der Gitterdynamik bildet deshalb ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften einer Oberfläche, das komplementär zur Untersuchung der strukturellen oder elektronischen Eigenschaften eingesetzt werden kann.

#### 4.1.1 Experimentelle Techniken

Zur experimentellen Bestimmung der Dispersionsrelationen von Oberflächenphononen gibt es im wesentlichen zwei spektroskopische Methoden, die breite Anwendung gefunden haben: Die inelastische Streuung niederenergetischer, leichter Atome (meist He oder Ne, im

folgenden deshalb HAS=*inelastische He-Atomstreuung* genannt) [131] sowie die inelastische Streuung von Elektronen (EELS=*electron energy loss spectroscopy*) [132, 133]. Beide Spektroskopien sind ausführlich in dem Übersichtsartikel von Toennies [134] beschrieben.

HAS und EELS sind in vielfacher Hinsicht komplementär zueinander. Niederenergetische Atome werden schon einige Å oberhalb der Oberfläche reflektiert, wodurch ihre Streueigenschaften im wesentlichen von den Vibrationen der äußersten Kristallage bestimmt werden. HAS besitzt eine hohe Energieauflösung ( $<0.5$  meV), ist aber wegen der geringen Energieübertragung auf Moden niedrigerer Frequenzen beschränkt. Zudem sind an einem Streuprozess aufgrund der sehr kurzen Wechselwirkungsreichweite nur sehr wenige Oberflächenatome beteiligt, wodurch die Anregung von Zonenrandmoden stark unterdrückt ist. Dieser *Cut-off*-Effekt [135, 136, 137, 134] macht es häufig unmöglich, Dispersionskurven bis zum Rand der Oberflächen-BZ (SBZ=*surface BZ*) zu verfolgen. Bei EELS streuen dagegen die Elektronen auch an tiefer liegenden Kristallschichten. Diese Spektroskopie besitzt eine gegenüber HAS geringere Energieauflösung (einige meV), erlaubt aber die Detektion von Phononen bis zum Zonenrand, und eignet sich gut für die Messung höherenergetischer Oberflächenmoden. Moderne hochauflösende Apparaturen (HREELS=*high resolution EELS*) erreichen heute bereits Energieauflösungen von unter einem meV [138, 139] und ermöglichen somit auch die Untersuchung niederenergetischer Moden.

In beiden Fällen erfordert die Interpretation der gemessenen Spektren eine komplexere theoretische Analyse. Die Problematik im Falle der HAS liegt in der Modellierung des Wechselwirkungspotentials zwischen Atom und Oberfläche [140], während für EELS Vielfachstreuungen berücksichtigt werden müssen, wodurch die Streuintensitäten sehr empfindlich von der Einfallenergie der Elektronen abhängen [141, 142, 143]. Da deshalb für das Detailverständnis der Spektren neben den Phononenfrequenzen auch deren Auslenkungsmuster eine wichtige Rolle spielen, ist eine gute theoretische Erfassung der Oberflächenphononen entscheidend.

### 4.1.2 Theoretische Methoden

Zur theoretischen Behandlung der Gitterdynamik von Oberflächen existieren im wesentlichen zwei unterschiedliche Verfahren. In der *Greens-Funktionsmethode* wird die Oberfläche als Störung des dreidimensionalen Kristalls aufgefaßt und mit streutheoretischen Techniken

behandelt [144]. Sie eignet sich insbesondere zur Detektierung oberflächenlokalisierter und -resonanter Moden. Die zweite, wesentlich häufiger angewandte *Slabmethode* beruht auf der Gitterdynamik von Kristallfilmen (Slabs) [145]. Sie hat sich im Zusammenhang mit den *Ab-initio*-Methoden bewährt, bei der die oberflächenspezifischen gitterdynamischen Kopplungen mittels dünner periodischer Slabs berechnet werden. Durch die Technik des *slab filling* wird unter Zuhilfenahme von Bulkkräftkonstanten die Dynamik eines dicken Films simuliert, der auch die Beschreibung der tiefer in den Bulk eindringenden Oberflächenmoden erlaubt. Eine ausführliche Diskussion dieser Methode, die auch vom Verfasser in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, findet sich in [146].

Während bereits in den 60er Jahren einige theoretische Arbeiten zu Oberflächenphononen von Edelgasen [147, 148] und ionischen Kristallen [149] erschienen, haben Allen *et al.* 1971 in zwei grundlegenden Arbeiten [150, 151] die auch heute noch verwendete systematische Klassifizierung der Vibrationen niederindizierter Oberflächen von fcc und bcc Kristallen eingeführt. Aber erst als zu Beginn der 80er die Weiterentwicklung der obengenannten spektroskopischen Meßverfahren die experimentelle Bestimmung der ersten Oberflächenpektren ermöglichte, wurden theoretische Arbeiten durchgeführt mit dem Ziel, quantitative und materialspezifische Aussagen zu treffen.

Ein Großteil der theoretischen Arbeiten zur Gitterdynamik von Oberflächen sind phänomenologischer Natur. Viele Spektren von Metalloberflächen wurden anhand einfacher Kraftkonstantenmodelle (Born-von-Kármán) analysiert. Zu dieser Klasse gehört auch das *Pseudo-charge*-Modell, das von dem ursprünglich für Halbleiter entwickelten *Bond-charge*-Modell abgeleitet wurde. Es erfaßt explizit elektronische Freiheitsgrade, und wurde speziell zur Erklärung ungewöhnlicher Eigenschaften von HAS-Spektren metallischer Oberflächen herangezogen (siehe Abschnitt 4.2.5). Diese Modellansätze stützen sich meist auf phänomenologische Parameter, die anhand von Eigenschaften des Volumenmaterials bestimmt wurden. Für Oberflächen erlauben sie jedoch keine zuverlässigen Vorhersagen der strukturellen Modifikationen oder der Änderungen atomarer Kopplungen. Letztere wurden oft unter Verwendung gemessener Oberflächenpektren *ad hoc* angepaßt. Die physikalische Interpretation dieser Änderungen wird noch dadurch erschwert, daß sie sehr empfindlich von der gewählten Parametrisierung abhängen können [152].

Eine konsistentere Beschreibung statischer und dynamischer Modifikationen an Oberflächen erlauben phänomenologische Ansätze, welche die Gesamtenergie des betrachteten

Systems in Abhängigkeit der Atompositionen als Ausgangsgröße wählen. Struktur und Gitterdynamik werden durch Minimierung der totalen Energie bzw. durch deren Ableitungen nach den Atomkoordinaten bestimmt. Einfache Ansätze auf der Basis von Paarpotentialen, die z.B. bei Edelgas-Festkörpern nützlich waren [147], haben sich bei Metallen als ungenügend herausgestellt, da die metallische Bindung einen nicht vernachlässigbaren Vielteilchencharakter besitzt. Die für Metalle erfolgreichsten semi-empirischen Methoden dieser Klasse, die auch zur Untersuchung von Oberflächenphononen eingesetzt wurden, beschreiben die Gesamtenergie als Summe einer Paarwechselwirkung und einer atomaren Energie. Letztere hängt nur von der am Ort des Atoms herrschenden Elektronendichte ab und soll die Einbettungsenergie eines Atoms in die durch die Nachbaratome definierte Umgebung beschreiben. Beispiele dieser auf Ideen der Dichtefunktionaltheorie basierenden Ansätze sind EAM (*embedded-atom method*) [153, 154, 155], EMT (*effective-medium theory*) [156] und das *Glue*-Modell [157]. Während in EMT die in die Beschreibung der totalen Energie eingehenden funktionalen Abhängigkeiten durch Größen des homogenen Elektronengases ersetzt werden, benutzen EAM und das *Glue*-Modell empirische Formen, welche durch Anpassung an viele Bulkeigenschaften bestimmt werden.

Das *Glue*-Modell wurde bisher nur zur Untersuchung struktureller Eigenschaften einiger Au-Oberflächen [158, 159, 160] sowie der Pb(110)-Oberfläche [161] eingesetzt. Phononen wurden nur für die Au(110)-Oberfläche betrachtet [162], und führte zur Vorhersage einer über dem Bulkspektrum liegenden Mode, welche aber in späteren Experimenten nicht bestätigt werden konnte [163, 164]. Dagegen stellen EAM bzw. EMT bis heute numerisch schnelle und vielseitig einsetzbare Instrumente zur Untersuchung metallischer Oberflächen dar. Anwendungen reichen von der Gitterdynamik reiner und adsorbatbedeckter Oberflächen [165, 166, 167, 168], über die Dynamik gestufter Oberflächen [169, 170] bis zur Diffusion von Adatomen [171, 172].

Ein grundlegender Schwachpunkt dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß sie die Ladungsdichte nicht selbstkonsistent behandeln. Dadurch können gerade die für Oberflächen wichtigen Ladungsumverteilungen und Änderungen der elektronischen Abschirmung nur ungenügend genau erfaßt werden. Dies führt zu quantitativen Abweichungen, in einigen Fällen auch zu qualitativ falschen Vorhersagen für strukturelle Modifikationen an Oberflächen, und folglich zu entsprechenden Fehlern bei den Oberflächenmoden [163, 164, 173]. Zudem sind sie auf die totale Energie und daraus abgeleitete Größen beschränkt und er-

lauben keine weitergehenden Aussagen über Details der Elektronenstruktur oder der Bindungseigenschaften.

Methoden auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie vermeiden viele der den semi-empirischen Methoden inhärenten Approximationen, und können deshalb mit größerer Zuverlässigkeit zur Vorhersage gitterdynamischer Eigenschaften eingesetzt werden. Erste Arbeiten zu Oberflächenphononen wurden bereits Mitte der 80er Jahre unter Verwendung der *Frozen-phonon*-Methode durchgeführt [10]. Mit Hilfe geeigneter Superzellen konnten für Hochsymmetriepunkte der SBZ die interplanaren Kraftkonstanten und daraus die Normalmoden eines dünnen Films berechnet werden. Diese Methode wurde erfolgreich für reine Oberflächen verschiedenster Metalle eingesetzt: Metalle mit fast-freien Elektronen (Al(110) [10, 174], Al(100) [174], Al(111) [175], Na(110) [176]), Edelmetalle (Ag(100) [177, 178], Ag(110) [173], Ag(111) [179]), Cu(100) [177, 178, 179], Cu(110) [179, 180], Cu(111) [179], und für die  $(1 \times 2)$ -rekonstruierte (110)-Oberfläche von Au [163, 164]) und Übergangsmetalle (Rh(111) [181], Ir(110) [108], Zr(0001) [182]). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für reine Metalloberflächen von Arbeiten vor 1993 gibt der Übersichtsartikel von Bohnen und Ho [173]. Diese Studien haben bewiesen, daß die Dichtefunktionaltheorie die Gitterdynamik metallischer Oberflächen mit hoher Genauigkeit beschreiben kann.

Die *Frozen-phonon*-Methode wurde auch zur Berechnung der Vibrationen von Adsorbaten auf Metalloberflächen eingesetzt. Als Adsorbate wurde zuerst Wasserstoff [183, 184, 185, 186, 187, 188], in jüngerer Zeit verschiedene andere Elemente oder Moleküle [189, 190, 191] auf diversen Oberflächen betrachtet. Aus Aufwandsgründen beschränkte man sich, bis auf wenige Ausnahmen [192], auf die fundamentalen  $\Gamma$ -Punkt Schwingungen der Adsorbate und vernachlässigte meist auch die Kopplung an die Substratschwingungen

Die *Frozen-phonon*-Methode ist aufgrund der Verwendung von Superzellen jedoch numerisch sehr aufwendig, weshalb bei den reinen Oberflächen meistens nur Moden an wenigen Hochsymmetriepunkten betrachtet wurden. Um vollständige Dispersionskurven zu gewinnen, wurde oft ein phänomenologisches Modell der interatomaren Wechselwirkung durch Anpassung an die *ab initio* bestimmten interplanaren Kraftkonstanten entwickelt. Dieser Schritt macht zusätzliche vereinfachende Annahmen bezüglich der Form der Gitterwechselwirkung notwendig, und erlaubt deshalb nur eine grobe Approximation der Dispersionskurven. Dies ist insbesondere ungenügend im Falle der Existenz von Phononanomalien jenseits der Hochsymmetriepunkte, zu deren Beschreibung man ein Interpolationsschema

benötigt, welches den Einfluß der Elektronenstruktur auch auf niedersymmetrische Phononen ausreichend erfaßt.

Ein numerisch effizientes Interpolationsschema dieser Art stellen *Tight-binding*-Modelle dar. Basierend auf der *Non-orthogonal-tight-binding*-Formulierung der Gitterdynamik von Varma *et al.* [95, 124, 126] wurden Untersuchungen statischer und dynamischer Instabilitäten der reinen und H-bedeckten (001)-Oberflächen von W [193] und Mo [194] durchgeführt. Die *Tight-binding*-Parameter wurden durch Anpassung an *Ab-initio*-Bandstrukturen für Volumen und Oberflächen gewonnen. Allerdings stellt dieses Verfahren keine reine *Ab-initio*-Methode dar, da es zusätzlich eine empirische Parametrisierung der kurzreichweitigen Gitterwechselwirkung benötigt.

Der erste Versuch, die Lineare-Antwort-Theorie zur Berechnung vollständiger Oberflächen-dispersionskurven zu verwenden, wurde von Eguluz und Mitarbeitern unternommen [195, 196]. Ihr Ansatz basiert auf der Berechnung der Dichte-Antwortfunktion unter Verwendung von Pseudopotentialen für die Elektron-Ion-Wechselwirkungen, während die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mittels LDA behandelt wird. Damit konnte die dynamische Matrix für beliebige  $\mathbf{q}$  berechnet werden. Bei den ersten Arbeiten zur Gitterdynamik der niederindizierten Al-Oberflächen wurde noch eine Störungsentwicklung des Pseudopotentials angewandt [197, 198]. Diese Approximation konnte bei der Untersuchung der Na(001)-Oberfläche vermieden werden [199]. Allerdings war dieser Formalismus nur in Kombination mit lokalen Pseudopotentialen gültig, wodurch Anwendungen auf Metalle mit fast-freien Elektronen beschränkt blieben.

Die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Dichtefunktional-Störungstheorie ist frei von dieser Beschränkung. Während dieser Zugang zahlreiche Verwendung bei Halbleiteroberflächen gefunden hat (siehe den Übersichtsartikel von Fritsch und Schröder [11]), gibt es erstaunlicherweise erst sehr wenige Anwendungen für metallische Oberflächen. Eine bemerkenswerte Arbeit beschäftigt sich mit der Ausbildung einer Kohn-Anomalie der Rayleigh-Welle (RW) von W(110) längs der (001)-Richtung nach Aufbringen von Wasserstoff [200]. Die Berechnung kompletter Oberflächenspektren mittels Dichtefunktional-Störungstheorie wurde bisher nur für Ag(111) [201], Be(0001) [202] und Be(10 $\bar{1}$ 0) [203] durchgeführt. Ein dritter Anwendungsbereich betraf die Untersuchung der freien Energie und der thermischen Ausdehnung von Oberflächen im Rahmen der quasiharmonischen Näherung [204, 201].

---

Eine weitere Klasse von *Ab-initio*-Methoden, die hier nur am Rande erwähnt werden soll, basiert auf Cluster-Methoden, bei denen die Oberfläche durch eine kleine Ansammlung von Atomen repräsentiert wird. Dadurch ist der Einsatz quantenchemischer Techniken zum Studium dynamischer Eigenschaften möglich (siehe den Übersichtsartikel von Whitten und Yang [205]). Durch die unvollständige Beschreibung der Oberfläche eignet sich dieser Ansatz aber nur im Falle isolierter Objekte (Atome, Moleküle), bei denen eine laterale Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Sie ist dagegen ungeeignet für die Untersuchung kollektiver Eigenschaften der Oberfläche oder der einer geordneten Adsorbatschicht, die gerade für die Gitterdynamik von Bedeutung sind.

## 4.2 Oberflächen von Silber

In diesem Abschnitt wird eine vergleichende Studie der Gitterdynamik der niederindizierten Ag-Oberflächen (100), (110), und (111) diskutiert. Ziele sind

1. Test der Genauigkeit der Dichtefunktional-Störungstheorie durch Vergleich mit experimentellen Daten. Die Ag-Oberflächen eignen sich hierzu besonders, da einerseits Edelmetalloberflächen generell einfach in sauberem und stabilem Zustand herstellbar sind, und deshalb schon früh beliebte Objekte experimenteller Untersuchungen waren, und andererseits alle drei niederindizierten Ag-Oberflächen im Gegensatz zu denen von Cu und Au nicht rekonstruieren.
2. Aufzeigen von Trends in den Modifikationen der interatomaren Wechselwirkung in Abhängigkeit vom Oberflächentyp. Hierbei kommt zugute, daß die Bulkgitterdynamik von Edelmetallen generell sehr kurzreichweitig und im wesentlichen durch eine einzige longitudinale Kraftkonstante für die Nächste-Nachbar-Bindung festgelegt ist. Dies erleichtert erheblich die Interpretation der Oberflächenspektren.
3. Überprüfung früherer Annahmen bzgl. der Form der Wechselwirkung in der Oberflächenschicht (axiale oder tensorielle Kopplung) sowie die Frage nach dem Zusammenhang mit Oberflächenspannung.
4. Neuer Blick auf das Rätsel der „Longitudinalen Resonanz“. Hierbei handelt es sich um die Interpretation von Strukturen in HAS-Spektren, die für eine Reihe von Metalloberflächen beobachtet wurden, deren Deutung als Oberflächenresonanzen jedoch erhebliche theoretische Probleme aufwirft.

Eine solche vergleichende Studie wurde bisher nur für die Al-Oberflächen im Rahmen einer approximativen Behandlung der elektronischen Abschirmung durchgeführt [198]. Bisherige *Ab-initio*-Arbeiten zu den Ag-Oberflächen beruhten auf *Frozen-phonon*-Methoden und beschränkten sich deshalb auf Hochsymmetriepunkte [178, 206, 173]. Erst kürzlich wurde im Zusammenhang mit der Berechnung der thermischen Ausdehnung mittels Dichtefunktional-Störungstheorie das Ag(111)-Phononenspektrum bestimmt [201].



### 4.2.1 Volumeneigenschaften

Bei den Berechnungen für Silber wurden fünf lokale Funktionen mit  $d$ -Charakter und einem Abschneideradius von 2.7 a.u. in der gemischten Basis verwendet. Als Abschneideenergie für die ebenen Wellen wurde 16 Ry verwendet, die eine sehr gute Konvergenz sowohl der statischen Eigenschaften (Tabelle 4.1) als auch gitterdynamischer Größen (vergleiche Abbildung 2.1 in Abschnitt 2.5.3) garantiert.

	a(Å)	B(Mbar)	C <sub>11</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>12</sub>
hier	4.11	1.05	1.132	0.452	0.974
Exp.	4.09	1.01	1.23	0.453	0.92

Tabelle 4.1: Strukturelle Eigenschaften und elastische Konstanten (in  $10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>) von Ag. Experimentelle Werte nach [109, 207].

Die Phononendispersionskurven von Ag sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Zu ihrer Berechnung war ein  $(4 \times 4 \times 4)$ -Gitter ausreichend, da die Gitterwechselwirkung sehr kurzreichweitig ist. Die Phononenzweige bilden ein einfaches fcc-Spektrum ohne auffällige Anomalie. Einzige Ausnahme ist eine Aufwärtskrümmung des niederenergetischen transversalen Zweiges ( $T_1$ ) entlang der  $\Sigma$ -Richtung in der Nähe von  $\Gamma$  [94], welche von der Rechnung korrekt wiedergegeben wird. Vergleichbares Verhalten des transversalen Zweiges wurde auch für Cu und Au beobachtet [94].

Die theoretischen Werte der interatomaren Kraftkonstanten (Tabelle 4.2) zeigen in Übereinstimmung mit früheren Analysen der experimentellen Daten [208, 209], daß die Gitterwechselwirkung im wesentlichen durch axiale Kopplungen (je Bindung eine longitudinale und eine transversale Kraftkonstante) beschrieben werden kann, und daß die longitudinale Kopplung zum nächsten Nachbarn das Spektrum dominiert.

### 4.2.2 Strukturelle Eigenschaften der Ag-Oberflächen

Die drei niederindizierten Oberflächen von Ag wurden mittels periodischer Slabs modelliert. Für die relativ offenen Ag(100)- und Ag(110)-Oberflächen wurden Slabs mit 11 Atomlagen und 5 Vakuumlagen verwendet, während für die dichter gepackte Ag(111)-Oberfläche 9

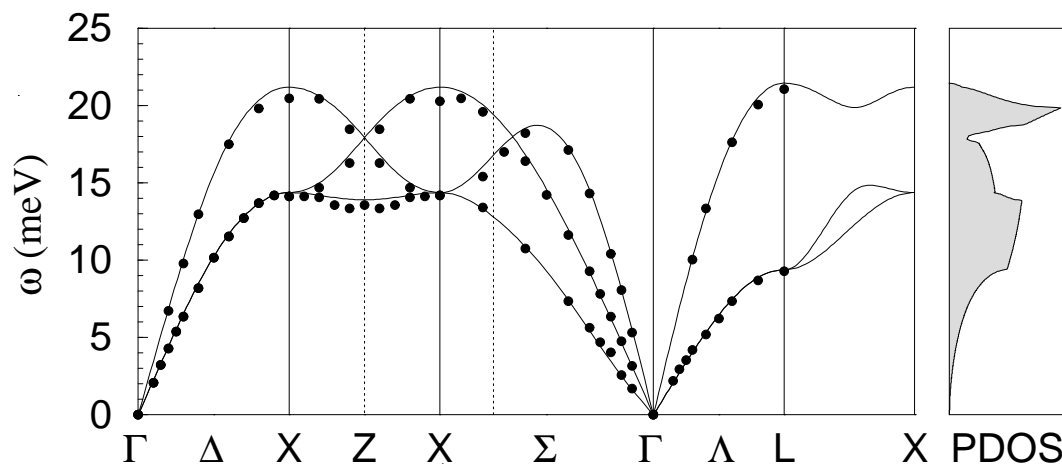


Abbildung 4.1: Phononendispersionskurven und Phononenzustandsdichte von Ag. Punkte repräsentieren Daten aus inelastischen Neutronenstreuexperimenten [208].

Nachbar	Index	Komponente			Theorie			Experiment		
1.	110	xx	zz	xy	11.68	-1.92	13.18	10.71	-1.75	12.32
2.	200	xx	yy		0.21	-0.24		0.06	-0.23	
3.	211	xx	yy	xz	0.41	0.10	0.22	0.52	0.21	0.30
			yz		0.15			-0.05		
4.	220	xx	zz	xy	0.04	0.00	0.02	-0.13	-0.14	0.01

Tabelle 4.2: Interatomare Kraftkonstanten von Ag (in  $10^3$  dyn/cm). Experimentelle Werte stammen aus einer Born-von-Kármán-Analyse inelastischer Neutronenstreuexperimenten [208].

Atom- und 6 Vakuumlagen ausreichen. Relaxationsrechnungen wurden unter Verwendung der theoretisch ermittelten Volumen-Gitterkonstanten durchgeführt, und involvierten 4, 3 und 2 Lagen für (110), (100) und (111). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Alle drei Oberflächen weisen ein oszillatorisches Verhalten der Relaxation auf, beginnend mit einer Kontraktion des 1. Interlagenabstands, das für Edelmetalle typisch ist [173]. Die Relaxationen sind, mit Ausnahme der Ag(110)-Oberfläche, sehr kurzreichweitig und im wesentlichen auf die erste Lage beschränkt. Qualitativ stehen die erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit früheren *Ab-initio*-Rechnungen [173]. Kleinere quantitative Abweichungen sind vermutlich auf die in dieser Arbeit verwendeten dickeren Slabs sowie größeren

	(100)	(110)	(111)
$\Delta_{12}$	-2.05	-7.33	-0.61
$\Delta_{23}$	+0.12	+2.70	+0.08
$\Delta_{34}$	-0.11	-0.01	

Tabelle 4.3: Berechnete Relaxationen der Ag-Oberflächen. Gezeigt sind die Änderungen der Interlagenabstände bezogen auf den Bulkwert (in %).

Anzahl ebener Wellen zurückzuführen.

Die offene Struktur der (110)-Oberfläche bewirkt eine größere Umstrukturierung der elektronischen Dichte in den ersten Lagen und zeigt deshalb die auffälligsten Relaxationseffekte, die auch experimentell mittels verschiedener Methoden untersucht wurden. In Tabelle 4.4 sind die experimentellen Resultate zusammengefaßt und weiteren theoretischen Werten gegenübergestellt. Die *Mixed-basis*-Rechnungen reproduzieren die Einwärtsrelaxation der ersten Lage als auch das oszillatorische Verhalten im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit, und stimmen auch mit neueren EAM-Arbeiten überein.

Methode	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{13}$	Referenz
LDA	-7.3	2.7	-4.6	diese Arbeit
EAM	-5.1	0.34		[155]
EAM	-6.9	2.2	-4.7	[210]
LEED	-5.7	2.2	-3.5	[211]
RBS	$-9.5 \pm 2.0$	$6.0 \pm 2.5$	$-3.5 \pm 1.0$	[212]
MEIS	$-8.0 \pm 1.4$	$4.8 \pm 1.7$		[213]

Tabelle 4.4: Theoretische und experimentelle Interlagenrelaxation der Ag(110)-Oberfläche (in %). Die experimentellen Methoden umfassen LEED=*low-energy electron diffraction*, RBS=*Rutherford backscattering* und MEIS=*medium energy ion scattering*. Die beiden Arbeiten mittels EAM=*embedded-atom-method* beruhen auf unterschiedlichen Parametrisierungen der semiempirischen Potentiale.

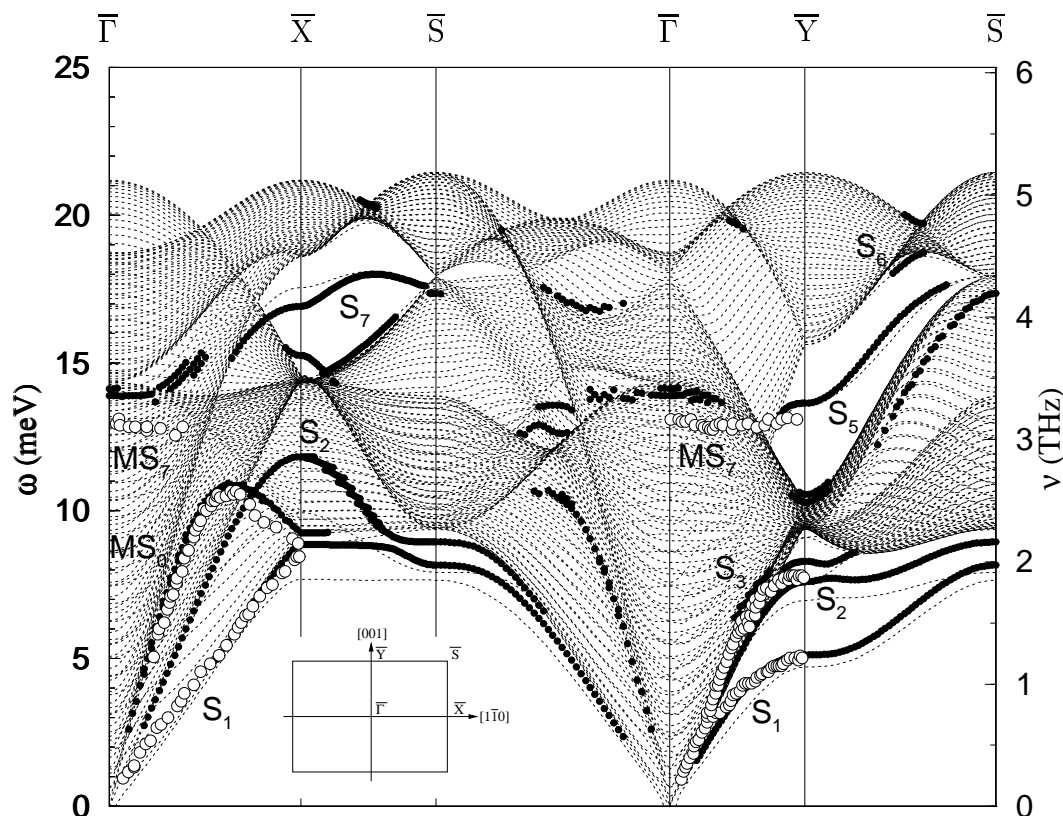


Abbildung 4.2: Phononendispersionskurven der Ag(110)-Oberfläche. Die gestrichelten Linien entsprechen einem asymmetrischen 50-Lagen-Slab. Schwarze Punkte repräsentieren Moden mit einem Gewicht  $>20\%$  in den ersten beiden Oberflächenlagen. Die offenen Kreise stellen Daten aus Helium-Atom-Streuexperimenten dar (300 K) [214, 215].

### 4.2.3 Gitterdynamik der Ag(110)-Oberfläche

#### Phononen

Diese Oberfläche zeigt aufgrund der relativ großen strukturellen Veränderungen ein reichhaltiges Spektrum an Oberflächenmoden, das in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Die theoretischen Dispersionskurven wurden durch Interpolation der dynamischen Matrizen für ein  $(6 \times 4)$ -Gitter gewonnen, welches 12 Punkten in der irreduziblen Zone der 2-dimensionalen SBZ entspricht (siehe Inset in Abbildung 4.2).

Die theoretischen Zweige der Rayleigh-Welle ( $S_1$ ) und der zweiten Sagittalmode ( $MS_0$  längs

q-Punkt	Mode	Name	Diese Arbeit	Exp. (T=300 K)	EAM
$\bar{\Gamma}$	Z <sub>2</sub>	MS <sub>7</sub>	3.42	3.12	3.06
				3.6 (T=160 K)	
$\bar{X}$	Z <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	2.17	2.0	1.85
	X <sub>1</sub> ,Z <sub>2</sub>	MS <sub>0</sub>	2.24	2.15	1.99
	Y <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	2.86		2.37
	Y <sub>2</sub>		3.68		
	X <sub>1</sub>	S <sub>7</sub>	4.08		3.49
$\bar{Y}$	Y <sub>1</sub> ,Z <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	1.26	1.2	1.48
	X <sub>1</sub>		1.84		1.51
	Z <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	2.04	1.9	1.92
	X <sub>2</sub>		2.49		
	Y <sub>2</sub> ,Z <sub>3</sub>		2.56		2.51
	Y <sub>1</sub>		3.30	3.15	2.98
$\bar{S}$	X <sub>1</sub> ,Y <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	1.97		1.72
	Z <sub>1</sub> ,Z <sub>3</sub>	S <sub>1</sub>	2.18		1.87
	X <sub>1</sub> ,Y <sub>1</sub>	S <sub>7</sub>	4.20		3.66

Tabelle 4.5: Ag(110)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten. Zur Charakterisierung einer Mode ist die dominante Auslenkungsrichtung angegeben: X=  $[\bar{1}10]$  (longitudinal bei  $\bar{X}$ , transversal bei  $\bar{Y}$ ), Y=  $[001]$  longitudinal bei  $\bar{Y}$ , transversal bei  $\bar{X}$ ), Z=  $[110]$  (vertikal). Der Index bezeichnet die Atomlage. Experimentelle Werte stammen aus HAS-Messungen [214, 215], mit Ausnahme des 160 K-Wertes, der mittels HREELS bestimmt wurde [216]. Die EAM-Werte sind [217] entnommen.

$\bar{\Gamma X}$  und S<sub>3</sub> längs  $\bar{\Gamma Y}$ ) stimmen sehr gut mit den gemessenen Frequenzen [214, 215] überein. Auch die Resonanz nahe  $\bar{\Gamma}$  wird in den Rechnungen gefunden, allerdings mit einer um etwa 1 meV höheren Energie als von dem bei Zimmertemperatur durchgeführten HAS-Experiment. Wie neuere HREELS-Messungen zeigen [216], erklärt sich diese Diskrepanz aus der deutlichen Frequenzerhöhung dieser Resonanz bei Erniedrigung der Temperatur (siehe Tabelle 4.5).

Eine Liste der Oberflächenmoden an den Hochsymmetriepunkten der SBZ ist in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Die hier erzielten Ergebnisse stimmen mit denen aus früheren *Frozen-*

*phonon*-Rechnungen überein, die ebenfalls mit der *Mixed-basis*-Methode gewonnen wurden [173]. Alle experimentell beobachteten Moden sind in der Rechnung wiedergefunden. Generell liegen die berechneten Frequenzen etwas oberhalb den Zimmertemperaturwerten. Diese Tendenz paßt zu den kürzlich beobachteten Frequenzerhärten von Moden längs  $\overline{\Gamma Y}$  mit abnehmender Temperatur [218].

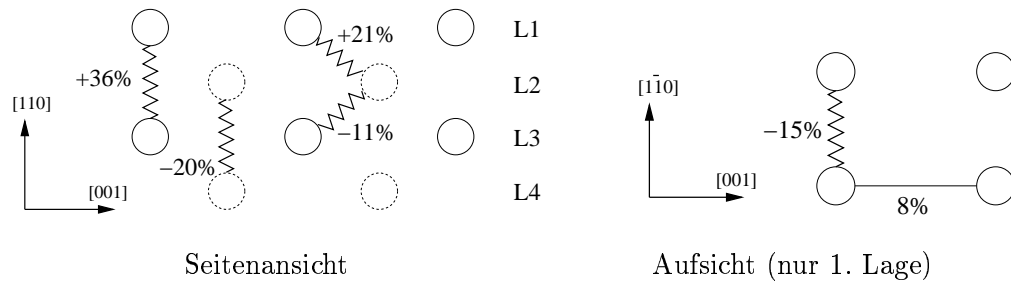
Im Vergleich mit der semi-empirischen EAM-Modellrechnung [217] zeigen sich größere Unterschiede insbesondere bei den hochenergetischen Moden, deren Frequenzen von EAM unterschätzt werden. Die scher-horizontal (SH) polarisierten Oberflächenmoden der 2. Lage bei  $\overline{X}(Y_2)$  und  $\overline{Y}(X_2)$  fehlen in der EAM-Rechnung. Die *Ab-initio*-Rechnungen sagen zudem eine wesentlich härtere  $S_2$ -Mode voraus. Ihre Frequenz liegt bei  $\overline{X}$  um fast 0.5 THz über dem EAM-Wert. Leider handelt es sich hierbei um eine Mode mit SH-Polarisation, die bei den verwendeten experimentellen Streugeometrien nicht meßbar war.

### **Gitterwechselwirkung: Aufbrechen von Bindungen versus Relaxation**

Die der Änderung der Modenfrequenzen zugrundeliegende Modifikation der Gitterwechselwirkung in der Nähe der Oberfläche besitzt zwei Ursachen. Zum einen führt die Existenz der Oberfläche allein bereits zum Aufbrechen von Bindungen und damit zu Ladungsumverteilungen, zum anderen ändert die Multilagenrelaxation Bindungsabstände. Das Oberflächenspektrum des asymmetrischen Slabs (Abbildung 4.2) enthält neben den Dispersionskurven der vollständig relaxierten Oberfläche auch jene des abgeschnittenen Volumenmaterials (*truncated bulk*, als separate gestrichelte Linien) und zeigt somit direkt den summarischen Effekt dieser beiden Ursachen auf die Modenfrequenzen. Sie äußert sich in einer generellen Versteifung niederfrequenter Moden, die am deutlichsten für die  $\overline{X}$ -Moden  $S_1$  und  $S_3$  sichtbar sind. Dagegen wird die  $S_7$ -Mode etwas weicher.

Um die Wirkung der beiden geometrischen Modifikationen zu separieren, wurde vom Verfasser zusätzlich eine Berechnung der Gitterdynamik für die unrelaxierte Oberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse für die Änderungen der longitudinalen Nächste-Nachbar-Kraftkonstanten, zusammengestellt in Tabelle 4.6, zeigen deutlich einen bindungsselektiven Effekt. Die Wechselwirkungsstärke innerhalb der ersten Lage ist praktisch unempfindlich gegenüber der Relaxation und wird allein durch das Aufbrechen von Bindungen an der Oberfläche beeinflusst, während letzteres nur einen geringen Einfluß auf die Interlagenkopp-

lungen besitzt. Die Relaxation modifiziert dagegen besonders jene Kopplungen zwischen den Ebenen, deren zugehörige Bindungslängen stark verändert werden.



Nachbar	Bindung (Lage)	$R/R_{bulk}^{NN}$	$\Delta F / F_{bulk}^{NN}$ (in %)		
			relaxiert	unrelaxiert	Yang <i>et al.</i> [219]
1.	L1-L3	0.977	+36	-5	+25
	L1-L2	0.982	+21	-10	+20
	L2-L3	1.007	-11	-1	-25
	L2-L4	1.013	-20	-1	-30
	L1-L1	1	-15	-17	-20
2.	L1-L1		-8	-9	-5

Tabelle 4.6: Änderungen longitudinaler Kraftkonstanten für Nächste-Nachbar-Bindungen nahe der Oberfläche und der Bindung zum 2. Nachbarn der äußersten Lage bezogen auf die Werte der Nächste-Nachbar-Bindung (NN) im Bulk. R bezeichnet die Bindungslänge. Die Graphiken darüber veranschaulichen die Geometrie der Kopplungen.

Die *Ab-initio*-Werte der longitudinalen Kraftkonstanten stimmen qualitativ mit jenen überein, die Yang *et al.* [219] mittels einer Analyse des experimentellen Oberflächenspektrums im Rahmen eines axialsymmetrischen Born-von-Kármán-Ansatzes (BvK) bestimmt haben. Die Interlagen-Kopplungen weisen eine Korrelation mit den Bindungslängen auf: Je kürzer die Bindung, um so stärker die Kopplung. Allerdings bestätigen die *Ab-initio*-Resultate nicht das von Badger [220] vorgeschlagene Potenzgesetz  $F \propto r^\alpha$  für diese Abhängigkeit, welche auch der Analyse von Yang *et al.* zugrunde gelegt wurde.

Bemerkenswert ist das Auftreten einer signifikanten Kopplung zum 2. Nachbarn in der Oberflächenschicht, die im Bulk wesentlich kleiner ist. Sie beeinflusst hauptsächlich die Mo-

denfrequenzen bei  $\bar{\gamma}$  und wurde auch in dem BvK-Modell von Yang *et al.* eingeführt. In der äußersten Lage treten jedoch zusätzlich tensorielle Komponenten auf, die in dem phänomenologischen Modell nicht berücksichtigt wurden. Sie werden im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

#### 4.2.4 Phononen und Oberflächenspannung

Oberflächenspannung ist neben der Oberflächenenergie eine wichtige makroskopische Eigenschaft einer Festkörperoberfläche, die viele Prozesse, wie beispielsweise Rekonstruktion oder epitaktisches Wachstum, entscheidend mitbeeinflussen kann (siehe den Übersichtsartikel von Ibach [221]). Experimentell ist diese Größe aber nur schwer zugänglich, und mit den wichtigsten Meßverfahren können bis heute nur Spannungsdifferenzen, z.B. zwischen reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen, bestimmt werden. Schon früh wurde deshalb die Möglichkeit diskutiert, Absolutwerte der Oberflächenspannung aus Messungen der Oberflächenphononen zu gewinnen [222, 223]. Dieser reizvolle Ansatz beruht auf der folgenden Überlegung.

Der Tensor der Oberflächenspannung ist definiert als erste Ableitung der Oberflächenenergie nach dem Verzerrungstensor. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen den Atomen an der Oberfläche durch Paarpotentiale beschrieben werden kann, läßt sich zeigen, daß ein Parameter, die transversale Kraftkonstante der Nächste-Nachbar-Bindung, sowohl die Oberflächenspannung als auch die Frequenzen ausgewählter Oberflächenmoden, insbesondere der RW für große  $q$ -Vektoren, beeinflusst. Durch Vergleich der unter Verwendung der Bulkkräftekonstanten berechneten Frequenzen und den tatsächlich gemessenen Frequenzen könnten Rückschlüsse auf die transversale Kraftkonstante und damit auf den Spannungstensor gezogen werden.

Auf der Basis dieser Überlegungen haben Lehwald *et al.* versucht, den anisotropen Spannungstensor der Ni(110)-Oberfläche zu bestimmen [223]. Ihr Ergebnis, daß die Spannung in der dichtgepackten  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kleiner sein sollte als in der  $[100]$ -Richtung, widersprach allerdings sowohl einfachen heuristischen Überlegungen, als auch *First-principles*-Rechnungen der Oberflächenspannung für Pt(110) [224]. Zudem zeigte sich später, daß das extrahierte Kraftkonstantenmodell die Dispersionskurve der SH-Oberflächenmode nicht richtig beschreiben konnte [225].



Ein wichtiges Argument gegen diese Methode stellt die Beobachtung dar, daß es im allgemeinen *keinen* Zusammenhang zwischen Spannung und Phononenfrequenzen gibt. Grund dafür ist, daß die Spannung durch Ableitungen erster Ordnung der totalen Energie gegeben ist, während die dynamische Matrix nur Ableitungen zweiter Ordnung involviert. Nur im speziellen Fall, daß die interatomare Wechselwirkung näherungsweise durch Paarpotentiale ausgedrückt werden kann, läßt sich ein Zusammenhang konstruieren.

Die Ergebnissen dieser Arbeit legen nun nahe, daß für die Ag(110)-Oberfläche Paarpotentiale keine gute Beschreibung der Wechselwirkung in der 1. Lage liefern. Die Kraftkonstantenmatrix der Nächste-Nachbar-Bindung in der 1. Lage (siehe Tabelle 4.7) weist eine signifikante Tensorkomponente auf, welche longitudinale und vertikale Atomauslenkungen verknüpft. Sie beträgt etwa 10% der longitudinalen Kraftkonstanten. Die durch diese Komponente beschriebene Kopplung ist in Abbildung 4.3 graphisch veranschaulicht.

Nachbar	Bindung	Kraftkonstanten ( $10^3$ dyn/cm)			
		LL	VV	TT	LV
1.	$1\bar{1}0$	21.18	0.62	-0.10	2.30
2.	001	-1.74	0.42	0.12	0.55

Tabelle 4.7: Interatomare Kraftkonstanten von Ag(110) für Bindungen der 1. Lage. L bezeichnet hier die Bindungsrichtung, V die Richtung der Oberflächennormalen und T die zu L und V orthogonale Richtung.

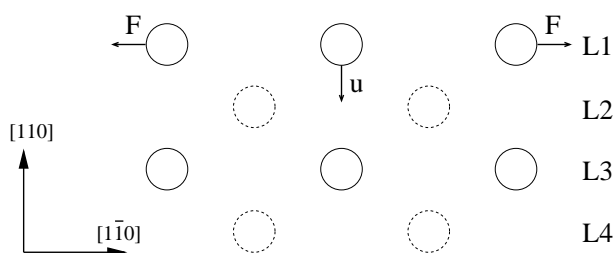


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der tensoriellen Kopplung (LV) der Ag(110)-Oberfläche. F und u symbolisieren die Kraft auf ein Atom bzw. dessen Auslenkung.

Auch für die Bindung zum 2. Nachbarn in der ersten Lage ist die LV-Kopplung signifikant. Als Konsequenz kann für Ag(110) kein Zusammenhang zwischen Phononen und Oberflächenspannung hergestellt werden. Diese Resultate sind in qualitativer Übereinstimmung

mit früheren Untersuchungen zur Gitterdynamik der Al(100)-Oberfläche mittels Modell-Pseudopotentialen, bei der ebenfalls signifikante Tensorkopplungen für die 1. Lage gefunden wurden [197].

### 4.2.5 Gitterdynamik der Ag(100)- und Ag(111)-Oberflächen

#### Das Rätsel der „Longitudinalen Resonanz“

Das Phänomen der „Longitudinalen Resonanz“ (LR) geht bereits auf die erste Messung der Phononen für eine Metalloberfläche, Ag(111), zurück. Doak *et al.* fanden neben der Rayleigh-Welle bei etwas höheren Frequenzen eine weitere Struktur im HAS-Spektrum [226]. Diese Beobachtung war überraschend, da gitterdynamische Rechnungen auf der Basis einfacher BvK-Modelle in diesem Frequenzbereich keine Oberflächenmode vorhersahen. Erst mit drastischer Verringerung der Gitterwechselwirkung innerhalb der 1. Lage zeigten diese Modelle eine longitudinal polarisierte Oberflächenresonanz im beobachteten Frequenzbereich, die sich aus dem longitudinalen Bulkband abgespalten hatte. Für Ag(111) war dazu eine Abschwächung der longitudinalen Nächste-Nachbar-Kraftkonstanten um 52 % notwendig [227]. Analoge LR-Moden wurden seitdem für eine Reihe weiterer (111)-Oberflächen von Metallen beobachtet: Neben den Edelmetallen Cu und Au [228] auch für die Übergangsmetalle Pt [229, 230] und kürzlich für Rh [12]. In allen Fällen war eine befriedigende Beschreibung im Rahmen eines BvK-Modells nur unter Verringerung der 1. Lagen-Gitterwechselwirkung um ca. 30-70 % möglich [227, 231, 230, 232, 134]. Diese großen Änderungen in der Oberflächendynamik waren um so verwunderlicher, da fcc(111)-Oberflächen relativ kompakt sind. Mit Ausnahme der komplexen Rekonstruktion von Au(111) [233] weisen sie nur geringe Relaxationen auf mit Änderungen der Interlagenabstände von typischerweise <2% [173, 234, 235].

Um diese dramatische Schwächung der dynamischen Kopplung an der Oberfläche zu erklären, wurden zahlreiche Mechanismen vorgeschlagen. So wurde z.B. eine Reduzierung der *sp-d*-Hybridisierung als Ursache postuliert, die durch die Verringerung der Ladungsdichte an der Oberfläche aufgrund des Eindringens der Elektronen in das Vakuumgebiet (*spill-out*) hervorgerufen sein sollte [231, 236]. Ein weiteres Modell ging von der Vorstellung aus, daß die Ladungsumverteilungen an der Oberfläche auch größere Änderungen im dynamischen

Antwortverhalten der Elektronen induzieren. Auf dieser Idee beruhte das phänomenologische *Pseudo-charge*-Modell, bei welchem in den Bewegungsgleichungen der Atome explizit elektronische Freiheitsgrade mittels Pseudoladungen und deren fluktuierenden Multipolmomenten berücksichtigt wurden [237, 238]. Dieser Ansatz steht in der Tradition der bei Halbleitern recht erfolgreichen *Bond-charge*- und Schalen-Modelle [239, 240] und stellt eine physikalisch motivierte Parametrisierung der durch die Elektronen vermittelte Vielteilchenwechselwirkung in der Gitterdynamik dar. Durch geeignete Veränderung der Lagen und Multipolparameter der Pseudoladungen in der Oberflächenschicht konnte der Frequenzverlauf der LR für die (111)-Edelmetalloberflächen befriedigend beschrieben werden [237]. Allerdings ergab sich auch mit diesem Ansatz für die effektiven Nächste-Nachbar-Kraftkonstanten in der ersten Lage, welche man durch Eliminierung der elektronischen Freiheitsgrade erhält, eine drastische Verringerung um mehr als 30%.

Zweifel an diesem Bild einer anomalen Oberflächendynamik wurden bald sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite verlautet. EELS-Messungen von Hall *et al.* an Cu(111) fanden längs  $\overline{\Gamma M}$  ebenfalls eine zweite Mode im Bereich der in HAS gefundenen LR-Frequenzen und konnten sie bis zum Zonenrand ( $\overline{M}$ ) verfolgen [241]. Dabei konnte gezeigt werden, daß die LR nichts mit der longitudinal polarisierten Gapmode bei  $\overline{M}$  zu tun hat, für die eine wesentlich höhere Frequenz gemessen wurde. Die Autoren konnten ihre EELS-Wirkungsquerschnitte mit einem BvK-Modell unter moderater Abschwächung der Nächste-Nachbar-Kopplung in der Oberflächenschicht um 15% befriedigend beschreiben. Geringe Kraftkonstantenänderungen wurden auch in auf semi-empirischen Potentialen beruhenden EAM-Rechnungen für Cu und Ag gefunden [166]. LDA-basierte *Frozen-phonon*-Rechnungen für Cu(111) und Ag(111) unterstützen dieses Bild. Die durch Anpassung eines axialen BvK-Modells an die berechneten interplanaren Kraftkonstanten bestimmten interatomaren Kopplungen ergaben für die Oberflächenlage nur Abschwächungen von 13% und 8% [179, 206]. Zudem legten diese Arbeiten nahe, daß die beobachtete Resonanzmode nicht einen dominant longitudinalen, sondern vertikalen Schwingungscharakter in der 1. Lage besitzt. Die Abhängigkeit der Cu(111)-EELS-Spektren von der Einfallenergie wurde sehr gut wiedergegeben. Offen blieb allerdings der Charakter der HAS-Resonanz in  $\overline{\Gamma X}$ -Richtung.

Die Beschränkung des LR-Phänomens auf Metalle mit *d*-Elektronen wurde mit der Beobachtung vergleichbarer resonanter Strukturen in HAS-Spektren der Al-Oberflächen in Frage gestellt [242]. Gleichzeitig deuteten *First-principles*-Rechnungen für Al und Na dar-

auf hin, daß Oberflächen von Metallen mit fast freien Elektronen ebenfalls nur moderate Änderungen der Oberflächenkopplungen ( $<20\%$ ) aufweisen [242, 198, 199].

Die Frage der LR wurde erneut aufgeworfen durch Beobachtungen ähnlicher HAS-Resonanzen auf den (100)-Oberflächen von Cu [243, 244] und Ag [245]. Unter bestimmten Streubedingungen dominiert die LR sogar das HAS-Spektrum gegenüber der RW. Simulationen der Spektren mit dem *Pseudo-charge*-Modell suggerierten auch in diesem Fall Verringerungen der effektiven Kraftkonstanten in der Oberflächenlage um 30% (Cu) bzw. 23% (Ag) [243, 245]. Eine Alternativerklärung, basierend auf einem anisotropen Wechselwirkungspotential, erforderte Änderungen von 15% für Cu(100) [244]. Beide Resultate widersprechen früheren *Frozen-phonon*-Ergebnissen, die nur Änderungen  $<5\%$  für Cu(100) und Ag(100) vorhersagten [178].

In jüngster Zeit gibt es einen neuen Ansatz, um diese Widersprüche zu erklären. Er beruht auf der experimentellen Beobachtung, daß bei der He-Streuung an Rh(110) und Ni(110) der Umkehrpunkt des He-Atoms oberhalb eines Oberflächenatoms (*on top*) näher an der Oberfläche liegt als über den Bindungsmittelpunkten der Oberflächenatome (*bond site*) [246]. Dieser Antikorrugationseffekt [247] widerspricht früheren Annahmen, daß das He-Wechselwirkungspotential im wesentlichen proportional zur elektronischen Dichte der Oberfläche sei (Esbjerg-Nørskov [248]). Für Ne-Streuung wurde dagegen das erwartete Korrugationsverhalten beobachtet. Unterstützt wurden diese Befunde durch *Ab-initio*-Untersuchungen für Rh(110), welche das unterschiedliche Streuverhalten von He und Ne auf signifikante Differenzen in der chemischen Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückführten [249].

Santoro *et al.* haben den Einfluß dieses Antikorrugationseffekts auf die He-Streuintensitäten in Rahmen eines vereinfachten Modells des Wechselwirkungspotentials untersucht. Hierbei wird die Antikorrugation durch einen zusätzlichen Strukturfaktor berücksichtigt, der bei den üblichen experimentellen Streubedingungen die Intensität der LR im Vergleich zur RW zum Teil deutlich erhöht. Mit diesem Modell konnten HAS-Spektren von Rh(111) [12] sowie von Cu(111) und Cu(100) [250] mit moderateren Kraftkonstantenänderungen ( $<20\%$ ) befriedigend reproduziert werden.

Diese Modifikationen sind jedoch immer noch deutlich größer als die aus *First-principles*-Arbeiten abgeschätzten Werte. Bisherige *Ab-initio*-Untersuchungen zur Gitterdynamik von

Edelmetalloberflächen beruhen jedoch ausnahmslos auf *Frozen-phonon*-Rechnungen und konnten deshalb nur approximative Aussagen über die interatomaren Kraftkonstanten und deren Änderungen in der Nähe der Oberfläche machen. Die Dichtefunktional-Störungstheorie erlaubt dagegen eine vollständigere Berechnung des Phononenspektrums und damit einen direkten Zugang zu den (kurzreichweitigen) Gitterkopplungen. Gleichzeitig kann auch eine zuverlässigere Interpolation des Spektrums für die im Zusammenhang mit dem LR-Phänomen interessierenden  $q$ -Bereiche erzielt werden.

## Resultate

Die Berechnungen der Phononeneigenschaften basierte auf den im Abschnitt 4.2.2 vorgestellten relaxierten Slab-Geometrien. Für die Fourierinterpolation wurde im Falle der (100)-Oberfläche ein quadratisches  $(4 \times 4)$ - $q$ -Punkte Gitter verwendet, während für Ag(111) ein hexagonales  $(6 \times 6)$ -Gitter zum Einsatz kam. Die Ergebnisse für die longitudinalen Kraftkonstanten in der Nähe der Oberfläche sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Schwächung der Intralagenkopplung der 1. Lage beträgt in allen Fällen weniger als 15% und nimmt, wie erwartet, von der relativ offenen (110)-Oberfläche über die weniger offene (100)-Oberfläche zu der kompakten (111)-Oberfläche ab. Die Versteifung der Interlagenkopplungen folgt dagegen ausnahmslos der durch die Relaxation induzierten Bindungsverkürzungen. Diese Ergebnisse weisen somit keinerlei anomales Verhalten auf.

Es sei vermerkt, daß auch für Ag(111) und Ag(100) in der 1. Lage signifikante Tensorkopplungen zwischen Auslenkungen parallel zur Bindung und jenen parallel zur Oberflächennormalen auftreten ( $1.93 \times 10^3$  dyn/cm für (111) und  $2.32 \times 10^3$  dyn/cm für (100)), während gleichzeitig die transversalen Kraftkonstanten deutlich schwächer werden. Die Abweichungen von einer axialsymmetrischen Wechselwirkung sind somit von vergleichbarer Größenordnung wie bei der (110)-Oberfläche. Die longitudinale Kopplungskonstante der 2. Nachbar-Bindung der 1. Lage von Ag(100) wird ebenfalls signifikant ( $-1.17 \times 10^3$  dyn/cm). Ag(111) besitzt keine 2. Nachbar-Bindung in der 1. Lage.

Die berechneten Phononenspektren sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellt. Die Tabellen 4.9 und 4.10 enthalten die Polarisations-eigenschaften der theoretischen Oberflächenmoden an den Hochsymmetriepunkten und sind früheren theoretischen und experimentellen Arbeiten gegenübergestellt.

Bindung		(111)	(100)	(110)
L1-L1	$\Delta F$	-9.4	-12.8	-15
L1-L2	$\Delta F$	+2.9	+14.1	+21
	$\Delta R$	-0.4	-1.0	-1.8
L1-L3	$\Delta F$			+36
	$\Delta R$			-2.3

Tabelle 4.8: Änderungen der longitudinalen Kraftkonstanten der Nächste-Nachbar-Bindungen in % des Bulkwertes ( $\Delta F$ ) für die drei niederindizierten Ag-Oberflächen.  $\Delta R$  bezeichnet die relative Änderung der Bindungslänge (in %) aufgrund der Relaxation.

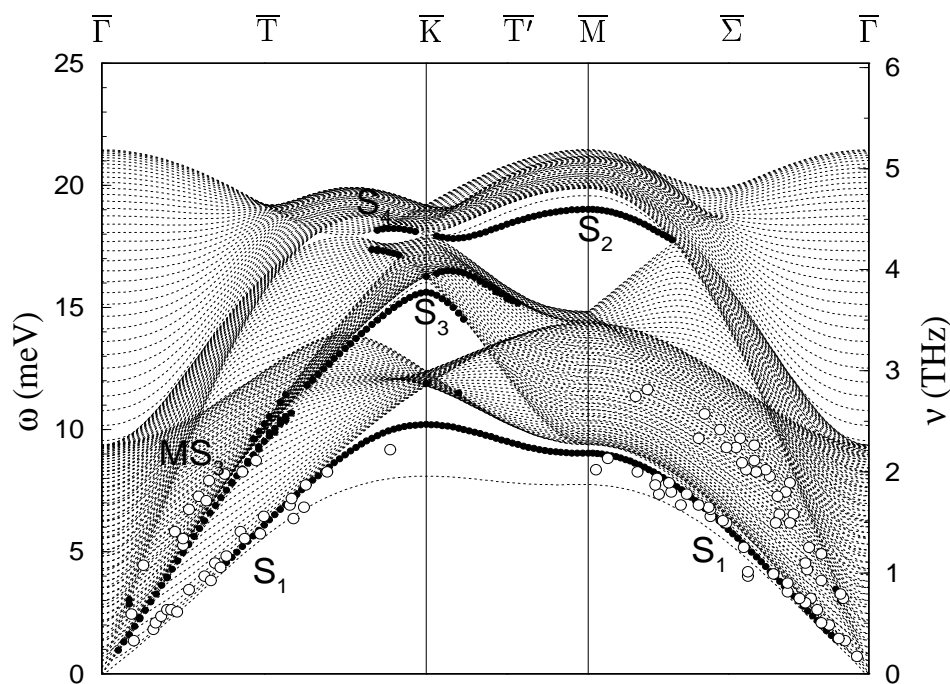


Abbildung 4.4: Theoretisches Oberflächenspektrum von Ag(111). Schwarze Punkte: Moden mit Gewicht  $>20\%$  in der ersten beiden Lagen. Offene Kreise: HAS-Daten nach [226].

Die Dispersionskurve der Rayleigh-Welle ( $S_1$ ) stimmt für beide Oberflächen gut mit den HAS-Messungen [226, 245] sowie im Falle von Ag(100) mit EELS-Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein [251]. Im Vergleich mit den Vorhersagen früherer theoretischer Arbeiten für die Hochsymmetriepunkte lassen sich eine Reihe von Gemeinsamkeiten fest-

q	Polarisation	Name	hier	LDA [179, 206]	EAM [166]	HAS [226, 228]
$\bar{K}$	V <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	2.47	2.08	2.5	2.2
	L <sub>1</sub> ,SH <sub>1</sub>	S <sub>3</sub>	3.78	3.73	4.1	
$\bar{M}$	V <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	2.19	2.18	2.4	2.1
	L <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	4.60	4.55	5.0	

Tabelle 4.9: Frequenzen der Ag(111)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten (in THz). Zur Charakterisierung einer Mode ist die dominante Auslenkungsrichtung angegeben: L=longitudinal, SH=scher-horizontal, V=vertikal. Der Index bezeichnet die Atomlage.

q	Polarisation	Name	hier	LDA [178]	EAM [252]	PCM [245]	HAS [245]	EELS [251]
$\bar{X}$	SH <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	1.55	1.4	1.55	1.8		
	V <sub>1</sub>	S <sub>4</sub>	2.18	2.1	2.10	2.2	2.2	2.1
	SH <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	2.36	2.2				
	L <sub>1</sub>	S <sub>6</sub>	4.24	4.1	3.95	4.2		
	L				2.35	2.95	2.95	
$\bar{M}$	V <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	2.80	2.5	2.78	2.7	2.8	2.4
	(L,SH) <sub>1,2,3</sub>		3.45	3.3	3.40	3.55		
	V <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	3.49	3.2-3.4				

Tabelle 4.10: Frequenzen der Ag(100)-Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten (in THz). Bezeichnung der Modencharaktere wie in Tabelle 4.9. PCM bezeichnet das *Pseudo-charge*-Modell.

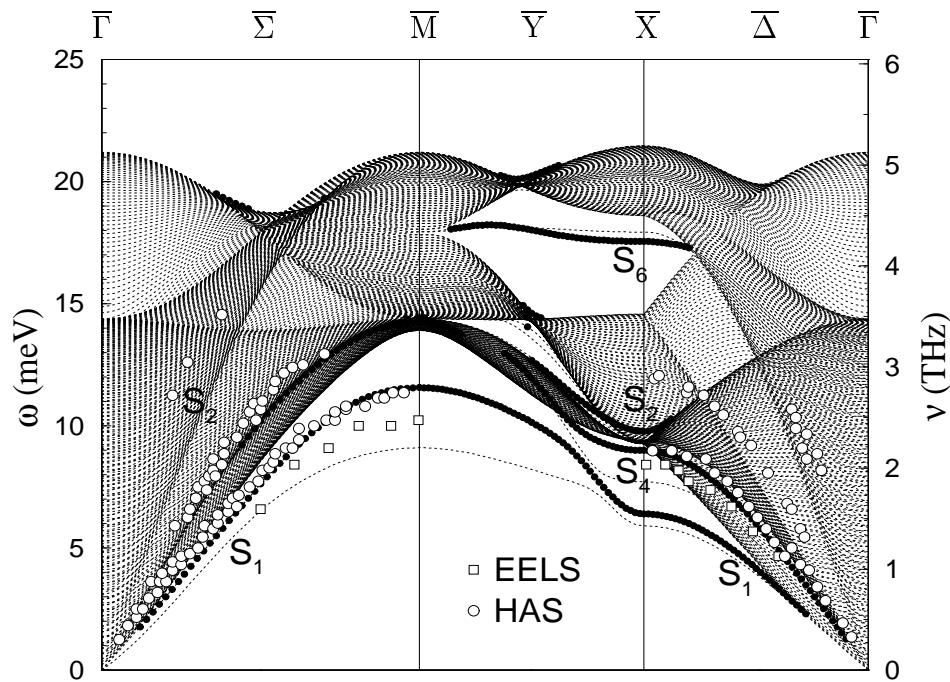


Abbildung 4.5: Theoretisches Oberflächenspektrum von Ag(100). Schwarze Punkte: Moden mit Gewicht  $>20\%$  in der ersten beiden Lagen. Die experimentellen Daten wurden [245] (HAS) und [251] (EELS) entnommen.

stellen. Die Moden aus den früheren LDA-Rechnungen [179, 206, 178] sind generell sehr ähnlich, mit der größten Frequenzabweichung für die Ag(111)-RW ( $S_1$ ) bei  $\bar{K}$ . Die EAM-Frequenzen aus [166] für Ag(111) sind generell etwas höher als die *Ab-initio*-Werte, wie es schon für Ag(110) beobachtet wurde. Für Ag(100) sind die Differenzen deutlich geringer. Erstaunlich ist auch, daß das *Pseudo-charge*-Modell für Ag(100) [245] sehr ähnliche Frequenzen vorhersagt, obwohl die effektive Kopplung in der obersten Lage mit einer 23%-igen Reduzierung des Bulkwertes wesentlich weicher ist als es die *Ab-initio*-Rechnung vorhersagt. Für Ag(100) gibt es jedoch auch signifikante Unterschiede. Die SH-Mode  $S_2(\bar{X})$  sowie die Resonanz  $S_2(\bar{M})$  wird nur in den *Ab-initio*-Rechnungen gefunden, während die phänomenologischen Rechnungen zusätzlich eine longitudinale Mode bei  $\bar{X}$  vorhersagen. Diese letztere Mode steht im Zusammenhang mit der LR-Zweigen, welche in HAS-Messungen oberhalb der RW in allen untersuchten Richtungen (Ag(111):  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  und  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ , Ag(100):  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ ) beobachtet wurden.

Wie passen diese Beobachtungen nun zu den *Ab-initio*-Resultaten? Eine Interpretation der



HAS-Strukturen oberhalb der RW als Oberflächenmoden bzw. als starke Oberflächenresonanzen ist aus Sicht der *Ab-initio*-Resultate sehr fraglich (unter einer starken Resonanz soll hier eine gemischte Mode verstanden werden, deren Gewicht in der 1. Lage sich deutlich von denen der Bulkmoden unterscheidet). Die theoretische Rechnung erlaubt die Interpretation der LR-Zweige als starke Oberflächenresonanz nur für die Ag(111)- $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Richtung, für welche die Datenpunkte mit der MS<sub>3</sub>-Resonanz koinzidieren. Allerdings ist diese Resonanz im wesentlichen SH polarisiert mit einer kleinen vertikalen (<10%) und einer noch kleineren longitudinalen (<5%) Komponente. Die S<sub>2</sub>-Mode der Ag(100)-Oberfläche längs  $\overline{\Gamma\text{M}}$  ist rein SH polarisiert und kann somit nicht als Erklärung fungieren, da sie unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht beobachtbar gewesen sein sollte. Die Datenpunkte längs Ag(111)- $\overline{\Gamma\text{M}}$  und Ag(100)- $\overline{\Gamma\text{X}}$  besitzen dagegen überhaupt keine Entsprechung in den *Ab-initio*-Spektren.

Schwache Resonanzen lassen sich anhand ihres Gewichts in der 1. Lage nur schlecht identifizieren, sollten aber als breite Maxima in der Oberflächen-projizierten Phononenzustandsdichte (PDOS) erkennbar sein. Aufgrund der Oberflächensensitivität der He-Streuung ist hier nur die auf die 1. Lage projizierte PDOS relevant

$$\rho_{1,a}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\lambda} |\epsilon_{\kappa=1,a}(\mathbf{q}\lambda)|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}). \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.6 ist am Beispiel der Ag(100)- $\overline{\Gamma\text{X}}$ -Richtung demonstriert, daß die theoretische PDOS keine Hinweise auf Maxima in der Nähe der experimentellen Maxima enthält.

Liefert der LDA-Ansatz eine falsche oder unvollständige Beschreibung? Wie schon aus früheren Modellrechnungen bekannt, bedarf die Erzeugung der LR-Zweige keine kleine Anpassung einiger Kraftkonstanten, sondern macht größere Korrekturen der *Ab-initio*-Werte erforderlich. Dies würde bedeuten, daß die LDA-Rechnung wichtige Kopplungen deutlich falsch vorhersagt. Dies wäre jedoch verwunderlich angesichts der Ergebnisse für die sehr offene (110)-Oberfläche, bei der sich dieser Ansatz so glänzend bewährt hat. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß er ausgerechnet bei den relativ kompakten (111)- und (100)-Oberflächen scheitert. Die vom Verfasser durchgeführte Untersuchung besitzt zudem den Vorteil, durch eine vollständigere Berechnung der Phononendispersionskurven und damit einer zuverlässigeren Interpolation eine unkontrollierte Approximation früherer *Frozen-phonon*-Arbeiten zu vermeiden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die LR-Strukturen durch spezielle Eigenschaf-

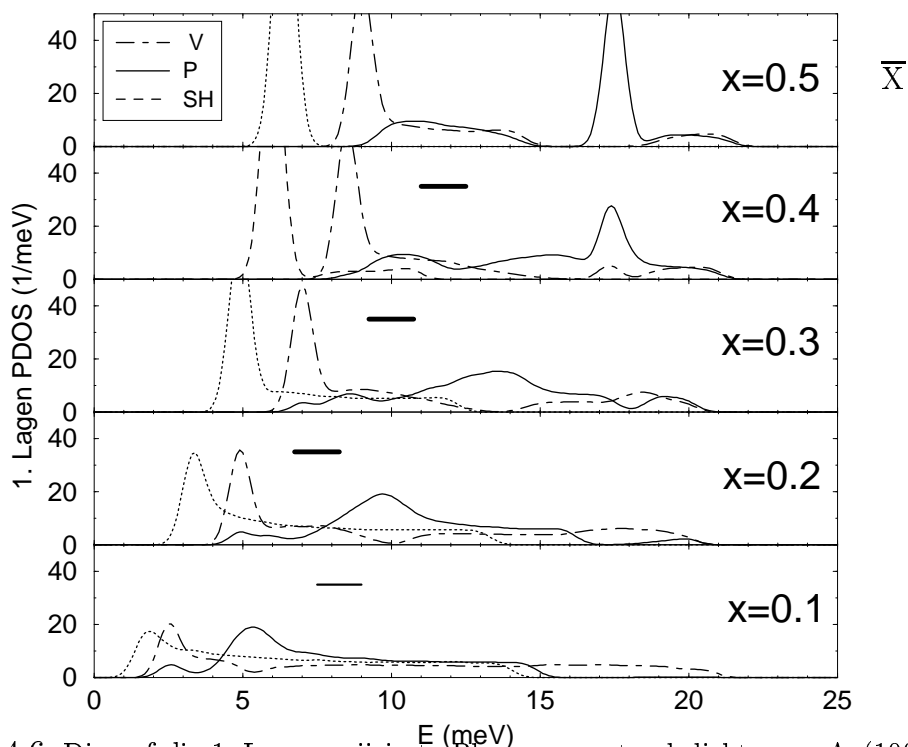


Abbildung 4.6: Die auf die 1. Lage projizierte Phononenzustandsdichte von Ag(100) für Punkte längs  $\bar{\Gamma X}$  ( $x,0$ ). Die schwarzen Querbalken deuten die Lage der im HAS-Experiment [245] beobachteten LR-Maxima an (für  $x=0.1$  ist die schwache zweite Struktur im HAS-Spektrum angedeutet).

ten des He-Streuwirkungsquerschnitts hervorgerufen werden. Dies würde auch die Tatsache erklären, daß die LR-Moden nicht mittels EELS beobachtet wurden, mit Cu(111)- $\bar{\Gamma M}$  als bisher einziger Ausnahme [241]. Um dies zu überprüfen, hat der Verfasser Simulationen des Streuwirkungsquerschnitts durchgeführt, die im folgenden diskutiert werden.

### Simulation der HAS-Spektren

Die Analyse basiert auf der *distorted wave Born approximation* [253] für die He-Streureate sowie auf einem phänomenologischen Paarpotentialansatz für die He-Oberflächen-Wechselwirkung. Die verwendeten Approximationen folgen den in der Literatur bisher durchgeführten Simulationsrechnungen [227, 231, 232, 198] und sind im Detail in Anhang C diskutiert. Der für die Streuung eines He-Atoms aus einem Anfangszustand mit Energie/Impuls  $(E_i, \mathbf{k}_i)$  in einen Endzustand  $(E_f, \mathbf{k}_f)$  relevante 1-Phononen-Beitrag zum Reflexionskoeffizienten be-

sitzt die Form (siehe (C.14))

$$I_{1-\text{Phonon}}(\omega) \propto W(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f; \omega) \rho_{HAS}(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.2)$$

Hier bezeichnet  $\omega$  den Energietransfer zwischen He-Atom und Phononensystem und  $\mathbf{q}$  den Impuls des erzeugten ( $\omega < 0$ ) oder vernichteten ( $\omega > 0$ ) Phonons (Umklappprozesse spielen im folgenden keine Rolle und sind deshalb hier nicht betrachtet). Energie- und Impulserhaltungssatz ( $\omega = E_f - E_i$ ,  $\mathbf{q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$ , mit  $\mathbf{K}_{i/f}$  die auf die Oberfläche projizierten Impulse des einfallenden/gestreuten He-Atoms) definieren die sogenannte *Scan*-Kurve  $\omega(\mathbf{q})$ , die für Streuung in der sagittalen Ebene die Gestalt

$$\omega = E_i \left( \frac{(q/k_i + \sin \Theta_i)^2}{\sin^2 \Theta_f} - 1 \right) \quad (4.3)$$

besitzt.  $\Theta_{i/f}$  bezeichnen die Winkel der Einfalls- bzw. Streurichtung zur Oberflächennormalen. Der Vorfaktor in (4.2) beinhaltet neben den Streumatrixelementen auch die thermische Besetzung der Phononenzustände.

Die spektrale Dichte  $\rho_{HAS}$  enthält Informationen über das Phononensystem (siehe (C.15))

$$\rho_{HAS}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\lambda} |\epsilon_z(\mathbf{q}\lambda) - i \frac{q}{\beta} \epsilon_L(\mathbf{q}\lambda)|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}) \quad (4.4)$$

mit  $\epsilon_z = \hat{\mathbf{z}}\epsilon$  und  $\epsilon_L = \hat{\mathbf{q}}\epsilon$  der vertikalen bzw. longitudinalen Komponente des Polarisationsvektors der 1. Lage.  $\beta$  ist der sogenannte *softness*-Parameter, der den exponentiellen Anstieg des Wechselwirkungspotentials bei kurzen Abständen beschreibt (siehe (C.12)).

$\rho_{HAS}$  enthält neben einer gewichteten Summe der vertikalen und longitudinalen PDOS auch einen Interferenzterm [198, 244]

$$\begin{aligned} \rho_{HAS} &= \rho_{zz} + \left(\frac{q}{\beta}\right)^2 \rho_{LL} + \frac{q}{\beta} \rho_{zL} \\ \rho_{zL}(\mathbf{q}, \omega) &= 2 \sum_{\lambda} \text{Im}[\epsilon_z(\mathbf{q}\lambda)^* \epsilon_L(\mathbf{q}\lambda)] \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Da für die betrachteten Ag-Oberflächen  $\beta \approx 2.4 \text{ \AA}^{-1}$  [254] und damit  $q/\beta \ll 1$  ist, kann der Beitrag von  $\rho_{LL}$  im allgemeinen vernachlässigt werden. Dagegen zeigen die folgenden Beispiele, daß der Interferenzterm durchaus für Strukturen im HAS-Spektrum verantwortlich sein kann.

Die Simulation der Spektren erfolgte in Anlehnung an die experimentellen Streubedingungen [226, 245]. Zur Berechnung der spektralen Dichte (4.4) wurden 100-Lagen-Slabs

verwendet und die  $\delta$ -Funktion durch eine Gaußsche Kurve mit Breite 0.5 meV (Ag(100)) bzw. 1.0 meV (Ag(111)) ersetzt. Beim Vergleich mit dem Ag(111)-Experiment sei bemerkt, daß es die erste Messung dieser Art für eine Metalloberfläche überhaupt darstellte und naturgemäß eine geringere Auflösung besaß.

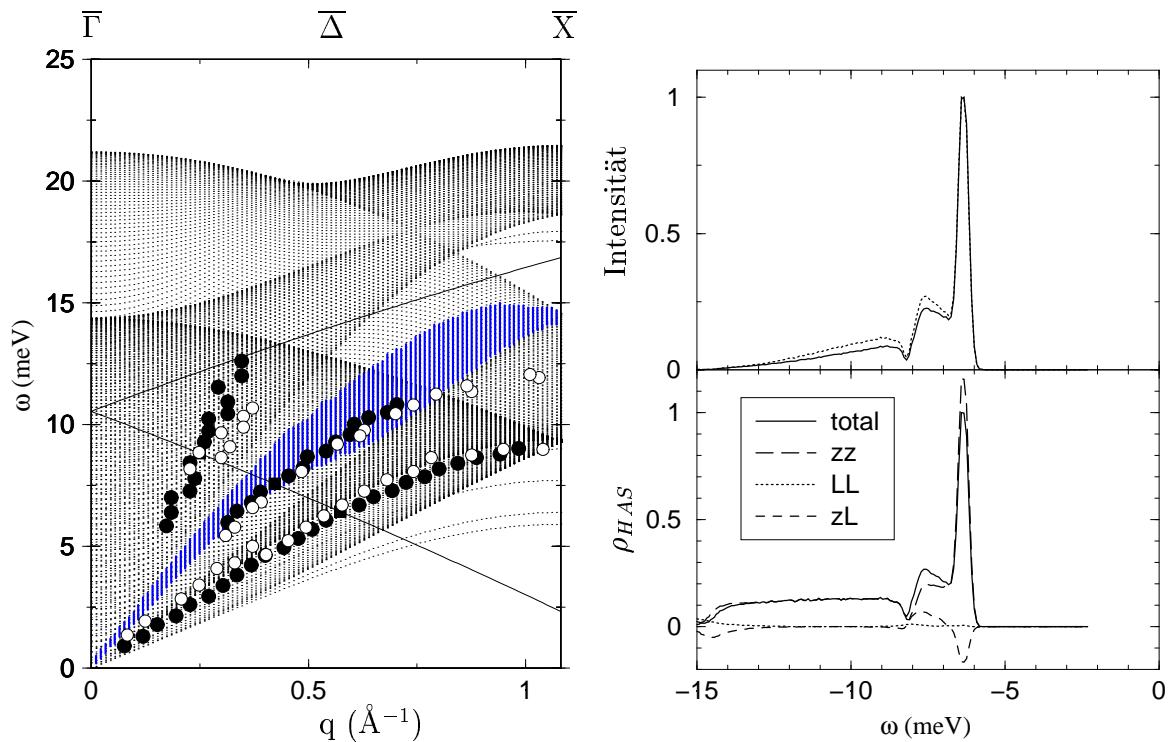


Abbildung 4.7: Links: Maxima in den simulierten HAS-Spektren für Ag(100)- $\bar{\Gamma X}$  (schwarze Punkte) im Vergleich mit den experimentellen Peakpositionen (offene Kreise, nach [245]). Die dunkle Fläche gibt den Bereich der Maxima des Interferenzterms an. Die Linie repräsentiert die Scan-Kurve, welche zum rechts oben abgebildeten Spektrum gehört ( $E_i=24.4$  meV,  $\Theta_i=37^\circ$ ,  $T=150$  K). Die gestrichelte Linie im HAS-Spektrum berücksichtigt noch den Antikorrugationsfaktor (siehe Text). Die zugehörige spektrale Dichte  $\rho_{HAS}$  ist rechts unten dargestellt.

Im folgenden sind kurz die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt.

Ag(100)- $\bar{\Gamma X}$ : Das rechte Bild in Abbildung 4.7 zeigt ein typisches Spektrum für die  $\bar{\Gamma X}$ -Richtung der Ag(100)-Oberfläche. Neben der RW bei etwa 6.4 meV sind zwei weitere Maxima zu erkennen. Durch Vergleich mit den partiellen Dichten (unteres Bild in Abbildung 4.7) erkennt man, daß das erste Nebenmaximum bei 7.6 meV im wesentlichen durch den Interferenzterm hervorgerufen wird, der gleichzeitig das Gewicht der RW etwas reduziert.

Der Beitrag von  $\rho_{LL}$  ist dagegen vernachlässigbar. Das dritte Maximum bei etwa 8.8 meV ist sehr breit und kommt durch den Einbruch (Antiresonanz) in  $\rho_{zz}$  bei etwa 8 meV und der Unterdrückung der Streuintensität durch den Vorfaktor  $W(\omega)$  in (4.2) für größere  $\omega$  zustande.

In linken Bild von Abbildung 4.7 sind die Maxima für eine Vielzahl vergleichbarer Spektren ( $E_i=24.4$  meV,  $\Theta_i=30-44^\circ$ ,  $T=150$  K) zusammengefaßt. Sie weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Strukturen auf. Eine resonanzartige Struktur in  $\rho_{LL}$  findet man nur knapp unterhalb der Kante des longitudinalen Bulkbandes und liegt bei deutlich höheren Frequenzen als experimentell beobachtet. Die „Longitudinale Resonanz“ muß somit auf den Interferenzterm zurückgeführt werden und nicht auf eine Oberflächenresonanz. Die zweiten schwachen Nebenmaxima können mit der schwachen „2. Resonanz“ in den HAS-Spektren identifiziert werden, und sind ebenfalls nicht einer Oberflächenresonanz zuzuordnen.

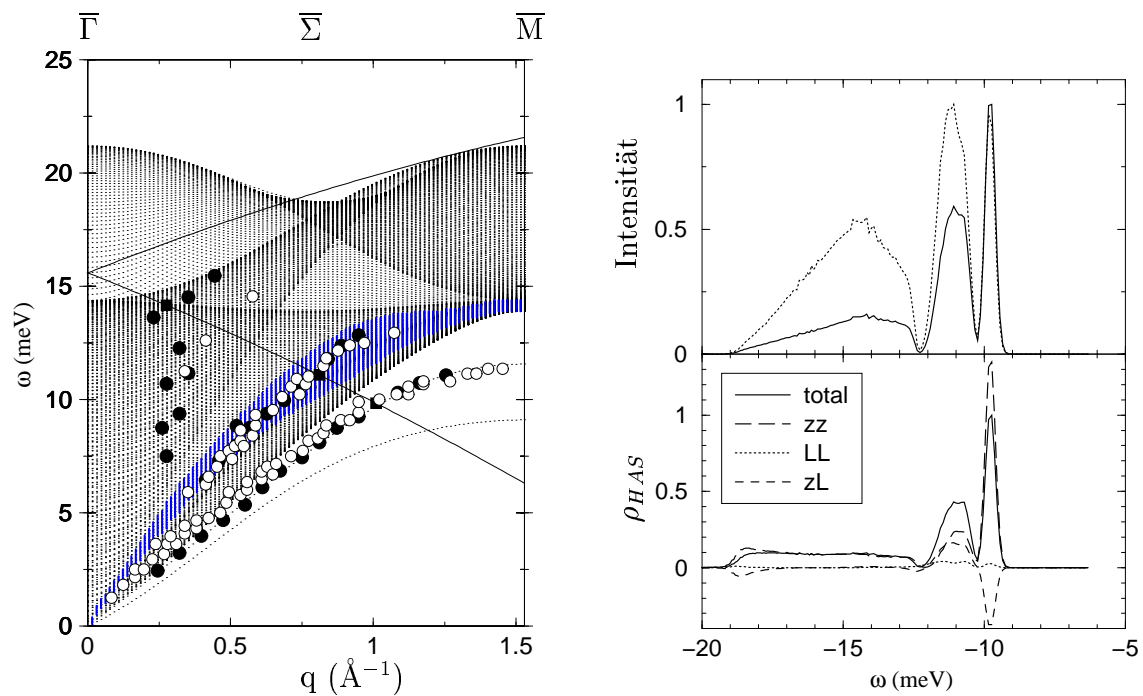


Abbildung 4.8: Ergebnisse für die  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung von Ag(100). Die Bezeichnungen sind analog der Abbildung 4.7. Das rechts abgebildete Spektrum entspricht  $E_i=24.4$  meV,  $\Theta_i=31^\circ$  und  $T=150$  K.

Ag(100)- $\overline{\Gamma M}$ : Der höherfrequente Peak wird gemeinsam durch ein Maximum in  $\rho_{zz}$  sowie

im Interferenzterm erzeugt. Wie experimentell beobachtet, kann das Gewicht dieses Peaks das der RW deutlich übertreffen. Die Lage der Maxima stimmt hervorragend mit dem Experiment überein. Eine Inspektion der partiellen PDOS zeigt, daß man in diesem Fall von einer Resonanz sprechen kann, welche aber i.a. ein stärkere vertikale als longitudinale Komponente besitzt. Sie ist nicht identisch mit der im gleichen Frequenzbereich auftretenden SH-Resonanz, welche im Experiment nicht beobachtbar war.

Ag(111)- $\overline{\Gamma M}$ : Auch hier wird das erste Nebenmaximum durch den Interferenzterm verursacht (Abbildung 4.9 oben). Die Peaklagen reproduzieren die experimentellen Daten für kleine Impulsüberträge sehr gut, zeigen aber kleinere Abweichungen für größere  $q$ . Das zweite Nebenmaximum ist sehr schwach und experimentell nicht beobachtet.

Ag(111)- $\overline{\Gamma K}$ : Neben der RW besitzt  $\rho_{zz}$  ein zweites scharfes Maximum. Diese Resonanz ist identisch mit der früher diskutierten  $MS_3$ -Resonanz mit dominant SH-Polarisation. Die experimentellen Daten weisen eine größere Streuung auf und liegen zwischen dieser Resonanz und dem vom Interferenzterm erzeugen schwachen Maximum. Weitere Strukturen im theoretischen Spektrum sind sehr schwach und experimentell nicht beobachtet.

Der Einfluß des von Santoro *et al.* [12, 250] vorgeschlagenen Faktors (siehe (C.21)) zur Berücksichtigung des Antikorrugationseffekts ist in den Beispielspektren als gestrichelte Linie gezeigt. Er führt generell zu einer stärkeren Gewichtung der Beiträge mit kleineren Impulsüberträgen und erhöht deshalb unter den hier betrachteten Streubedingungen das Gewicht der Nebenmaxima gegenüber der RW. Dies ist besonders auffällig für Ag(100)- $\overline{\Gamma M}$  und verbessert die Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Gewichten. Ob der Antikorrugationseffekt tatsächlich die richtige Erklärung für das Intensitätenproblem darstellt, ist angesichts des sehr einfachen Modells sowie alternativer Erklärungsvorschläge [243, 244] aber offen.

Die Simulationen zeigen auf, daß in allen Fällen neben der RW weitere Strukturen im HAS-Spektrum auftreten. Für Ag(100)- $\overline{\Gamma M}$  und Ag(111)- $\overline{\Gamma K}$  lassen sich zugehörigen Resonanzen in den projizierten PDOS ausfindig machen. Für Ag(100)- $\overline{\Gamma X}$  und Ag(111)- $\overline{\Gamma M}$  sind diese Strukturen andererseits allein durch den Interferenzterm hervorgerufen, und nicht durch Strukturen in PDOS. Trotz der geringen Modifikationen der Kraftkonstanten an der Oberfläche sind die theoretischen Spektren in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Dies erklärt auch die Tatsache, daß die LR-Strukturen ein

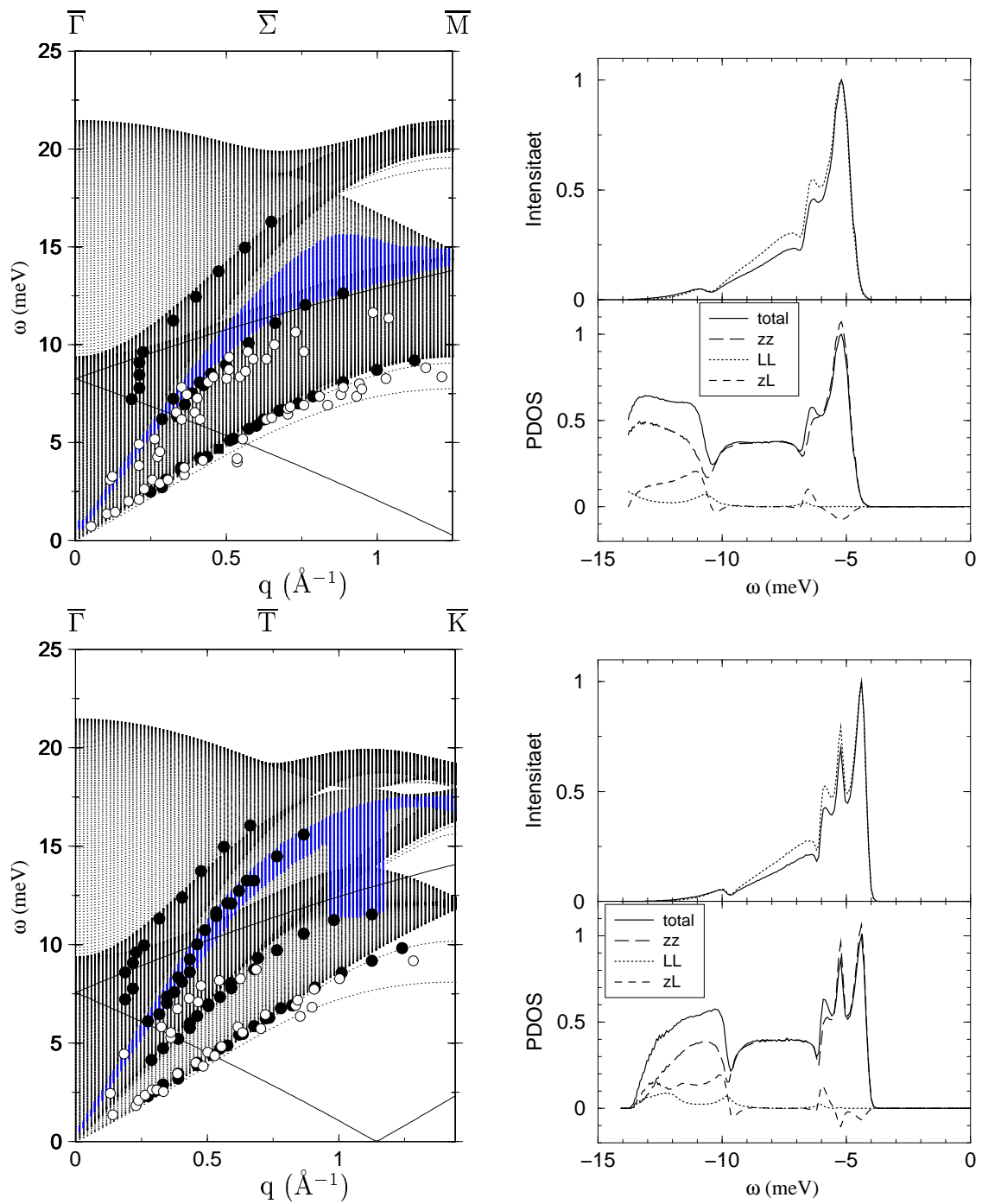


Abbildung 4.9: Ergebnisse für Ag(111)- $\bar{\Gamma}\bar{M}$  (oben) und Ag(111)- $\bar{\Gamma}\bar{K}$  (unten). Bezeichnungen wie in Abbildung 4.7, experimentelle Daten nach [226]. Die Parameter der gezeigten Spektren sind in beiden Fällen  $E_i=17.5$  meV und  $T=140$  K, sowie  $\Theta_i=36^\circ$  (oben) und  $\Theta_i=37^\circ$  (unten).

allgemeineres Phänomen der fcc(100)- und fcc(111)-Oberflächen ist. Generell kann aus diesen Untersuchungen geschlossen werden, daß der Begriff „Longitudinale Resonanz“ nicht gerechtfertigt ist, da er ein Polarisationsverhalten suggeriert, das nicht der Wirklichkeit entspricht.

Im Hinblick auf die zahlreichen unkontrollierten Annahmen bei der Berechnung der Spektren wäre es wünschenswert, das He-Oberflächen-Potential mittels *First-principles*-Methoden zu gewinnen. Damit könnte auch eine fundiertere Beschreibung der Antikorrugationseffekts und dessen Einfluß auf das HAS-Spektrum gewonnen werden. Erste Schritte in diese Richtung wurden kürzlich unternommen [255, 256, 257].



### 4.3 Das Adsorbatsystem O auf Ru(0001)

Viele industriell relevante Prozesse finden an Oberflächen von Metallen statt, wie z.B. Korrosion oder heterogene Katalyse. Oftmals laufen die dabei stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse in mehreren Stufen ab und involvieren unterschiedliche Adsorbatsysteme. Ein tieferes Verständnis dieser Prozesse setzt eine genaue Charakterisierung der Eigenschaften dieser intermediären Oberflächenphasen voraus.

Ein technisch wichtiger Prozeß ist die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>, welche z.B. dem Wirkungsprinzip der Autokatalysatoren zugrundeliegt. Als Katalysatoren für solche Oxidationsprozesse eignen sich neben dem Edelmetall Platin prinzipiell auch viele Übergangsmetalle. Ruthenium weist in diesem Zusammenhang ein besonderes Verhalten auf (siehe z.B. [258]). Unter Bedingungen des Ultra-Hoch-Vakuums, wie sie meist im Labor vorherrschen, besitzt Ru nur eine geringe Oxidationsaktivität. Unter realen Bedingungen, d.h. in einer normalen Atmosphäre und bei höheren Temperaturen, zeigt es dagegen die höchste Oxidationsaktivität aller Übergangsmetalle.

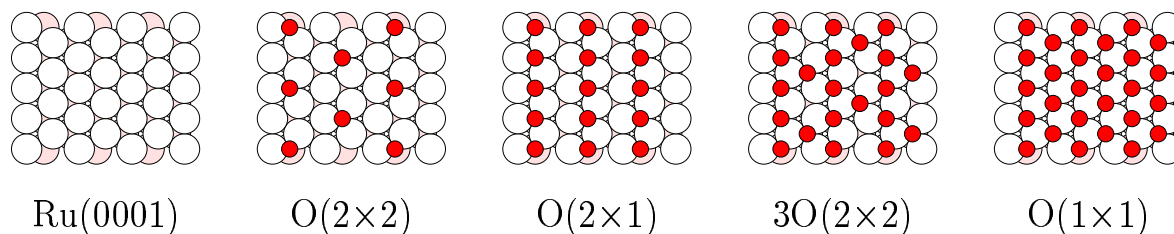


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Struktur der reinen Ru(0001)-Oberfläche sowie der geordneten Sauerstoffadsorbatphasen für 1/4, 1/2, 3/4 und 1 Monolage.

Experimentell wurde die Adsorption von Sauerstoff auf Ru(0001) schon seit vielen Jahren untersucht [259, 260]. Man kennt heute zahlreiche geordnete O-Phasen bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden, die thermodynamisch stabil sind. Die wichtigsten sind in Abbildung 4.10 dargestellt, und umfassen Bedeckungen von 1/4, 1/2, 3/4 und 1 Monolage Sauerstoff. Die Phasen bis zu einer halben Monolage lassen sich relativ einfach bei Raumtemperatur durch Beladung mit molekularem Sauerstoff herstellen und sind seit längerem

gut charakterisiert. Man hat aber lange Zeit geglaubt, daß bei Bedeckungen knapp oberhalb einer halben Monolagen eine Sättigung eintritt und höhere Packungsdichten nicht erreichbar seien. Erst nach der theoretischen Vorhersage, daß die  $O(1\times 1)$ -Phase thermodynamisch stabil sein sollte [261], gelang es auch experimentell mittels Adsorption von reaktivem  $\text{NO}_2$  bei Temperaturen von 600 K höhere Packungsdichten bis einschließlich der  $O(1\times 1)$ -Phase herzustellen [262, 263]. Alternativ können diese hohen Bedeckungen auch durch dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff bei 600 K hergestellt werden, allerdings weisen diese Adsorbatschichten in der Regel eine schlechtere Ordnung auf [139].

Die strukturellen und energetischen Eigenschaften der geordneten O-Phasen sind sowohl experimentell [264, 265, 138, 260] als auch theoretisch [261, 262] gut charakterisiert. Der Sauerstoff adsorbiert in den hexagonalen Leerstellen der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, d.h. vertikal über den Ru-Atomen der zweiten Substratlage. Die Anbindung des Sauerstoffs an die Ru-Oberfläche ist relativ stark. Theoretische Berechnungen der Bindungsenergie ergaben für die  $O(2\times 2)$ -Phase 5.55 eV pro Sauerstoffatom, die mit zunehmender Bedeckung bis auf 4.84 eV für die  $O(1\times 1)$ -Phase abnimmt [261].

Die starke O-Ru-Bindung zeigt deutliche Auswirkungen auf die Struktur des Substrats. Während die adsorbatfreie Oberfläche eine Einwärtsrelaxation der 1. Lage zeigt, verringert die Anbindung des Sauerstoffs diese Einwärtsrelaxation und führt bei größeren Bedeckungen sogar zu einer Auswärtsrelaxation [260]. Bei den geordneten Phasen mit Bedeckungen unter einer Monolage wird eine für dichtgepackte Oberflächen ungewöhnlich ausgeprägte Rekonstruktion der ersten Substratlage beobachtet [264, 265]. Die  $O(1\times 1)$ -Phase stellt hier eine Besonderheit dar, da sie die gleiche Symmetrie besitzt wie die reine  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche und deshalb im Substrat nur eine Lagenrelaxation, aber keine Rekonstruktion innerhalb einer Lage auftritt.

Die durch die Sauerstoffanbindung induzierten strukturellen Änderungen sind ein Indiz für signifikante Modifikationen in den elektronischen Bindungseigenschaften des Substrats, welche sich auch in den gitterdynamischen Eigenschaften niederschlagen sollten. Deren Analyse wird durch die Tatsache erleichtert, daß die Phononenspektren aufgrund der starken Ankopplung des Sauerstoffs und des kleinen Massenverhältnisses  $M_O : M_{Ru} = 16 : 101$  eine klare energetische Separation zwischen den hauptsächlich durch Ru-Schwingungen gekennzeichneten Substratmoden mit Frequenzen kleiner als 35 meV und den Sauerstoffdominierten Adsorbatmoden ( $\omega > 50$  meV) aufweisen. Frühere experimentelle Untersuchun-

gen beschränkten sich meist auf spekulare EELS und erlaubten nur die Identifizierung weniger dipol-aktiver Moden am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Aufgrund der Brechung der hexagonalen Symmetrie durch einige dieser Sauerstoffphasen konnte zusätzlich Information über wenige Substratmoden am Rand der SBZ gewinnen [266, 267]. Erst kürzlich wurden die Dispersionskurven der adsorbatfreien Oberfläche mittels HAS untersucht [268].

Die weitaus umfangreichsten Untersuchungen zur Gitterdynamik dieses Adsorbatsystems wurden von der Gruppe von Prof. Menzel mittels eines hochauflösenden EEL-Spektrometers durchgeführt. Diese Methode ist sensitiv genug, um neben den Adsorbatmoden auch die Substratmoden mit guter Auflösung zu bestimmen. Von Moritz *et al.* wurde bereits die Dispersionskurve der höchstfrequenten Adsorbatmode der  $O(1\times 1)$ -Phase diskutiert [139]. Die Substratmoden dieser Phase sind Gegenstand einer gemeinsamen Veröffentlichung mit dem Verfasser [269]. Weitere Untersuchungen zur reinen Oberfläche sowie zu den  $O(2\times 1)$ - und  $3O(2\times 2)$ -Phasen sind noch nicht veröffentlicht. Die Messungen verliefen zeitlich parallel mit den im folgenden diskutierten theoretischen Rechnungen.

In diesem Abschnitt wird nun die Dichtefunktional-Störungstheorie auf die Analyse der Gitterdynamik der reinen Ru(0001)-Oberfläche, der  $O(1\times 1)$ -Phase sowie der  $O(2\times 1)$ -Phase angewandt. Mit dieser Untersuchung sollen die folgenden Fragestellungen beleuchtet werden:

- In wieweit ist das Spektrum der Oberflächenphononen der adsorbatfreien Oberfläche von den Phononanomalien des Bulkmaterials beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.2.1)?
- Wie verändern sich die Substratmoden bei Anbindung des Sauerstoffs? Sind die Änderungen in der Gitterwechselwirkung hauptsächlich mit den strukturellen Modifikationen korreliert, oder treten zusätzliche Effekte auf? Hierzu ist ein Vergleich zwischen der reinen Ru(0001) und der  $O(1\times 1)$ /Ru(0001)-Oberfläche nützlich, da sie dieselbe Substratgeometrie besitzen. Der Vergleich mit der  $O(2\times 1)$ -Phase dagegen liefert Informationen über die Bedeckungsabhängigkeit der Gitterwechselwirkung.
- Wie hängt die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung von der Bedeckung ab?

Im folgenden werden zuerst die Ergebnisse zur Struktur vorgestellt. Danach erfolgt eine detaillierte Diskussion der interatomaren Wechselwirkung und deren Folgen für die Substrat-

und Adsorbatphononen. In einem kurzen Abschnitt wird schließlich der Einfluß der Nullpunktsschwingungen auf die Struktur der reinen Oberfläche abgeschätzt.

### 4.3.1 Strukturelle Eigenschaften

#### Details der Berechnungen

Den meisten der hier diskutierten Rechnungen lagen Filme mit 6 Ru-Lagen zugrunde. In einigen Fällen wurden allerdings zur Überprüfung der Konvergenz Filmdicken bis zu 10 Ru-Lagen untersucht. Im Falle der adsorbatbedeckten Oberflächen wurden die O-Atome symmetrisch auf beiden Oberflächen angeordnet. Das Vakuumgebiet entsprach in allen Fällen der Dicke von 6 Ru-Lagen. Bei der Geometrieoptimierung wurden alle Atome bis auf die beiden innersten Ru-Lagen relaxiert.

Befriedigende Konvergenz sowohl der strukturellen als auch der phononischen Eigenschaften wurde mit der schon bei den Bulkrechnungen verwendeten Abschneideenergie der ebenen Wellen von 22 Ry festgestellt. Als laterale Gitterkonstante wurde durchgehend die in Abschnitt 3.2.1 für Ru-Bulk bestimmte theoretische Gitterkonstante von  $a=2.70 \text{ \AA}$  eingesetzt. Zur Integration über die zweidimensionalen SBZ wurden k-Punkte-Gitter verwendet, welche einem  $(18 \times 18)$ -Gitter in der hexagonalen Ebene entsprechen. Die Phononenrechnungen beruhen für die beiden  $(1 \times 1)$ -Strukturen auf einem hexagonalen  $(6 \times 6)$  q-Punkte Gitter mit 7 Punkten in der irreduziblen SBZ. Für die  $O(2 \times 1)$ -Phase wurde ein  $c(2 \times 2)$ -Gitter (5 q-Punkte in der irreduziblen SBZ) gewählt.

#### Ru(0001)

In Tabelle 4.11 sind die Ergebnisse für die Relaxation der Ru(0001)-Oberfläche zusammengestellt. Die strukturellen Änderungen werden dominiert von der Einwärtsrelaxation der ersten Lage ( $\Delta_{12}$ ), während der zweite Interlagenabstand nur sehr wenig vom Bulkwert abweicht ( $|\Delta_{23}| < 0.1\%$ ). Eine Rechnung mit 10 Lagen und einer Relaxationstiefe von 4 Lagen ergab etwas größere Modifikationen der tiefer liegenden Interlagenabstände. Die beiden äußeren Interlagenabstände blieben aber praktisch konstant.

Die Geometrie der Ru(0001)-Oberfläche war bereits Gegenstand zahlreicher theoretischer

Untersuchungen mit auf der Dichtefunktionaltheorie basierender Methoden, deren Resultate in Tabelle 4.11 zusammengestellt sind. Die Werte für  $\Delta_{23}$  weisen größere Abweichungen zu dem vom Verfasser erhaltenen Wert auf, deren mögliche Ursache allerdings in den oft sehr kleinen Filmdicken früherer Arbeiten liegen könnte. Für  $\Delta_{12}$  ergibt sich dagegen ein nahezu einheitliches Bild einer Einwärtsrelaxation von mehr als 3.5 %. In Gegensatz dazu deuten experimentelle Untersuchungen konsistent auf eine deutlich kleinere Relaxation von etwa 2 % hin (Tabelle 4.11). Dieser Unterschied zwischen Experiment und Theorie hat in der Vergangenheit bereits zu kontroversen Diskussionen geführt [270, 271], und ist bis heute nicht befriedigend erklärt. In Abschnitt 4.3.5 wird diese Problematik im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen in den theoretischen Arbeiten für die Diskrepanz verantwortlich sein könnte, nochmals beleuchtet.

### **O(1×1)/Ru(0001)**

Die O(1×1)-Phase besitzt die gleiche Symmetrie und Einheitszelle wie die reine Oberfläche, und weist experimentell keine Rekonstruktion auf. Die Ergebnisse für die Lagenrelaxation sind in Tabelle 4.12 gezeigt. Theorie und Experiment ergeben in diesem Fall übereinstimmend eine große *Auswärts*relaxation von fast 4 % der ersten Ru-Lage und eine kleine Kontraktion des zweiten Ru-Ru-Interlagenabstands. Die Umkehrung der Relaxationsrichtung der äußersten Ru-Lage im Vergleich zur adsorbatfreien Oberfläche ist Ausdruck der starken Anbindung des Sauerstoffs. Die *Mixed-basis*-Resultate für die Ru-Interlagenabstände sowie für die O-Ru-Bindungslänge stimmen quantitativ sehr gut mit den LEED-Werten überein, allerdings wird der Lagenabstand zwischen O und Ru(1) leicht unterschätzt.

### **O(2×1)/Ru(0001)**

Experimentell beobachtet man bei einer Bedeckung von einer halben Monolage Sauerstoff eine (2×2)-LEED-Struktur, die durch Überlagerung dreier jeweils um 120° gegeneinander rotierter O(2×1)-Domänen erklärt werden kann [265], in denen die O-Atome längs Ketten angeordnet sind. Die Erniedrigung der Oberflächensymmetrie durch die O(2×1)-Adsorbatstruktur führt zu einem komplexen Relaxationsmuster, da nun auch laterale Verschiebungen senkrecht zur Kettenrichtung ([10 $\bar{1}$ 0]-Richtung) erlaubt sind. Zudem gibt es zwei inäquivalente Ru-Atome pro Lage. Die Freiheitsgrade der O-Atome und der Ru-Atome

Methode	Lagen	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{34}$	$\Delta_{45}$	Referenz
LDA-MB	6 (2+2)	-4.14	-0.04			diese Arbeit
	10 (4+4)	-4.17	-0.11	+0.63	-0.31	
LDA-LO	4	-3				[272]
LDA-LAPW	7 (2+2)	-4.0	+0.7			[270]
GGA-PW	4 (2)	-2.5	+0.7			[261]
LDA-PW	4 (2)	-3.4	+0.2			[261]
LDA-LMTO	7 (1+1)	-3.9				[273]
LDA-FLAPW	6	-3.4				[274]
LEED		-2 $\pm$ 1				[275]
LEED		-2.3 $\pm$ 1	0.0			[276]
LEED		-2.1	-0.1	+0.5	-0.1	[270]

Tabelle 4.11: Relaxation der Ru(0001)-Oberfläche.  $\Delta_{ij}$  bezeichnen die Änderungen der Interlagenabstände bezogen auf den Bulkwert (in %). Die aufgeführten theoretischen Arbeiten sind durch die verwendete Approximation des Austausch-Korrelationsfunktionals (LDA oder GGA) sowie die Bandstrukturmethode gekennzeichnet. Letztere umfassen Pseudopotentialmethoden (PW=*plane waves*, MB=*mixed basis*, LO=*local orbitals*) sowie All-Elektronen-Methoden (LMTO, LAPW, FLAPW). Neben der im Film verwendeten Anzahl der Lagen sind in Klammern die Anzahl der relaxierten Lagen aufgelistet. In der LMTO-Arbeit wurde nicht die hcp, sondern eine fcc(111)-Struktur angenommen. In der letzten LEED-Arbeit wurde noch ein weiterer Interlagenabstand bei der Analyse variiert:  $\Delta_{56} = -0.6\%$  [270].

Methode	d(O-Ru) (Å)	$d_z$ (O-Ru(1)) (Å)	$\Delta_{12}$ (%)	$\Delta_{23}$ (%)	Referenz
LDA-MB	1.97	1.20	+3.83	-0.47	diese Arbeit
GGA-PW	2.03	1.26	+2.7	-0.9	[261, 262]
LEED	2.00 $\pm$ 0.03	1.25 $\pm$ 0.02	3.7 $\pm$ 1.4	-0.5 $\pm$ 1.8	[262]

Tabelle 4.12: Relaxation der O(1 $\times$ 1)/Ru(0001)-Oberfläche.  $\Delta_{ij}$  bezeichnen die Änderungen der Ru-Ru-Interlagenabstände bezogen auf den Bulkwert. d(O-Ru) bezeichnet die O-Ru-Bindungslänge und  $d_z$ (O-Ru(1)) den vertikalen Abstand zwischen der O-Schicht und der obersten Ru-Lage. Der GGA-PW-Rechnung lag ein asymmetrischer Film mit 4 Lagen Ru und einer O-Lage zugrunde.

der ersten beiden Lagen sind in Abbildung 4.11 schematisch dargestellt.

Die theoretische Rechnung gibt sehr gut das experimentell beobachtete Relaxationsmuster wieder (siehe Tabelle 4.13). Der wesentlichste Unterschied betrifft die laterale Verschiebung des Atoms D. Die LEED-Daten deuten auf eine signifikante Verschiebung hin, während die berechnete vernachlässigbar klein ist. Diese Abweichung vom Experiment wurde auch in einer früheren GGA-PW-Arbeit gefunden, die sogar eine entgegengesetzte Verschiebung vorhersagte [261].

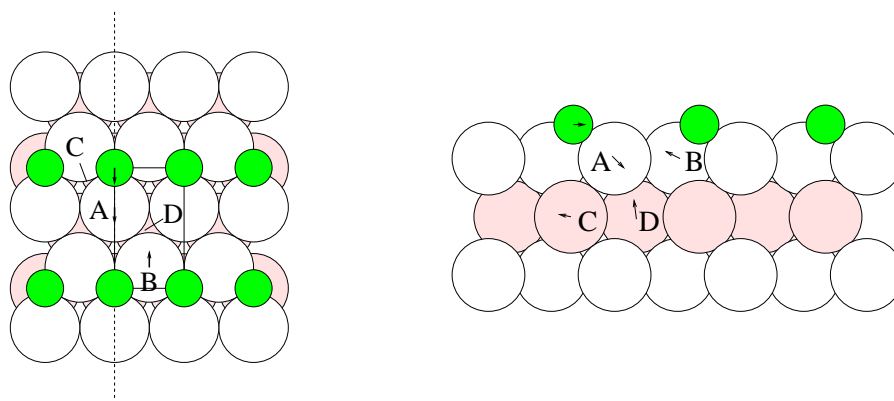


Abbildung 4.11: Theoretische Relaxation der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche. Linkes Bild: Blick von oben auf die Oberfläche. Rechtes Bild: Schnitt senkrecht zur Oberfläche und zu den O-Ketten (gestrichelte Linie im linken Bild). Eine primitive Elementarzelle ist im linken Bild angedeutet.

Methode	$\Delta_x(\text{O})$	$\Delta_x(\text{A})$	$\Delta_x(\text{B})$	$\Delta_x(\text{C})$	$\Delta_x(\text{D})$	$\Delta_z(\text{A})$	$\Delta_z(\text{B})$	$\Delta_z(\text{C})$	$\Delta_z(\text{D})$
LDA-MB	0.054	0.043	-0.062	-0.030	0.001	-0.036	0.029	0.003	0.019
LEED	0.06	0.07	-0.05	-0.05	-0.04	-0.03	0.04	-0.01	0.02
GGA-PW	0.02	0.01	-0.08	-0.01	0.01	-0.05	0.04	-0.003	0.003

Tabelle 4.13: Relaxation der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche. Angegeben sind die Verschiebungen parallel zur Oberfläche und senkrecht zu den Ketten ( $\Delta_x$ ) sowie entlang der Oberflächennormalen ( $\Delta_z$ ) in Å. Die Bezeichnungen der Atome sind in Abbildung 4.11 definiert. Die LEED- und GGA-PW-Resultate sind [261] entnommen.

Die relaxierte Geometrie weist in der obersten Ru-Lage eine Paarung der Ru-Reihen parallel zu den O-Ketten auf. Die Kettenabstände verändern sich um etwa  $\pm 0.1$  Å ( $\pm 2$  %), wobei

die kurzen Abstände in den Sauerstoff-freien Bereichen auftreten. Gleichzeitig findet eine Wellung der 1. Lage statt. In der 2. Substratlage ist die Tendenz zur Kettenpaarung und zur Wellung schon deutlich schwächer ausgeprägt. Die O-Kette weist eine mit dem A-Atom vergleichbare laterale Verschiebung auf, wodurch sich der Abstand zur B-Kette um  $0.1 \text{ \AA}$  vergrößert. Die theoretischen O-Ru-Bindungslängen sind mit  $1.98 \text{ \AA}$  (zu A) und  $2.00 \text{ \AA}$  (zu B) wiederum etwas kürzer als der LEED-Wert von  $2.02 \text{ \AA}$ .

### 4.3.2 Interatomare Wechselwirkung: Adsorbat-induzierte Versteifung

Aus den theoretischen Rechnungen können direkt die interatomaren Kraftkonstanten gewonnen werden. Dies erlaubt es, die durch den Einfluß der Oberfläche bzw. des Adsorbats hervorgerufenen Änderungen der Kopplungskonstanten zu untersuchen. Die Gitterwechselwirkung im Ru-Bulk ist zwar relativ langreichweitig, dennoch wird das Phononenspektrum in erster Linie von den Kopplungen der beiden kürzesten Bindungen dominiert. Für Ru sind dies die interplanare Bindung ( $R_{inter}=2.64 \text{ \AA}$ ) und die kürzeste Bindung innerhalb einer hexagonalen Ebene ( $R_{intra}=2.70 \text{ \AA}$ ). In Tabelle 4.14 sind die Änderungen der nach (3.1) definierten mittleren Kraftkonstanten für diese beiden Bindungstypen in den ersten beiden Substratlagen dokumentiert. Für die reine Oberfläche sowie für  $O(1\times 1)/Ru(0001)$  sind diese Modifikationen schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt.

Die Gitterwechselwirkung an der  $Ru(0001)$ -Oberfläche zeigt ähnliche Trends, wie sie für die Silberoberflächen gefunden wurden. Aufgrund der Lagenrelaxation wird die Interlagenkopplung verstärkt, während die Wechselwirkung innerhalb der obersten Lage abgeschwächt wird. Allerdings ist letztere mit knapp 50% deutlich größer als die von den Edelmetalloberflächen bekannten Änderungen.

Völlig entgegengesetzt sind die Modifikationen für  $O(1\times 1)/Ru(0001)$ . Die Auswärtsrelaxation der ersten Substratlage führt erwartungsgemäß zu einer Abschwächung der Interlagenkopplung. Gleichzeitig wird aber auch die Wechselwirkung innerhalb der zweiten Lage deutlich abgeschwächt. Am auffallendsten ist jedoch das Verhalten der ersten Lage. Hier kommt es zu einer enormen Versteifung, bei der die mittlere Kopplung auf etwa den fünf-fachen Wert der adsorbatfreien Oberfläche vergrößert wird.



Lagen	Ru(0001)		O(1×1)/Ru(0001)		O(2×1)/Ru(0001)		
	$\Delta\Phi$	$\Delta R$	$\Delta\Phi$	$\Delta R$	Atome	$\Delta\Phi$	$\Delta R$
L1-L1	-47	0.0	142	0.0	A-A	73	0.0
					B-B	6	0.0
					A-B(1)	69	-3.3
					A-B(2)	93	3.4
L2-L2	15	0.0	-26	0.0	C-C	-3	0.0
					D-D	-11	0.0
					C-D(1)	4	-1.0
					C-D(2)	-15	1.0
L1-L2	28	-2.7	-13	2.5	A-C	-24	0.5
					A-D	54	-2.1
					B-C	-11	1.2
					B-D	42	-1.1

Tabelle 4.14: Änderungen der mittleren Ru-Ru-Kopplungsstärken für die beiden kürzesten Intra- und Interlagenbindungen. L1 und L2 bezeichnen die 1. und 2. Substratlage,  $\Delta\Phi$  und  $\Delta R$  die Änderungen der gemittelten Kraftkonstanten bzw. der Bindungslängen in % der Bulkwerte ( $\Phi_{intra} = 15.4 \times 10^3$  dyn/cm,  $R_{intra}=2.70$  Å,  $\Phi_{inter} = 32.2 \times 10^3$  dyn/cm,  $R_{inter}=2.64$  Å). Im Falle der O(2×1)-Phase wurden zur Bezeichnung der inäquivalenten Bindungen die Atombezeichnungen nach Abbildung 4.11 herangezogen. Man beachte, daß die Bindungen A-B und C-D in je zwei Bindungen unterschiedlicher Länge aufspalten.

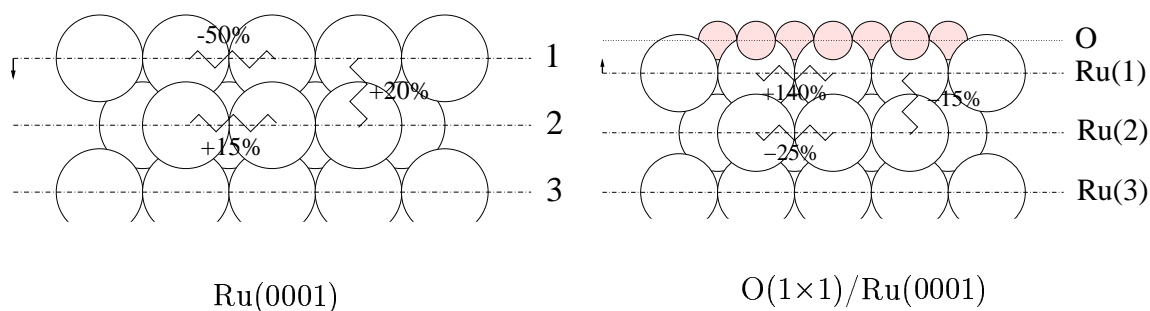


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Änderungen der mittleren Ru-Ru-Wechselwirkungen in % der Bulkwerte bis zur jeweils zweiten Ru-Lage.

Trotz eines komplexen Relaxationsmusters der  $O(2\times 1)$ -Phase findet man tendenziell für die Intralagenwechselwirkung ein ähnliches Verhalten wie bei  $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$ , nämlich eine geringe Abschwächung in der zweiten Lage und eine deutliche Versteifung in der obersten Ru-Lage. Auffallend ist die Anisotropie in der 1. Lage. Die Kopplung parallel zu den O-Ketten ist längs der A-Kette wesentlich steifer als längs der B-Kette. Die gitterdynamische Wechselwirkung zwischen A und B nimmt gegenüber dem Bulk ebenfalls deutlich zu. Dies geschieht allerdings unkorreliert mit der Bindungslängenänderung. Wie in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, führt die Rekonstruktion in der obersten Lage zu einer Paarung der Ru-Reihen parallel zu den O-Ketten und damit zu zwei inäquivalenten A-B-Bindungen. Die größte Versteifung (+93%) ist für die längere dieser Bindungen (A-B(2)) zu beobachten, bei der zwischen den A- und B-Reihen eine O-Kette liegt. Die Bindung innerhalb eines Kettenpaares (A-B(1)) weist dagegen trotz einer deutlich kürzeren Bindungslänge eine etwas geringere Versteifung auf (+69%).

Die mittleren Interlagenkopplungen (L1-L2) folgen qualitativ den Modifikationen der Bindungslängen (stärkere Kopplung bei kürzeren Bindungen), fallen quantitativ aber deutlich größer aus als im Falle von  $\text{Ru}(0001)$  oder  $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$ .

### 4.3.3 Gitterdynamik der Substratmoden

Im folgenden werden zuerst die Gitterdynamik der reinen  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit den Substratmoden der beiden Sauerstoff-Phasen verglichen. Die Adsorbatmoden sind Gegenstand des nächsten Abschnitts.

#### **Ru(0001)**

Die Ergebnisse für die Dispersionskurven der Phononen der relaxierten  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche sind in Abbildung 4.13 längs den Hochsymmetrierichtungen  $\overline{\Gamma\text{KM}}$  und  $\overline{\Gamma\text{M}}$  der hexagonalen SBZ dargestellt. Bereits auf den ersten Blick auffallend ist das Auftreten zahlreicher Oberflächenphononen (hier definiert als Moden mit einem Gewicht  $>20\%$  in den ersten beiden Ru-Lagen), deren Ursache in den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten signifikanten Änderungen der Gitterwechselwirkung an der Oberfläche liegen. Frequenz und Polarisation der Oberflächenmoden an Hochsymmetriepunkten der hexagonalen Oberflä-

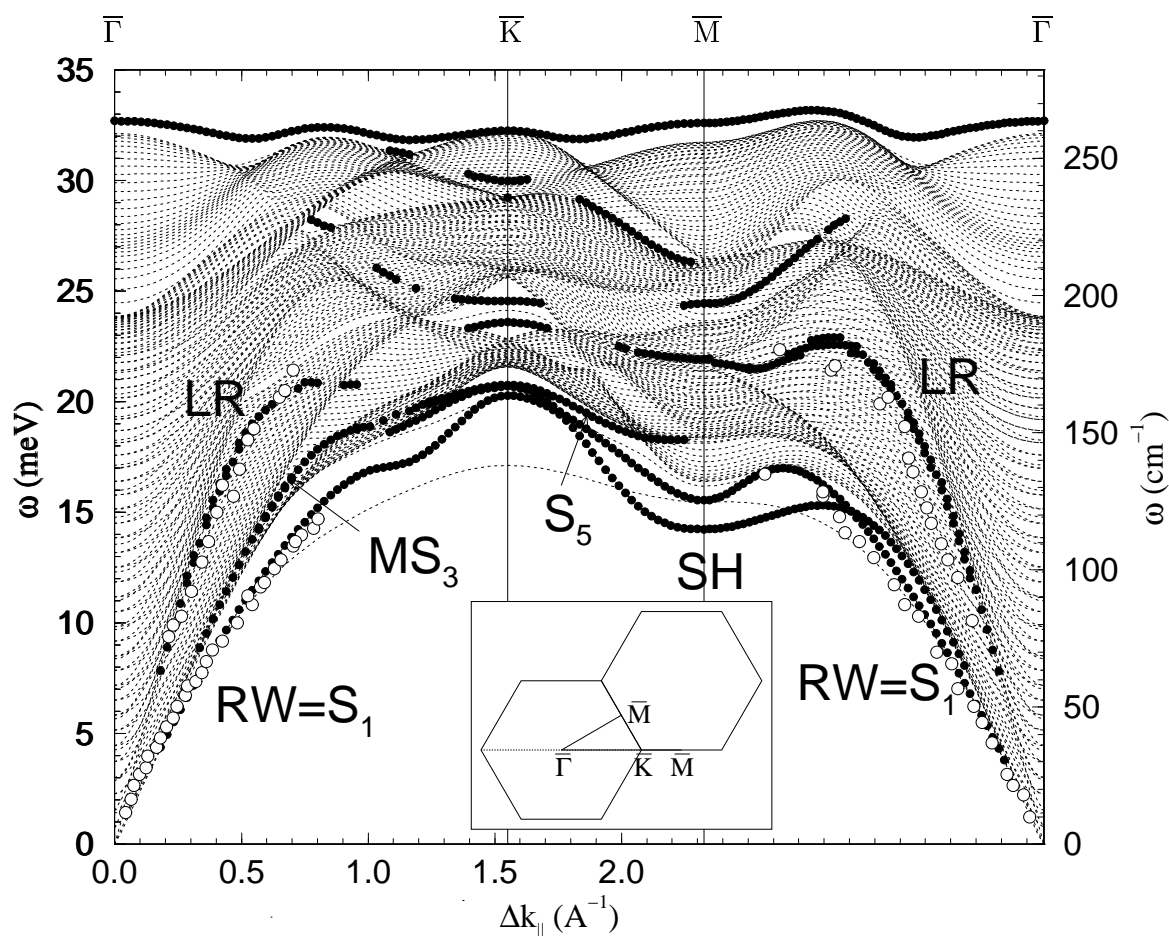


Abbildung 4.13: Phononendispersionskurven der Ru(0001)-Oberfläche. Die gestrichelten Linien entsprechen einem asymmetrischen 50-Lagen-Slab. Schwarze Punkte repräsentieren Moden mit einem Gewicht  $>20\%$  in den ersten beiden Oberflächenlagen. Die offenen Kreise stellen Daten aus Helium-Atom-Streuexperimenten dar (300 K) [268]. Der Inset zeigt die hexagonale SBZ.

chenbrillouinzone sind in Tabelle 4.15 zusammengestellt sind.

Das Spektrum unterscheidet sich in vielen Details von den bisher in der Literatur diskutierten Oberflächen elementarer Metalle mit hexagonaler Symmetrie (hcp(0001) oder fcc(111)). Dies wird bereits beim Vergleich des Bulkhintergrundspektrums deutlich. Die für fcc(111) typische große Lücke bei  $\bar{M}$  ist verschwunden, die bei  $\bar{K}$  ist deutlich verkleinert. Für hcp(0001) gab es bisher erst sehr wenige theoretische Studien. Allen *et al.* klassifizierten die Oberflächenmoden eines Lennard-Jones-Kristalls mit hcp-Struktur [277], die praktisch mit denen einer fcc(111)-Oberfläche identisch waren. Die *Ab-initio*-Untersuchung

q-Punkt	Bezeichnung	$\omega$	1.	2.	3.
$\bar{\Gamma}$		32.7	V(16)	V(47)	V(19)
$\bar{M}$	$S_6$	14.2	SH(83)	SH(14)	SH(2)
		15.5	S(12/80)	S(5/1)	S(0/2)
	21.9	S(7/5)	S(16/0)	S(11/1)	
	24.4	S(15/0)	S(19/0)	S(15/6)	
	32.6	S(11/0)	S(1/45)	S(20/4)	
$\bar{K}$	$S_5$	20.3	P(58)	V(28)	P(13)
		20.7	P(97)	P(3)	
	$S_3$	20.8	V(28)	P(39)	V(26)
		23.6	V(38)	P(1)	V(32)
	24.6	P(29)	V(13)	P(44)	
	29.2	P(3)	V(25)	P(18)	
	30.0	V(16)	P(49)	V(28)	
	32.2	P(1)	P(25)	P(31)	

Tabelle 4.15: Berechnete Oberflächenmoden von Ru(0001) an den Hochsymmetriepunkten für einen 50-Lagen-Slab. Aufgeführt ist die Frequenz in meV und der Schwingungscharakter in den ersten 3 Lagen. Letzterer ist durch die Polarisationsrichtung (V=vertikal, SH=scher horizontal, S=sagittal, d.h. in der sagittalen Ebene, P=parallel zur Oberfläche) und die Gewichte (in %) gekennzeichnet. Im Falle der sagittalen Polarisation sind die Gewichte getrennt für die vertikale und parallele Richtung angegeben.

der Be(0001)-Oberfläche ergab noch eine kleine Lücke bei  $\bar{M}$ , nicht aber bei  $\bar{K}$  [202]. Braun *et al.* legten der Analyse ihrer HAS-Daten für Ru(0001) ein einfaches Kraftkonstantenmodell mit 4 Parametern zugrunde [268], das den damals vorhandenen Informationen über das Bulkphononenspektrum angepaßt wurde. In diesem Modell trat ebenfalls nur eine Lücke bei  $\bar{M}$ , nicht aber bei  $\bar{K}$  auf. Dieses qualitativ falsche Resultat begründet sich in dem zu einfachen Modell, welches der komplexen Bulkgitterdynamik von Ru nicht gerecht werden konnte. Das Verschwinden der Lücke bei  $\bar{M}$  und das Auftreten einer Lücke bei  $\bar{K}$  sind mit den Bulkanomalien bei K und M verknüpft, die auf die Punkte  $\bar{K}$  und  $\bar{M}$  der hexagonalen SBZ projiziert werden.

Die Oberflächenphononen von Ru(0001) wurden bisher nur in einem HAS-Experiment un-

tersucht [268]. Dabei konnten längs  $\overline{\Gamma\text{K}}$  und  $\overline{\Gamma\text{M}}$  jeweils zwei Moden beobachtet werden. Neben der RW trat eine höherfrequente Mode auf, welche als anomale longitudinale Resonanz (LR) interpretiert wurde in Analogie zu den LR-Strukturen der fcc(111)-Oberflächen (siehe Abschnitt 4.2.5). Das theoretische Spektrum gibt die Dispersionskurven beider Moden sehr gut wieder. Die LR-Mode tritt aber über einen größeren q-Bereich nicht als Resonanz sondern als eine wohldefinierte Oberflächenmode auf, die hauptsächlich in der ersten Lage lokalisiert ist und einen longitudinalen und vertikalen Charakter besitzt.

Leider konnten in der HAS-Messung beide Zweige nicht bis zum Rand der SBZ verfolgt werden. Gerade für diesen kurzwelligen Bereich sagt die Theorie auffallend anomales Verhalten insbesondere der niederfrequenten Oberflächenmoden voraus. Die RW besitzt längs  $\overline{\Gamma\text{K}}$  eine Delle und bei  $\overline{\text{K}}$  ein ausgeprägtes Maximum, während sie bei  $\overline{\text{M}}$  ein lokales Minimum aufweist. Das anomale Verhalten der RW wird besonders deutlich, wenn man sie mit der einer bulkterminierten Oberfläche (unterste gestrichelte Linie in Abbildung 4.13) vergleicht. Bei  $\overline{\text{K}}$  liegt die Frequenz mehr als 4 meV über der einer bulkterminierten Oberfläche, während sie bei  $\overline{\text{M}}$  nahezu unverändert ist. Diese ungewöhnliche Dispersionskurve ist ein Spiegelbild der Bulkanomalien, die sich in einer Erhärtung einiger Zweige in der Nähe von K und einer Frequenzerniedrigung fast aller Zweige in der Umgebung vom M äußerten (vgl. Diskussion in Abschnitt 3.2.1). Die mit  $S_3$  bezeichnete Mode, die längs  $\overline{\Gamma\text{M}}$  von reinem SH-Charakter ist und die RW kreuzt, zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Längs  $\overline{\Gamma\text{K}}$  taucht sie in das Bulkspektrum ein, ist aber als Resonanz ( $\text{MS}_3$ ) weiterhin sichtbar.

Bei genauerer Betrachtung der Polarisierung der niederfrequenten Moden bei  $\overline{\text{K}}$  (siehe Tabelle 4.15) erkennt man einen Austausch der Charaktere zwischen  $S_1$  und  $S_5$ . Die Mode mit niedrigster Frequenz schwingt in der 1. Lage parallel und in der 2. Lage vertikal zur Oberfläche und entspricht eher der mit  $S_5$  bezeichneten Mode, die bei fcc(111) an der unteren Bandkante des Bulkspektrums auftreten kann [151, 277, 278]. Die RW zeichnet sich dagegen durch eine vertikale Polarisierung in der 1. Lage aus und kann somit mit der Mode bei 20.8 meV identifiziert werden.

Äußerst ungewöhnlich ist der über die gesamte SBZ oberhalb des Bulkspektrums liegende Phononenzweig. Diese Mode ist vor allem in der 2. Lage lokalisiert und verdankt ihre hohe Frequenz der durch die Relaxation hervorgerufenen Versteifung der Kopplungen innerhalb dieser Lage sowie der Interlagenkopplungen zwischen 1. und 2. Lage. Am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt besitzt sie eine vertikale Polarisierung. Dies deutet auf eine Analogie zur Zr(0001)-Oberfläche

hin, bei der in einer *Frozen-phonon*-Studie vertikal polarisierter  $\bar{\Gamma}$ -Moden ebenfalls eine nach oben abgespaltene Mode gefunden wurde [182], die dominant in der 2. Lage lokalisiert war. Von den Autoren wurde sie auf eine gegenüber dem Bulk stark erhöhte 1-2-Interlagenkopplung zurückgeführt. Bei monoatomaren Metallen ist die Existenz von Moden oberhalb des Bulkspektrums bisher nur für die rekonstruierte W(001)-Oberfläche [279, 280, 281] sowie für gestufte, d.h. hochindizierte Oberflächen (gestufte Pt(111) [282], sowie Cu(211) und Cu(532) [170]) experimentell beobachtet worden, während es für niederindizierte, nicht-rekonstruierte Oberflächen bislang noch keinen experimentellen Hinweis auf solche Moden gibt.

Das Auftreten dieses hochfrequenten Zweiges könnte jedoch auch ein Artefakt der Rechnung sein, die ihre Ursache in der Überschätzung der Einwärtsrelaxation  $\Delta_{12}$  und einer daraus resultierenden Überschätzung der Ru(1)-Ru(2)-Interlagenkopplung hat. Dieser Frage wird im Zusammenhang mit der Diskussion der thermischen Ausdehnung der Ru(0001)-Oberfläche in Abschnitt 4.3.5 noch einmal nachgegangen.

### **O(1×1)/Ru(0001)**

Die theoretischen Ergebnisse für das Substratspektrum von O(1×1)/Ru(0001) längs  $\overline{\Gamma\bar{K}\bar{M}}$  und  $\overline{\Gamma\bar{M}}$  sind in Abbildung 4.14 dargestellt, während Tabelle 4.16 einige Eigenschaften der Moden an den Hochsymmetriepunkten auflistet.

Wie im Abschnitt 4.3.1 diskutiert, sind bei der O(1×1)-Phase durch die starke Bindung des Sauerstoffs die gitterdynamischen Kopplungen in den ersten Ru-Lagen im Vergleich zur adsorbatfreien Oberfläche drastisch modifiziert, wodurch sich auch die Dispersionskurven der nahe der Oberfläche lokalisierten Substratmoden deutlich ändert. Die auffälligsten Änderungen der Oberflächenzweige treten am unteren und oberen Rand des Bulkspektrums zu Tage: Eine Normalisierung der RW-Dispersionskurve sowie das Erscheinen einer deutlich nach oben abgespaltenen Mode im Zonen-Randbereich mit einem Maximum in der Frequenz bei  $\bar{K}$ . Die ausgeprägten Extrema bei  $\bar{K}$  und  $\bar{M}$  in der Dispersionskurve der RW sind verschwunden. Bei  $\bar{M}$  ist aus der bei Ru(0001) dominant vertikal in der 1. Ru-Lage schwingenden Mode eine parallele Schwingung geworden, die nun auch merkliches Gewicht in der 2. Ru-Lage besitzt. Eine Erhärtung erfährt auch die SH Mode, die nun längs  $\overline{\Gamma\bar{M}}$  bereits vor Erreichen des Zonenrands in das Bulkspektrum eindringt, und bei  $\bar{M}$  nur als schwache

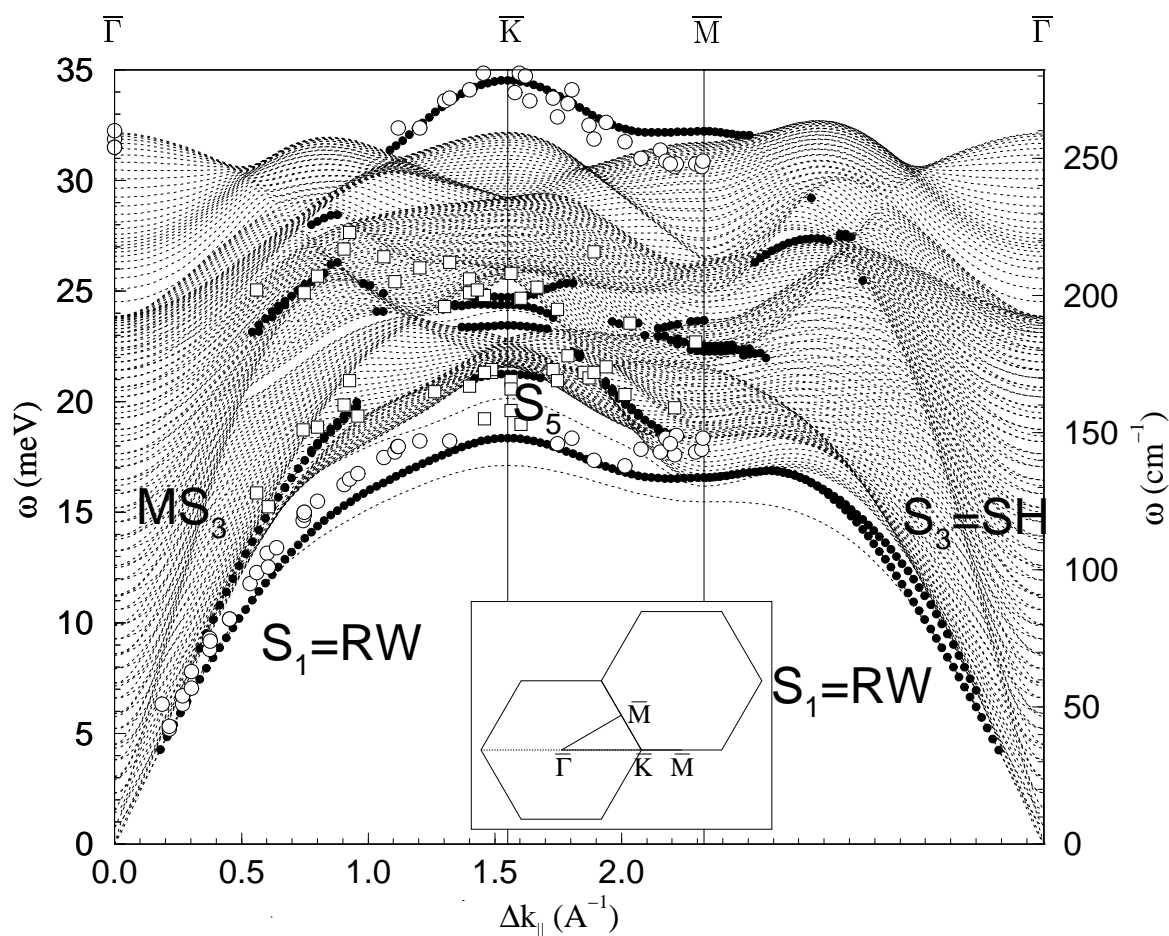


Abbildung 4.14: Dispersionskurven der Substratmoden der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche. Die gestrichelten Linien entsprechen einem asymmetrischen 50-Lagen-Slab. Schwarze Punkte repräsentieren Moden mit einem Gewicht >20% in der Sauerstoff- und den ersten beiden Substratlagen. HREELS-Ergebnisse von Moritz *et al.* [269] sind als offene Symbole dargestellt.

Resonanzen bei 17.6, 17.8 und 22.5 meV zu sehen ist. Längs  $\overline{\Gamma\bar{K}}$  existiert aber weiterhin die scher-polarisierte  $MS_3$ -Resonanz. Die LR-Moden sind ebenfalls verschwunden. Bei  $\bar{K}$  tritt oberhalb der RW die  $S_5$ -Mode auf, die wie bei den fcc(111)-Oberflächen nur in einer kleinen Umgebung von  $\bar{K}$  existiert. Dieser niederenergetische Bereich des Spektrums erweckt somit den Eindruck, als ob sich durch Aufbringen der Adsorbatschicht das Substratspektrum dem einer bulkterminierten Ru(0001)-Oberfläche annähern würde. Eine solche Tendenz zu Bulk-ähnlichen Verhältnissen wurde oft den Spektren H-bedeckter Oberflächen unterstellt, die folglich als Referenzsystem zum Studium von Relaxationseffekten verwendet wurden

q-Punkt	Bezeichnung	$\omega$	O	1.	2.	3.
$\bar{M}$	$S_1$	16.6	S(2/3)	S(47/2)	S(2/34)	S(6/0)
		17.6	SH(1)	SH(6)	S(16)	SH(5)
		17.8	SH(1)	SH(8)	S(17)	SH(3)
		22.5	SH(2)	SH(15)	S(11)	
		23.9	S(1/1)	S(7/10)	S(20/1)	S(16/5)
		32.4	S(6/1)	S(1/42)	S(0/1)	S(10/2)
$\bar{K}$	$S_1$	18.5	P(6)	V(53)	P(38)	
		21.1	V(7)	P(53)	V(30)	P(7)
	$S_5$	23.5	V(4)	P(25)	V(39)	P(16)
		24.4	P(1)	P(6)	P(84)	P(7)
		24.8	P(3)	V(25)	P(34)	V(16)
		34.5	P(9)	P(81)	P(8)	P(1)

Tabelle 4.16: Berechnete Oberflächenmoden von  $O(1 \times 1)/Ru(0001)$  an den Hochsymmetriepunkten der SBZ. Aufgeführt ist die Frequenz  $\omega$  in meV und der Schwingungscharakter in der O-Lage und den ersten 3 Ru-Lagen. Für die Bezeichnung des Modencharakters siehe Tabelle 4.15.

[268, 283].

Im Falle von  $O(1 \times 1)/Ru(0001)$  widerspricht diesem Bild allerdings der hochenergetische Bereich. Die bei  $\bar{K}$  um etwa 3 meV über dem Bulkspektrum liegende Mode spiegelt die enorme Zunahme der Gitterkopplung innerhalb der 1. Ru-Lage wider. Dies folgt einerseits aus dem Schwingungscharakter dieser Mode. Bei  $\bar{K}$  ist sie im wesentlichen in der 1. Ru-Lage lokalisiert, und in allen Lagen vollständig parallel zur Oberfläche polarisiert (siehe Tabelle 4.16). Abbildung 4.15 skizziert schematisch das Bewegungsmuster der Atome in der O-Schicht und in der 1. Substratlage. Die Atome führen eine zirkuläre Bewegung durch, wobei die O-Atome den entgegengesetzten Drehsinn aufweisen. Die relativen Phasen sind dabei so bestimmt, daß ein O-Atom immer den größtmöglichen Abstand zu den es umgebenden Ru-Atomen einnimmt. Andererseits kann die Hypothese, daß die Ru-Ru-Kopplung für die hohe Frequenz dieser Mode verantwortlich ist, durch künstliches Ausschalten der O-Ru-Kopplung überprüft werden. Eine entsprechende Berechnung des Spektrums ergab für diese Mode bei  $\bar{K}$  eine *erhöhte* Frequenz von 39 meV. Die Kopplung an die O-Schicht kann somit



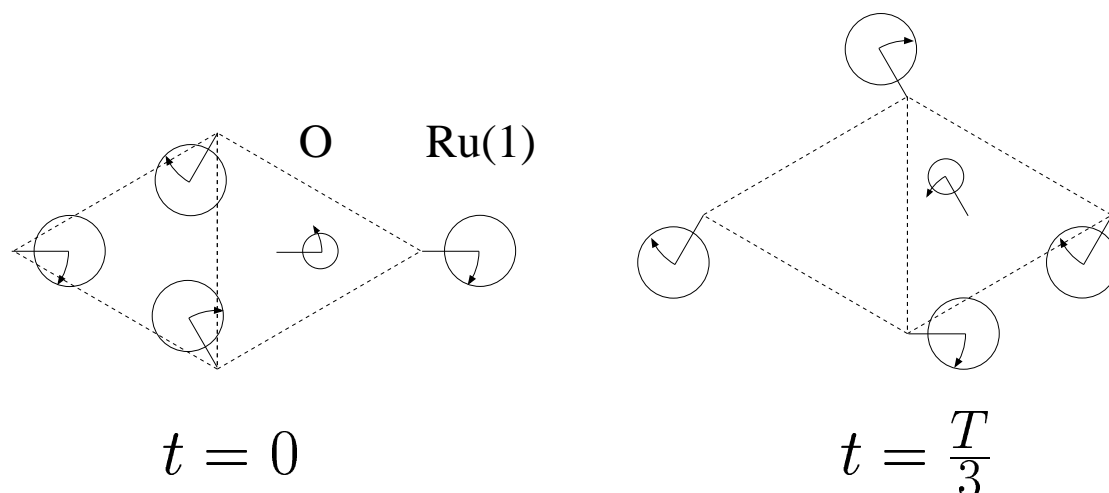


Abbildung 4.15: Skizzierung des Auslenkungsmusters der hochenergetischen Substratmode bei  $\bar{K}$ . Angedeutet sind Lage und Bewegungsrichtung der O-Atome und der Ru-Atome in der ersten Substratlage. Zur Veranschaulichung der zirkularen Bewegung sind die Atompositionen für zwei um ein Drittel der Rotationsperiode verschobenen Zeitpunkte gezeigt.

nicht für die hohe Frequenz verantwortlich gemacht werden.

Die experimentelle HREELS-Untersuchung von Moritz *et al.* [269] bestätigt eindrucksvoll die theoretischen Befunde (siehe Abbildung 4.14). Die Existenz des nach oben abgespaltenen Zweiges als auch dessen Verlauf stimmen sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Die Abweichung nahe  $\bar{M}$  ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Oberflächenmode hier einen starken SH-Charakter annimmt, so daß sie in der verwendeten experimentellen Streugeometrie nicht nachweisbar ist. Die experimentelle RW besitzt ebenfalls einen „normalen“ Verlauf. Deutliche Hinweise finden sich auf die  $S_5$ -Mode und die  $MS_3$ -Resonanz sowie auf mindestens eine Mode in der Lücke im Bulkspektrum bei  $\bar{K}$ . Die weiteren Strukturen im HREELS-Spektrum sind schwerer zuzuordnen, liegen aber in fast allen Fällen in der Nähe theoretisch gefundener Resonanzen.

### **O(2×1)/Ru(0001)**

Das theoretische Spektrum der Substratmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Oberflächenmoden wurden identifiziert durch ein Gewicht >20% in den äußersten 5 Lagen (dies entspricht zwei Lagen Ru-Bulk). Für die Oberflächenmoden

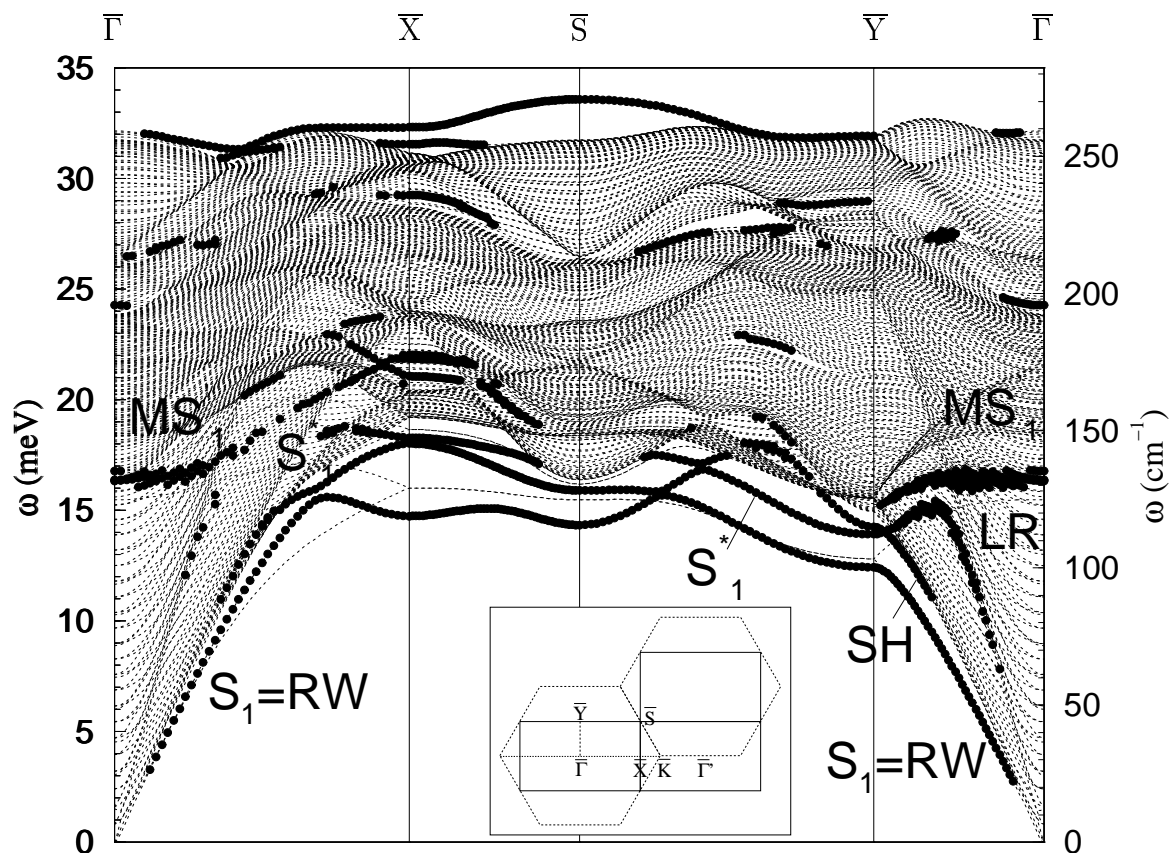


Abbildung 4.16: Theoretische Dispersionskurven der Substratmoden der  $O(2\times 1)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche für einen 50-Lagen-Slab. Als Kriterium zur Identifizierung der Oberflächenmoden, dargestellt als schwarze Punkte, wurde ein Gewicht  $>20\%$  in den ersten 5 Lagen angewandt. Im Inset ist die Projektion der hexagonalen Substrat-SBZ auf die rechteckige  $(2\times 1)$ -SBZ dargestellt.

an den Hochsymmetriepunkten der SBZ sind die Schwingungscharaktere in Tabelle 4.17 zusammengetragen.

Einige Aspekte der Dispersionskurven lassen sich durch Vergleich mit  $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$  leicht identifizieren. Wie im Inset der Abbildung 4.16 dargestellt, induziert der Übergang von der hexagonalen SBZ der  $(1\times 1)$ -Phase zur rechteckigen SBZ der  $(2\times 1)$ -Phase eine Projektion der ursprünglichen  $\overline{\Gamma\text{KM}}$ -Linie auf die  $\overline{\Gamma\text{X}}$ -Linie, während  $\overline{\Gamma\text{M}}$  auf  $\overline{\Gamma\text{Y}}$  abgebildet wird. Die resonanzartigen Strukturen, welche von  $\overline{\Gamma}$  bei etwa 16.5 meV starten ( $\text{MS}_1$ ), können als umgeklappter Zweig der RW interpretiert werden. Am Zonenrand zeigen diese eine Aufspaltung. Bei  $\overline{\text{Y}}$  liegen die Frequenzen bei 12.4 und 13.9 meV, während die Aufspaltung

q	Bezeichnung	$\omega$	O	A	B	C	D
$\bar{\Gamma}$	MS <sub>1</sub>	16.3-16.8	(1)	(10)	(10)	(3)	(10)
		24.3		(1)	(3)	(14)	(4)
$\bar{X}$	S <sub>1</sub>	14.7	H(12/1)	H(1/12)	P(65)	H(2/0)	
		18.0		H(49/8)		H(8/4)	P(18)
		18.3	P(1)		H(37/7)	P(29)	H(1/4)
		21.1	P(1)	P(4)	H(12/1)	P(1)	H(22/0)
		21.8-22.0		H(0/19)			
		29.3	P(1)		H(8/5)	P(10)	H(7/0)
		31.5			P(26)		H(24/1)
$\bar{S}$	S <sub>1</sub>	32.3	P(1)	P(33)	H(5/18)	P(2)	H(0/28)
		14.3	(14)	(26)	(48)	(8)	(1)
		15.9	(3)	(52)	(5)	(13)	(13)
$\bar{Y}$	S <sub>1</sub>	33.6	(1)	(42)	(25)		(22)
		12.4	S(0/4)	S(38/0)	S(14/3)	S(0/2)	S(31/0)
		13.9	S(2/0)	S(7/1)	S(35/4)	S(30/0)	S(0/1)
		14.3	SH(7)	SH(6)	SH(46)	SH(10)	SH(12)
		31.9	S(0/1)	S(6/0)	S(0/1)	S(3/2)	S(17/1)

Tabelle 4.17: Polarisierung der Oberflächenmoden von O(2×1)/Ru(0001) an Hochsymmetriepunkten. Aufgeführt ist die Frequenz in meV und der Schwingungscharakter in der O-Lage und den ersten 4 Ru-Lagen (Atome A-D, siehe Abbildung 4.11). Hierbei bedeutet H=(V/SH) eine horizontale Polarisierung, d.h. senkrecht zum Wellenvektor, und S=(V/P) eine Schwingung in der sagittalen Ebene. Für  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{S}$  sind aufgrund des Fehlens von Auswahlregeln nur die Gesamtgewichte angegeben.

bei  $\bar{X}$  wesentlich kleiner ist (18.0 und 18.3 meV). Die niederenergetischen Moden sind im wesentlichen auf die Atome A und D lokalisiert, während bei  $S_1^*$  dominant die Atome B und C schwingen. Die Aufspaltung der RW setzt sich auch längs  $\bar{XSY}$  fort. Die größere Aufspaltung bei  $\bar{Y}$  deutet darauf hin, daß das Fehlen der O-Reihen hauptsächlich Moden spüren, bei denen der Wellenvektor senkrecht zur Kettenrichtung liegt.

Die Frequenz von  $MS_1$  bei  $\bar{\Gamma}$  paßt sehr gut zu der in EELS-Messungen von Mitchell *et al.* bei etwa 16.7 meV ( $135 \text{ cm}^{-1}$ ) gefundenen Resonanz [267]. Ein zweites Maximum im EEL-Spektrum bei 27.8 meV ( $225 \text{ cm}^{-1}$ ) läßt sich dagegen nicht eindeutig im berechneten Spektrum zuordnen. In EELS-Messungen von Rahman *et al.* wurde eine vergleichbare Struktur bei 29.8 meV ( $240 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet.

Am unteren Teil des Spektrums tritt eine völlig neuartige Mode auf. Die Mode niedrigster Frequenz bei  $\bar{X}$  ist nicht die RW, sondern entspricht einer praktisch in der äußersten Ru-Schicht (Atome A und B) lokalisierten Mode mit Auslenkungen parallel zur Oberfläche. Sie ist dominant eine Schwingung der B-Atome längs der B-Kette, mit einer kleinen transversalen Auslenkung der A-Atome (siehe linkes Bild in Abbildung 4.17). Bemerkenswert ist auch eine substantielle vertikale Bewegung des Sauerstoffs mit etwa 13%. Der zugehörige Zweig kreuzt längs  $\bar{X}\bar{\Gamma}$  die RW und taucht bei etwa  $1/2 \bar{\Gamma}\bar{X}$  in den Bulkhintergrund ein, wobei sich der Charakter zu einer nahezu reinen SH-Schwingung verändert.

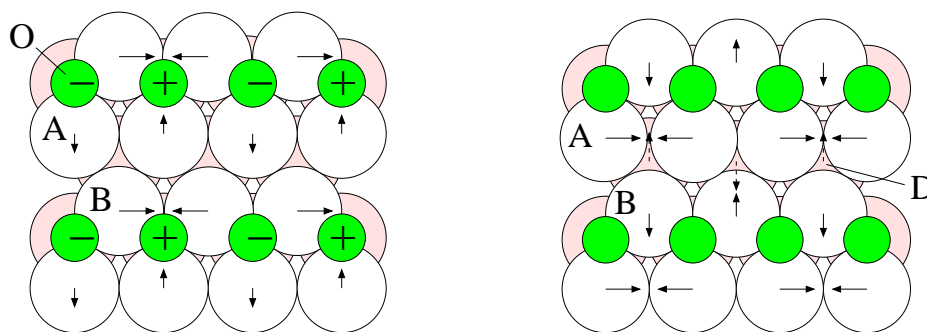


Abbildung 4.17: Schwingungsmuster der Substratmoden mit niedrigster (links) und höchster Frequenz (rechts) am  $\bar{X}$ -Punkt der SBZ von  $O(2 \times 1)/Ru(0001)$ . Gestrichelte Pfeile deuten Auslenkungen der Atome in der 2. Substratlage an.

Längs der  $\bar{\Gamma Y}$ -Richtung tritt neben der RW und der SH-Mode noch eine longitudinal polarisierte Resonanz (LR) auf, die mit dem zurückgefalteten RW-Zweig wechselwirkt. Sie

erinnert an die LR-Mode der reinen Ru(0001)-Oberfläche, ist aber auf niedrigere Frequenzen beschränkt ( $<18$  meV).

Analog zur  $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche führt die Versteifung der interatomaren Wechselwirkung in der obersten Ru-Schicht zum Auftreten einer Substratmode oberhalb des Bulkspektrums. Ihr Auslenkungsmuster bei  $\bar{X}$  ist rechts in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Atomauslenkungen liegen alle nahezu parallel zur Oberfläche. Die A-Atome schwingen längs der A-Kette, während die B-Atome sich dazu senkrecht bewegen. Auch die D-Atome sind mit senkrechten Bewegungen beteiligt. Längs  $\bar{X}\bar{S}$  sowie teilweise längs  $\bar{S}\bar{Y}$  liegt der zugehörige Zweig mehrere meV oberhalb der Bulkkante. Die höchste Frequenz wird hier bei  $\bar{S}$  erreicht.

Bei  $\bar{X}$  tritt noch ein zweiter hochfrequenter Zweig auf. Hier schwingen die A-Atome parallel zur Kettenrichtung und die D-Atome vertikal zur Oberfläche. Bei dieser Mode ist aber auch die 5. Ru-Lage substantiell beteiligt ( $\approx 30\%$ ).

#### 4.3.4 Adsorbatmoden

##### $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$

Bei einem O-Atom in der hexagonalen Einheitszelle besteht das Adsorbatspektrum aus drei Zweigen, die den drei Freiheitsgraden des O-Atoms entsprechen: Einer vertikalen O-Ru-Streckschwingung und zwei zur Oberfläche parallelen Biegeschwingungen. Die theoretischen Dispersionskurven der Adsorbatmoden von  $O(1\times 1)/\text{Ru}(0001)$  sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Der höchstfrequente Zweig ist dabei der vertikalen Schwingung zuzuordnen.

Form und Breite der einzelnen Zweige stehen in sehr guter Übereinstimmung mit HREELS-Untersuchungen von Moritz *et al.* [139, 284]. Allerdings ist das theoretische Spektrum um etwas mehr als 2 meV härter als das experimentelle (in Abbildung 4.18 wurden alle theoretischen Zweige um 2.3 meV zu niedrigeren Frequenzen verschoben). Eine Ursache dafür könnte eine leichte Überschätzung der Bindung des Sauerstoffs sein, die sich bereits in dem kleinen Wert des O-Ru-Interlagenabstands andeutete. Die Frequenzabweichung von etwa 3% ist aber durchaus im Rahmen des für LDA-Rechnungen üblichen Fehlers. Zudem wurde bei der Rechnung die thermischen Ausdehnung ignoriert. Es ist zu erwarten, daß deren

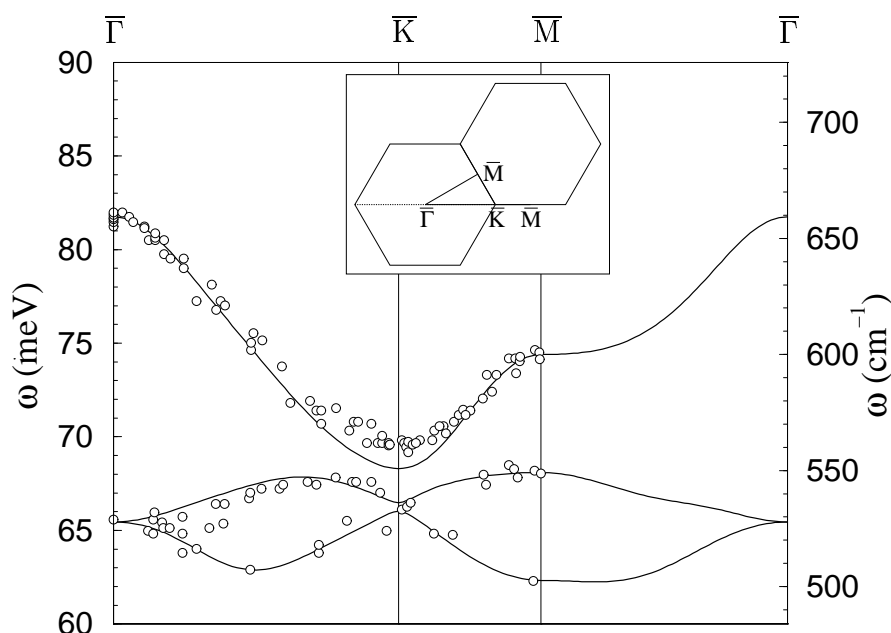


Abbildung 4.18: Dispersionskurven der Adsorbatmoden der O(1×1)/Ru(0001)-Oberfläche. Die theoretischen Frequenzen (Linien) sind um 2.3 meV erniedrigt, um einen besseren Vergleich mit den HREELS Daten (offene Kreise, nach [139, 284]) zu erlauben.

Berücksichtigung zu einer Vergrößerung des O-Ru-Bindungsabstands und damit verknüpft zu einer Schwächung der Kopplung führt, wodurch die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert würde.

In vielen Adsorbatsystemen ist die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen relativ gering, so daß ihr Schwingungsverhalten durch die lokale Wechselwirkung mit dem Substrat vollständig bestimmt ist und das Spektrum durch drei Einstein-Moden gut approximiert werden kann. Die große Dispersionsbreite im Falle der O(1×1)-Phase ist somit Indiz einer signifikanten lateralen Kopplung der O-Atome. Im Falle der Streckschwingung haben Moritz *et al.* untersucht, ob sich diese Kopplung im Rahmen eines Modells einer isotropen, dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstehen läßt. In diesem Modell ist die Dispersionsrelation gegeben durch [285]

$$\omega(\mathbf{k}_{||}) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\alpha_v S(\mathbf{k}_{||})}{1 + \alpha_e S(\mathbf{k}_{||})}}. \quad (4.6)$$

Die drei Modellparameter  $\omega_0$ ,  $\alpha_e$  und  $\alpha_v$ , welche die Frequenz eines isolierten Oszillators sowie die elektronische und vibronische Polarisierbarkeit bedeuten, lassen sich eindeutig

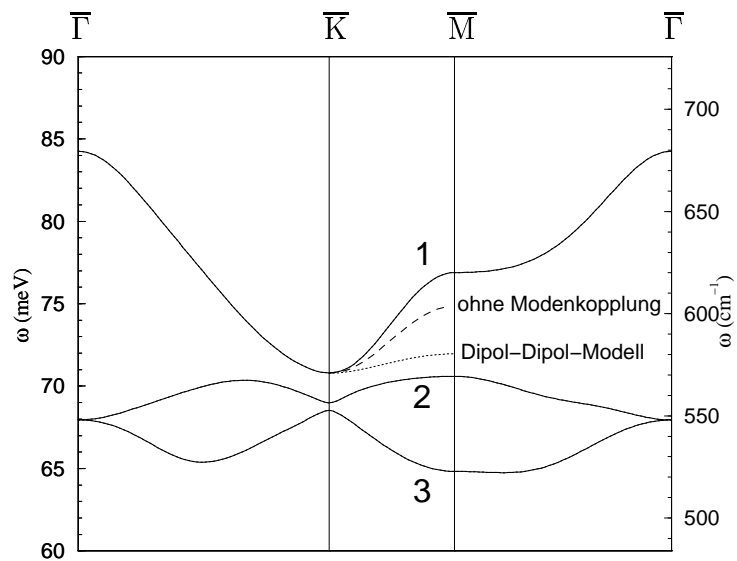


Abbildung 4.19: Einfluß der Modenkopplung auf die Dispersionskurven der Streckschwingung (Mode 1). Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf ohne Hybridisierung an. Die Vorhersage des Dipol-Dipol-Modells für den Zonenrand ist als gepunktete Linie dargestellt.

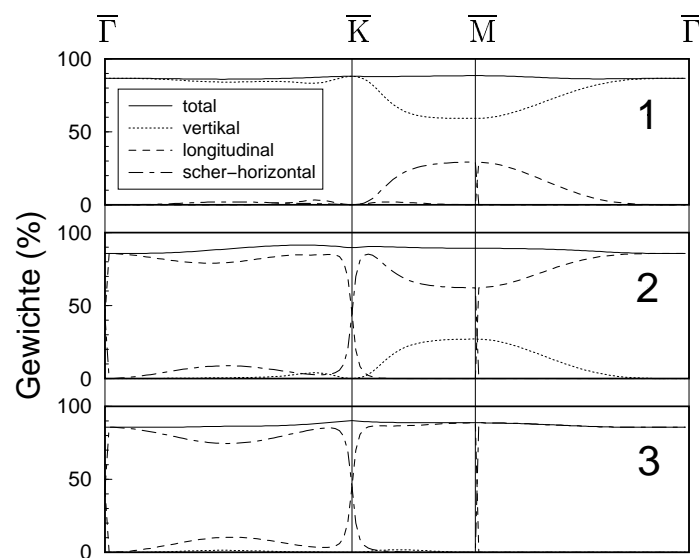


Abbildung 4.20: Modencharakter der Adsorbatmoden der O(1x1)/Ru(0001)-Oberfläche.

aus dem Verlauf längs  $\overline{\Gamma\text{K}}$  bestimmen. Die Geometrie der Sauerstoffordnung geht in den Strukturfaktor

$$S(\mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{R}}}{|\mathbf{R}|^3} \quad (4.7)$$

ein, wobei über alle Sauerstoffplätze  $\mathbf{R}$  summiert wird. Das Modell kann auf der einen Seite den steilen Abfall der Frequenzen nahe  $\overline{\Gamma}$  und damit den langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung korrekt wiedergeben (siehe Abbildung 4.19), versagt jedoch bei der Beschreibung der Dispersionskurve am Zonenrand. Es ist prinzipiell nicht in der Lage, den großen Frequenzunterschied zwischen  $\overline{\text{K}}$  und  $\overline{\text{M}}$  zu erklären, da der Strukturfaktor für diese beiden Zonenrandpunkte sehr ähnlich ist. Dies wurde von den Autoren dahin interpretiert, daß das Dipol-Dipol-Modell die Wechselwirkung auf kurzen Abständen falsch wiedergibt.

Eine alternative Erklärung für die Abweichungen zwischen Modell und Messung beruht auf der Möglichkeit, daß es zu Modenkopplungen zwischen der Streckschwingung und den Biegeschwingungen kommt, wodurch die experimentell gemessenen Frequenzen gegenüber einer reinen Streckschwingung verschoben würden. Diese Hypothese läßt sich anhand der *Ab-initio*-Rechnung leicht überprüfen. Aus den Schwingungscharakteren der drei Moden als Funktion des Impulses, dargestellt in Abbildung 4.20, erkennt man, daß die Streckschwingung (Mode 1) in der Tat längs  $\overline{\Gamma\text{K}}$  nahezu vollständig vertikal polarisiert ist, in der Umgebung von  $\overline{\text{M}}$  aber mit der oberen Biegemode (Mode 2) hybridisiert und dadurch eine tangentielle Komponente erhält. Die Modenkopplung führt zu einer Abstoßung beider Zweige und damit zu einer Erhöhung der Frequenz der obersten Mode. Unter der Annahme einer Zwei-Moden-Kopplung kann aus den theoretisch ermittelten Eigenvektoren auf die unrenormierte Frequenz der Streckschwingung zurückgerechnet werden, die in Abbildung 4.19 als gestrichelte Linie gezeigt ist. Die Renormierung ist substantiell und beträgt bei  $\overline{\text{M}}$  etwa 2 meV. Dies ist allerdings nur etwa halb so groß als die Abweichung zwischen Experiment und Dipol-Dipol-Modell.

Der verbleibende Frequenzunterschied ist der falschen Beschreibung der lokalen Kopplungen durch das Dipol-Dipol-Modell zuzurechnen. Wie aus Tabelle 4.18 ersichtlich ist, fällt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bereits jenseits der 1. Schale (siehe Abbildung 4.21) auf Werte unter 3 % der Nächste-Nachbar-Kopplung ab. Die *Ab-initio*-Rechnung liefert andererseits eine signifikante Kopplung zur dritten Schale (> 20 % der Nächste-Nachbar-Kopplung), während die zur 2. Schale sogar das entgegengesetzte Vorzeichen aufweist, aber betragsmäßig klein bleibt. Die lokale Kopplung ist also sehr anisotrop, und längs ei-



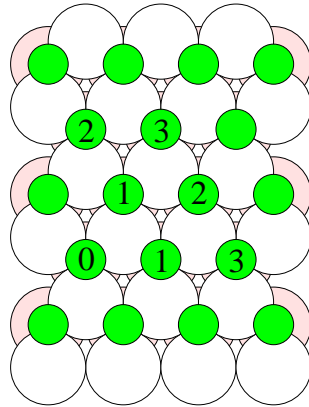


Abbildung 4.21: Nächste-Nachbarn-Schalen der O-Schicht in O(1×1)/Ru(0001).

Methode	$\Phi_{zz}(0)$	$\Phi_{zz}(1)$	$\Phi_{zz}(2)$	$\Phi_{zz}(3)$
AI	312.03	9.52	-0.23	2.18
DD	306.14	10.44	0.35	0.16
$\bar{\Gamma}$	1	6	6	6
$\bar{K}$	1	-3	6	-3
$\bar{M}$	1	-2	-2	6

Tabelle 4.18: Vergleich der lokalen Kopplungen zwischen *Ab-initio*-Rechnung (AI) und Dipol-Dipol-Modell (DD).  $\Phi_{zz}(i)$  bezeichnet die  $zz$ -Komponente der Kraftkonstanten für  $i$ -te O-O-Bindung (siehe Abbildung 4.21) und ist in  $10^3$  dyn/cm angegeben. Zum besseren Vergleich mit der *Ab-initio*-Rechnung wurde das DD-Modell an die theoretischen Dispersionskurven angepaßt. Der neue Parametersatz ( $\omega_0 = 76.4$  meV,  $\alpha_e = 1.6 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_v = 0.775 \text{ \AA}^3$ ) weicht nur geringfügig von den aus den experimentellen Daten extrahierten Werten ( $\omega_0 = 74.1$  meV,  $\alpha_e = 1.7 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_v = 0.8 \text{ \AA}^3$ , [139]) ab. Im unteren Teil der Tabelle sind die Gewichte der Kraftkonstanten der einzelnen O-Schalen bei der Berechnung der Streckfrequenz für die drei Hochsymmetriepunkte angegeben, mit denen sie bei der Berechnung der dynamischen Matrix eingehen.

ner Nächste-Nachbarn-Kette ist die effektive Wechselwirkung deutlich stärker, als es das Dipol-Dipol-Modell vorhersagt.

Warum hatte dieses Versagen des Dipol-Dipol-Modells keine Auswirkung auf die Dispersionskurven längs  $\bar{\Gamma K}$ ? Die Ursache liegt darin, daß entlang dieser Linie die Kraftkonstanten der 1. und 3. Schale additiv mit gleichem Gewicht in die Berechnung der dynamischen

Matrix eingehen (siehe unterer Teil der Tabelle 4.18). Eine zu kleine Kopplung zur 3. Schale kann somit durch eine größere Nächste-Nachbar-Kopplung kompensiert werden. Bei  $\bar{M}$  ist die Gewichtung aber völlig verschieden, so daß hier die Diskrepanz deutlich zu Tage tritt.

### **O(2×1)/Ru(0001)**

Die Dispersionskurven der Adsorbatmoden von O(2×1)/Ru(0001) wurde bereits mittels EELS längs der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Linie experimentell untersucht [286] (siehe Abbildung 4.22). Aufgrund der Brechung der hexagonalen Symmetrie des Substrats durch die Sauerstoffschicht wurden zwei unterschiedliche Domänen gleichzeitig gemessen. Die Daten werden recht gut durch die *Ab-initio*-Dispersionskurven wiedergegeben, bis auf eine konstante Verschiebung um 2 meV.

Anhand des berechneten Modencharakters (Abbildung 4.23) zeigt sich, daß im Gegensatz zur (1×1)-Phase hier keine nennenswerte Modenkopplung feststellbar ist. Die höchstfrequente Mode besitzt über die ganze SBZ einen nahezu reinen vertikalen Charakter und läßt sich somit mit der O-Ru-Streckschwingung identifizieren. Auch die Biegeschwingungen sind entlang der Hochsymmetrierichtung  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  nahezu rein longitudinal (mittlere Mode) bzw. SH polarisiert (niederfrequente Mode).

Für die Streckschwingung kann nun wieder der Vergleich mit dem Dipol-Dipol-Modell gezogen werden. In Abbildung 4.22 sind die entsprechenden Dispersionskurven als dünne Linien eingezeichnet. Die Abweichung zur *Ab-initio*-Rechnung fällt im Vergleich zur (1×1)-Phase deutlich geringer aus. Der größte Unterschied tritt am  $\bar{S}$ -Punkt auf, der hauptsächlich auf die 2. Nachbar-Kopplung zurückführbar ist (siehe Tabelle 4.19), für die das DD-Modell einen mehr als doppelt so großen Wert vorhersagt. Die Unterschiede zur experimentellen Dispersionskurve sind jedoch zu gering, um eine Präferenz für eine der beiden Theorien abzuleiten.

Durch Vergleich mit der (1×1)-Phase können weitere interessante Schlußfolgerungen gezogen werden. Während sich die Nächste-Nachbar-Kopplung nicht wesentlich verändert, tritt die bei (1×1) außergewöhnlich große Kopplung zum 3. Nachbarn nicht mehr auf. In der (2×1)-Phase spaltet diese 3. Nachbar-Bindung in zwei unterschiedliche auf, eine quer zu den O-Ketten (3) und eine entlang den Ketten (3') (siehe Abbildung 4.24). In beiden Fällen liefert die *Ab-initio*-Rechnung dem DD-Modell vergleichbare Werte. Insbesondere wird

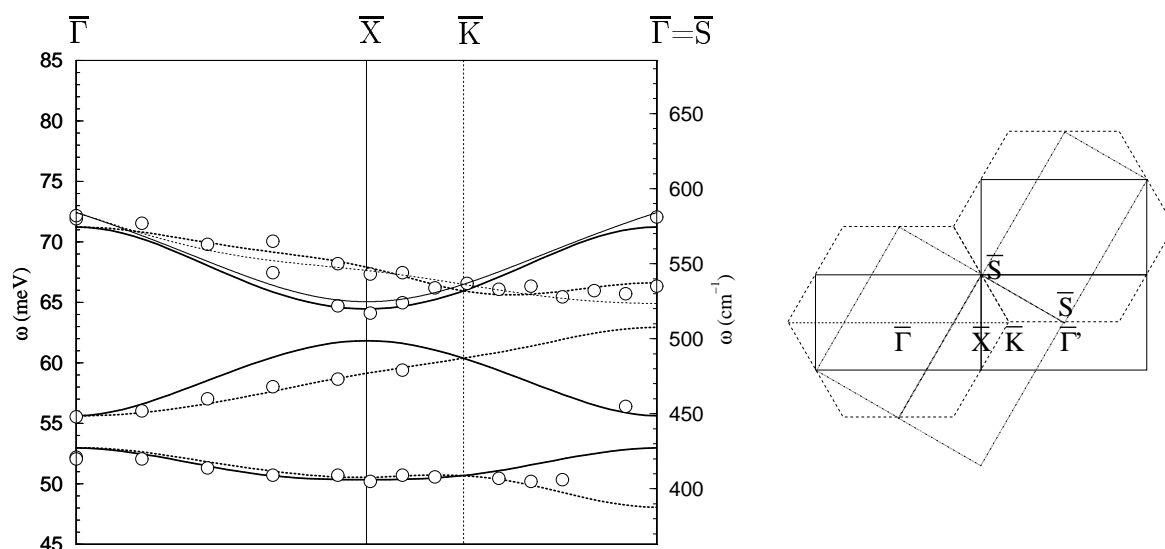


Abbildung 4.22: Theoretische Dispersionskurven der Adsorbatmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche (dicke Linien). Hierbei sind die Ergebnisse für die beiden Richtungen [1,0] ( $\overline{\Gamma X \Gamma}$ ) und [1,3] ( $\overline{\Gamma \bar{S}}$ ) als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien zusammengefasst, die aufgrund der Domänenstruktur im Experiment gleichzeitig gemessen wurden (rechte Grafik). Dünne Linien entsprechen dem DD-Modell. Die theoretischen Frequenzen sind um 2 meV erniedrigt, um einen besseren Vergleich mit den HREELS Daten (offene Kreise, nach [286]) zu ermöglichen.

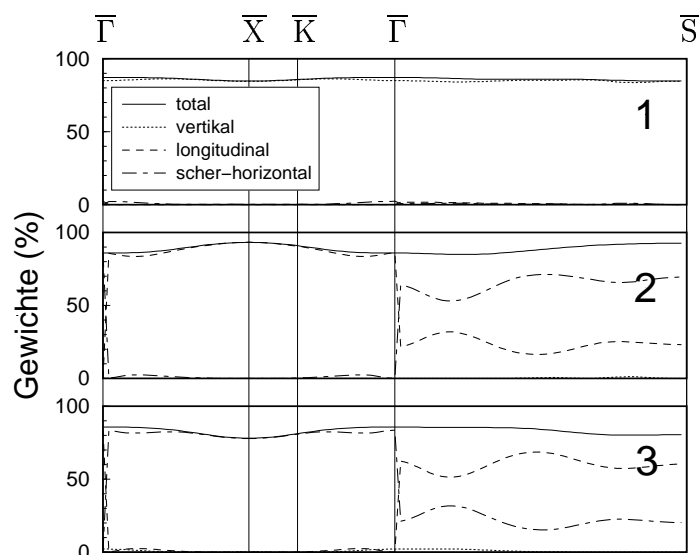


Abbildung 4.23: Modencharakter der Adsorbatmoden der O(2×1)/Ru(0001)-Oberfläche. Dargestellt sind die Gewichte der O-Auslenkung.



liefern theoretische Arbeiten auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgehend größere Werte von ca. 3.5-4 % (siehe Tabelle 4.11). Da bei Wasserstoffbedeckung die Relaxation deutlich geringer ist, wurde von Feibelman *et al.* spekuliert, daß bei den Experimenten keine reinen, sondern mit H verunreinigte Oberflächen untersucht wurden [270]. Diese Erklärung ist aber sehr unwahrscheinlich, da die Ru(0001)-Oberfläche zu den experimentell am besten charakterisierten Oberflächen zählt und die H-Adsorption als gut kontrollierbar gilt [271].

Einen prinzipiellen Unterschied zwischen Experiment und den theoretischen Arbeiten stellt die thermische Ausdehnung dar, die in den Relaxationsrechnungen bisher nicht berücksichtigt wurde. Aufgrund der einseitigen Bindung der Atome an der Oberfläche hat sie im allgemeinen die Tendenz, die Interlagenabstände stärker als im Bulk auszudehnen und damit eine temperaturabhängige Auswärtsrelaxation bzw. eine Verringerung der Einwärtsrelaxation zu verursachen. Die thermische Ausdehnung wurde im Falle der Rh(001)-Oberfläche als Ursache für eine vergleichbare Diskrepanz bezüglich des ersten Interlagenabstands verantwortlich gemacht [287, 288].

Zur Berücksichtigung thermischer Effekte auf strukturelle Eigenschaften muß anstelle der statischen (oder inneren) Energie  $E_S$  eines Kristalls die freie Energie betrachtet werden:

$$F(X, T) = E_S(X) + F_{\text{vib}}(X, T). \quad (4.8)$$

Hier bezeichnet  $F_{\text{vib}}$  die freie Energie des Phononensystems.  $X$  steht für den Satz struktureller Parameter, deren Werte für eine gewählte Temperatur  $T$  durch Minimierung von  $F(X, T)$  bestimmt sind. Der phononische Beitrag ist in quasiharmonischer Näherung gegeben durch [14, 15]

$$F_{\text{vib}}(X, T) = k_B T \sum_{\mathbf{q}\lambda} \ln \left( 2 \sinh \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(X)}{2k_B T} \right). \quad (4.9)$$

Anharmonische Einflüsse sind durch die Abhängigkeit der Phononenfrequenzen von der Geometrie  $X$  in erster Näherung berücksichtigt. Diese quasiharmonische Näherung hat sich beim Studium der thermischen Ausdehnung in metallischen Systemen sehr bewährt und liefert zuverlässige Resultate bis mindestens zur halben Schmelztemperatur [289].

Zur Abschätzung der Größenordnung der thermischen Ausdehnung auf die Relaxation wurde analog zur voll relaxierten Struktur eine zweite Berechnung des Phononenspektrums durchgeführt, bei der der erste Interlagenabstand auf  $\Delta_{12} = -1.56\%$  vergrößert wurde. Sämtliche weiteren Strukturparameter wurden nicht verändert. Spektren für Zwischenwerte von

$\Delta_{12}$  wurden mittels einer linearen Interpolation der interatomaren Kraftkonstanten gewonnen. Aus ihnen wurde die T-Abhängigkeit von  $\Delta_{12}$  durch Minimierung von  $F(\Delta_{12}, T)$  bestimmt. Bei dieser Vorgehensweise wird die thermische Ausdehnung des Bulks sowie die T-Abhängigkeit der Abstände zwischen tieferen Lagen ignoriert.

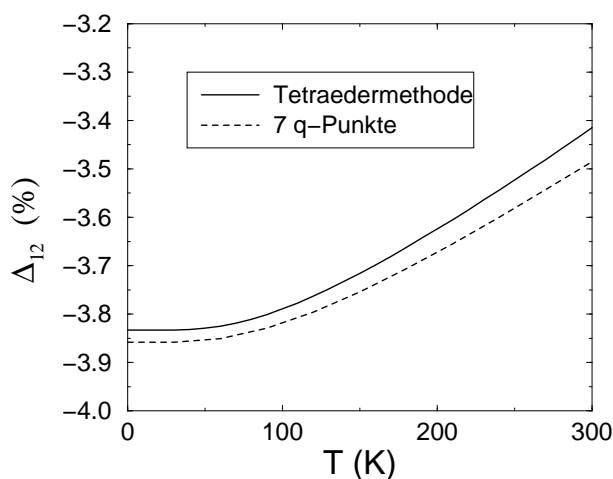


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit des ersten Interlagenabstands von Ru(0001). Die statische Relaxation liegt bei -4.13%.

Abbildung 4.25 zeigt die so erhaltene Temperaturabhängigkeit des 1. Interlagenabstands für zwei verschiedenartige Approximationen der q-Summation in (4.9): Summation über die gesamte SBZ mittels einer Tetraedermethode (durchgezogene Linie), sowie gewichtete Summation über die 7 speziellen q-Punkte des für die Phononenrechnung verwendeten (6×6)-Gitters (gestrichelte Linie). Beide Methoden liefern nahezu identische Resultate. Die Nullpunktsschwingungen führen bei  $T = 0$  zu einer um etwa 0.3 % verkleinerten Einwärtsrelaxation, die bei  $T = 300$  auf etwa 0.9 % anwächst. Diese Werte sind aber deutlich zu klein, um in die Nähe der experimentellen Werte zu gelangen. Damit scheidet die thermische Ausdehnung als alleinige Erklärung für die oben diskutierte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment aus.

Wie in Abschnitt 4.3.3 diskutiert, sagen die theoretischen Rechnungen für Ru(0001) eine knapp oberhalb der Bulkbander liegende Oberflächenmode voraus. Aus den hier diskutierten thermodynamischen Berechnungen kann nun abgeschätzt werden, wie stabil diese Mode gegenüber den Nullpunktsschwingungen bzw. thermischer Ausdehnung ist. Generell

findet man mit kleiner werdender Einwärtsrelaxation eine Frequenzerniedrigung. Während bei  $\bar{K}$  die lokalisierte Mode bereits bei etwa  $\Delta_{12} = -3.8\%$  in den Bulkbereich eintaucht, geschieht dies bei  $\bar{\Gamma}$  und bei  $\bar{M}$  bei  $-3\%$  bzw.  $-1.8\%$ . Beim experimentell beobachteten Interlagenabstand ist die Mode fast komplett verschwunden. Es ist deshalb zu vermuten, daß das Auftreten dieser Mode ein durch die Überschätzung der Relaxation hervorgerufenes Artefakt der Theorie ist.





# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden *First-principles*-Untersuchungen der harmonischen Gitterdynamik von Edel- und Übergangsmetallen und deren Oberflächen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie vorgestellt.

Voraussetzung dafür war die Entwicklung einer effizienten Methode zur Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften, welche es erlaubt, auch größere Elementarzellen bei gleichzeitigem Vorhandensein stärker lokalisierter Valenzelektronen zu behandeln. Dies gelang durch Kombination der *Mixed-basis*-Pseudopotentialmethode mit der Dichtefunktional-Störungstheorie, welche einen störungstheoretischen Zugang zu Gitterdynamik darstellt. Das Anwendungspotential und die hohe Genauigkeit dieses Verfahrens konnte durch die in dieser Arbeit diskutierten Beispiele demonstriert werden.

Im Mittelpunkt der in Kapitel 3 diskutierten Volumengitterdynamik von Übergangsmetallen stand eine Bestimmung der mikroskopischen, interatomaren Kraftkonstanten und deren Beziehung zu Anomalien in den Phononenspektren. Im Falle der fcc-Übergangsmetalle Rh und Ir konnten die beobachteten Anomalien direkt mit einer ungewöhnlich großen gitterdynamischen Kopplung an die 9. Nachbarschale in Verbindung gebracht werden. Mit den Untersuchungen zu Ru, Tc und Y wurden zum ersten Mal die vollständigen Spektren von Übergangsmetallen mit hcp-Struktur bestimmt. Im Falle von Ru konnten neuartige Anomalien am M- und K-Punkt der hexagonalen Brillouinzone vorhergesagt werden, die im folgenden experimentell bestätigt wurden. Durch eine Analyse der Elektron-Phonon-Kopplung für Ru und Tc konnte gezeigt werden, daß der Ursprung der Anomalien für

hcp-Übergangsmetalle in einer Kopplung an elektronische Zustände in der Nähe der Fermi-Energie liegt, wobei die Impulsabhängigkeit der Elektron-Phonon-Matrixelemente von entscheidender Bedeutung ist.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde auch die Anwendbarkeit der vom Verfasser entwickelten verallgemeinerten Superzellenmethode überprüft, die eine Alternative zur störungstheoretischen Methode darstellt. Es zeigte sich jedoch, daß ihr Einsatz nur im Falle hochsymmetrischer Elementarzellen (fcc) praktikabel ist, während sie bereits bei hcp-Metallen mit ausgeprägten Phononenanomalien unbefriedigend ist.

Im Kapitel 4, dem Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, wurden gitterdynamische Eigenschaften ausgewählter Edel- und Übergangsmetalloberflächen betrachtet. Durch die Berechnung kompletter Oberflächenspektren wurde zum ersten Mal eine Bestimmung der interatomaren Gitterkopplungen und deren Änderungen nahe der Oberfläche ohne zusätzliche Annahmen möglich.

Anhand des systematischen Vergleichs der niederindizierten Ag-Oberflächen konnte eine eindeutige Korrelation zwischen Oberflächenrelaxation und Modifikation der interatomaren Gitterkopplungen nachgewiesen werden. In der Oberflächenlage trat in allen Fällen eine signifikante Tensorkopplung auf, die eine in der Literatur vorgeschlagene Verknüpfung zwischen Oberflächenphononen und Oberflächenspannung als nicht anwendbar erscheinen läßt. Während die Rechnung für Ag(110) alle experimentell beobachteten Oberflächenmoden richtig beschreibt, konnten im Falle der Ag(111)- und Ag(100)-Oberflächen die in Helium-Atomstreuexperimenten identifizierten Resonanzen erst durch Simulation des He-Streuwirkungsquerschnitts reproduziert werden. Die Analyse zeigte, daß sich dieses Phänomen der sogenannten „Longitudinalen Resonanz“ teilweise auf einen für die He-Streuung spezifischen Interferenzterm zurückführen läßt.

Mit den gitterdynamischen Untersuchungen zum Adsorbatsystem O/Ru(0001) wurde einerseits der klassische Fall einer Übergangsmetalloberfläche betrachtet, andererseits konnte eine systematische Studie des Einflusses geordneter Adsorbatschichten auf die Substratmoden durchgeführt werden. Für die reine Ru(0001)-Oberfläche wurden im Gegensatz zu den Ag-Oberflächen größere strukturelle und gitterdynamische Modifikationen festgestellt. Gleichzeitig zeigte sich, daß bestimmte Oberflächenmoden sehr stark durch die Anomalien des Volumenmaterials beeinflusst sind, deren Kenntnis somit notwendig für die korrekte

---

Interpretation des experimentellen Oberflächenspektrums ist.

Die Wirkung eines chemisorbierten Adsorbats auf die Dynamik der Substratome wurde am Beispiel der beiden Sauerstoffphasen  $O(1\times 1)$  und  $O(2\times 1)$  auf Ru(0001) untersucht. Da die  $O(1\times 1)$ -Phase die gleiche Symmetrie wie die reine Oberfläche besitzt, stellt sie ein ideales Objekt für das Studium der allein durch die chemische Bindung hervorgerufenen Effekte dar. In beiden Fällen findet man eine unerwartet große Versteifung der interatomaren Kopplung in der ersten Lage. Dies führte zur Vorhersage einer hochfrequenten Substratmode, die deutlich oberhalb des Volumenspektrums liegt. Dieses neuartige Phänomen wurde in zeitgleich durchgeführten Experimenten eindrucksvoll bestätigt. Im Falle der  $O(2\times 1)$ -Phase kompliziert zwar die Relaxation der obersten Substratlagen die Analyse der Ru-Ru-Kopplungen. Diese offenbaren aber eine deutliche Anisotropie, die auf einen stark anisotropen Charakter der durch die Adsorbatbindung induzierten elektronischen Oberflächenstruktur hinweist.

Durch die gute Übereinstimmung der Dispersionskurven sowohl der Streck- als auch der Biegemoden mit der experimentellen Beobachtung konnte gezeigt werden, daß der theoretische Zugang auch die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung mit hoher Genauigkeit wiedergibt. Für die Streckschwingung zeigte sich bei der dichten  $(1\times 1)$ -Phase deutliche Abweichungen gegenüber dem Modell einer dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung. Aus den theoretischen Rechnungen konnte gezeigt werden, daß dieser Unterschied teilweise auf eine Modenkopplung mit den Biegeschwingungen zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus gibt es eine weitere kurzreichweitige, anisotrope Kopplung, die im Dipol-Dipol-Modell nicht enthalten ist. Diese spezielle gitterdynamische Wechselwirkung existiert nur für die volle Monolage, während im Falle halber Bedeckung ( $O(2\times 1)$ ) die *Ab-initio*-Resultate mit dem Dipol-Dipol-Modell weitgehend übereinstimmen.

Schließlich wurde als Beispiel einer thermodynamischen Größe die Temperaturabhängigkeit der Relaxation der reinen Ru(0001)-Oberfläche betrachtet. Die *Ab-initio*-Resultate konnten jedoch keinen Aufschluß über die in der Literatur mehrfach diskutierte Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie liefern.



# Anhang A

## Verallgemeinerungen der *Mixed-basis*- Dichtefunktional-Störungstheorie

Die in Abschnitt 2.5 diskutierte Umsetzung der Dichtefunktional-Störungstheorie im Rahmen der *Mixed-basis*-Methode wurde der Einfachheit halber für einen nichtmetallischen Kristall formuliert. Hier wird diese Formulierung in zweifacher Hinsicht verallgemeinert:

1. Einführung von fraktionellen Besetzungszahlen für die Valenzelektronen im Falle metallischer Systeme
2. Berücksichtigung von Korrekturen im Austausch-Korrelationsfunktional aufgrund der Rumpfelektronen (*partial-core corrections*)

### A.1 Fraktionelle Besetzungszahlen

Die erste Modifikation wird bei metallischen Systemen notwendig, welche eine Fermi-Fläche und nur teilweise besetzte Bänder besitzen. Die fehlende Energielücke im Einteilchenspektrum führt bei Ersetzung der BZ-Integration durch eine Summation über endlich viele  $k$ -Punkte zu numerischen Instabilitäten im Selbstkonsistenzzyklus der Grundzustandsrechnung. Dies kann durch Einführung fraktioneller Besetzungszahlen für Zustände nahe der Fermi-Energie vermieden werden [41]. Zur Bestimmung der Gewichte wird in dieser Ar-

beit die Verschmierungstechnik angewandt (daneben gibt es noch verschiedene Interpolationsmethoden wie z.B. die Tetraedermethode [290, 291, 292], auf die aber hier nicht eingegangen wird). Bei ihr werden die diskreten Energiezustände  $\epsilon_i$  mittels einer geeigneten Verbreiterungsfunktion  $\mathcal{F}(\epsilon)$  verschmiert. Sie muß normiert ( $\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \mathcal{F}(\epsilon) = 1$ ) und eine gerade Funktion ( $\mathcal{F}(\epsilon) = \mathcal{F}(-\epsilon)$ ) sein. Die Besetzung (pro Spin) ist dann gegeben über

$$f_i = f(\epsilon_i) = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \mathcal{F}(\epsilon - \epsilon_i). \quad (\text{A.1})$$

Die Fermi-Energie (oder chemisches Potential)  $\mu$  ist bestimmt über die Bedingung

$$\sum_i f_i = \sum_i \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \mathcal{F}(\epsilon - \epsilon_i) = Z, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $Z$  die Gesamtzahl der Valenzelektronen bezeichnet.

Für die Form der Verbreiterungsfunktion wurden in der Literatur verschiedene Ansätze vorgeschlagen [41, 293, 294]. Eine gebräuchliche Form ist die der Gaußschen Kurve

$$\mathcal{F}(\epsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{A.3})$$

$$f_i = \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\sigma}\right) \right) \quad (\text{A.4})$$

mit der Gaußschen Fehlerfunktion  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}$ .

Die Verschmierungstechnik macht einen Zusatzterm in der totalen Energie erforderlich

$$\Delta E = \sum_i \int_{-\infty}^{\mu - \epsilon_i} dt t \mathcal{F}(t), \quad (\text{A.5})$$

der die Eigenschaft hat, daß die totale Energie auch stationär bezüglich einer Variation der Besetzungszahlen wird [295].

Die im folgenden diskutierten Modifikationen in der Störungsrechnung folgen in den wesentlichen Schritten der Argumentation von de Gironcoli für eine ebene-Wellen-Basis [76]. Bei der Variation der Valenzdichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}^*(i) \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \chi_{\beta}(\mathbf{r}) c_{\beta}(i) \quad (\text{A.6})$$

treten einerseits Zusatzbeiträge aufgrund der Variation der Besetzungszahlen auf, andererseits müssen bei der Bestimmung der Ableitungen der Entwicklungskoeffizienten mögliche Entartungen von teilweise besetzten Niveaus berücksichtigt werden. Die Variation der

Dichte setzt sich dann aus drei Beiträgen zusammen

$$\delta n(\mathbf{r}) = \delta n_{\text{rigid}}(\mathbf{r}) + \delta n_c(\mathbf{r}) + \delta n_\mu(\mathbf{r}) \quad (\text{A.7})$$

$$\delta n_{\text{rigid}}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) c_\beta(i) \delta\{\chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r})\} \quad (\text{A.8})$$

$$\delta n_c(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) (\Delta_\beta^H(i) - \Delta_\beta^S(i)) \quad (\text{A.9})$$

$$\delta n_\mu(\mathbf{r}) = -\delta\mu \sum_i f'_i \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^*(i) c_\beta(i) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.10})$$

mit  $f'_i = \frac{df}{d\epsilon}(\epsilon_i)$ . Der zweite Term hat formal die gleiche Gestalt wie in (2.48), allerdings sind die Definitionen der Größen  $\Delta^H$  und  $\Delta^S$  modifiziert

$$\begin{aligned} \Delta_\alpha^H(i) &= \sum_j \left\{ \begin{array}{l} \frac{f_i - f_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \tilde{\Theta}_{ji} \quad , \epsilon_i \neq \epsilon_j \\ f'_i \frac{1}{2} \quad , \epsilon_i = \epsilon_j \end{array} \right\} c_\alpha(j) \sum_{\beta\gamma} c_\beta^*(j) \delta H_{\beta\gamma} c_\gamma(i) \\ \Delta_\alpha^S(i) &= \sum_j \left\{ \begin{array}{l} \frac{f_i \epsilon_i - f_j \epsilon_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \tilde{\Theta}_{ji} \quad , \epsilon_i \neq \epsilon_j \\ (f_i + \epsilon_i f'_i) \frac{1}{2} \quad , \epsilon_i = \epsilon_j \end{array} \right\} c_\alpha(j) \sum_{\beta\gamma} c_\beta^*(j) \delta S_{\beta\gamma} c_\gamma(i) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

mit  $\tilde{\Theta}_{ji} = \tilde{\Theta}(\epsilon_j - \epsilon_i)$ . Hierbei ist  $\tilde{\Theta}$  eine verallgemeinerte Stufenfunktion, welche nur die Bedingungen  $\tilde{\Theta}(\epsilon) + \tilde{\Theta}(-\epsilon) = 1$  erfüllen muß [76]. Aus numerischen Stabilitätsgründen wählt man nicht die Heaviside-Stufenfunktion, sondern eine geglättete Form, wie sie beispielsweise über eine Verschmierungsfunktion definiert werden kann

$$\tilde{\Theta}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} dt \mathcal{F}(t). \quad (\text{A.12})$$

Im Programm ist die über die Gauß-Verschmierung definierte Stufenfunktion implementiert. Man beachte, daß die Definitionen von  $\Delta^H$  und  $\Delta^S$  (A.11) keine Singularität für entartete Zustände besitzen, sondern für  $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_j$  stetig sind.

Der dritte Beitrag zu  $\delta n$  berücksichtigt eine mögliche Änderung der Fermi-Energie durch die externe Störung, die mittels der Bedingung (A.2) durch die Variation der Einteilchenenergien ausgedrückt werden kann

$$\delta\mu = \frac{\sum_i f'_i \delta\epsilon_i}{\sum_i f'_i}. \quad (\text{A.13})$$

Man kann zeigen, daß dieser Term nur bei Störungen beiträgt, welche die Gittersymmetrie nicht ändern. Im Falle der Phononen sind deshalb nur die totalsymmetrischen Gitterschwingungen am  $\Gamma$ -Punkt von dieser Korrektur betroffen.

Die Größen  $\Delta^H$  und  $\Delta^S$  können nun analog (2.51) und (2.52) ebenfalls als Lösungen eines linearen Gleichungssystems gewonnen werden. Allerdings kann aufgrund von Entartungen teilbesetzter Zustände die Matrix  $H - \epsilon_i S$  auf der linken Seite des linearen Gleichungssystems singularär werden, wodurch der Lösungsalgorithmus numerisch instabil wird. Dies kann vermieden werden [76], indem man durch die Ersetzung  $H \rightarrow H + Q$  das Eigenwertspektrum geeignet verschiebt. Der Operator  $Q$  hat für eine nichtorthogonale Basis die Form

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_i \alpha_i \sum_{\alpha'\beta'} S_{\alpha\alpha'} c_{\alpha'}(i) c_{\beta'}^*(i) S_{\beta'\beta}. \quad (\text{A.14})$$

Die Verschiebung des Eigenwertes  $i$  wird durch  $\alpha_i$  bestimmt. Im Falle einer Gauß-Verbreiterung der Niveaus ist eine mögliche Wahl [76]

$$\alpha_i = \max(\epsilon_F + 3\sigma - \epsilon_i, 0). \quad (\text{A.15})$$

Das Gleichungssystem nimmt nun die Form an

$$\sum_{\beta} (H_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) \Delta_{\beta}^H(i) = - \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{(0)}(i) \sum_{\gamma} \delta H_{\beta\gamma} c_{\gamma}(i) \quad (\text{A.16})$$

$$\sum_{\beta} (H_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta} - \epsilon_i S_{\alpha\beta}) \Delta_{\beta}^S(i) = - \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}^{(1)}(i) \sum_{\gamma} \delta S_{\beta\gamma} c_{\gamma}(i) \quad (\text{A.17})$$

mit

$$P_{\alpha\beta}^{(m)}(i) = \epsilon_i^m \delta_{\alpha\beta} - \sum_j \beta_{ij}^{(m)} \sum_{\gamma} S_{\alpha\gamma} c_{\gamma}(j) c_{\beta}^*(j) \quad (\text{A.18})$$

$$\beta_{ij}^{(m)} = \begin{cases} f_i \epsilon_i^m \Theta_{ij} + f_j \epsilon_j^m \Theta_{ji} + \alpha_j \frac{f_i \epsilon_i^m - f_j \epsilon_j^m}{\epsilon_i - \epsilon_j} \Theta_{ji} & , \epsilon_i \neq \epsilon_j \\ f_i \epsilon_i^m + \alpha_i \frac{1}{2} \left. \frac{d(f(\epsilon) \epsilon^m)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_i} & , \epsilon_i = \epsilon_j \end{cases}. \quad (\text{A.19})$$

Man beachte, daß in den auftretenden Summen nur (teilweise) besetzte Zustände auftreten. Insbesondere ist  $\beta_{ij}^{(m)} = 0$ , falls mindestens einer der beiden Zustände  $i$  oder  $j$  unbesetzt ist.

Für die Kraftkonstantenmatrix ergibt sich aufgrund der fraktionellen Besetzungszahlen zwei Änderungen. Zum einen ist die in (2.63) auftretende Größe  $\Delta^{S^2}$  durch eine Gleichung analog der für  $\Delta^S$  (A.17) bestimmt, bei der  $P^{(2)}$  ( $m = 2$  in (A.18)) anstelle von  $P^{(1)}$  auftritt. Zum zweiten gibt es einen weiteren Term

$$\Phi_{\kappa a, \kappa' a'}^{(4)} = \frac{1}{\sum_i f_i'} \{ [\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})}]^* \mu_{\kappa' a'}^{(\text{scr})} - [\mu_{\kappa a}^{(\text{bare})}]^* \mu_{\kappa' a'}^{(\text{bare})} \} \quad (\text{A.20})$$



mit

$$\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})} = \sum_{i\alpha\beta} f'_i c_\alpha^*(i) \delta_{\kappa a} H_{\alpha\beta}^{\text{scr}} c_\beta(i) \quad (\text{A.21})$$

$$\mu_{\kappa a}^{(\text{bare})} = \sum_{i\alpha\beta} f'_i c_\alpha^*(i) (\delta_{\kappa a} H_{\alpha\beta}^{\text{bare}} - \epsilon_i \delta_{\kappa a} S_{\alpha\beta}) c_\beta(i). \quad (\text{A.22})$$

Diese beiden Größen bestimmen auch die Gesamtvariation des chemischen Potentials, die für die Berechnung von  $\delta n_\mu(\mathbf{r})$  (A.10) benötigt wird

$$\delta_{\kappa a} \mu = \frac{1}{\sum_i f'_i} (\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})} + \mu_{\kappa a}^{(\text{bare})}). \quad (\text{A.23})$$

## A.2 *Partial-core corrections*

Die zweite Modifikation betrifft ein technisches Detail der Pseudopotentialmethode. Gibt es für eine Atom einen signifikanten Überlapp zwischen der Dichte der (eingefrorenen) Rumpfelektronen und der Valenzdichte, so kann aufgrund der Nichtlinearität des Austausch-Korrelationspotentials bezüglich der Dichte der Einfluß der Rumpfelektronen nicht vollständig durch das Ionen-Pseudopotential beschrieben werden. Deshalb wird in Praxis ein geeignet gewählter Teil der Rumpfladungsdichte (*partial core*),  $n_{\text{pc}}$ , bei der Berechnung des Austausch-Korrelationspotentials im Kristall zur Valenzdichte hinzu addiert [296]

$$v_{XC}[n] \longrightarrow v_{XC}[n + n_{\text{pc}}]. \quad (\text{A.24})$$

Entsprechend ergibt sich eine Änderung im Austausch-Korrelationsbeitrag zur totalen Energie

$$E_{HXC}[n] \rightarrow E_H[n] + E_{XC}[n + n_{\text{pc}}]. \quad (\text{A.25})$$

Die partiellen Rumpfladungsdichten sind isotrop und auf den Kernbereich der Atome beschränkt. Da sie sich aber mit den Atomkernen starr mitbewegen, führt dies zu folgenden Modifikationen im Formalismus der Störungsrechnung:

1. Berücksichtigung von (A.24) bei der Berechnung von Matrixelementen, die  $v_{XC}$  enthalten, wie z.B.  $\delta H_{\alpha\beta}^{\text{bare}}$  (2.57).
2. Die Variation des Abschirmpotentials  $v_{HXC}$  lautet nun

$$\begin{aligned} \delta v_{HXC}(\mathbf{r}) &= \int d^3 r' \left\{ \frac{\delta v_H(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r}') + \frac{\delta v_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} [\delta n(\mathbf{r}') + \delta n_{\text{pc}}(\mathbf{r}')] \right\} \\ &= \delta v_H(\mathbf{r}) + \delta v_{XC}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Diese modifizierte Form wird bei der Berechnung von  $\delta H^{\text{scr}}$  benötigt

$$\delta H_{\alpha\beta}^{\text{scr}} = \langle \chi_\alpha | \delta v_{HXC} | \chi_\beta \rangle. \quad (\text{A.27})$$

Zudem kann der Beitrag  $\Phi^{(2)}$  zur Kraftkonstantenmatrix ausgedrückt werden als

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(2)} = \int d^3 r \left\{ \delta_{\kappa a}^- n(\mathbf{r}) \delta_{\kappa' a'}^+ v_H(\mathbf{r}) + [\delta_{\kappa a}^- n(\mathbf{r}) + \delta_{\kappa a}^- n_{\text{pc}}(\mathbf{r})] \delta_{\kappa' a'}^+ v_{XC}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (\text{A.28})$$

In Praxis muß somit bei den  $v_{XC}$  enthaltenden Termen immer  $\delta n$  durch  $\delta n + \delta n_{\text{pc}}$  ersetzt werden.

3. Es gibt einen weiteren Zusatzterm zur Kraftkonstantenmatrix, der die 2. Ableitungen der partiellen Rumpfladungsdichten enthält

$$\Phi_{\kappa a \kappa' a'}^{(5)} = \int d^3 r v_{XC}(\mathbf{r}) \delta_{\kappa a}^- \delta_{\kappa' a'}^+ n_{\text{pc}}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.29})$$

# Anhang B

## Beschreibung der Implementierung

### B.1 Kurzbeschreibung des Programmpakets PERT

Das vom Verfasser entwickelte Programmpaket PERT zur störungstheoretischen Berechnung phononischer Eigenschaften basiert auf dem von Meyer *et al.* erstellten *Mixed-basis*-Grundzustandsprogramm [92, 93], welches eine noch auf die ersten Arbeiten zur *Mixed-basis*-Darstellung von Louie *et al.* zurückgehende Version ablöste [40, 41, 42]. Eine ausführliche Beschreibung des Programms und der involvierten numerischen Methoden ist in der Dissertation von Bernd Meyer zu finden [93].

Der PERT-Programmcode wurde in FORTRAN90 erstellt und umfaßt etwa 30000 Programmzeilen. Er besteht aus folgenden Teilen

1. Vorbereitungsteil: Er schließt sich an die Grundzustandsrechnung an und ist im *Mixed-basis*-Grundzustandsprogramm inkorporiert.
2. Störungsrechnung: Selbstkonsistente Bestimmung der Variation der Dichte bzw. des Potentials und Berechnung der Kraftkonstantenmatrix; Unterteilung in einen Startteil, in dem von  $\delta v_{\text{scr}}$  unabhängige Größen gewonnen werden, und einer Iterationschleife zur Berechnung von  $\delta v_{\text{scr}}$
3. Auswerteteil: Interpolation von Phononenspektren, Phononenzustandsdichte, und Modenanalyse

Die wichtigsten Charakteristiken des Programms sind

- Verwendung der Lokale-Dichte-Näherung (LDA)
- Keine prinzipielle Einschränkung an Gittersymmetrie oder Größe der Elementarzelle
- Einbau der Verallgemeinerungen aus Anhang A (Metalle und *partial-core-corrections*)
- Gittersymmetrie wird sowohl bei der Berechnung der Matrixelemente als auch für die BZ-Sumationen ausgenützt
- Effiziente Berechnungen der lokalen Anteile der Matrixelemente und der Dichtevariation im Ortsraum
- Simultane Berechnung von  $\delta v_{\text{scr}}$  für alle Atomauslenkungen bei festem  $\mathbf{q}$
- Speicherung auf Platte der Fourierkoeffizienten von  $\delta v_{\text{scr}}$ , nicht aber der  $\Delta$ -Felder
- Iterative Lösung des Selbstkonsistenzproblems unter Verwendung eines verallgemeinerten Broyden-Verfahrens (B.3.2)
- Benutzung der variationalen Form (siehe Anhang B.2), wodurch eine schnelle Konvergenz der Kraftkonstantenmatrix erzielt wird
- Lösen des linearen Gleichungssystems ( $\Delta$ -Größen) durch ein direktes Verfahren, wobei der Aufwand durch eine im Vorbereitungsteil durchgeführte Faktorisierung der Eingangsmatrizen reduziert wird (B.3.1)

In den folgenden Abschnitten wird auf einige dieser Punkte etwas ausführlicher eingegangen.

## B.2 Variationseigenschaft

Der in Kapitel 2 und Anhang A dargelegte Formalismus erlaubt die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix mittels eines iterativen Verfahrens. Hier wird gezeigt, daß die verwendete Formel für die Kraftkonstantenmatrix die Eigenschaft besitzt, stationär bezüglich kleiner Abweichungen der Dichtevariation von der konvergenten Lösung ist.

Zuerst soll der Fall eines Nichtmetalls betrachtet werden. In jedem Iterationsschritt müssen nur zwei Beiträge zur Kraftkonstantenmatrix neu berechnet werden:  $\Phi^{(2)}$  sowie der von der Variation des Abschirmpotentials stammende Anteil von  $\Phi^{(3)}$  (2.63). Im  $m$ -ten Iterationsschritt lauten diese Beiträge

$$\int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})]_{(m)}^* [\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')]_{(m)} - 2 \sum_{i\alpha\beta} [\Delta_{\kappa a, \alpha}^{\text{scr}}(i)]_{(m)}^* [\delta_{\kappa' a'} H_{\alpha\beta}^{\text{scr}}]_{(m)} c_\beta(i). \quad (\text{B.1})$$

Der zweite Term kann mit Hilfe von (2.56) in eine dem ersten Term ähnelnde Form umgewandelt werden

$$\begin{aligned} & -2 \sum_{i\alpha\beta} [\Delta_{\kappa a, \alpha}^{\text{scr}}(i)]_{(m)}^* [\delta_{\kappa' a'} H_{\alpha\beta}^{\text{scr}}]_{(m)} c_\beta(i) \\ &= -2 \sum_{i\alpha\beta} \int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\Delta_{\kappa a, \alpha}^{\text{scr}}(i)]_{(m)}^* \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) c_\beta(i) [\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')]_{(m-1)} \\ &= - \int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r})]_{(m)}^* [\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')]_{(m-1)}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Wichtig ist hier, daß die im vorangegangenen Schritt ermittelte Dichtevariation eingeht.

Bezeichnet man nun die Abweichung der Dichtevariation vom konvergenten Wert  $\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})}$  im  $m$ -ten Schritt durch  $\nu_{\kappa a}^{(m)}(\mathbf{r})$ , d.h.

$$[\delta n_{\kappa a}(\mathbf{r})]_{(m)} = \overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})} + \nu_{\kappa a}^{(m)}(\mathbf{r}), \quad (\text{B.3})$$

so ist die Varianzeigenschaft von  $\Phi$  gleichbedeutend mit einer quadratischen Konvergenz bezüglich  $\nu(\mathbf{r})$ . Die in  $\nu$  linearen Beiträge sind nach (B.1) bzw. (B.2) gegeben durch

$$\begin{aligned} & \int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ [\nu_{\kappa a}^{(m)}(\mathbf{r})]_{(m)}^* \overline{\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')} + [\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})}]_{(m)}^* \nu_{\kappa' a'}^{(m)}(\mathbf{r}') \} \\ & - \int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ [\nu_{\kappa a}^{(m)}(\mathbf{r})]_{(m)}^* \overline{\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')} + [\overline{\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r})}]_{(m)}^* \nu_{\kappa' a'}^{(m-1)}(\mathbf{r}') \} \\ &= \int d^3r d^3r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ [\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})}]_{(m)}^* \nu_{\kappa' a'}^{(m)}(\mathbf{r}') - [\overline{\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r})}]_{(m)}^* \nu_{\kappa' a'}^{(m-1)}(\mathbf{r}') \}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Hierbei wurde ausgenutzt, daß  $\nu^{(m)}$  auch die Differenz zwischen  $[\delta n^{\text{scr}}]_{(m)}$  und ihrem konvergierten Wert darstellt.

Um zu zeigen, daß (B.4) verschwindet, betrachtet man nun den linearen Zusammenhang zwischen  $\delta n^{\text{scr}}$  und der Gesamtdichteveriation

$$[\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r})]_{(m)} = \int d^3 r' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r}')]_{(m-1)}. \quad (\text{B.5})$$

Der Integralkern kann mittels (2.58) und (2.56) explizit angegeben werden

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 2 \sum_{i\alpha\beta} c_\alpha^*(i) \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \chi_\beta(\mathbf{r}) \sum_j K_{ij} c_\beta(j) \sum_{\gamma\epsilon} c_\gamma^*(j) c_\epsilon(i) \langle \chi_\gamma | \frac{\delta v_{\text{scr}}}{\delta n(\mathbf{r}')} | \chi_\epsilon \rangle \\ &= 2 \sum_{ij} K_{ij} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \int d^3 r'' \psi_j^*(\mathbf{r}'') \psi_i(\mathbf{r}'') I(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

mit  $K_{ij} = \frac{f_i - f_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \theta_{ji}$  und der Einteilchenwellenfunktion  $\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_\alpha c_\alpha(i) \chi_\alpha(\mathbf{r})$ . Derselbe Integralkern bestimmt auch den Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangswert von  $\nu$

$$\nu_{\kappa a}^{(m)}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_{\kappa a}^{(m-1)}(\mathbf{r}'). \quad (\text{B.7})$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} &\int d^3 r d^3 r' [\overline{\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r})}]^* I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_{\kappa' a'}^{(m-1)}(\mathbf{r}') \\ &= \int d^3 r d^3 r' d^3 r'' [K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')]^* [\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r}'')}]^* I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_{\kappa' a'}^{(m-1)}(\mathbf{r}') \\ &= \int d^3 r d^3 r' d^3 r'' [\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r}'')}]^* I(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_{\kappa' a'}^{(m-1)}(\mathbf{r}') \\ &= \int d^3 r d^3 r' [\overline{\delta_{\kappa a} n(\mathbf{r})}]^* I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_{\kappa' a'}^{(m)}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

wobei die Symmetriebeziehung

$$\int d^3 r'' [K(\mathbf{r}'', \mathbf{r})]^* I(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \int d^3 r'' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') K(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (\text{B.9})$$

benutzt wurde. Damit wurde gezeigt, daß der in  $\nu$  lineare Beitrag zur Kraftkonstantenmatrix verschwindet. Deshalb wirken sich Abweichungen in der Selbstkonsistenz von  $\delta n^n(\mathbf{r})$  erst in zweiter Ordnung in den Kraftkonstanten aus, wodurch eine deutlich schnellere Konvergenz erzielt wird. Ein Beispiel ist in Abbildung B.1 dargestellt.

Im Falle fraktioneller Besetzungszahlen (siehe Anhang A.1) treten im Iterationsverfahren zwei Modifikationen auf. Der Zusatzterm zur Kraftkonstantenmatrix aus  $\Phi^{(4)}$  (A.20) lautet im  $m$ -ten Schritt

$$\frac{1}{\sum_i f'_i} [\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})}]_{(m)}^* [\mu_{\kappa' a'}^{(\text{scr})}]_{(m)} = [\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})}]_{(m)}^* \int d^3 r d^3 r' I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') N(\mathbf{r}) [\delta_{\kappa' a'} n(\mathbf{r}')]_{(m-1)} \quad (\text{B.10})$$

mit

$$N(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sum_i f'_i} \sum_i f'_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{B.11})$$

Zusätzlich liefert  $\delta n_\mu$  (A.10) einen weiteren Beitrag zur Dichteveriation

$$[\delta_{\kappa a} n_\mu^{\text{scr}}(\mathbf{r})]_{(m)} = -N(\mathbf{r}) [\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})}]_{(m)}. \quad (\text{B.12})$$

Beide Zusatzterme können formal durch die Substitution

$$\delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r}) \longrightarrow \delta_{\kappa a} n^{\text{scr}}(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r}) [\mu_{\kappa a}^{(\text{scr})}] \quad (\text{B.13})$$

in (B.2) sowie im Ausdruck für  $\delta n$  inkorporiert werden. Die obige Argumentation ist dann weiterhin anwendbar, wobei einzig der Integralkern modifiziert wird

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \longrightarrow K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \left( \sum_i f'_i \right) N(\mathbf{r}) \int d^3 r'' N(\mathbf{r}'') I(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (\text{B.14})$$

Gleichzeitig muß der im Integralkern auftretende Energiefaktor  $K_{ij}$  (siehe (B.6)) zur Berücksichtigung möglicher Entartungen entsprechend (A.11) erweitert werden.

Der Beweis läßt sich auch bei Verwendung von *partial-core*-Korrekturen durchführen. Die in  $\nu$  linearen Zusatzterme sind einerseits nach (A.28) und (A.26)

$$(\delta_{\kappa a} n_{\text{pc}})^* I_{XC} \nu_{\kappa' a'}^{(m)} + (\nu_{\kappa' a'}^{(m)})^* I_{XC} \delta_{\kappa a} n_{\text{pc}}. \quad (\text{B.15})$$

Andererseits gibt es über die Umformung (B.2) aufgrund des nach (A.26) und (A.27) modifizierten Zusammenhangs zwischen  $\delta H^{\text{scr}}$  und  $\delta n$  noch den Zusatzterm

$$-(\delta_{\kappa a} n_{\text{pc}})^* I_{XC} \nu_{\kappa' a'}^{(m)}, \quad (\text{B.16})$$

welcher gerade den ersten Beitrag in (B.15) eliminiert. Hier wurde die nur über das Austausch-Korrelationsfunktional definierte Wechselwirkung  $I_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 I_{XC}}{\delta \mathbf{r} \delta \mathbf{r}'}$  sowie eine kompakte Matrixschreibweise eingeführt. Weiterhin wird (B.5) modifiziert

$$\delta n^{\text{scr}} = K \delta n + K_{XC} \delta n_{\text{pc}}, \quad (\text{B.17})$$

wobei  $K_{XC}$  aus  $K$  durch Ersetzen von  $I$  durch  $I_{XC}$  abgeleitet ist. Benutzt man dies bei den Umformungen (B.8), so ergibt sich ein weiterer Term, der gerade den zweiten Beitrag in (B.15) aufhebt.

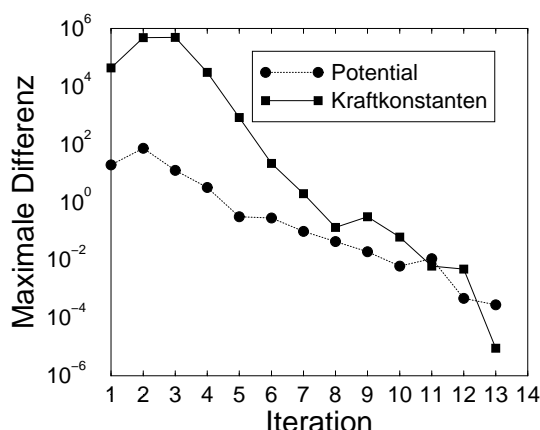


Abbildung B.1: Typisches Konvergenzverhalten des Iterationsverfahrens am Beispiel einer Kraftkonstantenberechnung für die  $O(1 \times 1)/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Aufgetragen ist die maximale absolute Differenz der Fourierkomponenten zwischen Beginn und Ende eines Iterationsschritts für die Variation des Potentials sowie der Kraftkonstanten. Man beachte die logarithmische Auftragung.

## B.3 Technische Details

### B.3.1 Faktorisierung des linearen Gleichungssystems

Der numerisch aufwendigste Schritt im Iterationsverfahren der Störungsrechnung besteht in der Lösung des linearen, inhomogenen Gleichungssystems zur Bestimmung der Größen  $\Delta^H$ ,  $\Delta^S$  etc. Sie haben alle die Form

$$(H - \epsilon_i S)\Delta(i) = R(i). \quad (\text{B.18})$$

Im aktuellen Programm wird eine direkte Berechnungsmethode angewandt, deren Aufwand typischerweise mit der 3. Potenz der Matrixdimension  $N$  anwächst ( $O(N^3)$ -Methode). Sie beruht auf der auch bei der direkten Diagonalisierung im Grundzustandsprogramm angewandten Cholesky-Zerlegung der Überlappmatrix,  $S = LL^\dagger$ , in eine untere Dreiecksmatrix  $L$ , und der dazugehörigen Householder-Transformation von  $H' = L^{-1}H(L^\dagger)^{-1}$  auf Tridiagonalgestalt:  $T = U^\dagger H' U$ . Hierbei ist  $U$  eine unitäre Matrix. Die Householder-Zerlegung stellt dabei den teuren  $O(N^3)$ -Schritt dar. Da  $H$  und  $S$  schon im Anschluß an die Grundzustandsrechnung bekannt sind, kann die Faktorisierung bereits im Vorbereitungsteil vorgenommen werden und die Faktoren abgespeichert werden.



(B.18) läßt sich umschreiben als

$$(T - \epsilon_i)\delta(i) = r(i) \quad (\text{B.19})$$

mit

$$\delta(i) = U^\dagger L^\dagger \Delta(i) \quad r(i) = U^\dagger L^{-1} R(i). \quad (\text{B.20})$$

Der teuerste Schritt stellt nun die Multiplikation mit der unitären Matrix  $U$  bzw.  $U^\dagger$  dar und ist von  $O(N^2)$ . Bei metallischen Systemen wird die Faktorisierung nicht für  $H$  sondern für  $H + Q$  (A.14) durchgeführt.

### B.3.2 Verallgemeinertes Broyden-Verfahren

In Analogie zu der Bestimmung des effektiven Potentials in einer Grundzustandsrechnung wird die Variation des Abschirmpotentials  $\delta v_{\text{scr}}$  mit Hilfe eines iterativen Verfahren berechnet. In jedem Iterationsschritt wird aus einem Eingabefeld  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{in}}$  ein neues Ausgabefeld  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{out}}$  ermittelt (vgl. (2.31) und (2.32)). Als Konvergenzkriterium wird gefordert, daß die maximale absolute Differenz in den Fourierkomponenten,  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{in}}$  und  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{out}}$  unterhalb eines Schwellenwertes sinkt. Um das Iterationsverfahren numerisch stabil zu halten, kann nicht  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{out}}$  direkt als Eingabefeld für die nächste Iteration verwendet werden, sondern muß in geeigneter Weise mit dem alten  $\delta v_{\text{scr}}^{\text{in}}$  gemischt werden. Im Zusammenhang mit der Grundzustandsrechnung sind für dieses Mischproblem in der Vergangenheit eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, welche prinzipiell auf die Störungsrechnung übertragen werden können. Als besonders effizient haben sich das Broyden-Verfahren bzw. seine Varianten erwiesen [297, 298, 299, 300]. Beispielhaft wird im folgenden das inverse Broyden-Verfahren diskutiert.

Bei einer Grundzustandsrechnung wird der Zusammenhang zwischen Eingabe- und Ausgabepotential durch eine i.a. nichtlineare Funktion  $\mathbf{f}$  beschrieben:  $\mathbf{v}^{\text{out}} = \mathbf{f}(\mathbf{v}^{\text{in}})$ . Die fettgedruckten Symbole repräsentieren hier Vektoren im Raum der reziproken Gittervektoren. Das Auffinden einer selbstkonsistenten Lösung  $\mathbf{v}^{\text{out}} = \mathbf{v}^{\text{in}}$  kann auf eine Suche nach einer Nullstelle abgebildet werden

$$\mathbf{F}(\mathbf{v}) = \mathbf{f}(\mathbf{v}) - \mathbf{v} = 0. \quad (\text{B.21})$$

Ist eine Näherung  $\mathbf{v}^m$  im  $m$ -ten Schritt bekannt, so kann durch eine Taylor-Entwicklung

$$\mathbf{F}(\mathbf{v}) = \mathbf{F}(\mathbf{v}^m) + \mathcal{J}^m(\mathbf{v} - \mathbf{v}^m) + \dots, \quad (\text{B.22})$$

wobei  $\mathcal{J}^m$  die Jakobi-Matrix von  $\mathbf{F}$  am Punkt  $\mathbf{v}^m$  ist, eine Approximation der Nullstelle ermittelt werden

$$\mathbf{v}^{m+1} = \mathbf{v}^m - (\mathcal{J}^m)^{-1}\mathbf{F}(\mathbf{v}^m). \quad (\text{B.23})$$

$\mathcal{J}^m$  kann aus Aufwandsgründen i.a. nicht direkt berechnet werden. Im Broyden-Verfahren wird nun statt der exakten Jakobi-Matrix eine Approximation  $(\bar{\mathcal{J}}^m)^{-1}$  verwendet, die in jedem Iterationsschritt verbessert wird. Dies geschieht durch zwei Forderungen an die neue Approximation:

1. Die Reaktion des Systems im letzten Schritt soll exakt wiedergegeben werden

$$\Delta\mathbf{F}^m = \bar{\mathcal{J}}^m\Delta\mathbf{v}^m \quad (\text{B.24})$$

mit  $\Delta\mathbf{F}^m = \mathbf{F}(\mathbf{v}^m) - \mathbf{F}(\mathbf{v}^{m-1})$  und  $\Delta\mathbf{v}^m = \mathbf{v}^m - \mathbf{v}^{m-1}$ .

2. Die neue inverse Jakobi-Matrix soll sich möglichst wenig von der vorherigen Approximation unterscheiden

$$\|(\bar{\mathcal{J}}^m)^{-1} - (\bar{\mathcal{J}}^{m-1})^{-1}\|^2 = \min, \quad (\text{B.25})$$

wobei  $\|\cdot\|$  eine geeignete Matrixnorm bezeichnet.

Diese beiden Bedingungen legen die neue Inverse eindeutig fest

$$(\bar{\mathcal{J}}^m)^{-1} = (\bar{\mathcal{J}}^{m-1})^{-1} + \|\Delta\mathbf{F}^m\|^{-2}[\Delta\mathbf{v}^m - (\bar{\mathcal{J}}^{m-1})^{-1}\Delta\mathbf{F}^m] \otimes (\Delta\mathbf{F}^m)^\dagger, \quad (\text{B.26})$$

wobei  $\otimes$  hier das Tensorprodukt zweier Vektoren symbolisiert.

Bei der Störungsrechnung steht anstelle des Abschirmpotentials deren lineare Variation,  $\delta_s v(\mathbf{G} + \mathbf{q})$ , wobei der Index  $s$  die Art der Störung (Atom und Auslenkungsrichtung) bezeichnet. Aus (2.28) und (2.26) folgt, daß es einen *linearen* Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsfeld gibt

$$\delta_s v_{\text{scr}}^{\text{out}}(\mathbf{G} + \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}'} W(\mathbf{G} + \mathbf{q}, \mathbf{G}' + \mathbf{q}) \delta_s v_{\text{scr}}^{\text{in}}(\mathbf{G}' + \mathbf{q}) + C_s(\mathbf{G} + \mathbf{q}). \quad (\text{B.27})$$

Im Falle eines lokalen externen Potentials (lokalen Pseudopotentials) können die auftretenden Größen mit Hilfe der nichtwechselwirkenden Suszeptibilität  $\chi_0$  (2.27) ausgedrückt werden

$$W = I\chi_0. \quad (\text{B.28})$$

Das Selbstkonsistenzproblem ist äquivalent zum Auffinden der Nullstelle von

$$\mathbf{F}(\delta_s \mathbf{v}) = \mathcal{J} \delta_s \mathbf{v} + \mathbf{C}_s = 0 \quad (\text{B.29})$$

mit  $\mathcal{J} = W - 1$ . Die fettgedruckten Größen sind hierbei wiederum als Vektoren im Raum der reziproken Gittervektoren aufzufassen. Aufgrund des linearen Zusammenhangs ist die Taylor-Entwicklung (B.22) schon in erster Ordnung exakt. Zudem hängt die Kopplungsmatrix  $W$  und damit  $\mathcal{J}$  nur von dem Modulationsvektor  $\mathbf{q}$ , nicht aber vom Auslenkungsmuster der Störung ab. Da im Programm alle Auslenkungen parallel behandelt werden, kann man diese Tatsache für eine simultane Verbesserung der Jakobi-Matrix verwenden.

Die Forderung (B.24) lautet nun

$$\Delta \mathbf{F}_s^m = \bar{\mathcal{J}}^m \mathbf{w}_s^m \quad (\text{B.30})$$

mit  $\Delta \mathbf{F}_s^m = \mathbf{F}(\delta_s \mathbf{v}^m) - \mathbf{F}(\delta_s \mathbf{v}^{m-1})$  und  $\mathbf{w}_s^m = \delta_s \mathbf{v}^m - \delta_s \mathbf{v}^{m-1}$ . Zusammen mit der zweiten Bedingung (B.25) führt dies zur Update-Formel

$$(\bar{\mathcal{J}}^m)^{-1} = (\bar{\mathcal{J}}^{m-1})^{-1} + \sum_{ss'} (M^{-1})_{ss'} [\mathbf{w}_s^m - (\bar{\mathcal{J}}^{m-1})^{-1} \Delta \mathbf{F}_s^m] \otimes (\Delta \mathbf{F}_{s'}^m)^\dagger. \quad (\text{B.31})$$

Hierzu muß die im Raum der Auslenkungen definierte Matrix

$$M_{ss'} = (\Delta \mathbf{F}_s^m)^\dagger \Delta \mathbf{F}_{s'}^m \quad (\text{B.32})$$

invertiert werden. Das simultane Updaten hat den Vorteil, daß in jedem Iterationsschritt die Information aus den Berechnungen aller Störungen berücksichtigt wird, wodurch das Verfahren sehr schnell konvergiert.

Im Programm ist auch die entsprechende Verallgemeinerung des normalen Broyden-Verfahrens (Update der Jakobi-Matrix) implementiert.



# Anhang C

## Berechnung der HAS-Spektren

In diesem Anhang sind kurz die in die Berechnung der im Kapitel 4.2.5 gezeigten HAS-Spektren eingehenden Grundlagen zusammengefasst. Die Beschreibung folgt im wesentlichen dem Übersichtsartikel von Celli [140].

Die für die Experimente relevante Streugeometrie ist in Abbildung C dargestellt. Dabei wird ein Puls He-Atome mit wohldefinierter Energie  $E_i$  und Impuls  $\mathbf{k}_i$  an der Oberfläche gestreut, und längs einer Ausfallsrichtung das Flugzeitspektrum aufgenommen. Aus Richtung und Flugzeit kann auf die Endenergie  $E_f$  und Endimpuls  $\mathbf{k}_f$  der gestreuten Atome zurückgeschlossen werden. Für fest gewähltes  $E_i$  und  $\mathbf{k}_i$  (bzw.  $\Theta_i$ ) legen Energie- und

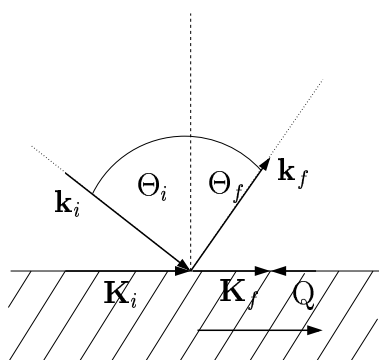


Abbildung C.1: Geometrie der He-Streuung in der sagittalen Ebene

Impulssatz die sogenannte Scan-Kurve  $(\mathbf{Q}, \omega)$  fest

$$\omega = E_f - E_i \quad , \quad \mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i. \quad (\text{C.1})$$

$\mathbf{K}_{i/f}$  stellen dabei die Projektion von  $\mathbf{k}_{i/f}$  auf die Oberfläche dar. Die in 1-Phononen-Streuprozessen detektierbaren Phononen ( $\mathbf{q}\lambda$ ) müssen den Bedingungen

$$\omega = \omega_{\mathbf{q}\lambda}, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (\text{C.2})$$

genügen.  $\mathbf{G}$  ist ein 2D-reziproker Gittervektor der Oberfläche und erfaßt mögliche Umklappprozesse.

Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung der Streuung eines He-Atoms an einer Oberfläche ist die *distorted wave Born approximation* [253, 301]. In ihr wird die Streurrate auf das Wechselwirkungspotential  $V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$  zwischen dem He-Atom am Ort  $\mathbf{r}$  und der Oberfläche zurückgeführt.  $\{\mathbf{R}\}$  bezeichnet die Gesamtheit der Koordinaten aller Oberflächenatome. Durch Entwicklung nach den Atomauslenkungen in erster Ordnung erhält man

$$V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = V_{static}(\mathbf{r}) + \sum_{L\kappa} \mathbf{F}_{L\kappa}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_{L\kappa}. \quad (\text{C.3})$$

$V_{static}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}^0\})$  beschreibt die elastische Streuung.  $\mathbf{F}_{L\kappa}(\mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}^0\})$  ist die Kraft auf das He-Atom am Ort  $\mathbf{r}$ , ausgeübt durch das Oberflächenatom bei  $\mathbf{R}_{L\kappa}$ , und charakterisiert die inelastischen Streuprozesse.

Der doppelt differentielle Reflexionskoeffizient für 1-Phononen-Prozesse ist gegeben durch

$$\frac{dR(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)}{dE_f d\Omega_f} \propto k_f \sum_{\lambda} \frac{n(\omega)}{\omega} |M_{fi}|^2 \delta(|\omega| - \omega_{\mathbf{q}\lambda}). \quad (\text{C.4})$$

Er kann direkt mit dem auf die Frequenzachse transformierten Flugzeitspektrum verglichen werden. 1-Phonon-Erzeugungsprozesse sind durch  $\omega < 0$ , 1-Phonon-Vernichtungsprozesse durch  $\omega > 0$  charakterisiert. Die Bose-Funktion  $n(\omega) = 1/(e^{\omega/T} - 1)$  berücksichtigt die thermische Besetzung der Phononenzustände. Das Übergangsmatrixelement hat die Form

$$M_{fi} = \sum_{\kappa} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}}} \epsilon_{\kappa}(\mathbf{q}\lambda) \mathbf{F}_{\kappa}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \quad (\text{C.5})$$

mit

$$\mathbf{F}_{\kappa}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_L \int d^3r \chi_f(\mathbf{r})^* \mathbf{F}_{L\kappa}(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}\parallel}. \quad (\text{C.6})$$

$\chi_i$  und  $\chi_f$  stehen hier für die Wellenfunktion des einfallenden bzw. gestreuten He-Atoms im statischen Potential  $V_{static}$  unter den für den Streuprozess relevanten Randbedingungen [302, 140].

Zur weiteren Auswertung werden folgende Näherungen gemacht:

- Paarpotentialansatz für die He-Oberfläche-Wechselwirkung

$$V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_{L\kappa} v_\kappa(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{L\kappa}) \quad (\text{C.7})$$

- Phänomenologischer Ansatz für  $v_\kappa$  als Summe eines attraktiven van-der-Waals-artigen Anteils für größere Abstände und eines repulsiven Anteils, der vom Überlapp der Wellenfunktionen für kurze Abstände herrührt (Pauli-Prinzip)
- Beschränkung auf die Streuung an der äußersten Oberflächenlage
- Vernachlässigung der Oberflächenkorrugation bei der Bestimmung der He-Wellenfunktionen, d.h. Ersetzen von  $V_{static}$  durch das laterale Mittel
- Für  $\mathbf{F}$  wird nur der repulsive Anteil der Wechselwirkung berücksichtigt, der im Bereich des klassischen Umkehrpunktes des He-Atoms dominiert

In dieser Approximation kann die He-Wellenfunktion dargestellt werden als

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \chi(k_{iz}|z)e^{i\mathbf{K}_i\mathbf{r}}, \quad \chi_f(\mathbf{r}) = \chi(k_{fz}|z)e^{i\mathbf{K}_f\mathbf{r}}. \quad (\text{C.8})$$

Dies führt zu

$$\mathbf{F}_\kappa(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{\mathbf{G}} \int dz \chi(k_{fz}|z)^* \mathbf{F}(\mathbf{q} + \mathbf{G}|z) \chi(k_{iz}|z) \delta_{\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i, \mathbf{q} + \mathbf{G}} \quad (\text{C.9})$$

mit

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}|z) = -(i\mathbf{Q}|\partial_z)v_{\text{rep}}(\mathbf{Q}|z) \quad (\text{C.10})$$

und der lateralen Fouriertransformierten des repulsiven Potentials

$$v_{\text{rep}}(\mathbf{Q}|z) = \int d^2r e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} v_{\text{rep}}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.11})$$

Bei der konkreten Auswertung wurde für den repulsiven Anteil der Wechselwirkung eine Yukawa-Form

$$v_{\text{rep}}(\mathbf{r}) = U_0 e^{-\beta|\mathbf{r}|} / (\beta|\mathbf{r}|) \quad (\text{C.12})$$

angenommen. Aufgrund der kurzen Reichweite der Wechselwirkung sowie des relativ weit oberhalb der Oberfläche liegenden klassischen Umkehrpunktes  $z_t$  des niederenergetischen He-Atoms fällt das Potential im Fourierraum sehr schnell ab und läßt sich approximativ darstellen als

$$v_{\text{rep}}(\mathbf{Q}|z) \approx v_{\text{rep}}(0|z)e^{-\frac{Q^2}{2Q_c^2}} \quad (\text{C.13})$$

mit  $Q_c^2 = \beta/z_t$  und dem lateral gemittelten Potential  $v_{\text{rep}}(0|z) = U_{\text{rep}}e^{-\beta z}$ , mit  $U_{\text{rep}} = 2\pi U_0/(\beta^2 A_c)$  und  $A_c$  der Fläche einer Elementarzelle der Oberfläche. Aufgrund des exponentiellen *Cut-off*-Faktors in (C.13) ist die He-Streuung nur auf Phononen kürzerer Wellenlänge sensitiv [135, 136, 303, 304].

Der doppelt differentielle Reflexionskoeffizient nimmt dann die Gestalt

$$\frac{dR(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)}{dE_f d\Omega_f} \propto k_f \frac{n(\omega)}{\omega} e^{-\frac{Q^2}{2Q_c^2}} |\overline{M}_{fi}|^2 \rho_{HAS}(\omega) \quad (\text{C.14})$$

an. Die Information über das Phononenspektrum ist enthalten in der spektralen Dichte

$$\rho_{HAS}(\omega) = \frac{1}{\beta^2} \sum_{\lambda} |i\mathbf{Q}\epsilon(\mathbf{q}\lambda) - \beta\epsilon_z(\mathbf{q}\lambda)|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}). \quad (\text{C.15})$$

Die Berechnung der Matrixelemente

$$\overline{M}_{fi} \propto \int dz \chi(k_{fz}|z)^* e^{-\beta z} \chi(k_{iz}|z) \quad (\text{C.16})$$

erfolgte numerisch, wobei die He-Wellenfunktionen einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit dem lateral gemittelten Potential  $U(z) = v_{\text{rep}}(0|z) + v_{\text{attr}}(z)$  genügen. Für den anziehenden Anteil wurde die Darstellung [254]

$$v_{\text{attr}}(z) = -\frac{C_{\text{vdW}}}{(z - z_{\text{vdW}})^3} f_2(\beta(z - z_{\text{vdW}})) \quad (\text{C.17})$$

gewählt, die einem durch den sogenannten Tang-Toennies-Faktor [305]

$$f_2(x) = 1 - e^{-x} \sum_{n=0}^2 \frac{x^n}{n!} \quad (\text{C.18})$$

abgeschwächten van-der-Waals-Potential entspricht. Die Wellenfunktion kann reell gewählt werden und ist durch die asymptotische Randbedingung  $\chi(k_z|z) \rightarrow \cos(k_z z + \phi)$  für  $z \rightarrow \infty$  normiert [232].



	$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$Q_c$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$U_{\text{rep}}$ (eV)	$C_{\text{vdW}}$ ( $\text{eV}\text{\AA}^3$ )	$z_{\text{vdW}}$ ( $\text{\AA}$ )
Ag(111)	2.404	0.73	4.287	0.2495	0.1512
Ag(100)	2.383	0.73	4.182	0.2495	0.1512

Tabelle C.1: Parameter für die Berechnung der HAS-Spektren. Der Wert für  $Q_c$  stammt aus [304], während alle übrigen Werte den Arbeiten von Chizmeshya und Zaremba [306, 254] entnommen wurden.

Die für die Simulation der HAS-Spektren benutzten Parameter sind in Tabelle C.1 zusammengefaßt.

Santoro *et al.* haben kürzlich den Versuch unternommen, den experimentell beobachteten Antikorrugationseffekt der elastischen He-Streuung auch bei der Berechnung des inelastischen 1-Phononen-Streuquerschnitts zu berücksichtigen [12, 250]. Als einfachen Modellansatz nahmen sie an, daß die He-Oberflächenwechselwirkung sich als Summe von Paarpotentialen zwischen dem He-Atom und den Bindungsmitteln der Oberflächenatome darstellen läßt

$$V(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} \sum_{L\kappa} v_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{L\kappa} - \mathbf{b}_j). \quad (\text{C.19})$$

Hier bezeichnet  $\mathbf{b}_j$  die Koordinaten der  $N_B$  Bindungsmitteln bezogen auf ein Zentralatom. Im Rahmen der oben beschriebenen Näherungen für den Reflexionskoeffizienten führt dies einfach zu einem zusätzlichen Faktor  $|S(Q)|^2$  in (C.14) mit dem Strukturfaktor

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{b}_j}. \quad (\text{C.20})$$

Für die in Kapitel 4.2.5 betrachteten fcc-Oberflächen ist dieser explizit ( $Q = |\mathbf{Q}|$ )

$$\begin{aligned} (100)\text{-}\overline{\Gamma}\overline{\text{X}}: & \frac{1}{2}[1 + \cos(\frac{\pi Q}{2Q_X})] & (100)\text{-}\overline{\Gamma}\overline{\text{M}}: & \cos(\frac{\pi Q}{2Q_M}) \\ (111)\text{-}\overline{\Gamma}\overline{\text{M}}: & \frac{1}{3}[1 + 2 \cos(\frac{\pi Q}{2Q_M})] & (111)\text{-}\overline{\Gamma}\overline{\text{K}}: & \frac{1}{3}[\cos(\frac{2\pi Q}{3Q_K}) + 2 \cos(\frac{\pi Q}{3Q_K})], \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

wobei  $Q_X$ ,  $Q_M$  und  $Q_K$  die Länge der Wellenvektoren  $\overline{\text{X}}$ ,  $\overline{\text{M}}$  und  $\overline{\text{K}}$  bezeichnen.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein, Ann. Phys. **22**, 180 (1907).
- [2] P. Debye, Ann. Phys. **39**, 789 (1912).
- [3] M. Born und T. von Karman, Phys. Z. **13**, 297 (1912).
- [4] M. Born und K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954).
- [5] H. Bilz und W. Kress, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Band 10 von *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Berlin, 1979).
- [6] W. Kress, in *Phonon Dispersion Curves, One-Phonon Densities of States and Impurity Vibrations of Metallic Systems*, Band 26-1 von *Physik Daten*, herausgegeben von H. Behrens und P. Luksch (Fachinformationszentrum, Karlsruhe, 1987).
- [7] S. Baroni, P. Giannozzi und A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
- [8] N. E. Zein, Sov. Phys. Solid State **26**, 1825 (1984).
- [9] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso und P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [10] K. M. Ho und K.-P. Bohnen, Phys. Rev. Lett. **56**, 934 (1986).
- [11] J. Fritsch und U. Schröder, Phys. Rep. **309**, 209 (1999).
- [12] G. Santoro, A. Franchini und V. Bortolani, Phys. Rev. Lett. **80**, 2378 (1998).
- [13] M. Born und J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).

- 
- [14] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss und I. P. Ipatova, *Solid State Physics, Supplement 3* (Academic Press, New York, 1971), S. 1.
- [15] H. Boettger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Physik Verlag, Weinheim, 1983).
- [16] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).
- [17] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- [18] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [19] R. O. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [20] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [21] L. Hedin und B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 2064 (1971).
- [22] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [23] D. D. Koelling und G. O. Arbman, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [24] H. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Berlin, 1984).
- [25] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert und A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [26] M. Weinert, E. Wimmer und A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [27] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B **37**, 10269 (1988).
- [28] M. Methfessel, Phys. Rev. B **38**, 1537 (1988).
- [29] W. C. Topp und J. J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1973).
- [30] M. T. Yin und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **25**, 7403 (1982).
- [31] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652 (1989).

- 
- [32] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [33] G. P. Kerker, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, L189 (1980).
- [34] G. B. Bachelet, D. R. Hamann und M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [35] G. B. Bachelet, D. R. Hamann und M. Schlüter, Phys. Rev. B **29**, 2309 (1984).
- [36] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
- [37] N. Troullier und J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [38] L. Kleinman und D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [39] W. E. Pickett, Computer Physics Reports **9**, 115 (1989).
- [40] S. G. Louie, K.-M. Ho und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **19**, 1774 (1979).
- [41] C.-L. Fu und K. M. Ho, Phys. Rev. B **28**, 5480 (1983).
- [42] C. Elsässer, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. C. T., P. Braun und M. Fähnle, J. Phys. Condens. Matt. **2**, 4371 (1990).
- [43] C. Elsässer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1990.
- [44] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [45] K. Laasonen, R. Pasquarello, R. Car, C. Lee und D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1992).
- [46] M. T. Yin und M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980).
- [47] K. Kunc und R. M. Martin, J. Phys. (Paris) **42**, C6 (1981).
- [48] K. Kunc und R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **48**, 406 (1982).
- [49] M. T. Yin und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **25**, 4317 (1982).
- [50] D. Vanderbilt, S. G. Louie und M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **53**, 1477 (1984).
- [51] D. Vanderbilt, S. G. Louie und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **33**, 8740 (1986).
- [52] W. Frank, C. Elsässer und M. Fähnle, Phys. Rev. Lett. **74**, 1791 (1995).

- [53] G. Kresse, J. Furthmüller und J. Hafner, *Europhys. Lett.* **32**, 729 (1995).
- [54] K. Parlinski, Z. Q. Li und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063 (1997).
- [55] G. J. Ackland, M. C. Warren und S. J. Clark, *J. Phys. Condens. Matt.* **9**, 7861 (1997).
- [56] I. Štich, *Surf. Sci.* **368**, 152 (1996).
- [57] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [58] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [59] G. Kresse und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [60] A. I. Shkrebtii, R. D. Felice, C. M. Bertoni und R. D. Sole, *Phys. Rev. B* **51**, 11201 (1995).
- [61] I. Štich, K. Terakura und B. E. Larson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4491 (1995).
- [62] X. Gonze und J.-P. Vigneron, *Phys. Rev. B* **39**, 13120 (1989).
- [63] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1086 (1995).
- [64] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1096 (1995).
- [65] R. M. Pick, M. H. Cohen und R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).
- [66] R. Resta, *Adv. Solid State Phys.* **25**, 183 (1985).
- [67] M. S. Hybertsen und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **35**, 5585 (1987).
- [68] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).
- [69] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).
- [70] W. R. Hanke, *Phys. Rev. B* **8**, 4585 (1973).
- [71] K. Kunc und E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **29**, 7045 (1984).
- [72] A. Fleszar und R. Resta, *Phys. Rev. B* **31**, 5305 (1985).
- [73] D. K. Blat, N. E. Zein und V. I. Zinenko, *J. Phys. Condens. Matt.* **3**, 5515 (1991).

- [74] N. E. Zein, Phys. Lett. A **161**, 526 (1992).
- [75] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [76] S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **51**, 6773 (1995).
- [77] X. Gonze, D. C. Allan und M. P. Teter, Phys. Rev. Lett. **68**, 3603 (1992).
- [78] X. Gonze, Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).
- [79] X. Gonze und C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
- [80] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. Lett. **69**, 2819 (1992).
- [81] S. Y. Savrasov und E. G. Maksimov, Sov. Phys. Usp. **38**, 737 (1995).
- [82] R. Yu und H. Krakauer, Phys. Rev. B **49**, 4467 (1994).
- [83] H. Krakauer, R. Yu, Q. Zhang, C. Haas, D. Singh und A. Liu, Ferroelectrics **136**, 105 (1992).
- [84] C.-Z. Wang, R. Yu und H. Krakauer, Phys. Rev. B **59**, 9278 (1999).
- [85] S. Wei und M. Y. Chou, Phys. Rev. Lett. **69**, 2799 (1992).
- [86] S. Wei und M. Y. Chou, Phys. Rev. B **50**, 2221 (1994).
- [87] R. Heid und K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B **57**, 7407 (1998).
- [88] R. Heid, K.-P. Bohnen, K. Felix, K. M. Ho und W. Reichardt, J. Phys. C: Solid St. Phys. **10**, 7967 (1998).
- [89] R. Heid, K.-P. Bohnen und W. Reichardt, Physica B **263-264**, 432 (1999).
- [90] R. Heid und K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B **60**, R3709 (1999).
- [91] A. Dal Corso, A. Pasquarello und A. Baldereschi, Phys. Rev. B **56**, R11369 (1997).
- [92] B. Meyer, C. Elsässer und M. Fähnle, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.
- [93] B. Meyer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998.

- [94] P. H. Dederichs, H. Schober und D. J. Sellmyer, in *Landolt-Börnstein: Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces*, herausgegeben von K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege (Springer, Berlin, 1981), Band 13a, Neue Serie, Gruppe III.
- [95] C. M. Varma und W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1094 (1977).
- [96] K.-M. Ho, C. L. Fu und B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **29**, 1575 (1984).
- [97] J. F. Cooke, *Solid State Div. Prog. Rep. Oak Ridge Nat. Lab. Rep. No. 5486*, 13 (1978).
- [98] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **54**, 16470 (1996).
- [99] R. Bauer, A. Schmid, P. Pavone und D. Strauch, *Phys. Rev. B* **57**, 11276 (1998).
- [100] S. P. Rudin, R. Bauer, A. Y. Liu und J. K. Freericks, *Phys. Rev. B* **58**, 14511 (1998).
- [101] D. Strauch, P. Pavone, A. P. Mayer, K. Karch, H. Sterner, A. Schmid, T. Pletl, R. Bauer und M. Schmitt, *Adv. Solid State Phys.* **37**, 99 (1998).
- [102] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov und O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 372 (1994).
- [103] S. Y. Savrasov und D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **54**, 16487 (1996).
- [104] V. N. Antonov, V. Y. Milman und V. V. Z.-T. Nemoshkalenko, *Z. Phys. B* **79**, 223 (1990).
- [105] A. S. Ivanov, M. I. Katsnelson, A. G. Mikhin, Y. N. Osetskii, A. Y. Rumyantsev, A. V. Trefilov, Y. F. Shamanaev und L. I. Yakovenkova, *Phil. Mag. B* **69**, 1183 (1994).
- [106] M. I. Katsnelson, I. I. Naumov, A. V. Trefilov, M. N. Khlopin und K. Y. Khromov, *Phil. Mag. B* **75**, 389 (1997).
- [107] A. Eichler, K.-P. Bohnen, W. Reichardt und J. Hafner, *Phys. Rev. B* **57**, 324 (1998).
- [108] K. Felix, Diplomarbeit, Karlsruhe, 1996.
- [109] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Orlando, 1976).



- 
- [110] K.-M. Ho, C.-L. Fu und B. N. Harmon, Phys. Rev. B **28**, 6687 (1983).
- [111] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **2**, 883 (1970).
- [112] N. Wakabayashi, S. K. Sinha und F. H. Spedding, Phys. Rev. B **4**, 2398 (1971).
- [113] N. Wakabayashi, R. H. Scherm und H. G. Smith, Phys. Rev. B **25**, 5122 (1982).
- [114] S. K. Sinha, T. O. Brun, L. D. Muhlestein und J. Sakurai, Phys. Rev. B **1**, 2430 (1970).
- [115] C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, O. D. McMasters und B. N. Harmon, Phys. Rev. B **18**, 2632 (1978).
- [116] C. Stassis, D. Arch, J. Zarestky, O. D. McMasters und B. N. Harmon, Phys. Rev. B **24**, 730 (1981).
- [117] H. G. Smith und N. Wakabayashi, Solid State Commun. **39**, 371 (1981).
- [118] R. Heid, L. Pintschovius, W. Reichardt und K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B **61**, 12059 (2000).
- [119] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).
- [120] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson und O. Eriksson, Phys. Rev. B **51**, 17431 (1995).
- [121] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1976).
- [122] W. Schaaffs, in *Landolt-Börnstein: Molecular Acoustics*, herausgegeben von K.-H. Hellwege (Springer, Berlin, 1967), Band 5, Neue Serie, Gruppe II.
- [123] G. Simmons und H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* (MIT Press, Cambridge, 1971).
- [124] C. M. Varma und W. Weber, Phys. Rev. B **19**, 6142 (1979).
- [125] K.-P. Bohnen, R. Heid und B. Renker, Phys. Rev. Lett. **86**, 5771 (2001).

- [126] W. Weber, in *Electronic Structure of Complex Systems*, Band 113 von *NATO Advanced Study Institute, Series B*, herausgegeben von S. P. Phariseau und W. M. Temmerman (Plenum, New York, 1984), S. 345.
- [127] A. P. Cracknell, in *Landolt-Börnstein: Electron States and Fermi Surfaces of Elements*, herausgegeben von K.-H. Hellwege und J. L. Olsen (Springer, Berlin, 1981), Band 13c, Neue Serie, Gruppe III.
- [128] O. Jepsen, O. K. Andersen und A. R. Mackintosh, *Phys. Rev. B* **12**, 3084 (1975).
- [129] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum Press, New York, 1986).
- [130] M. D. Stiles, *Phys. Rev. B* **55**, 4168 (1997).
- [131] G. Brusdeylins, R. B. Doak und J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1417 (1980).
- [132] H. Ibach und D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic press, New York, 1982).
- [133] S. Lehwald, J. M. Szeftel, H. Ibach, T. S. Rahman und D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 518 (1983).
- [134] J. P. Toennies, in *Surface Phonons*, Band 21 von *Springer Series in Surface Sciences*, herausgegeben von W. Kress und F. W. de Wette (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991), Kap. 5, S. 111.
- [135] H. Hoinkes, N. Nahr und H. Wilsch, *Surf. Sci.* **88**, 221 (1972).
- [136] G. Armand, J. Lapujoulade und Y. Lejay, *Surf. Sci.* **63**, 143 (1977).
- [137] H. D. Meyer, *Surf. Sci.* **104**, 117 (1981).
- [138] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra und D. Menzel, *Surf. Sci.* **394**, L138 (1997).
- [139] T. Moritz, D. Menzel und W. Widdra, *Surf. Sci.* **427-428**, 64 (1999).

- [140] V. Celli, in *Surface Phonons*, Band 21 von *Springer Series in Surface Sciences*, herausgegeben von W. Kress und F. W. de Wette (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991), Kap. 6, S. 167.
- [141] C. H. Li, S. Y. Tong und D. L. Mills, *Phys. Rev.* **21**, 3057 (1980).
- [142] S. Y. Tong, C. H. Li und D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 407 (1980).
- [143] D. L. Mills, S. Y. Tong und J. E. Black, in *Surface Phonons*, Band 21 von *Springer Series in Surface Sciences*, herausgegeben von W. Kress und F. W. de Wette (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991), Kap. 7, S. 193.
- [144] G. Benedek und L. Miglio, in *Surface Phonons*, Band 21 von *Springer Series in Surface Sciences*, herausgegeben von W. Kress und F. W. de Wette (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991), Kap. 3, S. 37.
- [145] B. C. Clark, R. Herman und R. F. Wallis, *Phys. Rev.* **139**, A 860 (1965).
- [146] F. W. de Wette, in *Surface Phonons*, Band 21 von *Springer Series in Surface Sciences*, herausgegeben von W. Kress und F. W. de Wette (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991), Kap. 4, S. 67.
- [147] R. E. Allen und F. W. de Wette, *Phys. Rev.* **179**, 873 (1969).
- [148] R. E. Allen, F. W. de Wette und A. Rahman, *Phys. Rev.* **179**, 887 (1969).
- [149] S. Y. Tong und A. A. Maradudin, *Phys. Rev.* **181**, 1318 (1969).
- [150] R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **4**, 1648 (1971).
- [151] R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **4**, 1661 (1971).
- [152] J. E. Black und R. F. Wallis, *Phys. Rev. B* **29**, 6972 (1984).
- [153] M. S. Daw und M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
- [154] M. S. Daw und M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [155] S. M. Foiles, M. I. Baskes und M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [156] K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov und M. J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987).

- [157] F. Ercolessi, E. Tosatti und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **57**, 719 (1986).
- [158] F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo, M. Parrinello und E. Tosatti, Phys. Scr. Vol. T **19B**, 399 (1987).
- [159] F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo, M. Parrinello und E. Tosatti, Surf. Sci. **189-190**, 636 (1987).
- [160] E. Tosatti und F. Ercolessi, Mod. Phys. Lett. B **5**, 413 (1991).
- [161] A. Landa, H. Hakkinen, R. N. Barnett, P. Wynblatt und U. Landman, Comp. Mater. Sci. **11**, 245 (1998).
- [162] X. Q. Wang, G. L. Chiarotti, F. Ercolessi und E. Tosatti, Phys. Rev. B **38**, 8131 (1988).
- [163] A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, Europhys. Lett. **10**, 261 (1989).
- [164] B. Voigtländer, S. Lehwald, H. Ibach, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, Phys. Rev. B **40**, 8068 (1989).
- [165] J. S. Nelson, E. C. Sowa und M. S. Daw, Phys. Rev. Lett. **61**, 1977 (1988).
- [166] J. S. Nelson, M. S. Daw und E. C. Sowa, Phys. Rev. B **40**, 1465 (1989).
- [167] K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **65**, 1788 (1990).
- [168] L. Yang und T. S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **67**, 2327 (1991).
- [169] S. Durukanoglu, A. Kara und T. S. Rahman, Phys. Rev. B **55**, 13894 (1997).
- [170] A. Kara, P. Staikov, T. S. Rahman, J. Radnik, R. Biagi und H.-J. Ernst, Phys. Rev. B **61**, 5714 (2000).
- [171] U. Kürpick, A. Kara und T. S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **78**, 1086 (1997).
- [172] U. Kürpick und T. S. Rahman, Surf. Sci. **427-428**, 15 (1999).
- [173] K.-P. Bohnen und K. M. Ho, Surf. Sci. Rep. **19**, 99 (1993).

- [174] K. M. Ho und K.-P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **38**, 12897 (1988).
- [175] J. Schöchlin, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, *Surf. Sci.* **324**, 113 (1995).
- [176] T. Rodach, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, *Surf. Sci.* **209**, 48 (1989).
- [177] K. M. Ho und K.-P. Bohnen, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **54/55**, 229 (1990).
- [178] Y. Chen, S. Y. Tong, J.-S. Kim, L. L. Kesmodel, T. Rodach, K. P. Bohnen und K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **44**, 11394 (1991).
- [179] T. Rodach, Dissertation, Karlsruhe, 1991.
- [180] T. Rodach, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, *Surf. Sci.* **296**, 123 (1993).
- [181] K.-P. Bohnen, A. Eichler und J. Hafner, *Surf. Sci.* **368**, 222 (1996).
- [182] M. Yamamoto, C. T. Chan und K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **53**, 13772 (1996).
- [183] R. Biswas und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2291 (1986).
- [184] P. J. Feibelman und D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **179**, 153 (1987).
- [185] P. J. Feibelman und D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **182**, 411 (1987).
- [186] P. J. Feibelman und D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **186**, 460 (1987).
- [187] D. R. Hamann und P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **37**, 3847 (1988).
- [188] K. Gundersen, B. Hammer, K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **285**, 27 (1993).
- [189] P. J. Feibelman, J. Hafner und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **58**, 2179 (1998).
- [190] H. Katagiri, T. Uda und K. Terakura, *Surf. Sci.* **424**, 322 (1999).
- [191] D. R. Alfonso, J. A. Snyder, J. E. Jaffe, A. C. Hess und M. Gutowski, *Surf. Sci.* **453**, 130 (2000).
- [192] B. Kohler, P. Ruggerone und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **56**, 13503 (1997).
- [193] X. W. Wang und W. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1452 (1987).

- [194] X. W. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho und W. Weber, Phys. Rev. Lett. **60**, 2066 (1988).
- [195] A. G. Eguiluz, Phys. Rev. B **35**, 5473 (1987).
- [196] A. G. Eguiluz, A. A. Maradudin und R. F. Wallis, Phys. Rev. Lett. **60**, 309 (1988).
- [197] J. A. Gaspar und A. G. Eguiluz, Phys. Rev. B **40**, 11976 (1989).
- [198] A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro, V. Celli, A. G. Eguiluz, J. A. Gaspar, M. Gester, A. Lock und J. P. Toennies, Phys. Rev. B **47**, 4691 (1993).
- [199] A. A. Quong, A. A. Maradudin, R. F. Wallis, J. A. Gaspar, A. G. Eguiluz und G. P. Alldredge, Phys. Rev. Lett. **66**, 743 (1991).
- [200] C. Bungaro, S. de Gironcoli und S. Baroni, Phys. Rev. Lett. **77**, 2491 (1996).
- [201] J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni und M. Scheffler, Phys. Rev. B **59**, 970 (1999).
- [202] M. Lazzeri und S. de Gironcoli, Surf. Sci. **402-404**, 715 (1998).
- [203] M. Lazzeri und S. de Gironcoli, Surf. Sci. **454-456**, 442 (2000).
- [204] M. Lazzeri und S. de Gironcoli, Phys. Rev. Lett. **81**, 2096 (1998).
- [205] J. L. Whitten und H. Yang, Surf. Sci. Rep. **24**, 55 (1996).
- [206] Y. Chen, S. Y. Tong, K. P. Bohnen, T. Rodach und K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **70**, 603 (1993).
- [207] R. Bechmann, R. F. S. Hearmon und S. K. Kurtz, in *Landolt-Börnstein: Elastic, Piezoelectric, Piezooptic, Electrooptic Constants, and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystal*, herausgegeben von K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege (Springer, Berlin, 1969), Band 2, Neue Serie, Gruppe III.
- [208] W. A. Kamitakahara und B. N. Brockhouse, Phys. Lett. **29A**, 639 (1969).
- [209] W. Drexel, Z. Phys. **255**, 281 (1972).
- [210] T. Ning, Q. Yu und Y. Ye, Surf. Sci. **206**, L857 (1988).
- [211] H. L. Davis und J. R. Noonan, Surf. Sci. **126**, 245 (1983).

- [212] E. Holub-Krappe, K. Horn, I. W. M. Frenken, R. L. Krans und J. F. van der Veen, *Surf. Sci.* **188**, 335 (1987).
- [213] B. W. Busch und T. Gustafsson, *Surf. Sci.* **407**, 7 (1998).
- [214] G. Bracco, R. Tatarek, F. Tommasini, U. Linke und M. Persson, *Phys. Rev. B* **36**, 2928 (1987).
- [215] R. Tatarek, G. Bracco, F. Tommasini, A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro und R. F. Wallis, *Surf. Sci.* **211/212**, 314 (1989).
- [216] F. Stietz, G. Meister, A. Goldmann und J. A. Schaefer, *Surf. Sci.* **339**, 1 (1995).
- [217] A. V. Bertsch, E. V. Chulkov, S. V. Eremeev, A. G. Lipnitskii, G. G. Rusina und I. Y. Sklyadneva, *Vacuum* **46**, 625 (1995).
- [218] G. Bracco, L. Bruschi, L. Pedemonte und R. Tatarek, *Surf. Sci.* **377-379**, 325 (1997).
- [219] L. Yang und T. S. Rahman, *Surf. Sci.* **215**, 147 (1989).
- [220] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **2**, 128 (1934).
- [221] H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
- [222] M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, *Z. Phys. B* **65**, 71 (1986).
- [223] S. Lehwald, F. Wolf, H. Ibach, B. M. Hall und D. L. Mills, *Surf. Sci.* **192**, 131 (1987).
- [224] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **51**, 17867 (1995).
- [225] M. Balden, S. Lehwald, H. Ibach, A. Ormeci und D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **46**, 4172 (1992).
- [226] R. B. Doak, U. Harten und J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 578 (1983).
- [227] V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 429 (1984).
- [228] U. Harten, J. P. Toennies und C. Wöll, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **80**, 137 (1985).
- [229] U. Harten, J. P. Toennies, C. Wöll und G. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2308 (1985).

- [230] K. Kern, R. David, R. L. Palmer, G. Comsa und T. S. Rahman, *Phys. Rev. B* **33**, 4334 (1986).
- [231] V. Bortolani, G. Santoro, U. Harten und J. P. Toennies, *Surf. Sci.* **148**, 82 (1984).
- [232] V. Bortolani, A. Franchini, G. Santoro, J. P. Toennies, C. Wöll und G. Zhang, *Phys. Rev. B* **40**, 3524 (1989).
- [233] C. T. Chan, K. M. Ho und K.-P. Bohnen, *Handbook of Surface Science* **1**, 101 (1996).
- [234] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **325**, 207 (1995).
- [235] A. Eichler, J. Hafner, J. Furthmüller und G. Kresse, *Surf. Sci.* **346**, 300 (1996).
- [236] V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro, *Surf. Sci.* **152/153**, 811 (1985).
- [237] C. S. Jayanthi, H. Bilz, W. Kress und G. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 795 (1987).
- [238] C. Kaden, P. Ruggerone, J. P. Toennies, G. Zhang und G. Benedek, *Phys. Rev. B* **46**, 13509 (1992).
- [239] B. G. Dick, Jr. und A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [240] W. Weber, *Phys. Rev. B* **15**, 4789 (1977).
- [241] B. M. Hall, D. L. Mills, M. H. Mohamed und L. L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* **38**, 5856 (1988).
- [242] J. A. Gaspar, A. G. Eguiluz, M. Gester, A. Lock und J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 337 (1991).
- [243] G. Benedek, J. Ellis, N. S. Luo, A. Reichmuth, P. Ruggerone und J. P. Toennies, *Phys. Rev. B* **48**, 4917 (1993).
- [244] A. Franchini, G. Santoro, V. Bortolani, A. Bellman, D. Cvetko, L. Floreano, A. Morgante, M. Peloi, F. Tommasini und T. Zambelli, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 67 (1994).
- [245] N. Bunjes, N. S. Luo, P. Ruggerone, J. P. Toennies und G. Witte, *Phys. Rev. B* **50**, 8897 (1994).



- [246] K. H. Rieder, G. Parschau und B. Burg, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1059 (1993).
- [247] J. F. Annett und R. Haydock, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 838 (1984).
- [248] N. Esbjerg und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 807 (1980).
- [249] M. Petersen, S. Wilke, P. Ruggerone, B. Kohler und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 995 (1996).
- [250] G. Santoro, A. Franchini, V. Bortolani, D. L. Mills und R. F. Wallis, *Surf. Sci.* **478**, 99 (2001).
- [251] P. Moretto, M. Rocca, U. Valbusa und J. Black, *Phys. Rev. B* **41**, 12905 (1990).
- [252] L. Yang, T. S. Rahman und M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **44**, 13725 (1991).
- [253] N. Cabrera, V. Celli und R. Manson, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 346 (1969).
- [254] A. Chizmeshya und E. Zaremba, *Surf. Sci.* **268**, 433 (1992).
- [255] G. P. Brivio und M. I. Trioni, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 231 (1999).
- [256] M. I. Trioni, S. Marcotulio, G. Santoro, V. Bortolani, G. Palumbo und G. P. Brivio, *Phys. Rev. B* **58**, 11043 (1998).
- [257] M. I. Trioni, F. Montalenti und G. P. Brivio, *Surf. Sci.* **401**, L383 (1998).
- [258] C. Stampfl und M. Scheffler, *Surf. Sci.* **433**, 119 (1999).
- [259] T. E. Madey, H. A. Engelhardt und D. Menzel, *Surf. Sci.* **48**, 304 (1975).
- [260] D. Menzel, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 835 (1999).
- [261] C. Stampfl und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **54**, 2868 (1996).
- [262] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3371 (1996).
- [263] P. He und K. Jacobi, *Phys. Rev. B* **55**, 4751 (1997).
- [264] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held und D. Menzel, *Surf. Sci.* **222**, 451 (1989).

- [265] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos und D. Menzel, *Surf. Sci.* **220**, 43 (1989).
- [266] T. S. Rahman, A. B. Anton, N. R. Avery und W. H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1979 (1983).
- [267] W. J. Mitchell, Y. Wang, M. Schick und W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **102**, 8185 (1995).
- [268] J. Braun, K. L. Kostov, W. G., L. Surnev, J. G. Skofronick, S. A. Safron und C. Wöll, *Surf. Sci.* **372**, 132 (1997).
- [269] T. Moritz, W. Widdra, D. Menzel, K.-P. Bohnen und R. Heid, eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.*
- [270] P. J. Feibelman, J. E. Houston, H. L. Davis und D. G. O'Neill, *Surf. Sci.* **302**, 81 (1994).
- [271] D. Menzel, *Surf. Sci.* **318**, 437 (1994).
- [272] M. Y. Chou und J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **35**, 2124 (1987).
- [273] M. Methfessel, D. Hennig und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
- [274] W. Mannstadt und A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **57**, 13289 (1998).
- [275] G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür und D. Menzel, *Surf. Sci.* **129**, 92 (1983).
- [276] H. Over, H. Bludau, M. Skottke-Klein, G. Ertl, W. Moritz und C. T. Campbell, *Phys. Rev. B* **45**, 8638 (1992).
- [277] R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **6**, 632 (1972).
- [278] J. E. Black, F. C. Shanes und R. F. Wallis, *Surf. Sci.* **133**, 199 (1983).
- [279] J. P. Woods und J. L. Erskine, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1414 (1986).
- [280] C. Z. Wang, A. Fasolino und E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1845 (1987).
- [281] A. Fasolino und E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **35**, 4264 (1987).
- [282] H. Ibach und D. Bruchman, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 958 (1978).

- [283] G. Witte, J. P. Toennies und C. Wöll, Surf. Sci. **323**, 228 (1995).
- [284] T. Moritz, D. Menzel und W. Widdra, private Mitteilung.
- [285] G. D. Mahan und A. A. Lucas, J. Chem. Phys. **68**, 1344 (1978).
- [286] T. Moritz, D. Menzel und W. Widdra, private Mitteilung.
- [287] J.-H. Cho und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **78**, 1299 (1997).
- [288] J. Xie und M. Scheffler, Phys. Rev. B **57**, 4768 (1998).
- [289] A. N. Al-Rawi, A. Kara, P. Staikov, C. Ghosh und T. S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **86**, 2074 (2001).
- [290] O. Jepsen und O. K. Andersen, Solid State Commun. **9**, 1763 (1971).
- [291] G. Lehmann und M. Taut, Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 469 (1972).
- [292] P. E. Blöchl, O. Jepsen und O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [293] M. J. Gillan, J. Phys. Condens. Matt. **1**, 689 (1989).
- [294] M. Methfessel und A. T. Paxton, Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [295] C. Elsässer, M. Fähnle, C. T. Chan und K. M. Ho, Phys. Rev. B **49**, 13975 (1994).
- [296] S. G. Louie, S. Froyen und M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [297] C. G. Broyden, Math. Comput. **19**, 577 (1965).
- [298] P. Bendt und A. Zunger, Phys. Rev. B **26**, 3114 (1982).
- [299] D. Vanderbilt und S. G. Louie, Phys. Rev. B **30**, 6118 (1984).
- [300] D. D. Johnson, Phys. Rev. B **38**, 12807 (1988).
- [301] R. Manson und V. Celli, Surf. Sci. **24**, 495 (1971).
- [302] D. Eichenauer und J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **85**, 532 (1986).
- [303] V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro, G. Benedek und V. Celli, Surf. Sci. **128**, 249 (1983).

- [304] V. Bortolani, A. Franchini, N. Garcia, F. Nizzoli und G. Santoro, *Phys. Rev. B* **28**, 7358 (1983).
- [305] K. T. Tang und J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
- [306] A. Chizmeshya und E. Zaremba, *Surf. Sci.* **220**, 443 (1989).