

KfK 4858
April 1991

Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen für Metalle mit schmalen d-Bändern

Bulk- und Oberflächeneigenschaften

Th. Rodach
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4858

Selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen für
Metalle mit schmalen d-Bändern
Bulk- und Oberflächeneigenschaften*

Th. Rodach

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte
Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Mit Totalen-Energie-Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie wurden die Bulk- und Oberflächeneigenschaften von Kupfer unter Verwendung eines nichtlokalen Pseudopotentials ab initio berechnet. Wegen der schmalen d-Bänder von Kupfer erforderte dies umfangreiche Modifikationen der bisher üblichen Methode zur Behandlung der Ladungsdichte. Nach der Berechnung der Bulkigenschaften folgte eine systematische Studie der Struktur und Dynamik der Cu(110)-, Cu(100)-sowie Cu(111)-Oberfläche. Es wurden die Relaxation, die Oberflächenenergie und die Elektronenaustrittsarbeit bestimmt. Sodann wurden die Oberflächenkraftkonstanten und -phononen dieser drei Cu-Oberflächen sowie zum Vergleich auch der Ag(111)-Oberfläche untersucht. Soweit experimentelle Daten vorhanden sind, befinden sich diese in guter Übereinstimmung mit den berechneten Ergebnissen.

Abstract

Total-energy calculations in the framework of density-functional theory were used to calculate bulk and surface properties of copper ab initio. A non-local first-principles pseudopotential was employed. The narrow d-bands of copper made extensive modifications of the standard method for treating the charge density necessary. Determination of bulk properties was followed by a systematic study of structure and dynamics of the Cu(110)-, Cu(100)- and Cu(111)-surface. Relaxation, surface energy and workfunction as well as surface force constants were obtained. These allowed the parameter free calculation of surface phonons. For comparison also Ag(111) was studied. The calculated results are in excellent agreement with the available experimental information.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. METHODE	7
2.1 Eine kurze Einführung in die Dichtefunktional- theorie	7
2.2 Verwendung eines Pseudopotentials in der Dichtefunktionaltheorie	11
2.3 Formulierung der Dichtefunktionaltheorie bei Verwendung einer gemischten Basis	15
2.3.1 Bandstruktur	15
2.3.2 Berechnung der Ladungsdichte	19
2.3.3 Methoden zur Konvergenzerzeugung bzw. -beschleunigung	24
2.3.4 Hellmann-Feynman-Kraft	26
3. KUPFER: PSEUDOPOTENTIAL UND BULKERGEBNISSE	29
3.1 Konstruktion eines Cu-Pseudopotentials	29
3.2 Bulkeigenschaften von Kupfer	33
4. DIE NIEDRIG INDIZIERTEN FCC-OBERFLÄCHEN	37
4.1 Allgemeines	37
4.2 Struktur	41
4.3 Oberflächenenergie und Elektronenaustrittsarbeit	47
4.4 Kraftkonstanten und Phononen	49
4.4.1 Einführung	49
4.4.2 Cu(110)-Oberfläche	55
4.4.3 Cu(100)-Oberfläche	66
4.4.4 Cu(111)-Oberfläche	80
4.4.5 Ag(111)-Oberfläche	91

5. ZUSAMMENFASSUNG	96
ANHANG:	
Ergebnisse für Cu-Bulk in Abhängigkeit verschiedener Cut offs	98
LITERATURVERZEICHNIS	101

1. EINLEITUNG

Bei den Methoden zur Untersuchung der Grundzustandseigenschaften von Festkörpern haben selbstkonsistente Pseudopotentialrechnungen große Bedeutung gewonnen /1/. Ein Grund hierfür liegt sicherlich in der erreichbaren hohen Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode. Der Anwendungsbereich hat sich, bedingt durch die rasante Steigerung der Rechenleistung von Supercomputern in den letzten Jahren, deutlich erweitert. Fragestellungen von erheblicher Komplexität können heute mit der Pseudopotentialmethode angegangen werden /2/. Dazu zählen die in dieser Arbeit behandelten Untersuchungen von Oberflächen.

Die Physik der Ober- und Grenzflächen hat in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren. Die enorme technologische Bedeutung dieses Gebiets war sicher eine wesentliche Ursache hierfür. So sind beispielsweise in der Mikroelektronik Halbleiteroberflächen von grundlegender Bedeutung. Die zunehmenden Fortschritte in der Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen sind eng mit dem fortschreitenden Verständnis von Ober- und Grenzflächen verknüpft. In den Werkstoffwissenschaften spielt die Frage der Vergütung von Oberflächen durch geeignete Behandlung oder Beschichtung eine große Rolle. Bei Metalloberflächen denkt man sofort an Korrosion und heterogene Katalyse. Letztere ist insbesondere bei Übergangsmetallen von großer technischer Bedeutung.

Doch auch für die Grundlagenforschung sind Oberflächen von erheblichem Interesse. Aufgrund der geänderten Symmetrie und reduzierten Zahl von Nachbaratomen an der Oberfläche ändern sich die strukturellen, dynamischen und elektronischen Eigenschaften im Vergleich zum Kristallinnern. Die Reduzierung von 3 auf 2 Dimensionen kann zu grundlegenden Unterschieden führen. Man denke etwa an Phasenübergänge.

Die experimentelle Untersuchung von Oberflächen stellt hohe Anforderungen. Entscheidende Voraussetzung ist die Präparation sauberer und wohldefinierter Oberflächen. Die standardmäßige Lösung dieses Problems wurde durch die Entwicklungen der Ultrahochvakuumtechnik sowie der Oberflächenanalytik in den letzten Jahren wesentlich erleichtert. Dies war die Grundlage für die bei der experimentellen Untersuchung von Oberflächen erzielten Fortschritte. Heute steht eine Vielzahl wohletablierter experimenteller Methoden zur Untersuchung von Oberflächen zur Verfügung. Zum Teil handelt es sich hierbei um „traditionelle“ Methoden zur Untersuchung von Bulkeigenschaften, deren

Oberflächenempfindlichkeit durch die Wahl der Versuchsbedingungen erreicht wird. Andere Methoden sind von Natur aus oberflächensensitiv, etwa die Streuung niederenergetischer Elektronen (LEED) /3/ oder von Heliumatomen /4/.

Auch in der Theorie der Oberflächen wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. Die grundlegende Bedeutung von Oberflächen war zwar schon lange bekannt, genauere Untersuchungen scheiterten aber in der Regel an den begrenzten Rechenmöglichkeiten. Durch die stürmische Entwicklung der Supercomputer in den letzten Jahren wurde dieses Hindernis beseitigt.

Eine einfache, näherungsweise Beschreibung einer Oberfläche erfolgte im Rahmen des Jellium-Modells /5/, einer semiempirischen Methode wie dem Glue Modell /6/ oder der Embedded-Atom-Methode (EAM) /7/ sowie der Effective-Medium-Theorie (EMT) /8/. Die Anwendung des Jellium-Modells ist auf dichtgepackte Oberflächen sowie Systeme mit schwacher Elektron-Ion-Wechselwirkung beschränkt. EMT verwendet jelliumbezogene Größen zur Beschreibung des Systems, während die beiden semiempirischen Modelle auf einem Fit an gemessene oder berechnete Bulkdaten beruhen. Wie ein Vergleich der in Kapitel 4 dieser Arbeit angegebenen EAM-Ergebnisse zeigt, hängen diese empfindlich von den Details der Fitprozedur ab. Sowohl EAM als auch EMT behandeln die Ladungsdichte nicht selbstkonsistent, sondern konstruieren sie aus den überlappenden atomaren Ladungsdichten. Diese Vorgehensweise ist sicherlich problematisch bei Systemen mit starker Umverteilung der Ladungsdichte, wie z.B. den offenen FCC(110)-Oberflächen.

Der Vorteil der im letzten Abschnitt diskutierten Methoden besteht in ihrer einfachen Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von Systemen. Die Ergebnisse haben aber meist mehr qualitativen als quantitativen Charakter. Quantitativ zuverlässige Ergebnisse kann man mit ab initio-Methoden erhalten, allerdings um den Preis wesentlich höheren Rechenaufwandes. Solche Rechnungen können entweder über die direkte Berechnung der Totalen Energie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie /9/ oder über die Dielektrische Antwortfunktion /10/ erfolgen. Letztere Methode wurde bis jetzt jedoch nur für Al- und Na-Oberflächen angewandt und ist in ihrer derzeitigen Form auf lokale Potentiale zur Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung beschränkt. Unter den direkten Methoden ist die Verwendung einer Superzelle geeignet für die Untersuchung reiner Oberflächen sowie Adsorbat/Substrat-Systemen kommensurabler Periodizität. Dabei wird die durch die Oberfläche zerstörte Periodizität in der dritten Dimension durch die Verwendung einer großen Elementarzelle künstlich wiederhergestellt. Als verbreitete Implementierungen sind in diesem Zusammen-

hang die Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) /11/- sowie die Pseudopotentialmethode zu nennen. Letztere wird in dieser Arbeit verwendet und in Kapitel 2 noch ausführlich beschrieben. Um den Überblick abzurunden, sollen hier noch kurz zwei weitere Methoden erwähnt werden: Keinen Einschränkungen hinsichtlich der Periodizität unterliegt man bei Anwendung einer Clustergeometrie /12/, allerdings wird hier die Oberfläche nur näherungsweise beschrieben. Für die Behandlung eines räumlich kompakten Adsorbats auf einem ausgedehnten Substrat hat sich die sogenannte „Matrix Greensfunktion“ /13/ bewährt.

In dieser Arbeit werden die reinen niedrig indizierten Oberflächen von Kupfer im Rahmen der Pseudopotentialmethode untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Struktur sowie den Oberflächenphononen. Die Oberflächen der drei Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold haben in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden. So rekonstruieren die reinen Au(110)-, Au(100)- sowie Au(111)-Oberflächen, bei den entsprechenden Kupfer- und Silberoberflächen tritt lediglich eine Relaxation ein. In den letzten Fällen kann man jedoch meist eine Rekonstruktion durch geeignete Adsorbate, z.B. Alkalimetalle, Wasserstoff oder Sauerstoff, herbeiführen. Bei den Oberflächenphononen steht experimentelle Information in der Regel nur für wenige spezielle Moden zur Verfügung. Ein eindeutiger Rückschluß auf mikroskopische Größen, wie z.B. atomare Kraftkonstanten, ist auf der Basis der vorhandenen Daten meist nicht möglich. So wurden insbesondere die experimentellen Ergebnisse /14/ für die Phononen der (111)-Edelmetalloberflächen kontrovers interpretiert /15/. Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung der reinen Cu(110)-, Cu(100)- sowie Cu(111)-Oberflächen im Hinblick auf Struktur und Phononen. Damit soll zum einen das Verständnis der niedrig indizierten FCC-Oberflächen allgemein gefördert werden, andererseits aber auch das verfügbare Datenmaterial speziell für die Kupferoberflächen erweitert werden. Dies erleichtert auch die Interpretation und Bewertung experimenteller Ergebnisse. Das Verständnis der reinen Kupferoberflächen ist zudem Voraussetzung weitergehender Untersuchungen, wie z.B. adsorbatbedeckter Cu-Oberflächen oder Vergleichen mit anderen Edelmetalloberflächen.

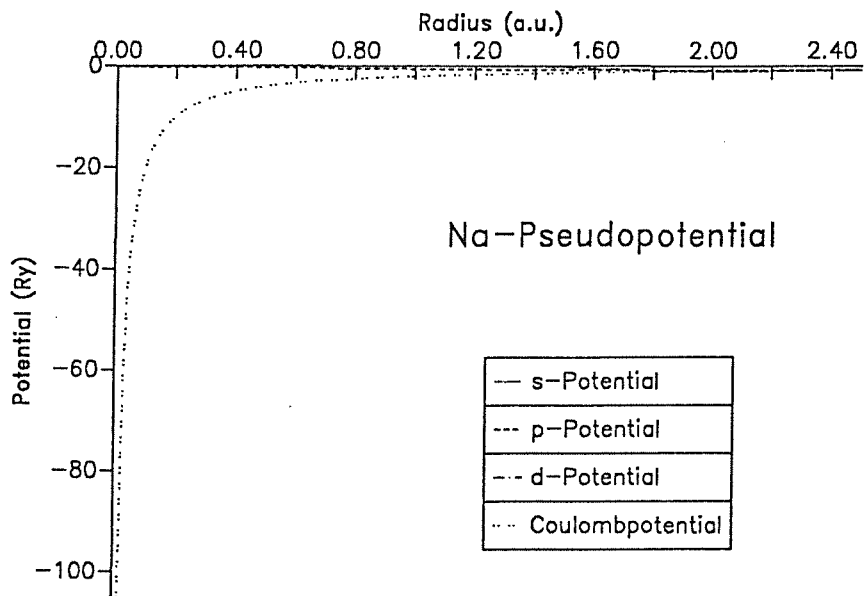
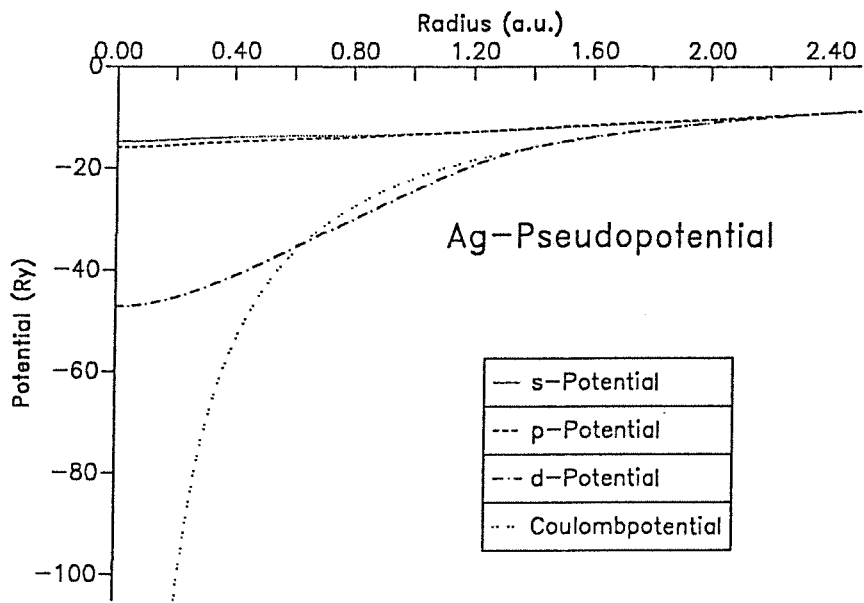
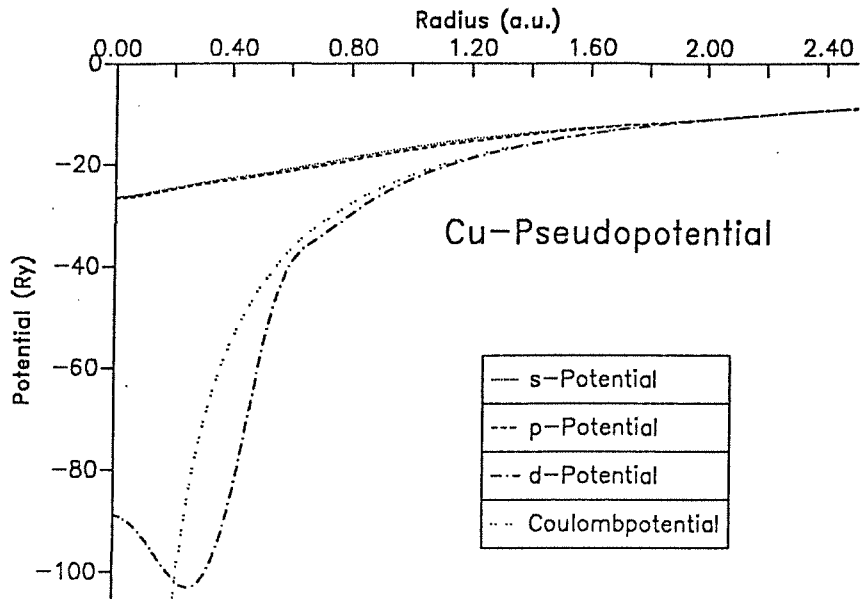
Die Ergebnisse für die Kupferoberflächen beruhen auf Totalen-Energie-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Dabei wurde die Pseudopotentialmethode für eine Superzellegeometrie angewandt. Die Rechnung erfolgte ab initio, d.h. die einzige notwendige Anfangsinformation ist die Kernladungszahl Z . Bei Kupfer handelt es sich um ein Übergangsmetall mit schmalen d -Bändern. Da ein solches Metall sowohl delokalisierte s - und p -Elektronen als auch lokalisierte d -Elektronen enthält, ist die Verwendung einer gemischten Basis /16/ bestehend aus Ebenen Wellen und lokalisierten Basisfunktionen

erforderlich. Bei den bisherigen Implementierungen wurden die Vorteile der gemischten Basis nur bei der Lösung des Eigenwertproblems voll ausgenutzt. Die Konstruktion der Ladungsdichte erfolgte über den Umweg einer Fourierentwicklung auch der lokalisierten Anteile. Je schmaler die d-Bänder, desto größer ist der mit dieser Vorgehensweise verbundene Aufwand. Im Falle von Kupfer mit seinen schmalen d-Bändern würde der Aufwand für die Oberflächenrechnungen in der dafür erforderlichen großen Elementarzelle das vertretbare Maß übersteigen. Für die vorliegende Arbeit wurde die Behandlung der Ladungsdichte optimiert. Die rechenaufwendige Fouriertransformation der lokalisierten Anteile wird vermieden, die entsprechenden Rechnungen werden im Ortsraum durchgeführt.

In Abbildung 1.1a ist das bei den Rechnungen verwendete Kupferpseudopotential abgebildet. Es handelt sich um ein nichtlokales Potential mit unterschiedlichen Anteilen für s-, p- und d-Elektronen. Zusätzlich eingezeichnet ist das Coulombpotential, gegen welches das Pseudopotential für $r \rightarrow \infty$ konvergiert. Deutlich zu erkennen ist das tiefe und scharf gepeakte d-Potential für Kupfer, welches letztlich zu den schmalen d-Bändern führt. Zum Vergleich ist in Abbildung 1.1b das Silberpseudopotential dargestellt /17/. Hier verläuft das d-Potential schon wesentlich flacher. Dies demonstriert den Unterschied zwischen einem Übergangsmetall mit normalen und einem mit schmalen d-Bändern. Bei Kupfer war die optimierte Programmversion unabdingbare Voraussetzung für die Oberflächenrechnungen, bei Silber wurden solche Rechnungen auch bereits mit der alten Programmversion durchgeführt, allerdings bringt auch hier die neue Version deutliche Einsparungen. Schließlich ist in Abbildung 1.1c noch das Pseudopotential eines typischen Nahezu-freien-Elektronengas-Metalls, nämlich Natrium, dargestellt /18/. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde der gleiche Maßstab gewählt. Das Na-Pseudopotential fällt praktisch mit der Abzisse zusammen und ist bei diesem Maßstab kaum noch zu erkennen.

Abbildung 1.1 (nächste Seite)

Pseudopotentiale für a) Kupfer, b) Silber und c) Natrium. Dargestellt ist jeweils der Anteil für s-, p- bzw. d-Elektronen sowie das Coulombpotential, gegen welches das Pseudopotential für $r \rightarrow \infty$ konvergiert.



Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im nächsten Kapitel wird die verwendete Methode beschrieben. Dazu werden zunächst die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie sowie der Pseudopotentialmethode kurz skizziert, anschließend folgt eine genaue Beschreibung der Implementierung dieser Methode in den verwendeten Programmen. Im folgenden Kapitel 3 werden die Konstruktion des Kupferpseudopotentials sowie die Ergebnisse der Kupfer-Bulkrechnungen beschrieben. Kapitel 4 ist ausführlich den Eigenschaften der Cu(110)-, Cu(100)- sowie Cu(111)-Oberfläche gewidmet. Nach Relaxation, Oberflächenenergie und Elektronenaustrittsarbeit werden die Ergebnisse für die Oberflächenphononen vorgestellt. Bei letzteren werden zusätzlich noch Ergebnisse für die Ag(111)-Oberfläche angegeben. Abschließend werden die Resultate zusammenfassend diskutiert.

2. METHODE

2.1 Eine kurze Einführung in die Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde von Hohenberg, Kohn und Sham in drei grundlegenden Arbeiten entwickelt /19,20,21/. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die DFT gegeben. Eine ausführlichere Darstellung findet man z.B. in /9/. In diesem Kapitel werden atomare Einheiten benutzt, die Einheit der Energie ist ein Rydberg, Spinkoordinaten werden unterdrückt.

Es wird ein System von N Elektronen unter dem Einfluß eines äußeren Potentials $V(\mathbf{r})$ betrachtet. Unter Verwendung der Feldoperatoren $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$ und $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ lautet der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int \nabla \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \nabla \hat{\psi}(\mathbf{r}) d^3r + \int V(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d^3r \\ & + \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (2.1)$$

und der Dichteoperator

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Sei ϕ der Grundzustand des Systems; die zugehörige Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ berechnet sich als Erwartungswert

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \phi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \phi \rangle \quad (2.3)$$

Die DFT beruht nun im wesentlichen auf zwei Theoremen:

(i) Die Grundzustandsenergie E ist ein Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$, d.h.

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.4)$$

(ii) Das Energiefunktional $E[\rho]$ hat ein Minimum, das gleich der Grundzustandsenergie bei der Grundzustandsdichte des Systems ist.

Man weiß nun zwar, daß ein solches Energiefunktional existiert, kann es aber nur näherungsweise angeben. Dazu schreibt man $E[\rho]$ üblicherweise in der Form

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (2.5)$$

wobei $T_s[\rho]$ die kinetische Energie eines nicht-wechselwirkenden Elektronengases und $E_{xc}[\rho]$ die sogenannte Austausch- und Korrelationsenergie ist. Es ist somit gelungen, das Vielteilchenproblem auf das Minimieren des Energie-

funktional (2.5) zurückzuführen, wobei die ganze Komplexität des Problems nun in $E_{xc}[\rho]$ steckt. Die Existenz des Funktionals E_{xc} ist gesichert, man kennt aber nicht dessen exakte Form. Es ist auch zu erwarten, daß der exakte Ausdruck für E_{xc} sehr kompliziert und für praktische Rechnungen nicht mehr handhabbar wäre. Der Erfolg der Dichtefunktionaltheorie beruht nun darauf, daß man für E_{xc} leistungsfähige und einfach zu handhabende Näherungen angeben kann. Das Funktional $T_s[\rho]$ dagegen kann, wie später noch gezeigt wird, exakt behandelt werden.

Für die Austausch- und Korrelationsenergie $E_{xc}[\rho]$ ist die Lokale-Dichte-Näherung am verbreitetsten, bei der man für den Fall langsam veränderlicher Dichte setzt

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad , \quad (2.6)$$

wobei $\varepsilon_{xc}(\rho)$ die Austausch- und Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases der Dichte ρ ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Lokale-Dichte-Näherung selbst in Fällen, bei denen die Voraussetzung langsam veränderlicher Dichte nicht erfüllt ist, noch gute Resultate liefert. Für ε_{xc} gibt es geeignete Näherungsformeln. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wird die Formel von Hedin-Lundquist /22/ verwendet:

$$\varepsilon_{xc} = - \frac{0.916}{r_s} - 0.045 \left\{ \left[1 + \left(\frac{r_s}{21} \right)^3 \right] \ell n \left(1 + \frac{21}{r_s} \right) + \frac{r_s}{42} - \left(\frac{r_s}{21} \right)^2 - \frac{1}{3} \right\} \quad (2.7)$$

Dabei ist r_s der Wigner-Seitz-Radius, gegeben durch

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.8)$$

Durch Minimieren des Energiefunktionals $E[\rho]$, Gl. (2.5) unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N \quad (2.9)$$

erhält man, wie Kohn und Sham gezeigt haben, eine Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.10a)$$

mit einem effektiven Potential

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.10b)$$

und

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10c)$$

wobei die ψ_n in der Summe die Einteilchenwellenfunktionen zu den N niedrigsten Eigenwerten ϵ_n aus Gl. (2.10a) sind. Die Kohn-Sham-Gleichungen (2.10) können iterativ gelöst werden: Ausgehend von einem Startpotential löst man (2.10a), berechnet aus (2.10c) $\rho(\mathbf{r})$ und dann aus (2.10b) das neue V_{eff} , löst (2.10a) für das neue V_{eff} , usw., bis das alte und das neue Potential einer Iteration in einer vorgegebenen Genauigkeit übereinstimmen.

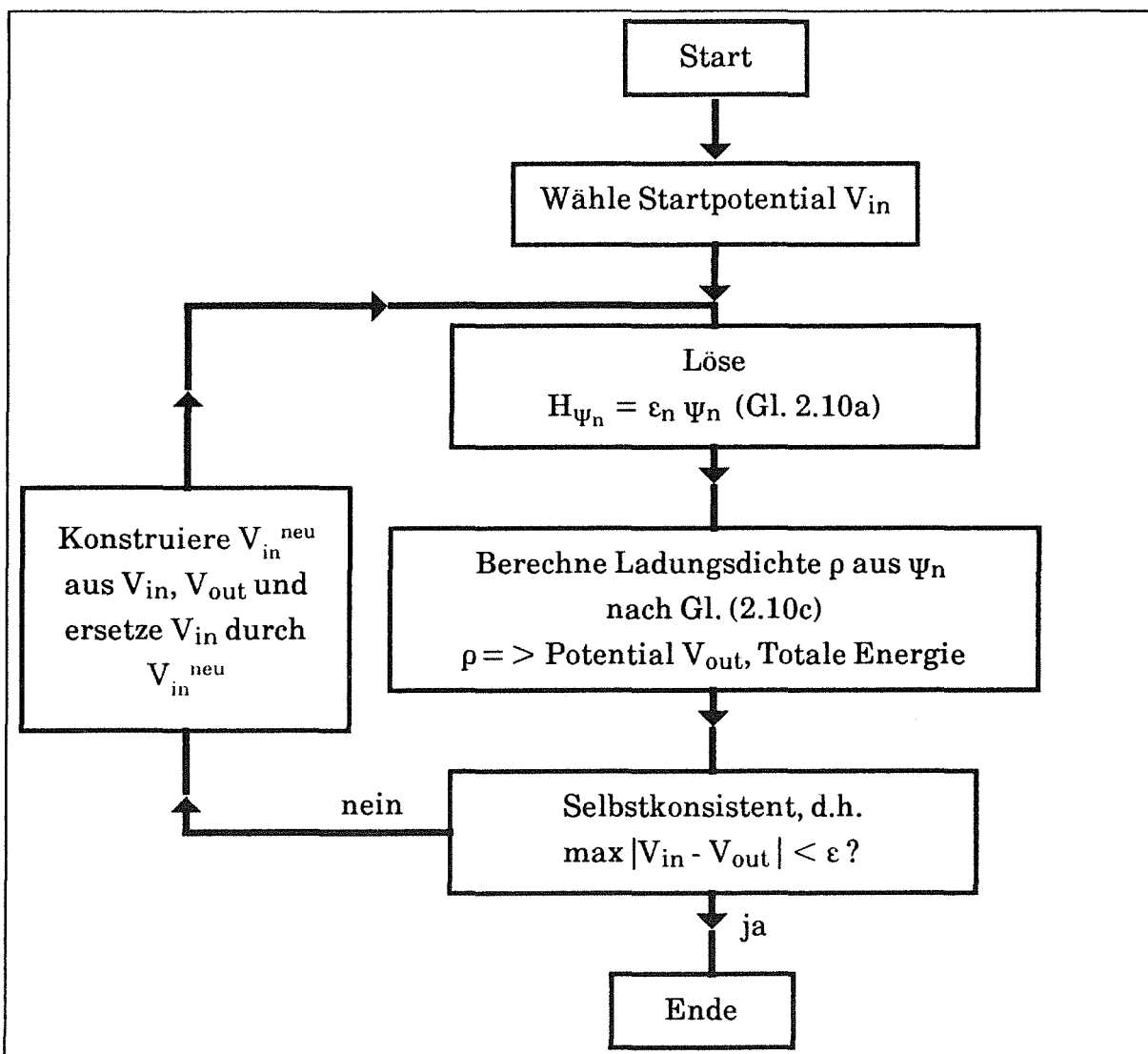


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des Iterationsprozesses zum Bestimmen der selbstkonsistenten Lösung in der Dichtefunktionaltheorie.

Aus (2.10a) erhält man nach Multiplikation mit ψ_n^* , Integration über \mathbf{r} und Summation, wobei die Orthonormalität der Eigenzustände ausgenutzt wird, für die ε_n die Beziehung

$$\sum_{n=1}^N \varepsilon_n = T_s[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' d^3r + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.11)$$

Eingesetzt in (2.5) bekommt man dann für die Totale Energie E des Grundzustandes eines Elektronengases im äußeren Potential $V(\mathbf{r})$ den Ausdruck

$$E = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n - \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.12)$$

Damit hat sich auch das Problem der Behandlung von $T_s[\rho]$ erledigt, da $T_s[\rho]$ mittels der Eigenwerte ε_n aus (2.5) eliminiert werden konnte.

Bei der Totalen Energie eines Kristalls ist neben dem Anteil der Elektronen nach (2.12) noch die elektrostatische Energie des Ionengitters (Ewald-Energie)

$$E_{Ewald} = \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \quad (2.13)$$

zu berücksichtigen, wobei Z die Wertigkeit der Ionen und die \mathbf{R}_μ die Gittervektoren sind. (2.13) kann nach der Methode von Madelung bestimmt werden /23/.

Totale-Energie-Rechnungen ermöglichen bereits die Beantwortung vieler Fragestellungen, z.B. die Bestimmung von Gleichgewichtssituationen über das Energieminimum. Zusätzliche Informationen über die Energiefläche erhält man aus der Berechnung der Kräfte und höherer Ableitungen. Diese Zusatzinformationen beschleunigen das Auffinden des Minimums, insbesondere bei höherdimensionalen Energieflächen, beträchtlich. Eine zusätzliche Bestimmung der Kraft ist also eine leistungssteigernde Ergänzung einer Totalen-Energie-Rechnung.

Die Kraft \mathbf{F} auf ein Ion an der Position \mathbf{R}_μ findet man, indem man die Totale Energie E_{tot} nach \mathbf{R}_μ differenziert.

$$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}_\mu} E_{tot} \quad (2.14)$$

Die Berechnung der Ableitung kann mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems wesentlich vereinfacht werden. Dieses lautet in seiner allgemeinsten Form

folgendermaßen /24/: Sei $|\psi\rangle$ die normierte Eigenfunktion des Hamiltonoperators zum Eigenwert E und λ ein in H auftretender Parameter, dann gilt:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi | \frac{dH}{d\lambda} | \psi \rangle \quad (2.15)$$

Die implizite Abhängigkeit der Eigenfunktion $|\psi\rangle$ von dem Parameter λ muß also bei der Differentiation nicht berücksichtigt werden. Es ist nämlich

$$\frac{d}{d\lambda} \langle \psi | H - E | \psi \rangle = \langle \frac{d\psi}{d\lambda} | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{dH}{d\lambda} - \frac{dE}{d\lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \frac{d\psi}{d\lambda} \rangle \quad (2.16)$$

und wegen $(H-E)|\psi\rangle = 0$ und der Hermitizität von H folgt aus (2.16)

$$0 = \langle \psi | \frac{dH}{d\lambda} - \frac{dE}{d\lambda} | \psi \rangle \quad , \quad (2.17)$$

was gleichbedeutend mit Gleichung (2.15) ist.

Da im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die Ionenkoordinaten \mathbf{R}_μ als Parameter behandelt werden, kann bei der Kraftberechnung Gleichung (2.15) angewendet werden /25/. Bei der Differentiation der Totalen Energie des Kristalls, also der Summe von (2.12) und (2.13), nach \mathbf{R}_μ bedeutet dies, daß die implizite Abhängigkeit der Einteilchenwellenfunktionen $\psi_n(\mathbf{r})$ und damit auch der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ von den Ionenpositionen \mathbf{R}_μ nicht berücksichtigt werden muß.

2.2 Verwendung eines Pseudopotentials in der Dichtefunktionaltheorie

Bei der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie in der Festkörperphysik hat sich das Konzept des Pseudopotentials als sehr erfolgreich erwiesen /2/. Dabei betrachtet man die Valenzelektronen als Elektronengas unter dem Einfluß des Potentials der auf den Gitterplätzen sitzenden Ionen. Da statt der Gesamtzahl der Elektronen nun nur noch die Valenzelektronen explizit zu behandeln sind, wird dadurch die Komplexität des Problems deutlich reduziert. Die Ionenrümpfe werden dabei im Rahmen der Frozen-Core-Approximation durch das Pseudopotential beschrieben. Berücksichtigt man auch nichtlokale Anteile, d.h. verwendet unterschiedliche Potentiale für verschiedene Drehimpulswerte ℓ , so erhält man ein Potential der Form

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\ell} V_{\ell}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \hat{P}_{\ell} \quad (2.18)$$

Dabei ist \hat{P}_{ℓ} der Projektionsoperator auf den Drehimpuls ℓ . Die Ionen werden auf festen Gitterplätzen \mathbf{R}_{μ} sitzend angenommen (Born-Oppenheimer-Näherung); die Summe in (2.18) läuft über alle Ionen μ in der Elementarzelle.

Für viele Anwendungen ist es zweckmäßig, das Pseudopotential in einen rein lokalen Anteil $U(\mathbf{r})$ sowie die nichtlokalen, drehimpulsabhängigen Anteile $U_{\ell}(\mathbf{r})$ zu zerlegen:

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \left[U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) + \sum_{\ell} U_{\ell}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \hat{P}_{\ell} \right] \quad (2.19)$$

(2.19) ist (2.18) äquivalent, falls man U_{ℓ} als

$$U_{\ell}(\mathbf{r}) = V_{\ell}(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

definiert.

Da sich ein Ionenrumpf für große r wie eine Punktladung der Stärke Z verhält, gilt für alle ℓ : $V_{\ell}(r) \rightarrow -2Z/r$ für $r \rightarrow \infty$. Üblicherweise wählt man nun U so, daß $U(\mathbf{r}) \rightarrow -2Z/r$ für $r \rightarrow \infty$. Man erhält so einen langreichweitigen, lokalen Anteil U des Pseudopotentials, während die nichtlokalen Anteile U_{ℓ} kurzreichweitig sind.

Man kann nun das Pseudopotential nach (2.18) oder (2.19) direkt in Gleichung (2.10b) einsetzen und erhält so eine Ein-Teilchen-Schrödingergleichung. Bei der Berechnung der Totalen Energie nach (2.12) geht das Potential nicht explizit ein, dessen Beiträge stecken in den Eigenwerten ϵ_n .

Bis jetzt wurde von der Gitterperiodizität des Kristalls kein Gebrauch gemacht. Um die Translationsinvarianz auszunutzen, verwendet man am besten die Fouriertransformierten der betrachteten Größen. Im folgenden wird diese Darstellung, wie sie von Ihm et al. /26/ angegeben wurde, kurz skizziert.

Dazu benötigt man die Fouriertransformierten von Wellenfunktion, Ladungsdichte, Coulombpotential sowie Austausch- und Korrelationspotential (vgl. (2.63)), die gegeben sind durch

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad , \quad (2.21)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad , \quad (2.22)$$

$$V_{Coul}(\mathbf{r}) = \int \frac{2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' = \sum_{\mathbf{G}} V_{Coul}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.23)$$

und

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mu_{xc}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.24)$$

Dabei ist \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor, \mathbf{k} ein Punkt des irreduziblen Anteils der Brillouinzone und n der Bandindex. Die (2.10a) entsprechende Gleichung lautet dann

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_n \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad , \quad (2.25)$$

wobei $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ das Kronecker-Delta darstellt und das Potential durch

$$V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = V_{Coul}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \mu_{xc}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + S(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \left[U(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \sum_{\ell} U_{\ell, \mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} \right] \quad (2.26)$$

gegeben ist. Das Coulomb-Potential erhält man aus der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 V_{Coul}(\mathbf{r}) = -8\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

als

$$V_{Coul}(\mathbf{G}) = 8\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.28)$$

μ_{xc} berechnet man üblicherweise in der Lokalen-Dichte-Näherung (siehe Abschnitt 2.1). Der Strukturfaktor ist gegeben durch

$$S(\mathbf{G}) = \frac{1}{M} \sum_{\mu} e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_{\mu}} \quad , \quad (2.29)$$

wobei M die Zahl der Atome in der Elementarzelle und \mathbf{R}_{μ} deren Position angibt. $U(\mathbf{G})$ ist die Fouriertransformierte des lokalen Anteils des Pseudopotentials nach (2.19). Für den nichtlokalen Anteil gilt:

$$U_{\ell, \mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega_{at}} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} U_{\ell}(\mathbf{r}) \hat{P}_{\ell} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r}} d^3 r \quad (2.30)$$

Dabei ist Ω_{at} das Volumen pro Atom.

Unter Verwendung der sphärischen Besselfunktionen j_{ℓ} sowie der Legendre-Polynome P_{ℓ} kann man (2.30) umschreiben zu

$$U_{\ell, \mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega_{at}} (2\ell + 1) 4\pi \int U_{\ell}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr P_{\ell}(\cos\gamma) \quad , \quad (2.31)$$

wobei γ der von $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ und $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ eingeschlossene Winkel ist. Für die Totale Energie schließlich erhält man

$$E_{tot} = \sum_n \varepsilon_n - \Omega \left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} V_{Coul}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{G}} \mu_{xc}(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \right) + \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \quad (2.32)$$

Der Vollständigkeit halber sei hier angemerkt, daß der letzte Term in (2.32) sowie V_{Coul} und U für $\mathbf{G} = 0$ unendliche Größen sind, die sich aber gegenseitig kompensieren. Die technischen Details hierzu findet man in /26/.

Das Hellmann-Feynman-Theorem ist sowohl für eine All-Elektronen-Rechnung /25/ als auch bei Verwendung eines Pseudopotentials /26/ gültig. Bei der Berechnung der Kraft \mathbf{F} auf ein Ion μ ,

$$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}_\mu} E_{tot} \quad , \quad (2.33)$$

muß also die implizite Abhängigkeit der Wellenfunktionen $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ von \mathbf{R}_μ nicht berücksichtigt werden. Man erhält für \mathbf{F} schließlich die folgende Darstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} - i\Omega_{at} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_\mu} U(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \\ & - i\Omega_{at} \sum_{n, \ell, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\mathbf{R}_\mu} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}') U_{\ell, \mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Der erste Term in (2.34) ist dabei die Kraft, die die übrigen Ionen $\nu \neq \mu$ auf das Ion μ ausüben. Dieser Beitrag kann direkt nach der Methode von Madelung /23/ berechnet werden. Der Rest stellt den elektronischen Beitrag dar.

Der beschriebene Formalismus ist dann vorteilhaft, wenn die betrachteten Funktionen hinreichend glatt sind, so daß ihre Fourierreihenentwicklungen schnell konvergieren. In diesem Fall hat man nämlich die Ortsraumintegrale durch schnell konvergierende Summen im reziproken Raum ersetzt.

Bei Übergangsmetallen mit lokalisierten d-Elektronen ist eine Entwicklung der Wellenfunktion bzw. der Ladungsdichte nach Ebenen Wellen wie in (2.21) bzw. (2.22) nicht mehr sinnvoll. Um auch die lokalisierten Anteile gut zu beschreiben, müßte man eine zu große Anzahl von Ebenen Wellen berücksichtigen. Abhilfe schafft hier die Verwendung einer gemischten Basis, bei der neben Ebenen Wellen auch lokalisierte Basisfunktionen eingesetzt werden. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Der Pseudopotentialformalismus, wie hier im

Fall der Ebenen-Wellen-Basis beschrieben, bleibt im wesentlichen erhalten, wenn auch die Formeln, bedingt durch die zusätzlichen Beiträge der lokalisierten Basisfunktionen, länger und unübersichtlicher werden. Weiterhin werden im folgenden auch die Änderungen gegenüber früheren Implementierungen der Methode beschrieben, wie sie im Hinblick auf die Behandlung von Metallen mit schmalen d-Bändern vorgenommen wurden.

2.3 Formulierung der Dichtefunktionaltheorie bei Verwendung einer gemischten Basis

2.3.1 Bandstruktur

Bei Übergangsmetallen findet man die Valenzelektronen sowohl in delokalisierten s- und p-Zuständen als auch in lokalisierten d-Zuständen. Für die Darstellung der Wellenfunktion $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ muß man daher eine sogenannte gemischte Basis [16] verwenden, d.h.

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{j\ell m} \beta_{j\ell m}^{nk} \phi_{j\ell m}^k(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

Dabei ist \mathbf{k} ein Punkt des irreduziblen Anteils der Brillouinzone, n der Bandindex und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor. Ω ist das Volumen der Elementarzelle im Ortsraum. $\phi_{j\ell m}$ bezeichnet die lokalisierte Basisfunktion vom Typ ℓm am j -ten Atom.

Die $\phi_{j\ell m}^k$ schreibt man als Bloch-Summe von lokalen Orbitalen, also

$$\phi_{j\ell m}^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_j)} \phi_{j\ell m}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\tau}_j) \quad (2.36)$$

Hierbei ist \mathbf{R} ein Gittervektor im Ortsraum und $\boldsymbol{\tau}_j$ der Basisvektor zum j -ten Atom. Das lokale Orbital schreibt man als

$$\phi_{j\ell m}(\mathbf{r}) = i^\ell f_{j\ell}(r) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.37)$$

mit dem Radialteil $f_{j\ell}$. Die Winkelabhängigkeit ist durch die Kubisch Harmonischen

$$\left. \begin{array}{l} K_{\ell,+m}(\Theta,\phi) \\ K_{\ell,-m}(\Theta,\phi) \end{array} \right\} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2\pi(1+\delta_{0,m})} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} (-1)^m P_{\ell}^m(\cos\Theta) \left. \begin{array}{l} \cos(m\phi) \\ \sin(m\phi) \end{array} \right\} \quad (2.38)$$

gegeben. Dabei ist $m=0,1,\dots,\ell$ und die $P_{\ell}^m(\cos\Theta)$ sind die sogenannten assoziierten Legendre Polynome /27/.

Für den Radialteil $f_{j\ell}$ kann man beispielsweise Gaußfunktionen verwenden. In der vorliegenden Arbeit wird $f_{j\ell}$ ausgehend vom Radialteil $\psi_{j\ell}(r)$ der atomaren d-Wellenfunktion des entsprechenden freien Atoms, wie man sie aus einer Atomrechnung unter Verwendung des Pseudopotentials erhält, konstruiert. Dazu wird die Wellenfunktion lediglich bei dem Cut-off-Radius r_c sanft zu Null abgeschnitten:

$$f_{j\ell}(r) = \begin{cases} C_{j\ell} \psi_{j\ell}(r) (1 - e^{-\alpha(r-r_c)^2}) & \text{für } r \leq r_c \\ 0 & \text{für } r > r_c \end{cases} \quad (2.39)$$

Die Normierungskonstante $C_{j\ell}$ ergibt sich aus der Forderung

$$\int_0^{\infty} r^2 f_{j\ell}(r) dr = 1 \quad (2.40)$$

Der Cut-off-Radius r_c wird etwas kleiner als der Nächste-Nachbar-Abstand in dem untersuchten Kristall gewählt. Damit werden Überlappterme vermieden. Der Parameter α im Exponenten wird so bestimmt, daß bei festgehaltener Anzahl der Ebenen Wellen in der Basis nach (2.35) die Totale Energie minimal wird.

Da sich die d-Wellenfunktion eines freien Atoms von der des betreffenden Atoms im Bulk nur wenig unterscheidet, ermöglicht diese Wahl für $f_{j\ell}$ eine sehr effektive Beschreibung der lokalisierten Anteile der Wellenfunktion. Dementsprechend ist eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Ebenen Wellen zur Vervollständigung des Basissatzes nach Gl. (2.35) ausreichend.

Setzt man die ψ_{nk} in der Form (2.35) in Gleichung (2.10a) ein, so erhält man ein verallgemeinertes Eigenwertproblem der Form

$$(H - ES)\Lambda = 0 \quad (2.41)$$

Dabei ist H die Hamilton- und S die Überlappmatrix. Der Eigenvektor Λ entspricht den Entwicklungskoeffizienten α, β aus (2.35).

Zur Berechnung der Matrixelemente von H und S kann man die Blochsumme (2.36) nach Ebenen Wellen entwickeln:

$$\phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} T_j(\mathbf{G}) \phi_{j\ell m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.42)$$

mit dem Strukturfaktor

$$T_j(\mathbf{G}) = e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_j/M} \quad (2.43)$$

(M ist die Zahl der Atome pro Einheitszelle) sowie der Fouriertransformierten der lokalisierten Basisfunktion

$$\phi_{j\ell m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{at}}} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \phi_{j\ell m}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.44)$$

Hierbei ist Ω_{at} das Volumen pro Atom. Diese Darstellung der $\phi_{j\ell m}$ ermöglicht die Auswertung der benötigten Matrixelemente im reziproken Raum /16/.

Aufgrund des lokalisierten Charakters der Basisfunktionen werden bei der Entwicklung gemäß (2.42) im allgemeinen erheblich mehr Ebene Wellen benötigt, als in dem Basissatz nach Gl. (2.35) enthalten sind. Es ist daher günstiger, die Lokal-Lokal- sowie die Lokal-Ebene-Wellen-Anteile der Matrixelemente im Ortsraum auszuwerten. Dazu entwickelt man die Ebenen Wellen

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} 4\pi i^L j_L(qr) K_{LM}\left(\frac{\mathbf{q}}{q}\right) K_{LM}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.45)$$

nach sphärischen Besselfunktionen j_L /27/ sowie Kubisch Harmonischen K_{LM} . Es gilt nun

$$\phi_{j\ell m}(\mathbf{q}) = f_{j\ell}(q) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{q}}{q}\right) \quad (2.46)$$

mit dem nunmehr eindimensionalen Integral

$$f_{j\ell}(q) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{at}}} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 j_{\ell}(qr) f_{j\ell}(r) dr \quad (2.47)$$

Nach Gleichung (2.39) verschwindet der Integrand für $r > r_c$.

Für die Elemente der Überlappmatrix ergeben sich somit als Beiträge zwischen Ebenen Wellen

$$S_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.48)$$

zwischen Ebenen Wellen und lokalisierten Basisfunktionen

$$S_{j\ell m, \mathbf{k}+\mathbf{G}} = \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = T_j(\mathbf{G}) \phi_{j\ell m}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.49)$$

sowie zwischen lokalisierten Basisfunktionen

$$S_{j\ell m, j'\ell' m'} = \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid \phi_{j'\ell' m'}^{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (2.50)$$

Diese „On site“-Darstellung der letzten Gleichung ist exakt, falls die lokalisierten Basisfunktionen nicht überlappen. Dies ist erfüllt, wenn r_c aus Gleichung (2.39) kleiner als der Nächste-Nachbar-Abstand gewählt wurde. Dies ist ein Vorteil der gewählten Basisfunktionen gegenüber beispielsweise Gaußfunktionen, bei denen (2.50) nur näherungsweise gilt.

Man schreibt nun den Hamiltonoperator (2.10a) in der Form

$$H = -\nabla^2 + V_L + V_{NL} \quad (2.51)$$

wobei V_L für den lokalen Anteil des Pseudopotentials sowie Hartree-, Austausch- und Korrelationspotential und V_{NL} für den nichtlokalen Anteil des Pseudopotentials steht. Für die drei Typen von Matrixelementen von H ergibt sich somit

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \mid H \mid \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (2.52)$$

$$\langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid H \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{r_c} r^2 f_{j\ell}(r) V_{Lj}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr \left(\int_0^{r_c} f_{j\ell}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr \right)^{-1} \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \\ & + \int_0^{r_c} r^2 f_{j\ell}(r) V_{NLj}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr \left(\int_0^{r_c} r^2 f_{j\ell}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr \right)^{-1} \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \\ & \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \mid H \mid \phi_{j'\ell' m'}^{\mathbf{k}} \rangle = \int_0^{r_c} \left[\left(\frac{d}{dr} (r f_{j\ell}(r)) \right)^2 + \ell(\ell+1) f_{j\ell}^2(r) \right] dr \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + \quad (2.54) \end{aligned}$$

$$\int_0^{r_c} r^2 f_{j\ell}^2(r) V_{Lj}(r) dr \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + \int_0^{r_c} r^2 f_{j\ell}^2(r) V_{NLj}(r) dr \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Zur Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems (2.41) transformiert man dieses zunächst auf die Standardform

$$(H' - E)\Lambda' = 0 \quad (2.55)$$

Als geeignetes Verfahren hierzu hat sich die Cholesky-Zerlegung /28/ erwiesen. Dabei zerlegt man S in ein Produkt aus unterer Dreiecksmatrix L und der dazu hermitesch konjugierten L^+ :

$$S = LL^+ \quad (2.56)$$

Damit ergibt sich

$$H' = L^{-1}H(L^{-1})^+ \quad (2.57)$$

und

$$\Lambda = (L^{-1})^+ \Lambda' \quad (2.58)$$

Die Elemente von L^{-1} können aus denen von S nach einem einfachen Iterationschema berechnet werden /16/. Zudem ist S eine Matrix der Dimension $N_1 + N_2$, wobei N_1 für die Zahl der Ebenen Wellen und N_2 für die der lokalisierten Basisfunktionen steht. Üblicherweise beträgt N_1 das 5 bis 10fache von N_2 . Nach (2.48) ist die $N_1 \times N_1$ -Submatrix von S die Einheitsmatrix. Dies reduziert den Aufwand zur Berechnung von L^{-1} erheblich.

2.3.2 Berechnung der Ladungsdichte

Nach Lösung des Eigenwertproblems (2.41) kann man aus den ψ_{nk} die Ladungsdichte berechnen:

$$\rho(r) = \sum_{nk} w_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (2.59)$$

Dabei läuft die Summe über alle besetzten Bänder n sowie ein repräsentatives Mesh von k-Punkten des irreduziblen Anteils der Brillouinzone.

Als vorteilhaft hat es sich bei der Bestimmung der Fermienergie erwiesen, die Energieniveaus ϵ_{nk} mit einer Gaußfunktion der Breite Δ zu verschmieren. Die Niveaus tragen dann mit dem Gewicht

$$w_{nk} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\epsilon_F - \epsilon_{nk}} \frac{1}{\Delta} e^{-x^2} dx \quad (2.60)$$

zur Besetzung bei. Die Gewichte w_{nk} können anschaulich als der besetzte Anteil des Volumens interpretiert werden, den der k -Punkt im reziproken Raum repräsentiert. Diese Gauß-Verschmierung hat sich als geeignetes Hilfsmittel zur Konvergenzbeschleunigung hinsichtlich der Zahl der zu verwendenden k -Punkte erwiesen /29/.

Aus der Dichte ρ kann man das Hartree-Potential entweder im Ortsraum nach

$$V_H(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.61)$$

oder im reziproken Raum nach

$$V_H(\mathbf{G}) = 8\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (2.62)$$

berechnen. Das Austausch- und Korrelationspotential ergibt sich aus

$$\mu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad , \quad (2.63)$$

wobei die Austausch- und Korrelationsenergie in der Lokalen-Dichte-Näherung nach (2.6) und (2.7) berechnet wird. Die Totale Energie schließlich berechnet sich im reziproken Raum nach (2.32).

Kennt man also die Fouriertransformierte $\rho(\mathbf{G})$ der Ladungsdichte, so erspart man sich beim Hartree-Potential die Integration und bei der Totalen Energie werden die Ortsraumintegrationen in (2.12) durch einfache Summationen im reziproken Raum ersetzt. Das Austausch- und Korrelationspotential berechnet man wegen des $(\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ -Terms dagegen am besten im Ortsraum.

Wie im vorangegangenen Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, erhält man bei Verwendung einer reinen Ebenen-Wellen-Basis die Fourierkoeffizienten $\psi_{nk}(\mathbf{G})$ der Wellenfunktion direkt als Lösung des Eigenwertproblems (2.25). Mittels einer schnellen Fouriertransformation (FFT) /28/ berechnet man dann $\psi_{nk}(\mathbf{r})$, und zwar für jedes Band n und jeden k -Punkt. Durch Aufsummieren nach (2.59) erhält man schließlich $\rho(\mathbf{r})$, woraus man durch eine erneute FFT dann $\rho(\mathbf{G})$ bestimmt.

Da sich die Methode der gemischten Basis historisch als Fortentwicklung des Ebenen-Wellen-Ansatzes ergab, wurde in bisherigen Programmversionen bei der Behandlung der Ladungsdichte nach obigem Muster verfahren. Aufgrund des lokalisierten Anteils in der Ladungsdichte sind entsprechend viele Fourierkomponenten bei der Behandlung von $\rho(\mathbf{G})$ zu berücksichtigen. Man hat also für jedes Band und jeden k -Punkt eine umfangreiche Fouriertransformation durchzuführen. Da das Produkt aus Anzahl der benötigten Bänder und Anzahl der

verwendeten k-Punkte typischerweise einige Tausend beträgt, ist der damit verbundene Rechenaufwand beträchtlich. Der Vorteil der gemischten Basis, nämlich der Verzicht auf eine Entwicklung der lokalisierten Anteile nach Ebenen Wellen, wie er bei der Lösung des Eigenwertproblems (2.41) ausgenutzt wurde, kommt bei dieser Behandlung der Ladungsdichte nicht zum Tragen.

Bei Metallen mit schmalen d-Bändern sind für die Fouriertransformation der Wellenfunktion bzw. Ladungsdichte so hohe Cut-offs erforderlich, daß eine Vorgehensweise, wie im letzten Abschnitt beschrieben, einen nicht mehr vertretbaren Rechenaufwand erfordern würde. Für die vorliegende Arbeit war es daher notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, $\rho(\mathbf{r})$ ohne rechenzeitaufwendigen Umweg über $\psi_{nk}(\mathbf{G})$ zu berechnen.

Mit der Wellenfunktion nach (2.35) erhält man für die Ladungsdichte folgenden Ausdruck

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nk} w_{nk} \left| \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} + \sum_{j\ell m} \beta_{j\ell m}^{nk} \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.64)$$

Führt man das Betragsquadrat aus, so erhält man drei Typen von Beiträgen:

Der Ebene Wellen-Ebene Wellen-Anteil

$$\rho^{EE}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{nk} w_{nk} \left| \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \right|^2 \quad (2.65)$$

wird, wie bereits beschrieben, über eine FFT ausgewertet.

$$\rho^{EE}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{EE}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.66)$$

mit

$$\rho^{EE}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{nk} w_{nk} (\alpha_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{nk})^* \alpha_{\mathbf{G}'}^{nk} \quad (2.67)$$

Allerdings umfaßt diese FFT nur die kleine Anzahl von Ebenen Wellen des Basissatzes (2.35) und ist daher nicht sehr zeitintensiv.

Die Lokal-Lokal-Beiträge lauten

$$\rho^{LL}(\mathbf{r}) = \sum_{nk} w_{nk} \left| \sum_{j\ell m} \beta_{j\ell m}^{nk} \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.68)$$

und der gemischte Anteil

$$\rho^{EL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{nk} w_{nk} 2\text{Re} \left(\sum_{\mathbf{G}, j, \ell, m} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} (\beta_{j\ell m}^{nk})^* e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{r}) \right) \quad (2.69)$$

Verwendet man die Blochdarstellung der lokalisierten Basisfunktionen (2.42) sowie die Entwicklung der Ebenen Wellen nach (2.45), so erhält man die Beiträge LL bzw. EL als Gittersumme

$$\rho_j^{LL,EL}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R},j} \rho_j^{LL,EL}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j) , \quad (2.70)$$

wobei

$$\rho_j^{LL}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell\ell'} \sum_{mm'} f_{j\ell'}(\mathbf{r}) f_{j\ell}(\mathbf{r}) K_{\ell'm'}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \left(i^{\ell-\ell'} \frac{1}{\Omega} \sum_{nk} w_{nk} \beta_{j\ell'm'}^{nk} (\beta_{j\ell m}^{nk})^* \right) \quad (2.71)$$

und

$$\rho_j^{EL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{nk} w_{nk} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^L 4\pi f_{j\ell}(r) j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| r) \times K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) K_{LM}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) K_{LM}\left(\frac{\mathbf{k} + \mathbf{G}}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|}\right) 2Re \left[i^{L-\ell} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}_j} a_{\mathbf{G}}^{nk} (\beta_{j\ell m}^{nk})^* \right] \quad (2.72)$$

Die Gittersumme (2.70) wertet man wieder im reziproken Raum aus:

$$\rho_j^{LL,EL}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_j^{LL,EL}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.73)$$

Dabei ist

$$\rho_j^{LL,EL}(\mathbf{G}) = \sum_j e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_j} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^{-\ell} K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{G}}{G}\right) \times \int \rho_j^{LL,EL}(\mathbf{r}) j_{\ell}(Gr) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) d^3r \quad (2.74)$$

Die Winkelabhängigkeit des dreidimensionalen Integrals ist durch die sogenannten Gaunt-Koeffizienten /30/ gegeben.

Da bei der Summation über \mathbf{k} nur Punkte des irreduziblen Anteils der Brillouinzone benutzt werden, ist die Ladungsdichte noch zu symmetrisieren. Für den Ebenen Wellen-Ebenen Wellen-Anteil ρ^{EE} von ρ erfolgt dies am einfachsten im reziproken Raum. Hat die Raumgruppe $\{S_{\mu}|t_{\mu}\}$ M Elemente, wobei S_{μ} die Punktgruppenoperationen und t_{μ} die nichtprimitiven Translationsvektoren sind, so erhält man die symmetrisierten Fourierkomponenten von ρ^{EE} über

$$\rho_{sym}^{EE}(\mathbf{G}) = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M \rho^{EE}(S_{\mu}\mathbf{G}) e^{-i(S_{\mu}\mathbf{G})t_{\mu}} \quad (2.75)$$

Die Symmetrisierung der Lokal-Lokal- bzw. der gemischten Beiträge führt man am besten im Ortsraum durch. Analog Gleichung (2.70), wobei man sich für die Symmetrisierung auf eine Elementarzelle ($\mathbf{R}=0$) beschränken kann, schreibt man die Ladungsdichte als

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \quad (2.76)$$

Die Indices LL bzw. EL werden im folgenden unterdrückt, die Formeln gelten für beide Fälle. Die ρ_j kann man gemäß (2.71) bzw. (2.72) in der Form

$$\rho_j(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} F_{\ell m}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.77)$$

schreiben. Die symmetrisierte Ladungsdichte erhält man nun als

$$\rho^{sym}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j^{sym}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^{sym}) \quad (2.78)$$

Dabei ist

$$\rho_j^{sym}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} F_{\ell m}^{sym}(\mathbf{r}_j^{sym}, \mathbf{r}) K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.79)$$

mit

$$F_{\ell m}^{sym}(\mathbf{r}_j^{sym}, \mathbf{r}) = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M \sum_{m'=-\ell}^{\ell} F_{\ell m'}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}) U_{m'm}(S_{\mu}) \quad (2.80)$$

und

$$\mathbf{r}_j^{sym} = S_{\mu} \mathbf{r}_j - \mathbf{t}_{\mu} \quad (2.81)$$

Die Rotationsmatrizen $U_{mm'}$ sind definiert durch

$$S_{\mu} K_{\ell m}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = \sum_{m'} U_{mm'}(S_{\mu}) K_{\ell m'}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.82)$$

Die Darstellung nach (2.77) bietet zudem den Vorteil, daß je nach Symmetrie der Atomposition \mathbf{r}_j für bestimmte ℓm die $F_{\ell m}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r})$ symmetriebedingt Null sind und daher erst gar nicht berechnet werden müssen. Es ergibt sich aufgrund solcher Auswahlregeln eine merkliche Verminderung des Rechenaufwandes.

Da sich das Hartree-Potential nach (2.62) und die Totale Energie nach (2.32) vorteilhaft im reziproken Raum berechnen lassen, wird zum Abschluß $\rho(\mathbf{r})$ mit dem notwendigen großen Cut-off zu $\rho(\mathbf{G})$ fouriertransformiert. Von den typischerweise mehreren Tausend Fouriertransformationen mit großem Cut-off bleibt also nur eine übrig. Dies ist ein bedeutender Fortschritt. Neben der

Rechenzeit ist auch der benötigte Speicherplatz ein genauso wichtiger Bestandteil des Rechenaufwandes. Durch die Größe des Fouriertransformationsfeldes von $\rho(\mathbf{r})$ wird aber der maximal benötigte Speicherplatz in einer Iteration festgelegt. Sowohl die Gesamtrechenzeit als auch die Zeit, in der dieser maximale Speicherplatz benötigt wird, werden also wesentlich reduziert.

2.3.3 Methoden zur Konvergenzerzeugung bzw. -beschleunigung

Aus dem Hartree-Potential V_H und dem Austausch- und Korrelationspotential μ_{xc} ergibt sich zusammen mit dem Pseudopotential das Output-Potential V_{out} der Iteration. Solange Selbstkonsistenz gemäß der Bedingung

$$\max |V_{in} - V_{out}| < \varepsilon \quad (2.83)$$

noch nicht erreicht ist, wird das Iterieren fortgesetzt, wobei V_{out} als Grundlage für das Startpotential V_{in}^{neu} der nächsten Iteration dient. Benutzt man V_{out} unverändert als neues Startpotential, so wird im allgemeinen keine oder nur sehr langsame Konvergenz erreicht. Es sind also konvergenzerzeugende bzw. -beschleunigende Verfahren zur Modifikation von V_{out} zum neuen Startpotential notwendig.

Eine einfache Möglichkeit besteht darin,

$$V_{in}^{neu}(\mathbf{G}) = \alpha V_{in}(\mathbf{G}) + (1 - \alpha) V_{out}(\mathbf{G}), \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (2.84)$$

zu setzen. Ist die Konvergenz kritisch, wählt man α nahe bei 1, was allerdings auf Kosten der Konvergenzgeschwindigkeit geht. Ist die Konvergenz gesichert, kann man zu deren Beschleunigung α allmählich reduzieren. Als gute Wahl erwies sich

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 e^{-\alpha_3 |\mathbf{G}|}, \quad (2.85)$$

d.h. für die niedrigen Fourierkomponenten des Potentials, bei denen die Konvergenz kritisch ist, wird α nahe 1 gewählt und für die höheren Fourierkomponenten zunehmend reduziert.

Bei den Oberflächenrechnungen reicht allerdings das zuletzt beschriebene Verfahren nicht aus, um Konvergenz mit akzeptabler Geschwindigkeit zu erreichen. Hier wurde das modifizierte Broyden-Schema /31/ mit Erfolg

angewendet. Zu minimieren ist die Differenz zwischen Inputpotential V_{in} und Outputpotential V_{out} , also die Funktion

$$F(V_{in}) = V_{out}(V_{in}) - V_{in} \quad (2.86)$$

Ausgehend von der 0ten Iteration, für die man $V_{in}^{(0)}$, $V_{out}^{(0)}$ und damit $F^{(0)}$ kennt, will man nun für die nächste Iteration ein $V_{in}^{(1)}$ vorhersagen, so daß $F^{(1)}=0$ wird. Mit der Jakobi-Matrix $J_{ij} = (-\partial F_i / \partial V_{in j})$ erhält man

$$F^{(1)} - F^{(0)} \approx -J(V_{in}^{(1)} - V_{in}^{(0)}) \quad (2.87)$$

und wegen $F^{(1)}=0$ folgt daraus mit einer Anfangsnäherung $J^{(0)}$ für die Jacobi-Matrix als Wahl für das neue Inputpotential

$$V_{in}^{(1)} = V_{in}^{(0)} + [J^{(0)}]^{-1} F^{(0)} \quad (2.88)$$

Allgemein erhält man für die m-te Iteration

$$V_{in}^{(m+1)} = V_{in}^{(m)} + [J^{(m)}]^{-1} F^{(m)} \quad (2.89)$$

Man führt nun mit $V_{in}^{(m+1)}$ einen Iterationsschritt aus, kennt dann $F^{(m+1)}$ und berechnet die normalisierten Differenzen

$$\Delta V_{in}^{(m)} = \left(V_{in}^{(m+1)} - V_{in}^{(m)} \right) / \left| V_{in}^{(m+1)} - V_{in}^{(m)} \right| \quad (2.90)$$

$$\Delta F^{(m)} = \left(F^{(m+1)} - F^{(m)} \right) / \left| V_{in}^{(m+1)} - V_{in}^{(m)} \right| \quad (2.91)$$

Nach (2.87) sollte das exakte J die Gleichung

$$J \Delta V_{in}^{(m)} = -\Delta F^{(m)} \quad (2.92)$$

erfüllen, während für die Näherung $J^{(m)}$ dies im allgemeinen nicht gelten wird. Im üblichen Broyden-Verfahren /32/ bestimmt man nun $J^{(m+1)}$ so, daß dieses

- (i) Gl. (2.92) erfüllt sowie
- (ii) $\|J^{(m+1)} - J^{(m)}\|$ minimal wird unter der Nebenbedingung (i). Dabei verwendet man für die Norm einer Matrix A die Definition

$$\|A\| = \sum_{ij} |A_{ij}|^2$$

Man erhält dann folgendes Ergebnis für $J^{(m+1)}$

$$J^{(m+1)} = J^{(m)} - \left[\Delta F^{(m)} + J^{(m)} \Delta V_{in}^{(m)} \right] \otimes \left(\Delta V_{in}^{(m)} \right)^T \quad (2.93)$$

Das modifizierte Broyden-Verfahren /31/ beruht nun auf der Beobachtung, daß $J^{(m+1)}$ im allgemeinen

$$J^{(m+1)} \cdot \Delta V_{in}^{(m)} = -\Delta F^{(\ell)} \quad (2.94)$$

für $\ell=0, \dots, m-1$ nicht erfüllt. Um den Einfluß früherer Iterationen zu berücksichtigen, wird im modifizierten Broyden-Schema $J^{(m+1)}$ so bestimmt, daß

$$\sum_{\ell=0}^m w_{\ell}^2 \left| J^{(m+1)} \cdot \Delta V_{in}^{(\ell)} + \Delta F^{(\ell)} \right|^2 + w'^2 \|J^{(m+1)} - J^{(0)}\|^2 \quad (2.95)$$

minimal wird. Die frei wählbaren Gewichte w_{ℓ} , $\ell=0, \dots, m$ sowie w' geben dem Verfahren eine große Flexibilität. Man erhält für $J^{(m+1)}$ die Darstellung

$$J^{(m+1)} = Y^{(m+1)} (\beta^{(m+1)})^{-1} \quad (2.96)$$

mit

$$\beta^{(m+1)} = w'^2 E + \sum_{\ell=0}^m w_{\ell}^2 \Delta F^{(\ell)} \otimes \left(\Delta V_{in}^{(m)} \right)^T \quad (2.97)$$

(E ist die Einheitsmatrix) und

$$Y^{(m+1)} = w'^2 J^{(0)} - \sum_{\ell=0}^m w_{\ell}^2 \Delta F^{(\ell)} \otimes \left(\Delta V_{in}^{(m)} \right)^T \quad (2.98)$$

Bei geschickter Programmierung läßt sich nach /31/ die explizite Invertierung von β vermeiden.

2.3.4 Hellmann-Feynman-Kraft

Bei der Kraft F nach Gl. (2.34) ist der zweite und dritte Term, nämlich der elektronische Beitrag, entsprechend dem veränderten Basissatz zu modifizieren. Dafür kann man schreiben

$$F_{elektr.} = \sum_{nk} w_{nk} \left\langle \Psi_{nk} \left| -\frac{\delta V_{PS}}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \Psi_{nk} \right\rangle \quad (2.99)$$

Mit der Zerlegung des Pseudopotentials V_{PS} in lokalen Anteil U und nichtlokale Anteile U_{ℓ} gemäß (2.19) kann man Gleichung (2.99) unter Verwendung der Kohn-Sham-Eigenwerte ϵ_{nk} umschreiben zu

$$F_{elektr.} = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) U(\mathbf{G}) \mathbf{G} \sin(\mathbf{G} \mathbf{R}_{\mu}) + \sum_{n\mathbf{k}} w_{n\mathbf{k}} \left(\frac{\delta \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} - \langle \psi_{n\mathbf{k}} \left| -\frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \right) \quad (2.100)$$

Aus der Eigenwertgleichung

$$H \psi_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} S \psi_{n\mathbf{k}} \quad (2.101)$$

folgt

$$\delta \varepsilon_{n\mathbf{k}} = \psi_{n\mathbf{k}}^+ (\delta H - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \delta S) \psi_{n\mathbf{k}} \quad (2.102)$$

bzw. ausführlicher geschrieben

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_{n\mathbf{k}} = & \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}*} \alpha_{\mathbf{G}'}^{n\mathbf{k}} \delta \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle + \sum_{\substack{j\ell m \\ j'\ell'm'}} \beta_{j\ell m}^{n\mathbf{k}*} \beta_{j'\ell'm'}^{n\mathbf{k}} \delta \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} | H | \phi_{j'\ell'm'}^{\mathbf{k}} \rangle \\ & + \sum_{j\ell m \mathbf{G}} \left[\beta_{j\ell m}^{n\mathbf{k}*} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} (\delta \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \varepsilon_{n\mathbf{k}} \delta \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle) + cc \right] \end{aligned} \quad (2.103)$$

Weiterhin benötigt man

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n\mathbf{k}} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = & \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}*} \alpha_{\mathbf{G}'}^{n\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\ & + \sum_{\substack{j\ell m \\ j'\ell'm'}} \beta_{j\ell m}^{n\mathbf{k}*} \beta_{j'\ell'm'}^{n\mathbf{k}} \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \phi_{j'\ell'm'}^{\mathbf{k}} \rangle \\ & + \sum_{j\ell m \mathbf{G}} \left(\beta_{j\ell m}^{n\mathbf{k}*} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + cc \right) \end{aligned} \quad (2.104)$$

Setzt man nun (2.103) und (2.104) zusammen mit den expliziten Ausdrücken für die Matrixelemente δH und δS ein, so erhält man schließlich folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} F_{elektr.} = & \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) U(\mathbf{G}) \mathbf{G} \sin(\mathbf{G} \mathbf{R}_{\mu}) \\ & + \sum_{n\mathbf{k}} w_{n\mathbf{k}} \left\{ \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}*} \alpha_{\mathbf{G}'}^{n\mathbf{k}} U(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \sin(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \mathbf{R}_{\mu} \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{j\ell m \\ j'\ell'm'}} \beta_{j\ell m}^{n\mathbf{k}*} \beta_{j'\ell'm'}^{n\mathbf{k}} \left[\delta_{jj'} \int_0^{\infty} r^2 f_{j\ell}(r)^2 \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} dr - \langle \phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_{\mu}} \right| \phi_{j'\ell'm'}^{\mathbf{k}} \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ \sum_{j\ell m\mathbf{G}} \left(\beta_{j\ell m}^{nk*} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} \left(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + \frac{\int_0^\infty r^2 f_{j\ell}(r) (U + U_\ell) j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr}{\int_0^\infty r^2 f_{j\ell}(r) j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr} - \epsilon_{n\mathbf{k}} \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \times i\mathbf{G} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}_\mu} f_{j\ell}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right) \right. \\
& \quad + \sum_{j\ell m\mathbf{G}} \beta_{j\ell m}^{nk*} \alpha_{\mathbf{G}}^{nk} \left(e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_\mu} f_{j\ell}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \frac{\int_0^\infty r^2 f_{j\ell}(r) \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_\mu} j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr}{\int_0^\infty r^2 f_{j\ell}(r) j_\ell(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) dr} \right) \\
& \quad \left. - \left\langle \Phi_{j\ell m}^{\mathbf{k}} \left| \frac{\delta U}{\delta \mathbf{R}_\mu} \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle + cc \right\}
\end{aligned}$$

Der Ausdruck (2.105) ist zwar länglich, enthält aber andererseits keine Terme, deren Berechnung sehr zeitintensiv ist. So sind z.B. viele Matrixelemente \mathbf{k} -unabhängig und müssen nur einmal berechnet werden. Der mit der Berechnung der Hellmann-Feynman-Kräfte verbundene Aufwand ist geringer als jener, der für einen Iterationsschritt auf dem Weg zur Selbstkonsistenz benötigt wird. Um eine mit den Ableitungen vergleichbare Information über die Energiefläche zu gewinnen, müßte man aber die Totale Energie für eine Vielzahl von Punkten der Energiefläche berechnen. Der Rechenaufwand hierzu beträgt aber ein Vielfaches im Vergleich zur Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften. Dies demonstriert die Leistungsfähigkeit letzterer Methode.

3. KUPFER: PSEUDOPOTENTIAL UND BULKERGEBNISSE

3.1 Konstruktion eines Cu-Pseudopotentials

Um den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Formalismus auf ein bestimmtes Material anwenden zu können, benötigt man ein Pseudopotential für die beteiligten Atomsorten. Ausgangspunkt der Konstruktion eines Ab initio-Pseudopotentials ist eine All Elektronen-Rechnung für das freie Atom in einer bestimmten Konfiguration. Das Pseudopotential soll nun die All Elektronen-Daten für die Valenzelektronen möglichst gut reproduzieren. Verfährt man nach der Methode von Hamann, Schlüter und Chiang /33,34/, so konstruiert man das Pseudopotential so, daß es folgende Forderungen erfüllt:

- (1) All Elektronen- und Pseudo-Eigenwerte stimmen für die Valenzelektronen in der gewählten Referenzkonfiguration überein.
- (2) All Elektronen- und Pseudo-Wellenfunktionen stimmen außerhalb eines gewählten "Kernradius" r_c überein.
- (3) Die Integrale von 0 bis r über die All Elektronen- und die Pseudo-Ladungsdichte stimmen für $r > r_c$ für jeden Valenzzustand überein (Normerhaltung).
- (4) Die logarithmischen Ableitungen der All Elektronen- und Pseudo-Wellenfunktion sowie ihre erste Ableitung nach der Energie stimmen für $r > r_c$ überein.

Die Normerhaltung nach (3) hat sich als wichtige Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz eines Pseudopotentials im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie herausgestellt, da durch diese Forderung eine korrekte Beschreibung der Ladungsdichte gewährleistet wird. Um nach dem beschriebenen Verfahren für ein Atom das Pseudopotential zu konstruieren, muß man lediglich dessen Kernladungszahl, die als Eingabe für die All Elektronen-Rechnung benötigt wird, kennen. Ein gewisser Spielraum besteht allerdings in der Wahl der Referenzkonfiguration (meist der Grundzustand) sowie des "Kernradius" r_c .

Wählt man r_c klein, so erhält man ein gut lokalisiertes, allerdings stark repulsives Pseudopotential, welches bei der Fouriertransformation zur Berücksichtigung auch höherer Fourierkomponenten zwingt. Vergrößert man r_c , so erhält man einen glatteren Verlauf des Potentials. Allerdings ist das Potential nun nicht mehr so gut lokalisiert, was dazu führen kann, daß man bei der

Rechnung Überlappterme berücksichtigen muß. Üblicherweise wählt man r_c gerade so klein, daß man Überlappterme vernachlässigen kann.

Ausgehend von verschiedenen Referenzkonfigurationen und verschiedenen Werten für r_c wurden nach dem beschriebenen Verfahren mehrere Cu-Pseudopotentiale konstruiert. Für die All Elektronen-Rechnung in Lokaler-Dichte-Näherung wurde ein Programm vom Herman-Skillman-Typ /35/ verwendet. Austausch- und Korrelationsenergie wurden mit der Parametrisierung von Hedin-Lundqvist /22/ berechnet. Relativistische Effekte wurden nicht berücksichtigt. Wie eine Untersuchung der 4d- und 5d-Übergangsmetalle in relativistischer und nichtrelativistischer Behandlung zeigte /36/, spielen relativistische Effekte erst bei den 5d-Metallen eine merkliche Rolle. Bei 4d-Metallen, und damit erst recht bei einem 3d-Metall, können sie vernachlässigt werden.

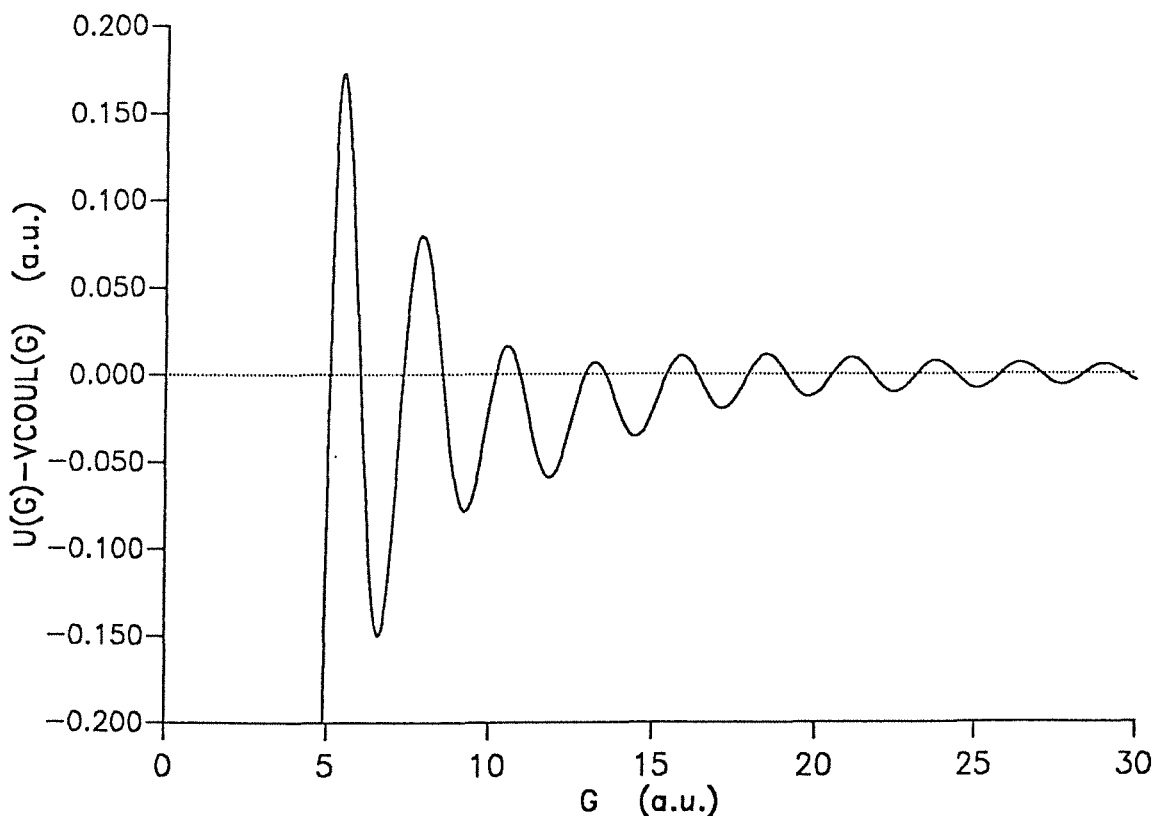


Abbildung 3.1

Differenz aus lokalem Anteil des Pseudopotentials und dem Coulombpotential im Fourierraum gemäß Gleichung (3.1). Um die Konvergenz für große G beurteilen zu können, wurde ein stark vergrößerter Maßstab gewählt.

Mit den so konstruierten Cu-Pseudopotentialen wurden zum Test dann jeweils die atomaren Eigenwerte der Valenzelektronen sowie die Bulkeigenschaften von Kupfer berechnet. Dabei ergab sich bei Verwendung von ionisierten Referenzkonfigurationen eine gute Lokalisierung des Pseudopotentials bei schlechter Beschreibung der Bulkeigenschaften. Mit neutralen Referenzkonfigurationen dagegen, wie z.B. dem Grundzustand $3d^{10} 4s^1 4p^0$, ließen sich die Bulkeigenschaften gut beschreiben, solange die Werte für r_c nicht zu klein waren.

Das für Kupfer benutzte Pseudopotential (siehe Abb. 1.1a) wurde, ausgehend vom Grundzustand $3d^{10} 4s^1 4p^0$, mit $r_c = 1.67/1.6/0.4$ a.u. für s-/p-/d-Anteil konstruiert. In Tabelle 3.1 sind die damit berechneten atomaren Eigenwerte der Valenzelektronen in verschiedenen Konfigurationen sowie die Anregungsenergien im Vergleich mit den All Elektronen-Werten zusammengestellt.

Für $r \rightarrow \infty$ verhält sich das Pseudopotential wie das Coulombpotential einer Punktladung, deren Stärke Z der Zahl der Valenzelektronen entspricht. Im Ortsraum wird das Pseudopotential schon für $r \geq 2.4$ a.u. gut durch das entsprechende Coulombpotential approximiert. Um die Konvergenz im Fourierraum beurteilen zu können, wurde in Bild 3.1 die Differenz aus dem lokalen Anteil des Pseudopotentials und dem Coulombpotential, also

$$U(\mathbf{G}) - 8\pi \frac{Z}{|\mathbf{G}|^2} \quad (3.1)$$

in stark vergrößertem Maßstab geplottet. Die Differenz konvergiert oszillierend gegen Null. Es wurde ausgiebig getestet, bis zu welchem Wert von $|\mathbf{G}|$ Beiträge des Potentials berücksichtigt werden müssen, um stabile Ergebnisse für die Totale Energie und die Bulkeigenschaften (vgl. Tabelle A2 im Anhang) sowie die Hellmann-Feynman-Kräfte (vgl. Tabelle A4 im Anhang) zu erhalten.

Tabelle 3.1

Atomare Eigenwerte der Valenzelektronen sowie Totale Energien in Rydberg von Kupfer in verschiedenen Konfigurationen aus einer All Elektronen-Rechnung sowie mit dem Cu-Pseudopotential berechnet.

Konfiguration		All Elektronen-Rechnung	Pseudopotential-Rechnung
$3d^{10} 4s^1 4p^0$	4s	-0.35121	-0.33791
	4p	-0.06363	-0.06453
	3d	-0.40986	-0.41292
	E_{tot}	-3275.4392	-100.1240
	ΔE_{tot}	0.	0.
$3d^9 4s^2 4p^0$	4s	-0.44060	-0.42518
	4p	-0.10349	-0.10066
	3d	-0.75264	-0.75029
	E_{tot}	-3275.2614	-99.9307
	ΔE_{tot}	0.1778	0.1933
$3d^{10} 4s^{0.75} 4p^{0.25}$	4s	-0.38063	-0.36682
	4p	-0.08867	-0.08881
	3d	-0.45098	-0.45369
	E_{tot}	-3275.3669	-100.0552
	ΔE_{tot}	0.0723	0.0688
$3d^9 4s^{0.75} 4p^{0.25}$	4s	-1.03093	-1.01706
	4p	-0.60353	-0.59574
	3d	-1.46808	-1.46651
	E_{tot}	-3274.4353	-99.1232
	ΔE_{tot}	1.0039	1.0008

3.2 Bulkeigenschaften von Kupfer

Die Bulkeigenschaften, worunter ich Gleichgewichtsvolumen bzw. -gitterkonstante sowie Bulk-Modul und Kohäsionsenergie verstehe, ergeben sich aus der Totalen Energie E als Funktion des Volumens V . Gleichgewichtsvolumen V_0 (bzw. -gitterkonstante a_0) ist der Wert des Volumens, bei dem $E(V)$ minimal wird. Den Bulkmodul B erhält man über die Beziehung

$$B = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0} \quad (3.2)$$

Die Kohäsionsenergie ergibt sich aus der Differenz von $E(V_0)$ und der Totalen Energie des entsprechenden freien Atoms.

Zur Bestimmung der $E(V)$ -Kurve von Kupfer wurde die Totale Energie für 10 Werte des Volumens in einem Bereich von etwa $\pm 10\%$ des Gleichgewichtswertes berechnet. Diese 10 $E(V)$ -Wertepaare wurden mit der "Universal bonding curve" /37/ gefittet. Das Ergebnis ist in Bild 3.2 dargestellt. Die daraus erhaltenen Werte für Gleichgewichtsgitterkonstante, Bulkmodul sowie Kohäsionsenergie sind in Tabelle 3.2 angegeben. Die Totale Energie des freien Cu-Pseudoatoms, wie sie für die Berechnung der Kohäsionsenergie benötigt wurde, betrug -100.12395 Ry. Bei dieser Pseudoatomrechnung wurde keine Spinpolarisation berücksichtigt. Um der Spinpolarisation Rechnung zu tragen, wurde der angegebene Wert noch um -0.0258 Ry, der Differenz zwischen der Totalen Energie einer unpolarisierten und spinpolarisierten Cu-All Elektronen-Atomrechnung, erniedrigt. Wie Tabelle 3.2 zeigt, ist die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten ausgezeichnet.

Tabelle 3.2

Die berechneten Bulk-Eigenschaften von Kupfer im Vergleich mit dem Experiment.

	Rechnung	Experiment	Abweichung
Gitterkonstante [a.u.]	6.85	6.81 /38/	0.6 %
Bulk-Modul [Mbar]	1.47	1.42 /39/	3.5 %
Kohäsionsenergie [Ry/Atom]	0.265	0.258 /40/	2.7 %

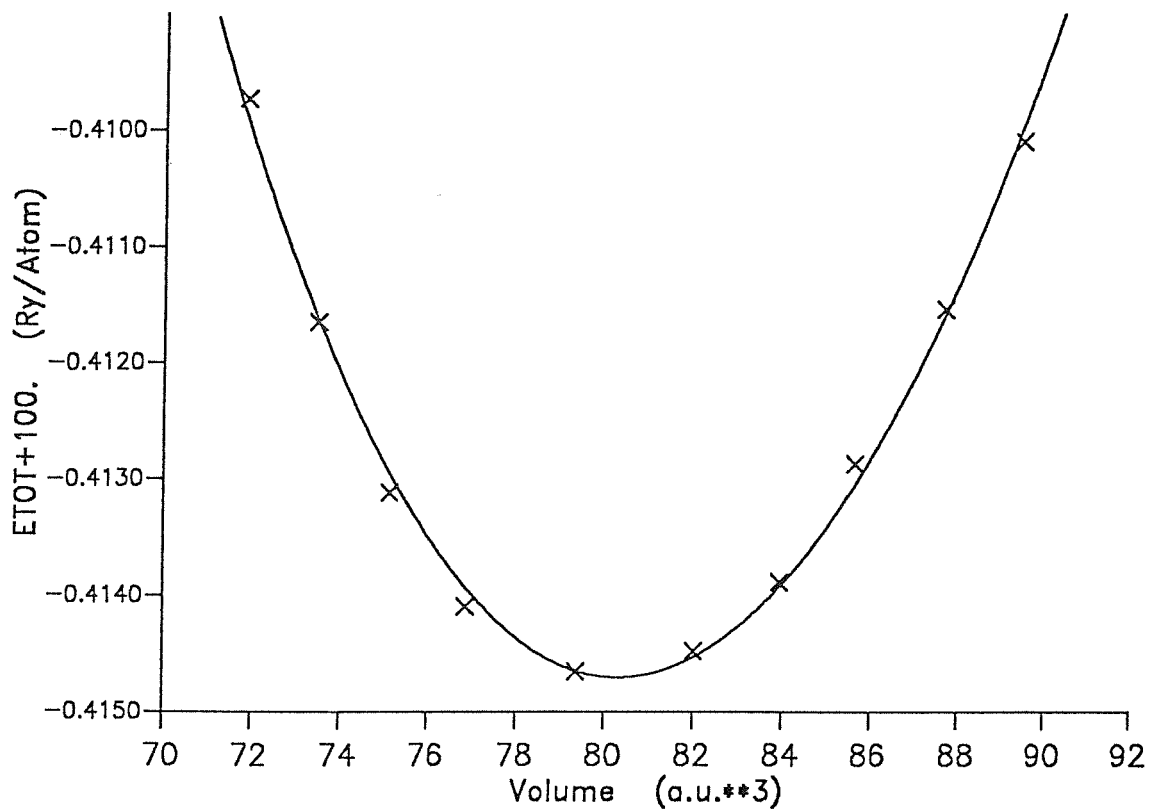


Abbildung 3.2

Totale Energie als Funktion des Volumens für Cu-Bulk.

Als weitere Bulkeigenschaften wurden die Frequenzen der Zonenrandphononen in Kupfer in (110), (100) und (111)-Richtung berechnet. Dazu wurde die "Frozen Phonon"-Methode /41/ benutzt. Dabei wurden die Atome entsprechend dem Verzerrungsmuster des untersuchten Phonons ausgelenkt. Aus der Energiedifferenz zwischen verzerrter und unverzerrter Situation bzw. der Hellmann-Feynman-Kraft auf das ausgelenkte Atom kann dann direkt die Phononenfrequenz berechnet werden. Bei einem Zonenrandphonon schwingen in der betreffenden Richtung immer benachbarte Atome gegenphasig. Dementsprechend ist für die Rechnung eine Elementarzelle zu verwenden, die aus mindestens zwei solchen gegenphasig schwingenden Atomen besteht. Eine solche zweiatomige Zelle wurde für die Berechnung des Zonenrandphonons in (110)- und (100)-Richtung benutzt. Für die (111)-Richtung ist die Situation komplizierter: Da ein FCC-Kristall in dieser Richtung ein Dreier-Stacking aufweist, muß die Elementarzelle für den Bulk mindestens drei Atome aufweisen. Um auch bei dem erforderlichen Verzerrungsmuster eine inversionssymmetrische Elementarzelle zu erhalten, wurde mit einer 6-atomigen Zelle gerechnet. In der Oberflächen-

terminologie (vgl. Abbildung 4.1) kann man sagen, daß eine Elementarzelle bestehend aus zwei FCC(110)- bzw. FCC(100)-Lagen oder sechs FCC(111)-Lagen benutzt wurde. Die Ergebnisse dieser Frozen-Phonon-Rechnungen sind in Tabelle 3.3 angegeben. Es besteht hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Tabelle 3.3

Die mit der Frozen-Phonon-Methode berechneten Frequenzen der Zonenrandphononen von Cu-Bulk in (110)-, (100)- sowie (111)-Richtung. Zum Vergleich sind auch die experimentellen Werte [42] angegeben.

Mode		Rechnung [THz]	Experiment [THz]	Abweichung
(110)	longitudinal	5.00	5.13	-2.5 %
	transversal T1	5.07	5.13	-1.2 %
	transversal T2	7.32	7.25	1.0 %
(100)	longitudinal	7.43	7.25	2.5 %
	transversal	5.16	5.13	0.6 %
(111)	longitudinal	7.48	7.30	2.5 %
	transversal	3.47	3.42	1.5 %

Die bei den Kupferrechnungen verwendeten Parameter und Cut offs sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Ergebnisse für Cu-Bulk von den verwendeten Cut offs wurde ausführlich untersucht. Die Ergebnisse sind in Übersichtstabellen im Anhang zusammengestellt. Die in Tabelle 3.4 angegebenen Parameter und Cut offs wurden auch bei den Oberflächenrechnungen verwendet.

Tabelle 3.4

Parameter und Cut offs für die Cu-Rechnung

Energie Cut off E_{EW} für die Ebenen Wellen in der Entwicklung der Wellenfunktion nach (2.35)	10 Ry
Exponent α für die Abschneidefunktion der lokalisierten Basisfunktionen gemäß (2.39)	0.95
Cut off-Radius bei der Fouriertransformation des Pseudopotentials sowie dem Abschneiden der lokalisierten Basisfunktionen nach (2.39)	2.40 a.u.
zum Vergleich: halber Nächster-Nachbar-Abstand bei Verwendung der Gleichgewichtsgitterkonstanten	2.42 a.u.
Energieverschmierung Δ nach (2.60) bei der Bestimmung der Fermienergie	0.2 eV
$ G_{max} $ bei der Fouriertransformation des Potentials	$23.9 \sqrt{Ry}$
$ G_{max} $ bei der Fouriertransformation der Ladungsdichte	$30 \sqrt{Ry}$
Maximaler berücksichtigter Drehimpuls ℓ_{max} bei der Darstellung der Ladungsdichte nach (2.77)	6
Schranke ε für Selbstkonsistenz nach (2.83)	$10^{-5} Ry$
Parameter beim Mischen des neuen Inputpotentials nach (2.84), (2.85) (diese Methode ist ausreichend bei Bulkrechnungen)	$a_1 = 0.1$ $a_2 = 0.9 \dots 0.5$ $a_3 = 0.05$
Typische Wahl für die Gewichte bei der Anwendung des modifizierten Broyden-Verfahrens (vgl. Abschnitt 2.3.3), wie es bei den Oberflächenrechnungen verwendet wurde. Das Verfahren wurde nur auf die 25 ersten verschiedenen Fourierkomponenten des Potentials angewendet, für die höheren Fourierkomponenten wurde das einfache Verfahren nach (2.84), (2.85) benutzt.	$w_\ell = 1$ für alle ℓ $w' = 0.01$

4. DIE NIEDRIG INDIZIERTEN FCC-OBERFLÄCHEN

4.1 Allgemeines

In einem Kristall befinden sich die Atome an wohldefinierten Positionen im Gleichgewicht mit ihren Nachbarn. Schneidet man nun einen Kristall entlang einer kristallographischen Ebene ab, so entsteht eine Oberfläche. Aufgrund der fehlenden Nachbarn befinden sich die Oberflächenatome nun nicht mehr im Kräftegleichgewicht, ihre Position und damit die Struktur der Oberfläche wird sich ändern. Als Folge davon unterscheiden sich viele Eigenschaften eines Kristalls an der Oberfläche von denen im Bulk.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Ab initio-Rechnungen zur Untersuchung von Struktur, Kraftkonstanten und Phononen der niedrig indizierten Oberflächen eines FCC-Kristalls vorgestellt. Behandelt wurden die Cu(110)-, Cu(100)- und Cu(111)-Oberfläche, sowie bei den Phononen zusätzlich die Ag(111)-Oberfläche.

Einige Informationen zur Geometrie dieser drei FCC-Oberflächen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die offenste Struktur weist die FCC(110)-Oberfläche auf. Hier ist die Fläche pro Oberflächenatom am größten, die Zahl der nächsten Nachbarn von 12 im Bulk auf 7 reduziert, wovon sich lediglich zwei in der Oberflächenlage befinden. Die FCC(100)-Oberfläche ist schon dichter gepackt, die größte Dichte weist allerdings die FCC(111)-Oberfläche auf. Hier hat ein Oberflächenatom immerhin noch 9 nächste Nachbarn, davon 6 in der obersten Lage. Zumindest parallel zur Oberfläche ist die Umgebung eines FCC(111)-Oberflächenatoms schon sehr bulkähnlich. Schon aus diesen geometrischen Daten wird deutlich, daß Oberflächeneffekte sich bei der FCC(110)-Oberfläche am stärksten bemerkbar machen sollten, bei der FCC(100)-Fläche schon weniger, während sie bei der FCC(111)-Oberfläche am wenigsten spürbar sein sollten.

Die drei Oberflächen sind in Abbildung 4.1 in der Draufsicht gezeichnet. Die FCC(111)-Flächen weisen ein Dreier-Stacking auf, im Gegensatz zu dem Zweier-Stacking in den beiden anderen Fällen. Eingezeichnet ist auch jeweils die übliche zweidimensionale Elementarzelle sowie die zugehörige Brillouinzone. Die Bezeichnung der Hochsymmetriepunkte erfolgt nach /43/. Auf die oftmals verwendeten Querbalken zur Unterscheidung der zwei- von den dreidimensionalen Hochsymmetriepunkten wird verzichtet, da keine Verwechslungsgefahr besteht.

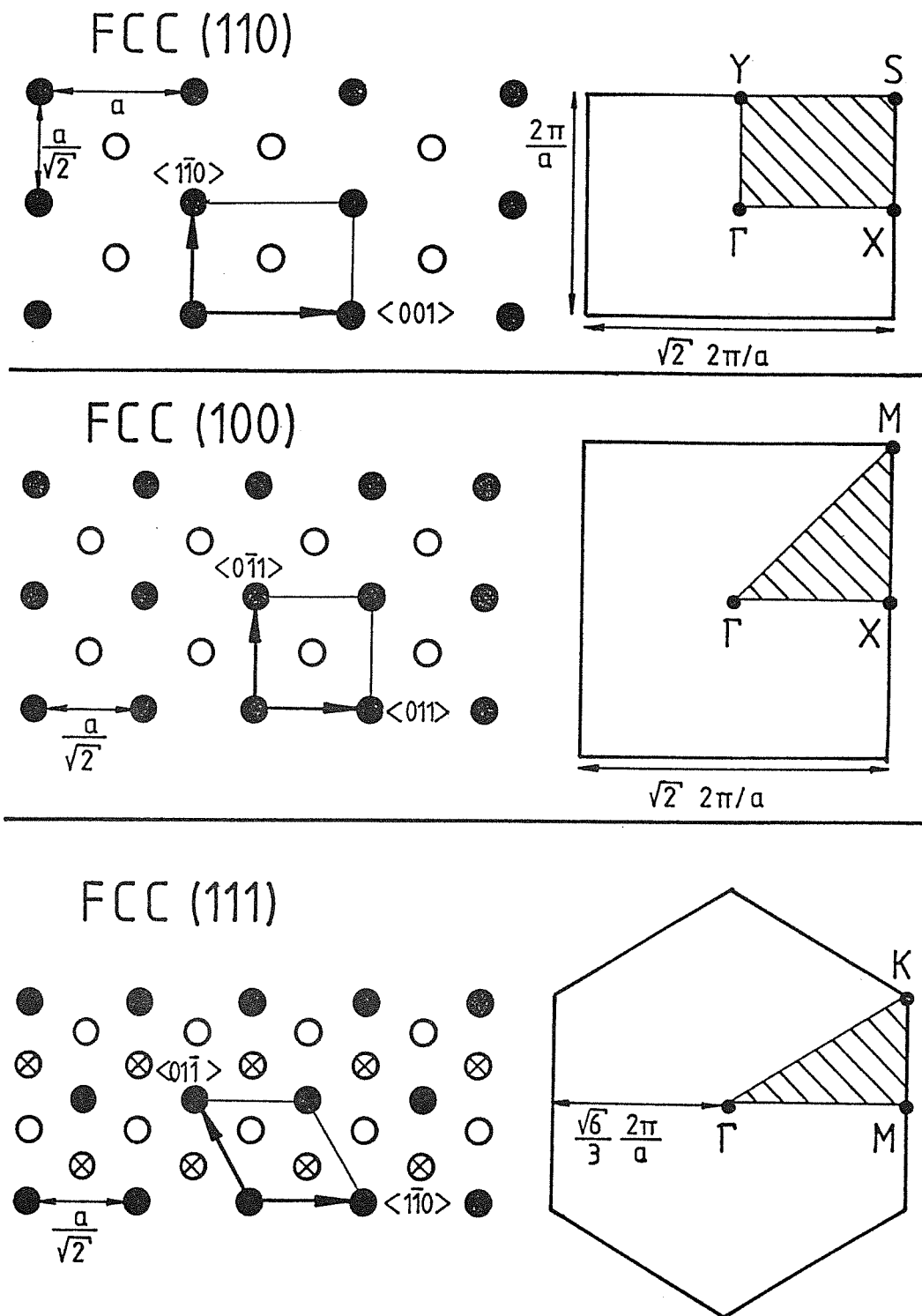


Abbildung 4.1

Die Geometrie der FCC(110)-, FCC(100)- und FCC(111)-Oberflächen im Vergleich. Dargestellt ist die Draufsicht im Ortsraum, wobei die vollen Kreise für Atome in der ersten, die offenen Kreise für Atome in der zweiten und im Fall von FCC(111) die Kreise mit Kreuz für Atome in der dritten Lage stehen. Zu der jeweils eingezeichneten zweidimensionalen Elementarzelle im Ortsraum ist die zugehörige Brillouinzone angegeben. Der irreduzible Anteil ist schraffiert, dafür wurde bei der Rechnung im Fall von FCC(110) ein Mesh von 35, bei FCC(100) von 28 und bei FCC(111) von 18 k-Punkten verwendet. Bei Einbau von Verzerrungen zur Berechnung von Kraftkonstanten kann sich unter Umständen wegen des Verlustes von Symmetrie der irreduzible Anteil vergrößern, die Zahl der k-Punkte ist dann entsprechend zu erhöhen.

	FCC(110)	FCC(100)	FCC(111)
Fläche pro Oberflächenatom	$1/\sqrt{2} a^2$ $\approx 0.707 a^2$	$0.5 a^2$	$\sqrt{3}/4 a^2$ $\approx 0.433 a^2$
Abstand zweier benachbarter Ebenen	$\sqrt{2}/4 a$ $\approx 0.354 a$	$0.5 a$	$\sqrt{3}/3 a$ $\approx 0.577 a$
Zahl der nächsten Nachbarn eines Oberflächenatoms	7	8	9
davon in der Oberflächenlage	2	4	6

Tabelle 4.1

Geometrische Daten für die drei niedrig indizierten FCC-Flächen. a ist die Gitterkonstante. Ein Atom im Innern eines FCC-Kristalls besitzt 12 nächste Nachbarn.

Eine Oberfläche weist nun nur noch in zwei Dimensionen Periodizität auf. Um auch für die Richtung senkrecht zur Oberfläche (im folgenden immer als z-Richtung bezeichnet) periodische Randbedingungen verwenden zu können, benutzt man eine Filmgeometrie wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Man führt also die Rechnung für einen Kristallfilm von mehreren Atomlagen Dicke durch, an den sich ein Vakuumgebiet anschließt, und wiederholt Kristall- und Vakuumbereich periodisch. Einerseits muß natürlich der Kristallfilm hinreichend dick sein, damit sich die inneren Atomlagen wirklich wie Bulklagen verhalten, zum anderen muß auch der Vakuumbereich groß genug gewählt werden, damit sich die Kristallfilme nicht gegenseitig beeinflussen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß für Übergangsmetalle mit d-Elektronen bereits ein sieben Atomlagen dicker Kristallfilm ausreichend ist. Das Vakuumgebiet wurde drei Atomlagen dick gewählt.

Die Oberflächenrechnungen wurden also in einer sehr großen Elementarzelle durchgeführt. Für Kupfer mit seinen schmalen d-Bändern war die im 2. Kapitel beschriebene Optimierung in der Behandlung der Ladungsdichte unabdingbare Voraussetzung, um den Aufwand für die Oberflächenrechnungen in vertretbarem Rahmen zu halten. In Tabelle 4.2 ist der Rechenaufwand für einen Iterationsschritt mit der neuen, optimierten Programmversion im Vergleich zur alten

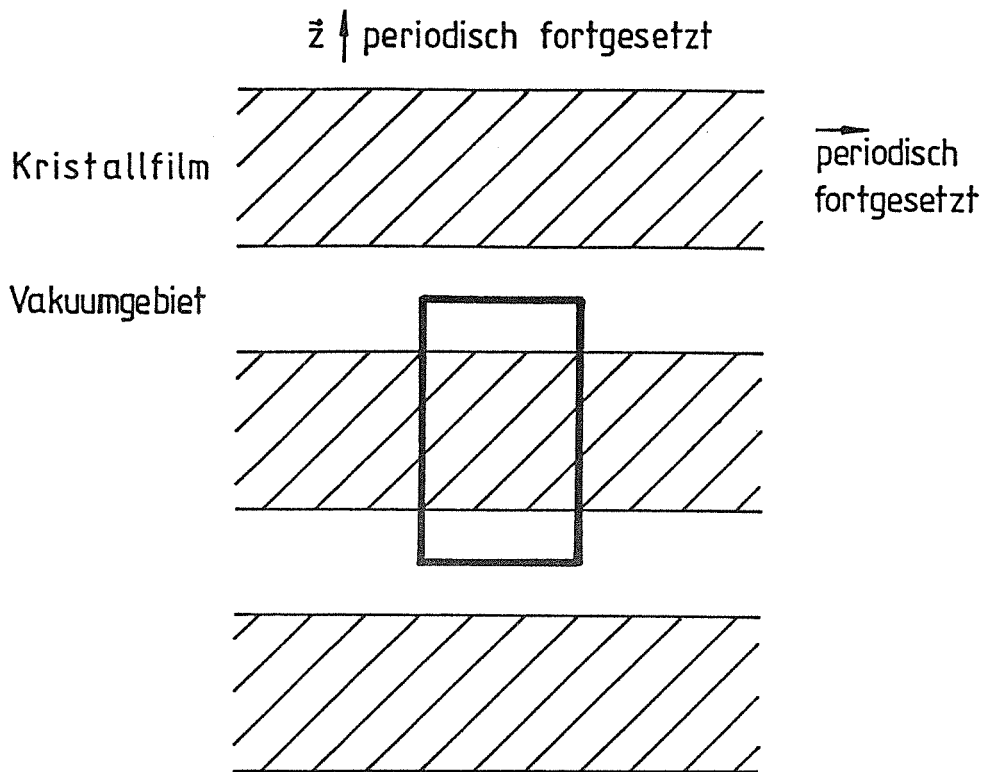


Abbildung 4.2

Für die Oberflächenrechnung verwendete dreifach periodische Struktur (gezeichnet ist nur die z-Richtung und eine Richtung in der Kristalloberfläche), dick umrandet ist der Bereich, der üblicherweise als Elementarzelle gewählt wird.

Version zusammengestellt. Dabei handelt es sich um ein typisches Phononenproblem, bei dem eine Elementarzelle verwendet wurde, die das 20fache der primitiven FCC-Bulk-Elementarzelle umfaßt. Bei den Rechnungen zur Oberflächenstruktur war lediglich eine halb so große Zelle erforderlich. Die Berechnung der Bandstruktur, also im wesentlichen die Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems (2.41), wird in beiden Programmversionen auf die gleiche Weise durchgeführt. Bei der Berechnung der Ladungsdichte und des Potentials bringt die neue Version einen Gewinn an Rechenzeit um den Faktor 22, zusätzlich wird der benötigte Speicherplatz deutlich reduziert. Selbst bezogen auf den gesamten Iterationsschritt handelt es sich immer noch um eine Einsparung von Rechenzeit um den Faktor 9. Da zum Erreichen der Selbstkonsistenz bei Kupfer üblicherweise ungefähr 30 Iterationen notwendig sind, ergibt sich insgesamt ein deutlicher Rechenzeitgewinn.

	Neue Programmversion	Alte Programmversion
Bandstruktur Rechenzeit : Speicherplatzbedarf :	3 min 49 sec 29 MByte	3 min 49 sec 29 MByte
Berechnung der Ladungsdichte und des Potentials Rechenzeit : Speicherplatzbedarf :	2 min 18 sec 93 MByte	51 min 7 sec 230 MByte
Gesamtbedarf für eine Iteration Rechenzeit : max. Speicherplatzbedarf :	6 min 7 sec 93 MByte	54 min 56 sec 230 MByte

Tabelle 4.2

Vergleich des Aufwandes an Rechenzeit und Speicherplatz für die neue, optimierte sowie die alte Programmversion. Das Programm zur Berechnung der Bandstruktur ist in beiden Versionen identisch. Die angegebenen Werte wurden bei einer Rechnung für die Phononen am Y-Punkt der Cu(110)-Oberfläche ermittelt, die Elementarzelle war 20 mal so groß wie die primitive FCC-Bulk-Elementarzelle. Bei dem Rechner handelte es sich um die Siemens VP400EX der Universität Karlsruhe.

4.2 Struktur

Die Oberflächenatome befinden sich an ihren Bulkpositionen aufgrund der fehlenden Nachbarn nicht mehr im Kräftegleichgewicht. Daher verschieben sich diese Atome, womit auch eine Umverteilung der elektronischen Ladungsdichte verbunden ist. Bei dieser Umordnung der Oberflächenatome unterscheidet man zwischen zwei Typen: der Oberflächenrelaxation und der Oberflächenrekonstruktion. Bei ersterer bleibt die zweidimensionale Struktur der Oberflächenlagen erhalten, es ändern sich nur senkrecht dazu die Abstände zwischen den Lagen. Bei Metalloberflächen zeigt die Relaxation meist ein gedämpftes oszillatorisches Verhalten: Kontraktion des Abstandes d_{12} (d_{ij} bezeichnet den Abstand zwischen i -ter und j -ter Lage), Vergrößerung von d_{23} und erneut Kontraktion des Abstandes d_{34} . Dieses Verhalten kann man qualitativ

schon mit einfachen elektrostatischen Modellen verstehen /44,45,46/. Bei der Rekonstruktion einer Oberfläche dagegen verändern die Atome innerhalb einer Oberflächenlage ihre Plätze und es bildet sich eine neue zweidimensionale Gitterstruktur aus.

Eine verbreitete Methode zur experimentellen Untersuchung der Struktur von Oberflächen besteht in der Streuung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction = LEED) /3/. Aus der Lage der LEED-Reflexe kann auf die Symmetrie der Oberfläche rückgeschlossen werden. Eine Rekonstruktion ist an dem Auftreten zusätzlicher LEED-Reflexe gegenüber der unrekonstruierten Situation zu erkennen. Im Falle einer Rekonstruktion sind im allgemeinen mehrere Geometrien gleicher Symmetrie mit den LEED-Daten verträglich. Die vorhandene Information reicht zu einer vollständigen Strukturbestimmung nicht aus. Anders verhält es sich im Fall der Relaxation. Durch Vergleich der gemessenen mit berechneten Intensität-gegen-Einfallensenergie (I-V)-Kurven können die Werte der Relaxation bestimmt werden. Als quantitativen Vergleichsmaßstab definiert man einen sogenannten Reliability- oder kurz R-Faktor. Die Details hierzu findet man in der Literatur /47/. Als weitere Methode hat sich die Streuung von Ionen an der Oberfläche bewährt. Je nach Energiebereich unterscheidet man High (HEIS) /48/, Medium (MEIS) /49/ und Low Energy Ion Scattering (LEIS) /50/, sowie als Variante letzterer Technik die Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (ICISS) /51/. Bei allen diesen Techniken wird auf der Grundlage einfacher geometrischer Vorstellungen wie „Channeling, Blocking und Shadowing“ auf die Struktur der Oberfläche rückgeschlossen. Bei hohen und mittleren Energien ist eine quantitative Beschreibung des Wirkungsquerschnitts im Rahmen der Rutherford-Rückstreuung auf einfache Weise möglich. Bei niedriger Einfallensenergie können solche vergleichsweise einfachen Modelle nicht mehr angewendet werden; der Vorteil solcher Experimente besteht in der hohen Oberflächensensitivität. Diese kurze Übersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, zeigt aber, daß man auf vielfältige Weise experimentelle Information über die Struktur einer Oberfläche erhalten kann.

Die drei reinen Kupferoberflächen Cu(110), Cu(100) sowie Cu(111) zeigen keine Rekonstruktion, sondern lediglich eine Relaxation, wie aus dem Experiment bekannt ist. Allerdings kann man beispielsweise für Cu(110) eine Rekonstruktion durch Adsorption bestimmter Elemente in ausreichender Konzentration herbeiführen. Adsorbiert man atomaren Wasserstoff, so zeigt die Cu(110)/H-Oberfläche eine (1×2) „missing-row“ Rekonstruktion, bei der in der Oberflächenlage jede zweite Atomreihe in $\langle 110 \rangle$ -Richtung fehlt /52/.

Interessanterweise zeigt die Cu(110)/O-Oberfläche eine (2×1) „missing-row“ Rekonstruktion, bei der nun aber jede zweite Atomreihe in <001>-Richtung fehlt /53/.

Um die Gleichgewichtsgeometrie an der Oberfläche zu bestimmen, muß man das Minimum der Totalen Energie finden. Bei der Relaxation und erst recht bei der Rekonstruktion ist die zu untersuchende Energiefläche mehrdimensional. Das Auffinden des Minimums wird durch die Kenntnis der Ableitungen, im Fall hier sind das die Hellmann-Feynman-Kräfte, wesentlich beschleunigt. Da bei den drei untersuchten Cu-Oberflächen eine Rekonstruktion vom Experiment ausgeschlossen wird, wurde nur die Relaxation untersucht.

Zur Bestimmung der Relaxation wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wird für einen Film von sieben Atom- und drei Vakuumlagen Dicke für die „abgeschnittene Bulk“-Geometrie das selbstkonsistente Potential und damit die Kräfte auf die Atome berechnet. Die sieben Atomlagen sind inversionssymmetrisch angeordnet, so daß die mittlere Lage symmetriebedingt kräftefrei ist und man nur die Kräfte F_i (senkrecht zur Oberfläche) auf ein Atom in der i-ten Lage für $i=1,2,3$ zu bestimmen hat. Mit den interplanaren Kraftkonstanten ϕ_1 bzw. ϕ_2 , die die Kopplung an die erste bzw. zweite Nachbarebene beschreiben, kann man aus den F_i im Rahmen einer linearen Näherung sowie unter Vernachlässigung langreichweitiger Beiträge die Änderung Δd_{ij} des Interlagenabstandes zwischen i-ter und j-ter Ebene nach folgender Gleichung berechnen:

$$\begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_1 + \phi_2 & \phi_2 & 0 \\ -\phi_1 & \phi_1 + \phi_2 & \phi_2 \\ -\phi_2 & -\phi_1 - \phi_2 & \phi_1 + 2\phi_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Delta d_{12} \\ \Delta d_{23} \\ \Delta d_{34} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Die interplanaren Kraftkonstanten unterscheiden sich natürlich von denen im Bulk. Solange aber die Oberflächenkraftkonstanten nicht bekannt sind, kann man als Anfangsnäherung die Bulk-Werte verwenden. Beschränkt man sich auf Beiträge der nächsten (Index 1) und zweitnächsten (Index 2) Nachbarn, dann sind ϕ_1 und ϕ_2 mit den atomaren Kraftkonstanten C folgendermaßen verknüpft:

$$\text{a) FCC(110)} \quad \phi_1 = 2C_{xx}^1 + 2C_{zz}^1 \quad (4.2a)$$

$$\phi_2 = C_{xx}^1 + C_{xy}^1 + C_{xx}^2 + C_{yy}^2 \quad (4.3a)$$

$$\text{b) FCC(100)} \quad \phi_1 = 4C_{xx}^1 \quad (4.2b)$$

$$\phi_2 = C_{xx}^2 \quad (4.3b)$$

$$\text{c) FCC(111)} \quad \phi_1 = 2C_{xx}^1 + C_{zz}^1 + 2C_{xy}^1 + C_{xx}^2 + 2C_{yy}^2 \quad (4.2c)$$

$$\phi_2 = 0 \quad (4.3c)$$

Die Nomenklatur erfolgte in Anlehnung an Landolt-Börnstein /54/. Dort findet man auch Zahlenwerte für die atomaren Kraftkonstanten.

Aus den Kräften der unrelaxierten Geometrie berechnet man nach (4.1) die Δd_{ij} mit den Bulkkräftkonstanten. Man korrigiert nun die Geometrie entsprechend und berechnet für diese neue Situation die Kräfte. Aufgrund der Näherungen, insbesondere des Fehlers in den Kraftkonstanten, hat man aber im allgemeinen die Gleichgewichtssituation noch nicht erreicht, wenn auch die Kräfte bereits deutlich reduziert sind. Man wiederholt nun dieses Verfahren gegebenenfalls mehrmals. Je kleiner die Kräfte, desto kleiner ist auch der Fehler in den Δd_{ij} , der durch die verwendeten Näherungen verursacht wird. Es besteht auch die Möglichkeit, für eine Testgeometrie durch Einbau von Verzerrungen die Oberflächenkraftkonstanten zu berechnen und diese dann bei Anwendung von Gleichung (4.1) zu verwenden. Wie bei jeder Minimumsuche besteht natürlich die Gefahr, daß das beschriebene Verfahren, z.B. wegen ungünstig gewählter Startwerte, nicht oder nur gegen ein lokales Minimum konvergiert. In der Praxis traten solche Probleme bei den behandelten Systemen jedoch nicht auf. Vielmehr ist man nach zwei oder drei Testgeometrien im allgemeinen so nahe am Gleichgewicht, daß die Kräfte, umgerechnet nach Gleichung (4.1), nur noch einer Änderung des Interlagenabstandes um wenige zehntel Prozent entsprechen. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse für die Relaxation der drei Kupferoberflächen zusammengefaßt.

Bei der Cu(110)-Oberfläche sind die Werte für die Relaxation am größten. Dies ist auch leicht verständlich, da es sich um die offenste der drei Oberflächen handelt. Deutlich ist auch das gedämpfte oszillatorische Verhalten der Relaxation zu erkennen. Die Cu(110)-Oberfläche wurde mit einer Vielzahl experimenteller Methoden untersucht. Alle diese Experimente unterstützen die Werte $\Delta d_{12} = (-7.5 \pm 1.5)\%$ sowie $\Delta d_{23} = (2.5 \pm 1.5)\%$. Dies ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten Werten, deren Ungenauigkeit etwa $\pm 0.5\%$ des Interlagenabstandes beträgt. Die Cu(100)- und Cu(111)-Oberfläche sind experimentell bei weitem nicht so gut untersucht. In /55/ werden für die

	Cu(110)			Cu(100)			Cu(111)		
	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}
Rechnung	-9.27	2.77	-1.08	-3.02	0.08	-0.24	-1.27	-0.64	-0.26
Experiment	-8.5 ± 0.6	2.3 ± 0.8	/56/	-1.2	0.9	/55/	-0.7	/66/	
	-10.0 ± 2.5	0.0 ± 2.5	/57/	-2	0	*			
LEED	-8 ± 3		/58/						
	-10.0	1.9	/59/						
	-7.9	2.4	*						
	-9.5	2.6							
HEIS	-5.3 ± 1.6	3.3 ± 1.6	/60/						
MEIS	-7.5 ± 1.5	2.5 ± 1.5	/61/	-2.4	1.0	/65/			
ICISS	-10 ± 5		/62/						
	-10 ± 3	8 ± 6	/63/						
LEIS	-3 ± 3		/64/						
Embedded Atom Methode									
Foiles et al. /67/	-4.93	0.23		-1.44	-0.33		-1.39	-0.05	
Ning et al. /68/	-8.73	1.56	-1.20	-3.79	-0.54	0.02	-2.48	-0.04	0.00

* je nach R-Faktor Analyse

Tabelle 4.3

Relaxation für die Cu(110)-, Cu(100)- und Cu(111)-Oberfläche in % des Interlagenabstandes (-einwärts, + auswärts Relaxation)

Cu(100)-Oberfläche Werte von $\Delta d_{12} = -1.2\%$ und $\Delta d_{23} = 0.9\%$ angegeben, welche von den berechneten Werten abweichen. Eine genaue Analyse des R-Faktors, wie er in /55/ angegeben ist, zeigt jedoch, daß $\Delta d_{12} = -2\%$ und $\Delta d_{23} \approx 0\%$ ebenfalls mit den gemessenen I-V-Kurven verträglich ist. Letztere Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den MEIS-Daten sowie den berechneten Ergebnissen. Für die Cu(111)-Oberfläche sind die Relaxationseffekte klein, was auch das Experiment bestätigt.

In Tabelle 4.3 sind zum Vergleich auch die Ergebnisse der semiempirischen Embedded-Atom-Methode angegeben. Es besteht allgemein qualitative Übereinstimmung. Mehr ist auch nicht zu erwarten, da man bei der Embedded-Atom-Methode von einem Fehler mindestens in der Größenordnung von 2-3% des Interlagenabstandes ausgehen muß, wie ein Vergleich der Ergebnisse von /67/ und /68/ zeigt.

4.3 Oberflächenenergie und Elektronenaustrittsarbeit

Oberflächenenergie und Elektronenaustrittsarbeit sind zwei weitere Größen, die ich unmittelbar aus meinen Rechnungen erhalten kann. Die Oberflächenenergie E_s errechnet sich nach der Formel

$$E_s = \frac{1}{2} [E_{tot}(n-Atomlagen) - n E_{tot}^{Bulk}] \quad (4.4)$$

Dabei ist E_{tot}^{Bulk} die Totale Energie eines Bulk-Atoms. Für Kupfer beträgt $E_{tot}^{Bulk} = -100.414593$ Ry/Atom, wobei 1012 k-Punkte für den irreduziblen Anteil der Brillouinzone verwendet wurden. $E_{tot}(n-Atomlagen)$ ist die Totale Energie eines Films von n-Atomlagen. Bei meinen Rechnungen wurde $n=7$ verwendet. Der Faktor $\frac{1}{2}$ in (4.4) rührt daher, daß der Kristallfilm über zwei Oberflächen verfügt. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse für die Oberflächenenergie der drei Kupferoberflächen zusammengestellt.

Ein experimenteller Wert der Oberflächenenergie ist mir lediglich für die Cu(100)-Oberfläche bekannt. Aus der Oberflächenspannung von flüssigem Cu

Oberflächenenergie	Cu(110)	Cu(100)	Cu(111)
Rechnung, in Ry/Atom	0.079	0.052	0.041
Rechnung, in erg/cm ²	1846	1712	1585
Exp., in erg/cm ²		2016 /69/	

Tabelle 4.4

wurden Werte von 1300 erg/cm² /70/ bzw. 1720 erg/cm² /71/ extrapoliert. Im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den wenigen experimentellen Daten als gut zu bezeichnen. Auch der Trend, Cu(110) höchste und Cu(111) niedrigste Oberflächenenergie, ist leicht zu verstehen. Zur Bildung der Oberfläche müssen bei Cu(110) die meisten und bei Cu(111) die wenigsten Bindungen aufgebrochen werden.

Elektronenaustrittsarbeit [eV]	Cu(110)	Cu(100)	Cu(111)
Rechnung	4.9	4.95	5.19
Experiment /72/	4.48	4.59	4.94
/73/	4.45	4.83	4.98
/74/	4.40	4.45	4.63
/75/			4.88

Tabelle 4.5

Die berechneten Werte für die Elektronenaustrittsarbeit sind in Tabelle 4.5 im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zusammengestellt. Die Abweichung zwischen Experiment und Theorie beträgt bis 0.5 eV und ist damit vergleichsweise groß. Der Grund für diese Abweichung ist darin zu suchen, daß ein Vakuumgebiet von drei Atomlagen nicht dick genug für eine exakte Berechnung der Elektronenaustrittsarbeit ist. Diese hängt nämlich empfindlich vom Abklingen der Ladungsdichte im Vakuumgebiet ab. Ist dieses zu klein, erhält man nicht die Austrittsarbeit eines Elektrons ins Vakuum. Dafür spricht, daß die Abweichung bei der Cu(110)-Fläche größer als bei der Cu(111)-Fläche ist. Aufgrund der unterschiedlichen Abstände zwischen verschiedenen kristallographischen Ebenen (vgl. Tabelle 4.1) entsprechen drei Vakuumlagen im Falle von Cu(110) einer Distanz von $1.061a$, bei Cu(100) aber von $1.5a$ und bei Cu(111) schließlich von $1.732a$ (a ist die Gitterkonstante). Mit größer werdendem Vakuumgebiet nimmt also der Fehler bei der berechneten Elektronenaustrittsarbeit ab.

Für die Totale Energie und die interatomaren Kräfte, wie sie bei der Relaxation und den Oberflächenphononen wichtig sind, ist das Verhalten der Ladungsdichte nur in der Nähe der Atome von Bedeutung. Das Abklingen der Ladungsdichte weit draußen im Vakuumgebiet hat keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse. Dies erklärt, warum ein Vakuumgebiet von drei Lagen für die Berechnung von Relaxation und Oberflächenphononen ausreichend ist.

4.4 Kraftkonstanten und Phononen

4.4.1 Einführung

Die dynamischen Eigenschaften einer Oberfläche sind für viele Prozesse der Oberflächenphysik und -chemie von grundlegender Bedeutung. Man denke etwa an Adsorptions- und Desorptionsprozesse, die Kinetik von Oberflächenreaktionen sowie der damit verbundene Energietransfer, die Schwingungen adsorbierter Moleküle und deren Wechselwirkung mit dem Substrat, strukturelle Phasenübergänge und anderes mehr. Für das Verständnis dieser dynamischen Eigenschaften sind die Oberflächenschwingungen von grundlegender Bedeutung.

Bei der Messung der Dispersion von Oberflächenphononen haben sich zwei experimentelle Methoden als sehr erfolgreich erwiesen: Dies ist zum einen die inelastische Heliumstreuung /76/, zum anderen die Elektronen-Energieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy = EELS) /77/. Der Vorteil der Heliumstreuung liegt in der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Methode, da die Streuung der He-Atome nur durch die oberste Lage bestimmt wird. Weiterhin ist hier die hohe Energieauflösung von typischerweise einigen Zehntel meV zu nennen. Der Wirkungsquerschnitt kann bereits mit vergleichsweise einfachen Modellen recht gut beschrieben werden. Von Nachteil ist allerdings die starke Abnahme des inelastischen He-Streuquerschnittes bei großen Wellenvektorüberträgen. Die mit He-Streuung gemessenen Daten für die Dispersion der Oberflächenphononen reichen daher meist nicht bis zum Zonenrand. Bei der Elektronen-Energieverlustspektroskopie bestehen solche Schwierigkeiten nicht, hier erhält man Meßwerte für die gesamte Brillouinzone. Die erreichbare Energieauflösung ist allerdings nicht ganz so gut wie im Fall der He-Streuung. Die Oberflächensensitivität erstreckt sich bei EELS über mehrere Lagen. Die zuverlässige Berechnung von Wirkungsquerschnitten erfordert aufwendige Modelle mit Berücksichtigung der Vielfachstreuung der Elektronen. Wie diese kurze Diskussion zeigt, stehen mit EELS und der He-Streuung zwei zuverlässige, sich teilweise gegenseitig ergänzende Methoden zur Messung von Oberflächenphononen zur Verfügung.

Gitterdynamische Rechnungen für den „abgeschnittenen Bulk“, d.h. es werden für die Oberflächenschichten sowohl die Bulkgeometrie als auch die Bulkkräftekonstanten benutzt, zeigen in vielen Fällen deutliche Abweichungen von gemessenen Oberflächenphononendispersionen. Oftmals sind diese Ergebnisse auch noch modellabhängig, d.h. verschiedene Modelle, die die Bulkphononen

vergleichbar beschreiben, liefern unterschiedliche Ergebnisse für die Oberflächenphononen. Berücksichtigung der Relaxation oder Rekonstruktion allein schafft hier keine Abhilfe. Es müssen vielmehr die Änderungen der Kraftkonstanten an der Oberfläche berücksichtigt werden. Die Ursache hierfür ist vor allen Dingen in der geänderten elektronischen Struktur an der Oberfläche zu suchen. Solche Änderungen treten übrigens nicht nur bei rekonstruierten oder stark relaxierten Oberflächen auf. Sie machen sich z.B. auch bei FCC(111) Metalloberflächen, die nur eine äußerst geringe Relaxation zeigen, bemerkbar. Versuche, die Oberflächenkraftkonstanten aus einem Fit an die Oberflächenphononendispersionen zu bestimmen, ergeben oftmals keine eindeutigen Ergebnisse. So wurde beispielsweise zur Erklärung der Cu(111)-Phononen ein Softening der radialen Nächste-Nachbar-Kraftkonstante eines Atoms in der ersten Lage vorgeschlagen, das je nach Autor von 15% /78/ bis 70% /79/ reicht.

First-Principles-Berechnungen von Kraftkonstanten können hier zur Klärung beitragen. Für den Γ -Punkt der Brillouinzone ($q_{\parallel}=0$) lassen sich die interplanaren Kraftkonstanten bestimmen, indem man das betreffende Atom in die gewünschte Richtung auslenkt und die Kraft nach dem Hellmann-Feynman-Theorem berechnet. Die Kraftkonstanten ergeben sich dann nach der Formel Kraft durch Auslenkung. Für einen Wellenvektor $q_{\parallel}\neq 0$ ist die Situation etwas komplizierter: Das Verzerrungsmuster der Atome muß der Symmetrie des untersuchten Wellenvektors entsprechen. Im Fall von $q_{\parallel}\neq 0$ ist dazu eine Vergrößerung der Elementarzelle erforderlich. Bei den Hochsymmetriepunkten reicht dafür bis auf wenige Ausnahmen eine Verdopplung der Elementarzelle parallel zur Oberfläche aus. In den Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 sind die für die Hochsymmetriepunkte der drei hier untersuchten FCC-Oberflächen verwendeten Elementarzellen mit den zugehörigen Brillouinzonen dargestellt. Beim K-Punkt der FCC(111)-Oberfläche war eine Verdreifachung der Elementarzelle erforderlich, während in allen anderen Fällen eine Verdopplung ausreichte. Für andere, nicht durch hohe Symmetrie ausgezeichnete Wellenvektoren würde das entsprechende Auslenkungsmuster der Atome noch wesentlich größere Elementarzellen erfordern. Die Anwendung der Methode wurde daher auf die Hochsymmetriepunkte beschränkt.

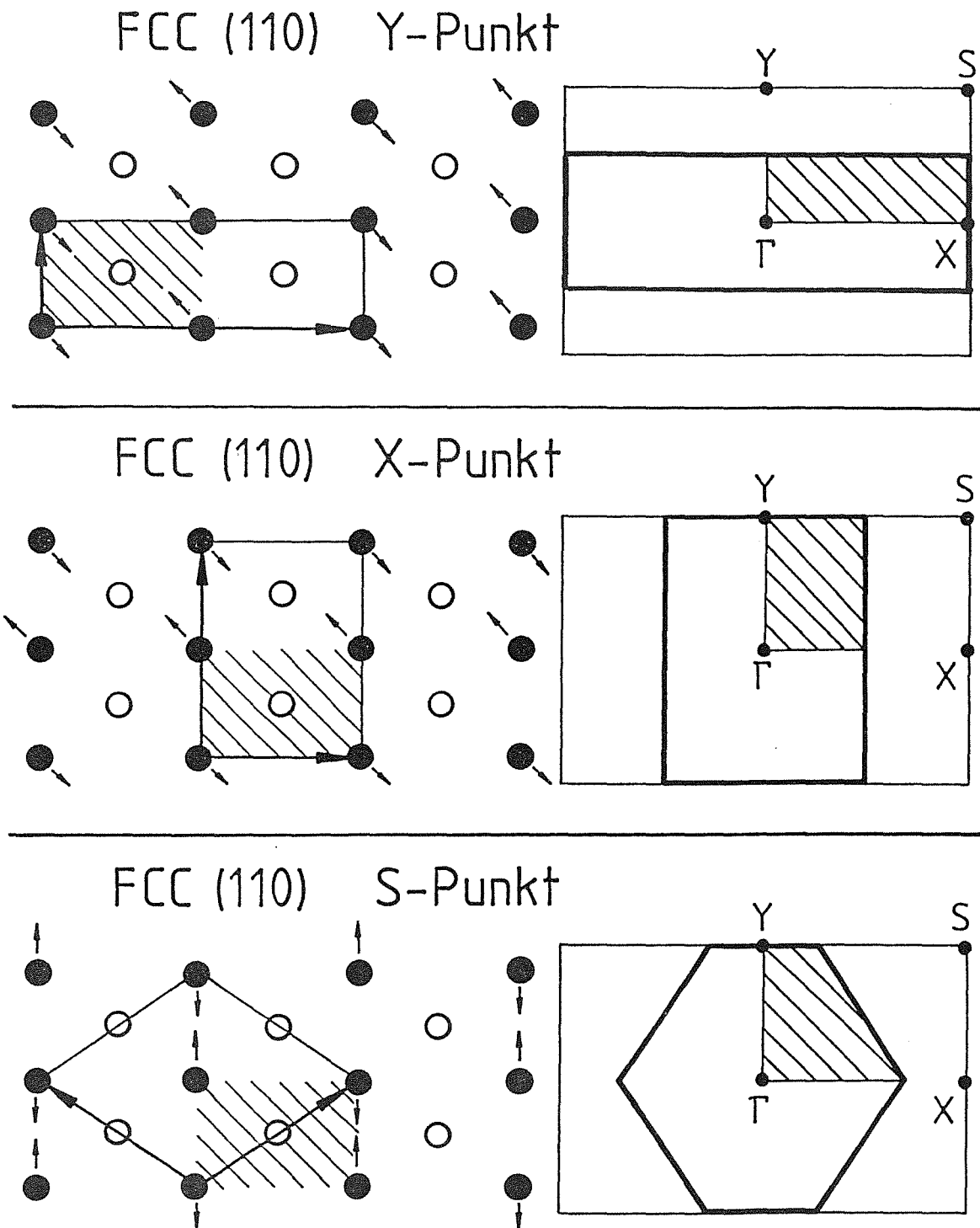


Abbildung 4.3

Geometrie für die Berechnung der Kraftkonstanten an den Hochsymmetriepunkten der FCC(110)-Oberfläche. Die Pfeile deuten jeweils ein typisches Auslenkungsmuster an. Entsprechend der verdoppelten Elementarzelle halbiert sich die Brillouinzone. Deren irreduzibler Anteil ist schraffiert. Dafür wurde am Y-Punkt ein Mesh von 21, am X-Punkt von 20 und am S-Punkt von 18 k-Punkten verwendet.

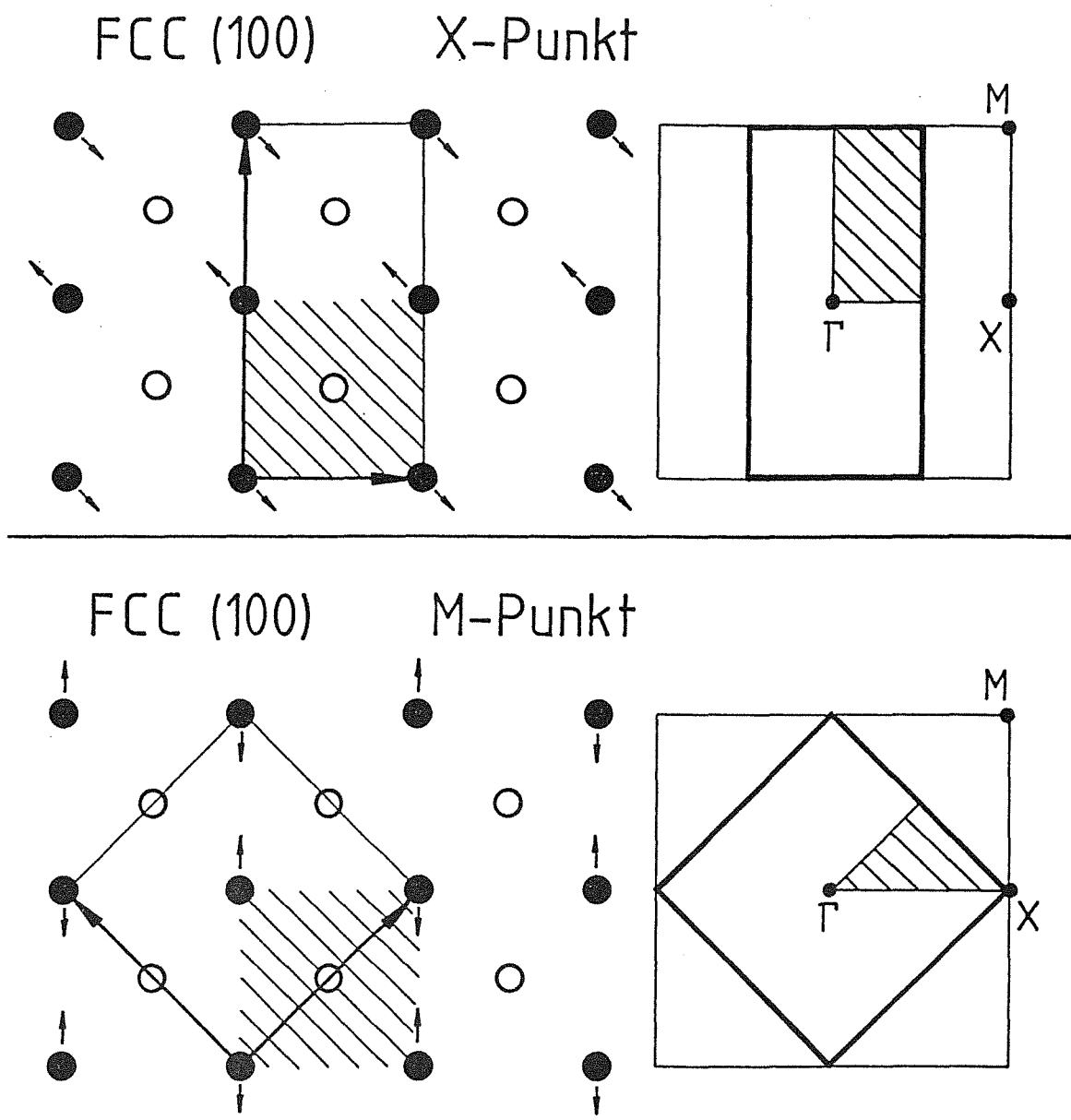
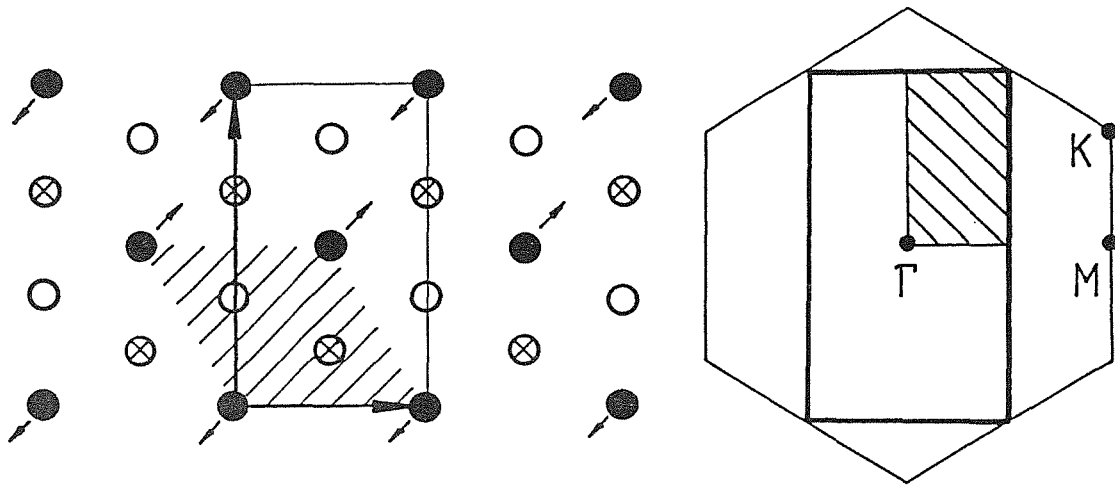


Abbildung 4.4

Wie Abbildung 4.3, nur für die FCC(100)-Oberfläche. Die Zahl der k -Punkte für den eingezeichneten irreduziblen Anteil betrug beim X-Punkt 28 und beim M-Punkt 16. Je nach gewählter Verzerrung kann sich allerdings der irreduzible Anteil vergrößern und die Zahl der k -Punkte sich entsprechend erhöhen.

FCC (111) M-Punkt



FCC (111) K-Punkt

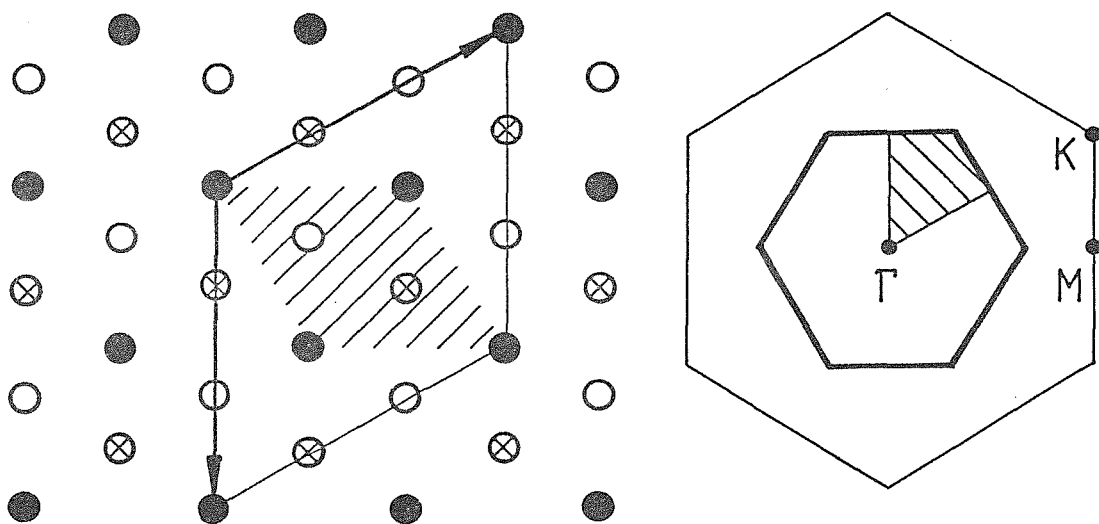


Abbildung 4.5

Wie Abbildung 4.3 bzw. 4.4, nur für die FCC(111)-Oberfläche. Der K-Punkt stellt eine Besonderheit dar, da hier die Elementarzelle sogar verdreifacht wurde. Für den eingezeichneten irreduziblen Anteil der Brillouinzone wurde am M-Punkt ein Mesh von 25 und am K-Punkt von 13 k -Punkten verwendet.

Die interplanaren Kraftkonstanten an der Oberfläche werden in der beschriebenen Filmgeometrie berechnet, wobei ein Film aus sieben Atom- und drei Vakuumlagen besteht. Die große Abschirmwirkung der lokalisierten d-Elektronen in Übergangsmetallen führt zu kurzreichweitigen Kräften. Dies ermöglicht die Verwendung eines relativ dünnen Films bei der Berechnung der Kraftkonstanten. In einem zweiten Schritt müssen nun aus den Kraftkonstanten die Phononenfrequenzen und -eigenvektoren berechnet werden. Hierfür wird wiederum eine Filmgeometrie verwendet, wobei der Film nun allerdings wesentlich dicker sein muß. Bei meinen Rechnungen wurden in der Regel 50 Atomlagen verwendet. Dabei wurden die Oberflächenlagen gemäß meinen Ergebnissen aus 4.2 relaxiert sowie die berechneten Oberflächenkraftkonstanten verwendet. Für die inneren Lagen wurden die experimentellen Bulk-kraftkonstanten nach Nicklow et al. /42/ verwendet. Auf diese Weise erhält man an den Hochsymmetriepunkten, für die die interplanaren Kraftkonstanten mikroskopisch berechnet wurden, direkt das gesamte Phononenspektrum, und zwar sowohl die Frequenzen als auch die Eigenvektoren.

Die mikroskopische Berechnung der interplanaren Kraftkonstanten ist wegen der damit verbundenen Vergrößerung der Elementarzelle nur für spezielle Punkte der Brillouinzone, in der Regel sind das die Hochsymmetriepunkte, möglich. Um das Phononenspektrum für jeden beliebigen Punkt der Brillouinzone berechnen zu können, muß man die atomaren Kraftkonstanten an der Oberfläche kennen. Auf der Grundlage eines gitterdynamischen Modells, z.B. eines zentralsymmetrischen Born-von-Kármán-Modells, sind die atomaren auf einfache Weise mit den interplanaren Kraftkonstanten verknüpft. Man kann nun versuchen, die atomaren Kraftkonstanten durch einen Fit an die mikroskopisch berechneten Daten zu erhalten. Aufgrund der begrenzten Datenmenge ist allerdings nur die Verwendung einfacher Modelle, die der reduzierten Symmetrie an der Oberfläche nicht oder nur in begrenztem Umfang Rechnung tragen, möglich. Die Beschreibung der atomaren Kraftkonstanten an der Oberfläche im Rahmen eines solchen einfachen Modells ist nicht immer erfolgreich. Die Chancen für ein Gelingen sind umso größer, je dichter gepackt und damit bulkähnlicher eine Oberfläche ist.

4.4.2 Cu(110)-Oberfläche

Die nach der eingangs beschriebenen Methode mikroskopisch berechneten interplanaren Kraftkonstanten an den Hochsymmetriepunkten der Cu(110)-Oberfläche sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Truncated Bulk-Werte (d.h. Verwendung der unrelaxierten Geometrie sowie der Bulk-Kraftkonstanten) angegeben. Bei der FCC(110)-Oberfläche wurde für die x-Achse die $\langle 001 \rangle$ -, für die y-Achse die $\langle 1-10 \rangle$ - und für die z-Achse die $\langle 110 \rangle$ -Richtung gewählt. Betrachtet man die Oberflächenkraftkonstanten in Tabelle 4.6 im Vergleich mit den Truncated Bulk-Werten, so stellt man fest, daß die Änderungen parallel zur Oberfläche moderat sind. Bei den zz-Werten dagegen ist im allgemeinen eine deutliche Zunahme, die bis zu 70% betragen kann, festzustellen. Am S-Punkt findet an der Oberfläche eine Angleichung der xx- und yy-Werte statt. Die beschriebenen Änderungen sind eine Folge der durch die große Relaxation wesentlich geänderten Ladungsverteilung. Bemerkenswert ist bei der (110)-Fläche weiterhin, daß die Kopplung (13) noch stark geändert ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß senkrecht unter jedem (110)-Oberflächenatom in der dritten Lage ein nächster Nachbar sitzt (vgl. Tabelle 4.1 bzw. Abbildung 4.1). Dies ist eine Besonderheit dieser Oberfläche. Bei der FCC(100)- und FCC(111)-Oberfläche befindet sich in der dritten Lage kein nächster Nachbar eines Oberflächenatoms, die Kopplung (13) ist in diesen beiden Fällen bereits sehr gering. Die Genauigkeit der berechneten Werte für die (13)-Kopplung kann aufgrund der begrenzten Filmdicke etwas schlechter als im Fall der (11)- und (12)-Ergebnisse sein.

Mit den mikroskopisch berechneten, interplanaren Kraftkonstanten aus Tabelle 4.6 wurden nun die Phononen eines 50-Lagen-Atomfilms berechnet. Die Ergebnisse für die Oberflächenphononen sind, wiederum im Vergleich mit den Truncated-Bulk-Werten, in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Um zu testen, inwieweit die Kopplung der inneren Lagen Einfluß auf die Phononenfrequenzen hat, wurden für den Y-Punkt mit einer Verzerrung der Atome in der zweiten Lage die Kraftkonstanten für die Kopplung (21), (22) und (23) ausgerechnet. Die (21)- und (12)-Werte stimmen, wie auch zu erwarten, gut überein. Die (22)- und (23)-Kraftkonstanten liegen bereits recht nahe an den Bulkwerten. Eine Berücksichtigung dieser kleinen Abweichungen bei der Berechnung der Phononen führt nur zu vernachlässigbaren Änderungen gegenüber den in Tabelle 4.7 angegebenen Werten.

Kopp- lung	Γ		Y		X		S	
	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk
11	$\begin{bmatrix} 76.8 \\ 33.0 \\ 51.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 55.2 \\ 25.6 \\ 56.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 68.0 \\ 35.2 \\ 78.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 59.9 \\ 26.1 \\ 56.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 81.1 \\ 133.9 \\ 89.4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 55.7 \\ 140.7 \\ 51.9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 90.8 \\ 90.1 \\ 86.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 48.5 \\ 134.3 \\ 50.1 \end{bmatrix}$
12	$\begin{bmatrix} -75.9 \\ -35.1 \\ -23.9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -53.5 \\ -27.2 \\ -24.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & -47.8 \\ 0. & 0. & 0. \\ 47.8 & 0. & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & -42.0 \\ 0. & 0. & 0. \\ 42.0 & 0. & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & 0. \\ 0. & 0. & -35.9 \\ 0. & 35.9 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & 0. \\ 0. & 0. & -28.3 \\ 0. & 28.3 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 58.0 & 0. \\ 58.0 & 0. & 0. \\ 0. & 0. & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 40.3 & 0. \\ 40.3 & 0. & 0. \\ 0. & 0. & 0. \end{bmatrix}$
13	$\begin{bmatrix} 2.6 \\ 5.5 \\ -27.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1.2 \\ 1.6 \\ -28.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2.9 \\ 2.7 \\ -38.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 4.6 \\ 2.2 \\ -26.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2.0 \\ 3.7 \\ -44.9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.8 \\ 1.2 \\ -28.9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 4.9 \\ 4.7 \\ -45.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1.0 \\ 1.7 \\ -27.3 \end{bmatrix}$

Tabelle 4.6

Interplanare Kraftkonstanten (in N/m) für die Cu(110)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die Werte für die Kopplung innerhalb der ersten Lage (Index 11) sowie für die Kopplung zwischen 1. und 2. (Index 12) sowie 1. und 3. (Index 13) Lage angegeben. Die Werte beziehen sich auf die Achsen $\langle 001 \rangle$, $\langle 1-10 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. Zum Vergleich sind jeweils die mikroskopisch sowie die im Truncated Bulk-Modell berechneten Werte angegeben.

In Abbildung 4.6 ist die Zustandsdichte der Oberflächenphononen in der ersten Lage aufgezeichnet:

$$D_{\mathbf{q}_{\parallel}\alpha} = \sum_n \delta(\nu - \nu_n) \left| \mathbf{u}_{n\mathbf{q}_{\parallel}} \cdot \mathbf{e}_{\alpha} \right|^2 \quad (4.5)$$

Dabei ist \mathbf{q}_{\parallel} der Oberflächenwellenvektor, \mathbf{e}_{α} der Einheitsvektor in x-, y- oder z-Richtung und $\mathbf{u}_{n\mathbf{q}_{\parallel}}$ die Auslenkung des Oberflächenatoms der n-ten Mode des Atomfilms mit Wellenvektor \mathbf{q}_{\parallel} . Für die Berechnung der Histogramme in Abbildung 4.6 wurde ein 150-Lagen-Atomfilm, d.h. $n=450$, verwendet. Da die Zustandsdichte für die erste Lage dargestellt ist, stellen diese Histogramme ein gutes Maß für die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Moden mittels Heliumstreuung dar.

Um die Berechnung von Oberflächenphononen für einen beliebigen Punkt der Brillouinzone zu ermöglichen, wurde versucht, die berechneten interplanaren Kraftkonstanten an den Hochsymmetriepunkten mit atomaren Kraftkonstanten zu fitten. Versuche mit einem zentralsymmetrischen Born-von-Kármán-Modell, wobei Kräfte bis zum viertnächsten Nachbarn berücksichtigt wurden, ergaben keinen zufriedenstellenden Fit. Auch die Berücksichtigung nichtzentralsymmetrischer Anteile für ersten und zweiten Nachbarn brachte keine wesentliche Verbesserung der Fitqualität. Die Kräfte an der Cu(110)-Oberfläche unterscheiden sich zu sehr von denen im Bulk, als daß sie, zumindest was die Hochsymmetriepunkte angeht, durch ein einfaches, eigentlich für den Bulk konzipiertes Kraftkonstantenmodell beschrieben werden könnten.

In Abbildung 4.7 ist das Oberflächenphononenspektrum für verschiedene Richtungen in der Brillouinzone im Truncated Bulk-Modell aufgezeichnet. Es wurden die Bulkkräftkonstanten nach /42/ verwendet. An den Hochsymmetriepunkten sind die mikroskopisch berechneten Oberflächenphononenfrequenzen als Dreiecke eingezeichnet.

Da sich am Γ -Punkt die Bulkphononen von Null bis zur Maximalfrequenz erstrecken, können hier keine echten Oberflächenmoden, sondern lediglich Resonanzen auftreten. Im Histogramm (Abbildung 4.6a) kann man eine solche Resonanz MS_7 mit einem Maximum bei ungefähr 4.5 THz erkennen. Zusätzlich macht sich die obere Volumenbandkante mit einer etwas erhöhten Amplitude an der Oberfläche bemerkbar.

Am Y-Punkt treten vier Oberflächenmoden auf: Dabei handelt es sich um die drei Rayleighmoden S_1 , S_2 und S_3 , die longitudinal, transversal bzw. senkrecht zur Oberfläche polarisiert sind, sowie um die longitudinale Gapmode S_5 . Dabei ist mit

	Mode	Mikr. berech. Werte		Truncated Bulk	
		Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage	Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage
Y	S ₁	1.85	(0.6, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, -0.7)	2.01	(0.7, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, -0.7)
	S ₂	2.89	(0.0, 1.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)	2.50	(0.0, 1.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)
	S ₃	3.16	(0.0, 0.0, 0.8) (0.2, 0.0, 0.0)	2.85	(0.0, 0.0, 0.9) (0.4, 0.0, 0.0)
	S ₅	4.88	(0.7, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.4)	4.73	(0.7, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)
X	S ₁	3.18	(0.0, 0.0, 0.6) (0.0, 0.0, 0.0)	2.88	(0.0, 0.0, 0.9) (0.0, 0.1, 0.0)
	S ₂	3.10	(0.0, 0.3, 0.0) (0.0, 0.0, -0.8)	3.31	(0.0, 0.2, 0.0) (0.0, 0.0, -0.7)
	MS ₀	4.41	(1.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)	3.66	(1.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)
	S ₁₀	5.15	(0.0, 0.0, 0.0) (0.6, 0.0, 0.0)	5.11	(0.0, 0.0, 0.0) (0.9, 0.0, 0.0)
	S ₇	5.96	(0.0, 0.9, 0.0) (0.0, 0.0, 0.3)	5.97	(0.0, 0.9, 0.0) (0.0, 0.0, 0.2)
S	S ₁	2.81	(0.0, 0.7, 0.0) (-0.7, 0.0, 0.0)	2.80	(0.9, 0.0, 0.0) (0.0, -0.4, 0.0)
	S ₂	3.12	(0.0, 0.0, 0.6) (0.0, 0.0, 0.0)	2.91	(0.0, 0.0, 0.8) (0.0, 0.0, 0.0)
	E	3.38	(0.4, 0.0, 0.0) (0.0, -0.4, 0.0)	3.40	(0.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.2)
	S ₇	5.69	(0.0, 0.6, 0.0) (0.5, 0.0, 0.0)	5.94	(0.0, 0.8, 0.0) (0.3, 0.0, 0.0)

Tabelle 4.7

Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen für die Cu(110)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die mikroskopisch berechneten (mit den Kraftkonstanten aus Tabelle 4.6) sowie zum Vergleich auch die im Truncated-Bulk-Modell berechneten Werte angegeben. Die Polarisationsvektoren beziehen sich auf die Achsen $\langle 001 \rangle$, $\langle 1-10 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. Angegeben wurden die ersten sechs Komponenten, entsprechend den ersten beiden Lagen, des 150-komponentigen, auf 1 normierten Eigenvektors des 50-Lagen-Atomfilms, für den die Rechnung durchgeführt wurde.

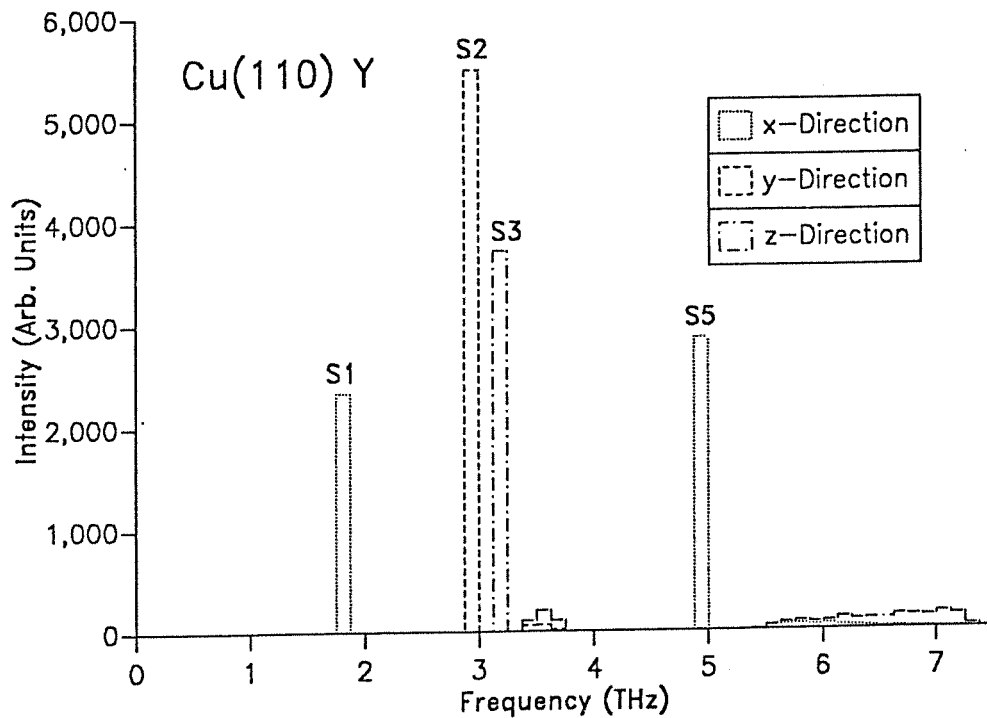
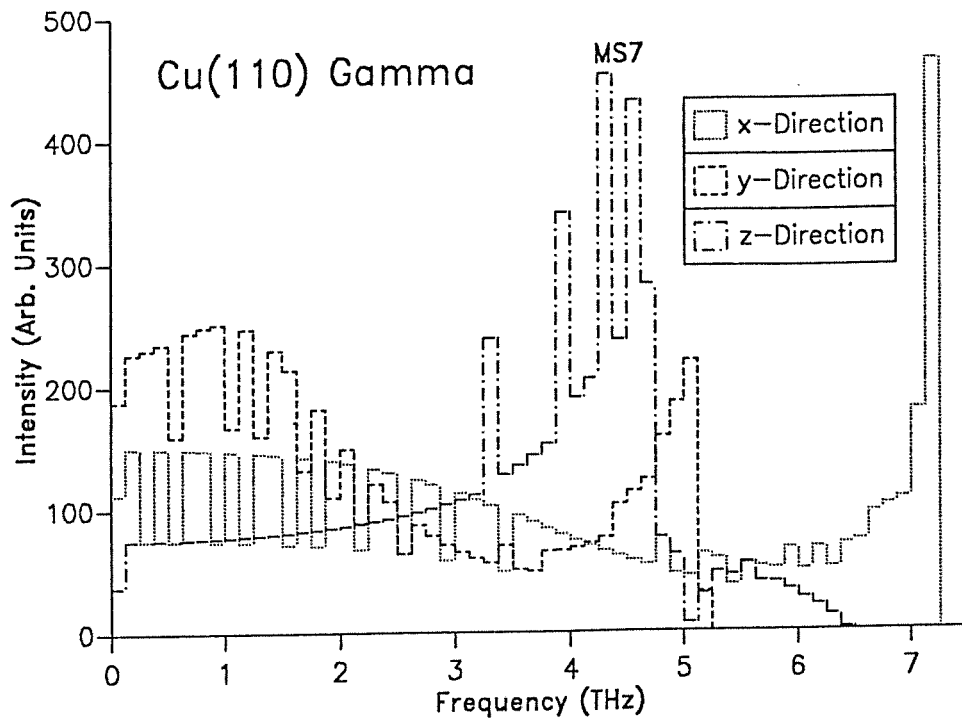
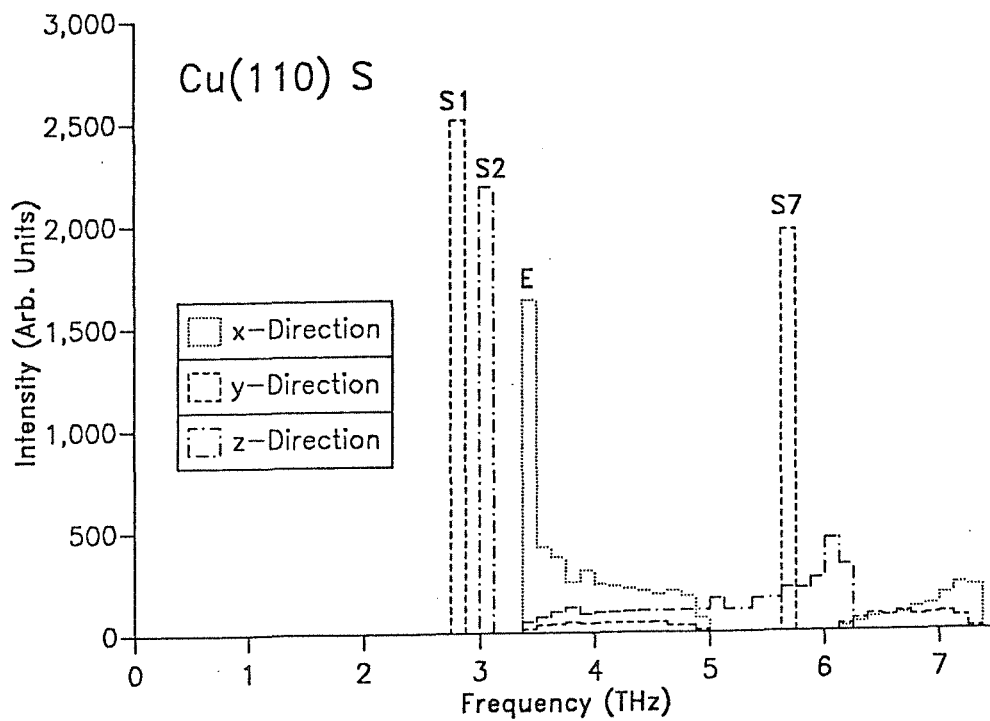
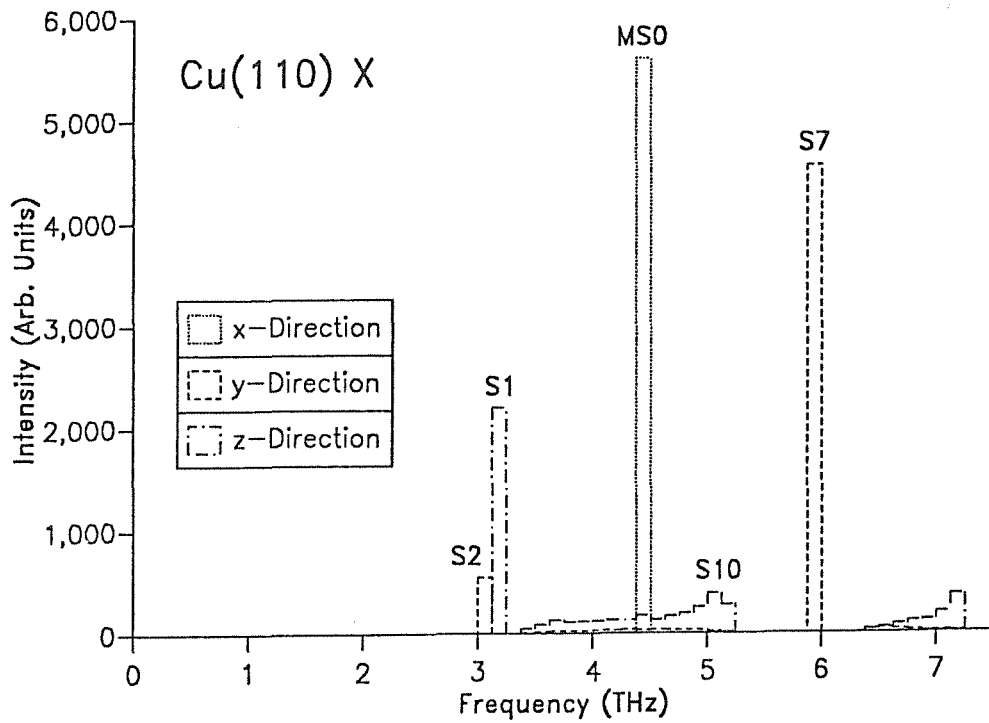


Abbildung 4.6

Histogramme für die Zustandsdichte gemäß Gleichung (4.5) der Cu(110)-Oberflächenphononen in der ersten Lage an den Hochsymmetriepunkten, und zwar am



a) Γ -, b) Y-, c) X- und d) S-Punkt. Dabei entspricht x der $\langle 001 \rangle$, y der $\langle 1-10 \rangle$ - und z der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Richtung ΓY verläuft parallel $\langle 001 \rangle$ und ΓX parallel $\langle 1-10 \rangle$.

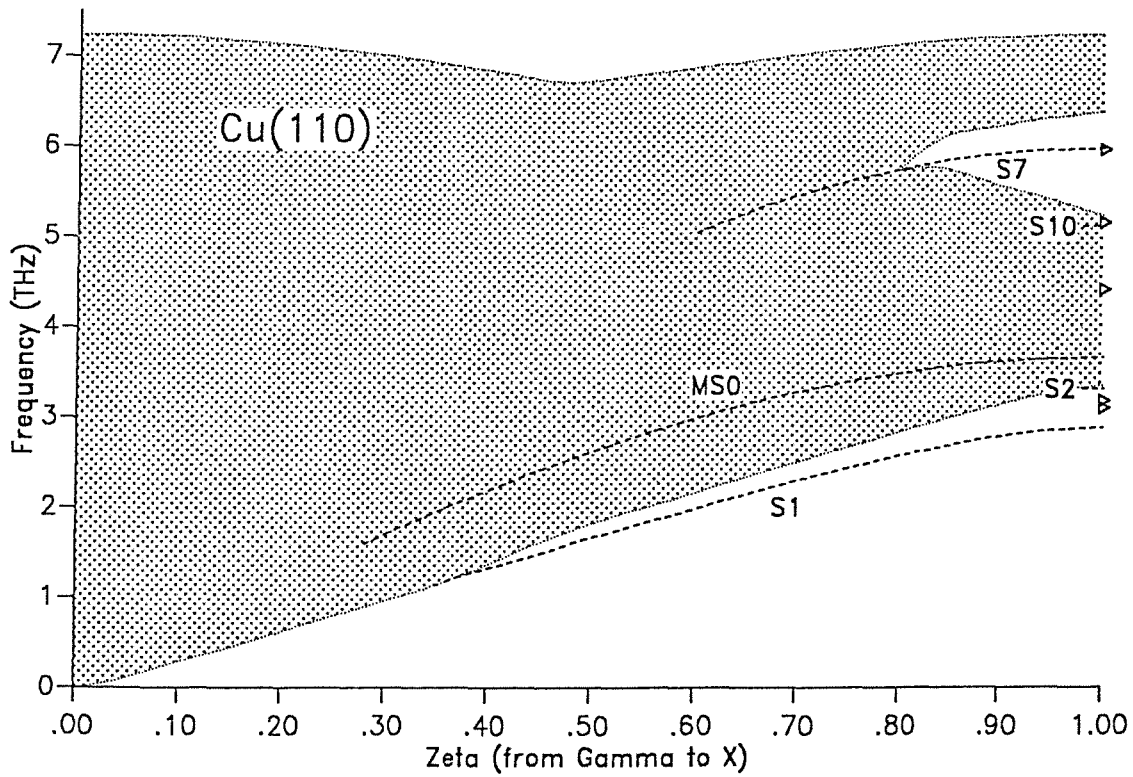
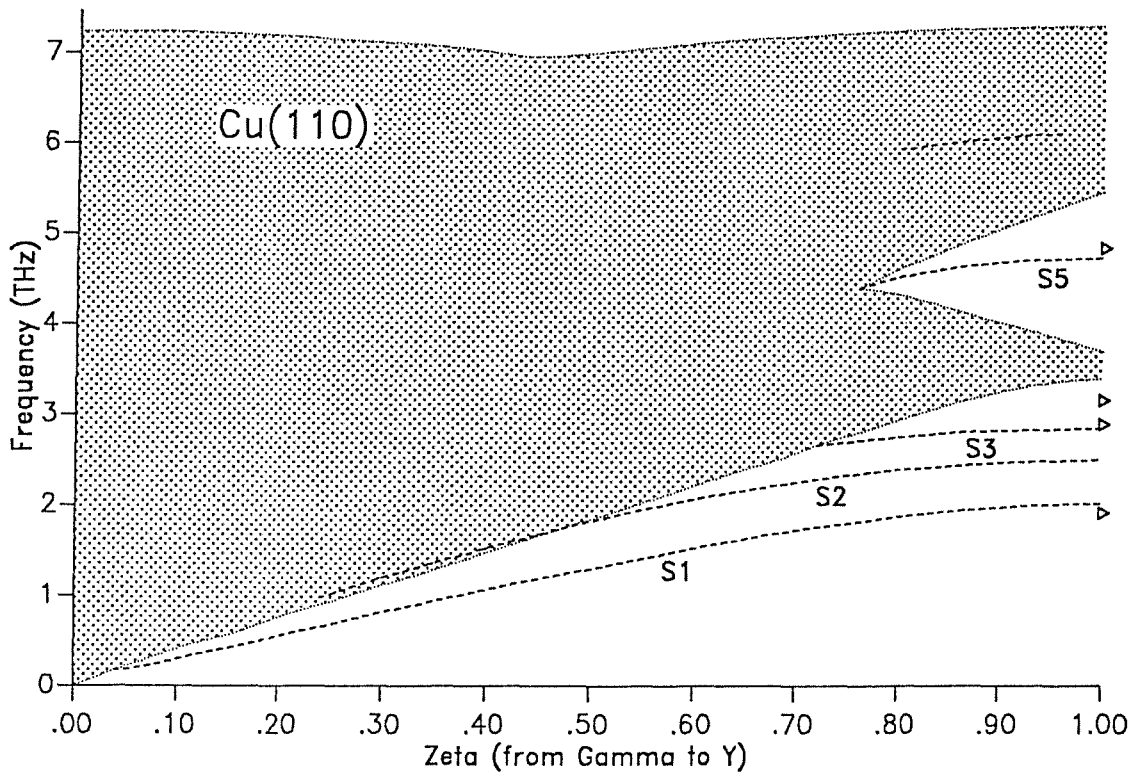
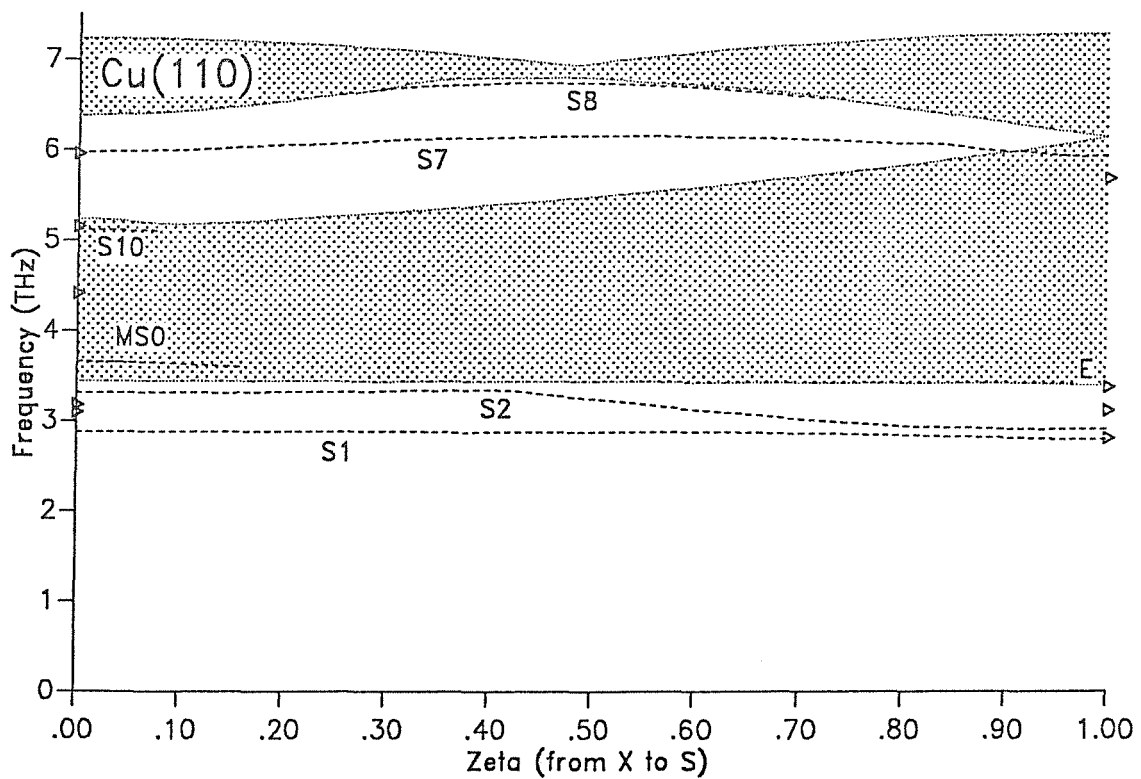
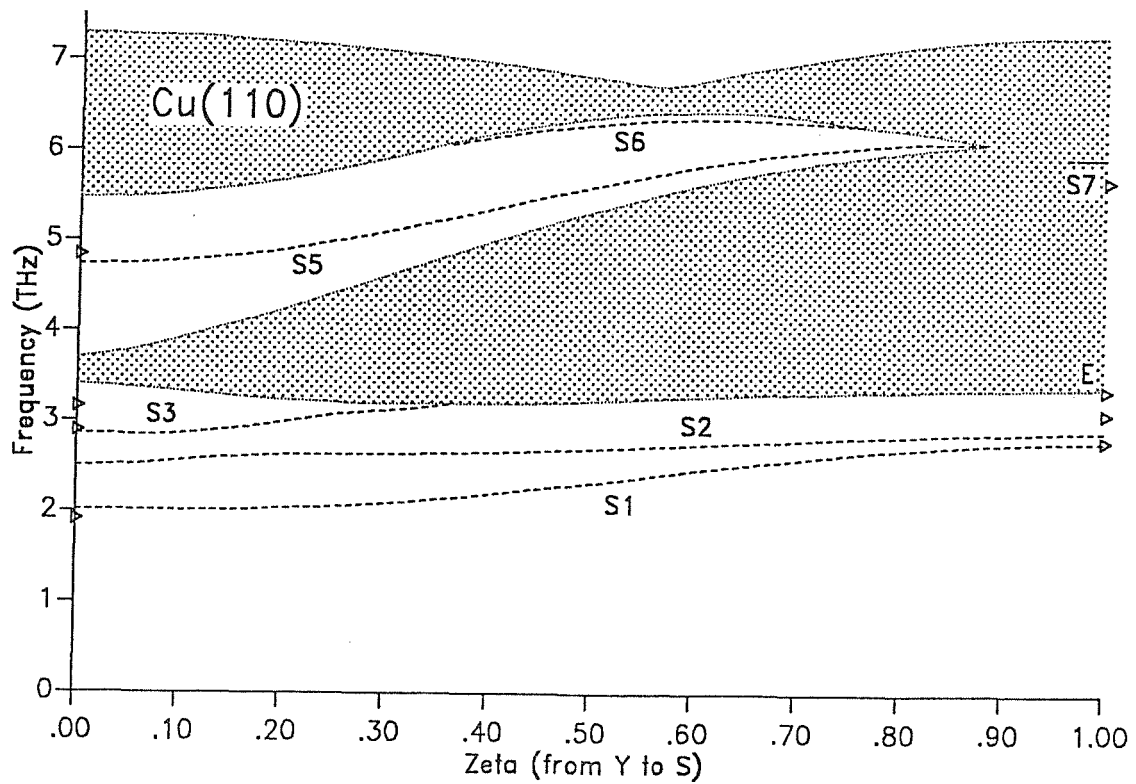


Abbildung 4.7

Cu(110)-Oberflächenphononenspektrum im Truncated Bulk-Modell entlang der Richtungen a) ΓY , b) ΓX , c) YS sowie d) XS . Die mikroskopisch berechneten Werte



für die Oberflächenphononen an den Hochsymmetriepunkten sind als Dreiecke eingezeichnet.

longitudinal bzw. transversal die in der Oberfläche liegende Richtung parallel bzw. senkrecht zu dem zweidimensionalen Oberflächenwellenvektor q_{\parallel} gemeint. Die transversal polarisierten Moden werden oft auch als shear-horizontal (sh), die senkrecht zur Oberfläche polarisierten als shear-vertical (sv) bezeichnet. Bei der S_2 -Mode ist die Änderung der Frequenz gegenüber dem Truncated Bulk-Wert am größten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Mode völlig in der ersten Lage lokalisiert ist, wie man den in Tabelle 4.7 angegebenen Polarisationsvektoren entnehmen kann. Daher reagiert sie empfindlicher auf Oberflächeneffekte als die drei anderen Moden, die in die tieferliegenden Lagen hineinreichen.

Ein reichhaltiges Spektrum von Oberflächenphononen findet man am X-Punkt. Hier treten zwei Rayleighmoden S_1 und S_2 auf, die gegenüber den Truncated Bulk-Werten ihre Reihenfolge vertauschen. Sowohl die S_2 - als auch die höherliegende S_{10} -Mode sind überwiegend in der zweiten Lage lokalisiert, wie man den Polarisationsvektoren entnehmen kann. In der Zustandsdichte für die erste Lage zeigen diese beiden Moden daher nur ein sehr geringes Gewicht. Die Resonanz MS_0 liegt bei deutlich höheren Frequenzen, als dies im Truncated Bulk-Modell der Fall ist. Der Grund für diese große Änderung ist auch hier in der völligen Lokalisierung dieser Resonanz in der ersten Lage zu suchen. Schließlich findet man in dem Gap der Bulkphononen noch die mit S_7 bezeichnete Mode.

Am S-Punkt treten die S_1 und S_2 genannten Rayleighmoden sowie eine höherliegende Mode S_7 auf. E (wie Edge) bezeichnet keine echte Oberflächenmode, vielmehr handelt es sich um die untere Volumenbandkante, die bei Verwendung der mikroskopischen Kraftkonstanten eine erhöhte Amplitude an der Oberfläche zeigt. Die vergleichbare Truncated Bulk-Mode weist in den beiden Oberflächenlagen eine wesentlich geringere Amplitude auf. Erwähnenswert ist auch im Fall der S_1 -Mode die gegenüber dem Truncated Bulk deutlich veränderte Polarisationsrichtung. Dies ist auf die deutliche Änderung der xx - und yy -Kraftkonstanten für die (11)-Kopplung (vgl. Tabelle 4.6) zurückzuführen. Letztendlich liegt die Ursache hierfür in der deutlich geänderten Ladungsverteilung an der Oberfläche.

Interessant ist nun der Vergleich mit experimentellen Daten, um beurteilen zu können, wie zuverlässig die berechneten Werte sind. Die erste Messung von Cu(110)-Oberflächenphononen wurde von Mason, McGreer und Williams /80/ mittels inelastischer Heliumstreuung durchgeführt. Die Energiemessung erfolgte dabei mit einem Analysatorkristall. Die Daten wurden von Black et al. /81/ mit einem einfachen Kraftkonstantenmodell gefittet. Das Experiment und damit auch der Fit beschränkten sich auf die ΓY -Richtung. Zudem reichen die Meßwerte

nicht bis zum Zonenrand. Eine neuere, ausführlichere Untersuchung der Cu(110)-Oberfläche wurde von Zeppenfeld et al. /82/, ebenfalls mittels inelastischer Heliumstreuung, allerdings unter Verwendung der Flugzeitmethode, durchgeführt. Diese Arbeit lieferte ausführliches Datenmaterial, insbesondere wurde neben der ΓY - auch die ΓX -Richtung untersucht. Abbildung 4.8, die die Meßpunkte zeigt, wurde der zitierten Arbeit entnommen. Am Zonenrand habe ich die Werte der von mir mikroskopisch berechneten Phononenfrequenzen markiert. Wie bereits erwähnt, nimmt bei der inelastischen Heliumstreuung der Wirkungsquerschnitt zum Zonenrand hin ab. Deswegen wird die Dichte der Meßpunkte mit größer werdendem Wellenvektorübertrag deutlich geringer und es wird auch nie direkt am Zonenrand gemessen. Ein direkter Vergleich von berechneten Werten und Experiment ist daher nicht möglich.

Für die Resonanz MS_7 am Γ -Punkt geben Zeppenfeld et al. /82/ einen Wert von 19.4 meV entsprechend ca. 4.7 THz an. Mit EELS /83/ wurde eine dipol-aktive Resonanz bei ungefähr 20 meV \approx 4.8 THz gefunden. Nach dem Histogramm der Phononenzustandsdichte am Γ -Punkt (siehe Abbildung 4.6a) liegt das Maximum der Resonanz bei ungefähr 4.5 THz. Angesichts der Breite der Resonanz ist die Übereinstimmung mit den beiden experimentellen Ergebnissen als gut zu bezeichnen. Die drei Meßpunkte bei hohen Energien in der ΓY -Richtung in der Nähe des Γ -Punktes entsprechen der auch in der Zustandsdichte zu beobachtenden erhöhten Oberflächenamplitude in der Nähe der oberen Volumenbandkante.

Bei der S_2 - und S_{10} -Mode am X-Punkt handelt es sich um Zweite-Lage-Moden, die nur eine sehr geringe Amplitude in der ersten Lage aufweisen. Diese beiden Moden sind daher mit der Heliumstreuung nicht nachweisbar. Der berechnete Wert für die S_7 -Mode liegt nahe an dem entsprechenden Meßpunkt. Interpoliert man im Falle von S_1 und MS_0 „mit dem Auge“ die Meßwerte zu dem berechneten Zonenrandwert, so ergibt sich im Fall von S_1 eine „vernünftige“ aussehende Dispersionskurve. Die MS_0 -Mode scheint, nach dem letzten Meßwert zu urteilen, nahezu waagrecht abzuknicken, der berechnete Zonenrandwert läge dann etwas hoch. Läßt man dagegen den letzten Meßpunkt unberücksichtigt, ergibt sich auch hier eine „vernünftige“ Dispersionskurve. Inwieweit das erwähnte Abknicken eintritt oder nicht, kann nur durch weitere Meßwerte in der Nähe des Zonenrandes geklärt werden.

Zu den Meßergebnissen am Y-Punkt ist zu sagen, daß die S_2 -Mode dem Experiment nicht zugänglich war, da sie senkrecht zur Streuebene polarisiert ist. Eine solche Einschränkung gilt für die S_5 -Mode, die longitudinal polarisiert ist, nicht. Moden dieser Polarisation sind nach Zeppenfeld et al. /82/ in der Regel

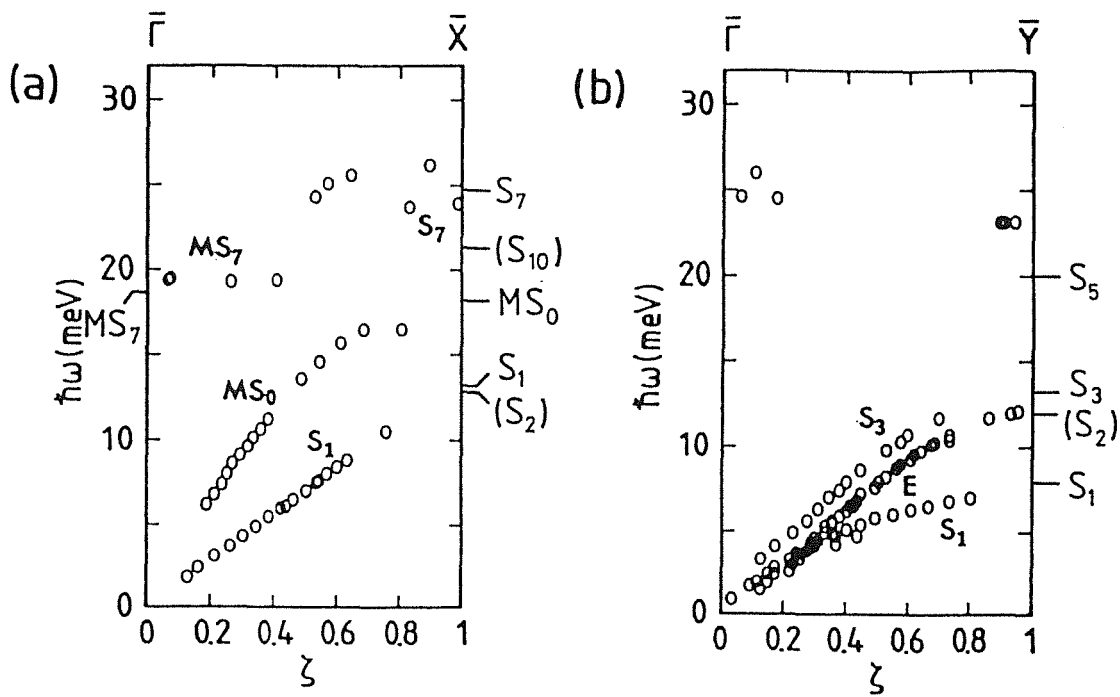


Abbildung 4.8

Meßpunkte der He-Streuung für Cu(110) nach Zeppenfeld et al. /82/ entlang a) ΓX und b) ΓY . Die von mir mikroskopisch berechneten Zonenrandwerte habe ich am Rand markiert. Mit der He-Streuung nicht nachweisbare Moden sind eingeklammert.

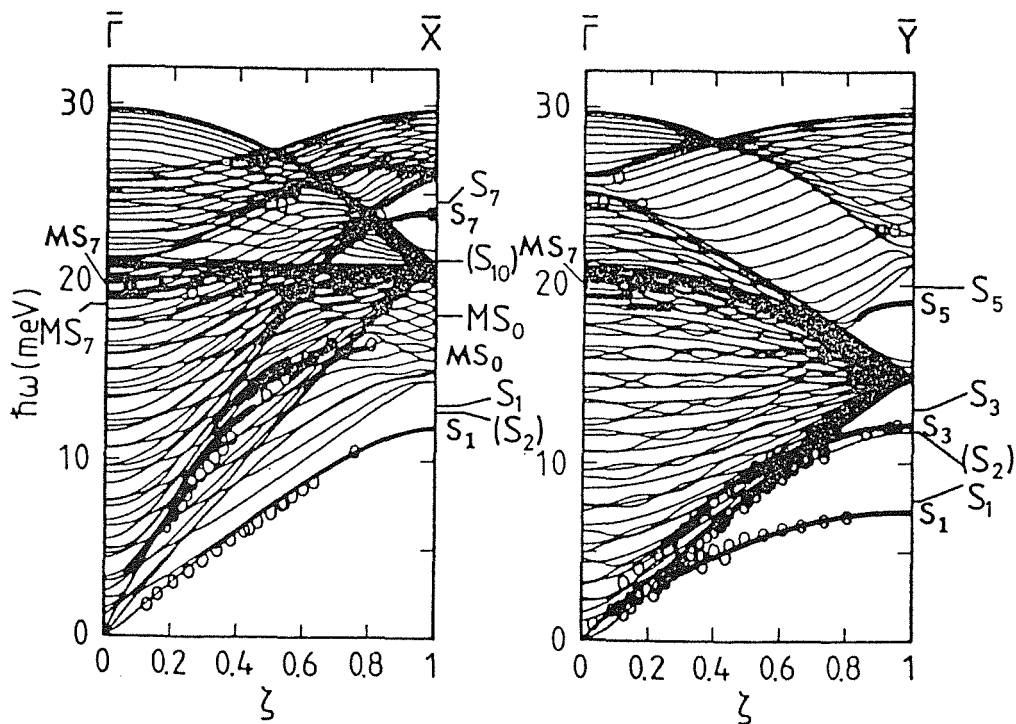


Abbildung 4.9

Cu(110)-Oberflächenphononendispersion von Zeppenfeld et al. /82/ berechnet auf der Basis eines Fits an die Meßergebnisse nach Abbildung 4.8. Die von mir mikroskopisch berechneten Zonenrandwerte habe ich wiederum am Rand markiert.

schwer nachweisbar. Daher existieren keine Meßwerte für die S_5 -Mode. Bei den mit E bezeichneten Meßwerten handelt es sich um Streuung an der transversalen Volumenbandkante. Somit bleiben letztlich die Ergebnisse für die S_1 - und S_3 -Mode, die, wiederum in Verbindung mit den entsprechenden berechneten Zonenrandwerten, „vernünftig“ aussehende Dispersionskurven ergeben.

Zeppenfeld et al. konnten ihre Daten mit einem einfachen Kraftkonstantenmodell fitten. Der Fit beruht im wesentlichen auf einem zentralsymmetrischen Nächste-Nachbarn-Kraftkonstantenmodell, wobei die Kraftkonstanten in den obersten Lagen entsprechend modifiziert wurden. Für die Details sei auf ihre Arbeit /82/ verwiesen. Hieraus ist Abbildung 4.9 entnommen, die die so erhaltenen Dispersionskurven zeigt. Die mikroskopisch berechneten Frequenzen am Zonenrand habe ich wiederum markiert. Sie liegen durchweg etwas höher als die Endpunkte der entsprechenden Dispersionskurven. Allerdings extrapolieren diese Dispersionskurven die Meßwerte ein gutes Stück zum Zonenrand hin. Meine Fitversuche, wobei schließlich ziemlich aufwendige Kraftkonstantenmodelle mit einer relativ großen Zahl freier Parameter verwendet wurden, zeigten, daß die mikroskopischen Daten am Zonenrand nicht mit einem solchen Modell zu fitten sind. Zeppenfeld et al. benutzten hingegen für ihr Modell Meßwerte bei kleinen und mittleren ζ -Werten und können nichts über die Zuverlässigkeit dieses Modells am Zonenrand aussagen.

Berücksichtigt man die mit der Extrapolation der Meßwerte an den Zonenrand verbundene Unsicherheit, so besteht gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Für den S-Punkt steht allerdings keine experimentelle Information zur Verfügung. Wünschenswert wäre eine ergänzende Untersuchung der Cu(110)-Oberfläche mit EELS. Dabei sollten insbesondere die Oberflächenphononen an den Hochsymmetriepunkten sowie die der Heliumstreuung nicht zugänglichen Moden untersucht werden.

4.4.3 Cu(100)-Oberfläche

Für die Cu(100)-Oberfläche sind die mikroskopisch berechneten interplanaren Kraftkonstanten im Vergleich mit den Truncated Bulk-Werten in Tabelle 4.8 angegeben. Die Kraftkonstanten für die Kopplung zwischen erster und dritter Lage wurden ebenfalls berechnet, sind aber bereits vernachlässigbar klein und wurden deshalb in Tabelle 4.8 nicht angegeben. Ansonsten ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der bereits zuvor behandelten Cu(110)-Oberfläche: Parallel zur Oberfläche ändern sich die Kraftkonstanten im Vergleich zu den Bulkwerten

kaum, während für die Werte senkrecht zur Oberfläche eine merkliche Zunahme zu verzeichnen ist. Die Kraftkonstanten an der Oberfläche für die Kopplung (11) und (12) unterscheiden sich somit noch deutlich von den Bulkwerten, obwohl bei der Cu(100)-Oberfläche die Relaxation bereits wesentlich kleiner ist als für die Cu(110)-Oberfläche.

Die Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen an den Hochsymmetriepunkten erhält man direkt, wie bereits beschrieben, aus den interplanaren Kraftkonstanten. Die Ergebnisse für den X- und M-Punkt der Cu(100)-Oberfläche sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die im Truncated Bulk-Modell sowie die mit der Embedded Atom-Methode berechneten Werte angegeben. Experimentelle Ergebnisse, soweit vorhanden, runden den Überblick ab.

Der Versuch, die mikroskopisch berechneten interplanaren Kraftkonstanten an den Hochsymmetriepunkten mit atomaren Kraftkonstanten zu fitten, war bei der Cu(100)-Oberfläche erfolgreich. Dem Fit lag ein zentralsymmetrisches Born-von-Kármán-Modell zugrunde. An der Oberfläche wurden die Kraftkonstanten zwischen nächsten und zweitnächsten Nachbarn für die Kopplung innerhalb der ersten und zweiten Lage sowie zwischen der ersten und zweiten Lage modifiziert. Mit den so bestimmten atomaren Kraftkonstanten (siehe Tabelle 4.10) kann nun das Oberflächenphononenspektrum für jeden Punkt der Brillouinzone berechnet werden. In Abbildung 4.10 ist das Cu(100)-Oberflächenphononenspektrum entlang der Richtungen ΓX , ΓM sowie XM aufgezeichnet. Die Dispersion der Oberflächenphononen wurde zum einen mit den atomaren Kraftkonstanten aus dem Fit (dicke Linien), zum andern im Truncated Bulk-Modell (gestrichelte Linien) berechnet.

Am X-Punkt erkennt man vier Oberflächenmoden. Dabei handelt es sich um die beiden Rayleighmoden S_1 (transversal polarisiert) und S_4 (senkrecht zur Oberfläche polarisiert). Weiterhin findet man genau an der unteren Volumenbandkante die Mode S_5 , die überwiegend in der zweiten Lage lokalisiert ist, sowie schließlich noch die longitudinale Gapmode S_6 . Am M-Punkt, dem anderen Hochsymmetriepunkt, tritt wiederum die Rayleighmode S_1 auf, nun aber senkrecht zur Oberfläche polarisiert. Genau an der Volumenbandkante findet man hier die überwiegend in der zweiten Lage lokalisierte Mode S_2 . Weiterhin tritt noch eine longitudinale Resonanz M_1 auf.

Kopplung	Γ		X		M	
	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk
11	$\begin{bmatrix} 33.3 \\ 33.3 \\ 71.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 28.1 \\ 28.1 \\ 58.4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 22.2 \\ 135.3 \\ 72.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 20.3 \\ 138.5 \\ 51.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 134.3 \\ 134.3 \\ 78.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 132.7 \\ 132.7 \\ 47.8 \end{bmatrix}$
12	$\begin{bmatrix} -33.0 \\ -33.0 \\ -62.9 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -27.6 \\ -27.6 \\ -55.4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & 0. \\ 0. & 0. & -53.6 \\ 0. & 53.6 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 0. & 0. \\ 0. & 0. & -40.7 \\ 0. & 40.7 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 36.4 & 0. \\ 36.4 & 0. & 0. \\ 0. & 0. & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0. & 27.0 & 0. \\ 27.0 & 0. & 0. \\ 0. & 0. & 0. \end{bmatrix}$

Tabelle 4.8

Interplanare Kraftkonstanten (in N/m) für die Cu(100)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die Werte für die Kopplung innerhalb der ersten Lage (Index 11) sowie für die Kopplung zwischen 1. und 2. Lage (Index 12) angegeben. Die Werte beziehen sich auf die Achsen $\langle 011 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$. Zum Vergleich sind jeweils die mikroskopisch sowie die im Truncated Bulk-Modell berechneten Werte angegeben.

	Mode	Mikr. berech. Werte		Truncated Bulk		Exp.	Embedded Atom		
		Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage	Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage		Daw et al. /86/	Luo et al. /87/	
X	S ₁	2.31	(1.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)	2.21	(1.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.0)	3.24 /84/	2.09	2.13	
	S ₄	3.10	(0.0, 0.0, 0.8) (0.0, 0.4, 0.0)	2.86	(0.0, 0.0, 0.9) (0.0, 0.4, 0.0)		2.99	3.25	
	S ₅	3.43	(0.0, 0.0, 0.0) (0.9, 0.0, 0.0)	3.39	(0.0, 0.0, 0.0) (0.9, 0.0, 0.0)			3.21	
	S ₆	6.19	(0.0, 0.7, 0.0) (0.0, 0.0, 0.3)	6.12	(0.0, 0.8, 0.0) (0.0, 0.0, 0.3)		6.08	5.55	
M	S ₁	4.34	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	3.39	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	4.05 /85/	3.97		
	S ₂	4.91	(0.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.9)	4.94	(0.0, 0.0, 0.0) (0.0, 0.0, 0.7)				
	M ₁	4.99	(0.5, 0.5, 0.0) (-0.4, -0.4, 0.0)	5.13	(0.4, 0.4, 0.0) (-0.3, -0.3, 0.0)				
	S ₆	-		-				6.51	

Tabelle 4.9

Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen für die Cu(100)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die mikroskopisch berechneten (mit den Kraftkonstanten aus Tabelle 4.8) sowie zum Vergleich auch die im Truncated-Bulk-Modell berechneten Werte angegeben. Die Polarisationsvektoren beziehen sich auf die Achsen $\langle 011 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$. Angegeben wurden die ersten sechs Komponenten, entsprechend den ersten beiden Lagen, des 150-komponentigen, auf 1 normierten Eigenvektors des 50-Lagen-Atomfilms, für den die Rechnung durchgeführt wurde. Zum Vergleich sind für die Frequenzen auch experimentelle Ergebnisse sowie mit der Embedded-Atom-Methode berechnete Werte angegeben.

Nachbar i	Bulk-Werte		Kopplung (21)		Kopplung (11)		Kopplung (22)	
	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]
1	27.907	-1.351	35.865	-2.364	27.616	1.178	27.513	-2.763
2	-0.041	-0.198	-0.041	-0.198	-3.496	-0.239	0.519	-1.156
3	1.047	0.131	1.047	0.131	1.047	0.131	1.047	0.131
4	1.027	-0.327	1.027	-0.327	1.027	-0.327	1.027	-0.327
5	-0.219	0.018	-0.219	0.018	-0.219	0.018	-0.219	0.018
6	-0.407	-0.002	-0.407	-0.002	-0.407	-0.002	-0.407	-0.002

Tabelle 4.10

Atomare Kraftkonstanten für die Cu(100)-Oberfläche auf der Grundlage eines zentralsymmetrischen Born-von-Kármán-Modells mit radialen (F) und tangentialen (G) Kraftkonstanten. Für die inneren Lagen werden die Bulk-Kraftkonstanten nach [42] verwendet. Durch einen Fit an die interplanaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.8 wurden die atomaren Kraftkonstanten an der Oberfläche bestimmt. Dazu wurden lediglich die hervorgehobenen Werte modifiziert. Für den Fit erwies es sich als günstiger, für die höheren Nachbarn weiterhin die Bulkwerte zu verwenden als diese Null zu setzen.

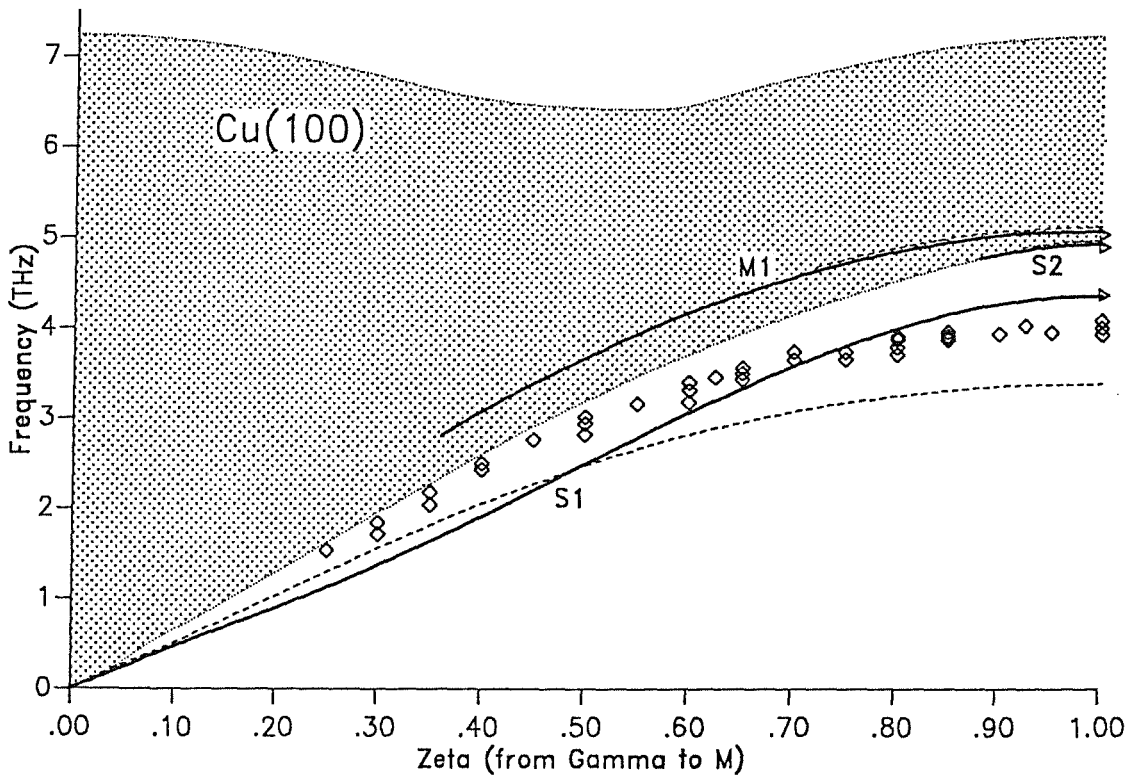
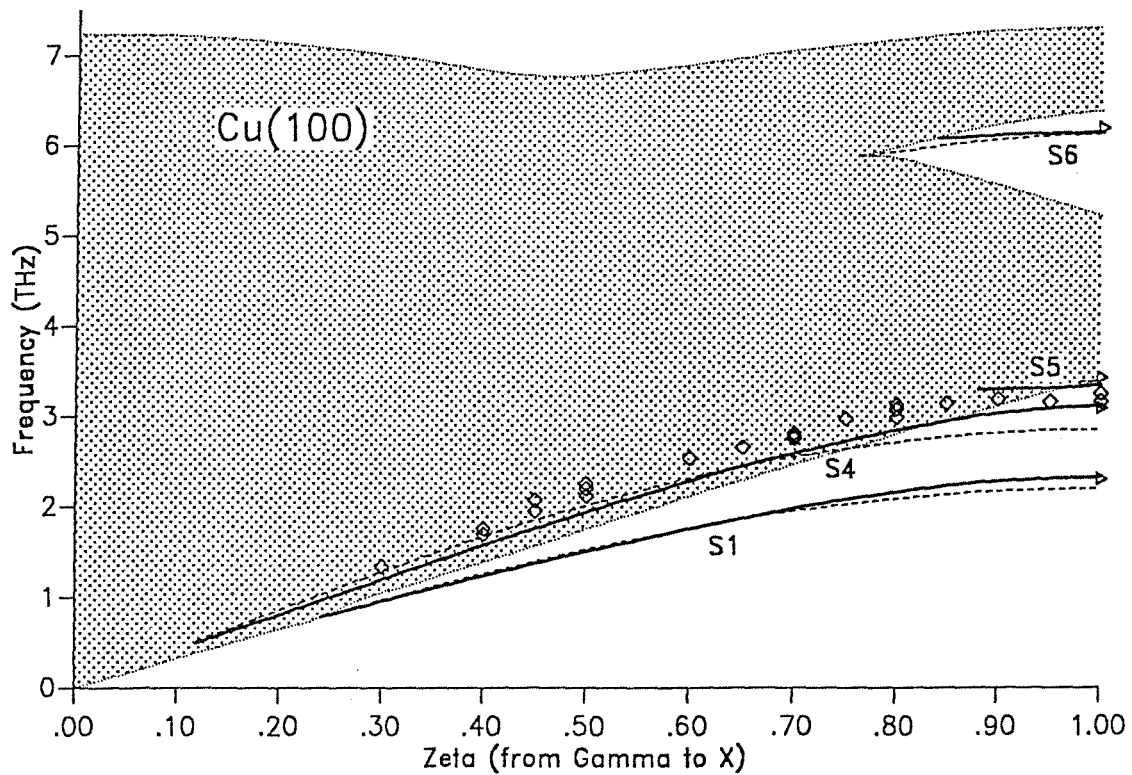


Abbildung 4.10

Cu(100)-Oberflächenphononenspektrum entlang der Richtungen a) Γ X, b) Γ M sowie auf der nächsten Seite c) XM. Die Dispersion der Oberflächenphononen wurde mit den atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.10 berechnet (dicke Linien), zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven im Truncated Bulk-Modell angegeben (gestrichelte Linien). Die mikroskopisch berechneten Zonenrandwerte sind als Dreiecke eingezeichnet. Bei den Vierecken handelt es sich um experimentelle Ergebnisse (EELS) /84,85/.

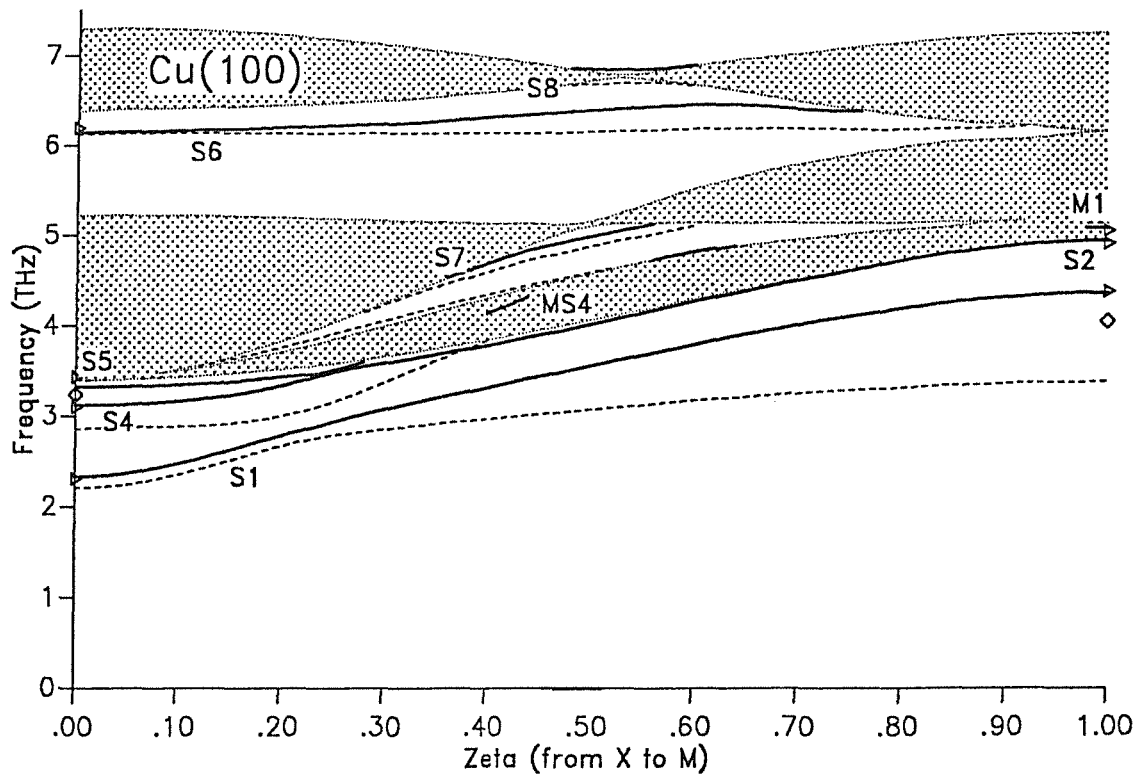


Abbildung 4.10c

Siehe Text auf der vorherigen Seite.

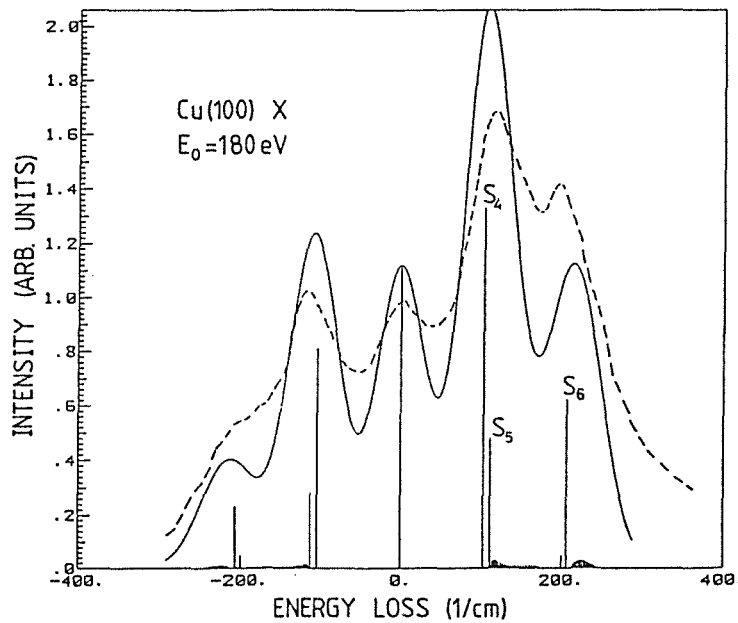


Abbildung 4.11

EELS-Wirkungsquerschnitt für die Cu(100)-Oberfläche am X-Punkt bei einer Einfallenergie E_0 von 180 eV. Die gestrichelte Kurve wurde von Kesmodel et al. /88/ gemessen, die durchgezogene Linie von Tong et al. /89/ unter Verwendung der von mir angegebenen Kraftkonstanten nach Tabelle 4.8 berechnet. Die senkrechten Striche stellen den Beitrag der einzelnen Moden zu dem EELS-Wirkungsquerschnitt dar.

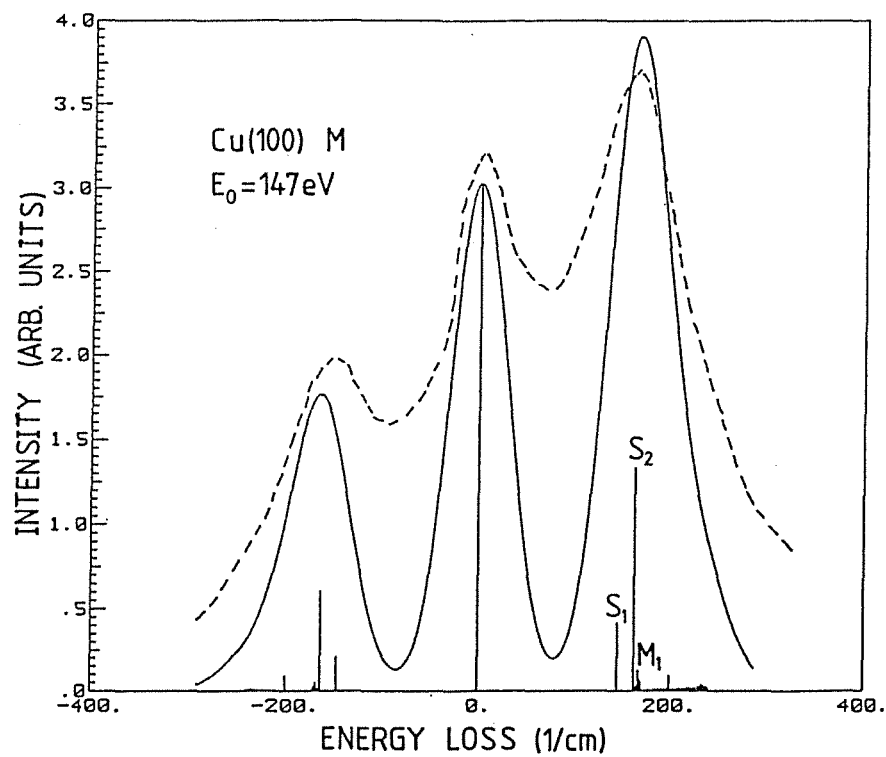
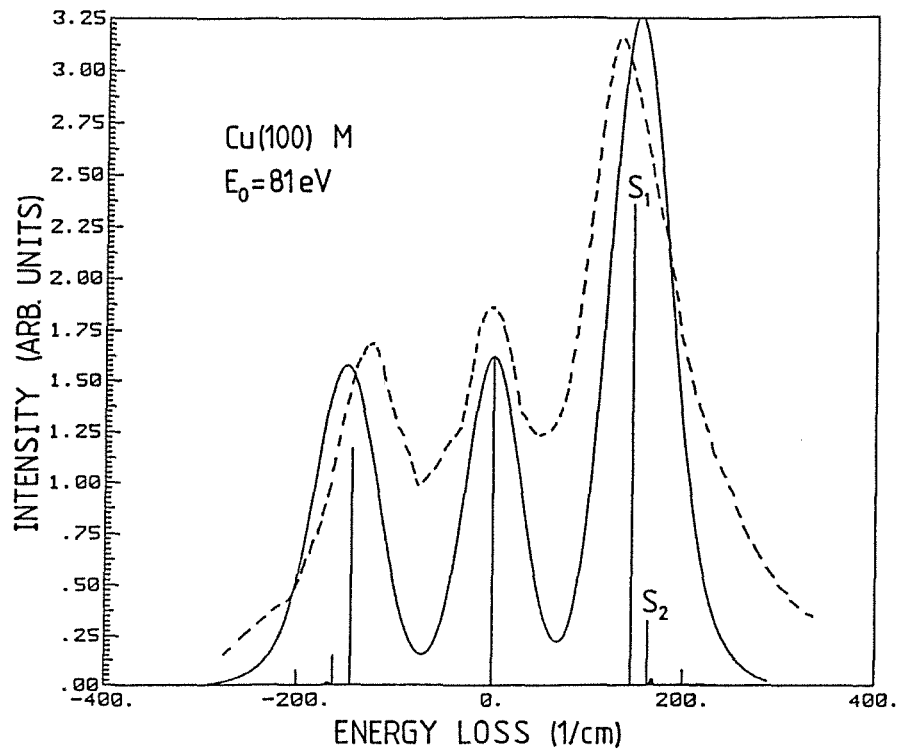
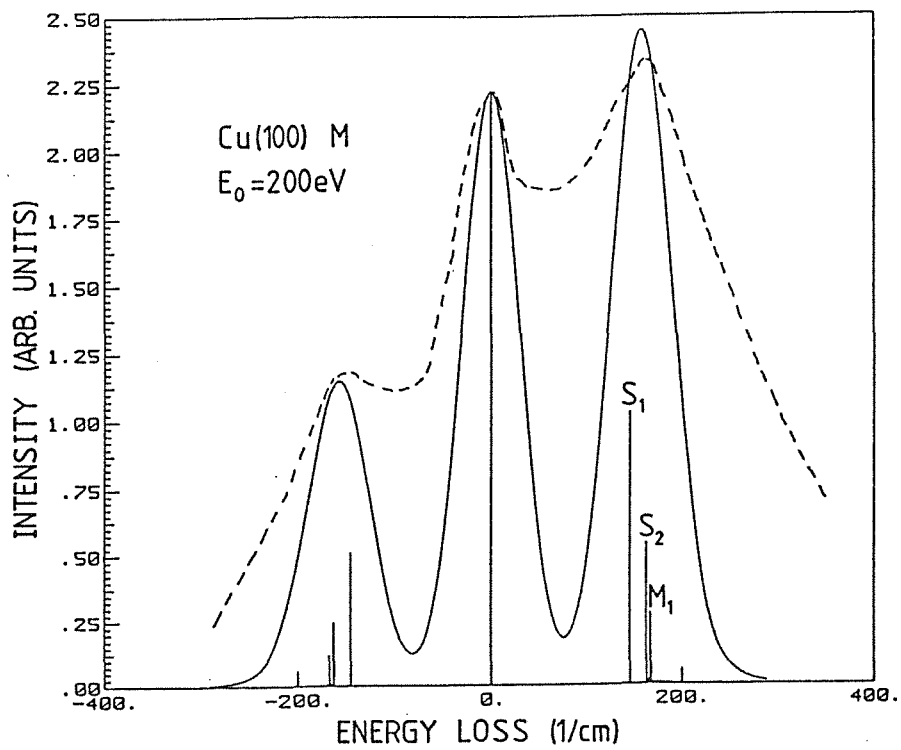
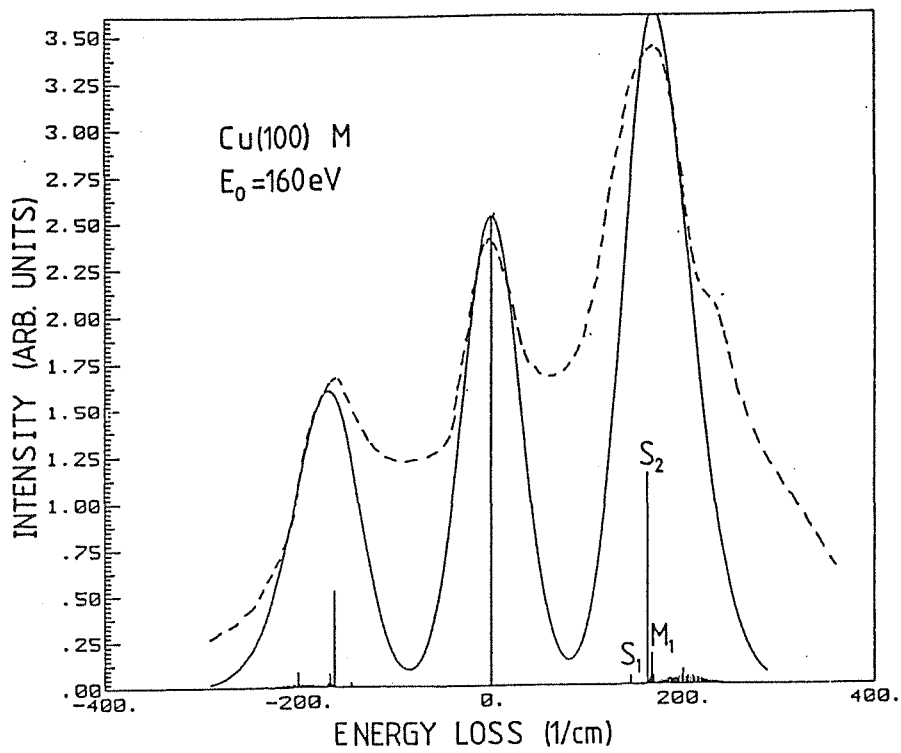


Abbildung 4.12

EELS-Wirkungsquerschnitt für die Cu(100)-Oberfläche am M-Punkt für verschiedene Einfallsenergien E_0 , und zwar a) $E_0 = 81 \text{ eV}$, b) $E_0 = 147 \text{ eV}$,



c) $E_0 = 160 \text{ eV}$ und d) $E_0 = 200 \text{ eV}$. Ansonsten entspricht die Darstellung Abbildung 4.11.

Experimentell wurde die Cu(100)-Oberfläche zuerst von Wuttig et al. /84,85/ mittels EELS untersucht. Ihre Messung beschränkte sich auf die S_4 -Mode entlang ΓX sowie die S_1 -Mode in ΓM -Richtung. Die Meßpunkte sind in Abbildung 4.10a) und b) eingezeichnet. Neuere, ausführlichere Messungen von Kesmodel et al. /88/, wiederum mit EELS, sind in den Abbildungen 4.11 und 4.12 dargestellt. Diese zeigen die gemessenen EELS-Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit den entsprechenden theoretischen Kurven, wie sie von Tong et al. /89/ unter Verwendung der von mir angegebenen Kraftkonstanten nach Tabelle 4.8 berechnet wurden. Dieser Berechnung von EELS-Wirkungsquerschnitten liegt ein aufwendiges Modell mit Berücksichtigung von Vielfachstreuung zugrunde /90/. Der Beitrag der einzelnen Phononenmoden zu dem EELS-Wirkungsquerschnitt wird durch die senkrechten Linien dargestellt. So liegen beispielsweise am M-Punkt die drei Oberflächenmoden S_1 , S_2 und M_1 so dicht beieinander, daß sie nicht als getrennte Peaks im Wirkungsquerschnitt auftreten. Die naive Vorgehensweise, von der Peakposition auf die Frequenz der Oberflächenmode zu schließen, scheitert hier. Betrachtet man jedoch den Wirkungsquerschnitt bei verschiedenen Einfallsenergien, so stellt man fest, daß je nach Einfallsenergie die drei Moden mit unterschiedlichem Gewicht zu dem Gesamtpeak beitragen. Aus den Spektren für verschiedene Einfallsenergien kann man daher, verbunden mit entsprechenden theoretischen Überlegungen, auf die einzelnen Moden rückschließen.

In der ΓX -Richtung stellt man fest, daß die von Wuttig et al. /84/ (siehe Abbildung 4.10a) gemessenen Werte für die S_4 -Mode gut mit der Rechnung übereinstimmen. Dies gilt sowohl für den mikroskopisch berechneten Wert am Zonenrand als auch für die mit den atomaren Kraftkonstanten aus dem Fit berechnete Dispersion entlang ΓX . Die Messung von Kesmodel et al. /88/ am X-Punkt (siehe Abbildung 4.11) zeigt zwei Peaks im EELS-Wirkungsquerschnitt: Der eine Peak wird von der S_4 -Mode mit einem kleinen Beitrag der S_5 -Mode dominiert, der andere von der S_6 -Mode. Die Peakpositionen von experimenteller und theoretischer Kurve stimmen gut überein. Dies zeigt, daß die Oberflächenmoden am X-Punkt durch meine Rechnung gut beschrieben werden.

Am M-Punkt liegt der berechnete Wert für die S_1 -Mode etwas höher als die experimentellen Ergebnisse. Dies gilt sowohl für die Daten von Wuttig et al. /85/ (siehe Abbildung 4.10b) als auch für die von Kesmodel et al. /88/ (siehe Abbildung 4.12). Letzteres sieht man am besten bei dem Wirkungsquerschnitt für eine Einfallsenergie von 81 eV. Hier wird der Peak klar von der S_1 -Mode dominiert. Die Peakposition der theoretischen Kurve liegt merklich höher als die der

experimentellen. Bei höheren Einfallenergien, bei denen die S_2 - und M_1 -Mode deutliche bzw. dominierende Beiträge zu dem Gesamtpeak liefern, stimmt die Peakposition von theoretischer und experimenteller Kurve gut überein. Die S_2 - und M_1 -Mode werden also durch meine Rechnung gut beschrieben. Die berechnete Dispersion der S_1 -Mode entlang ΓM zeigt ebenfalls eine etwas größere Abweichung von den experimentellen Werten. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bereits am Zonenrand der mikroskopisch berechnete Wert für diese Mode (und damit die Grundlage des Fits für die atomaren Kraftkonstanten) einen etwas größeren Fehler aufweist, der sich auf die Dispersionskurve fortpflanzt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß abgesehen von der S_1 -Mode am M-Punkt, hervorragende Übereinstimmung von Theorie und Experiment besteht. Die S_1 -Mode am M-Punkt ist völlig in der ersten Lage lokalisiert und senkrecht zur Oberfläche polarisiert. Ihre Frequenz hängt ausschließlich von der interplanaren Kraftkonstanten K_{zz}^{11} ab. Wählt man den in Tabelle 4.8 angegebenen Wert ca. 10% kleiner, so erhält man ziemlich genau den experimentellen Wert für die Frequenz. Rechnet man in der analogen Geometrie die entsprechende Bulk-Kraftkonstante aus, so erhält man einen Wert, der ca. 5% größer als das experimentelle Ergebnis ist. Üblicherweise ist bei Kraftkonstanten von einem Fehler in der Größenordnung von $\pm 5\%$ auszugehen. Dies ist aus Testrechnungen für Bulk-Kraftkonstanten in den unterschiedlichsten Geometrien bekannt. Ein Fehler von 10% für die betreffende Oberflächenkraftkonstante ist also etwas größer als normal. Das Ungewöhnliche bei der S_1 -Mode besteht allerdings darin, daß deren Frequenz so empfindlich nur von dieser einen Kraftkonstanten K_{zz}^{11} abhängt.

In Tabelle 4.9 sind zum Vergleich auch die mit der Embedded-Atom-Methode berechneten Werte für die Frequenzen angegeben. Der Vorteil dieser semiempirischen Methode besteht vor allen Dingen in dem geringen numerischen Aufwand, der für die Berechnung von Oberflächenphononen benötigt wird. Andererseits kann man an eine solche vergleichsweise einfache Methode keine hohen quantitativen Ansprüche stellen. So erhalten beispielsweise die beiden zitierten Gruppen für die S_6 -Mode am X-Punkt Frequenzen, die sich um 0.5 THz unterscheiden. Entsprechend groß ist der Fehlerbalken bei dieser Methode anzusetzen.

Mit den atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.10 ist es auch möglich, die Phononenzustandsdichte zu berechnen. Dazu wird die Kettenbruchmethode /91/ benutzt. Der Vorteil besteht darin, daß die Zustandsdichte direkt im Ortsraum

berechnet wird. Aufwendige Summationen im reziproken Raum sind bei dieser Methode nicht notwendig. In Abbildung 4.13 ist die Phononenzustandsdichte für die Richtung senkrecht zur Oberfläche sowie parallel dazu aufgetragen, und zwar einmal im Truncated Bulk-Modell, zum andern mit den aus dem Fit an die mikroskopischen Daten gewonnenen atomaren Kraftkonstanten. Wie man sieht, ist nur bei der ersten Lage ein deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Modellen zu erkennen, hier spielen die veränderten Kraftkonstanten an der Oberfläche eine Rolle. Die Veränderungen an der Oberfläche im Vergleich zum Truncated Bulk sorgen dafür, daß die Unterschiede zwischen der Richtung senkrecht zur Oberfläche sowie parallel dazu geringer werden.

Aus der Phononenzustandsdichte $n(\nu)$ erhält man durch Integration das mittlere Auslenkungsquadrat:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 m} \int_0^{\nu_{max}} \frac{n(\nu)}{\nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) d\nu \quad (4.6)$$

Die Wurzel daraus ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Anschaulich ist zu erwarten, daß das mittlere Auslenkungsquadrat an der Oberfläche größer ist als im Bulk aufgrund der fehlenden Nachbarn. Da die fehlenden Nachbarn sich senkrecht zur Oberfläche stärker bemerkbar machen sollten als parallel dazu, sollte entsprechend senkrecht zur Oberfläche das mittlere Auslenkungsquadrat größer sein als parallel dazu. Die Kurven, die aus den mikroskopischen Daten berechnet wurden, entsprechen genau diesem Bild. Bei den Truncated Bulk-Kurven fällt auf, daß für die zweite und dritte Lage das mittlere Auslenkungsquadrat parallel zur Oberfläche größer ist als senkrecht dazu, im Widerspruch zu der geschilderten einfachen Vorstellung.

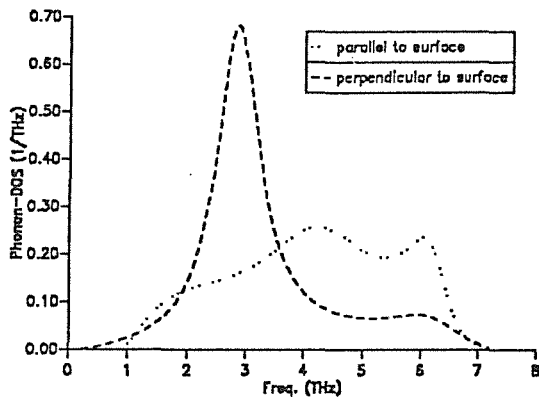
Abbildung 4.13 (nächste Seite)

Phononenzustandsdichte der Cu(100)-Oberfläche für die erste, zweite und dritte Oberflächenlage sowie eine Bulk Lage, jeweils senkrecht und parallel zur Oberfläche. Im einen Fall wurde im Truncated Bulk-Modell gerechnet, im andern Fall wurden die mikroskopisch bestimmten Parameter, also Relaxation gemäß Tabelle 4.3 und atomare Kraftkonstanten aus Tabelle 4.10, verwendet.

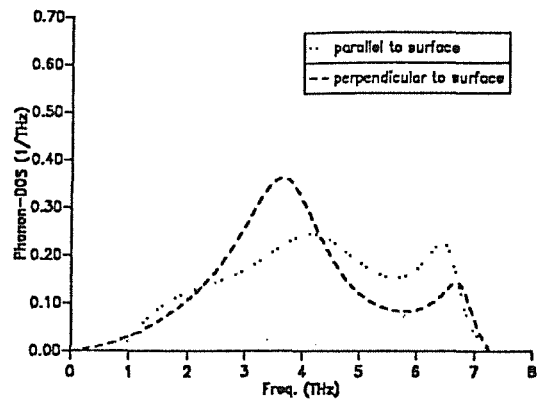
Abbildung 4.14 (übernächste Seite)

Wurzel aus dem mittleren Auslenkungsquadrat in Prozent des Nächsten-Nachbar-Abstandes für die Cu(100)-Oberfläche. Die Kurven wurden aus den in Abbildung 4.13 angegebenen Phononenzustandsdichten nach Gleichung (4.6) berechnet. Die senkrechte Linie markiert die Schmelztemperatur von Kupfer.

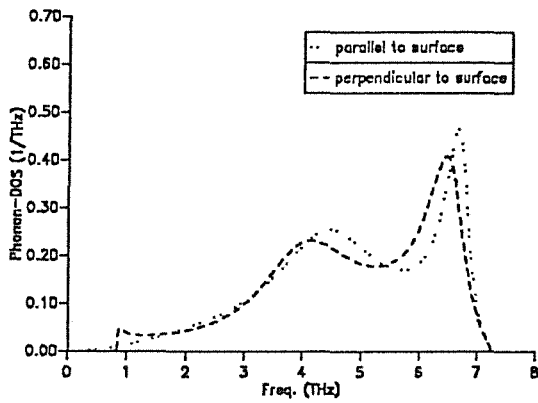
CU(100) TRUNCATED BULK, 1ST LAYER



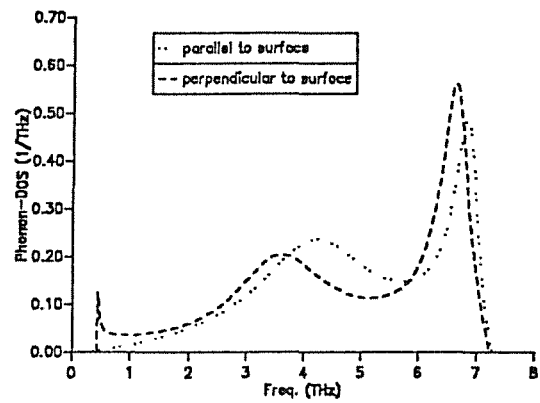
CU(100) MIC. FIT, 1ST LAYER



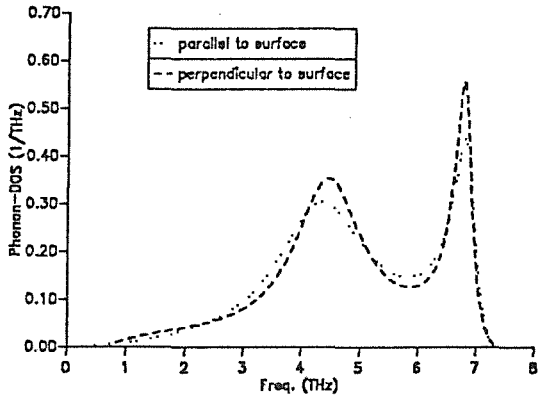
CU(100) TRUNCATED BULK, 2ND LAYER



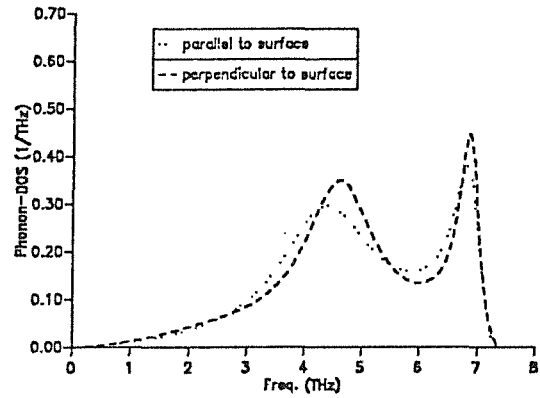
CU(100) MIC. FIT, 2ND LAYER



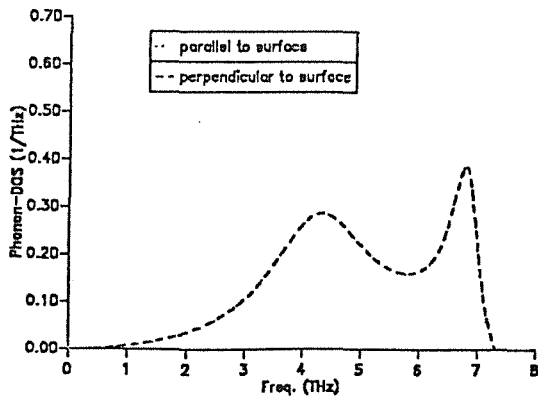
CU(100) TRUNCATED BULK, 3RD LAYER



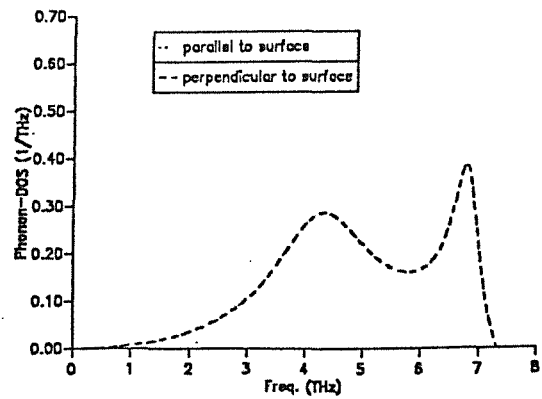
CU(100) MIC. FIT, 3RD LAYER



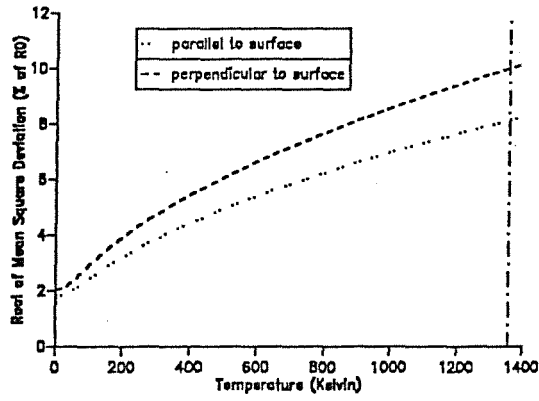
CU(100) TRUNCATED BULK, BULK LAYER



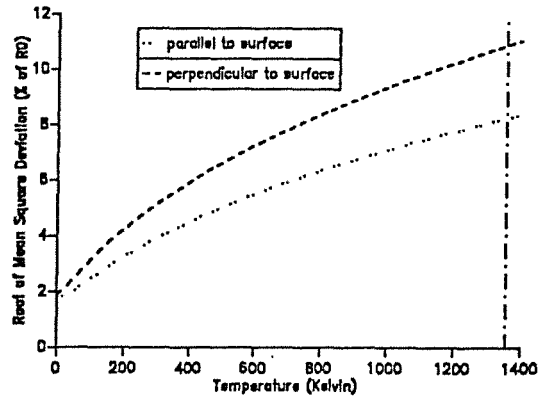
CU(100) MIC. FIT, BULK LAYER



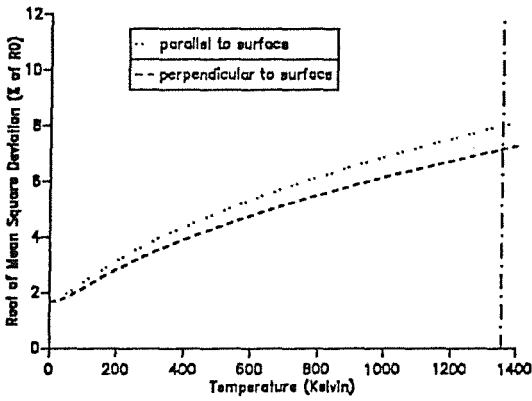
CU(100) TRUNCATED BULK, 1ST LAYER



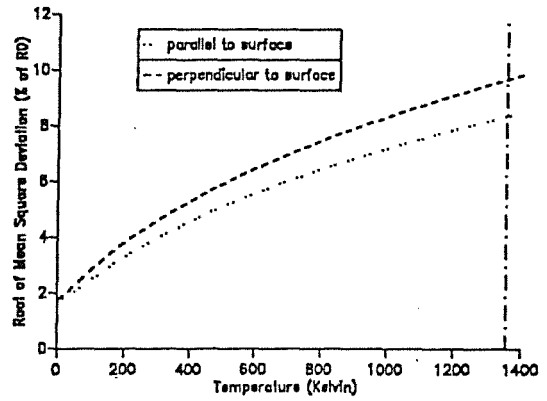
CU(100) MIC. FIT, 1ST LAYER



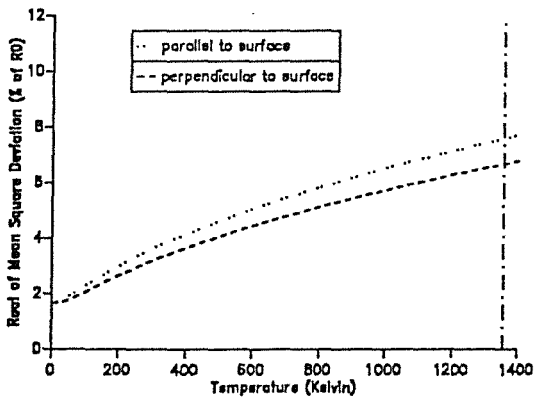
CU(100) TRUNCATED BULK, 2ND LAYER



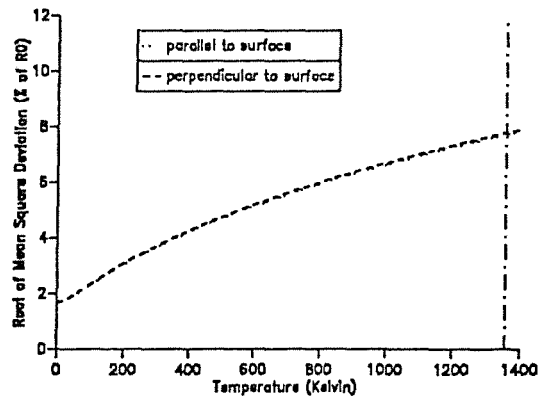
CU(100) MIC. FIT, 2ND LAYER



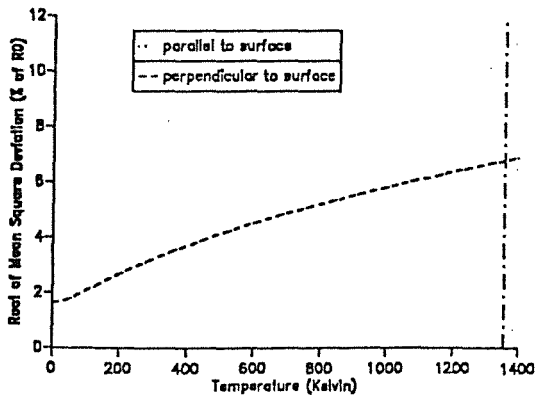
CU(100) TRUNCATED BULK, 3RD LAYER



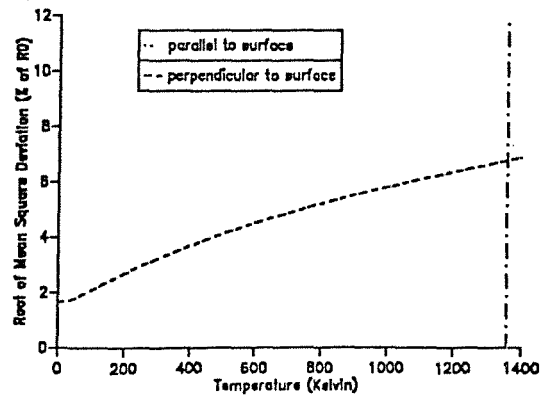
CU(100) MIC. FIT, 3RD LAYER



CU(100) TRUNCATED BULK, BULK LAYER



CU(100) MIC. FIT, BULK LAYER



4.4.4 Cu(111)-Oberfläche

Die (111)-Oberflächen der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold wurden bereits Anfang der achtziger Jahre mittels Heliumstreuung untersucht /14/. Die Interpretation der gefundenen Daten war Gegenstand zahlreicher theoretischer Arbeiten. Zur Beschreibung der Dispersion der Oberflächenphononen wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen, die allerdings zu unterschiedlichen Werten für die Kraftkonstanten an der Oberfläche führten. So ergab ein von Bortolani et al. /92/ vorgeschlagenes Modell, das zentralsymmetrische sowie Winkelkräfte bis zum zweitnächsten Nachbarn berücksichtigte, eine Reduzierung der radialen Kraftkonstanten für den nächsten Nachbarn in der ersten Lage, die bezogen auf den Bulkwert im Fall von Ag ca. 50% /93/ und bei Cu sogar 70% /79/ betrug. Jayanthi et al. /94/ schlugen ein gitterdynamisches Modell mit Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten vor. Aus ihrem Modell ergibt sich für Cu(111) eine Reduzierung der radialen Nächste-Nachbar-Kraftkonstanten in der ersten Lage um ca. 30% /78/. Zudem sollte das Softening bei Silber stärker ausgeprägt sein als bei Kupfer, im Gegensatz zu den von Bortolani et al. angegebenen Werten. Eine EELS-Untersuchung /78/ der Cu(111)-Oberfläche entlang ΓM bestätigte zum einen die mit der Heliumstreuung gewonnenen Daten und lieferte zusätzliche Informationen in der Nähe des Zonenrandes sowie über die hochliegenden Moden. Die Meßwerte konnten mit einem einfachen Kraftkonstantenmodell, das nur nächste Nachbarn berücksichtigte, beschrieben werden. Dabei war eine Reduzierung der radialen Kraftkonstanten in der ersten Lage um lediglich 15% notwendig. Embedded Atom-Rechnungen /95/ deuten ebenfalls auf eine nur mäßige Reduzierung der Kraftkonstanten um 10-15% hin. Über den genauen Wert der Kraftkonstanten an der Cu(111)- sowie Ag(111)-Oberfläche besteht aber nach wie vor Unklarheit. Durch die Ergebnisse der First Principles-Rechnungen für Cu(111) sowie für Ag(111), die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, kann diese Frage geklärt werden.

In Tabelle 4.11 sind die interplanaren Kraftkonstanten für die Cu(111)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten im Vergleich zu den Truncated Bulk-Werten angegeben. Die Kraftkonstanten für die Kopplung (13) wurden ebenfalls berechnet, sind aber bereits vernachlässigbar klein und wurden deshalb nicht angegeben. Die sich daraus ergebenden Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen findet man in Tabelle 4.12. Die Übereinstimmung mit den dort ebenfalls angegebenen experimentellen Ergebnissen ist ausgezeichnet, wodurch auch die Zuverlässigkeit der berechneten interplanaren Kraftkonstanten bestätigt wird.

Kopplung	Γ		M			K		
	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk		
11	$\begin{bmatrix} 14.0 \\ 14.0 \\ 65.0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 12.0 \\ 12.0 \\ 59.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 95.7 & 45.2 & 0. \\ 45.2 & 147.8 & 0. \\ 0. & 0. & 75.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 94.6 & 49.1 & 0. \\ 49.1 & 151.3 & 0. \\ 0. & 0. & 49.6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 127.0 \\ 127.0 \\ 52.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 134.7 \\ 134.7 \\ 44.2 \end{bmatrix}$		
12	$\begin{bmatrix} -13.4 \\ -13.4 \\ -62.4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -12.0 \\ -12.0 \\ -55.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -9.0 & 10.6 & 15.4 \\ 10.6 & 3.2 & 26.6 \\ 15.4 & 26.6 & -22.0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -10.5 & 8.9 & 13.2 \\ 8.9 & -0.2 & -22.8 \\ 13.2 & 22.8 & -19.4 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -5.8 & -i5.8 & 16.2 \\ -i5.8 & 5.8 & -i16.2 \\ 16.2 & -i16.2 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -6.1 & -i6.1 & 20.0 \\ -i6.1 & 6.1 & -i20.0 \\ 20.0 & -i20.0 & 0. \end{bmatrix}$		

Tabelle 4.11

Interplanare Kraftkonstanten (in N/m) für die Cu(111)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die Werte für die Kopplung innerhalb der ersten Lage (Index 11) sowie für die Kopplung zwischen 1. und 2. Lage (Index 12) angegeben. Die Werte beziehen sich auf die Achsen $\langle 1-21 \rangle$, $\langle 10-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Zum Vergleich sind jeweils die mikroskopisch sowie die im Truncated Bulk-Modell berechneten Werte angegeben.

	Mode	Mikr. berech. Werte		Truncated Bulk		Experiment	
		Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage	Frequenz [THz]	Polarisationsvektor 1./2. Lage	Harten et al. /14/	Mohamed et al. /78/
M	S ₁	3.34	(0.0, 0.1, 0.5) (0.0, 0.1, 0.4)	2.92	(0.0, 0.0, 0.9) (0.0, 0.1, 0.4)	3.22	3.21 ± 0.15
	S ₂	6.59	(0.1, 0.6, 0.1) (0.0, 0.1, 0.2)	6.65	(0.1, 0.6, 0.0) (0.0, 0.1, 0.2)		
K	S ₁	3.36	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	2.97	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	3.39	
	S ₅	-		4.22	(0.3, 0.2, 0.0) (0.0, 0.0, 0.8)		
	S ₃	5.45	(0.8, 0.5, 0.0) (0.2, 0.1, 0.0)	5.57	(0.7, 0.4, 0.0) (0.3, 0.2, 0.0)		
	E	5.63	(0.7, 0.4, 0.0) (0.0, 0.0, 0.2)	-			

Tabelle 4.12

Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen für die Cu(111)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die mikroskopisch berechneten (mit den Kraftkonstanten aus Tabelle 4.11) sowie zum Vergleich auch die im Truncated-Bulk-Modell berechneten Werte angegeben. Die Polarisationsvektoren beziehen sich für den M-Punkt auf die Achsen $\langle 01-1 \rangle$, $\langle 2-1-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ sowie für den K-Punkt auf die Achsen $\langle 1-21 \rangle$, $\langle 10-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Diese Achsen entsprechen bezogen auf ΓM bzw. ΓK den Richtungen transversal, longitudinal sowie senkrecht zur Oberfläche. Angegeben wurden beim Polarisationsvektor die ersten sechs Komponenten, entsprechend den ersten beiden Lagen, des 144-komponentigen, auf 1 normierten Eigenvektors des 48-Lagen-Atomfilms, für den die Rechnung durchgeführt wurde. Zum Vergleich sind für die Frequenzen auch experimentelle Ergebnisse angegeben.

Die interplanaren Kraftkonstanten ändern sich parallel zur Oberfläche kaum, senkrecht dazu tritt hingegen eine merkliche Erhöhung ein, die bis zu 50% betragen kann. Ein solches Verhalten zeigen alle drei untersuchten Kupferoberflächen, wobei dieser Effekt von ca. 70% bei der offenen Cu(110)-Oberfläche auf etwa 50% bei der dichtgepackten Cu(111)-Oberfläche abnimmt. Obwohl die Cu(111)-Geometrie mit einer Einwärtsrelaxation der ersten Lage von lediglich 1% des Interlagenabstandes bereits sehr bulkähnlich ist, treten bei den interplanaren Kraftkonstanten deutliche Effekte auf, die denen der offenen und weitaus stärker relaxierten (-9% für die erste Lage) Cu(110)-Oberfläche nur geringfügig nachstehen. Die Veränderungen der Kraftkonstanten an der Oberfläche beruhen also weniger auf der geänderten Geometrie, als vielmehr auf einer Umverteilung der Ladungsdichte. Letztere ist auch bei einer so dichtgepackten wie der FCC(111)-Oberfläche nicht zu vernachlässigen.

Auch bei der Cu(111)-Oberfläche wurden die interplanaren Kraftkonstanten an den Hochsymmetriepunkten mit atomaren Kraftkonstanten gefittet. Dabei wurde ein zentralsymmetrisches Born-von-Kármán-Modell zugrunde gelegt. Die so erhaltenen radialen und tangentialen Kraftkonstanten sind in Tabelle 4.13 zusammengestellt. Die in der Einleitung angegebenen Prozentwerte für das Softening in der ersten Lage (Kopplung 11) bezogen sich immer auf die radiale Nächste-Nachbar-Kraftkonstante (nicht zu verwechseln mit den interplanaren Kraftkonstanten, die ein anderes Verhalten zeigen). Nach Tabelle 4.13 beträgt dieser Wert 24 N/m, im Vergleich zum Bulkwert von 27.9 N/m bedeutet dies eine Abnahme um 16%. Dieses Ergebnis der First Principles-Rechnung bestätigt also das moderate Softening von ca. 15% für die radiale Nächste-Nachbar-Kraftkonstante in der ersten Lage.

Mit den atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.13 wurde nun das Oberflächenphononenspektrum der Cu(111)-Oberfläche entlang der Richtungen ΓM sowie ΓK berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Weiterhin wurde auch die Zustandsdichte der Oberflächenphononen in der ersten Lage gemäß Gleichung (4.5) berechnet. Das Ergebnis für die beiden Hochsymmetriepunkte M und K sowie für die Punkte auf halber Strecke ($\zeta=0.5$) zwischen Γ und M bzw. K ist in Abbildung 4.16 zu sehen.

Am M-Punkt findet man die Rayleighmode S_1 , die senkrecht zur Oberfläche polarisiert ist, sowie eine longitudinale Gapmode S_2 . Weiterhin tritt eine ausgeprägte Resonanz bei mittleren Frequenzen auf. Da diese relativ breit ist (vgl. Abbildung 4.16), wurde ihr Verlauf in Bild 4.15a nicht als Linie eingezeichnet. Experimentell wurde die ΓM -Richtung sowohl mit Helium-

Nachbar i	Bulkwerte		Kopplung (21)		Kopplung (11)	
	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]
1	27.907	-1.351	29.877	-0.942	24.003	-0.464
2	-0.041	-0.198	2.151	-0.774	-0.041	-0.198
3	1.047	0.131	1.047	0.131	3.133	0.936
4	1.027	-0.327	1.027	-0.327	1.027	-0.327
5	-0.219	0.018	-0.219	0.018	-0.219	0.018
6	-0.407	-0.002	-0.407	-0.002	-0.407	-0.002

Tabelle 4.13

Atomare Kraftkonstanten für die Cu(111)-Oberfläche auf der Grundlage eines zentralsymmetrischen Born-von-Kármán-Modells mit radialen (F) und tangentialen (G) Kraftkonstanten. Für die inneren Lagen werden die Bulkkräftekonstanten nach /42/ verwendet. Durch einen Fit an die interplanaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.11 wurden die atomaren Kraftkonstanten an der Oberfläche bestimmt. Dazu wurden lediglich die hervorgehobenen Werte modifiziert. Für den Fit erwies es sich als günstiger, für die höheren Nachbarn weiterhin die Bulkwerte zu verwenden als diese Null zu setzen.

streuung /14/ als auch mit EELS /78/ untersucht. Die Ergebnisse ersterer Messung sind als Quadrate, die letzterer als Kreise in Abbildung 4.15a eingetragen. Man erkennt, daß sowohl die Ergebnisse der beiden Experimente als auch die der Rechnung gut miteinander übereinstimmen. Für die S₁- und S₂-Mode kann man dies direkt aus Abbildung 4.15a entnehmen. Bei der Resonanz muß man die experimentellen Ergebnisse mit dem Histogramm der Zustandsdichte (siehe Abb. 4.16) vergleichen.

Die Rayleighmode S₁ findet man ebenfalls am K-Punkt, dem anderen Hochsymmetriepunkt der Cu(111)-Oberfläche. Eine aus historischen Gründen mit S₅ bezeichnete Mode an der unteren Bulkkannte hat nach meinen Rechnungen nur ein sehr geringes Gewicht an der Oberfläche und kann daher nicht als Oberflächenmode bezeichnet werden. Weiterhin tritt eine Gapmode S₃ auf. Die obere Kante E dieses Gaps zeigt ein erhöhtes Gewicht an der Oberfläche. Da in der Γ K-Richtung die Sagittalebene keine Spiegelebene darstellt, gilt die Unterscheidung in transversale und longitudinale Moden nur näherungsweise.

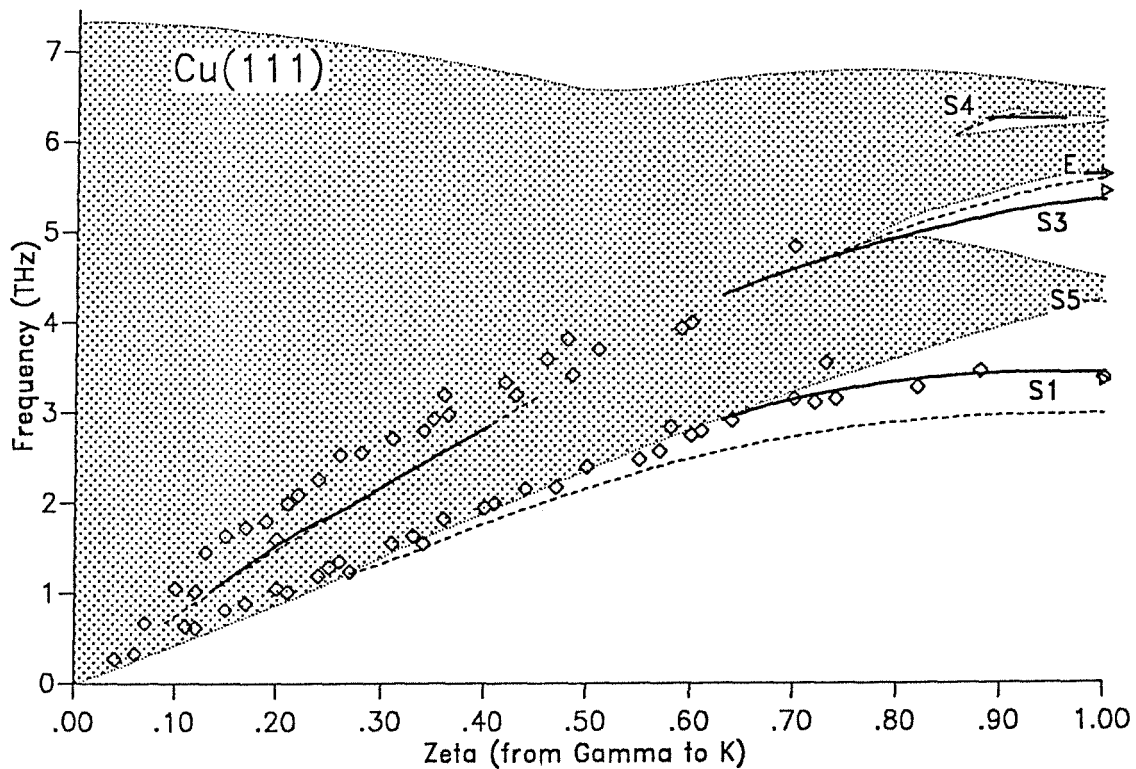
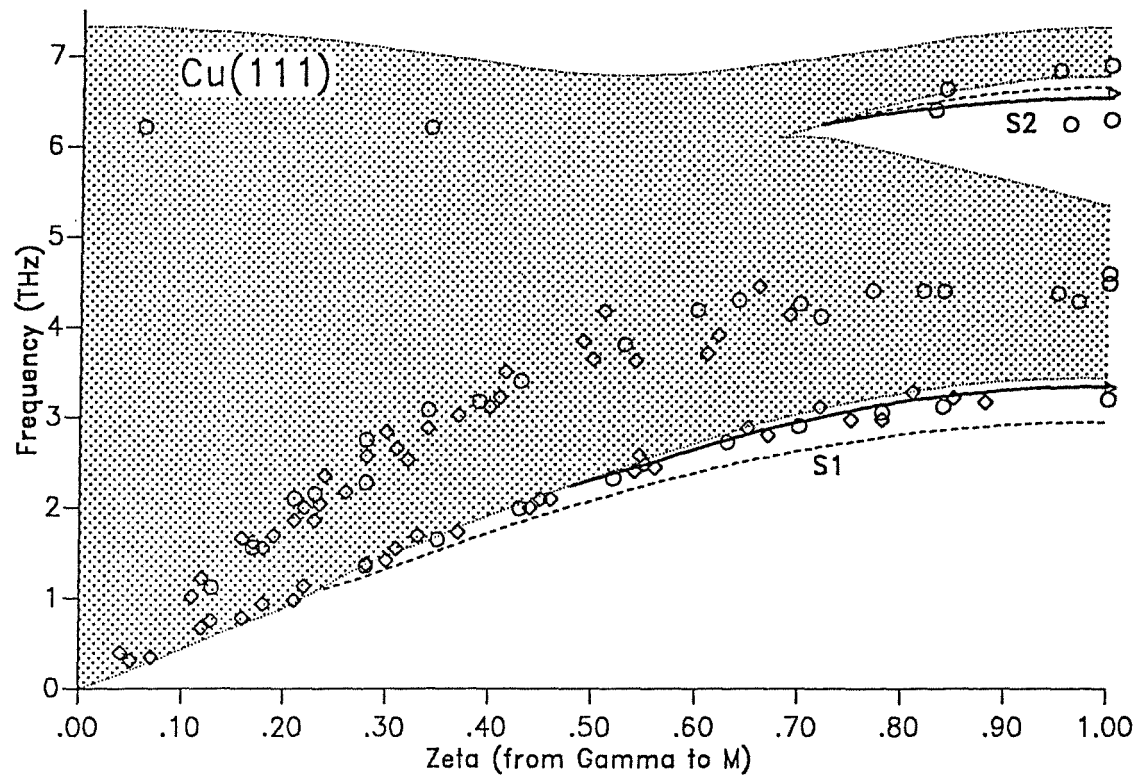


Abbildung 4.15

Cu(111)-Oberflächenphononenspektrum entlang der Richtungen a) ΓM und b) ΓK . Die Dispersion der Oberflächenphononen wurde mit den atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.13 berechnet (dicke Linien), zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven im Truncated Bulk-Modell angegeben (gestrichelte Linien). Die mikroskopisch berechneten Zonenrandwerte sind als Dreiecke eingezeichnet. Experimentelle Ergebnisse der Heliumstreuung [14] sind als Vierecke und EELS-Resultate [78] als Kreise eingetragen.

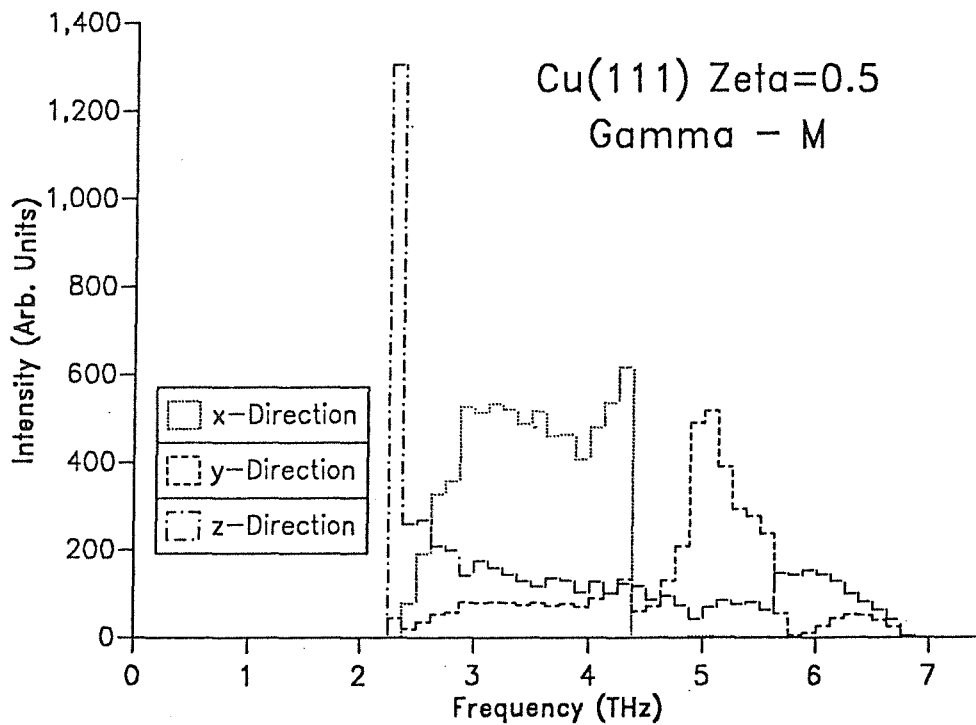
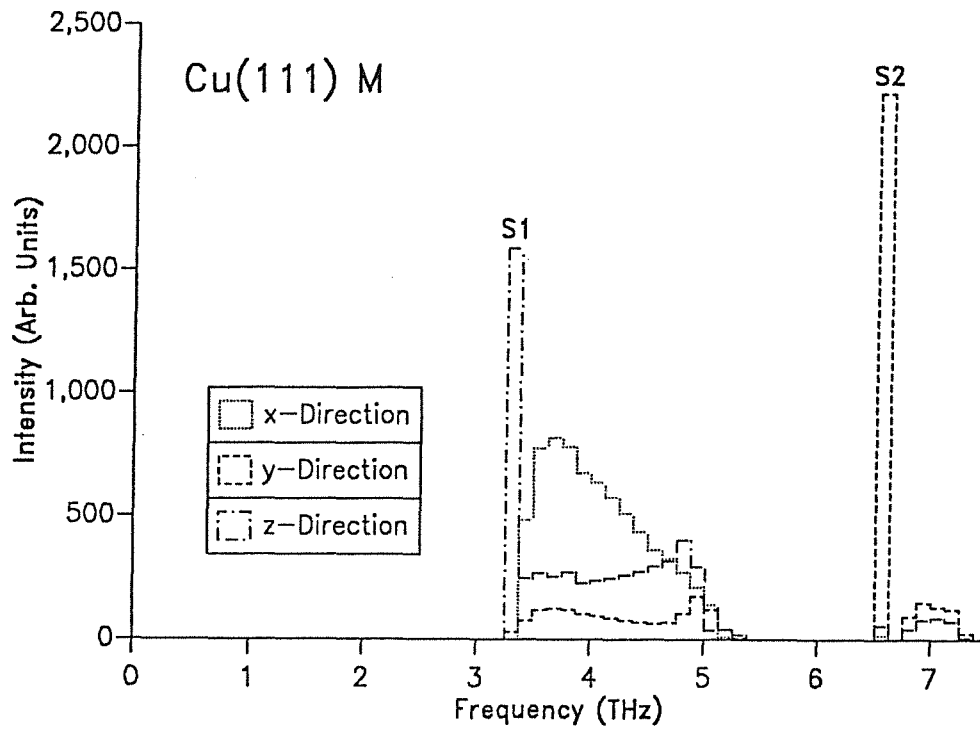
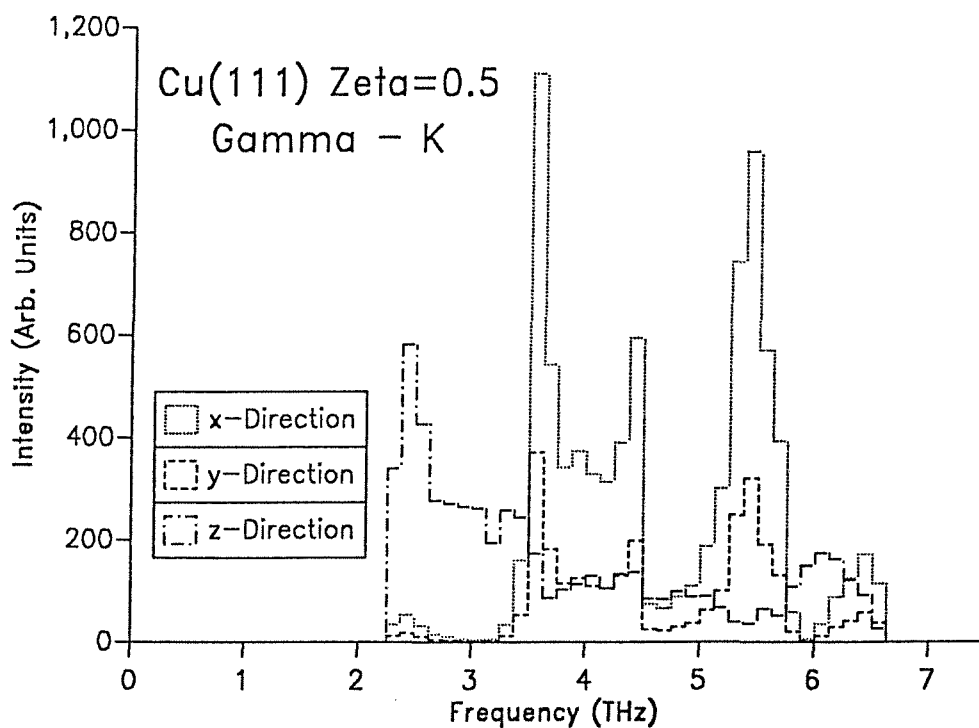
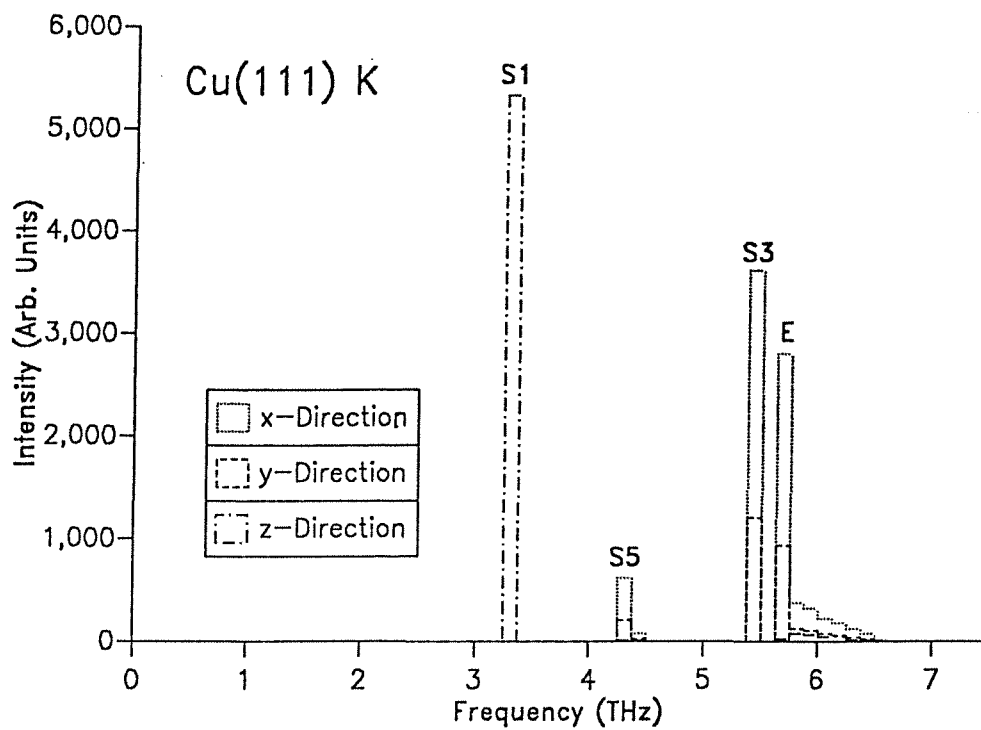


Abbildung 4.16

Histogramme für die Zustandsdichte gemäß Gleichung (4.5) der Cu(111)-Oberflächenphononen in der ersten Lage an a) dem M-Punkt, b) für $\zeta=0.5$ entlang ΓM , c) dem K-Punkt sowie d) für $\zeta=0.5$ entlang ΓK . Die Richtungen x, y und z



entsprechen bei a) und b) $\langle 01-1 \rangle$, $\langle 2-1-1 \rangle$ sowie $\langle 111 \rangle$ und bei c) und d) $\langle 1-21 \rangle$, $\langle 10-1 \rangle$ sowie $\langle 111 \rangle$. Dabei handelt es sich bezogen auf ΓM bzw. ΓK um die Richtungen transversal, longitudinal sowie senkrecht zur Oberfläche.

Die S_3 - und E-Mode sind überwiegend transversal polarisiert. Die auftretende Resonanz kann als Fortsetzung MS_3 der S_3 -Mode in den Bereich der Bulkmoden angesehen werden. Zumindest streckenweise ist diese Resonanz vergleichsweise scharf ausgeprägt und ihre Dispersion wurde daher als Linie in Abbildung 4.15b eingezeichnet. Schließlich tritt in dem zweiten Gap nahe am Zonenrand noch über einen kurzen Bereich eine Mode S_4 auf. Experimentell wurde die ΓK -Richtung nur mit Heliumstreuung /14/ untersucht. Die Ergebnisse beschränken sich auf S_1 sowie die Resonanz. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist ausgezeichnet.

Schließlich ist in Abbildung 4.17 und 4.18, analog wie bei der Cu(100)-Oberfläche, die mit Hilfe der atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.13 berechnete Phononenzustandsdichte an der Oberfläche sowie die Wurzel aus dem mittleren Auslenkungsquadrat dargestellt. Auffällig ist, daß die mit den mikroskopischen Daten berechneten Kurven sich praktisch nicht von denen im Truncated Bulk-Modell unterscheiden. Die mikroskopisch berechneten Frequenzen der Oberflächenmoden unterscheiden sich zwar deutlich von den Truncated Bulk-Werten, im Hinblick auf das gesamte Phononenspektrum fällt diese Änderung aber nicht merklich ins Gewicht.

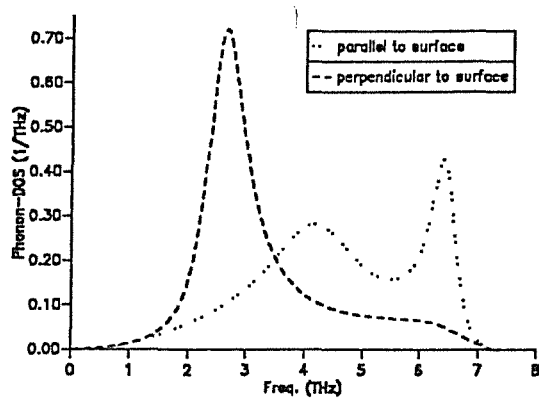
Abbildung 4.17 (nächste Seite)

Phononenzustandsdichte der Cu(111)-Oberfläche für die erste, zweite und dritte Oberflächenlage sowie eine Bulklage, jeweils senkrecht und parallel zur Oberfläche. Im einen Fall wurde im Truncated Bulk-Modell gerechnet, im andern Fall wurden die mikroskopisch bestimmten Parameter, also Relaxation gemäß Tabelle 4.3 und atomare Kraftkonstanten aus Tabelle 4.13, verwendet.

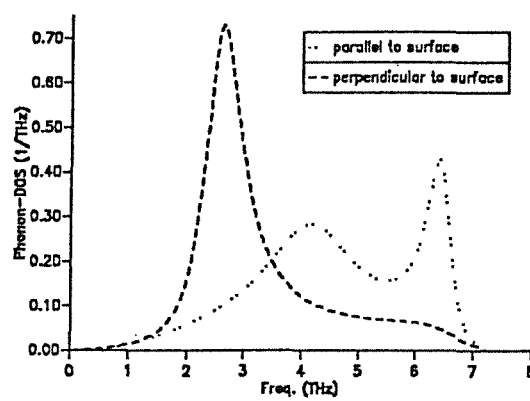
Abbildung 4.18 (übernächste Seite)

Wurzel aus dem mittleren Auslenkungsquadrat in Prozent des Nächsten-Nachbar-Abstandes für die Cu(111)-Oberfläche. Die Kurven wurden aus den in Abbildung 4.17 angegebenen Phononenzustandsdichten nach Gleichung (4.6) berechnet. Die senkrechte Linie markiert die Schmelztemperatur von Kupfer.

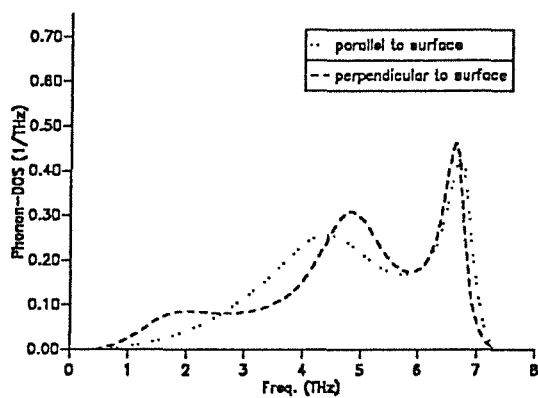
CU(111) TRUNCATED BULK, 1ST LAYER



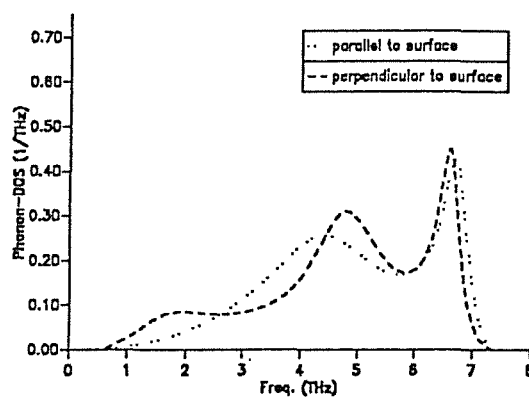
CU(111) MIC. FIT, 1ST LAYER



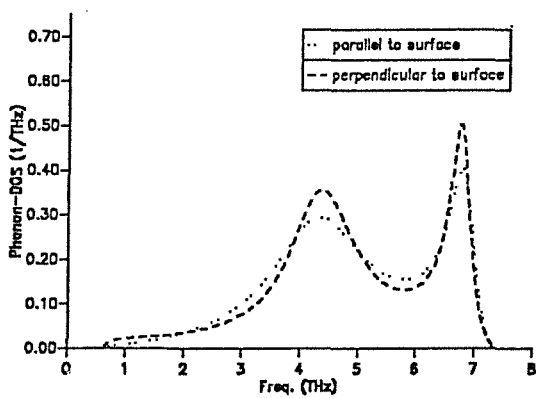
CU(111) TRUNCATED BULK, 2ND LAYER



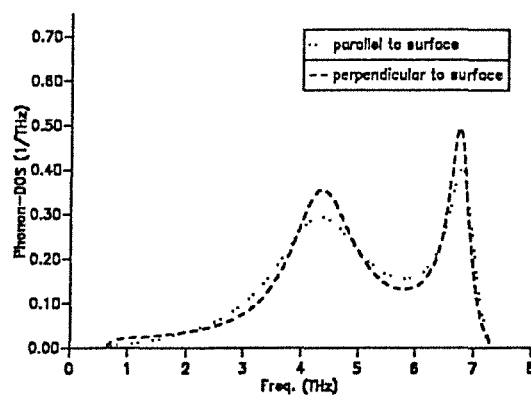
CU(111) MIC. FIT, 2ND LAYER



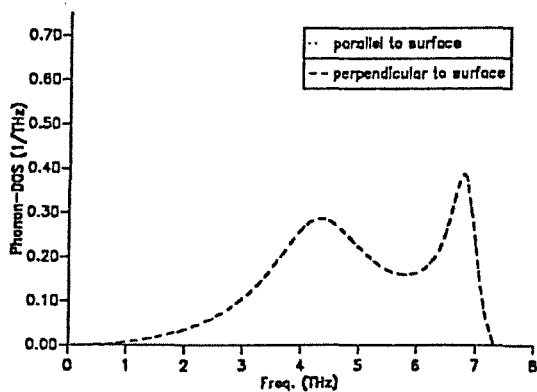
CU(111) TRUNCATED BULK, 3RD LAYER



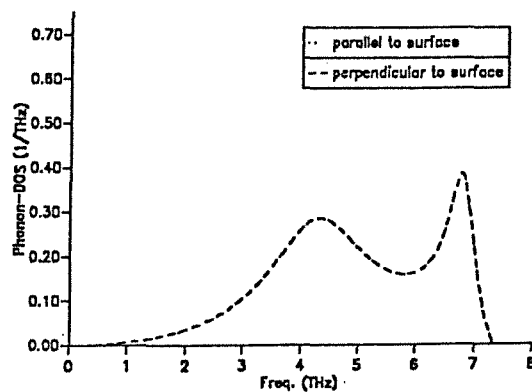
CU(111) MIC. FIT, 3RD LAYER



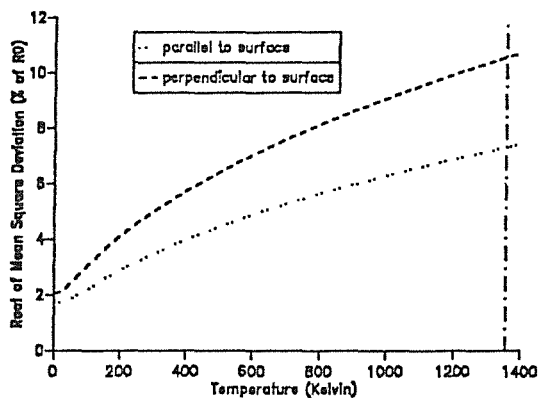
CU(111) TRUNCATED BULK, BULK LAYER



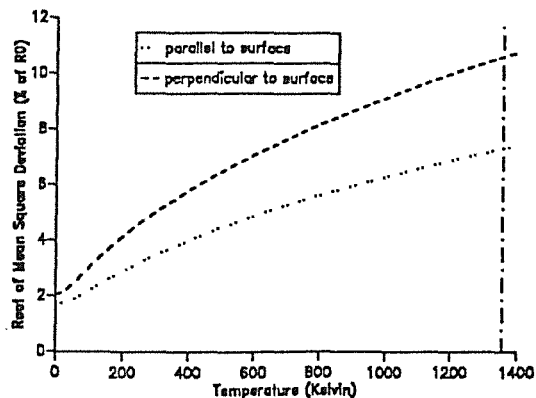
CU(111) MIC. FIT, BULK LAYER



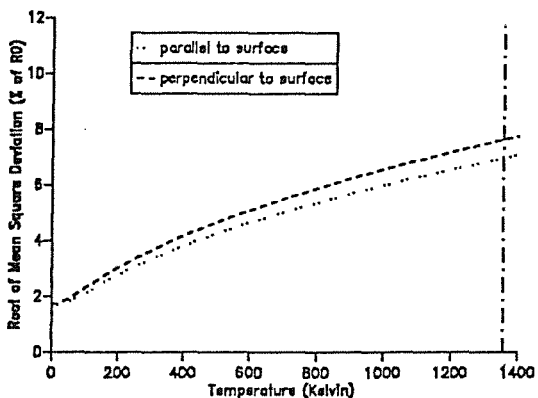
CU(111) TRUNCATED BULK, 1ST LAYER



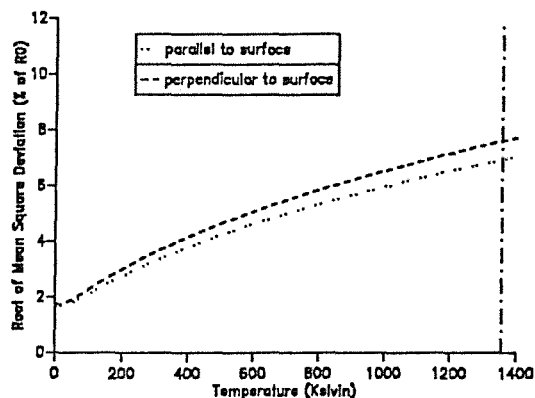
CU(111) MIC. FIT, 1ST LAYER



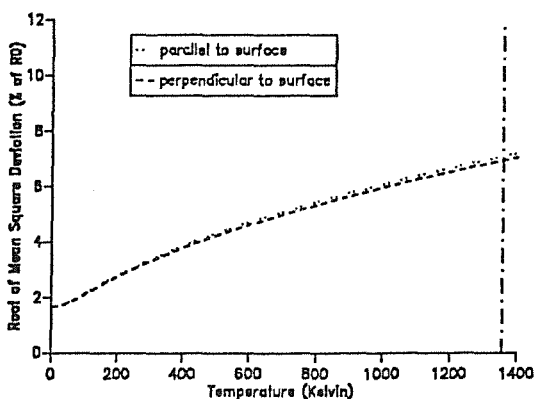
CU(111) TRUNCATED BULK, 2ND LAYER



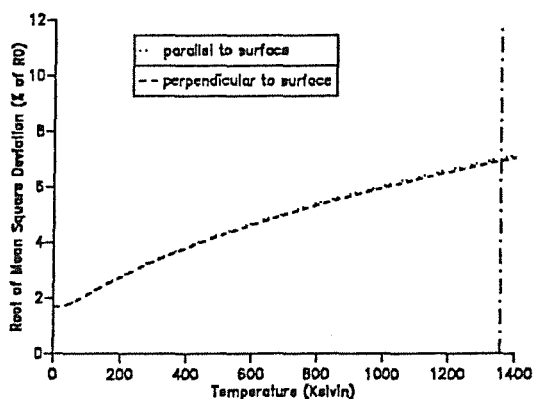
CU(111) MIC. FIT, 2ND LAYER



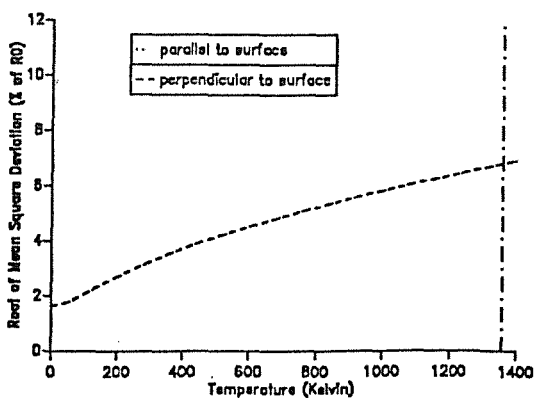
CU(111) TRUNCATED BULK, 3RD LAYER



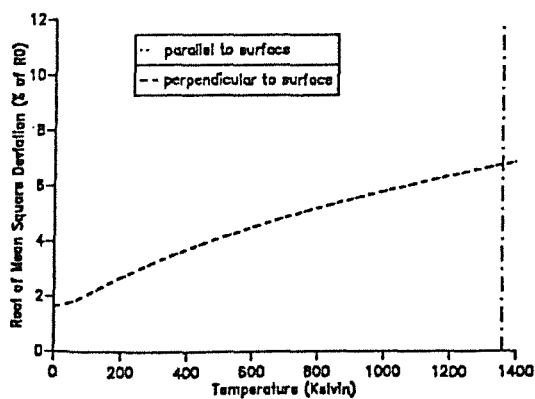
CU(111) MIC. FIT, 3RD LAYER



CU(111) TRUNCATED BULK, BULK LAYER



CU(111) MIC. FIT, BULK LAYER



4.4.5 Ag(111)-Oberfläche

Wie bereits bei der Einleitung zur Cu(111)-Oberfläche ausführlich dargestellt, wird das Softening der interplanaren Kraftkonstanten in der ersten Lage der (111)-Oberflächen der Edelmetalle kontrovers diskutiert. Da es sich hierbei um über materialspezifische Eigenschaften hinausgehende Fragestellungen handelt, wurde auch die Ag(111)-Oberfläche untersucht.

Das Silber-Pseudopotential (siehe Abbildung 1.1b) wurde bereits bei der Untersuchung von Ag-Bulk /17/ sowie der Ag(110)- und Ag(100)-Oberfläche /96/ verwendet. Für Ag(111) ergab sich eine Relaxation von $\Delta d_{12} = -0.474\%$, $\Delta d_{23} = -0.202\%$ sowie $\Delta d_{34} = 0.244\%$ Interlagenabstand. Diese Werte wurden bei den Phononenrechnungen verwendet. Diese Ergebnisse für die Relaxation bestätigen die allgemeine Erfahrung für (111)-Metalloberflächen: Man findet eine geringe Einwärtsrelaxation der ersten Lage und für die folgenden Lagen ist die Relaxation bereits nahezu Null. Die Ergebnisse für die Ag(111)-Oberfläche sind in den Tabellen 4.14-4.16 zusammengestellt. Abbildung 4.19 zeigt die berechnete Dispersion der Oberflächenphononen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist auch hier hervorragend. Sieht man vom Absolutwert der Zahlen ab, so zeigt die Ag(111)-Oberfläche ein Verhalten, das dem der Cu(111)-Oberfläche völlig analog ist. Die Diskussion der Verhältnisse an der Cu(111)-Oberfläche gilt entsprechend auch hier.

Gemäß Tabelle 4.16 beträgt die radiale Kraftkonstante für die Kopplung des nächsten Nachbars in der ersten Lage 21.264 N/m. Im Vergleich zum entsprechenden Bulkwert von 23.17 N/m bedeutet dies ein Softening von ca. 8%. Damit ergibt sich auch hier ein moderater Wert für das Softening. Die diskutierten, auffallend hohen Werte von bis zu 50% /93/ haben sich somit nicht bestätigt. Diese Verringerung der radialen Kraftkonstanten war bei Cu(111) mit 16% etwas stärker ausgeprägt als bei Ag(111). Das Modell von Jayanthi et al. /94/ ergab gerade den umgekehrten Trend und steht somit in Widerspruch zu den Ergebnissen der First-Principles-Rechnungen.

Kopplung	Γ		M			K		
	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk	Mik. berechn. Werte	Truncated Bulk		
11	$\begin{bmatrix} 8.7 \\ 8.7 \\ 48.1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 8.9 \\ 8.9 \\ 47.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 71.5 & 40.3 & 0. \\ 40.3 & 118.0 & 0. \\ 0. & 0. & 53.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 73.7 & 42.1 & 0. \\ 42.1 & 122.3 & 0. \\ 0. & 0. & 34.2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 102.3 \\ 102.3 \\ 34.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 104.2 \\ 104.2 \\ 30.3 \end{bmatrix}$		
12	$\begin{bmatrix} -8.9 \\ -8.9 \\ -46.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -8.9 \\ -8.9 \\ -45.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -7.6 & 8.1 & 12.9 \\ 8.1 & 1.8 & 22.3 \\ 12.9 & 22.3 & -17.0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -7.7 & 7.3 & 11.4 \\ 7.3 & 0.7 & 19.7 \\ 11.4 & 19.7 & -15.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -4.7 & -i4.7 & 12.3 \\ -i4.7 & 4.7 & -i12.3 \\ 12.3 & -i12.3 & 0. \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -5.7 & -i5.7 & 17.3 \\ -i5.7 & 5.7 & -i17.3 \\ 17.3 & -i17.3 & 0. \end{bmatrix}$		

Tabelle 4.14

Interplanare Kraftkonstanten (in N/m) für die Ag(111)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die Werte für die Kopplung innerhalb der ersten Lage (Index 11) sowie für die Kopplung zwischen 1. und 2. Lage (Index 12) angegeben. Die Werte beziehen sich auf die Achsen $\langle 1-21 \rangle$, $\langle 10-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Zum Vergleich sind jeweils die mikroskopisch sowie die im Truncated Bulk-Modell berechneten Werte angegeben.

	Mode	Mikr. berech. Werte		Truncated Bulk		Experiment Harten et al. /14/
		Frequenz [THz]	Polarisations- vektor 1./2. Lage	Frequenz [THz]	Polarisations- vektor 1./2. Lage	
M	S ₁	2.18	(0.0, 0.1, 0.6) (0.0, 0.1, 0.5)	1.82	(0.0, 0.0, 0.9) (0.0, 0.1, 0.4)	2.06
	S ₂	4.55	(0.1, 0.6, 0.1) (0.0, 0.1, 0.2)	4.60	(0.1, 0.6, 0.1) (0.0, 0.1, 0.2)	
K	S ₁	2.08	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	1.82	(0.0, 0.0, 1.0) (0.0, 0.0, 0.0)	2.20
	S ₅	-		2.74	(0.3, 0.2, 0.0) (0.0, 0.0, 0.7)	
	S ₃	3.73	(0.7, 0.4, 0.0) (0.3, 0.2, 0.0)	3.73	(0.7, 0.4, 0.0) (0.4, 0.2, 0.0)	

Tabelle 4.15

Frequenzen und Polarisationsvektoren der Oberflächenphononen für die Ag(111)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Es sind die mikroskopisch berechneten (mit den Kraftkonstanten aus Tabelle 4.14) sowie zum Vergleich auch die im Truncated-Bulk-Modell berechneten Werte angegeben. Die Polarisationsvektoren beziehen sich für den M-Punkt auf die Achsen $\langle 01-1 \rangle$, $\langle 2-1-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ sowie für den K-Punkt auf die Achsen $\langle 1-21 \rangle$, $\langle 10-1 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Diese Achsen entsprechen bezogen auf ΓM bzw. ΓK den Richtungen transversal, longitudinal sowie senkrecht zur Oberfläche. Angegeben wurden beim Polarisationsvektor die ersten sechs Komponenten, entsprechend den ersten beiden Lagen, des 144-komponentigen, auf 1 normierten Eigenvektors des 48-Lagen-Atomfilms, für den die Rechnung durchgeführt wurde. Zum Vergleich sind für die Frequenzen auch experimentelle Ergebnisse angegeben.

Nachbar i	Bulkwerte		Kopplung (21)		Kopplung (11)	
	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]	F _i [N/m]	G _i [N/m]
1	23.170	-1.750	23.740	-1.290	21.264	-0.958
2	0.060	-0.230	2.657	-1.767	0.060	-0.230
3	0.730	0.110	0.730	0.110	0.805	0.597
4	-0.120	-0.140	-0.120	-0.140	-0.120	-0.140

Tabelle 4.16

Atomare Kraftkonstanten für die Ag(111)-Oberfläche auf der Grundlage eines zentralsymmetrischen Born-von-Kármán-Modells mit radialen (F) und tangentialen (G) Kraftkonstanten. Für die inneren Lagen werden die Bulkkräftekonstanten nach [42] verwendet. Durch einen Fit an die interplanaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.14 wurden die atomaren Kraftkonstanten an der Oberfläche bestimmt. Dazu wurden lediglich die hervorgehobenen Werte modifiziert. Für den Fit erwies es sich als günstiger, für die höheren Nachbarn weiterhin die Bulkwerte zu verwenden als diese Null zu setzen.

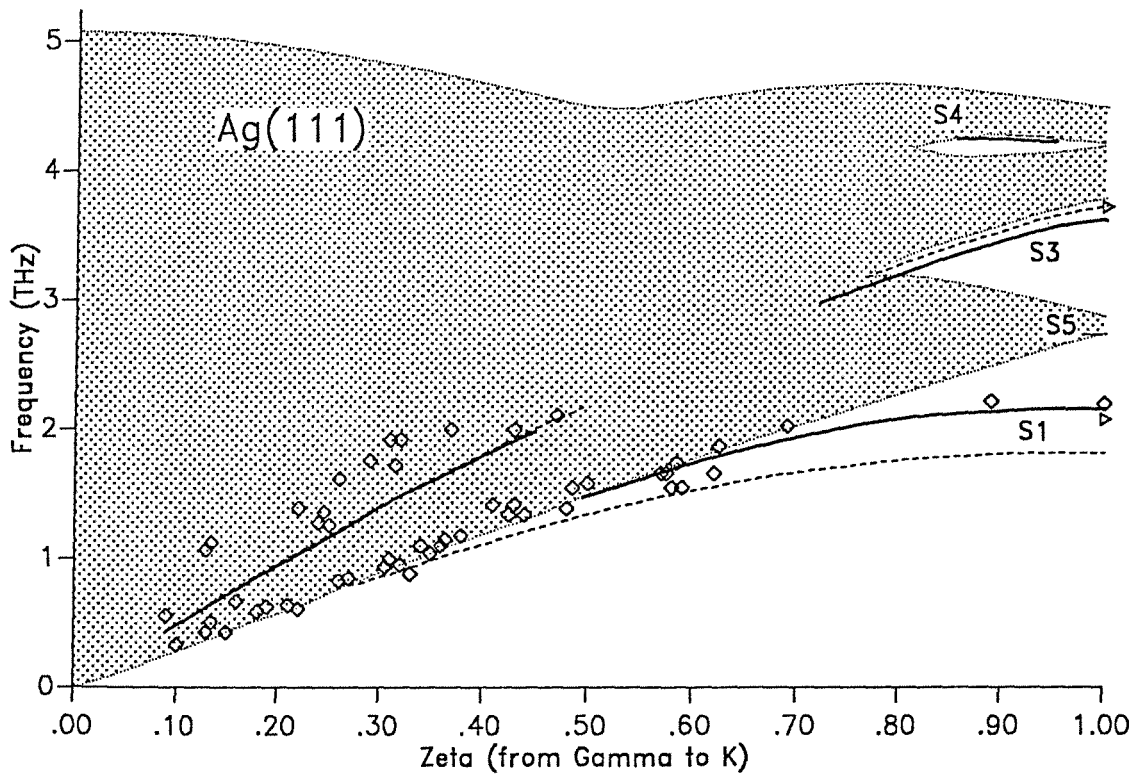
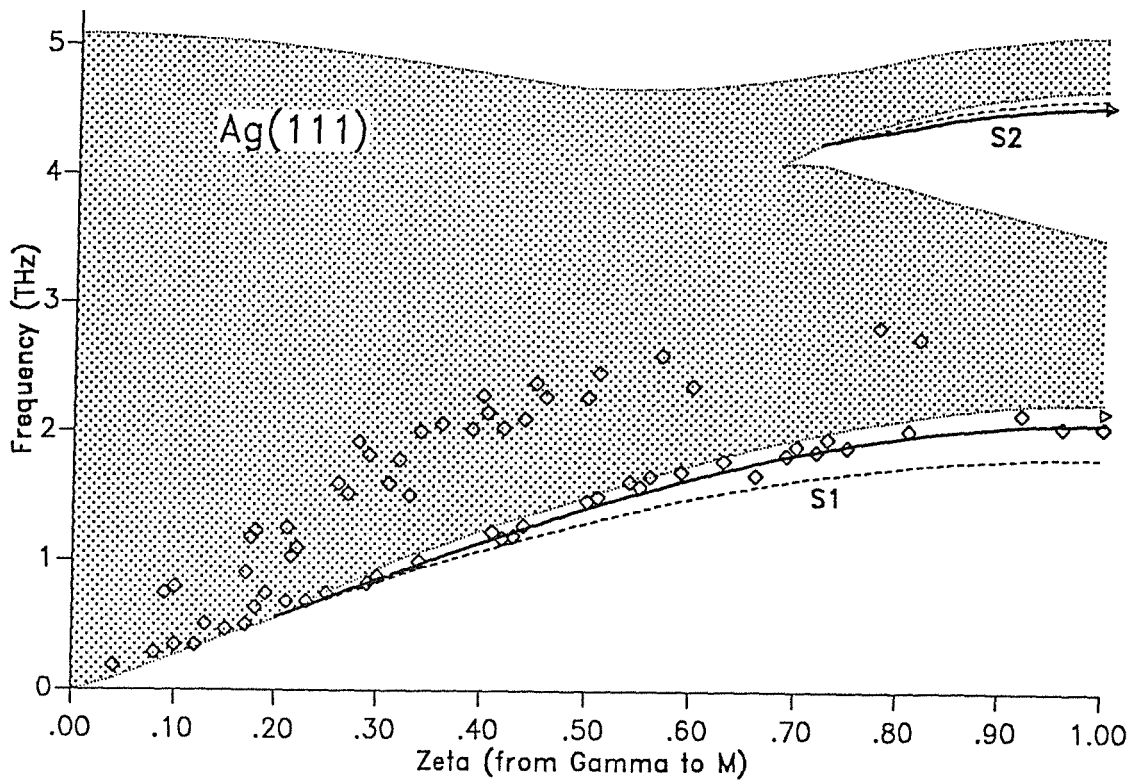


Abbildung 4.19

Ag(111)-Oberflächenphononenspektrum entlang der Richtungen a) ΓM und b) ΓK . Die Dispersion der Oberflächenphononen wurde mit den atomaren Kraftkonstanten nach Tabelle 4.16 berechnet (dicke Linien), zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven im Truncated Bulk-Modell angegeben (gestrichelte Linien). Die mikroskopisch berechneten Zonenrandwerte sind als Dreiecke eingezeichnet. Experimentelle Ergebnisse der Heliumstreuung [14] sind als Vierecke eingetragen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Bulk- und Oberflächeneigenschaften eines Metalls mit schmalen d-Bändern am Beispiel von Kupfer untersucht. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von Totalen-Energie-Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie erzielt. Lediglich die Lokale-Dichte-Näherung, die Frozen-Core-Approximation sowie die Born-Oppenheimer-Näherung wurden dabei verwendet. Die Berechnung von Kräften erfolgte mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems.

Für die Durchführung der Rechnungen wurde die Pseudopotentialmethode verwendet. Entscheidend für deren Anwendung auf ein Metall mit schmalen d-Bändern wie Kupfer war eine Optimierung der Berechnung der Ladungsdichte in dem verwendeten Programmpaket. Dazu wurde ein Verfahren implementiert, welches die lokalisierten Anteile der Ladungsdichte direkt im Ortsraum, die delokalisierten Anteile dagegen im reziproken Raum auswertet. Dieses Verfahren führte zu einer deutlichen Reduzierung des Rechenaufwandes. Dadurch wurden die Oberflächenrechnungen, die auf der Verwendung einer Superzellegeometrie beruhen, für ein Metall mit schmalen d-Bändern wie Kupfer erst ermöglicht.

Für die Kupferrechnungen wurde ein nichtlokales Cu-Pseudopotential ab initio konstruiert. Die damit berechneten Bulkigenschaften befinden sich in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Sodann wurde die Cu(110)-, Cu(100)- sowie Cu(111)-Oberfläche untersucht. Alle drei Oberflächen zeigen eine Relaxation, wobei die Änderungen der Interlagenabstände bei der Cu(110)-Oberfläche am größten, bei Cu(100) bereits deutlich kleiner und bei der Cu(111)-Oberfläche schon nahezu Null sind. Dieser Trend war aufgrund der Geometrie dieser drei FCC-Oberflächen auch zu erwarten, da die Cu(110)-Oberfläche die offenste und die Cu(111)-Oberfläche die am dichtesten gepackte Struktur aufweist. Weiterhin wurden für diese drei Oberflächen die Oberflächenenergie sowie die Elektronenaustrittsarbeit berechnet.

Die Oberflächenkraftkonstanten wurden mikroskopisch berechnet sowie daraus die Frequenzen und Eigenvektoren der Oberflächenphononen bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Kraftkonstanten an der Oberfläche deutlich gegenüber den Bulkwerten geändert sind, was sich auch entsprechend auf die Oberflächenphononen auswirkt. Bemerkenswert ist, daß diese Änderungen nicht nur bei der stark relaxierten Cu(110)-Oberfläche von Bedeutung sind, sondern auch bei der von der Geometrie her schon sehr bulkähnlichen Cu(111)-Oberfläche noch

merklich ins Gewicht fallen. Die berechneten Ergebnisse für die Oberflächenphononen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Daten.

Bei den sehr kontrovers diskutierten (111)-Oberflächen ergab sich für das Softening der radialen Nächste-Nachbar-Kraftkonstanten in der ersten Lage der Cu(111)-Oberfläche ein Wert von ca. 16%. Die diskutierten, ungewöhnlich großen Werte von bis zu 70% haben sich somit nicht bestätigt. Weiterhin wurden auch noch die Oberflächenkraftkonstanten und -phononen der Ag(111)-Oberfläche berechnet. Hier ergab sich für das bereits erwähnte Softening ein Wert von ca. 8% und damit ein von Kupfer zu Silber abnehmender Trend.

ANHANG

Ergebnisse für Cu-Bulk in Abhängigkeit verschiedener Cut offs

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse von Testrechnungen zusammengestellt, mit denen die Abhängigkeit der Ergebnisse von Cu-Bulk von verschiedenen Cut offs untersucht wurde. Es sind dies zum einen der Energie Cut off E_{EW} für die Ebenen Wellen in der Entwicklung der Wellenfunktion nach (2.35). Zu jedem Wert von E_{EW} gehört ein bestimmter Wert des Exponenten α für die Abschneidefunktion der lokalisierten Basisfunktionen gemäß (2.39). α wird so bestimmt, daß bei festgehaltenem E_{EW} die Totale Energie minimal wird. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Ergebnisse von dem verwendeten $|G_{\max}|$ bei der Fouriertransformation des Potentials bzw. der Ladungsdichte, im folgenden mit G_{Pot} bzw. G_p bezeichnet, untersucht. Die Konvergenz des lokalen Anteils des Pseudopotentials ist in Abbildung 3.1 dargestellt, was einen Vergleich mit den gewählten Werten für G_{Pot} ermöglicht.

Tabelle A1

Cu-Bulk-Ergebnisse in Abhängigkeit des Ebenen Wellen Cut offs E_{EW} . Dabei wurde mit $G_p = 40 \sqrt{Ry}$ und $G_{Pot} = 23.9 \sqrt{Ry}$ gerechnet.

E_{EW} [Ry]	α	E_{Min} [Ry]	Gitter- konstante [a.u.]	Bulkmodul [Mbar]	Kohäsions- energie [Ry]	RMS-Fehler des E(V)- Fits [Ry]
20.	1.05	-100.426128	6.844837	1.448280	0.276378	0.000079
12.	0.90	-100.420877	6.844699	1.467062	0.271127	0.000081
10.	0.95	-100.414717	6.845348	1.467479	0.264967	0.000067
9.	0.95	-100.403994	6.827809	1.465593*	0.254244	0.000164
8.	1.05	-100.382427	6.812146	1.260219	0.232677	0.000143
Experiment	--	--	6.81 /38/	1.42 /39/	0.258 /40/	--

*Wert stark fitabhängig

Tabelle A2

Cu-Bulk-Ergebnisse in Abhängigkeit von G_p und G_{Pot} bei $E_{EW}=10$ Ry und $\alpha=0.95$.

G_p [$\sqrt{\text{Ry}}$]	G_{Pot} [$\sqrt{\text{Ry}}$]	E_{Min} [Ry]	Gitter- konstante [a.u.]	Bulkmodul [Mbar]	Kohäsions- energie [Ry]	RMS-Fehler des E(V)- Fits [Ry]
40	23.9	-100.414717	6.845348	1.467479	0.264967	0.000067
32	23.9	-100.414720	6.845342	1.467475	0.264970	0.000067
24	23.9	-100.414838	6.845655	1.458238	0.265088	0.000067
24	19.9	-100.414359	6.849187	1.460496	0.264609	0.000171
24	15.9	-100.410654	6.844152	1.447846	0.260904	0.000089
24	11.9	-100.446763	6.842051	2.068466	0.297013	0.002366
22	19.9	-100.415614	6.852170	1.471871	0.265864	0.000160
20	19.9	-100.419360	6.854469	1.454403	0.269610	0.000183
Experiment	--	--	6.81 /38/	1.42 /39/	0.258 /40/	--

Tabelle A3

Abhängigkeit der Totalen Energie von der Zahl der k -Punkte für den irreduziblen Anteil der Brillouinzone für Cu-Bulk in primitiver Elementarzelle. $(2\pi/a)=0.918$ (a Gitterkonstante). Die sonstigen Parameter und Cut offs wurden wie in Tabelle 3.4 gewählt.

Anzahl der k -Punkte	Totale Energie in Ry/Atom
10	-100.410988
28	-100.414189
60	-100.414662
110	-100.414744
408	-100.414579
570	-100.414600
770	-100.414600
1012	-100.414593

Tabelle A4

Abhängigkeit der Kraft, berechnet über das Hellmann-Feynman-Theorem oder über den Differenzenquotienten aus Energiedifferenz und Auslenkung, von den Cut offs G_p und G_{Pot} . Es handelt sich um eine Frozen-Phonon-Rechnung für das transversale Zonenrandphonon T2 in (110)-Richtung. In der gewählten Basis lauten die Atompositionen $(\pm 0.25 \pm \delta, \pm 0.25, \pm 0.25)$, wobei für die Verzerrung $\delta = 0.005$ gewählt wurde. Die Einheit der Kraft ist $Ry/|x|$ mit $|x| = 6.844428$ a.u. Aus der experimentellen Phononenfrequenz von 7.25 THz [42] ergibt sich bei der gewählten Verzerrung eine Kraft von 0.0664 $Ry/|x|$. Zum Verständnis der gewählten Werte für G_{Pot} empfiehlt es sich, Abbildung 3.1 anzuschauen, das die Konvergenz des lokalen Anteils des Pseudopotentials im Fourierraum zeigt. Um den Einfluß der dargestellten oszillatorischen Konvergenz zu testen, wurden teilweise für G_{Pot} Werte gewählt, die Nulldurchgängen bzw. Extrema entsprechen.

G_p [\sqrt{Ry}]	G_{Pot} [\sqrt{Ry}]	Hellmann- Feynman-Kraft [$Ry / x $]	Kraft aus Differenzen- quotienten [$Ry / x $]
24	15.9	0.0334	0.0680
30.	15.39	0.0649	0.0674
30	15.84	0.0642	0.0668
30	15.9	0.0601	0.0634
30	16.33	0.0610	0.0646
30	17.89	0.0741	0.0776
30	18.46	0.0531	0.0552
30	19.06	0.0589	0.0600
30	19.75	0.0549	0.0542
30	20.47	0.0730	0.0742
30	23.9	0.0678	0.0678
30	25.9	0.0680	nicht berechnet
30	27.9	0.0669	nicht berechnet
30	29.9	0.0684	nicht berechnet
40	23.9	0.0676	0.0680
40	24.35	0.0674	0.0680
40	25.05	0.0681	0.0688
40	25.75	0.0680	0.0686

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J. Ihm, Rep. Prog. Phys. **51**, 105 (1988)
- /2/ W.E. Pickett, Computer Physics Reports **9**, 115 (1989)
- /3/ M.A. van Hove und S.Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, Springer Series in Chemical Physics **2** (Springer, Berlin, 1979)
- /4/ J.P. Toennies, J. Vacuum Sci. Technol. A **2**, 1055 (1984)
- /5/ N.D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970)
- /6/ F. Ercolessi, M. Parrinello und E. Tosatti, Philos. Mag. A **58**, 213 (1988)
- /7/ M.S. Daw und M.I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984)
- /8/ K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov und M.J. Puska, Phys. Rev. B **35**, 7423 (1987)
- /9/ W. Kohn und P. Vashishta, General Density Functional Theory in: Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Hrsg. S. Lundqvist und N.H. March (Plenum, New York, 1983)
- /10/ A.G. Eguluz, Phys. Rev. B **35**, 5473 (1987)
- /11/ E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert und A.J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981); H. Krakauer, M. Posternak und A.J. Freeman, Phys. Rev. B **19**, 1706 (1979)
- /12/ A. Beeler, M. Scheffler, O. Jepsen und O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **54**, 2525 (1985)
- /13/ P.J. Feibelman, Phys. Rev. B **35**, 2626 (1987)
- /14/ U. Harten, J.P. Toennies und Ch. Wöll, Faraday Discuss. Chem. Soc. **80**, 137 (1985)
- /15/ V. Bortolani, F. Ercolessi, E. Tosatti, A. Franchini und G. Santoro, Europhys. Lett. **12**, 149 (1990), sowie darin angegebene Referenzen
- /16/ S.G. Louie, K.M. Ho und M.L. Cohen, Phys. Rev. B **19**, 1774 (1979)
- /17/ N. Takeuchi, C.T. Chan und K.M. Ho, Phys. Rev. B **40**, 1565 (1989)
- /18/ T. Rodach, K.-P. Bohnen und K.M. Ho, Surf. Sci. **209**, 481 (1989)
- /19/ P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- /20/ W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- /21/ L.J. Sham und W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966)
- /22/ L. Hedin und B.I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- /23/ C.A. Sholl, Proc. Phys. Soc. **92**, 434 (1967)
- /24/ H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, Leipzig, 1937); R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939); siehe auch den Übersichtsartikel B.M. Deb, Rev. Mod. Phys. **45**, 22 (1973)

- /25/ J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* **57**, 2389 (1972)
- /26/ J. Ihm, A. Zunger und M.L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979); Corrigenda, *J. Phys. C* **13**, 3095 (1980)
- /27/ M. Abramowitz und I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965)
- /28/ J. Stoer, *Einführung in die Numerische Mathematik I* (Springer, Berlin, 1983); J. Stoer und R. Bulirsch, *Einführung in die Numerische Mathematik II* (Springer, Berlin, 1978)
- /29/ C.L. Fu und K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **28**, 5480 (1983)
- /30/ M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1964)
- /31/ D. Vanderbilt und S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **30**, 6118 (1984)
- /32/ C.G. Broyden, *Math. Comp.* **19**, 577 (1965), siehe auch /28/
- /33/ D.R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
- /34/ G.B. Bachelet, D.R. Hamann und M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- /35/ F. Herman und S. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963)
- /36/ C. Elsässer, N. Takeuchi, K.M. Ho, C.T. Chan, P. Braun und M. Fähnle, *J. Phys.: Condensed Matter* **2**, 4371 (1990)
- /37/ J.H. Rose, J. Ferrante und J.R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 675 (1981)
- /38/ *American Institute of Physics Handbook*, 3. Auflage (McGraw-Hill, New York, 1972)
- /39/ W.C. Overton, Jr. und J. Gaffney, *Phys. Rev.* **98**, 969 (1955)
- /40/ *Handbook of Chemistry and Physics*, 53. Auflage (CRC-Press, Cleveland, 1972)
- /41/ K.M. Ho, C.L. Fu und B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* **28**, 6687 (1983)
- /42/ R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith, L.J. Raubenheimer und M.K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **164**, 922 (1967)
- /43/ R.E. Allen, G.P. Alldredge und F.W. de Wette, *Phys. Rev. B* **4**, 1648, 1661 sowie 1682 (1971)
- /44/ M.W. Finnis und V. Heine, *J. Phys. F* **4**, L37 (1974)
- /45/ U. Landman, R.N. Hill und M. Mostoller, *Phys. Rev. B* **21**, 448 (1980)
- /46/ K.M. Ho und K.P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **32**, 3446 (1985)
- /47/ M.A. van Hove, S.Y. Tong und M.H. Elconin, *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977); E. Zanazzi, U. Bardi und M. Maglietta, *J. Phys. C* **13**, 4001 (1980); H.L. Davis und J.R. Noonan, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 842 (1982)

- /48/ L.C. Feldman, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **10**, 143 (1981)
- /49/ L.C. Feldman, J.W. Mayer und S.T. Picraux, Materials Analysis by Ion Channeling (Academic, New York, 1982)
- /50/ A.G.J. de Wit, R.P.N. Bronckers und J.M. Fluit, Surf. Sci. **82**, 177 (1979)
- /51/ H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. **140**, 18 (1984)
- /52/ K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **59**, 2764 (1987) sowie darin angegebene Referenzen
- /53/ R. Feidenhans'l, F. Grey, M. Nielsen, F. Besenbacher, F. Jensen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov und R.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **65**, 2027 (1990) sowie darin angegebene Referenzen
- /54/ Landolt-Börnstein, Hrsg. K.-H. Hellwege, Gruppe III, Band 13a (Springer, New York, 1981)
- /55/ D.M. Lind, F.B. Dunning, G.K. Walters und H.L. Davis, Phys. Rev. B **35**, 9037 (1987)
- /56/ D.L. Adams, H.B. Nielsen und J.N. Andersen, Surf. Sci. **128**, 294 (1983)
- /57/ H.L. Davis, J.R. Noonan und L.H. Jenkins, Surf. Sci. **83**, 559 (1979)
- /58/ J.R. Noonan und H.L. Davis, Surf. Sci. **99**, L424 (1980)
- /59/ H.L. Davis und J.R. Noonan, Surf. Sci. **126**, 245 (1983)
- /60/ I. Stensgaard, R. Feidenhans'l und J.E. Sørensen, Surf. Sci. **128**, 281 (1983)
- /61/ M. Copel, T. Gustafsson, W.R. Graham und S.M. Yalisove, Phys. Rev. B **33**, 8110 (1986)
- /62/ J.A. Yarmoff und R.S. Williams, Surf. Sci. **165**, L73 (1986)
- /63/ T. Fauster, Vacuum **38**, 129 (1988)
- /64/ E. van de Riet, J.B.J. Smeets, J.M. Fluit und A. Niehaus, Surf. Sci. **214**, 111 (1989)
- /65/ T. Gustafsson et al., private Mitteilung
- /66/ S.Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren und P. Westrin, Phys. Rev. B **29**, 576 (1984)
- /67/ S.M. Foiles, M.I. Baskes und M.S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986)
- /68/ T. Ning, Q. Yu und Y. Ye, Surf. Sci. **206**, L857 (1988)
- /69/ R. Richter, J.R. Smith und J.G. Gay in: The Structure of Surfaces, Hrsg. M.A. van Hove, S.Y. Tong, Springer Series in Surface Sciences **2**, 38 (1985)
- /70/ B.C. Allen, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 1175 (1963)
- /71/ H. Jones, Met. Sci. J. **5**, 15 (1971)
- /72/ P.O. Gartland, S. Berge und B.J. Slagsvold, Phys. Rev. Lett. **28**, 738 (1972)
- /73/ G.A. Haas und R.E. Thomas, J. Appl. Phys. **48**, 86 (1977)

- /74/ L. Peralta, E. Margot, Y. Berthier und J. Oudar, *J. Microsc. Spectrosc. Electron* **3**, 151 (1978)
- /75/ G.D. Kubiak, *Surf. Sci.* **201**, L475 (1988)
- /76/ J.P. Toennies, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 440 (1987)
- /77/ H. Ibach, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 419 (1987)
- /78/ M.H. Mohamed, L.L. Kesmodel, B.M. Hall und D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **37**, 2763 (1988); B.M. Hall, D.L. Mills, M.H. Mohamed und L.L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* **38**, 5856 (1988)
- /79/ G. Santoro und V. Bortolani, private Mitteilung, zitiert nach /78/
- /80/ B.F. Mason, J. McGreer und B.R. Williams, *Surf. Sci.* **130**, 282 (1983)
- /81/ J.E. Black, A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro und R.F. Wallis, *Phys. Rev. B* **36**, 2996 (1987)
- /82/ P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke und G. Comsa, *Phys. Rev. B* **38**, 12329 (1988); P. Zeppenfeld, Dissertation, Universität Bonn, 1989
- /83/ J.A. Stroscio, M. Persson, S.R. Bare und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1428 (1985)
- /84/ M. Wuttig, R. Francky und H. Ibach, *Solid State Commun.* **57**, 445 (1986)
- /85/ M. Wuttig, R. Francky und H. Ibach, *Z. Phys. B* **65**, 71 (1986)
- /86/ J.S. Nelson, E.C. Sowa und M.S. Daw, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1977 (1988)
- /87/ Luo Ningsheng, Xu Wenlan und S.C. Shen, *Solid State Commun.* **67**, 837 (1988)
- /88/ L.L. Kesmodel et al., private Mitteilung
- /89/ Y. Chen, S.Y. Tong, T. Rodach, K.-P. Bohnen und K.M. Ho, zur Veröffentlichung vorgesehen
- /90/ S.Y. Tong, C.H. Li und D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **24**, 806 (1981)
- /91/ G. Tréglia und M.-C. Desjonquères, *J. Physique* **46**, 987 (1985)
- /92/ V. Bortolani, G. Santoro, U. Harten und J.P. Toennies, *Surf. Sci.* **148**, 82 (1984); V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro, *Surf. Sci.* **152/153**, 811 (1985)
- /93/ V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 429 (1984)
- /94/ C.S. Jayanthi, H. Bilz, W. Kress und G. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 795 (1987)
- /95/ J.S. Nelson, M.S. Daw und E.C. Sowa, *Phys. Rev. B* **40**, 1465 (1989)
- /96/ K.-P. Bohnen, T. Rodach und K.M. Ho, *Proceedings of the Third International Conference on the Structure of Surfaces, Milwaukee, 1990*

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Kernforschungszentrum Karlsruhe in Form eines Doktorandenstipendiums finanziell unterstützt. Sie wurde am Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) des Kernforschungszentrums angefertigt.

Mein Dank gilt allen, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Bohnen. Er hat den Fortgang der Arbeit mit kritischem Interesse verfolgt und fand stets Zeit, auftretende Fragen mit mir zu diskutieren. Seine Unterstützung hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Frau Bengert hat mit großer Sorgfalt die Reinschrift dieser Arbeit erstellt. Dafür möchte ich mich herzlich bei ihr bedanken.