

# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 6497

**Mikroskopische Rechnungen zu den optischen Eigenschaften der  
Metalloberflächen Ag(100) und Ag(110) sowie des Systems  
Cl/Ag(100)**

Peter F. Kohlmann

Institut für Festkörperphysik (IFP)

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

**Mikroskopische Rechnungen zu den optischen  
Eigenschaften der Metalloberflächen Ag(100)  
und Ag(110) sowie des Systems Cl/Ag(100)**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Peter F. Kohlmann  
aus Karlsruhe

Referent: Priv.-Doz. Dr. K.-P. Bohnen  
Korreferent: Prof. Dr. R. v. Baltz  
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2000

# Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die frequenzabhängige dielektrische Funktion der Ag(100)- und Ag(110)-Oberflächen für Energien zwischen 0 eV und 8 eV berechnet. Die Berechnung erfolgt in einem Schichtmodell in RPA; die Bandstruktur der *s*-, *p*- und *d*-Elektronen wird mit einem einfachen Tight-Binding-Modell erzeugt. An den Oberflächen treten unterhalb der Interband-Kante neue Beiträge zur dielektrischen Funktion auf. Diese Beiträge besitzen die Form der Intraband-Übergänge des Volumens und resultieren aus Übergängen zwischen Volumenzuständen; diese Übergänge sind im Volumen verboten. An der Ag(110)-Oberfläche liefert ein Übergang zwischen zwei Oberflächenzuständen einen zusätzlichen Beitrag.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberfläche untersucht. Die Rechnungen erfolgen mit einer selbstkonsistenten Pseudopotentialmethode. Nach der Berechnung der strukturellen und energetischen Eigenschaften einer gesättigten Überstruktur aus Chlor wird der Einfluß dieser Überstruktur auf die Oberflächenzustände behandelt. Zusätzlich wird in den Rechnungen ein homogenes elektrisches Feld berücksichtigt; mit Hilfe des elektrischen Feldes lässt sich eine Metall-Elektrolyt-Grenzfläche simulieren. Die erwartete Unterdrückung der Oberflächenzustände bei gesättigter Adsorption wird nicht bei allen Oberflächenzuständen der Ag(100)-Oberfläche beobachtet: ein Oberflächenzustand spaltet dreifach auf. Der Effekt der Elektrostriktion an Metalloberflächen wird diskutiert.

# Abstract

## **Microscopic calculations of the optical properties of the metal surfaces Ag(100) and Ag(110) as well as of the system Cl/Ag(100)**

In the first part of this work the dielectric response of the Ag(100) and Ag(110) surfaces is calculated as a function of frequency in the range of 0 eV to 8 eV. The calculations are based on a layer model in RPA; the bandstructure of the *s*-, *p*- and *d*-electrons is generated by a simple tight-binding model. New contributions to the dielectric function near the surface appear below the interband threshold. These contributions have the shape of the intraband transitions of the bulk and result from transitions between bulk states; these transitions are forbidden in the bulk. An additional contribution in the case of the Ag(110) surface has its origin in a transition between surface states.

In the second part of this work the surface states of the Ag(100) are investigated. All calculations are done with a self-consistent pseudopotential method. First, the structural and energetic properties of a saturated overlayer of chlorine are calculated. Then the influence of this overlayer on the surface states is investigated. Additionally, a homogeneous electric field is taken into account in the calculations; a metal-electrolyte boundary can be simulated by the electric field. The expected quenching of the surface states by the saturated adsorption layer is not observed for all surface states; one surface state splits up into three states. The effect of electrostriction on metal surfaces is discussed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>4</b>
2.1	Die Theoreme von Hohenberg und Kohn . . . . .	4
2.2	Einteilchenformalismus von Kohn und Sham . . . . .	6
2.3	Lokale-Dichte-Näherung (LDA) . . . . .	7
2.4	Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	8
2.5	Eingefrorener-Kern-Näherung . . . . .	9
2.6	Pseudopotentialmethode . . . . .	9
2.7	Kombinierte Basis . . . . .	11
2.8	Blochfunktionen . . . . .	12
2.9	Matrixgleichung . . . . .	14
2.10	Hellman-Feynman-Theorem . . . . .	15
2.11	Oberflächenrechnungen . . . . .	16
2.12	Implementation des elektrischen Feldes . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Tight-Binding und optische Eigenschaften</b>	<b>21</b>
3.1	Theorie . . . . .	21
3.1.1	Dielektrische Funktion im Volumen . . . . .	22
3.1.2	Dielektrische Funktion an der Oberfläche und Reflexion . . . . .	25
3.1.3	Berechnung der Dipolmatrixelemente . . . . .	26
3.2	Rechnung . . . . .	29
3.2.1	Test des Tight-Binding-Modells . . . . .	29
3.2.2	Optische Eigenschaften des Volumens . . . . .	32
3.2.3	Optische Eigenschaften von Oberflächen . . . . .	35
3.2.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	44

<b>4</b>	<b>Erzeugung eines Pseudopotentials für Chlor</b>	<b>51</b>
<b>5</b>	<b>Cl/Ag(100): Struktur und Energie</b>	<b>58</b>
5.1	Relaxation . . . . .	62
5.2	Bindungslängen . . . . .	65
5.3	Adsorptionswärme . . . . .	66
5.4	Austrittsarbeit und Dipolmomente der Oberfläche . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Oberflächenzustände</b>	<b>73</b>
6.1	Grenzfläche Kristall/Vakuum . . . . .	73
6.1.1	Ag(100)-Oberfläche ohne Adsorbat . . . . .	73
6.1.2	Ag(100)-Oberfläche mit Adsorbat . . . . .	78
6.1.2.1	$\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt . . . . .	79
6.1.2.2	$\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt . . . . .	85
6.1.3	Tight-Binding Modell . . . . .	88
6.2	Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt . . . . .	94
6.2.1	Elektrostriktion . . . . .	95
6.2.2	Ag(100)-Elektrode bei nicht-spezifischer Adsorption . . . . .	98
6.2.3	Ag(100)-Elektrode bei spezifischer Adsorption . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>108</b>
<b>Anhang</b>		
<b>A</b>	<b>Elektroreflexion</b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Ewaldsummation</b>	<b>113</b>
<b>C</b>	<b>Fouriertransformation</b>	<b>116</b>
<b>D</b>	<b>Atomare Einheiten und Poissongleichung</b>	<b>118</b>
<b>E</b>	<b>Berechnung der Dipolmatrix</b>	<b>119</b>
	<b>Literatur</b>	<b>121</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit mikroskopischen Rechnungen zu optischen Eigenschaften von Metalloberflächen unter Berücksichtigung der Bandstrukturen. Im ersten Teil werden energieabhängige dielektrische Funktionen bestimmt. Hierzu wird ein Verfahren, mit dem bereits erfolgreich die Reflexion von Halbleiteroberflächen berechnet wurde [1], auf Metalloberflächen übertragen. Aufgrund der Unterschiede zwischen Halbleitern und Metallen treten dabei Komplikationen auf, für die neue Methoden entwickelt werden müssen. Ein elegantes Verfahren zur Bestimmung der Dipolmatrixelemente, das in der Literatur bereits mehrfach angewandt wurde, wird widerlegt und durch eine neue Methode ersetzt. Die Untersuchungen erfolgen am Beispiel der Ag(100)- und Ag(110)-Oberfläche, da für das System Silber zahlreiche experimentelle Daten vorliegen.

Es konnte in der Literatur keine Veröffentlichungen gefunden werden, die die Berechnung der dielektrischen Funktionen von Metalloberflächen auf der Basis von Bandstrukturen behandeln. Die genaue numerische Berechnung der dielektrischen Funktionen stellt eine große Herausforderung an die Rechenleistungen von Computern dar. In den hier vorgestellten Rechnungen werden die Einteilchenbandstrukturen daher durch ein einfaches semiempirisches Tight-Binding-Modell erzeugt. Das Ziel dieser Untersuchung ist nicht die Berechnung der optischen Eigenschaften mit einer hohen Genauigkeit, sondern die Entwicklung einer effizienten Methode, die die schnelle, qualitative Behandlung großer Systeme erlaubt. Tight-Binding-Modelle werden hauptsächlich für die Untersuchung von Festkörpern verwendet, deren Valenzelektronen stark am Atom lokalisiert sind. Bindungen können dann durch einen Überlapp der Valenzwellenfunktionen benachbarter Atome beschrieben werden. Mehl et al. [2] gelang es, auch für Übergangs- und Edelmetalle ein



semiempirisches Tight-Binding-Modell aufzustellen, obwohl das Tight-Binding-Bild mit seiner kurzreichenden Wechselwirkung zwischen den Atomen einer geeigneten Beschreibung der delokalisierten  $s$ - und  $p$ -Elektronen widerspricht. Das Modell wurde an Ergebnisse von LAPW-Rechnungen angepasst und zeigt eine gute Übertragbarkeit auf Situationen, die nicht in die Bestimmung der Parameter eingingen. Mit diesem Modell steht ein Verfahren zur Verfügung, das die schnelle und unkomplizierte Berechnung von Bandstrukturen erlaubt, da auf einen aufwendigen Selbstkonsistenzzyklus verzichtet wird und die Basis für die Darstellung der Wellenfunktionen klein ist. Die Behandlung der Oberflächen erfolgt in *Slab*-Geometrien, die sehr große Einheitszellen besitzt. Aufgrund der Einfachheit des Modells können *Slabs* mit einer Dicke von 50 Atomlagen problemlos berechnet werden; Effekte, die auf eine Ladungsumverteilung an der Oberfläche zurückzuführen sind, können jedoch mit diesem Tight-Binding-Modell nicht erfasst werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Beiträge von Oberflächenzuständen zur Reflexion einer Metalloberfläche genauer untersucht. Dipolmatrixeffekte werden dabei nicht berücksichtigt. Die Diskussion umfasst sowohl die Kristall/Vakuum- als auch die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche. Insbesondere wird der Einfluss von Adsorbaten auf die Oberflächenzustände behandelt. Die Untersuchungen erfolgen am Beispiel der Ag(100)-Oberfläche mit Chlor als Adsorbat. Das System Cl/Ag dient als Modellsystem für die Halogenadsorption auf Edelmetallen. Motiviert werden diese Rechnungen durch Elektreflexionsexperimente<sup>1</sup>, in denen systematisch der Einfluss der spezifischen Adsorption von Chlorionen auf die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberflächen untersucht wurden [3]. Einer dieser Oberflächenzustände wird mit zunehmender Chlorbedeckung unterdrückt, wie dies aus UHV-Experimenten bekannt ist und auch für die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche erwartet wird. Ein anderer Oberflächenzustand wird jedoch nicht unterdrückt, sondern spaltet in einen Doppel-*Peak* auf, der selbst bei gesättigter Bedeckung noch zu beobachten ist. Die Experimentatoren führten die Aufspaltung auf eine Beteiligung des Oberflächenzustandes an einer Bindung mit den Chlorionen zurück.

Um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, erfolgen im zweiten Teil dieser Arbeit die mikroskopischen Rechnungen mit einer Pseudopotentialmethode. Bevor die Oberflächenzustände an der Ag(100)-Oberfläche mit Chloradsorption untersucht werden können, müssen die strukturellen Daten der Chlorüberstruktur bestimmt werden. Hierzu werden verschiedene Modelle der Chlorüberstruktur berechnet, und mit dem

---

<sup>1</sup>siehe Anhang A

Experiment verglichen. Insbesondere wird auf zwei Überstrukturmodelle eingegangen, die in LEED-Experimenten nur schwer zu unterscheiden sind und daher lange Zeit für eine Kontroverse sorgten [4].

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im ersten Kapitel wird eine kurze Einführung in die Dichtefunktionaltheorie gegeben und die verwendete Pseudopotentialmethode beschrieben.

Im zweiten Kapitel wird die Methode zur Berechnung der dielektrischen Funktionen von Oberflächen vorgestellt. Nach ausgiebigen Tests des verwendeten Tight-Binding-Modells wird die dielektrische Funktion zunächst für einen Kristall berechnet, um die Gültigkeit des verwendeten Verfahrens zu demonstrieren. Im Anschluss wird im gleichen Modell die dielektrische Funktion an den Oberflächen berechnet und die Problematik diskutiert, die sich bei der Bestimmung der Reflexion von Metallen ergibt.

Im dritten Kapitel wird für die weiteren Untersuchungen mit einer Pseudopotentialmethode ein Pseudopotential für Chlor erzeugt und ausführlich getestet.

Im vierten Kapitel werden verschiedene Überstrukturen für das System Cl/Ag(100) berechnet und mit dem Experiment verglichen: Es werden Bindungslängen, Adsorptionswärmen, Austrittsarbeiten und Dipolmomente an den Oberflächen diskutiert.

Im fünften Kapitel werden die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberfläche mit und ohne Chlorüberstruktur an der Kristall/Vakuum-Grenzfläche berechnet, soweit möglich einander zugeordnet und mit Photoemissionsexperimenten verglichen. Im Anschluss werden diese Oberflächenzustände im elektrischen Feld behandelt. Dies simuliert die Doppellage an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche in einer elektrochemischen Zelle und ermöglicht einen Vergleich mit Elektreflexionsmessungen. Bei der Behandlung der Oberfläche im elektrischen Feld wird der Effekt der Elektrostriktion diskutiert.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

# Kapitel 2

## Dichtefunktionaltheorie

Ein Festkörper ist ein Vielteilchensystem, das aus Atomkernen und Elektronen besteht. In der Quantenmechanik wird dieses System durch eine Wellenfunktion beschrieben, die von den Ortskoordinaten aller Kerne und Elektronen abhängt [5]. Die Komplexität des quantenmechanischen Problems lässt sich durch die Born-Oppenheimer Näherung (adiabatische Näherung) [6] reduzieren. In dieser Näherung wird angenommen, dass die leichten, schnellen Elektronen sich instantan auf neue Positionen der schweren und damit langsamen Kerne einstellen. Unter dieser Annahme dürfen die Atomkerne als klassische Teilchen behandelt werden, die an vorgegebenen Positionen ruhen. Die Wellenfunktion beschreibt dann nur noch das Elektronensystem in einem durch die Atomkerne erzeugten Potential und hängt nicht mehr explizit von den Ortskoordinaten der Kerne ab. Trotz dieser Näherung handelt es sich immer noch um ein quantenmechanisches Vielteilchenproblem, dessen Vielteilchen-Schrödingergleichung sich nicht exakt lösen lässt. Ein numerisches Lösen des quantenmechanischen Problems ist möglich, indem das Vielteilchenproblem mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie auf ein komplexes Einteilchenproblem reduziert wird, das durch die Kohn-Sham-Gleichungen beschrieben wird. Im Folgenden werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie und die Kohn-Sham-Gleichungen erklärt und Methoden vorgestellt, die beim numerischen Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen zur Anwendung kommen.

### 2.1 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Hohenberg und Kohn stellten allgemein für ein System von Elektronen, die sich unter gegenseitiger Wechselwirkung und unter dem Einfluss eines externen Potentials

$v_{ext}(\vec{r})$  bewegen, zwei Theoreme auf [7]:

1. *Theorem*

Die Grundzustandsenergie  $E_{GS}$  des obengenannten Systems ist ein Funktional der Grundzustandselektronendichte  $n_0(\vec{r})$ :

$$E_{GS} = E_{GS}[n_0(\vec{r})] \quad (2.1)$$

Die Grundzustandsenergie wird gewöhnlich als Funktional der Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  angesehen, wobei  $\Psi_0$  selbst wieder ein Funktional des externen Potentials ist:

$$E_{GS} = E_{GS}[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad \text{mit} \quad \Psi_0 = \Psi_0[v_{ext}] \quad (2.2)$$

Die Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$  berechnet sich mittels des Dichteoperators  $\hat{n}(\vec{r})$  aus der Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  und ist somit ein Funktional von  $\Psi_0$ :

$$n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle \quad (2.3)$$

Hohenberg und Kohn konnten nun zeigen, dass  $v_{ext}(\vec{r})$  und damit auch  $\Psi_0$  als Funktionale von  $n_0(\vec{r})$  geschrieben werden können:

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0(\vec{r})] \quad (2.4)$$

Ausdruck (2.4) stellt die Umkehrung von Gleichung (2.3) dar. Alle Größen des Systems, die sich aus der Grundzustandswellenfunktion berechnen lassen wie beispielsweise die Grundzustandsenergie  $E_{GS}$ , sind folglich auch Funktionale der Grundzustandsdichte.

2. *Theorem*

Das Energiefunktional

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d^3r v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.5)$$

hat sein Minimum bei der Grundzustandsdichte  $n_0(r)$ . Das Minimum ist gleich der Grundzustandsenergie  $E_{GS}$ .  $F[n(\vec{r})]$  ist ein universelles Funktional der Dichte, das nicht vom externen Potential  $v_{ext}(\vec{r})$  abhängt.

Hohenberg und Kohn bewiesen diese Theoreme nur für solche externen Potentiale, die einen eindeutigen, nicht entarteten Grundzustand haben. Levy lieferte später einen allgemeineren Beweis auch für entartete Grundzustände [8].

Im Falle des Festkörpers wird das externe Potential  $v_{ext}(\vec{r})$  durch die Potentiale der Atomkerne im Kristall erzeugt. Die beiden Theoreme bieten nun theoretisch die Möglichkeit, durch die Bestimmung des Minimums von  $E[n(\vec{r})]$  die Grundeigenschaften exakt zu berechnen. Probleme bereitet jedoch das universelle Funktional  $F[n(\vec{r})]$ , da es unbekannt ist. Der praktische Nutzen der Dichtefunktionaltheorie hängt nun im Wesentlichen von einem ausreichend genauen Näherungsausdruck für  $F[n(\vec{r})]$  ab.

## 2.2 Einteilchenformalismus von Kohn und Sham

Kohn und Sham wählten für das Funktional  $F[n(\vec{r})]$  den Ansatz [9]:

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}) + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.6)$$

$T[n(\vec{r})]$  ist die kinetische Energie eines fiktiven, wechselwirkungsfreien Elektronengases, die als Summe über die kinetischen Energien von Einteilchenzuständen  $\psi_i$  definiert ist:

$$T[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (2.7)$$

Der zweite Term beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen und wird Hartree-Term genannt.  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  steht für die Austausch- und Korrelationsenergie. Die Ladungsdichte  $n(\vec{r})$  ergibt sich in diesem Ansatz als Summe über die (besetzten) Einteilchenzustände:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.8)$$

Da Gleichung (2.6) als Definitionsgleichung für das Funktional  $E_{xc}$  angesehen werden darf, ist der Kohn-Sham-Formalismus bis zu dieser Stelle exakt. Der genaue Ausdruck für  $E_{xc}$  ist jedoch unbekannt.

Wird  $E_{xc}$  null gesetzt, dann entspricht das Funktional (2.6) gerade der Hartree-Theorie [10]. Der Erfolg der Hartree-Theorie ist ein Hinweis darauf, dass bereits ohne

$E_{xc}$  die Eigenschaften eines Vielteilchensystems durch einen Einteilchenformalismus mit effektivem Potential zu einem großen Teil richtig beschrieben werden. Die weitere Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie zeigte, dass schon mit relativ einfachen Näherungen für  $E_{xc}$  erstaunlich gute Verbesserungen für viele reale Systeme erzielt werden können. Eine dieser Näherungen wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

## 2.3 Lokale-Dichte-Näherung (LDA)

Für *homogene* Elektronengase verschiedener Dichten kann über die Vielteilchen-Störungstheorie [11] oder über Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen [12] die Austausch- und Korrelationsenergie mit hoher Genauigkeit berechnet werden. An diese Ergebnisse wurden Funktionen gefittet. In dieser Arbeit wird die Interpolationsformel von Hedin und Lundqvist [13] verwendet:

$$E_{xc}^{hom}[\rho] = \epsilon_{xc}[\rho] \rho V \quad (2.9)$$

$$\epsilon_{xc}[\rho] = -\frac{0.916}{r_s} - 0.045 \left[ \left( 1 + \left( \frac{r_s}{21} \right)^3 \right) \ln \left( 1 + \left( \frac{21}{r_s} \right) \right) + \frac{r_s}{42} - \left( \frac{r_s}{21} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (2.10)$$

$\rho$  ist die Dichte des homogenen Elektronengases,  $V$  das Volumen und  $\epsilon_{xc}[\rho]$  die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron des homogenen Elektronengases der Dichte  $\rho$  in Ryd.  $\vec{r}_s$  ist der sogenannte Wigner-Seitz-Radius in (a.u.), der mit der Dichte  $\rho$  gemäß

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

verknüpft ist.

In der Lokale-Dichte-Näherung (local density approximation) [9] wird nun an jedem Ort  $\vec{r}$  des *inhomogenen* Elektronengases die Austausch- und Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte verwendet:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

Obwohl die Lokale-Dichte-Näherung für langsam veränderliche Elektronendichten entwickelt wurde, hat die Erfahrung gezeigt, dass dieser Ansatz auch für Fälle nützlich ist, bei denen die Voraussetzung langsam veränderlicher Dichte nicht mehr erfüllt ist.

## 2.4 Kohn-Sham-Gleichungen

Das Energiefunktional  $E[n(\vec{r})]$  lautet nun in LDA-Näherung:

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3r \bar{v}_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.13)$$

mit

$$\bar{v}_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \epsilon_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') \quad (2.14)$$

Die Bestimmung des Minimums des Energiefunktionals erfolgt über das Variationsprinzip. Die Nebenbedingung für die Minimierung ist die Teilchenzahlerhaltung:

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N_e \quad (2.15)$$

Die Bestimmungsgleichungen für die Einteilchenwellenfunktionen  $\psi_i$  lauten dann:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

mit

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{d}{dn}(n \epsilon_{xc}(n)) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') \quad (2.17)$$

Die Differentialgleichung (2.16) besitzt die Form einer Einteilchen-Schrödingergleichung mit einem effektiven Potential  $v_{eff}$ . Die Lagrangemultiplikatoren  $\epsilon_i$  erhalten die Bedeutung von Einteilchenenergien. Das ursprüngliche Vielteilchenproblem konnte somit auf ein Einteilchenproblem transformiert werden. Der LDA-Ansatz erlaubt die Berücksichtigung sowohl von Austausch- als auch von Korrelationseffekten. Dies ist der Grund für den Erfolg der Dichtefunktionaltheorie in Verbindung mit LDA.

Die Gleichungen (2.13), (2.14), (2.16), (2.17), (2.7) und (2.8) zusammen bilden die Kohn-Sham-Gleichungen. Sie müssen iterativ gelöst werden, da das effektive Potential  $v_{eff}(\vec{r})$  die Ladungsdichte  $n(\vec{r})$  enthält, die erst nach Lösen der Differentialgleichung (2.16) mittels Gleichung (2.8) berechnet werden kann. Am Anfang eines Iterationszykluses wird eine (Eingabe-)Ladungsdichte angenommen, mit dieser das effektive Potential berechnet und mit Gleichungen (2.16) und (2.8) eine (Ausgabe-)Dichte bestimmt. Diese Ausgabedichte wird mit der Eingabedichte im

Allgemeinen nicht übereinstimmen. Durch geeignete Verfahren [14] wird eine neue Eingabedichte bestimmt, mit der ein neuer Iterationszyklus gestartet wird in der Hoffnung, dass sich die Differenz zwischen Ein- und Ausgabedichte verkleinert. Dieser Prozess wird solange durchlaufen, bis die Eingabedichte mit der Ausgabedichte übereinstimmt. Ist dies der Fall, dann sind die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst. Über Gleichung (2.13) kann nun die Grundzustandsenergie berechnet werden.

## 2.5 Eingefrorener-Kern-Näherung

Im bisherigen Formalismus werden alle Elektronen eines Atoms im Kristall auf die gleiche Weise behandelt; man spricht in diesem Fall von All-Elektronen-Rechnungen (all electron calculation). Im Kristall sind jedoch nur wenige Valenzelektronen an den Bindungen beteiligt; die inneren Elektronenschalen bleiben beim Übergang vom freien Atom zum Kristall weitgehend unverändert. Mit der Eingefrorener-Kern-Näherung (frozen core approximation) wird dieser Sachverhalt ausgenutzt, um den Rechenaufwand zu verringern: Statt mit allen Elektronen zu rechnen, werden die an den Bindungen nicht beteiligten Elektronen „eingefroren“ und dem Kernpotential zugeordnet. Die Kernpotentiale werden also durch Ionenrumpfpotentiale [15] ersetzt. Die in den Formeln auftauchende Elektronendichte bezieht sich nun nur noch auf die Valenzelektronen. Bei der Berechnung der Ionenrumpfpotentiale müssen Näherungen gemacht werden, die einen Fehler bei der Berechnung der Ladungsdichte nach sich ziehen. Barth und Gelatt [16] zeigten jedoch, dass die Grundzustandsenergie erst in zweiter Ordnung von den Fehlern in der Ladungsdichte abhängt.

## 2.6 Pseudopotentialmethode

Für das Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen gibt es verschiedene Verfahren. Ein mathematisch sehr korrektes Verfahren, das auf der Streutheorie basiert, ist die KKR-Methode [17, 18], die ohne gravierende Näherungen auskommt und echte Lösungen der Differentialgleichung (2.16) liefert. Benannt wurde diese Methode nach ihren Erfindern Korringa, Kohn und Rostoker. Der Nachteil dieser Methode ist der große numerische Aufwand. Durch Näherungen im KKR-Formalismus gelang es O. K. Anderson mit seiner LMTO-Methode (linearized muffin tin orbitals), das nicht-lineare Problem der KKR-Methode auf eine lineare Eigenwertgleichung zu reduzieren. Der



Rechenaufwand verringerte sich damit deutlich. Die LMTO-Lösungen sind aber wegen der Näherungen nicht mehr exakt.

Andere Verfahren wählen einen geeigneten, aber beschränkten Basissatz von Funktionen und lösen die Differentialgleichung (2.16) im damit vorgegebenen Unter-  
raum. Die APW- (augmented plane wave) und LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) sind zwei Vertreter dieser Gruppe, die gemäß den Eigenschaften der Basen benannt sind.

In der in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentialmethode wird ebenfalls eine endliche Basis gewählt, die überwiegend aus ebenen Wellen besteht. Für eine detailgetreue Darstellung der Wellenfunktionen der Valenzelektronen in einer Ebene-Wellen-Basis würden jedoch sehr viele Basisfunktionen benötigt werden, da die Wellenfunktionen der Valenzelektronen orthogonal zu denen der Rumpfelektronen sind und damit im Rumpfbereich starke Amplitudenoszillationen mit Knoten aufweisen. Eine Basis dieser Größe würde auch heutzutage die Grenze der Rechenkapazitäten schnell überschreiten. Hält man dennoch an der Ebene-Wellen-Basis fest, so müssen die Wellenfunktionen hinreichend glatt sein und sie dürfen keine Knoten besitzen. Es ist die Pseudopotentialtheorie, die Wellenfunktionen mit diesen Eigenschaften liefert.

Das Ionenrumpfpotential wird in der Pseudopotentialtheorie durch ein sogenanntes Pseudopotential ersetzt, das knotenfreie Wellenfunktionen liefert, aber weiterhin auf die Elektronen außerhalb eines Rumpfbereiches die gleiche Streuwirkung besitzt wie das Ionenrumpfpotential. Das Pseudopotential und die dazugehörigen Pseudowellenfunktionen haben selbst keine physikalische Bedeutung, sondern simulieren nur einige physikalische Eigenschaften. Als Referenz wird ein freies, kugelsymmetrisches Atom im Grund- oder in einem Anregungszustand gewählt und mit einem Ionenrumpfpotential die Energieeigenwerte  $\epsilon_l^{ref}$  und die Radialteile der Wellenfunktionen der Valenzelektronen  $\phi_l^{ref}(r)$  bestimmt. Der Index  $l$  bezeichnet den jeweils obersten besetzten Zustand zum Bahndrehimpuls  $l$ . Das Pseudopotential wird nun gemäß der Methode von Hamann, Schlüter und Chiang [19, 20] so bestimmt, dass die Energieeigenwerte  $\epsilon_l^{pseudo}$  und die Radialteile  $\phi_l^{pseudo}(r)$  des Pseudopotentials die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$\phi_l^{pseudo}(r) \text{ ist hinreichend glatt und besitzt keine Knoten} \quad (2.18)$$

$$\phi_l^{pseudo}(r) = \phi_l^{ref}(r) \quad \text{für } r \geq r_{l,Rumpf} \quad (2.19)$$

$$\epsilon_l^{pseudo} = \epsilon_l^{ref} \quad (2.20)$$

$$\int_0^r dr' r'^2 |\phi_l^{pseudo}(r')|^2 = \int_0^r dr' r'^2 |\phi_l^{ref}(r')|^2 \quad \text{für } r \geq r_{l,Rumpf} \quad (2.21)$$

Bedingung (2.18) garantiert die Darstellbarkeit der Wellenfunktionen in einer kleinen Basis aus ebenen Wellen. Mit (2.19) und (2.20) wird erreicht, dass das Ionenrumpfpotential und das Pseudopotential außerhalb des Rumpfbereiches  $r_{l,Rumpf}$  übereinstimmen. Bedingung (2.21) stellt sicher, dass sich die Anzahl der Valenzelektronen im Rumpfbereich nicht ändert. Man spricht in diesem Zusammenhang von der „normerhaltenden“ Eigenschaft des Pseudopotentials. Durch die Normerhaltung wird eine optimale Übertragbarkeit des Pseudopotential auf andere Systeme als das Referenzsystem erzielt [15].

Während Ionenrumpfpotentiale lokal sind, d. h. nicht vom Bahndrehimpuls abhängen, wirkt das Pseudopotential auf die verschiedenen Drehimpulsanteile der Wellenfunktionen im Allgemeinen unterschiedlich. Die Regeln (2.18)-(2.21) legen die Form der Pseudowellenfunktionen nicht eindeutig fest. Bei der Konstruktion der Pseudopotentiale können folglich weitere Anforderungen an die Wellenfunktionen einfließen, z. B. der Grad der Glätte der Pseudowellenfunktion im Rumpfbereich. Bei Pseudopotentialen mit extrem flachen Pseudowellenfunktionen spricht man von „supersoftem“ Pseudopotentialen.

## 2.7 Kombinierte Basis

Beim Übergang vom freien Atom zu einem Atom im Kristallverband lösen sich bei manchen Atomsorten (z. B. Al) die Valenzelektronen vom Ionenrumpf los. Sie liegen dann als quasifreie Elektronen im Kristall vor. Eine reine Ebene-Wellen-Basis ist für diese Problemstellung ideal. Bei den Übergangs- und Edelmetallen, zu denen auch das hier untersuchte Silber gehört, bleiben die  $d$ -Elektronen auch im Kristall nahe den Ionenrümpfen lokalisiert. Für die Beschreibung der lokalisierten  $d$ -Pseudowellenfunktionen werden daher deutlich mehr ebene Wellen benötigt als für die delokalisierten Elektronen in  $s$ - und  $p$ -Bändern. Statt dieser zusätzlichen ebenen Wellen werden in einer kombinierten Basis [21] wenige lokalisierte Funktionen, die an den Orten der Ionenrümpfe sitzen, in die Basis aufgenommen. Solche Funktionen können z. B. analytische Gaußfunktionen oder numerische Atompseudowellenfunktionen sein. Sie sollten so gewählt werden, dass die lokalisierten Pseudowellenfunktionen durch die lokalisierten Basiselemente bereits gut beschrieben werden. Der nicht erfasste Anteil der Wellenfunktionen sollte dann klein sein und wird durch die

verbleibenden ebenen Wellen gut beschrieben. Der Rechenaufwand lässt sich somit gegenüber einer reinen Ebene-Wellen-Basis durch die geringere Anzahl an Basiselementen deutlich verringern.

Während in einer reinen Ebene-Wellen-Basis die Basisfunktionen orthogonal sind, trifft dies für eine kombinierte Basis im Allgemeinen nicht zu. Dies hat bei der Überführung der Einteilchen-Schrödingergleichung (2.16) in eine Matrixgleichung Konsequenzen, die im Abschnitt 2.9 erläutert werden.

## 2.8 Blochfunktionen

Die Ladungsverteilung der Elektronen in einem unendlich ausgedehnten, periodischen Gitter aus Atomkernen muss dieselbe Periodizität besitzen wie das Gitter selbst. Sei  $\hat{T}_{\vec{R}}$  der Operator, der durch eine primitive Translation  $\vec{R}$  das Kristallgitter auf sich selbst abbildet, dann gilt für die Ladungsdichte:

$$\hat{T}_{\vec{R}} n(\vec{r}) \equiv n(\vec{r} + \vec{R}) = n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$n(\vec{r})$  ist also Eigenfunktion des Translationsoperators  $\hat{T}_{\vec{R}}$  mit Eigenwert 1. Damit ist auch das effektive Potential in der Einteilchen-Schrödingergleichung (2.16) gitterperiodisch. Für Schrödingergleichungen mit periodischem Potential gibt es gemäß dem Blochschen Theorem [22] zwei äquivalente Darstellungen der Wellenfunktionen; sie werden allgemein Blochfunktionen genannt und sind Eigenfunktionen zum Translationsoperator  $\hat{T}_{\vec{R}}$ :

1. Form

$$\psi_{n\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

$u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  ist eine gitterperiodische Funktion, für die gilt:

$$\hat{T}_{\vec{R}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

2. Form

$$\psi_{n\vec{k}}^{(2)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \tau} e^{i\vec{k}(\vec{R} + \vec{r}_\tau)} w_\tau(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_\tau) \quad (2.25)$$

$w_\tau(\vec{r})$  heißen Wannierfunktionen und sind innerhalb der Einheitszelle an den Orten  $\vec{r}_\tau$  zentriert.  $\vec{k}$  ist die kontinuierliche und auf die erste Brillouinsche Zone reduzierte

Quantenzahl zum Translationsoperator  $\hat{T}_{\vec{R}}$ . Der Index  $n$  unterscheidet die Wellenfunktionen zu jedem reduzierten  $\vec{k}$ -Vektor. Die Eigenwerte der Blochfunktionen zu  $\hat{T}_{\vec{R}}$  sind im Allgemeinen ungleich eins, d. h. die Wellenfunktionen sind in der Regel nicht gitterperiodisch:

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Bei der Wahl eines Basissystems, in dem die Lösungen der Schrödingergleichung dargestellt werden sollen, führt die erste Form der Blochwellen auf eine Ebene-Wellen-Basis, da der gitterperiodische Teil  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  fouriertransformiert werden kann:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.27)$$

$\vec{G}$  sind die Vektoren des reziproken Gitters. Die normierten Basisfunktionen lauten dann:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}^{(1)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} =: |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.28)$$

$\Omega$  steht für das Volumen der Einheitszelle. Die Wellenfunktionen werden durch die Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}}$  beschrieben:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.29)$$

Die zweite Form der Blochwellen führt auf eine Basis mit lokalisierten, Drehimpuls-abhängigen Funktionen  $c_{\tau,l,m}(\vec{r})$  an den Orten der Atome:

$$\phi_{\tau,l,m}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}(\vec{R}+\vec{r}_\tau)} c_{\tau,l,m}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_\tau) =: |\tau, l, m, \vec{k}\rangle \quad (2.30)$$

$l$  und  $m$  sind Drehimpulsquantenzahlen;  $\tau$  unterscheidet die Atome in einer Zelle. Die Wellenfunktionen werden in diesem Fall durch die Entwicklungskoeffizienten  $\beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}}$  beschrieben:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\tau,l,m} \beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}} |\tau, l, m, \vec{k}\rangle \quad (2.31)$$

In einer kombinierten Basis werden nun die Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-gleichung durch beide Formen der Blochfunktionen ausgedrückt:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle + \sum_{\tau,l,m} \beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}} |\tau, l, m, \vec{k}\rangle \quad (2.32)$$

Die Basis besteht also aus zwei Basissystemen, die ideal sind für die Extremfälle der völlig freien bzw. der stark lokalisierten Elektronen.

## 2.9 Matrixgleichung

Mit der Einführung einer Basis geht die Differentialgleichung (2.16) in eine Matrixeigenwertgleichung über:

$$H_{\vec{k}} \vec{\Gamma}_{n\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}} S_{\vec{k}} \vec{\Gamma}_{n\vec{k}} \quad (2.33)$$

$H_{\vec{k}}$  ist die Hamiltonmatrix mit den Matrixelementen

$$\langle \vec{k} + \vec{G}' | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v_{eff}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle \quad (2.34)$$

$$\langle \tau, l, m, \vec{k} | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v_{eff}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle \quad (2.35)$$

$$\langle \tau', l', m', \vec{k} | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v_{eff}(\vec{r}) | \tau, l, m, \vec{k} \rangle \quad (2.36)$$

$\vec{\Gamma}_{n\vec{k}}$  sind die Eigenvektoren, die sich aus den Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}}$  und  $\beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}}$  aufbauen.  $\epsilon_{n\vec{k}}$  ist der Eigenwert zum Eigenvektor  $\vec{\Gamma}_{n\vec{k}}$  und  $S_{\vec{k}}$  heißt Überlappmatrix. Im Unterraum der ebenen Wellen ist  $S_{\vec{k}}$  diagonal:

$$\langle \vec{k} + \vec{G}' | \vec{k} + \vec{G} \rangle = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \quad (2.37)$$

Dasselbe gilt im Unterraum der lokalisierten Funktionen, wenn sich die lokalisierten Funktionen zweier Atome nicht überlappen:

$$\langle \tau', l', m', \vec{k} | \tau, l, m, \vec{k} \rangle = \delta_{\tau\tau'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.38)$$

Die Mischterme  $\langle \tau, l, m, \vec{k} | \vec{k} + \vec{G} \rangle$  sind jedoch im Allgemeinen nicht null. Da  $S_{\vec{k}}$  somit nicht diagonal ist, handelt es sich bei (2.33) um ein verallgemeinertes Matrixeigenwertproblem, das jedoch durch eine Cholesky-Transformation [23] auf ein gewöhnliches Eigenwertproblem transformiert werden kann. Das gewöhnliche Eigenwertproblem wird mit Standardroutinen gelöst. Da ungefähr 90 Prozent der Rechenzeit auf das Lösen des Eigenwertproblems entfällt, sollten die Routinen an die jeweiligen Computersysteme angepasst sein, um die Rechenleistung der Computer effizient zu nutzen.

Sind die Eigenvektoren bekannt, lässt sich die Ladungsdichte  $n(\vec{r})$  aus den Koeffizienten  $\alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}}$  und  $\beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}}$  berechnen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{n\vec{k}} f_{n\vec{k}} \left| \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{n\vec{k}} | \vec{k} + \vec{G} \rangle + \sum_{\tau,l,m} \beta_{\tau,l,m}^{n\vec{k}} | \tau, l, m, \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (2.39)$$

$f_{n\vec{k}}$  ist die Fermische Besetzungsfunktion für die Temperatur  $T = 0$  K:

$$f_{n\vec{k}} = 2 \Theta(E_{Fermi} - \epsilon_{n\vec{k}}) \quad (2.40)$$

Mit der selbstkonsistenten Ladungsdichte  $n(\vec{r})$  kann die Gesamtenergie des untersuchten Systems berechnet werden. Die Gesamtenergie  $E_{ges}$  setzt sich aus dem ionischen Beitrag  $E_{ion}$  und dem elektronischen Beitrag  $E_{e^-}$  zusammen:

$$E_{ges} = E_{ion} + E_{e^-} \quad (2.41)$$

$E_{ion}$  ist die potentielle Energie des Gitters der Ionenrümpfe und wird über eine Ewaldsummation, die im Anhang B skizziert ist, bestimmt.  $E_{e^-}$  ist die Energie des Elektronengases im periodischen Potential des Ionengitters; sie berechnet sich nach (2.13) aus der selbstkonsistenten Ladungsdichte. Während  $E_{ges}$  eine konvergente Größe ist, divergieren die Einzelbeiträge  $E_{ion}$  und  $E_{e^-}$ . Das Problem der Divergenz wird umgangen, indem die divergenten Anteile aus  $E_{ion}$  und  $E_{e^-}$  abgespalten und gemeinsam behandelt werden.

Für eine genauere Beschreibung der Berechnung der Matrixelemente und der Gesamtenergie wird an dieser Stelle auf die Doktorarbeiten von C. Elsässer [15] und B. Meyer [24] verwiesen.

## 2.10 Hellman-Feynman-Theorem

Die Suche der Gleichgewichtspositionen der Atome in der Einheitszelle entspricht der Suche des Minimums der hochdimensionalen Energiefläche im Konfigurationsraum der Kernkoordinaten. Das Auffinden der niedrigsten Gesamtenergie lässt sich wesentlich erleichtern, wenn die Kräfte, die auf die Atome wirken, bekannt sind. Diese Kräfte sind die Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} E_{gesamt} \quad (2.42)$$

Die numerische Berechnung der Kräfte ist in [15, 24] erklärt. Bei der Berechnung des elektronischen Beitrags zur Kraft  $\vec{F}_i$  treten Terme der Form  $\frac{d}{d\vec{R}_i} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  auf, wobei  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator der Dichtefunktionaltheorie ist und  $\psi$  die dazugehörigen Eigenfunktionen. Die numerische Auswertung dieser Terme wird erst durch das Hellman-Feynman-Theorem möglich, das allgemein wie folgt lautet:

Es sei  $|\psi\rangle$  die normierte Eigenfunktion des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  zum Eigenwert  $\epsilon$  und  $\lambda$  ein in  $\hat{H}$  auftretender Parameter, dann gilt:

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = \langle \psi | \frac{d\hat{H}}{d\lambda} | \psi \rangle \quad (2.43)$$

Die implizite Abhängigkeit der Eigenfunktion  $|\psi\rangle$  von dem Parameter  $\lambda$  muss also nicht bei der Differenzierung berücksichtigt werden. Da die Kernkoordinaten  $\vec{R}_i$  nach der Born-Oppenheimer-Näherung nur noch als Parameter im Hamiltonoperator der Dichtefunktionaltheorie auftreten, kann das Theorem für die Kräfteberechnung verwendet werden.

## 2.11 Oberflächenrechnungen

In der bisherigen Betrachtung wurde nach der Einführung der Ebene-Wellen-Basis bzw. der kombinierten Basis stets von einem unendlich ausgedehnten, periodischen Kristall ausgegangen. Ein solcher Kristall besitzt keine Oberfläche. Die Behandlung eines endlich ausgedehnten Kristalls, der Oberflächen besäße, ist mit der vorgestellten Methode nicht möglich, da der Bloch-Formalismus auf den Attributen „unendlich ausgedehnt“ und „periodisch“ aufbaut. Für eine Berechnung von Oberflächen im Bloch-Formalismus wird die sogenannte *Slab*-Geometrie angewendet, die aus einer unendlich ausgedehnten, periodischen Anordnung von Kristall- und Vakuumschichten besteht. Die *Slab*-Geometrie ist in Abb. 2.1 für einen zweidimensionalen Kristall skizziert. Sowohl die Vakuumschichten als auch die Kristallschichten müssen breit genug gewählt werden, damit die Oberflächen sich nicht gegenseitig beeinflussen. Die großen Einheitszellen, die für die *Slab*-Geometrie notwendig sind und in diesem Zusammenhang auch „Superzellen“ genannt werden, erhöhen den Rechenaufwand drastisch.

## 2.12 Implementation des elektrischen Feldes

Ein statisches, homogenes elektrisches Feld, das senkrecht auf der Kristalloberfläche steht, kann in der *Slab*-Geometrie wie folgt erzeugt werden: In den Zentren der Vakuumgebiete werden (unendlich große) Ladungsplatten eingeführt, die parallel zu den Kristalloberflächen liegen (siehe Abb. 2.2). Jede Einheitszelle enthält genau eine Ladungsplatte; somit haben alle Ladungsplatten der periodischen *Slab*-Geometrie

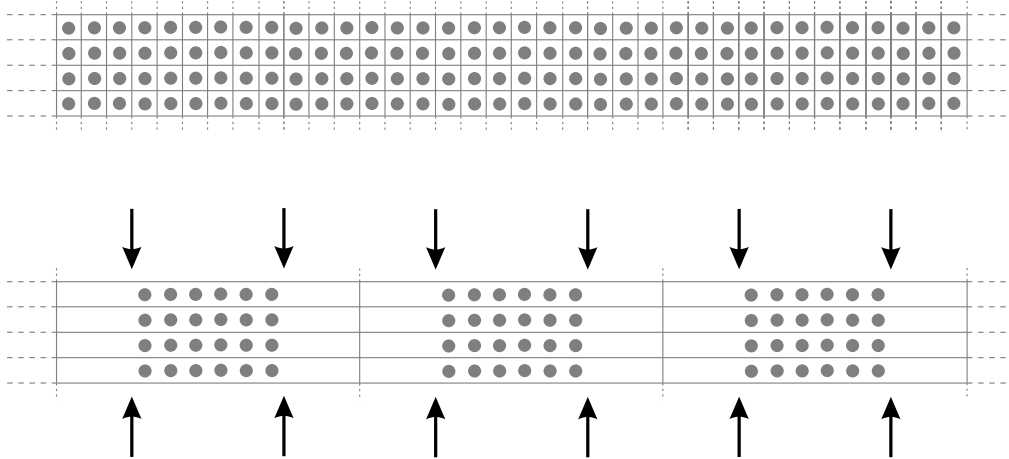


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Slab-Geometrie für einen zweidimensionalen Kristall. Die obere Bildhälfte zeigt einen unendlich ausgedehnten, periodischen Kristall ohne Oberfläche mit einer einatomigen Einheitszelle. In der unteren Bildhälfte wurden in periodischen Abständen Atomlagen herausgenommen. Die somit entstandenen Oberflächen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die neue Einheitszelle enthält nun 6 Atome plus 6 Atomlücken.

gleichnamige Ladung. Die Einheitszellen müssen weiterhin ladungsneutral sein. Dies wird erreicht, indem die Anzahl der Elektronen in der Einheitszelle an die Ladung auf der Ladungsplatte angepasst wird. Da ein elektrisches Feld durch Ladungsver-schiebung an der Oberfläche aus einem Metall hinausgedrängt wird, baut sich zwischen den Ladungsplatten und den entgegengesetzt geladenen Metalloberflächen das elektrische Feld auf. Das System Oberfläche-Ladungsplatte-Oberfläche darf als Kondensator angesehen werden; befindet sich auf der Ladungsplatte die Flächenladung  $\sigma$ , dann beträgt die Ladungsdichte auf den Metalloberflächen jeweils  $-\frac{1}{2}\sigma$ . Es ergibt sich ein elektrisches Feld der Stärke<sup>1</sup>:

$$|E_z| = \frac{1}{2} 8\pi \sigma \quad (2.44)$$

<sup>1</sup>Das zugrunde gelegte Einheitensystem ist in Anhang D beschrieben



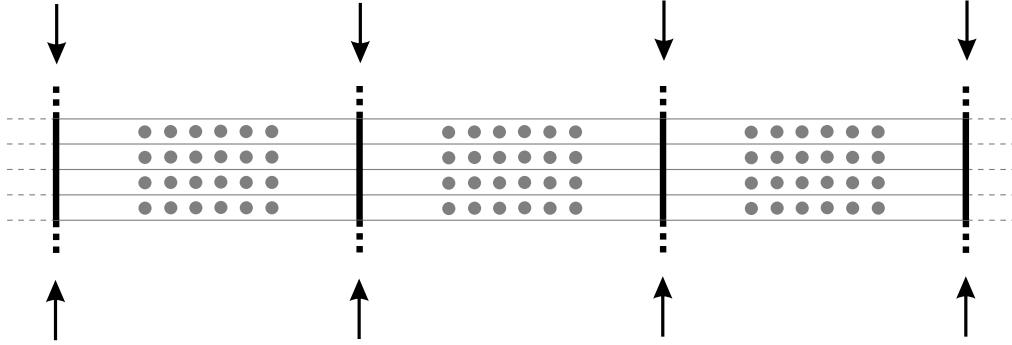


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Supercelle für Rechnungen mit elektrischem Feld. In den Vakuumgebieten befinden sich nun Ladungsplatten (durch Pfeile markiert), die parallel zu den Oberflächen liegen und unendlich ausgedehnt sind.

Für die Berechnung der Elektronenverteilung im Kristall wird das durch die Ladungsplatten erzeugte Potential zum Potential der Ionenrümpfe hinzugefügt. Da die Einteilchen-Schrödingergleichung im Fourierraum gelöst wird, muss das zusätzliche Potential fouriertransformiert werden. Um eine sinnvolle Entwicklung in ebenen Wellen zu ermöglichen, wird für die Ladungsplatten eine gaußförmige Ladungsverteilung senkrecht zu den Oberflächen angenommen; die Ladungsverteilung in Ebenen parallel zu den Oberflächen ist homogen. Die Ladungsverteilung einer einzelnen Ladungsplatte lautet also:

$$\rho_{lp}(z, R_z) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}} \frac{q_{lp}}{A_{xy}} e^{-\alpha(z-(R_z+z_0))^2} \quad (2.45)$$

Das Koordinatensystem wurde dabei so gewählt, dass die  $z$ -Richtung senkrecht auf den Oberflächen steht. Die Position der Ladungsplatte in der Einheitszelle wird im Folgenden mit  $z_0$  beschrieben und hängt von der Wahl des Ursprungs ab.  $\vec{R}$  beschreibt die Position einer Elementarzelle.  $A_{xy}$  ist die Fläche einer Ladungsplatte innerhalb einer Einheitszelle. Die Breite  $\alpha$  der Gaußverteilung muss so gewählt werden, dass es einerseits zu keinem Überlapp der Ladungsplatten mit den Atomen kommt und andererseits eine detailgetreue Entwicklung in der vorgegebenen endlich Basis aus ebenen Wellen möglich ist. Die Ladungsverteilung der Platte ist so

normiert, dass sich auf einer Fläche  $A_{xy}$  genau die Ladung  $q_{lp}$  befindet:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{lp}(z, R_z) dz = \frac{q_{lp}}{A_{xy}} = \sigma \quad (2.46)$$

Die für die Rechnungen benötigte Schar von Ladungsplatten ergibt sich durch Superposition aller Ladungsplatten in den Vakuumgebieten:

$$\rho_{lp}(z) = \sum_{R_z} \rho_{lp}(z, R_z) \quad (2.47)$$

Durch eine Fouriertransformation<sup>2</sup> ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned} \rho_{lp}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho_{lp}(z) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \delta_{G_x,0} \delta_{G_y,0} \frac{1}{L_z} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{+\frac{L_z}{2}} \rho_{lp}(z) e^{-iG_z z} dz \\ &= \delta_{G_x,0} \delta_{G_y,0} \frac{1}{L_z} \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}} \frac{q_{lp}}{A_{xy}} \sum_{R_z} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{+\frac{L_z}{2}} e^{-\alpha(z-(R_z+z_0))^2} e^{-iG_z z} dz \\ &= \delta_{G_x,0} \delta_{G_y,0} \frac{1}{L_z} \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}} \frac{q_{lp}}{A_{xy}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(z-z_0)^2} e^{-iG_z z} dz}_{\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{-\frac{G_z^2}{4\alpha}} e^{-iG_z z_0} \quad (\text{Fourier!})} \\ &= \delta_{G_x,0} \delta_{G_y,0} \frac{q_{lp}}{\Omega} e^{-\frac{G_z^2}{4\alpha}} e^{-iG_z z_0} \end{aligned} \quad (2.48)$$

$L_z$  ist die Länge der Einheitszelle in  $z$ -Richtung und  $\Omega = L_z \cdot A_{xy}$  steht für das Volumen der Einheitszelle.

Das Potential der Schar von Ladungsplatten folgt direkt aus der fouriertransformierten Poissongleichung<sup>3</sup>:

$$v_{lp}(\vec{G}) = \delta_{G_x,0} \delta_{G_y,0} \frac{8\pi}{G_z^2} \frac{q_{lp}}{\Omega} e^{-\frac{G_z^2}{4\alpha}} e^{-iG_z z_0} \quad (2.49)$$

---

<sup>2</sup>siehe Anhang C

<sup>3</sup>siehe Anhang D

Die ( $G = 0$ )-Komponente des Potentials ist divergent. Dies ist eine Folge des unendlich ausgedehnten Kristalls mit unendlich vielen Ladungsplatten und somit unendlich viel Ladung, die es unmöglich macht, den Nullpunkt des Potential ins Unendliche zu legen. In der Einteilchen-Schrödingergleichung wird diese Komponente – analog zur Behandlung der Divergenz in den Ionenrumpfpotentialen – null gesetzt und bei der Berechnung der Gesamtenergie gesondert berücksichtigt.

Bevor nun die Pseudopotentialrechnungen zum System Cl/Ag(100) vorgestellt werden, sollen die Untersuchungen auf Basis des Tight-Binding-Modells diskutiert werden.

# Kapitel 3

## Tight-Binding und optische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von Metallen auf der Grundlage eines semiempirischen Tight-Binding-Modells behandelt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die optischen Eigenschaften von Metalloberflächen; die Rechnungen erfolgen am Beispiel der Ag(100)- und Ag(110)-Oberfläche. Ein Verfahren zur Berechnung der Reflexion, das bereits für Halbleiter erfolgreich war [1, 25], wird hierzu auf Metalle übertragen und angepasst. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten werden eingehend erörtert.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird das Verfahren zur Berechnung der dielektrischen Funktionen im Volumen und an der Oberfläche erläutert. Im zweiten Teil wird dieses Verfahren dann am Beispiel des Silberkristalls getestet und schließlich auf die Silberoberflächen angewendet.

### 3.1 Theorie

Die Berechnung von energieabhängigen dielektrischen Funktionen basiert in dieser Arbeit auf Einteilchenbandstrukturen, die mit einem nicht-orthogonalen Tight-Binding-Modell (TB-Modell) erzeugt werden, das von Mehl et al. [2] entwickelt wurde. Das TB-Modell ist ausführlich in der Literatur beschrieben und wurde nach diesen Angaben programmiert. Es zeichnet sich durch eine sehr gute Übertragbarkeit aus, obwohl der delokalisierte Charakter der  $s$ - und  $p$ -Valenzelektronen der Übergangs- und Edelmetalle einer Beschreibung durch stark lokalisierte Basisfunktionen entgegensteht. Die Wechselwirkungen unter den Atomen sind im Falle von

Silber auf die ersten zehn Nachbarn beschränkt. Das TB-Modell besitzt 70 Parameter, die anhand einer „full-potential“-LAPW-Bandstrukturrechnung (linearized augmented plane wave) bestimmt wurden. Eine knappe Darstellung des Tight-Binding-Formalismus erfolgt bei der Diskussion der Dipolmatrixelemente im Abschnitt 3.1.3. Zuvor wird erläutert, wie die dielektrische Funktion aus der Bandstruktur berechnet werden kann.

### 3.1.1 Dielektrische Funktion im Volumen

Die Antwort eines Festkörpers auf eine einfallende elektromagnetische Welle wird durch die dielektrische Funktion bzw. die Suszeptibilitätsfunktion beschrieben. In einer Serie von Veröffentlichungen entwickelten Ehrenreich und Cohen [26], Adler [27] und Wiser [28] für ein schwaches externes elektrisches Feld mit einem kleinen Wellenvektor  $\vec{q}$  und Frequenz  $\omega$  eine mikroskopische dielektrische Funktion  $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q})$ , die sowohl Bandstruktureffekte als auch Korrekturen zum lokalen Feld berücksichtigt:

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q}) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{\Omega|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q}) \quad (3.1)$$

$\vec{G}$  bzw.  $\vec{G}'$  sind reziproke Gittervektoren und  $\Omega$  das Volumen des Kristalls. Die Suszeptibilitätsfunktion  $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q})$  lautet:

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q}) = \sum_{nn', \vec{k}} \frac{f_0(E_{n'}(\vec{k} + \vec{q})) - f_0(E_n(\vec{k}))}{E_{n'}(\vec{k} + \vec{q}) - E_n(\vec{k}) - \hbar\omega - i0^+} \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}} | n, \vec{k} \rangle \langle n, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \quad (3.2)$$

$f_0$  ist die Fermiverteilungsfunktion;  $\vec{k}$  bezeichnet den Wellenvektor der Elektronen und  $n, n'$  sind Bandindizes.  $|n, \vec{k}\rangle$  sind die Einteilchenzustände mit den Energien  $E_n(\vec{k})$ .  $0^+$  steht für einen kleinen positive Beitrag, der die Konvergenz der Summe garantiert. Die Herleitung dieser Formel basiert auf der „random phase approximation“ (RPA), die äquivalent zur zeitabhängigen Hartree-Näherung ist. In diesem Ansatz wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt.

Mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q})$  kann aus dem mikroskopischen elektrischen Feld das mikroskopische elektrische Verschiebungsfeld bestimmt werden<sup>1</sup>:

$$D_{\vec{G}}(\omega, \vec{q}) = \sum_{\vec{G}'} \epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q}) E_{\vec{G}'}(\omega, \vec{q}) \quad (3.3)$$

<sup>1</sup>Der Vektorcharakter der Felder bzw. der Tensorcharakter der dielektrischen Funktion ist in den Formeln nicht wiedergegeben.

Die in den Maxwell-Gleichungen enthaltene makroskopische dielektrische Funktion  $\epsilon(\vec{q}, \omega)$  verknüpft dagegen das makroskopische Verschiebungsfeld  $D(\omega, \vec{q})$  mit dem makroskopischen elektrischen Feld  $E(\omega, \vec{q})$ :

$$D(\omega, \vec{q}) = \epsilon(\vec{q}, \omega) E(\omega, \vec{q}) \quad (3.4)$$

$\epsilon(\vec{q}, \omega)$  kann aus  $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q})$  berechnet werden; hierfür muss die Matrix  $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\omega, \vec{q})$  invertiert werden:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\omega, \vec{q})|_{\vec{G}=0, \vec{G}'=0}} \quad (3.5)$$

Bei der Invertierung der Matrix spielen die Nebendiagonalelemente eine wichtige Rolle. In einem Kristall erzeugt ein schwaches externes elektrisches Feld mit einem kleinen Wellenvektor  $\vec{q}$  und Frequenz  $\omega$  mikroskopische Felder mit großen Wellenvektoren  $\vec{G} + \vec{q}$ . Diese mikroskopischen Felder wiederum tragen zur makroskopischen dielektrischen Antwort zum Wellenvektor  $\vec{q}$  und Frequenz  $\omega$  bei. Dieser Effekt wird in der angelsächsischen Literatur als „local field“-Effekt bezeichnet [29].

Die Berechnung der dielektrischen Funktion nach (3.1) und (3.2) ist sehr aufwendig. Da eine Untersuchung von lokalen Feldeffekten auf der Basis eines semiempirischen TB-Modells nicht sinnvoll erscheint, wird in der dielektrischen Funktion das lokale Feld im Folgenden vernachlässigt. Desweiteren wird  $|\vec{q}| \equiv 0$  gesetzt, da in dieser Arbeit nur optische Übergänge behandelt werden. Mit diesen Näherungen ergibt sich für den Imaginärteil der makroskopischen dielektrischen Funktion ein vereinfachter Ausdruck:

$$\begin{aligned} \epsilon''(\omega, \vec{q} = 0) &= \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{nn'\vec{k}} \langle n, \vec{k} | \vec{p} | n', \vec{k} \rangle \langle n', \vec{k} | \vec{p} | n, \vec{k} \rangle \\ &\cdot \delta(E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die Summation über  $n$  ( $n'$ ) erstreckt sich dabei nur über die besetzten (unbesetzten) Bänder. Zur Auswertung dieses Ausdrucks benötigt man die Dipolmatrixelemente  $\langle n, \vec{k} | \vec{p} | n', \vec{k} \rangle$ . In einem TB-Modell können diese nicht direkt durch eine Integration über die Wellenfunktionen bestimmt werden, da im Allgemeinen die Radialfunktionen der Basisfunktionen nicht bekannt sind. In der Vergangenheit wurde ein sehr elegantes Verfahren zur Vermeidung dieser Komplikation vorgeschlagen und auch mehrfach angewendet. Bei einer genaueren Untersuchung dieser Methode konnte ein schwerwiegender Fehler in der Herleitung gefunden werden. Eine ausführliche

Diskussion der Methode und ein neues Verfahren, das die näherungsweise Bestimmung der Dipolmatrixelemente ermöglicht, werden in Abschnitt 3.1.3 vorgestellt.

Formel (3.6) erlaubt nur die Bestimmung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion. Aufgrund der eingeführten Näherungen kann kein geeigneter Ausdruck für den Realteil angegeben werden. Er lässt sich jedoch über eine Kramers-Kronig-Transformation [22] aus dem Imaginärteil bestimmen, wenn dieser im untersuchten Energiebereich vollständig bekannt ist. Der Ausdruck (3.6) enthält nur die Beiträge der Interband-Übergänge. Die fehlenden Beiträge der Intraband-Übergänge können durch das phänomenologische Drude-Modell beschrieben werden. Im Drude-Modell wird das Elektronengas in einem Metall als frei und unabhängig angenommen und mit den Methoden der klassischen kinetischen Gastheorie behandelt [30]. Trotz dieser einfachen Beschreibung lieferte dieses Modell bemerkenswerte Erkenntnisse in der Festkörperphysik, da einige physikalische Effekte wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit gut beschrieben werden. Gemäß der Drude-Theorie lautet die komplexe dielektrische Funktion:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \quad (3.7)$$

$\omega_p^2$  wird Plasmafrequenz genannt und berechnet sich aus der Elektronendichte  $n$  und der effektiven optischen Masse  $m^*$ :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*} \quad (3.8)$$

Durch die Relaxationszeit  $\tau$  berücksichtigte Drude in seiner Theorie die Streuung der Elektronen an den Ionen. Es gibt genügend experimentelle Beweise, die das einfache Bild von Elektronen, die an Ionen gestreut werden, widerlegen. Trotzdem erwies sich das Drude-Modell als nützlich, da eine Streuung der Elektronen im Modell enthalten war, obwohl der genaue Streumechanismus zunächst unverstanden blieb. Da für Metalle im infraroten Bereich  $\omega\tau \gg 1$  gilt, vereinfacht sich der Real- bzw. Imaginärteil der Drude-Formel (3.7) zu:

$$\epsilon'_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon''_D(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3\tau} \quad (3.10)$$

Die wichtigsten Streuprozesse für die Elektronen im Volumen sind die Streuung an anderen Elektronen, an Phononen und an Gitterfehlern, die durch Gitterdefekte

oder Verunreinigungen verursacht werden. Da diese Streumechanismen unabhängig voneinander sind, dürfen ihre Streufrequenzen addiert werden [31, 32]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e^-}} + \frac{1}{\tau_{\Phi}} + \frac{1}{\tau_f} \quad (3.11)$$

Eine theoretische Untersuchung der Elektron-Phonon-Streuung liefert im infraroten Bereich eine frequenzunabhängige Streufrequenz, die nur von der Temperatur abhängt [31, 32]:

$$\frac{1}{\tau_{\Phi}} = \alpha(T) \quad (3.12)$$

Die theoretische Elektron-Elektron-Streuung ist temperaturunabhängig und zeigt eine quadratische Energieabhängigkeit [31, 32]:

$$\frac{1}{\tau_{e^-}} = \beta(\hbar\omega)^2 \quad (3.13)$$

Die bisherige Diskussion der dielektrischen Funktion bezog sich auf das Volumen. Bei Anwesenheit einer Oberfläche treten zusätzliche Komplikationen auf, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

### 3.1.2 Dielektrische Funktion an der Oberfläche und Reflexion

Durch die Brechung der Symmetrie an einer Oberfläche wird die Dielektrizitätsfunktion ortsabhängig [33]:

$$D(\omega; z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \epsilon(\omega; z, z') E(\omega; z') \quad (3.14)$$

Eine ortsabhängige Dielektrizitätsfunktion kann im TB-Modell nicht sinnvoll berechnet werden, da die genaue Ortsabhängigkeit der Wellenfunktionen nicht bekannt ist. In dieser Arbeit wird die Oberfläche in einer einfachen Betrachtung behandelt, die bereits von Selloni et al. [1] erfolgreich für Halbleiter angewandt wurde und eine Berechnung der Reflexion erlaubt: Die dielektrische Funktion eines halbunendlichen Kristalls weicht nur an der Oberfläche in einem Volumen der Dicke  $\Delta$  von der Kristall-Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon_k(\omega)$  ab. Dieses Volumen wird in diesem einfachen Modell als homogene Schicht mit einer Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon_o(\omega)$  angesehen.



In einer *Slab*-Rechnung wird nun über Ausdruck (3.6) analog zur Kristallrechnung der Imaginärteil einer dielektrischen Funktion  $\epsilon_{slab}(\omega)$  bestimmt. Gemäß der obigen Betrachtung der Oberfläche kann  $\epsilon''_{slab}(\omega)$  durch  $\epsilon''_k(\omega)$  und  $\epsilon''_o(\omega)$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}\epsilon''_{slab}(\omega) &= \frac{1}{d} [(d - 2\Delta) \epsilon''_k(\omega) + 2\Delta \cdot \epsilon''_o(\omega)] \\ &= \epsilon''_k(\omega) + \frac{1}{d} 2\Delta \underbrace{[\epsilon''_o(\omega) - \epsilon''_k(\omega)]}_{=: \delta\epsilon''(\omega)}\end{aligned}\quad (3.15)$$

$d$  bezeichnet die Dicke des *Slabs*.  $\delta\epsilon''(\omega)$  ist der Unterschied zwischen der dielektrischen Funktion im Kristall und an der Oberfläche. Diese Größe darf also auch negative Werte annehmen. Da die Dicke  $\Delta$  unbekannt ist, kann mit dieser Methode nur das Produkt  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  berechnet werden. Sind die Realteile  $\Delta \cdot \delta\epsilon'(\omega)$  und  $\epsilon'_k(\omega)$  bekannt, die sich im Allgemeinen über eine Kramers-Kronig-Relation berechnen lassen, dann kann die Reflexion einer Oberfläche für normalen Lichteinfall näherungsweise berechnet werden [33, 34]:

$$\begin{aligned}\frac{\delta R(\omega)}{R_0(\omega)} &= \frac{4\omega}{c} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\Delta \cdot \delta\epsilon(\omega)}{[\epsilon_k(\omega) - 1]} \right\} \\ &= \frac{4\omega}{c} \frac{\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega) [\epsilon'_k(\omega) - 1] - \Delta \cdot \delta\epsilon'(\omega) \epsilon''_k(\omega)}{[\epsilon'_k(\omega) - 1]^2 + \epsilon''_k(\omega)^2}\end{aligned}\quad (3.16)$$

$R_0(\omega)$  steht für die Reflektivität, wie sie durch die Fresnelformeln gegeben ist.  $\delta R(\omega)$  ist die Korrektur der Fresnelformeln durch die Anwesenheit einer realen Oberfläche.

Das vorgestellte Verfahren ermöglicht also die Bestimmung der Reflexion aus einer *Slab*- und einer Volumenrechnung, die die Dielektrizitätsfunktionen  $\epsilon_{slab}(\omega)$  bzw.  $\epsilon_k(\omega)$  liefern. Beide Funktionen werden über den Ausdruck (3.6) bestimmt, der die Dipolmatrixelemente enthält, deren Berechnung im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

### 3.1.3 Berechnung der Dipolmatrixelemente

Für eine Behandlung der Dipolmatrixelemente müssen die Wellenfunktionen der Einteilchenzustände genauer betrachtet werden. Im Tight-Binding-Formalismus werden die Eigenzustände zum Hamiltonoperator  $\hat{H}$  dargestellt durch:

$$|n, \vec{k}\rangle = \sum_{\tau, l, m} c_{\tau, l, m}^{n, \vec{k}} |\tau, l, m, \vec{k}\rangle \quad (3.17)$$

Die Vektoren  $c^{n,\vec{k}}$  sind die Eigenvektoren zur Hamiltonmatrix  $H_{\tau',l',m'}^{\tau,l,m}(\vec{k})$ :

$$H_{\tau',l',m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) = \langle \tau', l', m', \vec{k} | \hat{H} | \tau, l, m, \vec{k} \rangle \quad (3.18)$$

$|\tau, l, m, \vec{k}\rangle$  sind die der Tight-Binding-Methode zugrunde gelegten Basisfunktionen, die als Summe über Wannierfunktion  $|u_{\tau,l,m}(\vec{r})\rangle$  geschrieben werden:

$$|\tau, l, m, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i + \vec{r}_\tau)} |u_{\tau,l,m}(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{r}_\tau)\rangle \quad (3.19)$$

Der Index  $\tau$  unterscheidet die Atome in der Einheitszelle.  $\vec{R}_i$  steht für eine Gittertranslation. Die Wannierfunktionen werden als Orbitalfunktionen mit unbekanntem Radialfunktionen  $R_{\tau,l}(r)$  angesetzt:

$$|u_{\tau,l,m}(\vec{r})\rangle = R_{\tau,l}(r) K_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.20)$$

$K_{l,m}$  sind die kubischen Kugelfunktionen.

Im Tight-Binding-Formalismus sind die Radialfunktionen  $R_{\tau,l}(r)$  unbekannt, da sie aus den Hamilton- und Überlappmatrixelementen nicht eindeutig bestimmt werden können. Eine direkte Berechnung der Dipolmatrixelemente

$$\begin{aligned} \vec{p}_{\tau',l',m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) &= \langle \tau', l', m', \vec{k} | \hat{\vec{p}} | \tau, l, m, \vec{k} \rangle \\ &= e^{i\vec{k}(\vec{r}_\tau - \vec{r}_{\tau'})} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \langle u_{\tau',l',m'}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_{\tau'}) | \hat{\vec{p}} | u_{\tau,l,m}(\vec{r} - \vec{r}_\tau) \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

durch eine Integration über die Wellenfunktionen ist damit nicht möglich.

Selloni et al. [1] umgingen dieses Problem, indem sie sich bei der Berechnung der Dipolmatrix für Silizium auf die intraatomaren Übergänge beschränkten. Da ihr TB-Modell nur fünf Orbitale pro Atom umfasste, reduzierte sich die Anzahl der unbekanntem Integrale  $\langle u_{\tau',l',m'} | \hat{\vec{p}} | u_{\tau,l,m} \rangle$  in (3.21) auf zwei. Für diese Integrale konnten geeignete Zahlenwerte abgeschätzt werden. Während für Halbleiter die interatomaren Übergänge vernachlässigt werden können, spielen diese bei Metallen eine wichtige Rolle und müssen bei der Bestimmung der Dipolmatrixelemente berücksichtigt werden. Die Anzahl der unbekanntem Integrale in (3.21) steigt damit drastisch an und verbietet ein einfaches Raten von Zahlenwerten. Diese Schwierigkeit sollte mit einem eleganten Verfahren umgangen werden, das sich jedoch bei einer genaueren Untersuchung als inkorrekt erwies: Gemäß der Behauptung von Voon et al. [35] ist es innerhalb eines Tight-Binding-Formalismus auch ohne die explizite Kenntnis der Wellenfunktionen möglich, die Dipolmatrix exakt zu bestimmen, indem die

bekanntem Hamiltonmatrizelemente nach  $\vec{k}$  abgeleitet werden:

$$\vec{p}_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) \stackrel{!}{=} \frac{m_e}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \vec{H}_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) \quad (3.22)$$

Diese Beziehung ist inkorrekt<sup>2</sup>! Voon et al. verwechseln in ihrer Beweisführung die Hamiltonmatrix  $H_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{k})$  mit dem Hamiltonoperator im Heisenberg-Bild:

$$\hat{H}(\vec{k}) := e^{-i\vec{k}\vec{r}} \hat{H} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.23)$$

Die Ableitung des Operators  $\hat{H}(\vec{k})$  nach  $\vec{k}$  ist in der Tat proportional zum Impulsoperator im Heisenberg-Bild [37]:

$$\hat{p}(\vec{k}) := e^{-i\vec{k}\vec{r}} \hat{p} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \frac{m_e}{\hbar} \left\{ \nabla_{\vec{k}} \hat{H}(\vec{k}) \right\} \quad (3.24)$$

(3.22) ist nur dann erfüllt, wenn die zugrunde gelegten Basisfunktionen nach abspalten des Terms  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  von  $\vec{k}$  unabhängig wären. Für eine Basis aus ebenen Wellen der Form (2.29) ist dies erfüllt; auf die Basis des Tight-Binding-Formalismus trifft es jedoch nicht zu.

Die Beziehung in (3.22) kann auch anschaulich widerlegt werden. Mit (3.18) und (3.19) folgt aus (3.22):

$$\vec{p}_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) \stackrel{!}{=} \frac{m_e}{\hbar} e^{i\vec{k}(\vec{r}_\tau - \vec{r}_{\tau'})} \sum_{\vec{R}} i(\vec{R} + \vec{r}_\tau - \vec{r}_{\tau'}) e^{i\vec{k}\vec{R}} E_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{R}) \quad (3.25)$$

$E_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}$  steht für die Zwei-Zentren-Integrale  $\langle u_{\tau',l,m'} | \hat{H} | u_{\tau,l,m} \rangle$ . Betrachtet wird nun ein fiktiver Kristall mit einer einatomigen Einheitszelle. Die Gitterkonstante dieses Kristalls sei so groß, dass es keine Wechselwirkungen der einzelnen Atome untereinander gibt; es handelt sich also um ein Gitter aus nicht wechselwirkenden Atomen.  $E_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{R})$  ist dann nur für  $\vec{R} = 0$  von null verschieden. Damit folgt aus (3.25) sofort  $\vec{p}_{\tau',l,m'}^{\tau,l,m}(\vec{k}) \equiv 0$ , d. h. es sind keine optischen Übergänge in diesem Kristall möglich. Diese Aussage steht im Widerspruch zu den optischen Übergängen an den einzelnen Atomen.

Entgegen anderslautenden Aussagen kann im Tight-Binding-Formalismus die Dipolmatrix nicht ohne die Kenntnis der Wellenfunktionen berechnet werden. Daher werden für die Bestimmung der Dipolmatrizelemente die unbekanntem Radialwellenfunktionen durch atomare Radialwellenfunktionen angenähert, die allerdings aufgrund des geänderten weitreichenden Verhaltens im Kristall geeignet abgeschnitten

<sup>2</sup>Die inkorrekte Beziehung (3.22) wurde bereits vor Voon et al. von Smith [36] für die Berechnung der dielektrischen Funktionen von  $d$ -Band-Metallen verwendet.

werden müssen. Mit dieser Näherung erhält man eine explizite Darstellung der Basisfunktionen, so dass eine Integration über die Wellenfunktionen möglich wird. Das Verfahren zur numerischen Auswertung der Dipolmatrixelemente ist im Anhang E kurz beschrieben. Mit diesen Dipolmatrixelementen in Verbindung mit der Bandstruktur des TB-Modells kann die dielektrische Funktion in (3.6) berechnet werden. Dieses Verfahren wird nun für die Untersuchung von Silber bzw. Silberoberflächen angewendet.

## 3.2 Rechnung

Bevor die dielektrischen Funktionen berechnet werden, soll die Qualität der verwendeten Tight-Binding-Bandstrukturen getestet werden. Im Anschluss wird das Abschneiden der atomaren Radialwellenfunktion diskutiert und am Beispiel eines Silberkristalls eine geeignete Abschneidefunktion ausgewählt. Nachdem alle Parameter festgelegt sind, kann das verwendete Verfahren auf die Silberoberflächen angewandt werden.

### 3.2.1 Test des Tight-Binding-Modells

Mehl et al. [2] bestimmten die Parameter ihres TB-Modells, indem sie die Bandstrukturen und Energien ihres Modells an die Bandstrukturen von LAPW-Rechnungen anpassten. Für Silber wählten sie die Geometrie eines perfekten fcc-Kristalls als Referenzsystem. Da unklar ist, wie gut das TB-Modell die LAPW-Bandstrukturen reproduziert und inwieweit die unbesetzten Bänder bei der Bestimmung der Parameter berücksichtigt wurden, wird im Folgenden die TB-Bandstruktur genauer untersucht und mit einer Pseudopotentialrechnung<sup>3</sup> verglichen. Eine LAPW-Rechnung stand für einen Vergleich nicht zur Verfügung.

Da die Basis des TB-Modells nur  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitale umfasst, besteht die TB-Bandstruktur des einatomigen Silberkristalls nur aus neun Bändern. Diese Bänder werden in Abb. 3.1 mit der Bandstruktur der Pseudopotentialrechnung verglichen. Beide Bandstrukturen stimmen bis zu einer Energie von  $\approx 6,0$  eV zufriedenstellend überein; abgesehen vom untersten Band, für das im Bereich des  $\Gamma$ -Punktes Differenzen von bis zu 1,3 eV zu erkennen sind, betragen die Energieunterschiede

---

<sup>3</sup>Sowohl in der Pseudopotential- als auch in der LAPW-Rechnung von Mehl et al. wurde für die Austausch- und Korrelationsenergie die Interpolationsformel von Hedin und Lundqvist verwendet.

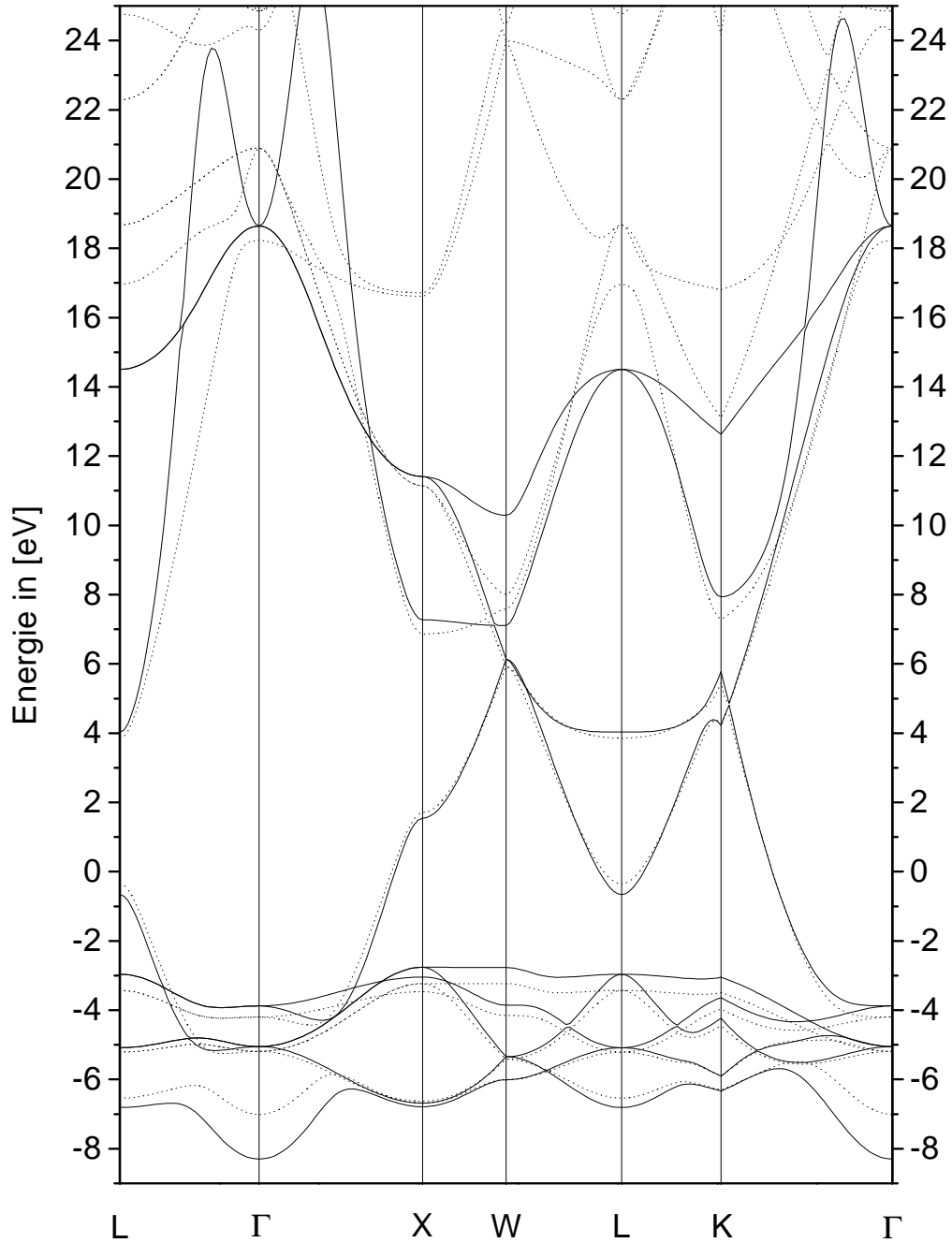


Abbildung 3.1: Vergleich zwischen den Bandstrukturen des TB-Modells (durchgezogene Linien) und einer Pseudopotentialrechnung (unterbrochene Linien) für einen Silberkristall. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht der Fermienergie.

weniger als 0,5 eV. Oberhalb von 6,0 eV treten zuerst entlang der Hochsymmetrielinie  $L\Gamma$  und dann am  $W$ -Punkt sehr große Abweichungen auf, die 2 eV übersteigen. Für die Berechnung der dielektrischen Funktionen sind die Übergangsenergien zwischen den Einteilchenbändern von großer Bedeutung; eine genauere Analyse zeigt, dass die Übergangsenergien des TB-Modells und der Pseudopotentialrechnung bis zu  $\approx 8,0$  eV nicht mehr als 0,8 eV voneinander abweichen. Oberhalb von 8 eV nehmen die Abweichungen rasch zu. Eine Berechnung der Dielektrizitätsfunktionen mit dem TB-Modell erscheint daher nur bis zu einer Energie von 8 eV sinnvoll.

Das Tight-Binding-Modell wurde entwickelt, um Kristalleigenschaften zu beschreiben. Eine Übertragbarkeit auf Oberflächen ist a priori nicht gewährleistet und muss daher getestet werden. Die Qualität des Modells wird anhand der Energien der Oberflächenzustände der Ag(100)- und Ag(110)-Oberfläche untersucht: Tab. 3.1 zeigt einen Vergleich zwischen TB- und Pseudopotentialrechnungen. Die Pseudopotentialrechnungen basieren auf Neun-Lagen-*Slabs*. Der Einfachheit wegen werden in den TB-Rechnungen 50-Lagen-*Slabs* verwendet. Da es sich bei der nachfolgenden Behandlung der optischen Eigenschaften um eine sehr einfache Betrachtung handelt, wird in diesem Kapitel auf eine Relaxation der Oberflächen verzichtet.

	Ag(100)			Ag(110)	
	TB	Pseudo		TB	Pseudo
$\bar{X}$	-0,2 eV	0,1 eV	$\bar{Y}$ ([001])	0,0 eV	–
	3,1 eV	3,0 eV		1,8 eV	1,3 eV
$\bar{M}$	–	-3,1 eV	$\bar{X}$ ([1-11])	4,9 eV	4,3 eV

*Tabelle 3.1: Vergleich der Energien der Oberflächenzustände zwischen Pseudopotential- und Tight-Binding-Rechnung. Die Oberflächen wurden nicht relaxiert.*

Abgesehen vom  $\bar{M}$ -Punkt der Ag(100)-Oberfläche, werden alle Oberflächenzustände, die in der Pseudopotentialmethode in den Bandlücken auftreten, auch im TB-Modell gefunden. Dies deutet daraufhin, dass das Modell die Bindungsverhältnisse auch an der Oberfläche qualitativ richtig beschreibt. Das Fehlen eines Zustandes steht nicht im Widerspruch zu dieser Aussage, da der fehlende Zustand nur 0,2 eV über dem  $d$ -Band liegt und somit eine kleine Energieverschiebung bereits ausreicht, um ihn im Kristallband verschwinden zu lassen. In den TB-Rechnungen tritt am  $\bar{Y}$ -Punkt der Ag(110)-Oberfläche in der Nähe einer Bandkante ein Oberflächenzustand auf, der in den Pseudopotentialrechnungen nicht enthalten ist. Ex-

perimentell wurde dieser Zustand jedoch bereits nachgewiesen [68, 44]. Da er nahe einer Bandkante liegt und damit ein weitreichendes Verhalten zu erwarten ist, kann die Unterdrückung des Oberflächenzustandes durch die geringe *Slab*-Dicke in der Pseudopotentialrechnung erklärt werden.

Die Energiedifferenzen zwischen TB-Modell und Pseudopotentialmethode betragen für die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberfläche bis zu 0,3 eV und für die Ag(110)-Oberfläche bis zu 0,6 eV. Sie liegen somit in derselben Größenordnung wie die Abweichungen, die zuvor für die Kristallbänder gefunden wurden. Das TB-Modell zeigt also eine zufriedenstellende Übertragbarkeit auf die Ag(100)- und Ag(110)-Oberfläche. Es steht somit eine effiziente Methode zur Verfügung, die die näherungsweise Berechnung der LDA-Bandstruktur für diese Oberflächen ermöglicht.

### 3.2.2 Optische Eigenschaften des Volumens

Nachdem das TB-Modell seine Übertragbarkeit auf die betrachteten Oberflächen bewiesen hat, wird nun das in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 vorgestellte Verfahren zur Berechnung der dielektrischen Funktionen, das der Einfachheit halber im Weiteren „TB-Verfahren“ genannt werden wird, getestet und eine geeignete Funktion bestimmt, mit der die atomaren Wellenfunktionen abgeschnitten werden. Als Testbeispiel dient die dielektrische Funktion eines fcc-Silberkristalls, die aus Symmetriegründen isotrop ist. Diese Größe kann auch mit einem zur Verfügung stehenden LMTO-ASA-Programmpaket (linearized muffin-tin orbitals, atomic sphere approximation) berechnet werden. In diesem Programm erfolgt die Berechnung der dielektrischen Funktion wieder nach Gleichung (3.6). Da im LMTO-ASA-Formalismus die Wellenfunktionen jedoch explizit bekannt sind, können die Dipolmatrixelemente im Prinzip ohne Näherungen bestimmt werden. Es ist somit für den Kristall ein direkter Vergleich mit einer selbstkonsistenten LDA-Methode möglich. Oberflächen können mit dem vorliegenden LMTO-ASA-Programmpaket nicht behandelt werden.

Abb. 3.2 zeigt die dielektrischen Funktionen, die mit dem LMTO-ASA-Programm bzw. mit dem TB-Verfahren berechnet wurden. Wenn im TB-Verfahren für die Berechnung der Dipolmomente atomare Wellenfunktionen zugrunde gelegt werden, dann ist für die Dielektrizitätsfunktion keine Übereinstimmung mit der LMTO-ASA-Rechnung zu erkennen; das TB-Verfahren liefert eine Funktion, die über den gesamten gezeigten Energiebereich ungefähr eine Größenordnung kleiner ausfällt. Atomare Wellenfunktionen beschreiben das weitreichende Verhalten der

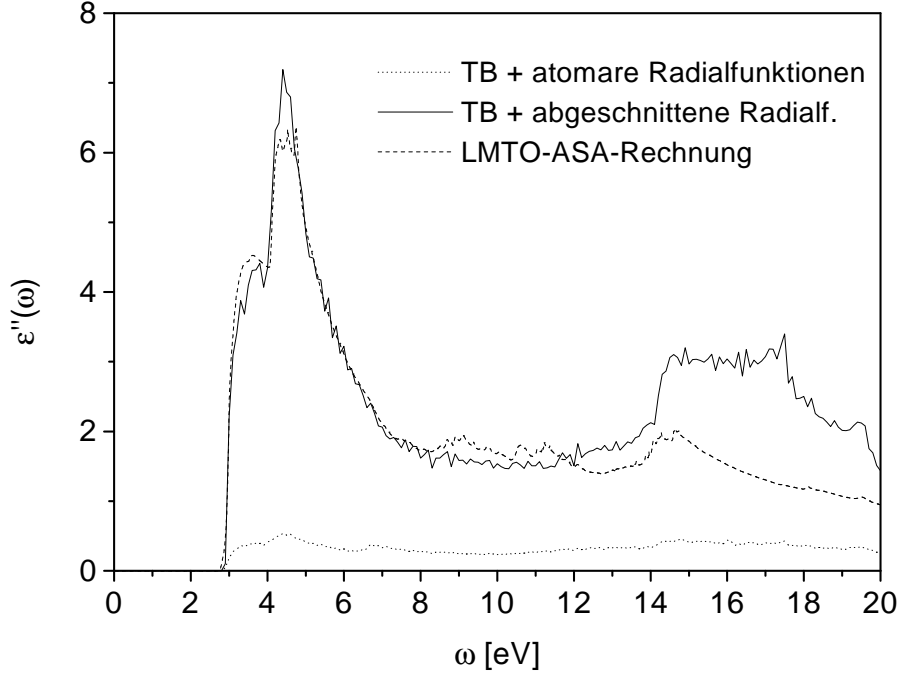


Abbildung 3.2: Vergleich der Dielektrizitätsfunktionen zwischen TB-Verfahren und LMTO-ASA-Rechnung für einen Silberkristall.

Kristallwellenfunktionen nicht richtig; die atomaren Wellenfunktionen müssen daher geeignet abgeschnitten (und renormiert) werden. Ein Abschneiden hat zur Folge, dass die Elektronen stärker am Atomkern lokalisiert werden; damit werden die Dipolmatrixelemente und somit auch die dielektrische Funktion größer.

Es wurden verschiedene Abschneidefunktionen getestet und überprüft, ob sie im TB-Verfahren eine Reproduktion der Dielektrizitätsfunktion der LMTO-ASA-Rechnung ermöglichen. Die besten Ergebnisse können mit einer quadratischen Exponentialfunktion erzielt werden:

$$R_{tb}(r) := R_{atom}(r) e^{-\kappa r^2} \quad (3.26)$$

$R$  sind die Radialfunktionen und  $\kappa$  ist ein neuer Parameter, der nicht nach Drehimpulsen unterschieden wird, um das Modell so einfach wie möglich zu halten.  $\kappa$  wird nun so gewählt, dass die dielektrische Funktion des TB-Verfahrens für Übergangsenergien bis 8 eV, bis zu der die TB-Bandstruktur eine gute Qualität besitzt, mit der LMTO-ASA-Rechnung bestmöglich übereinstimmt. Ein Anpassen mit dem Auge liefert für  $\kappa$  den Wert  $\frac{1}{(0,64 \cdot N.N.)^2}$ , wobei  $N.N.$  für den Abstand des erstnächsten



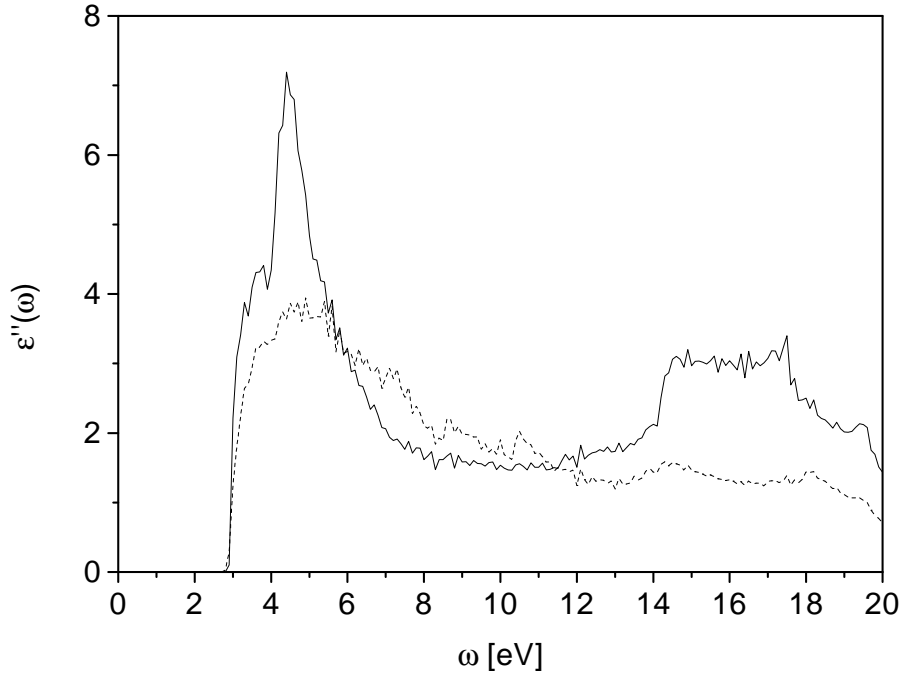


Abbildung 3.3: Demonstration der Bedeutung der Dipolmatrixelemente im TB-Verfahren. Durchgezogene Linie:  $\epsilon''(\omega)$ , unterbrochene Linie: analoge Rechnung zu  $\epsilon''(\omega)$  mit identischen Übergangsmatrixelementen für alle Übergänge (siehe Text).

Nachbarn im fcc-Kristall steht; für die Berechnung der Dipolmomente ist es dann ausreichend, die ersten drei nächsten Nachbarn zu berücksichtigen. Abb. 3.2 enthält die so berechnete Dielektrizitätsfunktion. Im relevanten Energiebereich bis 8 eV stimmen das TB-Verfahren und die LMTO-ASA-Rechnung nun sehr gut überein. Zwischen 8 und 14 eV treten erwartungsgemäß bereits kleinere Unterschiede der Kurvenformen auf, da die TB-Bandstruktur an Qualität verliert. Oberhalb von 14 eV besitzt die dielektrische Funktion des TB-Verfahrens keine physikalische Relevanz mehr.

Um die Bedeutung der Dipolelemente zu demonstrieren, wurde die TB-Rechnung unter der Annahme wiederholt, dass die Übergangsmatrixelemente für alle optischen Übergänge im Kristall identisch sind. Diese Größe wird in Abb. 3.3 mit der dielektrischen Funktion des TB-Verfahrens verglichen. Es ist zu beachten, dass das konstante Übergangsmatrixelement willkürlich gewählt wurde und somit nur ein Vergleich der Kurvenformen sinnvoll ist. Im gesamten Spektrum sind deutliche Effekte der Dipol-

matrix zu erkennen; insbesondere im Bereich von 3-8 eV zeigen beide Kurven große Unterschiede in ihren Formen, die verdeutlichen, dass auf die Berücksichtigung der Dipolmomente nicht verzichtet werden kann.

In Abb. 3.4 wird die experimentell bestimmte Dielektrizitätsfunktion gezeigt. Charakteristisch für Silber ist der steile Anstieg des Imaginärteils bei einer Energie von  $\approx 3,8$  eV. Oberhalb dieser Energie sind im Kristall Interband-Anregungen möglich. Unterhalb des Interband-Beginns wird die dielektrische Antwort durch die Intraband-Übergänge bestimmt, die durch die Drude-Theorie beschrieben werden können. Im Weiteren werden die Beiträge der Intraband-Übergänge zur Dielektrizitätsfunktion daher als „Drude-Beiträge“ bezeichnet. Diese Beiträge sind im Ansatz (3.6) nicht enthalten. In Abb. 3.4 ist exemplarisch die dielektrische Funktion der LMTO-ASA-Rechnung eingezeichnet. Der Beginn der Interband-Übergänge liegt im Vergleich zum Experiment um  $\approx 1$  eV niedriger. Dies wird auch bei anderen LDA-Rechnungen beobachtet [40] und ist darauf zurückzuführen, dass für Silber in der Dichtefunktionaltheorie in LDA-Näherung der Beginn des  $d$ -Bandes prinzipiell zu hoch wiedergegeben wird. Die Dichtefunktionaltheorie wurde entwickelt, um die Grundzustandsenergie zu bestimmen, und transformiert das quantenmechanische Vielteilchenproblem auf das Problem eines wechselwirkungsfreien Elektronengases im effektiven Potential. Bei der Einteilchenbandstruktur der Dichtefunktionaltheorie handelt es sich also nicht um die Quasiteilchenbandstruktur; für eine Reihe von Systemen hat sich jedoch die Interpretation als Quasiteilchenbandstruktur als sinnvoll erwiesen. Für die Behandlung der optischen Eigenschaften von Silber zeigt die LDA-Bandstruktur jedoch deutliche Schwächen. Das TB-Modell wurde konzipiert, um LDA-Rechnungen zu simulieren, und kann daher die Schwierigkeiten der Dichtefunktionaltheorie nicht überwinden.

Nachdem es mit dem TB-Verfahren gelungen ist, für einen Silberkristall die dielektrische Funktion einer LDA-Rechnung zu reproduzieren, wird das Verfahren im nächsten Abschnitt auf Oberflächen angewendet.

### 3.2.3 Optische Eigenschaften von Oberflächen

Das TB-Verfahren soll nun ohne die Einführung weiterer Parameter für die Untersuchung der Ag(100)- und Ag(110)-Oberflächen genutzt werden. Der Parameter  $\kappa$  wird aus der Volumenrechnung übernommen; somit enthält das TB-Verfahren keine unbestimmte Parameter mehr, die an die Oberfläche angepasst werden müssen. Die Berechnung der Oberflächenbandstrukturen erfolgt in der *Slab*-Geometrie. Die di-

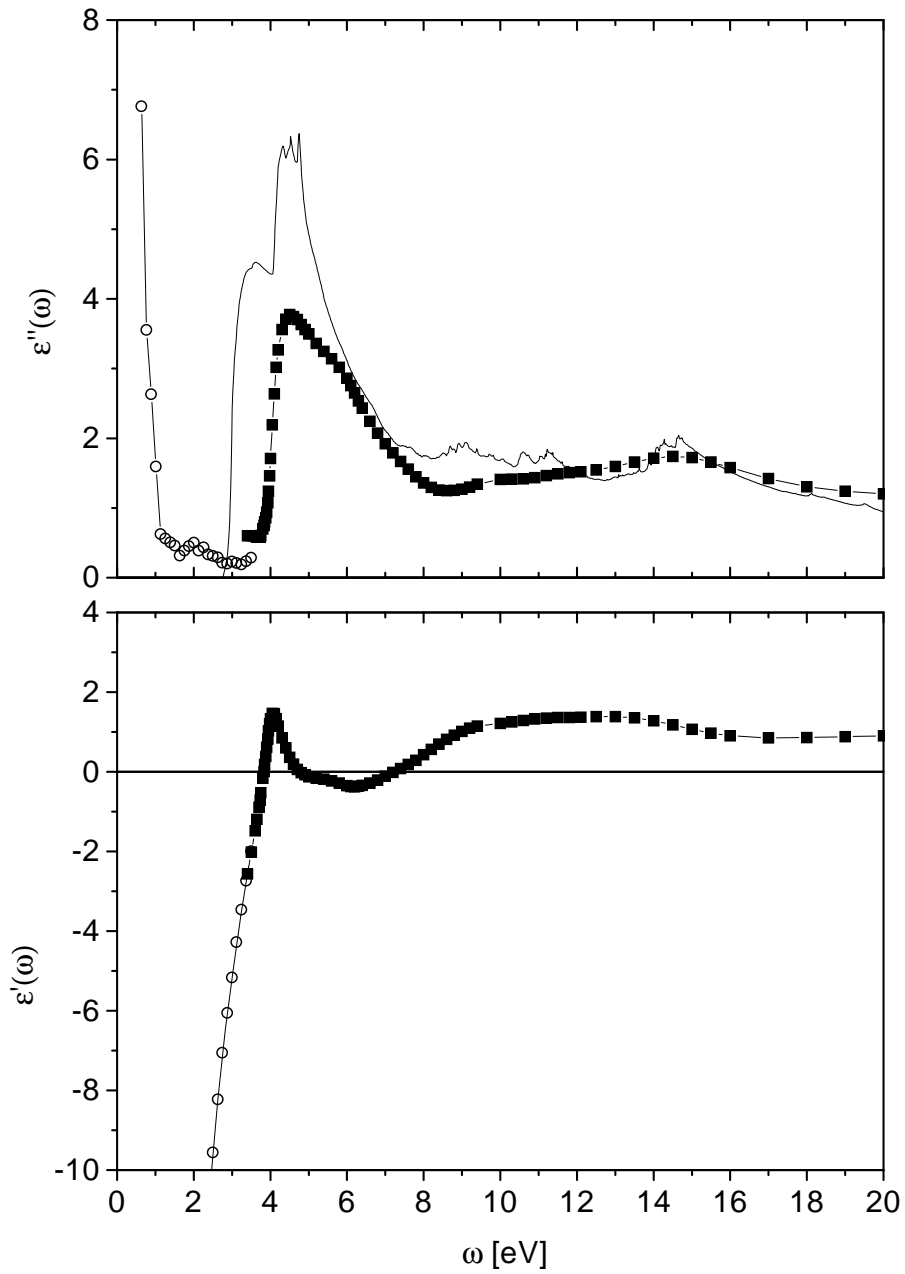


Abbildung 3.4: Experimentell bestimmte dielektrische Funktion von Silber (Kreise aus [38], Quadrate aus [39]). Zum Vergleich wird der Imaginärteil der LMTO-ASA-Rechnung gezeigt (durchgezogene Linie).

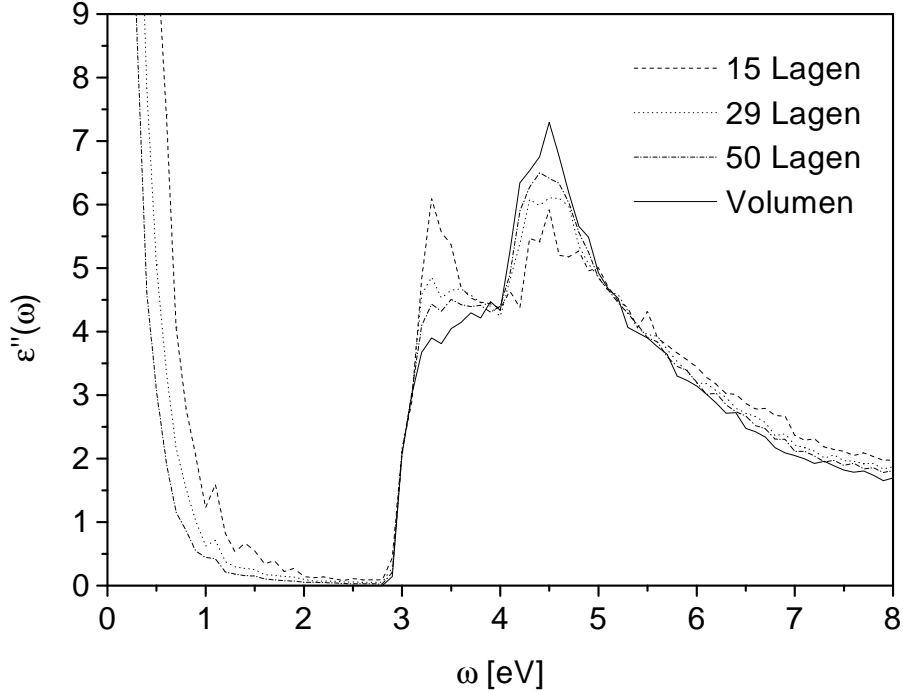


Abbildung 3.5: Laterale Komponenten des dielektrischen Tensors  $\epsilon''_{Slab}(\omega)$  für  $Ag(100)$ -Slabs verschiedener Dicken. Zum Vergleich wird die isotrope dielektrische Funktion des Volumens gezeigt.

elektrische Funktion  $\epsilon''_{Slab}(\omega)$  wird analog zur dielektrischen Funktion des Volumens berechnet, wie es bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde.

Der Beitrag der Oberfläche zu  $\epsilon''_{Slab}(\omega)$  nimmt gemäß (3.15) mit zunehmender *Slab*-Dicke  $d$  proportional zu  $\frac{1}{d}$  ab, d. h. im Grenzfall eines unendlich ausgedehnten *Slabs* konvergiert  $\epsilon''_{Slab}(\omega)$  gegen den Volumenwert  $\epsilon''_k(\omega)$ . Für die Bestimmung des Oberflächenbeitrages  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  aus der Differenz  $\epsilon''_{Slab}(\omega) - \epsilon''_k(\omega)$  nach Gleichung (3.15) sollten daher dünne *Slabs* gewählt werden. Im Gegensatz hierzu erfordert die Berechnung der Oberflächenbandstruktur möglichst dicke *Slabs*, um die Wechselwirkung der beiden Oberflächen des *Slabs* zu minimieren und das korrekte Ausbilden von Resonanzen<sup>4</sup> zu ermöglichen. In diesem Abschnitt werden nun die berechneten dielektrischen Funktionen vorgestellt und auf Konvergenz untersucht. Die Diskussion beschränkt sich dabei auf die Imaginärteile, da die Realteile im TB-Verfahren

<sup>4</sup>Resonanzen sind Oberflächenzustände, die mit Volumenzuständen hybridisieren. Es entstehen volumenartige Zustände mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche.

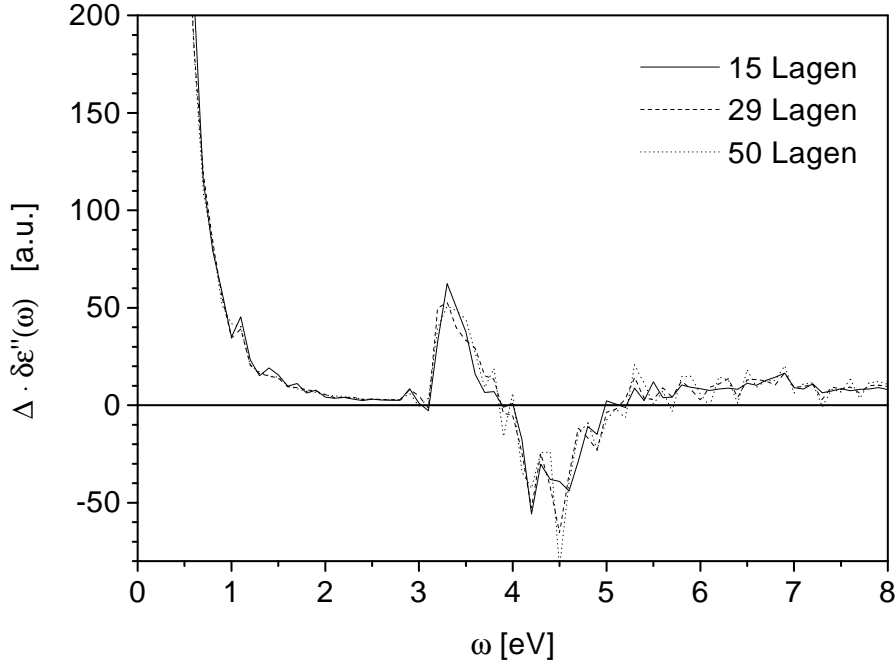


Abbildung 3.6: Der Beitrag  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  zur lateralen Komponente des dielektrischen Tensors  $\epsilon''_{Slab}(\omega)$  für die Ag(100)-Slabs verschiedener Dicken.

nicht direkt berechnet werden können.

Abb. 3.5 zeigt die laterale Komponente des berechneten Dielektrizitätstensors der Ag(100)-Oberfläche für verschiedene *Slab*-Dicken. Aus Symmetriegründen sind auf der (100)-Oberfläche beide lateralen Richtungen entartet. Es ist deutlich eine Abhängigkeit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{Slab}(\omega)$  von der *Slab*-Dicke zu erkennen. Im Bereich zwischen 3 eV und 4 eV liefert das TB-Modell an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen eine Zunahme der Dielektrizitätsfunktion, während sich zwischen 4 eV und 5 eV eine Abnahme ergibt. Oberhalb von 5 eV ist eine geringe Zunahme zu erkennen. Im Gegensatz zu den Volumenrechnungen treten an der Oberfläche nun auch Beiträge unterhalb von 3 eV auf, die aus Übergängen innerhalb des *sp*-Bandes resultieren müssen.

Um die Konvergenz des Einflusses der Oberfläche zu untersuchen, wird in Abb. 3.6 die Größe  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  für die verschiedenen *Slab*-Dicken miteinander verglichen. Alle drei Kurven liegen im Rahmen des numerischen Rauschens, das erwartungsgemäß mit zunehmender Dicke zunimmt, aufeinander. Die Störung der Volumen-Dielektrizitätsfunktion durch die Oberfläche zeigt also für die untersuch-

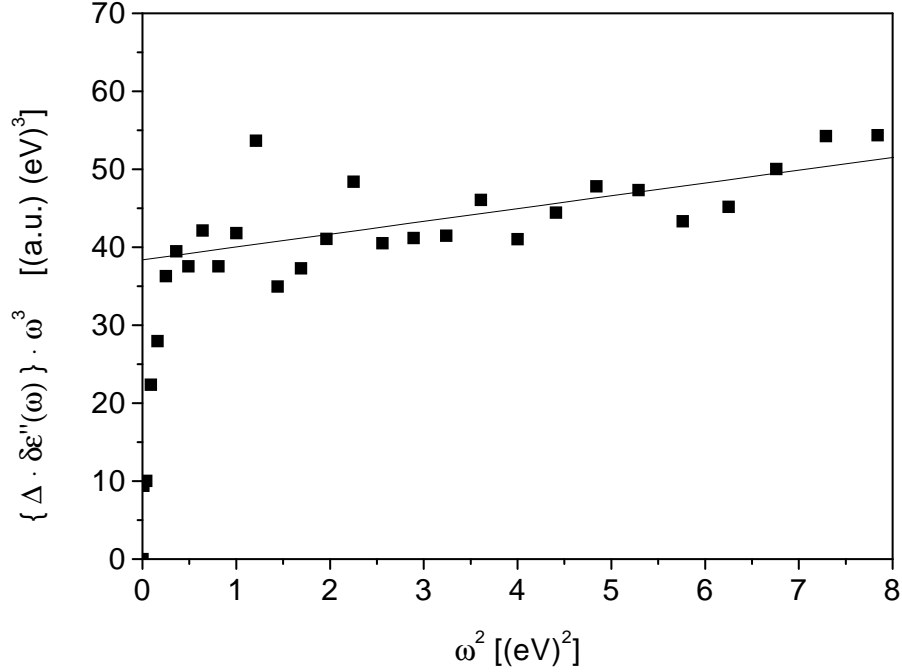


Abbildung 3.7: Die Änderung der dielektrischen Funktion an der Ag(100)-Oberfläche kann im Energiebereich von 0,7 eV bis 2,8 eV durch eine Drude-Funktion mit energieabhängiger Relaxationszeit beschrieben werden (siehe Text). Quadrate: Rechnung; Linie: an die Rechnung angepasste Gerade.

ten Slabs keine Abhängigkeit von der Slab-Dicke. Daraus wird geschlossen, dass im Falle der Ag(100)-Oberfläche die Bandstruktur bereits bei einem 15-Lagen-Slab ausreichend konvergiert ist, um den Beitrag zur optischen Antwort zu bestimmen.

Der Verlauf der dielektrischen Funktion unterhalb von 3 eV erinnert an eine Drude-Funktion. In der Tat lässt sich dieser Bereich sehr gut durch eine Drude-Funktion mit energieabhängiger Relaxationszeit beschreiben. Dies wird in Abb. 3.7 demonstriert, in der  $\{\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)\} \cdot \omega^3$  gegen  $\omega^2$  aufgetragen ist. Bei dieser Darstellung wird die Drude-Funktion (3.10) mit dem Ansatz

$$\frac{1}{\tau} = \alpha + \beta \omega^2 \quad (3.27)$$

für die Streufrequenz zu einer Geraden mit Steigung  $\beta$  und  $y$ -Achsenabschnitt  $\alpha$ . In Abb. 3.7 ist deutlich zu erkennen, dass die berechnete Kurve im Energiebereich zwischen 0,7 eV und 2,8 eV durch eine Gerade beschrieben werden kann.

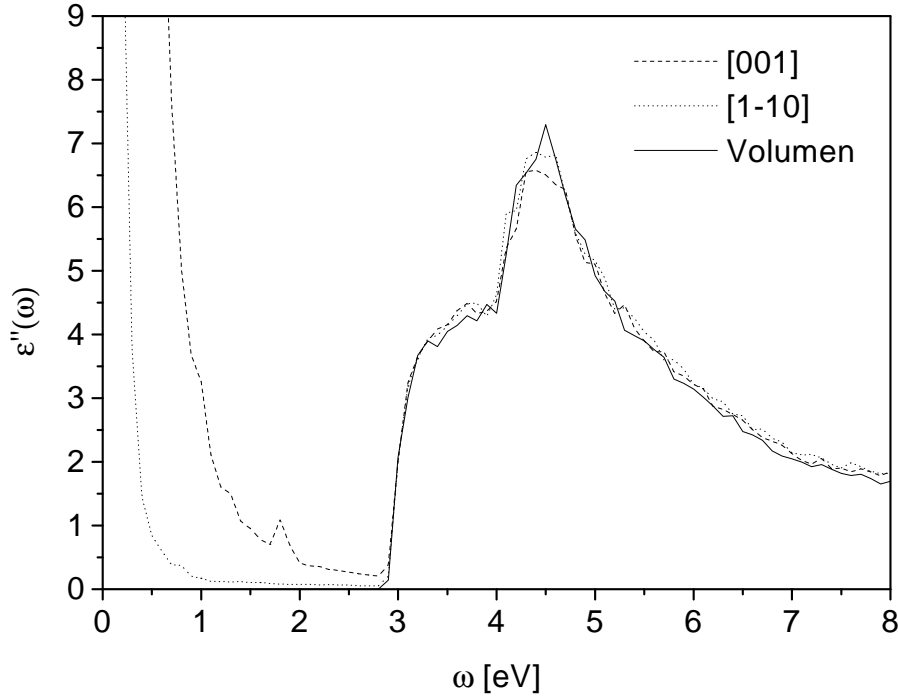


Abbildung 3.8: Laterale Komponenten des dielektrischen Tensors  $\epsilon''_{\text{Slab}}(\omega)$  für einen Ag(110)-Slab mit 50 Atomlagen. Zum Vergleich wird die isotrope dielektrische Funktion des Volumens gezeigt. Bei 1,8 eV ist in der [001]-Komponente ein Übergang zwischen zwei Oberflächenzuständen zu erkennen.

Auf der (110)-Oberfläche sind die lateralen Komponenten des dielektrischen Tensors nicht mehr aus Symmetriegründen entartet. Abb. 3.8 zeigt die dielektrische Funktion eines 50-Lagen-Slabs. Im unteren Energiebereich ist eine deutliche Anisotropie zwischen der [001]- und der [1-10]-Komponente zu erkennen. Die [001]-Komponente ist die größere von beiden und besitzt bei 1,8 eV einen Peak, der einem Übergang zwischen den beiden Oberflächenzuständen am  $\bar{Y}$ -Punkt zugeordnet werden kann. Dieser Übergang ist in der [1-10]-Komponente nicht zu erkennen. Oberhalb von 3 eV ist nur im Bereich von 4 eV bis 5 eV eine schwache Anisotropie zu erkennen (vgl. auch Abb. 3.9).

Die Konvergenz der Oberflächenbeiträge bezüglich der Slab-Dicke wird wieder anhand der Größe  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  diskutiert: Abgesehen von einer Zunahme des numerischen Rauschens sind in Abb. 3.9 für die beide lateralen Komponenten oberhalb von 3 eV keine Unterschiede zwischen einer 30- und 50-Lagen-Rechnung zu erkennen.

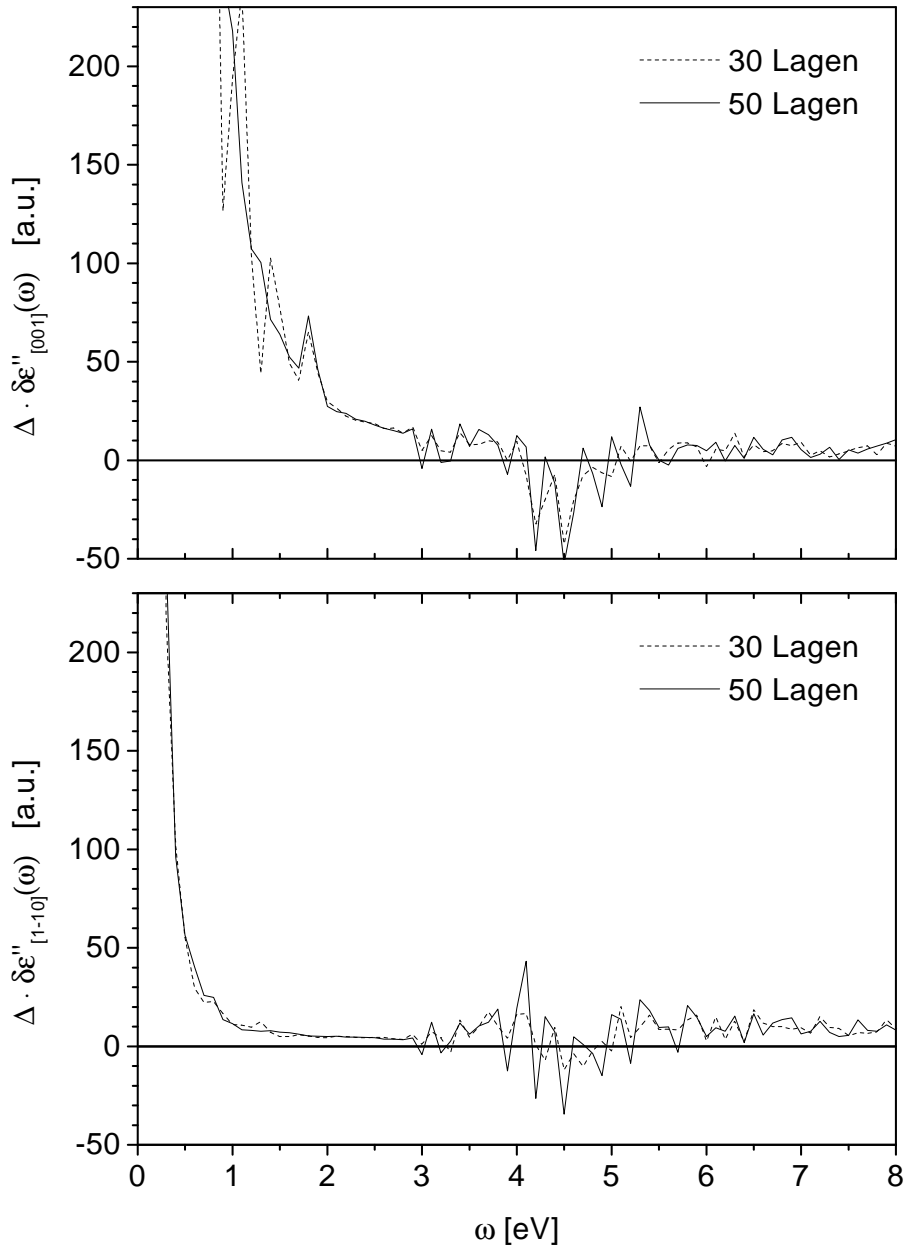


Abbildung 3.9: Die Beiträge  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  zu den lateralen Komponenten des dielektrischen Tensors  $\epsilon''_{\text{slab}}(\omega)$  für Ag(110)-Slabs verschiedener Dicken.



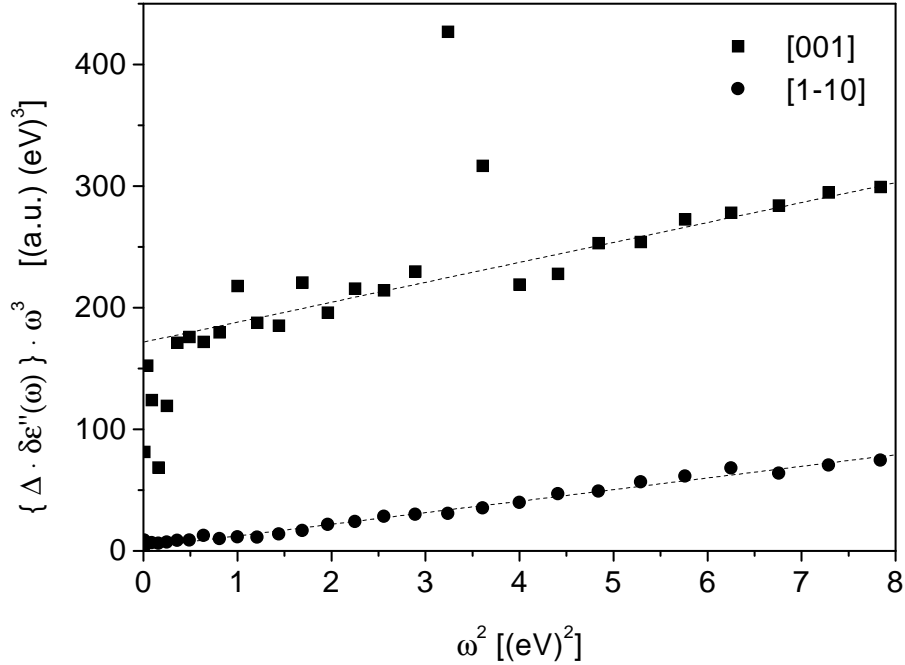


Abbildung 3.10: Die Änderung der dielektrischen Funktion an der Ag(110)-Oberfläche (vgl. Abb. 3.7). Quadrate und Kreise: Rechnung; Linien: an die Rechnung angepasste Geraden.

Während die [1-10]-Komponente auch unterhalb von 3,0 eV bereits bei 30 Lagen eine gute Konvergenz zeigt, sind bei der [001]-Komponente im Energiebereich von 1,0 eV bis 1,5 eV Strukturen zu erkennen, die mit zunehmender Lagenzahl zu niedrigeren Energien wandern. Eine akzeptable Konvergenz wird für diese Komponente erst bei einer *Slab*-Dicke von 50 Lagen erreicht.

Beide Komponenten des dielektrischen Tensors lassen sich im Energiebereich von 0,7 eV bis 2,8 eV wieder durch eine Drude-Funktion mit energieabhängiger Relaxationszeit der Form (3.27) beschreiben. Dies ist in Abb. 3.7 dargestellt. Der Peak bei  $3,24 \text{ (eV)}^2$  ist dem Übergang zwischen den Oberflächenzuständen zuzuordnen.

Während die laterale Komponente des Dielektrizitätstensors der (100)-Oberfläche schon für einen 15-Lagen-*Slab* eine ausreichende Konvergenz zeigt, wird für die Berechnung der lateralen Komponenten der (110)-Oberfläche eine Dicke von bis zu 50 Lagen benötigt. Eine Konvergenz der senkrechten Komponenten kann für beide Oberflächen mit den untersuchten *Slab*-Dicken von bis zu 50 Atomlagen nicht erzielt werden. Abb. 3.11 und Abb. 3.12 zeigen die senkrechte Komponente für die

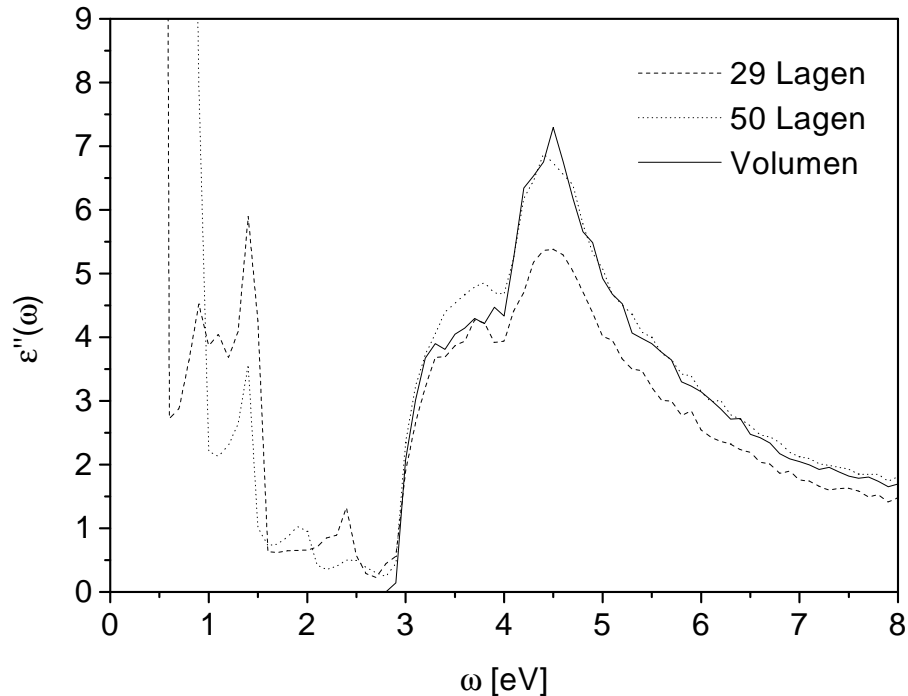


Abbildung 3.11: Senkrechte Komponente des Dielektrizitätstensors  $\epsilon''_{\text{Slab}}(\omega)$  für Ag(100)-Slabs verschiedener Dicke. Zum Vergleich wird die isotrope dielektrische Funktion des Volumens gezeigt.

Ag(100)- bzw. Ag(110)-Oberfläche bei verschiedenen *Slab*-Dicken. Während die Dielektrizitätsfunktionen bei 50 Lagen für Energien über 3 eV wieder eine gute Konvergenz erreicht haben, sind unterhalb von 3 eV Strukturen zu sehen, die noch eine starke Abhängigkeit von der *Slab*-Dicke besitzen. Diese Strukturen wandern mit zunehmender *Slab*-Dicke zu niedrigeren Energien. Die Konvergenz kann für die senkrechten Komponenten des dielektrischen Tensors zwar nicht erzielt werden, aus Abb. 3.11 und Abb. 3.12 ist jedoch zu erkennen, dass auch für diese Komponenten Beiträge unterhalb von 3 eV auftreten, die zu niedrigeren Frequenzen hin größer werden.

Nach der Präsentation der berechneten dielektrischen Funktionen werden im nächsten Abschnitt die beobachteten Effekte eingehend diskutiert und soweit möglich ein Vergleich mit experimentellen Untersuchungen gezogen. Insbesondere wird auf die Problematik des verwendeten Verfahrens bei der Berechnung der Reflexion von Metallen eingegangen.

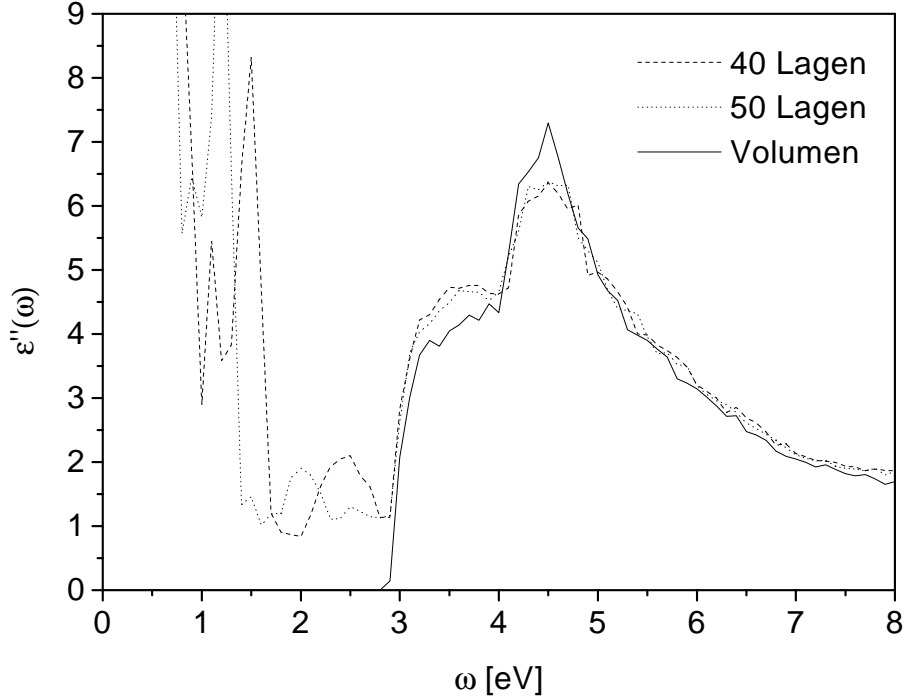


Abbildung 3.12: Senkrechte Komponente des Dielektrizitätstensors  $\epsilon''_{\text{slab}}(\omega)$  für Ag(110)-Slabs verschiedener Dicke. Zum Vergleich ist wieder die isotrope dielektrische Funktion des Volumens eingezeichnet.

### 3.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die wichtigsten Beiträge, die die Ag(100)- und Ag(110)-Oberfläche zu den berechneten dielektrischen Funktionen liefern, liegen unterhalb von 3 eV. Es wurde bereits gezeigt, dass sich diese niederenergetischen Beiträge, die im Volumen nicht auftreten, durch eine Drude-Funktion mit energieabhängiger Streufrequenz beschreiben lassen. Um den Ursprung der oberflächenbedingten Übergänge zu klären, wurde die Berechnung der Dielektrizitätsfunktionen in abgewandelter Form wiederholt: Die Rechnungen erfolgten wieder in der *Slab*-Geometrie; bei der Berechnung der Dipolmatrixelemente, die eine Summation von Zwei-Zentren-Dipolelementen beinhaltet, wurde also das Fehlen von Nachbaratomen berücksichtigt. Die Bandstruktur und die Eigenfunktionen der *Slab*-Rechnungen wurden jedoch durch die einer Volumenrechnung ersetzt. Es wurde also ein „abgeschnittener Kristall“ berechnet, in welchem die Volumenwellenfunktionen durch den Symmetriebruch an der Oberfläche nicht

beeinflusst werden. Für diesen Kristall treten unterhalb von 3 eV keine Beiträge zu den dielektrischen Funktionen auf. Damit ist gezeigt, dass die niederenergetischen Übergänge auf die Änderungen der Bandstruktur zurückzuführen sind, die sich durch die Oberfläche ergeben.

Durch eine genauere Untersuchung einzelner Punkte in der Brillouin-Zone können Oberflächenzustände als alleinige Ursache für die niederenergetischen Beiträge ausgeschlossen werden. Der „Drude-ähnliche“ Anteil resultiert aus Übergängen zwischen Bändern, welche Volumenzuständen zuzuordnen sind. Diese Übergänge treten in der gesamten Brillouin-Zonen auf, d. h. sie können nicht wenigen Hochsymmetriepunkten oder -linien zugeordnet werden. Ein niederenergetischer Beitrag, der auf einen Übergang zwischen zwei Oberflächenzuständen zurückzuführen ist, ist in der dielektrischen Funktion der Ag(110)-Oberfläche bei einer Energie von 1,8 eV zu erkennen (siehe Abb. 3.8) und tritt dort als zusätzlicher Beitrag auf. Der Ursprung der Übergänge unterhalb von 3 eV ist also in den Änderungen der Volumenzustände durch die Oberfläche zu suchen. Diese Änderungen ermöglichen optische Übergänge, die im Kristallinneren nicht auftreten. Solche Übergänge wurden auch in den numerischen Untersuchungen zu Halbleiteroberflächen von Manghi et al. beobachtet [34]. Eine Analyse der TB-Eigenvektoren zeigt erwartungsgemäß, dass die Änderungen der Volumenwellenfunktionen im Bereich der Oberfläche auftreten. Die beobachtete  $\frac{1}{q}$ -Abhängigkeit der Oberflächenbeiträge in  $\epsilon_{slab}(\omega)$  ist nach dem einfachen Modell in Abschnitt 3.1.2 ein weiterer Hinweis, dass es sich um einen Effekt handelt, der auf den Bereich der Oberfläche beschränkt ist.

Die Existenz von Übergängen zwischen Volumenzuständen, die im Kristallinneren zwar verboten sind, an der Oberfläche jedoch möglich werden, wurde bereits von Taut [41] demonstriert. In einem „Jellium“-Ansatz modellierte er die Kristall-Vakuum-Grenzfläche durch eine einfache Stufenfunktion der Form:

$$V(\vec{r}) = V(z) = E_0 \Theta(-z) \quad (3.28)$$

Für die Berechnung der Dielektrizitätsfunktion wählte er ebenfalls den RPA-Ansatz (3.6). Mit diesem einfachen Modell konnte er seine Rechnungen auf analytischem Wege durchführen. Volumenzustände besitzen im Kristallinneren Bloch-Charakter. An der Oberfläche ist die senkrechte Komponente  $k_z$  der Impulsquantenzahl nicht mehr definiert, da die Translationssymmetrie in dieser Richtung an der Kristall-Vakuum-Grenzfläche gebrochen ist. Taut zeigte in seinem Modell, dass an der Oberfläche Übergänge zwischen Volumenzuständen möglich sind, die im Kristallinneren verschiedenen  $k_z$ -Quantenzahlen zuzuordnen sind. Die Frequenzabhängigkeit die-

ser Beiträge zur Dielektrizitätsfunktion entspricht in seinem Modell einer Drude-Funktion. Die Streufrequenz ist für Frequenzen  $\omega \ll \omega_p$  energieunabhängig:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{3k_f \omega_p}{c} q_z^2 \quad (3.29)$$

$k_f$  steht dabei für den Betrag der Impulsquantenzahl an der Fermifläche.  $q_z$  ist die Komponente des Polarisationsvektors senkrecht zur Oberfläche, und  $c$  steht für die Lichtgeschwindigkeit. Bei senkrechtem Lichteinfall, bei dem der Polarisationsvektor parallel zur Oberfläche liegt, liefert die Oberfläche in seinem Modell keinen Beitrag zur Relaxationszeit. Dies steht im Widerspruch zu den hier vorgestellten TB-Rechnungen, in denen für alle (Diagonal-)Komponenten des Dielektrizitätstensors an der Oberfläche Beiträge der Volumenzustände gefunden werden.

Tauts Modell basiert auf dem stark vereinfachten Potential (3.28) für die Beschreibung der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum. Mit diesem speziellen Potential zerfällt die Wellenfunktion in ein Produkt:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \xi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}_{\parallel}) \zeta_{k_z}(z) \quad (3.30)$$

mit

$$\xi_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}_{\parallel}) = e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}} \quad (3.31)$$

$$\zeta_{k_z}(z) = \begin{cases} e^{-(E_0 - k_z^2)^{\frac{1}{2}} z} & \text{im Vakuum } (z > 0) \\ \cos(k_z z + \phi) & \text{im Kristall } (z < 0) \end{cases} \quad (3.32)$$

Die lateralen Impulsquantenzahlen  $\vec{k}_{\parallel}$  mit den dazugehörigen Ortskoordinaten  $\vec{r}_{\parallel}$  separieren von  $k_z$  und  $z$ . Abweichungen der Wellenfunktionen von ebenen Wellen ergeben sich in Tauts Modell nur im Vakuumgebiet; hier fallen die Wellenfunktionen entlang  $z$  exponentiell ab, während lateral weiterhin eine ebene Welle vorliegt. Aufgrund dieser einfachen Wellenfunktionen sind die Dipolmatrixelemente  $\langle \dots | \hat{p}_x | \dots \rangle$  und  $\langle \dots | \hat{p}_y | \dots \rangle$  null. Der TB-Ansatz darf als eine Verallgemeinerung des Modells von Taut angesehen werden, bei der die Potentialstufe durch ein realistischeres Potential ersetzt wird, das kompliziertere Wellenfunktionen besitzt und eine Separation der Ortskoordinaten nicht zulässt. Dann können die Matrixelemente  $\langle \dots | \hat{p}_x | \dots \rangle$  bzw.  $\langle \dots | \hat{p}_y | \dots \rangle$  von null verschieden sein. Die Beschränkung der Beiträge der Volumenzustände auf senkrechte Polarisation ist somit in Tauts Modell auf die Wahl eines speziellen Potentials zurückzuführen.

Nachdem gezeigt wurde, dass andere theoretische Untersuchungen die niederenergetischen Beiträge bestätigen, soll nun ein Vergleich mit dem Experiment gezogen werden. Ein quantitativer Vergleich ist für das einfache TB-Verfahren sehr schwierig. Zunächst wird in einer einfachen Abschätzung gezeigt, dass die berechneten niederenergetischen Beiträge nicht im Widerspruch zum Experiment stehen, sondern einen interessanten, neuen Lösungsansatz für offene Fragen liefern: Parkins et al. [32] untersuchten experimentell die optischen Eigenschaften der Edelmetalle Cu, Ag und Au unterhalb des Interband-Beginns. Sie zeigten mit ihren Reflexionsmessungen, dass sich in diesem Bereich die Dielektrizitätsfunktion durch eine Drude-Funktion mit energieabhängiger Relaxationszeit der Form (3.27) beschreiben lässt. Für eine theoretische Abschätzung des Koeffizienten  $\beta$  in (3.27) berücksichtigten sie die Elektron-Elektron-Streuung. Oberflächenstreuung (anomaler Eindringeffekt (anomalous skin effect) [42]) wurde durch eine Korrektur der experimentellen Reflexionsdaten berücksichtigt. Es zeigte sich, dass für alle untersuchten Materialien die experimentell bestimmten Werte für  $\beta$  um einen Faktor 2 bis 3 über den theoretischen Werten lagen. Diese Diskrepanz konnte nicht mit der Messungenauigkeit erklärt werden. Ein Vergleich der optischen Messungen mit elektrischen Gleichstromwiderstandsmessungen und thermischen Widerstandsmessungen erhöhte die Diskrepanz sogar. Parkins et al. schlossen aus ihren Untersuchungen, dass die volle  $\omega^2$ -Abhängigkeit der Streufrequenz nicht allein der Elektron-Elektron-Streuung zuzuschreiben ist. Der Ursprung des zusätzlichen Streumechanismus konnte nicht geklärt werden. Die in den hier vorgestellten TB-Rechnungen gefundenen Beiträge der Übergänge zwischen Volumenzuständen liefern einen  $\omega^2$ -Beitrag zur Streufrequenz, der von Parkins et al. nicht berücksichtigt wurde. Die Koeffizienten  $\beta$  können im TB-Verfahren nicht genau berechnet werden, da nur das Produkt  $\Delta \cdot \delta\epsilon''(\omega)$  bekannt ist. Für eine grobe Abschätzung wird  $\Delta = 10 \text{ nm}$  angenommen; dieser Wert entspricht einer typischen Eindringtiefe, die eine elektromagnetische Welle bei optischen Frequenzen an einer Silberoberfläche besitzt. Die abgeschätzten Werte für  $\beta$  werden in Tab. 3.2 mit den experimentellen und theoretischen Werten von Parkins et al. verglichen. Die  $\beta$ -Werte, die das TB-Verfahren liefert, liegen zumindest für die Ag(110)-Oberfläche in der Größenordnung der Elektron-Elektron-Beiträge. Dieser Vergleich zeigt, dass Übergänge zwischen Volumenzuständen an der Oberfläche einen Beitrag zur Streufrequenz erwarten lassen, der gegenüber der Elektron-Elektron-Streuung vermutlich nicht zu vernachlässigen ist. Um entscheiden zu können, ob mit den berechneten niederenergetischen Übergängen die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment in den Untersuchungen von Parkins et al. erklären werden kann, sind

Steigung $\beta$ in $10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{-2}$				
Experiment	Beitrag der Elektron- Elektron-Streuung	Theorie		
		Beitrag der Volumenzustände an der Oberfläche (TB-Verfahren)		
		Ag(100)	Ag(110)	
			[001]	[1-10]
1,4	0,73	0,02	0,16	0,10

Tabelle 3.2: Vergleich der  $\omega^2$ -Beiträge zur Streufrequenz. Für die Abschätzung im TB-Verfahren wurde  $\Delta=10 \text{ nm}$  und  $\omega_p=9,0 \text{ eV}$  angenommen. Der experimentelle Wert und der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung wurden aus [32] entnommen.

weitere Untersuchungen nötig, insbesondere auf der Basis einer selbstkonsistenten Bandstrukturmethode.

Eine Berechnung der Reflexion nach Formel (3.16), wie dies im Falle von Halbleitern bereits erfolgreich durchgeführt wurde, ist für Silber nicht möglich, da der Realteil der Volumen-Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon_k(\omega)$  nicht eindeutig bestimmt werden kann. Prinzipiell lässt sich der Realteil über die Kramers-Kronig-Relation aus dem Imaginärteil berechnen, wenn dieser über einen großen Energiebereich bekannt ist. Probleme bereiten jedoch die für Metalle charakteristischen Drude-Beiträge im unteren Energiebereich. Diese Beiträge sind im RPA-Ansatz (3.6), auf dem die Berechnung der dielektrischen Funktion im TB-Verfahren basiert, nicht enthalten. Es wurde versucht, die berechneten Interband-Beiträge mit experimentellen Messungen der Drude-Beiträge zu ergänzen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Divergenz dieser Beiträge mit kleinen Energien eine eindeutige Kramers-Kronig-Transformation nicht zulassen. Aus Formel (3.16) ist ersichtlich, dass gerade der Energiebereich, in dem  $\epsilon'_k(\omega) - 1$  und  $\epsilon''_k(\omega)$  gleichzeitig klein sind, ein wesentlicher Beitrag der Oberfläche zur Reflexion zu erwarten ist. Für Silber ist dies dicht unterhalb des Interband-Beginns der Fall, wo der Realteil einen steilen Nulldurchgang besitzt (siehe Abb. 3.4). Die berechnete Reflexion hängt damit empfindlich von der Lage dieses Nulldurchganges ab. Seine Position kann mit einer Kramers-Kronig-Relation jedoch nicht genau genug bestimmt werden. Eine Abschätzung aus experimentellen Daten ist ebenfalls nicht mit der gewünschten Genauigkeit möglich, da der Interband-Beginn in den Rechnungen stark verschoben ist. Die grundlegenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Realteils der Volumen-Dielektrizitätsfunktion können in diesem einfachen Mo-

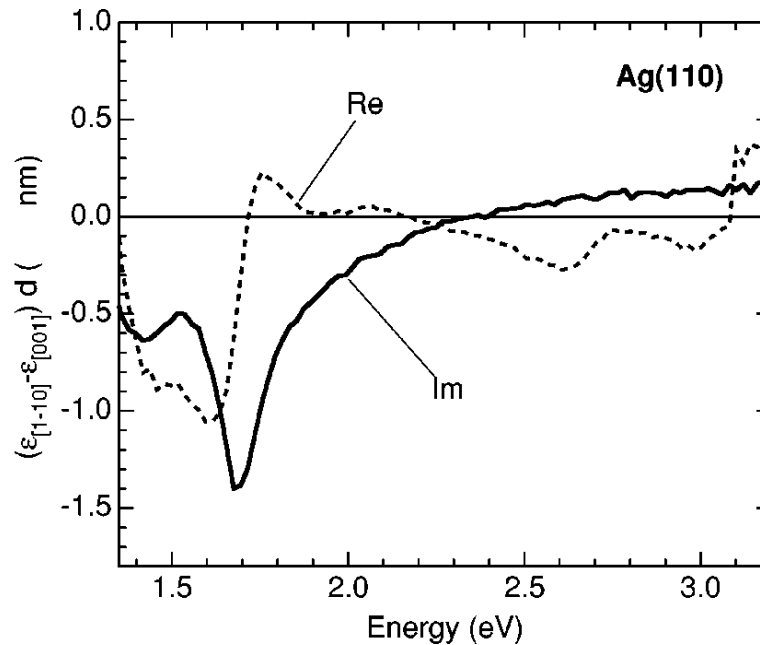


Abbildung 3.13: Experimentell bestimmte Differenz zwischen den lateralen Komponenten des dielektrischen Tensors an der Ag(110)-Oberfläche [44].

dell nicht überwunden werden. Daher ist es für Metalle nicht möglich, die Beiträge der Oberflächen zur Reflexion sinnvoll zu bestimmen.

Für die Ag(110)-Oberfläche wurde eine Anisotropie der lateralen Komponenten des dielektrischen Tensors berechnet. Aus den oben genannten Gründen wird erwartet, dass sich diese Anisotropie besonders im Bereich dicht unterhalb des Interband-Beginns auf die Reflexion auswirkt. Eine Anisotropie der Reflexion wurde bereits in verschiedenen Experimenten in diesem Energiebereich beobachtet [43]; der Ursprung blieb im Experiment jedoch unverstanden. Die berechneten Übergänge zwischen Volumenzuständen und die damit verbundene Anisotropie der Dielektrizitätsfunktion im Bereich der Drude-Beiträge liefern eine mögliche Erklärung für die beobachtete Anisotropie der Reflexion. Die genauen Zusammenhänge müssen auch hier durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Abb. 3.13 zeigt die experimentell bestimmte Differenz zwischen den lateralen Komponenten des dielektrischen Tensors der Ag(110)-Oberfläche [44]: Bei 1,7 eV ist in der Kurve des Imaginärteils ein Peak zu erkennen, der von den Experimentatoren einem Übergang zwischen den Oberflächenzuständen am  $\bar{Y}$ -Punkt zugeordnet wird.



Diese Vermutung wird in den TB-Rechnungen, in denen ein vergleichbarer Peak bei 1,8 eV auftritt, bestätigt. Im Frequenzbereich von 2,5 eV bis 3,0 eV nähert sich im Experiment die Anisotropie des dielektrischen Tensors asymptotisch einem konstanten Wert. Qualitativ ist diese Beobachtung mit der berechneten Differenz konsistent (vgl. Abb. 3.9). Dies könnte ein weiterer Hinweis auf die Existenz der Übergänge zwischen Volumenzuständen sein. Für eine genauere Aussage wäre die Kenntnis des Energiebereichs unterhalb des Übergangs zwischen den Oberflächenzuständen von besonderem Interesse.

In der Diskussion der niederenergetischen Beiträge zu den dielektrischen Tensoren der Oberflächen konnte gezeigt werden, dass die oberflächeninduzierten Übergänge unterhalb des Interband-Beginns des Volumens auch in anderen theoretischen Untersuchungen gefunden werden. Der Vergleich mit dem Experiment liefert mehrere Hinweise auf die Existenz dieser Übergänge, die jedoch nicht als Beleg ausreichen. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment für den Übergang zwischen zwei Oberflächenzuständen bestätigt die Aussagekraft des hier verwendeten TB-Verfahrens. Während die Berechnung der Reflexion von Halbleiteroberflächen mit einem Verfahren auf der Basis eines Tight-Binding-Modells möglich war, gelingt dies für Metalloberflächen nicht: Für Metalle kann der Realteil der Volumen-Dielektrizitätsfunktion nicht sinnvoll berechnet werden, da eine Kramers-Kronig-Transformation wegen der divergierenden Drude-Beiträge, die ein charakteristisches Merkmal der Metalle sind, keine eindeutigen Resultate liefert.

Da mit dem vorliegenden TB-Verfahren keine quantitativen Aussagen getroffen werden können, werden die folgenden Rechnungen mit der methodisch genaueren Pseudopotentialmethode durchgeführt. Eine allgemeine Behandlung der optischen Übergänge ist aufgrund des Rechenaufwandes mit dieser Methode nicht möglich; daher beschränken sich die weiteren Untersuchungen auf die optischen Übergänge zwischen Volumen- und Oberflächenzuständen. Dipolmatrixeffekte werden dabei nicht berücksichtigt. Am Beispiel des System Cl/Ag(100) wird der Einfluss der Adsorption auf die Oberflächenzustände und damit auf die optischen Übergänge untersucht. Mit Hilfe eines elektrischen Feldes wird in den Rechnungen die Situation an einer Elektrode simuliert. Bevor die Rechnungen durchgeführt werden können, muss ein Pseudopotential für Chlor erzeugt werden. Die Erzeugung wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

## Kapitel 4

# Erzeugung eines Pseudopotentials für Chlor

Während für das Element Silber bereits ein Pseudopotential vorhanden war, das in vielen Rechnungen zum Einsatz kam und dort seine Übertragbarkeit unter Beweis stellte, musste ein solches Potential für Chlor erst noch erzeugt werden. Für die Erzeugung wurde das Verfahren von Vanderbilt [14, 24] gewählt, das im Vergleich zu den Verfahren von Hamann, Schlüter und Chiang [19] und von Kerker [45] eine glattere Form der Pseudopotentiale im Ortsraum liefert. Da im Grundzustand des Chloratoms kein  $3d$ -Orbital existiert, wurde für die Erzeugung des Pseudopotentials der erste angeregte Zustand  $3s^2 3p^4 3d^0 4s^1$  als Referenzzustand gewählt. Somit war es möglich, auch eine  $3d$ -Komponente des Pseudopotentials zu berechnen. Wegen der geringen Masse des Chloratoms wurde auf eine relativistische Berechnung des Pseudopotentials verzichtet, d. h. zur Berechnung der atomaren Referenzzustände wurde die nicht-relativistische Schrödingergleichung anstelle der relativistischen Diracgleichung gelöst. Auf eine sogenannte „partial core“-Korrektur wurde ebenfalls verzichtet. Sie berücksichtigt bei der Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie, die nicht linear von der Ladungsdichte abhängt, einen möglichen Überlapp der eingefrorenen Elektronendichte mit der Valenzelektronendichte. Aus Abb. 4.1 kann entnommen werden, dass dieser Überlapp im Falle des Chlors gering ist, so dass eine „partial core“-Korrektur keine Vorteile bringen würde.

Die Güte des erzeugten Pseudopotentials wurde anhand von anderen atomaren Zuständen als dem Referenzzustand getestet. In Tab. 4.1 werden die Energieeigenwerte und die Gesamtenergien der Pseudopotentialrechnungen mit denen der All-Elektronen-Rechnungen verglichen. Die Energieunterschiede sind selbst für

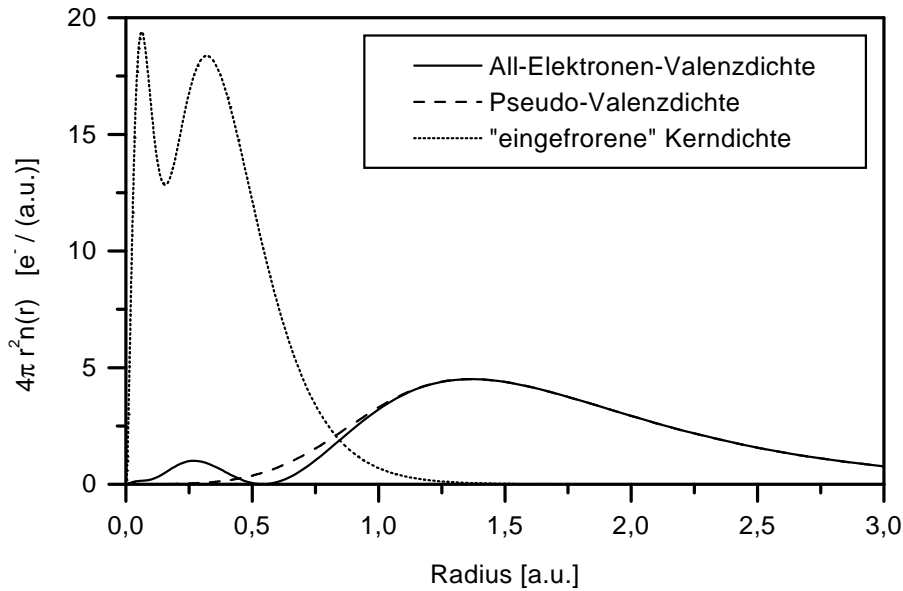


Abbildung 4.1: Der Überlapp zwischen eingefrorener Elektronendichte und Valenzelektronendichte wird bei der Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie vernachlässigt.

Zustände, die mehr als ein Rydberg über dem Referenzzustand liegen, nicht höher als wenige Millirydberg. Dies lässt eine gute Übertragbarkeit des Pseudopotentials auf andere Situationen als das Atom erwarten.

Abb. 4.2 zeigt die drehimpulsabhängigen Radialteile des erzeugten Pseudopotentials für Chlor. Deutlich zu erkennen sind die Übergänge aller Komponenten des Pseudopotentials in ein Coulombpotential für große Abstände zum Atomkern. Im Verfahren von Vanderbilt müssen Radien vorgegeben werden, an denen die Komponenten des Pseudopotentials in das Ionenrumpfpotential übergehen. Je kleiner die Übergangsradien gewählt werden, desto größer wird im Kristall der Bereich zwischen den Atomen, in dem das Pseudopotential nicht vom Ionenrumpfpotential abweicht. Für die Behandlung von chemischen Bindungen sind folglich kleine Übergangsradien vorteilhaft. Große Radien liefern dagegen Pseudopotentiale mit glatteren Formen im Ortsraum; glatte Formen wirken sich günstig auf den Rechenaufwand der Kristallrechnungen aus. Für das erzeugte Chlor-Pseudopotential wurden die Übergangsradien auf  $r_s = 0,84$  a.u.,  $r_p = 0,87$  a.u. und  $r_d = 2,17$  a.u. für die  $s$ -,  $p$ - bzw.  $d$ -Komponente gesetzt. Sie liegen damit zwischen dem äußersten Nulldurchgang und dem äußersten Maximum der jeweiligen atomaren Radialwellenfunktion des Referenzzustands.

	Diff. der Gesamtenergie	3s	3p	3d	4s	Konfiguration
All-Elekt.	-0,733216	-1,514780	-0,646996	–	-0,024974	$3s^2 3p^5 3d^0 4s^0$
Pseudo	-0,733176	-1,515837	-0,647635	–	-0,025128	$s2p5d0s0$
	-0,000040	+0,001057	+0,000639	–	0,000154	
All-Elekt.	+0,000000	-1,939872	-1,035979	-0,016685	-0,169695	$3s^2 3p^4 3d^0 4s^1$
Pseudo	+0,000000	-1,939398	-1,035316	-0,016529	-0,169942	(Referenz)
		-0,000474	-0,000663	-0,000156	+0,000247	
All-Elekt.	+0,138770	-1,561580	-0,685507	–	-0,027281	$3s^1 3p^6 3d^0 4s^0$
Pseudo	+0,139115	-1,562277	-0,686015	–	-0,027481	
	-0,000345	+0,000697	+0,000508	–	+0,000200	
All-Elekt.	+0,148885	-1,980682	-1,077990	-0,048323	-0,194070	$3s^2 3p^4 3d^1 4s^0$
Pseudo	+0,149180	-1,983060	-1,079521	-0,048208	-0,194123	
	-0,000295	+0,002378	+0,001531	-0,000115	+0,000053	
All-Elekt.	+1,000776	-2,326101	-1,389082	-0,175103	-0,254312	$3s^2 3p^3 3d^0 4s^2$
Pseudo	+0,998225	-2,321608	-1,384725	-0,153845	-0,254607	
	+0,002551	-0,004493	-0,004357	-0,021258	+0,000295	
All-Elekt.	+1,054468	-2,008182	-1,099773	-0,047109	-0,191179	$3s^1 3p^5 3d^1 4s^0$
Pseudo	+1,055620	-2,013350	-1,104071	-0,047197	-0,192200	
	-0,001152	+0,005168	+0,004298	+0,000088	+0,001021	
All-Elekt.	+1,235384	-2,123512	-1,202344	-0,071690	-0,206996	$3s^2 3p^3 3d^2 4s^0$
Pseudo	+1,247618	-2,154320	-1,228367	-0,073034	-0,210267	
	-0,012234	+0,030808	+0,026023	+0,001344	+0,003271	
All-Elekt.	+1,820518	-2,022269	-1,105918	-0,025502	-0,173575	$3s^0 3p^6 3d^0 4s^1$
Pseudo	+1,820449	-2,020836	-1,104752	-0,023042	-0,173869	
	-0,000069	-0,001433	-0,001166	-0,002460	+0,000294	
All-Elekt.	+1,965582	-2,033307	-1,119547	-0,045874	-0,187827	$3s^0 3p^6 3d^1 4s^0$
Pseudo	+1,967616	-2,041742	-1,127088	-0,046206	-0,189997	
	-0,002034	+0,008435	+0,007541	+0,000332	+0,002170	

Tabelle 4.1: Vergleich der Ergebnisse aus atomaren All-Elektronen- und Pseudopotentialrechnungen. Aufgelistet sind die Differenz der Gesamtenergie zum Referenzzustand und die Einteilchenenergien der Valenzzustände. Alle Energien sind in Rydberg angegeben. Der Referenzzustand für die Erzeugung des Pseudopotentials war  $3s^2 3p^4 3d^0 4s^1$ .

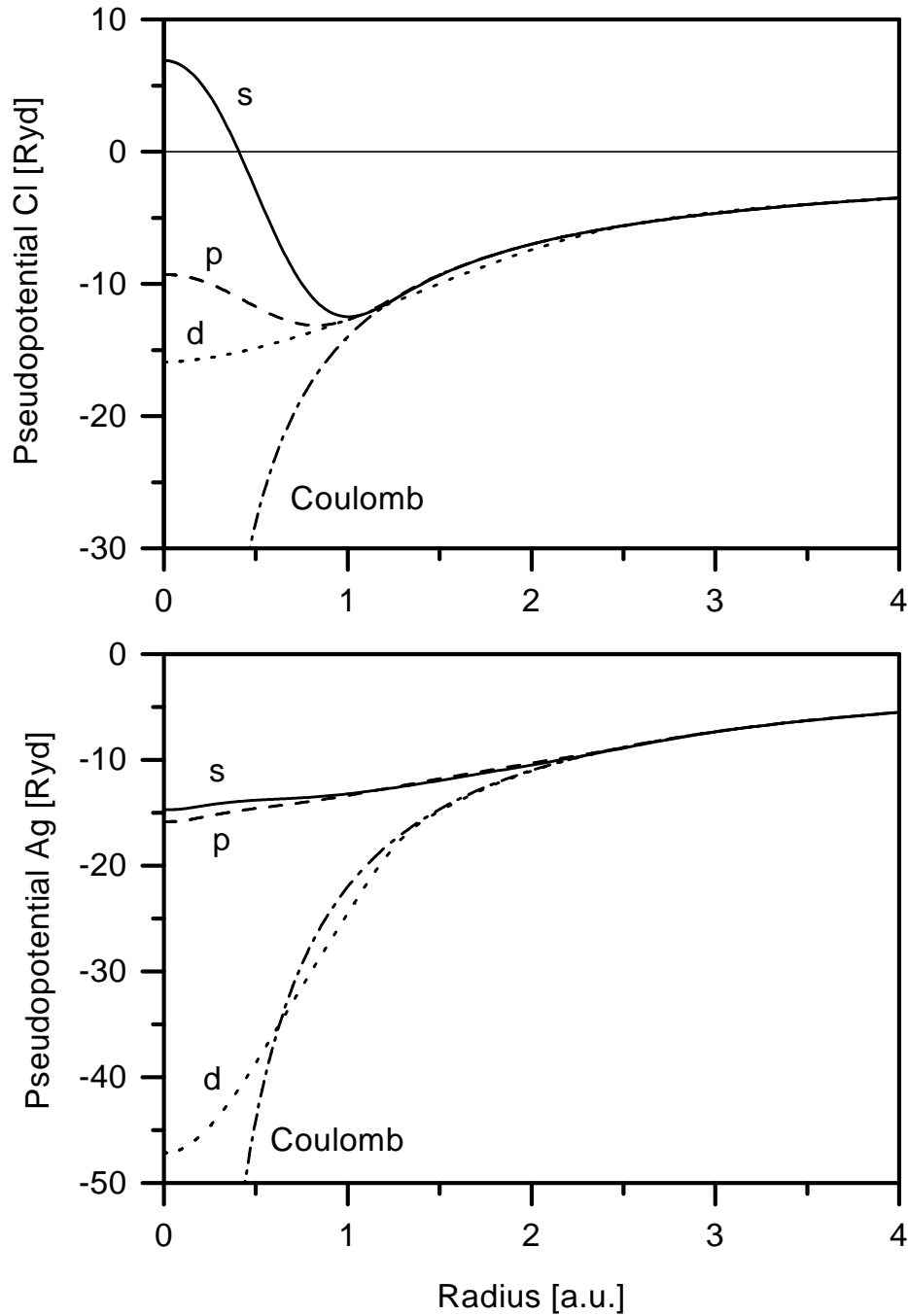


Abbildung 4.2: Die drehimpulsabhängigen Pseudopotentiale für Chlor (oben) und Silber (unten). Zum Vergleich wurde auch das Coulombpotential eingezeichnet, in das alle Komponenten der Pseudopotentiale für große Abstände übergehen.

renzzustandes. In Abb. 4.3 werden diese Radialwellenfunktionen den knotenfreien Wellenfunktionen der Pseudopotentialrechnung gegenübergestellt. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede der Wellenfunktionen im Rumpfbereich.

Zur Beschreibung der stark lokalisierten  $3s$ - und  $3p$ -Elektronen des Chlors bzw. der stark lokalisierten  $4d$ -Elektronen des Silbers wird in den nachfolgenden Kristallrechnungen die Ebene-Wellen-Basis durch lokalisierte Basisfunktionen ergänzt. Für jedes Chloratom der Einheitszelle werden eine  $s$ -Funktion und drei  $p$ -Funktionen und für jedes Silberatom fünf  $d$ -Funktionen in die gemischte Basis aufgenommen. Als Radialfunktionen werden die Pseudoradialfunktionen des atomaren Referenzzustandes verwendet. Da ein Überlapp der lokalisierten Basisfunktionen zweier Atome numerisch schlecht handhabbare Mehr-Zentren-Integrale mit sich bringen würde, werden die Radialfunktionen geeignet abgeschnitten [15, 24].

Um das Zusammenwirken der Pseudopotentiale von Silber und Chlor zu testen, wurde das System Silberchlorid berechnet. Bei Silberchlorid handelt es sich um einen Isolator mit NaCl-Struktur. In Tab. 4.2 werden die berechneten Eigenschaften mit dem Experiment und mit einer anderen Pseudopotentialrechnung verglichen. Allgemein neigt LDA dazu, die Stärke von Bindungen zu überschätzen. Die Bindungslängen fallen dann um wenige Prozent zu kurz und Bindungsenergien und Kompressionsmodule zu groß aus [24]. Dieser Effekt kann auch für das System Silberchlorid beobachtet werden: Die Gitterkonstante wird gegenüber dem Experiment um 2% unterschätzt. Dies ist ein akzeptabler Fehler, obwohl für elektronisch einfachere Systeme der Fehler in der Regel unter 1% liegt; z. B. beträgt für reines Silber die Abweichung 0,7%. Der Kompressionsmodul wird um 25% überschätzt und liegt im Rahmen des erwarteten Fehlers. In den vergleichbaren Rechnungen von Kirchhoff, Holender und Gillan [46] fällt der Fehler in der Gitterkonstante zwar geringfügig kleiner aus, der Kompressionsmodul weicht jedoch mit 41% deutlich stärker vom Experiment ab.

Nach erfolgreichem Testen kommen nun die Pseudopotentiale für Silber und Chlor bei der numerischen Untersuchung der Oberflächenzustände des Systems Cl/Ag(100) zum Einsatz.

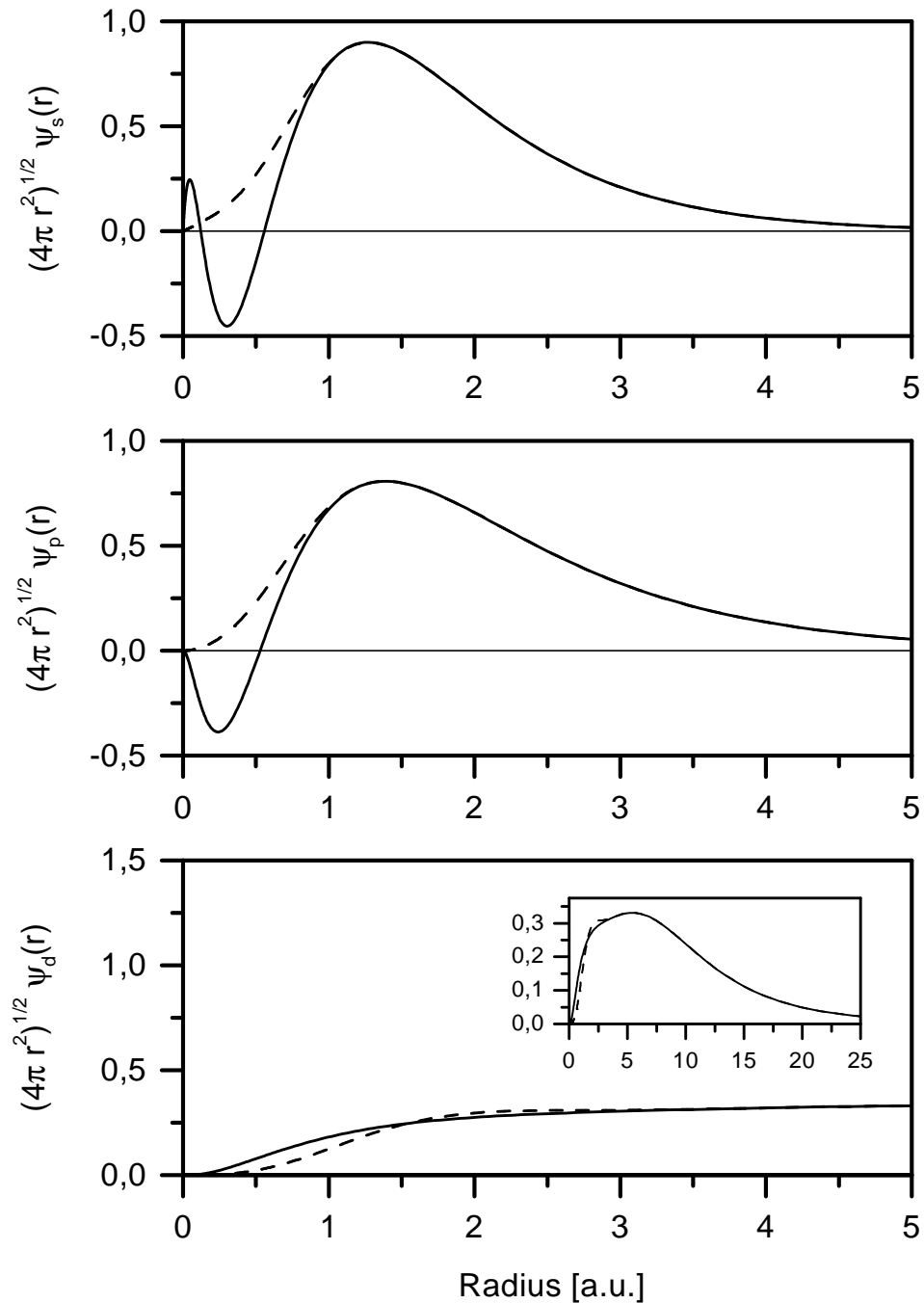


Abbildung 4.3: Die Radialwellenfunktionen der Chlororbitale aus All-Elektronen- (durchgezogene Linien) und Pseudopotentialrechnung (unterbrochene Linien). Die s- und p-Orbitale sind stark lokalisiert und werden deshalb in die gemischte Basis aufgenommen.

	Pseudopotentialmethode		Experiment
	eigene Rechnung	Kirchhoff et al. [46]	
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	5,44 (-2%)	5,46 (-1,6%)	5,55 [47]
Kompressionsmodul [Mbar]	0,55 (+25%)	0,62 (+41%)	0,44 [48]

*Tabelle 4.2: Berechnete und experimentelle Daten für einen AgCl-Kristall mit NaCl-Struktur. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Abweichung vom Experiment.*



# Kapitel 5

## Cl/Ag(100): Struktur und Energie

Bevor der Einfluss der Chloradsorption auf die Oberflächenzustände einer Ag(100)-Oberfläche untersucht werden kann, müssen die strukturellen Eigenschaften der mit Adsorbat bedeckten Oberflächen bestimmt werden.

Chlormoleküle dissoziieren durch Chemisorption auf der Silberoberfläche. Die einzige geordnete Überstruktur, die auf der Ag(100)-Oberfläche beobachtet wird, besitzt  $c(2 \times 2)$ -Symmetrie. Unterhalb einer kritischen Bedeckung kann selbst für Temperaturen von nur 90 K keine geordnete Phase beobachtet werden. Der Unordnungs-Ordnungs-Übergang erfolgt bei einer Bedeckung von 0,39 Monolagen und ist weitgehend temperaturunabhängig [49]. Die Bedeckung für eine auf die gesamte Oberfläche ausgedehnten  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur beträgt 0,5 Monolagen. Die Oberfläche ist bei dieser Bedeckung gesättigt. Das Phasendiagramm der Oberflächenbedeckung kann durch ein sogenanntes „hard square lattice gas“-Modell beschrieben werden [49].

Die genaue Position der Chloratome auf der Ag(100)-Oberfläche wurde durch eine Analyse von LEED-Intensitäten untersucht. Dabei konnte eine  $c(2 \times 2)$ -Anordnung mit den Chloratomen auf den Brückenplätzen (bridge site) bzw. direkt oberhalb der Substratome (top site) ausgeschlossen werden. Die LEED-Analyse von Zanassi et al. [50] favorisierte das „simple overlayer“-Modell (SOM), in dem die  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aus Chloratomen gebildet wird, die in den vierfach koordinierten Adsorptionsplätzen der Ag(100)-Oberfläche sitzen. Aufgrund der Messungenauigkeit konnte jedoch das „mixed layer“-Modell (MLM) nicht ausgeschlossen werden, das zuvor von Rovida et al. [51] nach einer Analyse ihrer LEED-Untersuchungen vorgeschlagen wurde. In diesem Modell besteht die  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur sowohl aus Chlor- als auch aus Silberatomen; diese Atome liegen wieder in den vierfach koordinierten Adsorptionsplätzen der Substratoberfläche.

Zwei unabhängige Versuche, das richtige Modell durch Photoemissionsexperimente zu bestimmen, führten zu widersprüchlichen Ergebnissen [52, 53, 54]: Der Vergleich der gemessenen Zustandsdichten mit denselben Bandstrukturrechnungen schloss in eindeutiger Weise einmal das SOM-Modell bzw. das andere Mal das MLM-Modell aus. Diese Kontroverse konnte erst mit der Bestimmung der Bindungslängen zwischen Adsorbat und Substrat durch EXAFS-Spektroskopie (extended x-ray absorption fine structure) [4] zugunsten des SOM-Modells geklärt werden. Dieses Ergebnis wurde durch nachfolgende winkelaufgelöste SIMS-Spektroskopie (angle resolved secondary ion mass) [55] und He-Diffraktion [56] bestätigt. Die Überstruktur des Systems Cl/Ag(100) ist somit identisch zur Überstruktur des vergleichbaren Systems Cl/Cu(100) [57].

Numerische Untersuchungen zum System Cl/Ag(100) beschränken sich bisher auf die Arbeiten von Hamann, Greenside und Mattheiss [58, 52] aus dem Jahre 1981 und auf sogenannten Clusterrechnungen [59, 60]. Bei den erstgenannten Rechnungen stand die Bestimmung von Zustandsdichten im Vordergrund. Aufgrund der geringen Rechenleistung zu jener Zeit mussten strukturelle Daten als Eingabeparameter vorgegeben werden. Aussagen über die energetischen Verhältnisse an der Oberfläche waren wegen der geringen *Slab*-Dicke nur bedingt möglich. In Clusterrechnungen wird die Substratoberfläche durch ein Cluster von wenigen Atomen simuliert, auf das ein Adsorbatatom gesetzt wird. Die Aussagekraft dieser Modellbeschreibung einer adsorbatbedeckten Oberfläche ist jedoch umstritten.

In dieser Arbeit wird das System Cl/Ag(100) unter Berücksichtigung der gesamten Oberfläche behandelt. Die heutzutage zur Verfügung stehenden Rechenleistungen ermöglichen nun eine „ab initio“-Berechnung sowohl energetischer als auch struktureller Eigenschaften einer Oberfläche. Da Oberflächenrechnungen, die wieder in der *Slab*-Geometrie durchgeführt werden, mit der verwendeten Pseudopotentialmethode sehr aufwendig sind, beschränkt sich diese Untersuchung auf die folgenden Oberflächen:

- Ag(100)-Oberfläche: Sie besitzt eine quadratische Anordnung der Atome und dient als Ausgangspunkt für die Untersuchungen mit Überstrukturen.
- $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur: Diese Oberfläche wird im Experiment beobachtet und entspricht einer Bedeckung von 0,5 Monolagen Chlor.
- $c(2 \times 2)$ -MLM-Überstruktur: Diese Überstruktur ist in LEED-Analysen nur schwer von der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur zu unterscheiden. Sie wird in der

Literatur immer wieder erwähnt; z. B. vermuteten sowohl Kitson et al. [61] als auch Bowker et al. [62] einen Phasenübergang zwischen einer SOM- und MLM-Überstruktur bei höheren Temperaturen. Obwohl diese Überstruktur mehrfach diskutiert wurde, sind ihre strukturellen Eigenschaften unbekannt.

- p(1×1)-Überstruktur: Diese Überstruktur entspricht einer Bedeckung von einer Monolage Chlor und soll den Bereich hoher Bedeckung beschreiben. Sie wurde bisher noch nicht experimentell beobachtet.
- p(2×2)-Überstruktur: Diese Überstruktur entspricht einer Bedeckung von 0,25 Monolagen Chlor. Unterhalb einer Bedeckung von 0,39 Monolagen Chlor ist die Oberfläche im Experiment ungeordnet. Da ungeordnete Oberflächen wegen der fehlenden Periodizität mit dem zugrunde liegenden Bandstrukturformalismus nicht behandelt werden können, soll mit Hilfe der geordneten p(2×2)-Überstruktur der Fall niedriger Bedeckung abgeschätzt werden.

Alle Oberflächenstrukturen sind in Abb. 5.1 graphisch dargestellt; die Daten der Oberflächen-Einheitszellen sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Für die Berechnung der c(2×2)-Strukturen muss die Flächeeinheitszelle gegenüber der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche verdoppelt werden. Für die p(2×2)-Struktur wird die Zelle vervierfacht.

Struktur	Ag(100) (unbedeckt)	p(2×2)	c(2×2)	p(1×1)
Cl-Bedeckung in Monolagen	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Länge der Gittervektoren	$\frac{1}{\sqrt{2}}a_0$	$\sqrt{2}a_0$	$a_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}a_0$
Fläche der Einheitszellen	$\frac{1}{2}a_0^2$	$2a_0^2$	$a_0^2$	$\frac{1}{2}a_0^2$

*Tabelle 5.1: Daten zum Gitter der Überstrukturen. Alle Überstrukturen sind quadratisch.  $a_0$  ist die Gitterkonstante von Silber, das eine fcc-Struktur besitzt.*

Alle Rechnungen erfolgten mit der in Kapitel 2 vorgestellten Pseudopotentialmethode. Sie sind somit „ab initio“ und gelten für die Temperatur  $T = 0$  K. Der Energie-Abschneideradius für die ebenen Wellen der gemischten Basis, in der die Wellenfunktionen entwickelt wurden, betrug 16 Ryd. Die Dimensionen der zu diagonalisierenden Hamiltonmatrizen erstreckten sich damit von 2100 für die unbe-

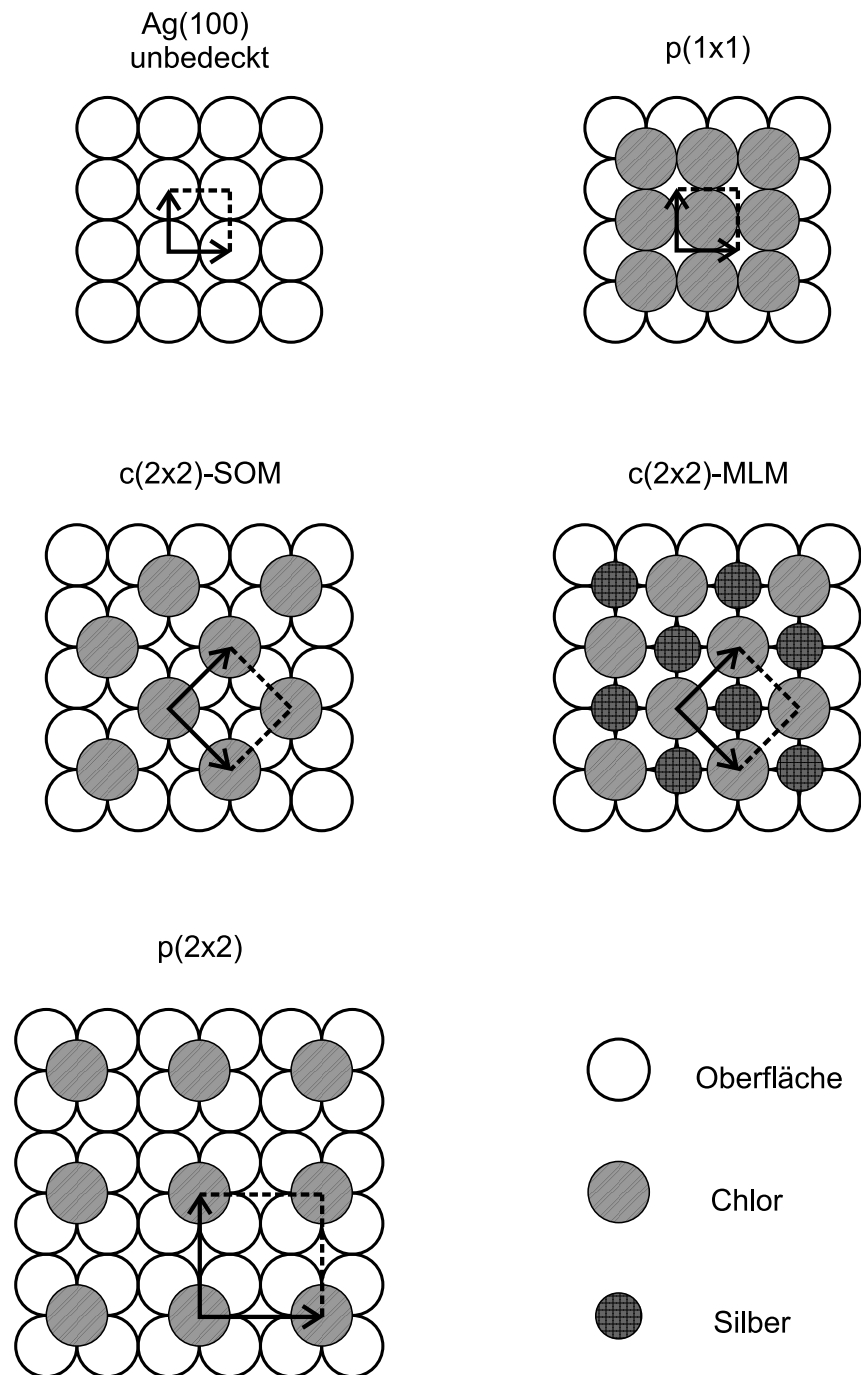


Abbildung 5.1: Die untersuchten Überstrukturen mit Oberflächen-Einheitenzellen. Die Kreise symbolisieren die Atome.

deckte Ag(100)-Oberfläche bis 8300 für eine p(2×2)-Überstruktur. Der Energie-Abschneideradius für die Entwicklung der Ladungsdichte in ebenen Wellen betrug ebenfalls 16 Ryd. Für die einatomigen Oberflächen-Einheitszellen wurden 28 k-Punkte in der irreduziblen Oberflächen-Brillouin-Zone berechnet. Für vergrößerte Einheitszellen wurden die äquivalenten k-Punkte verwendet. Die Austausch- und Korrelationsenergie wurde durch die Interpolationsformel von Hedin und Lundqvist [13] beschrieben. Soweit es nicht anders angegeben ist, wurden die Ag(100)-Oberflächen durch neun Atomlagen dicke *Slabs* simuliert. Das Vakuumgebiet erstreckte sich über sieben Atomlagen. Die Berechnung der Kräfte erfolgte über das Hellman-Feynman-Theorem. Alle Systeme wurden vollständig relaxiert, bis die Kräfte auf die Atome kleiner als  $0,5 \times 10^{-4}$  Ryd/(a.u.) waren. Die *Slab*- bzw. Vakuumdicke, die Energie-Abschneideradien sowie das k-Punkte-Gitter wurden auf Konvergenz der berechneten Größen getestet.

Es werden nun nacheinander die Relaxationen, Bindungslängen, Adsorptionswärmen und Austrittsarbeiten der behandelten Überstrukturen diskutiert.

## 5.1 Relaxation

In Tab. 5.2 sind die berechneten Relaxationen zusammengefasst, deren numerische Genauigkeit ca.  $\pm 0,2$  % beträgt. Aufgrund der verdoppelten Einheitszelle besitzt jede zweite Atomlage der c(2×2)-Strukturen zwei inäquivalente Atompositionen, die ein sogenanntes „Buckling“ senkrecht zur Oberfläche ermöglichen. Tab. 5.3 gibt die Verschiebung der Atome aus den Atomlagen an. Die Atomlage ist dabei im Falle der c(2×2)-Strukturen durch das geometrische Mittel beider Atompositionen festgelegt. Die Vervierfachung der Einheitszelle für die p(2×2)-Struktur liefert drei inäquivalente Positionen in jeder zweiten Atomlage. Für diese Struktur wird in Tab. 5.3 die Atomlage durch die beiden äquivalenten Atompositionen definiert.

Der Einfluss der Chloradsorption auf die Relaxation der Ag(100)-Oberfläche ist erwartungsgemäß in der ersten Atomlage am größten. Die einwärts gerichtete Relaxation der ersten Lage geht mit zunehmender Chlorbedeckung ( p(2×2) → c(2×2)-SOM → p(1×1) ) in eine auswärts gerichtete Relaxation über. Der Einfluss der MLM-Überstruktur auf die erste Lage ist deutlich geringer als die der SOM-Überstruktur, wobei jedoch das „Buckling“ der zweiten Lage im Falle des MLM-Modells größer ist. Die Änderung der Relaxationen für tieferliegende Lagen ist für die c(2×2)-Überstrukturen gering. Bei der p(2×2)-Überstruktur stellt sich sogar schon für die

Struktur	Ag(100) (unbedeckt)	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)	c(2×2) MLM
Cl-Bedeckung in Monolagen	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
Überstruktur	–	-17,1%	-19,7%	-14,8%	8,9%
1.-2. Lage	-1,7%	-0,1%	0,7%	1,3%	-0,8%
2.-3. Lage	0,5%	0,0%	0,4%	0,0%	0,3%
3.-4. Lage	0,2%	0,0%	0,1%	0,3%	0,2%
4.-5. Lage	0,0%	0,0%	0,1%	0,4%	0,0%

Tabelle 5.2: Relaxationen an der Ag(100)-Oberfläche für verschiedene Überstrukturen. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Lagenabstand im Silberkristall.

Struktur	p(2×2)		c(2×2) SOM		c(2×2) MLM	
	Cl	–	Cl	–	Cl	Ag
Cl-Bedeckung in Monolagen	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	
Atom in Bedeckung	Cl	–	Cl	–	Cl	Ag
Überstruktur	–	–	–	–	11,2%	-11,2%
1. Lage	–	–	–	–	–	–
2. Lage	-1,3%	2,3%	0,4%	-0,4%	-1,0%	1,0%
3. Lage	–	–	–	–	–	–
4. Lage	0,1%	0,3%	0,2%	-0,2%	-0,2%	0,2%

Tabelle 5.3: „Buckling“ der Atome für die untersuchten Oberflächen. Die Prozentangaben beziehen sich wieder auf den Lagenabstand im Silberkristall. Die Definition der Atomlagen ist im Text erläutert.

erste Lage der Kristalllagenabstand ein. Dies kann durch die reduzierte Symmetrie der Einheitszelle und den damit verbundenen zusätzlichen Freiheitsgraden beim „Buckling“ erklärt werden.

Die Konvergenz der Relaxation bezüglich der Dicke der *Slabs* und der Vakuumgebiete wird in Tab. 5.4 demonstriert: Die Änderung der Relaxation zwischen einem Neun- und 17-Lagen-*Slab* liegt im Bereich der numerischen Ungenauigkeit. Ein Vergrößern des Vakuumgebietes besitzt ebenfalls keinen signifikanten Einfluss. Ab der vierten Atomlage stellt sich der Lagenabstand des Volumens ein, d. h. die durch die Oberfläche hervorgerufene Störung ist dort abgeklungen. Rechnungen mit Chlorüberstruktur liefern ein ähnliches Ergebnis und bestätigen, dass ein *Slab* aus neun Lagen Silber und sieben Vakuumlagen, von denen zwei Lagen gegebenenfalls durch Chlor ersetzt werden, für die nachfolgenden Untersuchungen ausreichend sind.

Anzahl der Lagen	7 Ag 7 Vakuum	9 Ag 7 Vakuum	13 Ag 7 Vakuum	17 Ag 7 Vakuum	9 Ag 11 Vakuum
1.-2. Lage	-1,7%	-1,7%	-1,8%	-1,8%	-1,7%
2.-3. Lage	0,6%	0,5%	0,4%	0,3%	0,5%
3.-4. Lage	0,4%	0,2%	0,2%	0,2%	0,3%
4.-5. Lage	–	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%
5.-6. Lage	–	–	0,0%	0,0%	–
6.-7. Lage	–	–	0,0%	0,0%	–
7.-8. Lage	–	–	–	0,0%	–
8.-9. Lage	–	–	–	0,0%	–

*Tabelle 5.4: Relaxationen an der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche für verschiedene Dicken des Slabs und des Vakuumgebietes.*

Aus der Relaxation der Überstrukturen ergibt sich ein nützlicher Hinweis, der die Unterscheidung der  $c(2 \times 2)$ -SOM- und  $c(2 \times 2)$ -MLM-Überstrukturen in LEED-Analysen vereinfacht. Aufgrund der Messungenauigkeit konnten Zanassi et al. [50] ihre LEED-Spektren mit beiden Modellen erklären. Dabei ergab sich für das MLM-Modell die beste Übereinstimmung, wenn die Chloratome der Überstruktur um 0,24 Å näher an der Oberfläche angenommen wurden als die Silberatome der Überstruktur. Mit diesen Atompositionen wurde nun eine Rechnung durchgeführt. Die Analyse der Kräfte zeigt, dass sich die vorgeschlagene Struktur für das MLM-Modell nicht

im Kräftegleichgewicht befindet: Auf die Chloratome wirkt eine sehr große, zum Vakuum hin gerichtete Kraft. Eine sukzessive Relaxation der Struktur führt auf eine Gleichgewichtsstruktur, bei der das Chlor um 0,45 Å weiter von der Oberfläche entfernt ist als das Silber. Die absoluten Abstände zur Oberfläche sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. Für das MLM-Modell weichen also die LDA-Rechnung und die LEED-Analyse stark voneinander ab. Für das SOM-Modell ergibt sich dagegen eine sehr gute Übereinstimmung: Der in LDA berechnete Abstand der Überstruktur zur Oberfläche liegt innerhalb des Fehlerbalkens der LEED-Analyse (vgl. Tab. 5.5). Dies ist eine weitere Bestätigung, dass in den LEED-Experimenten von Zanassi et al. das SOM-Modell der  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet wurde. Die Ungewissheiten der LEED-Analyse für das System Cl/Ag(100) können also auch mit Hilfe einer modernen Bandstrukturmethode, die die Berechnung der Kräfte auf die Atome erlaubt, ausgeräumt werden. Da das MLM-Modell offensichtlich nicht mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt, wird es in den folgenden Untersuchungen nicht weiter behandelt.

Struktur	Abstände der Atome der Überstruktur zur Oberfläche		
	$c(2 \times 2)$ SOM	$c(2 \times 2)$ MLM	
Atomsorte	Cl	Cl	Ag
Rechnung	1,65 Å	2,46 Å	2,01 Å
LEED Analyse	$1,72^{+0,06}_{-0,15}$ Å	1,66 Å	1,91 Å

Tabelle 5.5: Vergleich der LDA-Rechnungen mit der LEED-Analyse von Zanassi et al. [50]. Die Oberfläche wird durch die äußerste Atomlage des Substrats definiert.

## 5.2 Bindungslängen

Die Bindungslängen zwischen den Chlor- und Oberflächenatomen sind in Tab. 5.6 zusammengefasst. Sie variieren für die drei gezeigten Überstrukturen nur geringfügig



und liegen wenige Prozent unter der berechneten Bindungslänge in einem AgCl-Kristall. Die kürzeste Bindung ergibt sich für das  $c(2 \times 2)$ -SOM-Modell, für das auch experimentelle Daten vorliegen: Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut; der berechnete Wert liegt innerhalb der Fehlerbalken von zwei der drei Messungen.

Struktur	Bindungslänge Cl - Ag			
	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)	AgCl Kristall
Cl-Bedeckung in Monolagen	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	–
Rechnung	2,67 Å	2,63 Å	2,70 Å	2,72 Å
Experiment		2,68 <sup>+0.03</sup> <sub>-0,10</sub> Å [50] 2,69 ± 0.03 Å [4] 2,60 ± 0.04 Å [55]		2,78 Å [47]

Tabelle 5.6: Bindungslängen zwischen Chlor und Silber.

### 5.3 Adsorptionswärme

Für die untersuchten Systeme wird die Adsorptionswärme definiert als der Energiegewinn, der sich bei Dissoziation von Chlormolekülen und anschließender Adsorption auf einer Ag(100)-Oberfläche einstellt. Diese Größe kann aus den Gesamtenergien der Pseudopotentialrechnungen bestimmt werden:

$$E_{\text{Adsorption}} = \frac{1}{2} ( f E_{\text{Ag}(100)} + E_{\text{Cl}_2} - E_{\text{Cl/Ag}(100)} ) \quad (5.1)$$

$E_{\text{Ag}(100)}$  bzw.  $E_{\text{Cl/Ag}(100)}$  sind die Gesamtenergien der *Slab*-Rechnungen für die unbedeckte Ag(100)-Oberfläche bzw. für die untersuchten Überstrukturen pro Einheitszelle. Der Faktor  $f$  berücksichtigt die vergrößerten Einheitszellen für die  $c(2 \times 2)$ - und  $p(2 \times 2)$ -Strukturen. Durch den Faktor  $\frac{1}{2}$  wird der Tatsache Rechnung getragen, dass jeder *Slab* zwei Oberflächen besitzt.  $E_{\text{Cl}_2}$  steht für die Gesamtenergie eines Chlormoleküls. Um das Molekül im periodischen Bandstrukturformalismus behan-

deln zu können, wird die Einheitszelle, die genau ein Molekül enthält, soweit vergrößert, bis die Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu vernachlässigen ist. Auf die gleiche Weise kann auch die Gesamtenergie für ein Atom berechnet werden<sup>1</sup>; die Differenz der Gesamtenergien liefert eine Abschätzung für die Bindungsenergie des Moleküls, die zusammen mit der Bindungslänge in Tab. 5.7 aufgelistet ist und mit dem Experiment verglichen wird. In LDA wird die Bindung erwartungsgemäß wieder überschätzt: Die Bindungslänge fällt um 5,4 % zu kurz aus und die Bindungsenergie liegt 43 % über dem Experiment. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Berechnung von absoluten Bindungsenergien in LDA schwierig ist. Da es sich bei der Adsorptionswärme jedoch um eine Differenz zwischen den Bindungsenergien im Molekül und an der Oberfläche handelt, wird der Fehler weitgehend kompensiert, wie unten gezeigt werden wird.

	Cl <sub>2</sub>	
	Rechnung	Experiment
Bindungslänge	1,89 Å	1,988 Å [63]
Bindungsenergie	3,61 eV	2,52 eV [64]

*Tabelle 5.7: Vergleich zwischen Experiment und Rechnung für das Chlormolekül.*

Die Adsorptionswärme nach (5.1) ist auf ein Adsorbatatom normiert und dient der energetischen Beurteilung der Adsorptionsplätze. Die Adsorptionswärmen sind in Tab. 5.8 zusammengefasst und werden mit der Bildungswärme für einen AgCl-Kristall verglichen. Die Bildungswärme berechnet sich analog zur Adsorptionswärme aus einer Rechnung für Silber und für Silberchlorid. Sie gibt Aufschluss über den Energiegewinn, der vorliegt, wenn ein Chloratom einen Bindungsplatz im AgCl-Kristall einnimmt. Mit zunehmender Bedeckung geht der Energiegewinn pro Adsorbatatom stark zurück. Dies deutet auf eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen auf der Oberfläche hin. Anhand der Bildungswärme für einen AgCl-Kristall lässt sich abschätzen, dass ein Adsorptionsplatz in einer p(2×2)- und c(2×2)-Überstruktur energetisch günstiger ist als ein Bindungsplatz im AgCl-Kristall. Bei einer Bedeckung von einer Monolage ist jedoch der Kristallplatz der günstigere. Die berechneten Energien sind damit konsistent mit LEED-, Auger-, XPS- und thermischen Desorptionsuntersuchungen [62], die zeigen, dass für Tempe-

<sup>1</sup>Spinpolarisationseffekte, die im Falle des Atoms von Bedeutung sind, können dabei nicht berücksichtigt werden.

	Adsorptionswärme pro Chloratom			Bildungswärme pro Chloratom
	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)	AgCl Kristall
Cl-Bedeckung in Monolagen	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	
Rechnung	3,85 eV	2,14 eV	0,87 eV	1,41 eV
Experiment	2,8 $\begin{smallmatrix} +0,2 \\ -0,1 \end{smallmatrix}$ eV [65]			1,32 eV [64]

Tabelle 5.8: Adsorptions- und Bildungswärme normiert auf ein Chloratom. Der experimentelle Wert für eine p(2×2)-Überstruktur bezieht sich auf eine ungeordnete Oberfläche gleicher Bedeckung.

raturen  $> 250$  K, die eine hohe Mobilität der Oberflächenatome erwarten lassen, das Chlor nach Ausbildung einer halben Monolage in den Silberkristall hineindiffundiert statt die Bedeckung zu erhöhen; unterhalb von 250 K bilden sich auf der halben Monolage Adsorbat Inseln aus kristallinem AgCl aus, da das Chlor nicht mehr in das Metall eindringen kann.

Die berechnete Bildungsenergie für einen AgCl-Kristall stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. An diesem Beispiel zeigt sich, dass trotz des ausgeprägten Überschätzens von absoluten Bindungsenergien in LDA Differenzen zwischen Bindungsenergien eine hohe Aussagekraft besitzen. Experimentelle Daten zur Adsorptionswärme liegen nur für Bedeckungen von 0,10 bis 0,42 Monolagen vor [65]: Sie zeigen keine große Abhängigkeit von der Bedeckung und liegen zwischen 2,7 eV und 3,0 eV. Für eine Bedeckung von einer halben Monolage wird eine deutlich kleinere Wärme berechnet; bei einer viertel Monolage ergibt sich in den Rechnungen dagegen ein wesentlich höherer Wert. Bei letzterem Vergleich ist zu beachten, dass in der Rechnung eine geordnete Überstruktur angenommen wird, obwohl im Experiment keine Ordnung auftritt. Es bleibt an dieser Stelle unverstanden, warum sich bei dieser Bedeckung keine geordnete Überstruktur ausbildet, obwohl der Vergleich

zwischen Rechnung und Experiment dies erwarten lässt<sup>2</sup>.

Um abzuschätzen, welche Überstruktur aus energetischer Sicht die wahrscheinlichere ist, muss die Adsorptionswärme auf eine Flächeneinheit normiert werden, da die Zahl der adsorbierten Teilchen für die untersuchten Strukturen nicht konstant ist. Wie aus Tab. 5.9 zu entnehmen ist, ergibt sich in den Rechnungen der größte Energiegewinn auf der Oberfläche bei einer c(2×2)-Überstruktur. Damit sind die Rechnungen konsistent mit der experimentellen Beobachtung einer Sättigung der Oberfläche bei einer halben Monolage.

Struktur	Adsorptionswärme pro Flächeneinheit		
	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)
Cl-Bedeckung in Monolagen	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Rechnung	$1,83 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$	$2,04 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$	$1,64 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$

Tabelle 5.9: Berechnete Adsorptionswärme normiert auf eine Flächeneinheit.

## 5.4 Austrittsarbeit und Dipolmomente der Oberfläche

Die Austrittsarbeit von Elektronen an der Oberfläche kann in der Dichtefunktionaltheorie aus der Energiedifferenz zwischen der Fermienergie und dem effektiven Potential in großer Entfernung zur Oberfläche bestimmt werden. Da die Oberfläche im Bloch-Formalismus unendlich ausgedehnt ist, treten die Probleme bei der Definition eines großen Abstandes zur Oberfläche, wie sie im Experiment auftauchen, in dieser Abschätzung nicht auf. Eine Verschiebung der Fermienergie, die mit dem Entfernen eines Elektrons auftritt, ist bei Metallen aufgrund der freien Valenzelektronen klein und wird daher vernachlässigt.

<sup>2</sup>Es ist bei diesem Vergleich zu beachten, dass die Rechnungen für  $T = 0$  gelten, während die erwähnten Experimente bei endlichen Temperaturen  $> 100$  K durchgeführt wurden.

In Tab. 5.10 und Tab. 5.11 werden die berechneten Austrittsarbeiten, die mit zunehmender Chlorbedeckung ansteigen, mit experimentellen und anderen theoretischen Werten verglichen. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine gute Übereinstimmung sowohl für die unbedeckte Ag(100)-Oberfläche als auch für die c(2×2)-SOM-Überstruktur. Die Diskrepanz zu den Rechnungen von Hamann, Mattheiss und Greenway [52, 58] für die c(2×2)-Überstruktur kann durch die geringe *Slab*-Dicke erklärt werden, die dort verwendet wurde.

Die Austrittsarbeit  $\Phi$  wird oftmals zerlegt in das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  (bzw. die interne Austrittsarbeit  $-\bar{\mu}$ ) und die Dipolpotentialbarriere  $D$  der Oberfläche:

$$\Phi = -\bar{\mu} + D \quad (5.2)$$

Das Dipolpotential kann über die Dipolmomente einer *Slab*-Hälfte bestimmt werden, die sich aus der Verschiebung des negativen Elektronengases relativ zum positiven Kerngitter ergeben. Diese Dipolmomente, die nur senkrecht zur Oberfläche auftreten, sind in Tab. 5.12, nach Atomlagen aufgespalten, aufgelistet. Deutlich zu sehen ist der rasche Abfall der Dipolbeiträge zum *Slab*-Inneren hin. Über (5.2) kann nun für jede Überstruktur aus Austrittsarbeit und Dipolpotential die interne Austrittsarbeit<sup>3</sup> berechnet werden, die mit dem Dipolpotential in Tab. 5.13 zusammengefasst ist. Mit zunehmender Chlorbedeckung steigt das Dipolpotential der Oberfläche; die interne Austrittsarbeit ist wie erwartet eine Konstante, die nicht von der Oberfläche abhängt. Die Änderung der Austrittsarbeit kann in diesen Rechnungen also mit der Änderung der Dipolpotentialbarriere erklärt werden.

---

<sup>3</sup>Dipolpotential und interne Austrittsarbeit beziehen sich hier nicht auf ein Muffin-Tin-Zero-Potential, wie dies in der Literatur häufig der Fall ist.

Struktur	Austrittsarbeit			
	Ag(100) (unbedeckt)	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)
Cl-Bedeckung in Monolagen	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
eigene Rechnung	4,2 eV	5,0 eV	5,5 eV	6,4 eV
Experiment	4,14 eV [66] 4,22 eV [66] 4,42 eV [66] 4,35 eV [66]		siehe Tab. 5.11	
andere Rechnungen	4,43 eV [67]		6,3 eV 6,5 eV [52, 58]	

Tabelle 5.10: Austrittsarbeiten einer Ag(100)-Oberfläche für verschiedene Überstrukturen.

Rechnung	Experiment
1,3 eV	1,65 eV [49] 1,4 eV [61]

Tabelle 5.11: Differenz der Austrittsarbeiten zwischen c(2×2)-SOM-Überstruktur und unbedeckter Ag(100)-Oberfläche.

Struktur	Dipolmomente			$\frac{10^{-2} e^-}{a.u.}$
	Ag(100) (unbedeckt)	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)
Cl-Bedeckung in Monolagen	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Adsorbatlage	–	-1,3	-1,9	-2,3
1. Lage	-1,5	-0,3	0,2	0,3
2. Lage	0,1	0,0	-0,1	-0,1
3. Lage	0,0	0,0	0,0	0,0
4. Lage	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesamt	-1,5	-1,7	-1,8	-2,1

Tabelle 5.12: Dipolmomente einer Ag(100)-Oberfläche für verschiedene Überstrukturen, aufgespalten nach Atomlagen und normiert auf eine Flächeneinheit.

Struktur	Ag(100) (unbedeckt)	p(2×2)	c(2×2) SOM	p(1×1)
Cl-Bedeckung in Monolagen	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
Austrittsarbeit $\Phi$	4,2 eV	5,0 eV	5,5 eV	6,4 eV
Dipolpotential D	5,0 eV	5,7 eV	6,3 eV	7,2 eV
interne Austrittsarbeit ( $-\bar{\mu}$ )	-0,8 eV	-0,7 eV	-0,8 eV	-0,8 eV

Tabelle 5.13: Dipolpotential und interne Austrittsarbeit einer Ag(100)-Oberfläche für verschiedene Überstrukturen.

# Kapitel 6

## Oberflächenzustände

Nach einer erfolgreichen Bestimmung der strukturellen und energetischen Eigenschaften der Chlorüberstruktur kann nun der Einfluss der Chloradsorption auf die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberfläche untersucht werden. Im Mittelpunkt steht dabei die  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur, die bei Sättigung der Oberfläche auftritt und die einzige geordnete Überstruktur darstellt, die experimentell beobachtet wird. Die Oberflächenzustände werden nun zuerst an der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum behandelt. Im Anschluss erfolgt eine Diskussion an der Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt, die in den Rechnungen durch ein zusätzliches elektrisches Feld simuliert wird.

### 6.1 Grenzfläche Kristall/Vakuum

Die Berechnung der Oberflächenzustände basiert auf den relaxierten Oberflächenstrukturen, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurden. Zunächst wird die Bandstruktur der Ag(100)-Oberfläche ohne Adsorbat vorgestellt und mit dem Experiment verglichen. Anschließend werden die Oberflächenzustände, die nach Adsorption von Chlor auftreten, diskutiert und soweit möglich den Oberflächenzuständen der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche zugeordnet. Die gefundene Zuordnung wird dann im letzten Abschnitt in einem einfachen Tight-Binding-Modell überprüft.

#### 6.1.1 Ag(100)-Oberfläche ohne Adsorbat

Abb. 6.1 zeigt die Bandstruktur einer unbedeckten Ag(100)-Oberfläche, wie sie mit einem Neun-Lagen-*Slab* berechnet wurde. Die diskreten Kristallbänder resultieren



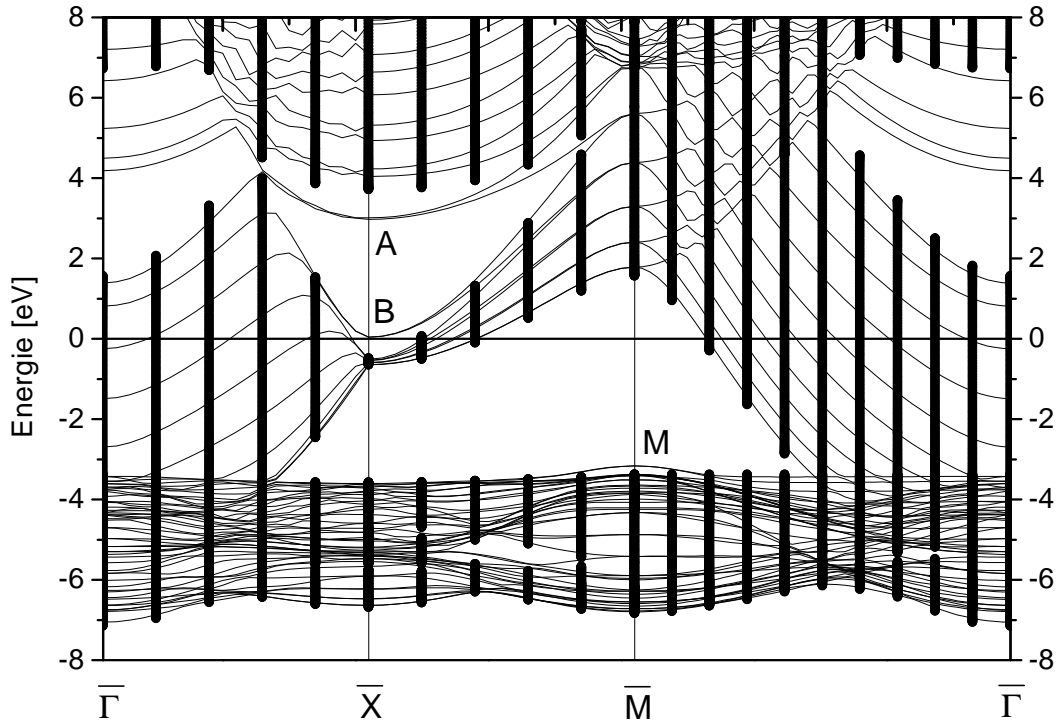


Abbildung 6.1: In einer Slab-Geometrie berechnete Bandstruktur für eine unbedeckte Ag(100)-Oberfläche. Zur Verdeutlichung der Bandlücken wurde die Projektion der dreidimensionalen Kristallbandstruktur auf die zweidimensionale Oberflächen-Brillouin-Zone in Form von vertikalen Balken eingezeichnet. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht der Fermienergie.

aus der endlichen *Slab*-Dicke. Um die Bandlücken besser erkennen zu können, wurde die Projektion der Kristallbandstruktur auf die zweidimensionale Oberflächen-Brillouin-Zone eingezeichnet. Der Nullpunkt der Energie entspricht der Fermienergie, auf die sich im Weiteren alle Energieangaben beziehen. Deutlich zu erkennen ist das für Silber charakteristische  $4d$ -Band unterhalb von  $-3,0$  eV. Die Zustände oberhalb dieses Bandes besitzen überwiegend  $p$ - und  $s$ -Charakter. Es sind insgesamt drei Oberflächenzustände in den Bandlücken zu erkennen. Am  $\bar{M}$ -Punkt der Brillouinischen Zone befindet sich dicht über dem  $d$ -Band bei einer Energie von  $-3,16$  eV ein besetzter Oberflächenzustand, dem für die weitere Diskussion der Buchstaben „M“ zugeordnet wird. Zwei unbesetzte Oberflächenzustände finden sich in der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt: Der untere Zustand, der in der berechneten Bandstruktur dicht ober-

halb der Fermikante liegt, erhält den Buchstaben „B“ und der obere Zustand, der eine Energie von 2,99 eV besitzt, den Buchstaben „A“. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt befinden sich ebenfalls Zustände in einer Bandlücke. Bei diesen unbesetzten Zuständen handelt es sich jedoch nicht um Oberflächenzustände. Es sind Zustände des Vakuumgebiets, die an der Oberfläche reflektiert werden, da sie bei dieser Energie wegen der Bandlücke nicht tief in den Kristall eindringen können. Aufgrund der endlichen Vakuumdicke der *Slab*-Geometrie haben diese Zustände diskrete Energien; die Ladungsverteilung senkrecht zur Oberfläche erinnert an die gebundenen Zustände eines Elektrons in einem endlichen Kastenpotential. Die Energie des ersten Vakuumzustandes beträgt 4,2 eV; dies entspricht gerade der Austrittsarbeit dieser Oberfläche. Die effektiven Massen der ersten beiden Vakuumzustände liegen mit 0,94 bzw. 1,01  $m_e$  nahe der Masse eines freien Elektrons, d. h. das periodische Potential des Kristalls besitzt erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluss auf die Dispersion dieser Zustände parallel zur Oberfläche. Die aus Experimenten bekannten Bildpotentialzustände [68, 69] am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt dicht unterhalb der Austrittsenergie sind in diesen Rechnungen nicht enthalten, da der verwendete Basissatz zu klein ist, um diese Zustände darstellen zu können. Bildpotentialzustände sind außerhalb des Kristalls lokalisiert und reichen sehr weit in das Vakuumgebiet hinein. Ihre Berechnung ist in LDA problematisch, da das effektive Potential der Kohn-Sham-Gleichungen exponentiell in das Vakuumpotential übergeht, während das sogenannte Bildpotential proportional zu  $\frac{1}{r}$  abklingt. Die in dieser Arbeit diskutierten Oberflächenzustände sind an den Atomen der Oberfläche lokalisiert und fallen damit deutlich schneller im Vakuum ab als Bildpotentialzustände [70]. Der unphysikalische Vakuumübergang des LDA-Potentials besitzt somit nur einen geringen Einfluss auf die untersuchten Zustände, die im Folgenden anhand von experimentellen Daten überprüft werden.

Die aus Experimenten bekannten Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberfläche werden in den LDA-Rechnungen reproduziert: Die Energie des Zustandes A wird im Experiment mit ungefähr 3,5 eV [68] angegeben und liegt damit ca. 0,5 eV über dem berechneten Wert; Zustand B befindet sich dicht unterhalb der Fermienergie [3] und ist somit entgegen der Aussage der Rechnung ein besetzter Zustand. Zustand M wird in Abb. 6.2 mit Photoemissionsmessungen verglichen: Die berechnete Dispersion dieses Zustandes liegt innerhalb der Fehlerbalken des Experimentes; die effektive Masse, die experimentell mit  $(-1,1 \pm 0,2) m_e$  angegeben wird, beträgt in den Rechnungen  $-1,2 m_e$ . Der energetische Abstand zum Beginn des *d*-Bandes wird zu 0,22 eV berechnet; dieser Wert stimmt sehr gut mit der experimentell gefundenen Energiedifferenz von ungefähr 0,10 eV überein. Ein Vergleich der auf die

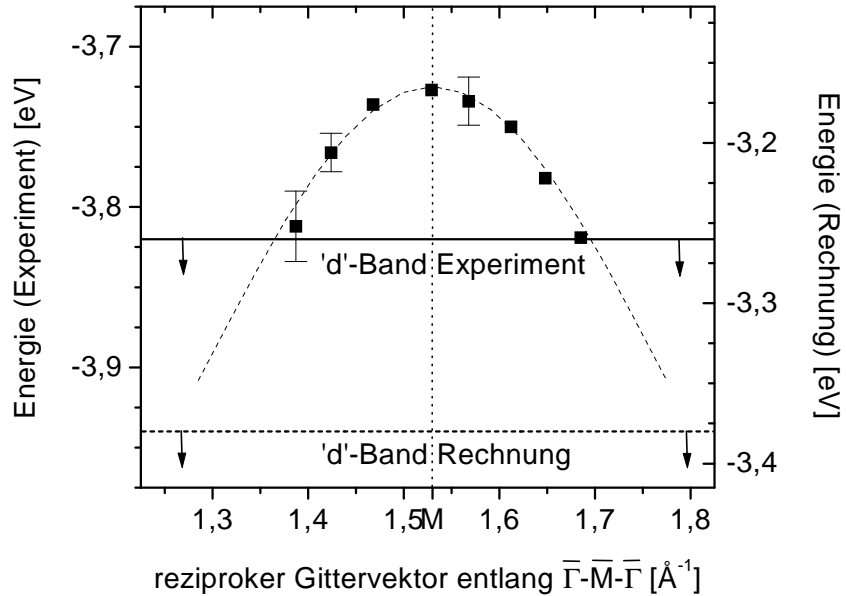


Abbildung 6.2: Vergleich der berechneten Dispersion des Oberflächenzustandes  $M$  mit Photoemissionsmessungen [71]. Die Energieskalen für Experiment (Quadrate) und Rechnung (unterbrochene Linie), die sich auf die Fermienergie beziehen, sind um  $0,56$  eV gegeneinander verschoben. Die horizontalen Linien mit Pfeilen deuten den Beginn des  $d$ -Bandes an.

Fermienergie bezogenen Energien von  $-3,73$  eV im Experiment und  $-3,16$  eV in den Rechnungen zeigt eine größere Diskrepanz, die darauf zurückzuführen ist, dass in der berechneten Bandstruktur bereits der Beginn des  $d$ -Bandes um ca.  $0,5$  eV zu hoch dargestellt wird. Diese Verschiebung des  $d$ -Bandes wird auch in anderen auf LDA basierenden Bandstrukturmethoden beobachtet und stellt daher keine Konsequenz der Pseudopotentialmethode dar, sondern resultiert aus der LDA-Näherung. Aus dem Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment kann also geschlossen werden, dass die Oberflächenzustände in der berechneten Bandstruktur qualitativ sehr gut wiedergegeben werden, wobei in den Energien relativ zur Fermikante Differenzen bis zu ungefähr  $0,5$  eV auftreten.

Abb. 6.3 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der drei Oberflächenzustände. Für die Zustände am  $\bar{X}$ -Punkt wurde die zur Oberfläche senkrechte Schnittebene so gewählt, dass Atome aus jeder Atomlage des *Slabs* enthalten sind. Die Schnittlinie mit der Oberfläche verläuft parallel zur Geraden  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  in der Brillouin-Zone (siehe

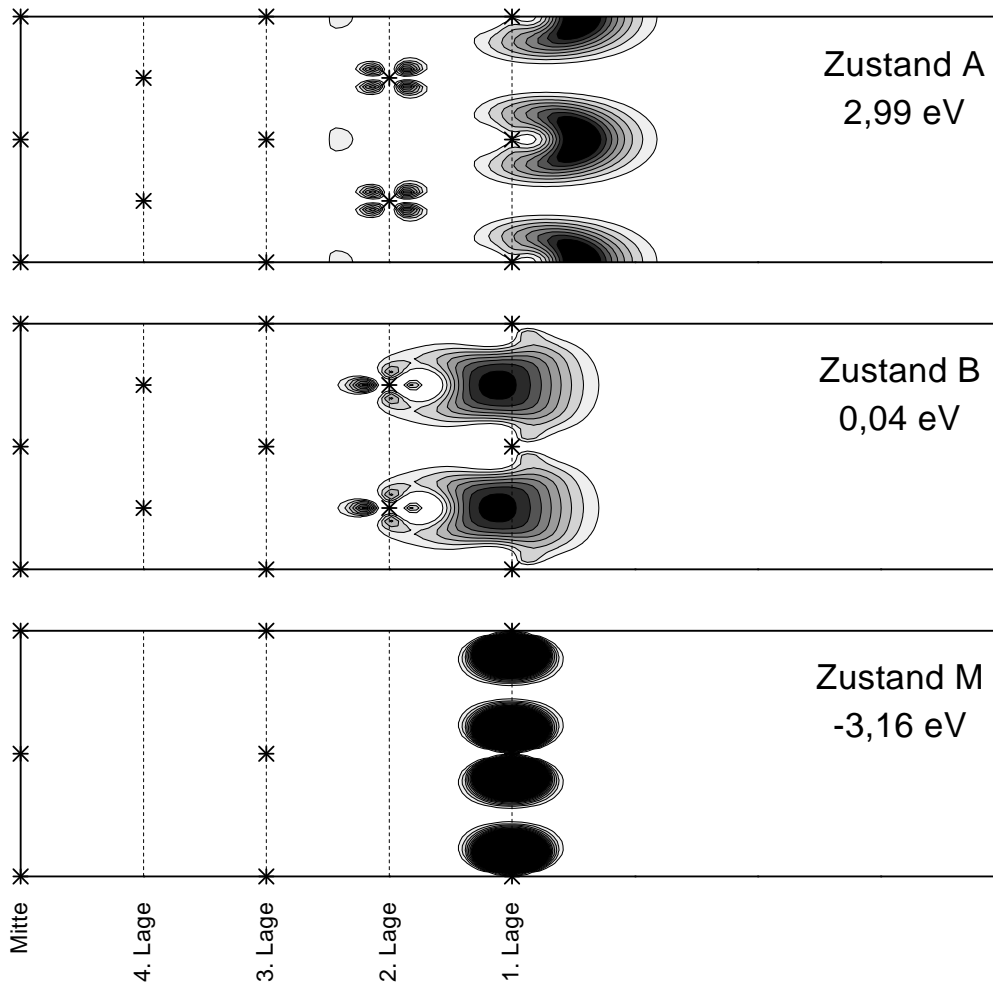


Abbildung 6.3: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Oberflächenzustände der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche. Die Schnittebenen sind im Text erklärt. Gezeigt wird nur die Hälfte der Einheitszelle der Slab-Rechnungen: Die Sterne markieren die Orte der Atome; auf der rechten Seite befindet sich das Vakuumgebiet. Schwarze (weiße) Flächen bedeuten hohe (niedrige) Dichte. Die Graustufung erfolgt linear. Zu jedem Zustand ist die Energie relativ zur Fermienergie angegeben.

Abb. 6.4). Zustand B ist oberhalb der Atome der zweiten Lage in den vierfach koordinierten Adsorptionsplätzen der Ag(100)-Oberfläche lokalisiert. Zustand A ist dagegen oberhalb der Oberflächenatome lokalisiert und reicht damit weiter in das Vakuum hinein. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten nehmen für beide Zustände zum Kristallinneren hin schnell ab. Zustand A besitzt vorwiegend  $s$ -Symmetrie bzw. Zustand B  $p_{x,y}$ -Symmetrie bezüglich der Atome an der Oberfläche [73]. Der  $d$ -artige Oberflächenzustand M ist vollständig an den Oberflächenatomen lokalisiert und besitzt ungerade Symmetrie bezüglich der oben beschriebenen Schnittebene entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ . In Abb. 6.3 wird dieser Zustand daher in einer Schnittebene gezeigt, die parallel zu  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$  liegt und wieder die Oberflächenatome enthält. Die ungerade Symmetrie wird in winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten mit polarisierter Strahlung bestätigt [71].

### 6.1.2 Ag(100)-Oberfläche mit Adsorbat

Es werden nun die Oberflächenzustände der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Struktur behandelt. Es soll geklärt werden, wie diese Zustände mit den Oberflächenzuständen der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche in Verbindung stehen. Da es mit Bandstrukturmethoden nicht möglich ist, die Zunahme der Bedeckung kontinuierlich zu durchlaufen, ist eine Zuordnung der Oberflächenzustände mit und ohne Adsorption erschwert; sie erfolgt in diesen Untersuchungen anhand eines Vergleichs der Ladungsdichten.

Mit der Vergrößerung der Einheitszelle für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur wird die Oberflächen-Brillouin-Zone zurückgefaltet. Dies ist in Abb. 6.4 graphisch dargestellt. Um die Hochsymmetriepunkte der ein- bzw. zweiatomigen Oberflächen-Einheitszellen besser unterscheiden zu können, erhalten die Hochsymmetriepunkte der  $c(2 \times 2)$ -Zelle den Index  $c(2 \times 2)$ . Mit dem Zurückfalten der Brillouin-Zone fallen die beiden  $\bar{X}$ -Punkte der Ag(100)-Oberfläche am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt aufeinander. Die Bandlücken der  $\bar{X}$ -Punkte finden sich somit am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt wieder. Der  $\bar{M}$ -Punkt trifft am  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt mit dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zusammen, so dass beide Hochsymmetriepunkte in der vergrößerten Zelle gegenseitig ihre Bandlücken verdecken. Bei einer Zuordnung der Oberflächenzustände am  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt muss daher auf die Phase der Zustände geachtet werden. Es werden nun nacheinander die Oberflächenzustände des  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ - und des  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punktes vorgestellt.

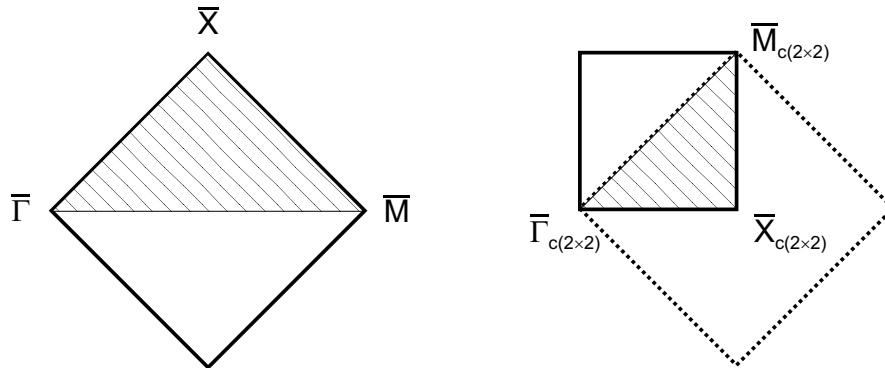


Abbildung 6.4: Die Brillouin-Zonen der ein- (links) und zweiatomigen (rechts) Oberflächen-Einheitszelle. Die irreduziblen Anteile sind schraffiert. Buchstaben ohne Index bezeichnen die Hochsymmetriepunkte der einatomigen Einheitszelle.

#### 6.1.2.1 $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt

In den Rechnungen zur  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur treten in den Bandlücken am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt vier Oberflächenzustände auf, die mit SOM-B1, SOM-B, SOM-B2 und SOM-C bezeichnet werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dieser Zustände sind in Abb. 6.6 und Abb. 6.7 wieder in der Schnittebene dargestellt, die bereits bei der Diskussion der Zustände am  $\bar{X}$ -Punkt der unbedeckten Oberfläche verwendet wurde. Es ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der Zellenvergrößerung diese Schnittebene in der Einheitszelle in zwei Ebenen aufspaltet, die nicht äquivalent sind, da sie einmal die Chloratome, das andere Mal die unbesetzten Adsorptionsplätze der Ag(100)-Oberfläche schneiden. In Abb. 6.5 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt. Die Zustände SOM-B1 und SOM-B2 sind im Bereich der besetzten Adsorptionsplätze lokalisiert und besitzen in den unbesetzten Adsorptionsplätzen keine nennenswerte Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zustand SOM-B dagegen ist in den unbesetzten Plätzen lokalisiert und besitzt in den besetzten Plätzen keine nennenswerte Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In Abb. 6.6 werden daher nur die jeweils relevanten Schnittebenen gezeigt. Da Zustand SOM-C in beiden Schnittebenen vorhanden ist, werden in Abb. 6.7 für diesen Zustand beide Ebenen gezeigt. Zustand SOM-C ist zweifach entartet, während die anderen drei Zustände nicht entartet sind.

Bei Zustand SOM-B handelt es sich offensichtlich um den Zustand B der unbedeckten Oberfläche, der trotz einer Bedeckung von einer halben Monolage weiterhin

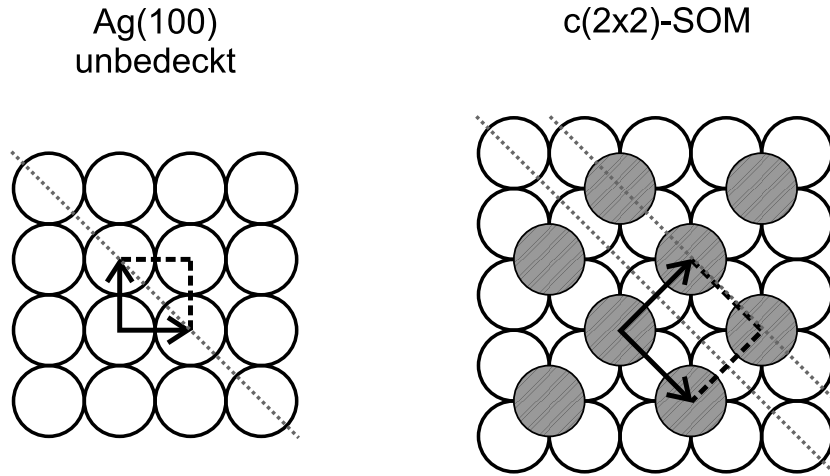


Abbildung 6.5: Schnittebenen durch die Einheitszellen der unbedeckten Oberfläche bzw. der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur. Für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur gibt es zwei Schnittebenen entlang  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ , die nicht äquivalent sind.

in den unbesetzten Adsorptionsplätzen existiert. Seine Energie ändert sich durch die Anwesenheit des Adsorbats nicht. In den mit Chlor besetzten Adsorptionsplätzen befinden sich die Zustände SOM-B1 und SOM-B2, die an einer Bindung mit dem Adsorbat beteiligt sind. In beiden Fällen besitzt der Beitrag des Chlors  $p_z$ -Charakter und die Energien dieser Zustände liegt in etwa symmetrisch ober- und unterhalb des Zustandes B. Der Knoten in der Ladungsverteilung des unbesetzten Zustandes SOM-B1 zwischen Oberfläche und Adsorbat lässt auf einen antibindenden Zustand schließen, während für Zustand SOM-B2 die Ladungsanhäufung zwischen Oberfläche und Adsorbat auf einen bindenden Zustand hinweist. Bei Zustand SOM-B2 kann es sich somit nicht um einen reinen Zustand aus dem  $d$ -Band handeln, der durch die Wechselwirkung mit dem Adsorbat in das  $sp$ -Band angehoben wird, obwohl überwiegend  $d$ -artige Beiträge zur Ladungsdichte zu erkennen sind. Es liegt hier vielmehr ein bindender Zustand des  $sp$ -Bandes vor, der zusätzlich mit einem Zustand aus dem  $d$ -Band hybridisiert. Die Ladungsverteilung des Zustandes SOM-B1 zeigt große Ähnlichkeit mit dem Zustand B. Da Zustand B in der  $c(2 \times 2)$ -Zelle zweifach entartet sein müsste, jedoch Zustand SOM-B in der Bandstruktur nur einfach erscheint, ist es naheliegend, davon auszugehen, dass Zustand B in den besetzten Adsorptionsplätzen eine Bindung mit dem Chlor eingeht und in die Zustände SOM-B1 und SOM-B2 aufspaltet. Aufgrund der Wechselwirkung mit den Chloratomen treten nun

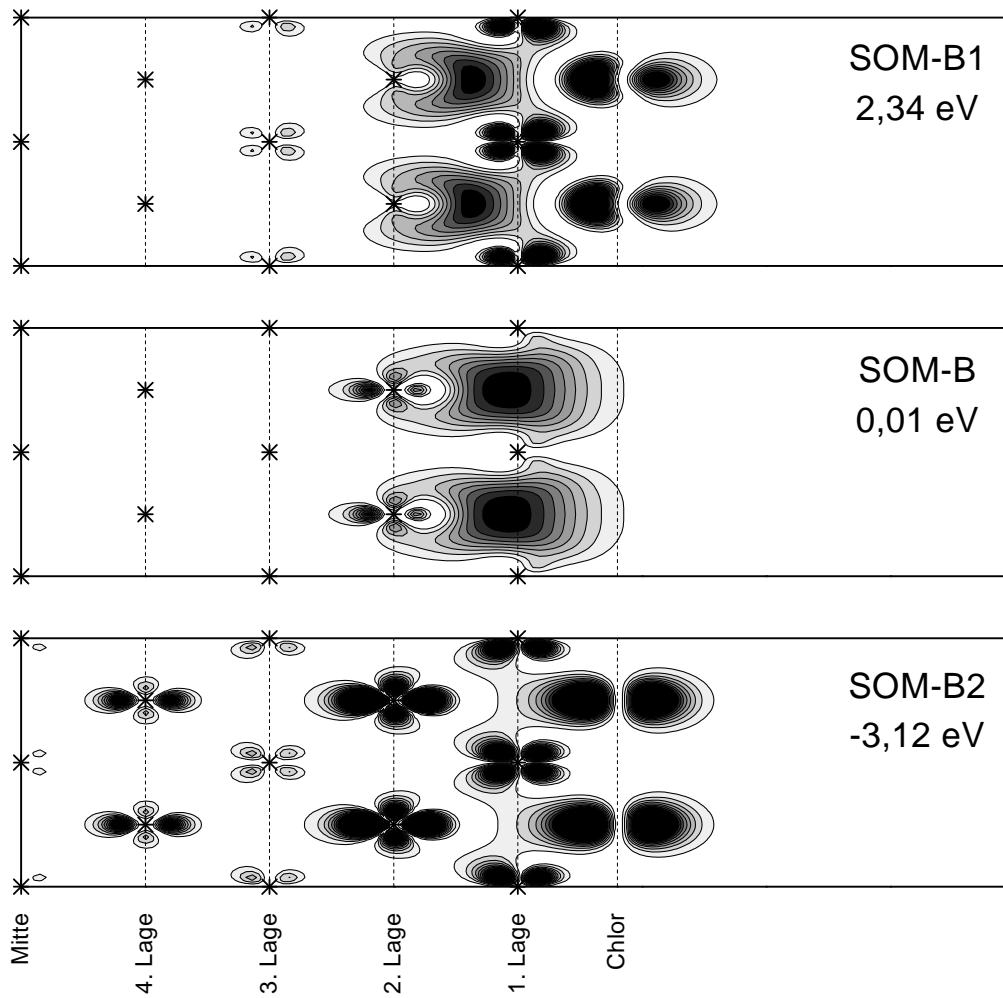


Abbildung 6.6: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für drei der vier Oberflächenzustände der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt. Für jeden Zustand wird nur eine Schnittebene gezeigt, die im Falle der Zustände SOM-B1/SOM-B2 (SOM-B) die besetzten (unbesetzten) Adsorptionsplätze schneidet. Für weitere Erläuterungen: siehe Abb. 6.3 und Text.



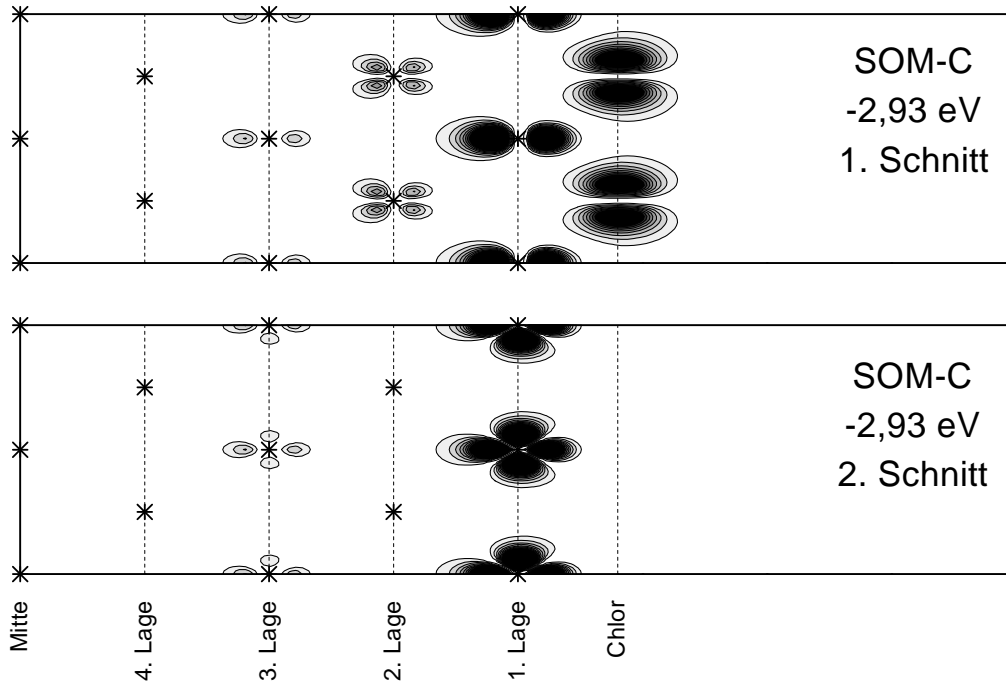


Abbildung 6.7: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des vierten Oberflächenzustandes der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt. Dieser Zustand besitzt in beiden Schnittebenen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für weitere Erläuterungen: siehe Abb. 6.3 und Text.

auch  $d$ -artige Beiträge zur Ladungsdichte an den Silberatomen der Oberfläche auf.

Unmittelbar oberhalb des Zustandes SOM-B2 befindet sich der antibindende Zustand SOM-C, der überwiegend Silber- $4d$ - und Chlor- $3p_{x,y}$ -Beiträge enthält (vgl. Abb. 6.7). Es handelt sich um einen Zustand des  $d$ -Bandes, der durch die Bindung mit dem Adsorbat in das  $sp$ -Band angehoben wird. Ein dazu passender bindender Zustand ist in den Bandlücken nicht zu finden. Ebenso kann kein Zustand gefunden werden, der mit Zustand A vergleichbar wäre.

Um den Mechanismus der Aufspaltung der Oberflächenzustände besser zu verstehen, werden die Oberflächenzustände des  $\bar{X}$ -Punktes auch für eine Bedeckung von einer Monolage untersucht. In den Bandlücken befinden sich die vier Oberflächenzustände  $p(1 \times 1)$ -B1,  $p(1 \times 1)$ -D,  $p(1 \times 1)$ -B2 und  $p(1 \times 1)$ -C, die in Abb. 6.8 wieder in den bereits bekannten Schnittebenen parallel zu  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  dargestellt sind. Da diese Struktur eine einatomige Oberflächen-Einheitszelle besitzt, spalten die Schnittebe-

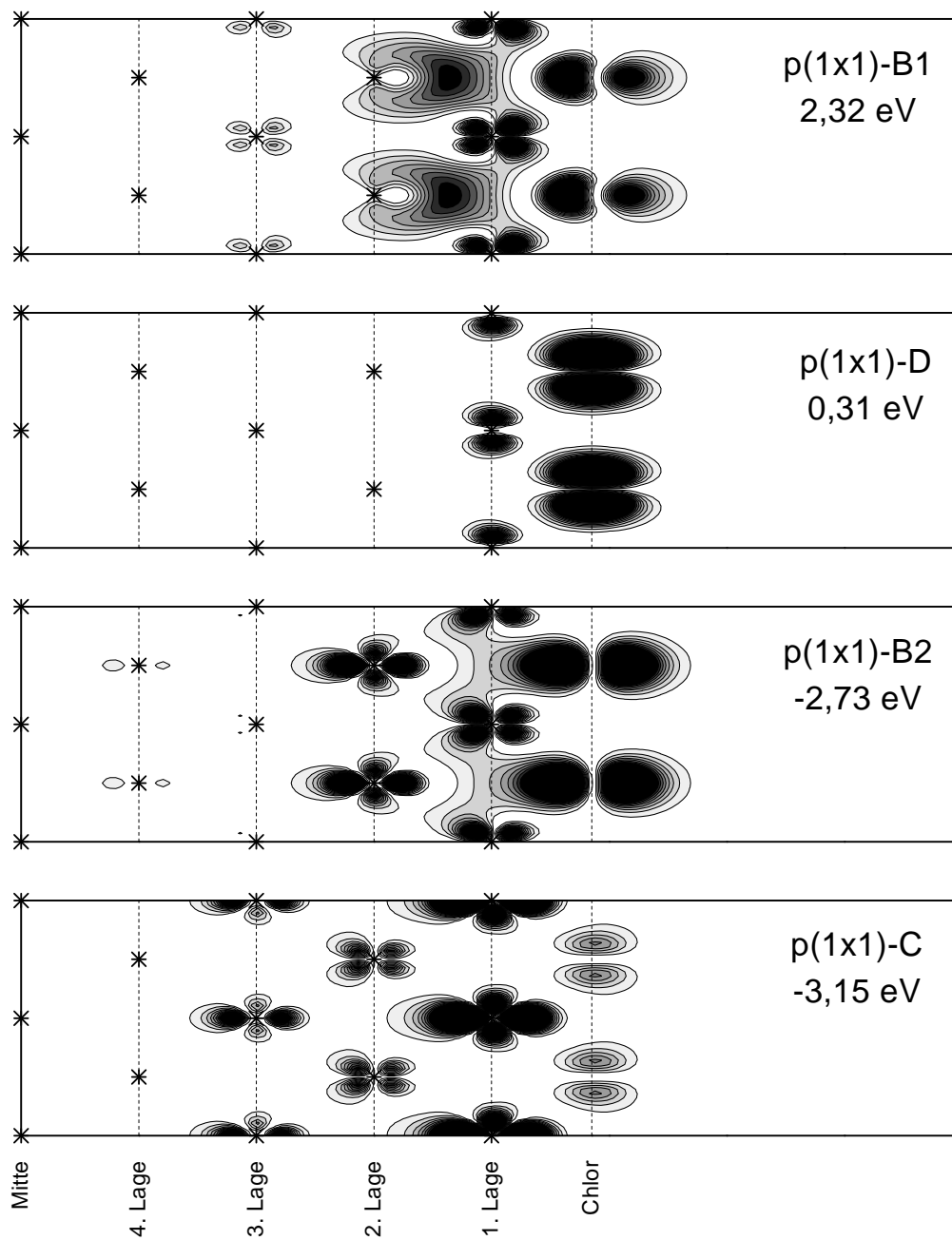


Abbildung 6.8: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die vier Oberflächenzustände der  $p(1 \times 1)$ -Überstruktur am  $\bar{X}$ -Punkt. Für weitere Erläuterungen: siehe Abb. 6.3 und Text.

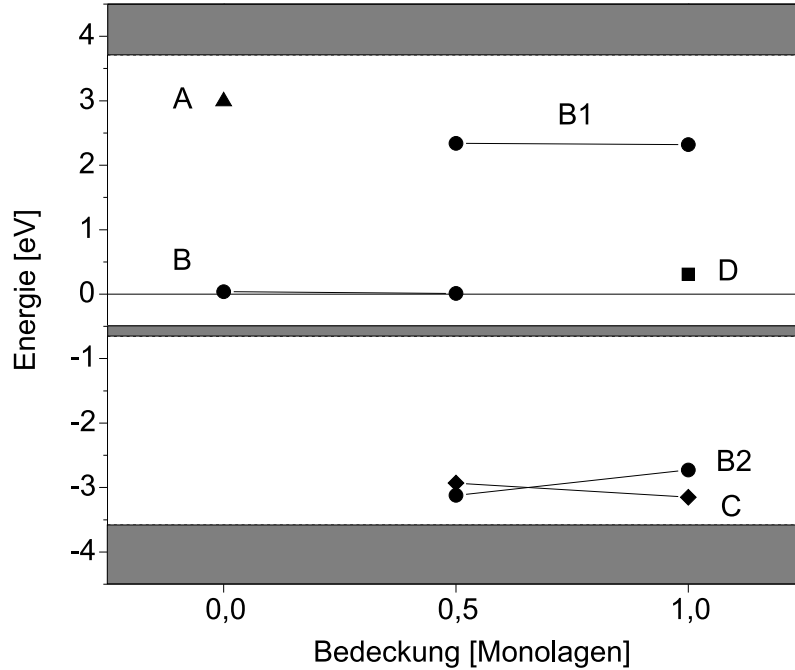


Abbildung 6.9: Die Energien der Oberflächenzustände am  $\bar{X}$ - bzw.  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt für die in diesem Abschnitt untersuchten Überstrukturen. Die Linien dienen nur zur Führung des Auges. Die Buchstaben beziehen sich auf die im Text eingeführte Nomenklatur. Graue Flächen deuten die Kristallbänder an.

nen hier nicht auf. Die Ladungsverteilung der Zustände p(1×1)-B1 und p(1×1)-B2 entsprechen denen der Zustände SOM-B1 und SOM-B2. Da nun alle Adsorptionsplätzen der Ag(100)-Oberfläche besetzt sind, findet man diese Zustände auch in allen Adsorptionsplätzen. Ebenfalls vorhanden ist wieder ein Zustand (p(1×1)-C), dessen Ladungsverteilung überwiegend Ag-4d- und Cl-3 $p_{x,y}$ -Charakter besitzt. Seine Verteilung ähnelt einer Überlagerung der beiden Schnittebenen des Zustandes SOM-C (vgl. Abb. 6.7) und wird daher als äquivalent zu diesem angesehen. Für den Zustand p(1×1)-D, der nahezu ausschließlich aus Cl-3 $p_{x,y}$ -Orbitalen besteht, gibt es keinen direkt vergleichbaren Zustand der SOM-Überstruktur bzw. der unbedeckten Oberfläche. Es fällt jedoch auf, dass dieser Zustand ebenfalls  $p_{x,y}$ -Charakter besitzt wie der Zustand B und im selben Energiebereich liegt. Ein Zustand A konnte auch für diese Bedeckung nicht gefunden werden.

Abb. 6.9 fasst die Energien der Oberflächenzustände des  $\bar{X}$ -Punktes in Abhängigkeit von den behandelten Bedeckungen schematisch zusammen. Für die unbedeckte

Oberfläche sind die Zustände A und B eingezeichnet. Zustand A ist bei den untersuchten Chlorbedeckungen in den Bandlücken nicht mehr vorhanden. Zustand B, der dicht oberhalb der Fermienergie liegt, existiert auch bei einer halben Monolage mit nahezu konstanter Energie in den unbesetzten Adsorptionsplätzen (SOM-B). In den besetzten Adsorptionsplätzen ist dieser Zustand an einer Bindung mit dem Adsorbat beteiligt und spaltet in einen bindenden (SOM-B2) und antibindenden (SOM-B1) Zustand auf, die in erster Näherung symmetrisch um den ursprünglichen Zustand B liegen. Eine Asymmetrie in der Aufspaltung kann durch die Hybridisierung des Zustandes SOM-B2 mit einem *d*-artigen Zustand erklärt werden. Unmittelbar oberhalb des bindenden Zustandes tritt ein neuer Oberflächenzustand auf (SOM-C). Es handelt sich um einen Zustand des *d*-Bandes, der durch eine Bindung mit dem Adsorbat in die Bandlücke gehoben wird.

Beim Übergang zu einer Monolage spaltet der gesamte Zustand B in die Zustände  $p(1\times 1)$ -B1 und  $p(1\times 1)$ -B2 auf, die den aufgespaltenen Zuständen bei einer halben Monolage entsprechen: Die antibindenden Zustände besitzt erwartungsgemäß dieselbe Energie; eine Energieverschiebung der bindenden Zustände lässt sich durch die Hybridisierung mit einem weiteren Zustand verstehen. Es tritt wieder ein Zustand auf, der seinen Ursprung im *d*-Band hat ( $p(1\times 1)$ -C) und mit Zustand SOM-C vergleichbar ist. Neu hinzu kommt der Zustand  $p(1\times 1)$ -D, der einem Chlorband angehört.

### 6.1.2.2 $\bar{\Gamma}_{c(2\times 2)}$ -Punkt

Es werden nun die Oberflächenzustände am  $\bar{\Gamma}_{c(2\times 2)}$ -Punkt der  $c(2\times 2)$ -SOM-Überstruktur behandelt. An diesem Hochsymmetriepunkt, an dem der  $\bar{\Gamma}$ - und  $\bar{M}$ -Punkt der unbedeckten (100)-Oberfläche aufeinanderfallen, werden die drei Oberflächenzustände SOM-E, SOM-F und SOM-M gefunden. Der unbesetzte Zustand SOM-E liegt 2,53 eV über der Fermienergie. Es handelt sich um einen antibindenden Zustand zwischen einem *sp*-artigen Kristallzustand und einem  $p_z$ -Adsorbat-Orbital. Die Ladungsdichte wird in Abb. 6.10 wieder in den zu  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  parallelen Schnittebenen dargestellt. Die Analyse der Phase zeigt, dass es sich um einen Zustand des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes handelt, der durch die Bindung mit dem Adsorbat in die Bandlücke des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes gehoben wird (vgl. Abb. 6.1). Die beiden anderen besetzten Zustände SOM-F und SOM-M liegen unterhalb der Fermienergie. Zustand SOM-F mit einer Energie von -2,27 eV ist ein zweifach entarteter, *d*-artiger Zustand, der eine Bindung mit  $p_{x,y}$ -Adsorbat-Orbitalen eingeht. Es handelt sich wieder um einen antibindenden

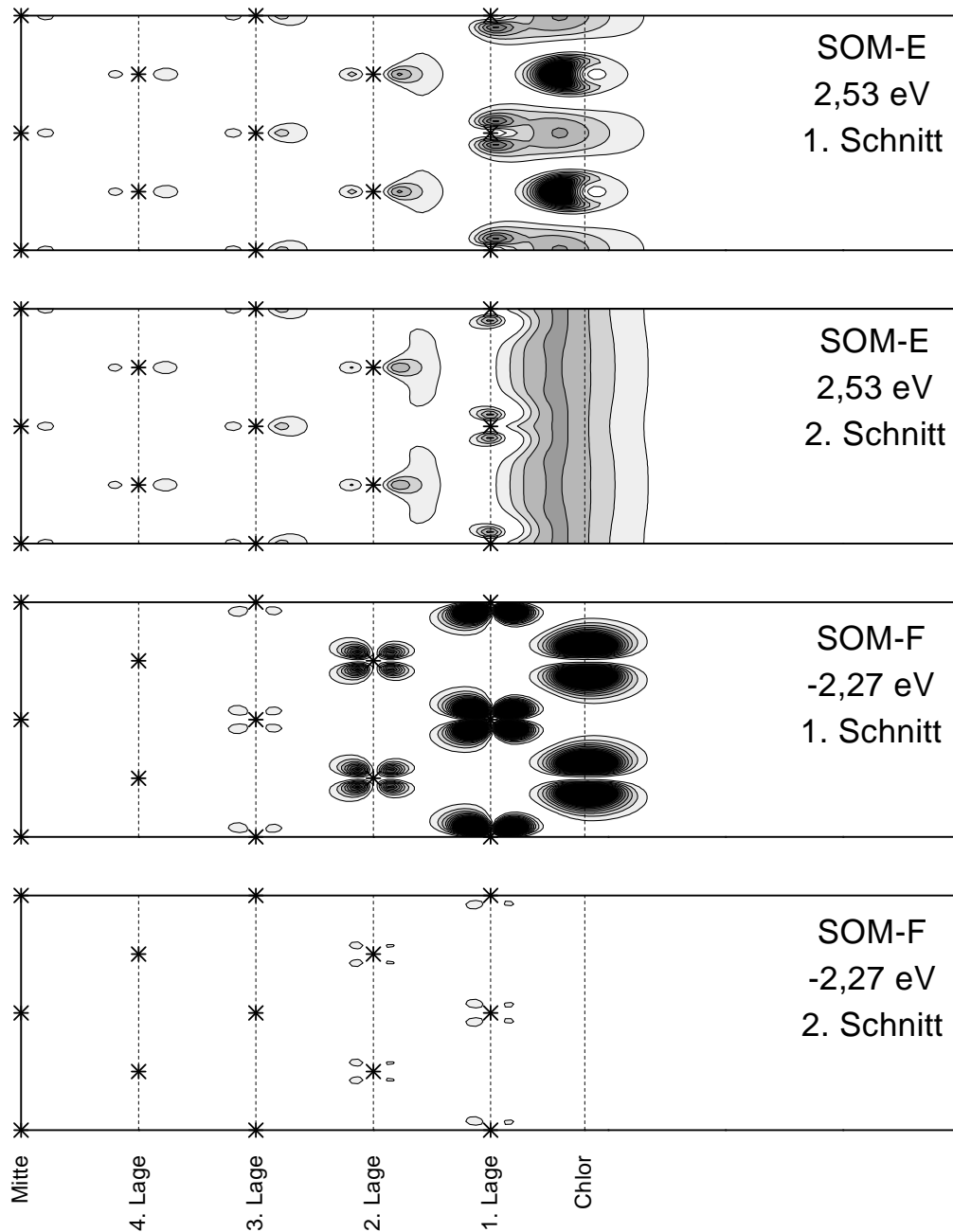


Abbildung 6.10: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von zwei der drei Oberflächenzustände der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur am  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt. Für jeden Zustand werden die beiden Schnittebenen entlang  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  gezeigt. Für weitere Erläuterungen: siehe Abb. 6.3 und Text.

Zustand des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes. Obwohl dieser Zustand im Bereich des Kristallbandes des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes liegt (vgl. Abb. 6.1), zeigt er eine starke Lokalisierung an der Oberfläche. Direkt oberhalb des  $d$ -Bandes bei -3,11 eV befindet sich der Zustand SOM-M. Dieser Zustand ist nicht an einer Bindung mit dem Chlor beteiligt; er zeigt  $d$ -Charakter und ist dem  $\bar{M}$ -Punkt zuzuordnen. Seine Ladungsverteilung entspricht der des Zustandes M der unbedeckten Oberfläche in Abb. 6.3, und er besitzt ebenfalls ungerade Symmetrie zur Schnittebene entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ . Zustand SOM-M ist offensichtlich äquivalent zu Zustand M, der somit auch bei Anwesenheit einer gesättigten Überstruktur existiert. Er ist nicht an einer Bindung mit dem Adsorbat beteiligt, sondern behält seine ursprüngliche Energie bei.

Die unterhalb der Fermienergie liegenden Oberflächenzustände des  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punktes können mit winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (ARPES) von Goldmann und Bartels [71, 53] verglichen werden. Abb. 6.11 zeigt ein ARPES-Spektrum, das unter einem Emissionswinkel von  $57^\circ$  in Abhängigkeit von der Chlorbedeckung aufgenommen wurde. Diese Messung liefert damit die Zustandsdichte des  $\bar{M}$ -Punktes im Falle der unbedeckten Oberfläche bzw. des  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punktes bei gesättigter Bedeckung. Ohne Bedeckung ist ein *Peak* S in der Nähe des  $d$ -Bandes zu erkennen, der dem Zustand M zugeordnet wird. Bereits bei niedrigen Bedeckungen verschwindet dieser *Peak* im Spektrum. Mit zunehmender Bedeckung erscheinen zwei neue Strukturen, die in Abb. 6.11 mit „A“ und „B“ gekennzeichnet sind. Der äußerst schwache *Peak* B ist vermutlich auf eine nicht vollständig perfekte Oberflächenpreparation zurückzuführen [72]. Da in den Rechnungen kein vergleichbarer Zustand zu finden ist, wird er daher nicht diskutiert. Der ausgeprägte *Peak* A zeigt ein zweidimensionales Verhalten im  $\vec{k}$ -Raum, was auf einen Oberflächenzustand schließen lässt. Bei maximaler Bedeckung liegt er bei -2,84 eV und verschiebt sich zum  $\bar{X}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt hin um 0,19 eV in Richtung Fermikante. In ARPES-Messungen mit linear polarisierter Strahlung zeigt er zwischen den Hochsymmetriepunkten  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$  und  $\bar{X}_{c(2 \times 2)}$  ungerade Symmetrie bezüglich der senkrecht zur Oberfläche liegenden Spiegelebene parallel zu  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ .

Der *Peak* A wird mit dem Zustand SOM-F in Verbindung gesetzt, da beide unter Berücksichtigung des in LDA verschobenen  $d$ -Bandes im gleichen Energiebereich liegen: Sowohl *Peak* A als auch Zustand SOM-F befinden sich  $\approx 1$  eV über dem Beginn des  $d$ -Bandes. Die beobachtete Verschiebung des *Peaks* A zwischen den Punkten  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$  und  $\bar{X}_{c(2 \times 2)}$  kann anhand der LDA-Bandstruktur nachvollzogen werden: Der berechnete Energieunterschied von 0,27 eV stimmt gut mit dem Experiment überein. Ebenso wird in den Rechnungen die experimentell gefundene Symmetrie des *Peaks*

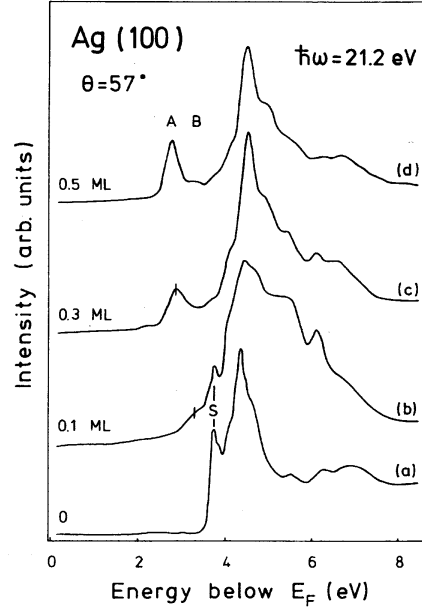


Abbildung 6.11: Photoemissionsspektrum der Ag(100)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Chlorbedeckung. Ein Emissionswinkel von  $57^\circ$  entspricht dem  $\bar{M}$ -Punkt der unbedeckten Oberfläche (a) bzw. dem  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt bei einer Bedeckung von 0,5 Monolagen (d). Entnommen aus [71].

bestätigt. Zustand M ist im Falle der unbedeckten Oberfläche im ARPES-Spektrum vorhanden (Peak S). Obwohl er in den Rechnungen auch bei gesättigter Bedeckung gefunden wird, ist er im gemessenen Spektrum unterdrückt. Matrixelementeffekte können als Ursache ausgeschlossen werden, da dieser Zustand bei einer gesättigten Bedeckung keine Bindung mit dem Adsorbat eingeht. Möglich hingegen wäre es, dass die Photoelektronen an der Überstruktur gebeugt werden und somit für den gewählten Emissionswinkel eine Unterdrückung der Intensitäten auftritt.

Die Zuordnungen, die für die Oberflächenzustände mit und ohne Adsorbatbedeckung anhand der Ladungsdichten gefunden wurden, sollen nun mit einem einfachen Tight-Binding-Modell überprüft werden.

### 6.1.3 Tight-Binding Modell

Um das Tight-Binding-Modell möglichst einfach zu halten, wird die Wechselwirkung unter den Atomen auf die ersten Nachbarn beschränkt. Es werden in der nachfolgen-

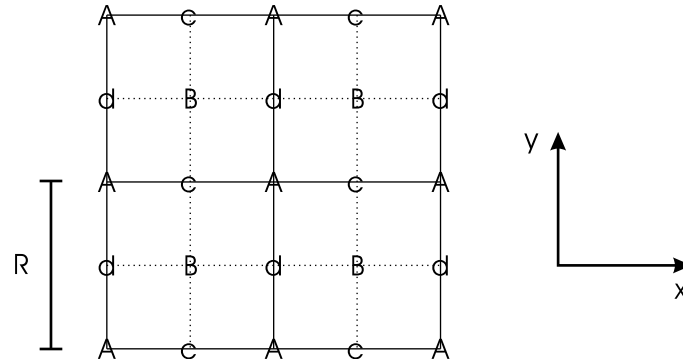


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der verwendeten Einheitszelle (Es werden vier Einheitszelle gezeigt). Kleinbuchstaben stehen für die Oberflächenatome, Großbuchstaben für die Adsorptionsplätze. Bei der SOM-Überstruktur ist nur einer der Plätze A und B mit einem Chloratom besetzt. Die Kantenlänge der Einheitszelle entspricht gerade der Gitterkonstanten R.

den Betrachtung nur die Atome der Oberfläche und die Adsorptionsplätze berücksichtigt. Die Reduktion des Substrats auf eine Atomlage ist keine schwerwiegende Näherung, da nur Oberflächenzustände behandelt werden sollen. Die Diskussion erfolgt in der Einheitszelle der  $c(2 \times 2)$ -Struktur, die in Abb. 6.12 schematisch dargestellt ist. Das Modell umfasst zwei Oberflächenatome  $c$  und  $d$  und zwei Adsorptionsplätze  $A$  und  $B$  in der Einheitszelle: Wenn nur ein Adsorptionsplatz besetzt ist, dann liegt eine  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur vor; wenn beide Plätze belegt sind, entspricht dies einer Bedeckung von einer Monolage; sind dagegen beide Plätze unbesetzt, dann handelt es sich um eine unbedeckte Oberfläche. Der Ursprung des Koordinatensystems, das in Abb. 6.12 angegeben ist, soll für die folgende Diskussion an einem Adsorptionsplatz  $A$  liegen. Die symmetrische Hamiltonmatrix für dieses System lautet im Tight-Binding-Formalismus:

$$\begin{pmatrix} \langle AA \rangle & \langle Ac \rangle & \langle Ad \rangle & \langle AB \rangle \\ \vdots & \langle cc \rangle & \langle cd \rangle & \langle cB \rangle \\ \vdots & \vdots & \langle dd \rangle & \langle dB \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \langle BB \rangle \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$\langle \dots \rangle$  sind die Tight-Binding-Hamilton-Matrixelemente. Für die Oberflächenatome werden in diesem Modell  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitale berücksichtigt. Diese Orbitale entsprechen den in den Rechnungen enthaltenen Valenzelektronen des Silbers. Da Chlor im



betrachteten Energiebereich nur über seine  $3p$ -Orbitale mit der Oberfläche wechselwirkt, werden in diesem Modell an den Adsorbatplätzen nur  $p$ -Orbitale behandelt. Die sogenannten „on site“-Terme  $\langle AA \rangle$  und  $\langle BB \rangle$  sind dann Diagonalmatrizen der Dimension drei bzw.  $\langle cc \rangle$  und  $\langle dd \rangle$  der Dimension neun. Eine Wechselwirkung der Atome an den Orten  $A, B, c$  bzw.  $d$  erfolgt über die Nebendiagonalelemente in (6.1). Es soll nun untersucht werden, wie die Orbitale der Adsorbatatome an die Orbitale der Oberflächenatome ankoppeln und welchen Einfluss die Besetzung der Adsorptionsplätze  $A$  und  $B$  auf diese Kopplung besitzt.

Die Nebendiagonalelemente  $\langle AB \rangle$  in (6.1), die aus Symmetriegründen äquivalent zu den Elementen  $\langle cd \rangle$  sind, können über (3.18) und (3.19) berechnet werden und lauten in dem oben beschriebenen Koordinatensystem:

$$\langle AB \rangle = e^{i(k_x+k_y)\frac{R}{2}} \left\{ \binom{B}{A} + e^{-ik_x R} \binom{B}{A} + e^{-ik_y R} \binom{A}{B} + e^{-i(k_x+k_y)R} \binom{A}{B} \right\} \quad (6.2)$$

$\binom{B}{A}$  sind die Zwei-Zentren-Integrale; schematisch wird die Stellung der Orbitale zueinander dargestellt. Die Matrixelemente  $\langle Ad \rangle$ , die aus Symmetriegründen äquivalent zu  $\langle Bc \rangle$  sind, berechnen sich analog und lassen sich unter Berücksichtigung der Symmetrie bei Vertauschen der Orbitale vereinfachen:

$$\begin{aligned} \langle Ad \rangle &= e^{ik_y \frac{R}{2}} \left\{ \binom{A}{d} + e^{-ik_y R} \binom{d}{A} \right\} \\ &= \begin{cases} 2 \cos(k_y \frac{R}{2}) \binom{A}{d} & , \text{ wenn } \binom{A}{d} = \binom{d}{A} \\ 2i \sin(k_y \frac{R}{2}) \binom{A}{d} & , \text{ wenn } \binom{A}{d} = -\binom{d}{A} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Matrixelemente  $\langle Ac \rangle$ , die aus Symmetriegründen wieder den Elementen  $\langle Bd \rangle$  entsprechen, lauten:

$$\begin{aligned} \langle Ac \rangle &= e^{ik_x \frac{R}{2}} \left\{ \binom{Ac}{cA} + e^{-ik_x R} \binom{cA}{Ac} \right\} \\ &= \begin{cases} 2 \cos(k_x \frac{R}{2}) \binom{Ac}{cA} & \text{ wenn } \binom{Ac}{cA} = \binom{cA}{Ac} \\ 2i \sin(k_x \frac{R}{2}) \binom{Ac}{cA} & \text{ wenn } \binom{Ac}{cA} = -\binom{cA}{Ac} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Tab. 6.1 gibt Auskunft, für welche Orbitalkombinationen bei Vertauschen der Plätze ein Phasensprung auftritt. Die Orientierung der Orbitale bezieht sich dabei auf das Koordinatensystem in Abb. 6.12.

Im Tight-Binding-Modell werden nun zuerst die Oberflächenzustände des  $\bar{X}$ - bzw.  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punktes behandelt. Der Vergleich der Ladungsdichten und der Energien hat gezeigt, dass der Zustand B der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche bei Anwesenheit einer  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur in drei Zustände aufspaltet. In den besetz-

		$\begin{pmatrix} A \\ d \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} d \\ A \end{pmatrix}$ bzw. $\begin{pmatrix} B \\ c \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} c \\ B \end{pmatrix}$								
$A, B \downarrow$	$c, d \rightarrow$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{3z^2-r^2}$
	$p_x$	0	+	0	0	0	-	+	0	0
	$p_y$	-	0	+	-	-	0	0	+	-
	$p_z$	+	0	-	+	+	0	0	-	+

		$(Ac) \rightarrow (cA)$ bzw. $(Bd) \rightarrow (dB)$								
$A, B \downarrow$	$c, d \rightarrow$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{3z^2-r^2}$
	$p_x$	-	+	0	-	-	0	+	0	-
	$p_y$	0	0	+	0	0	-	0	+	0
	$p_z$	+	-	0	+	+	0	-	0	+

Tabelle 6.1: Phasenbeziehung bei Vertauschen der Orbitale. + bedeutet kein Phasensprung, - eine Phasensprung von  $\pi$ . Orbitalkombinationen, für die die Integrale  $(\cdot)$  bzw.  $(\cdot)$  aus Symmetriegründen null sind, sind mit 0 gekennzeichnet. Für die Berechnung dieser Tabelle ist zu beachten, dass die Orbitalplätze A und B nicht in derselben Atomlage wie c und d sitzen. Für die Orientierung der Orbitale gilt das Koordinatensystem aus Abb. 6.12.

ten Adsorptionsplätzen nimmt er an einer Bindung mit dem Adsorbat teil und spaltet auf. In den unbesetzten Plätzen existiert er mit unveränderter Energie weiter. Diese Beobachtung soll im Tight-Binding-Modell diskutiert werden. Am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt lautet der reziproke Gittervektor:

$$\vec{k} = \left( \frac{\pi}{R}, \frac{\pi}{R}, 0 \right) \quad (6.5)$$

In Tab. 6.2 sind für diesen Hochsymmetriepunkt die Elemente der Matrizen  $\langle AB \rangle$  bzw.  $\langle cd \rangle$  zusammengefasst, die über (6.2) bestimmt wurden. Für die nachfolgende Diskussion ist dabei nur von Bedeutung, ob diese Elemente null sind oder nicht. Die Matrixelemente  $\langle Ad \rangle$  bzw.  $\langle Ac \rangle$ , die die Wechselwirkung der Adsorbatlage mit der Oberfläche beschreiben, sind im Allgemeinen nur dann null, wenn für die Vertauschung der Orbitalanordnung  $\begin{pmatrix} A \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d \\ A \end{pmatrix}$  bzw.  $(Ac) = (cA)$  gilt (siehe (6.3) und (6.4)).

Zuerst wird der Einfluss eines  $p_z$ -Adsorbat-Orbitals untersucht. Aus Tab. 6.1 kann leicht abgelesen werden, dass ein  $p_z$ -Adsorbat-Orbital am Adsorptionsplatz A

	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{3z^2-r^2}$
$s$	0	0	0	0	0	×	0	0	0
$p_x$	0	0	×	0	0	0	0	0	0
$p_y$	0	×	0	0	0	0	0	0	0
$p_z$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$d_{xy}$	×	0	0	0	0	0	0	0	×
$d_{xz}$	0	0	0	0	0	0	0	×	0
$d_{yz}$	0	0	0	0	0	0	×	0	0
$d_{3z^2-r^2}$	0	0	0	0	0	×	0	0	0

Tabelle 6.2: Die Elemente der Matrizen  $\langle cd \rangle$  bzw.  $\langle AB \rangle$  am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt. Die Kreuze markieren die Elemente, die von null verschieden sind. Die Matrix  $\langle AB \rangle$  beschränkt sich im Tight-Binding-Modell auf die  $p$ -Orbitale.

ausschließlich mit den Orbitalen  $p_y$  und  $d_{yz}$  am Ort  $d$  und mit den Orbitalen  $p_x$  und  $d_{xz}$  am Ort  $c$  wechselwirkt, da nur diese Matrixelemente nach (6.3) und (6.4) von null verschieden sind. Ein  $p_z$ -Orbital am Ort  $B$  dagegen koppelt nur an die Orbitale  $p_y$  und  $d_{yz}$  am Ort  $c$  und an die Orbitale  $p_x$  und  $d_{xz}$  am Ort  $d$  an, d. h. die beiden  $p_z$ -Orbitale an den Orten  $A$  und  $B$  wechselwirken nicht mit denselben Oberflächen-Orbitalen. Aus Tab. 6.2 folgt, dass die beiden  $p_z$ -Orbitale auch nicht untereinander wechselwirken. Ist die Oberfläche nicht durch ein Adsorbat bedeckt, dann koppelt ein  $p_x$ -Oberflächen-Orbital am Ort  $c$  bzw.  $d$  in diesem Modell nur an das  $p_y$ -Oberflächen-Orbital am Ort  $d$  bzw.  $c$  (siehe Tab. 6.2), d. h. diese beiden Kombinationen von  $p_x$ - und  $p_y$ -Oberflächen-Orbitalen bilden zwei unabhängige Eigenzustände zur Hamiltonmatrix, die in der Energie entartet sind (Dieselbe Aussage gilt auch für die Kombination von  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen). Ein  $p_z$ -Adsorbat-Orbital kann je nach Adsorbatplatz nur an den einen oder an den anderen Eigenzustand ankoppeln. Der entsprechende Zustand spaltet dann auf, ohne den anderen zu beeinflussen. Dies ist gerade der Effekt, der für den Oberflächenzustand B beobachtet wurde, der überwiegend  $p_{x,y}$ -Charakter besitzt und an ein  $p_z$ -Adsorbat-Orbital bindet. Das Tight-Binding-Modell bestätigt also die anhand der Ladungsdichten getroffenen Zuordnungen für diesen Zustand. Da ein  $p_z$ -Adsorbat-Orbital auch an die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Oberflächen-Orbitale bindet, treten diese in den Ladungsdichten der Zustände B1/B2 deutlich hervor (vgl. Abb. 6.6 und Abb. 6.8). Die geringe Energie-

abhängigkeit, die die Zustände B2 in den Pseudopotentialrechnungen vom Grad der Bedeckung zeigen, kann durch eine Wechselwirkung mit tieferen Atomlagen erklärt werden, die in diesem einfachen Modell nicht enthalten sind.

Nun wird der Fall eines  $p_x$ -Adsorbat-Orbitals diskutiert. Aus Tab. 6.1 entnimmt man, dass dieses Orbital nur an diejenigen Oberflächen-Orbitale ankoppeln kann, die nicht mit einem  $p_z$ -Adsorbat-Orbital wechselwirken. Aus Symmetriegründen muss am  $\bar{M}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt ein  $p_x$ -Adsorbat-Orbital mit ein  $p_y$ -Adsorbat-Orbital an demselben Atom entarten. Die Entartung eines Oberflächenzustandes der unbedeckten Oberfläche, die aus der Zellenvergrößerung resultiert, kann somit nicht aufgehoben werden. Nach Tab. 6.2 wechselwirken die  $p_{x,y}$ -Adsorbat-Orbitale zwischen den beiden Adsorptionsplätzen. Die energetische Aufspaltung des Oberflächenzustandes, die durch die Adsorbat-Bindung hervorgerufen wird, hängt also davon ab, ob nur einer oder beide Adsorbatplätze besetzt sind. Dieses Ergebnis ist äquivalent zu der Beobachtung, die zuvor für den Zustand SOM-C gemacht wurde, der einen  $p_{x,y}$ -Beitrag am Adsorbat besitzt.

Zuletzt wird der Zustand M behandelt, der auch bei einer gesättigten Chlor-Bedeckung vorhanden ist, offensichtlich jedoch keine Bindung mit dem Adsorbat eingeht. Der reziproke Gittervektor des  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punktes lautet:

$$\vec{k} = (0, 0, 0) \quad (6.6)$$

In der in Abb. 6.12 dargestellten Einheitszelle besteht Zustand SOM-M aus  $d_{xy}$ -Orbitalen an den Orten  $c$  und  $d$ . Dies sind die einzigen  $d$ -Orbitale, die die beobachtete ungerade Symmetrie erfüllen. Die Ladungsverteilung ist vollständig an den Oberflächenatomen lokalisiert, d. h. dieser Zustand kann in dem einfachen Tight-Binding-Modell besonders gut beschrieben werden. Aus Tab. 6.1 wird wieder abgelesen, dass für die  $d_{xy}$ -Orbitale nur eine Wechselwirkung mit den  $p_x$ - bzw.  $p_y$ -Adsorbat-Orbitalen möglich ist. Ein Vertauschen dieser Orbitale führt zu einem Phasensprung; für diesen Fall sind aber die Hamiltonmatrixelemente  $\langle Ad \rangle$  und  $\langle Ac \rangle$  am  $\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$ -Punkt null. Daraus folgt sofort, dass Zustand SOM-M in diesem Modell nicht an das Adsorbat ankoppeln kann, wie das bereits in den numerischen Rechnungen beobachtet wurde.

Die Zuordnungen der Oberflächenzustände, die zuvor anhand der Ladungsdichten und Energien getroffen wurden, können im Tight-Binding-Modell nachvollzogen werden. Damit zeigt sich, dass das Verhalten der Oberflächenzustände bei Chloradsorption auf Symmetrieeffekte zurückzuführen ist und nicht etwa auf zufällige Matrixelementeffekte. Die Beobachtungen sollten somit auf vergleichbare Systeme

mit ähnlichen Oberflächenzuständen übertragbar sein: Für die Cu(100)-Oberfläche wurden z. B. ebenfalls Oberflächenzustände in der Nähe der Fermienergie am  $\bar{X}$ -Punkt [74] und über dem  $d$ -Band am  $\bar{M}$ -Punkt [75] beobachtet. Bei Chloradsorption bildet sich auch auf dieser Oberfläche eine  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur aus [57].

Die mikroskopischen Rechnungen zu den Oberflächenzuständen der Ag(100)-Oberfläche bei Adsorption von Chlor zeigen, dass selbst bei einer halben Monolage nicht alle Oberflächenzustände durch das Adsorbat unterdrückt werden. Während Zustand M durch das Adsorbat nicht beeinflusst wird, spaltet Zustand B dreifach auf: In den unbesetzten Adsorptionsplätzen wird er durch das Adsorbat ebenfalls nicht beeinflusst, obwohl er in den besetzten Plätzen in einen bindenden und anti-bindenden Zustand aufspaltet. In Experimenten wird oftmals das Unterdrücken von Zuständen bei Adsorbatbedeckung („quenching“) als Nachweismethode für Oberflächenzustände verwendet. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung ist dieses Verfahren zumindest für das System Cl/Ag(100) nicht eindeutig.

Der Oberflächenzustand M wird in Photoemissionsexperimenten nach der Adsorption von Chlor nicht mehr beobachtet. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, könnte eine Beugung der Photoelektronen an der Adsorbatlage diesen Effekt erklären. In Elektroreflexionsmessungen treten dagegen auch bei Chlorbedeckung Oberflächenzustände im Energiebereich des Zustandes B auf. In den weiteren Untersuchungen soll herausgefunden werden, ob es sich dabei um den Oberflächenzustand der unbedeckten Oberfläche handelt.

## 6.2 Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt

Nach der Diskussion der Kristall/Vakuum-Grenzfläche werden nun die Oberflächenzustände der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche untersucht. Durch die beweglichen Ionen im Elektrolyt bildet sich an dieser Grenzfläche ein elektrisches Feld aus, das über eine externe Spannung an den Elektroden der Zelle variiert werden kann. Die erzielten Feldstärken liegen in der Größenordnung von  $10^{10}$  V/m. Das komplexe System der Doppellage, das im Anhang A näher beschrieben ist, wird in den Rechnungen simuliert, indem die nicht-spezifisch adsorbierten, hydratisierten Ionen des Elektrolyts durch ein homogenes elektrisches Feld ersetzt werden. Eine Beschreibung des elektrischen Feldes in der *Slab*-Geometrie wurde bereits in Abschnitt 2.12 gegeben. Die spezifisch adsorbierten Ionen werden dagegen explizit in die Elementarzelle der *Slab*-Geometrie aufgenommen. Wassermoleküle können in diesen Rechnungen

nicht berücksichtigt werden, da sie den Rechenaufwand drastisch anheben würden. Der Einfluss der Wassermoleküle auf die Elektrodenoberfläche und die Hydratisierung der spezifisch adsorbierten Chlorionen sind somit in diesen Rechnungen nicht enthalten. Aus Experimenten ist jedoch bekannt, dass die Wechselwirkung zwischen Elektrodenoberfläche und Wasser gering ist, da Oberflächenzustände durch das Wasser in der Regel nicht unterdrückt werden [76].

Im Rahmen dieser einfachen Beschreibung der Doppellage wird zuerst der Effekt der Elektrostriktion diskutiert und Schlussfolgerungen gezogen, die für die Simulation der Doppellage in einer *Slab*-Geometrie von Bedeutung sind. Im Anschluss werden dann die Oberflächenzustände an der Grenzfläche bei nicht-spezifischer und spezifischer Adsorption untersucht.

### 6.2.1 Elektrostriktion

Bei der Relaxation der Ag(100)-Oberfläche im elektrischen Feld tritt eine unerwartete Dehnung des *Slabs* senkrecht zu den Oberflächen auf. In Abb. 6.13 ist diese Dehnung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld dargestellt<sup>1</sup>; ein negatives Feld bedeutet eine Anhäufung von positiver Ladung auf der Oberfläche. Die Dehnung des *Slabs* erstreckt sich gleichmäßig über alle Atomlagen. Bereits bei einem elektrischen Feld von  $-1,6 \cdot 10^{10}$  V/m beträgt sie ungefähr 1% des Lagenabstandes. Die Dehnung lässt sich in einem makroskopischen Bild verstehen, das in Abb. 6.14 dargestellt ist: Das System Ladungsplatte-Oberfläche stellt einen Plattenkondensator dar. Die geladenen Platten dieser Kondensatoren ziehen sich durch das elektrische Feld gegenseitig an. Da die Ladungsplatten ortsfest sind, wird somit der *Slab* auseinandergezogen. Um dieses einfache makroskopische Bild zu verifizieren, soll nun überprüft werden, ob die auftretenden Kräfte zwischen Oberfläche und Ladungsplatte ausreichen, um den *Slab* zu dehnen. Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Silber wird eine Volumenrechnung durchgeführt, bei der die Einheitszelle senkrecht zu den (100)-Ebenen gedehnt bzw. gestaucht ist. Die Gitterkonstante in den (100)-Ebenen wird dabei konstant gehalten, wie dies auch in den *Slab*-Rechnungen der Fall ist. Über die Änderung der Gesamtenergie lässt sich dann der Elastizitätsmodul ermitteln: Der berechnete Wert von 143 GPa stimmt sehr gut mit dem experimentell Wert von

---

<sup>1</sup>Der mit dieser Methode untersuchbare Feldbereich beschränkt sich nahezu auf ein negatives Feld, da bei einem positiven Feld das Potential der Ladungsplatten schnell unter die Fermienergie sinkt; bei der Berechnung der Ladungsdichte sammeln sich dann Elektronen im Potentialtopf der Ladungsplatten an und kompensieren dort teilweise die positive Ladung.

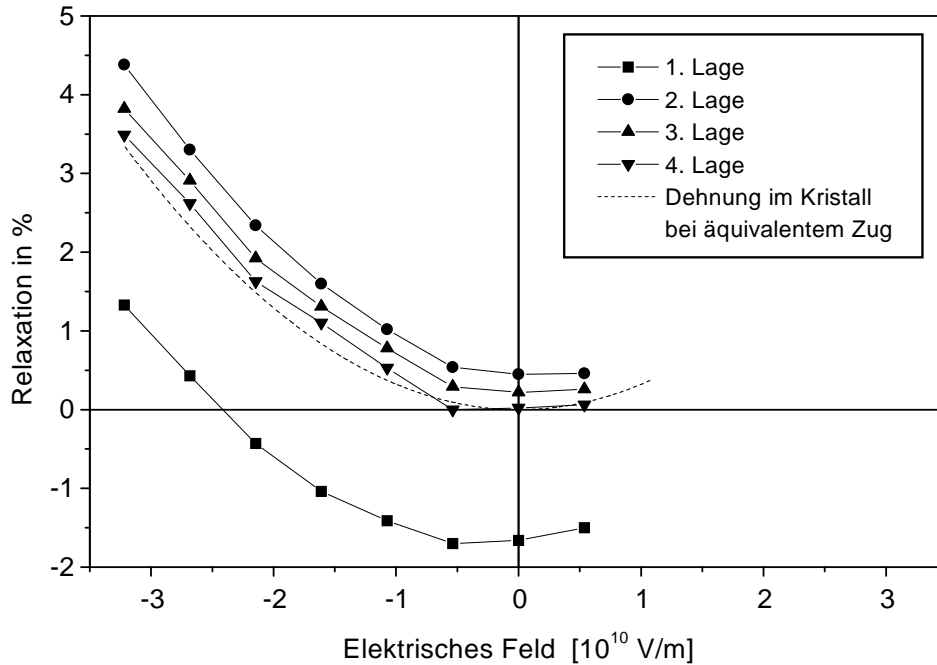


Abbildung 6.13: Die Relaxation eines Neun-Lagen-Slabs im elektrischen Feld. Zusätzlich ist die Dehnung des Lagenabstandes im Kristall angegeben, wenn ein Zug ausgeübt wird, der den Kräften des elektrischen Feldes an der Oberfläche entspricht.

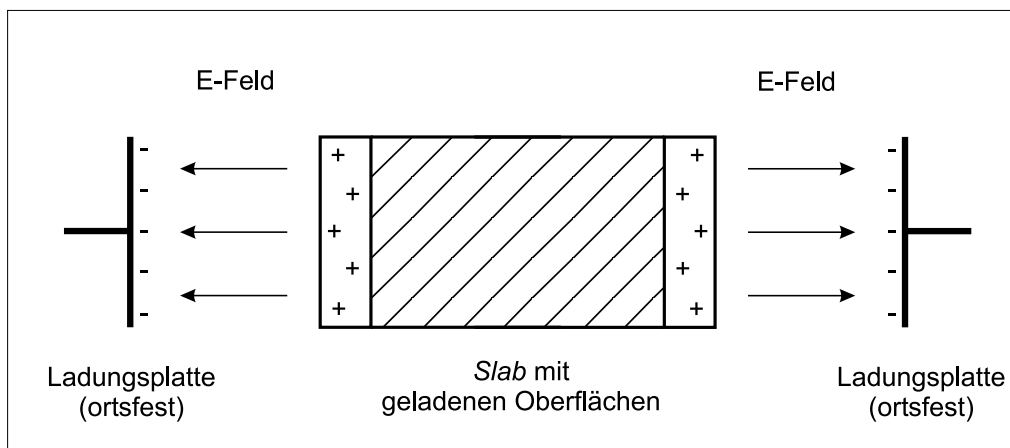


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Slab-Geometrie zur Verdeutlichung der Kräfteverhältnisse an den Oberflächen.

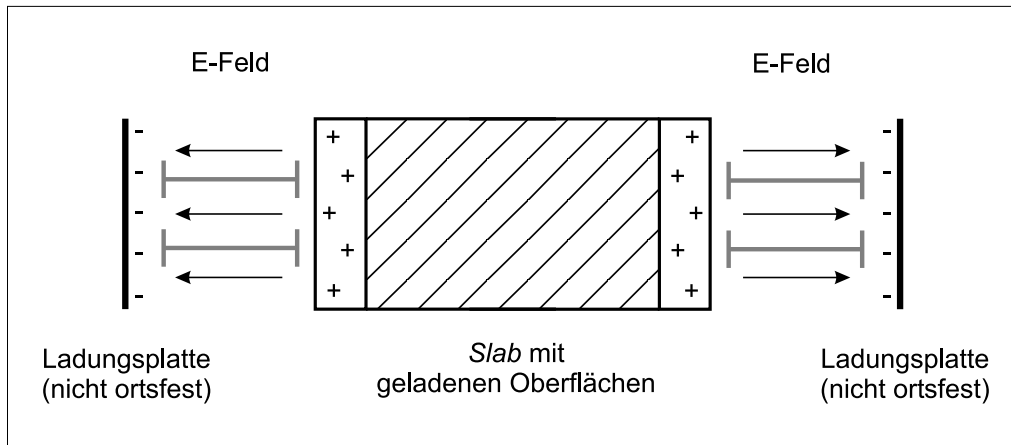


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Kräfteverhältnisse an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche.

123 GPa überein, der aus Elastizitätskonstanten abgeleitet wurde [78]. In Abb. 6.13 ist die über den Elastizitätsmodul berechnete Dehnung des Lagenabstandes eingezeichnet, wie sie im Volumen bei äquivalentem Zug zu erwarten ist. Sie stimmt sehr gut mit der Dehnung des Slabs überein und rechtfertigt damit das makroskopische Bild.

Das Verformen eines Leiters im elektrischen Feld wird Elektrostriktion genannt [79]. Soweit bekannt, ist dies das erste Mal, dass der Effekt der Elektrostriktion für ein Metall mikroskopisch berechnet wurde. In vergleichbaren Pseudopotentialrechnungen zu Molybdän von Chan [77] wurde keine Elektrostriktion beobachtet, obwohl Feldstärken bis zu  $-3 \cdot 10^{10}$  V/m untersucht wurden. Dies ist nicht verwunderlich, da der Elastizitätsmodul von Molybdän 6,5-mal größer ist als der von Silber; bei den untersuchten Feldstärken von bis zu  $-3 \cdot 10^{10}$  V/m liegt die durch das elektrische Feld bedingte Relaxation noch im Bereich des numerischen Rauschens.

Der Effekt der Elektrostriktion tritt an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche nicht auf, da die nicht-spezifisch adsorbierten Ionen nicht ortsfest sind, sondern durch ihre Hydrathülle auf einem endlichen Abstand zur Oberfläche gehalten werden. Dies ist in Abb. 6.15 schematisch dargestellt. Die Kräftebilanz in der *Slab*-Geometrie mit elektrischem Feld entspricht damit nicht der Situation an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche. Die Größenordnung der zu erwartenden Relaxation einer Elektrode lässt sich in der *Slab*-Geometrie jedoch grob abschätzen. Die Ag(100)-Oberfläche wird hierzu erneut im elektrischen Feld relaxiert; die Kraft, die in der *Slab*-Geometrie



auf die Oberflächenatome wirkt, wird dabei aber um die Kraft korrigiert, die die Ladungsplatte über das elektrische Feld auf die Oberfläche ausübt. Bei der Korrektur der Kräfteverhältnisse wird also angenommen, dass der Zug, den die Ladungsplatte auf die Elektrodenoberfläche ausübt, auf die Atomkerne der äußersten Atomlage der Elektrode wirkt. Die so gefundenen Relaxationen werden in Tab. 6.3 mit den Relaxationen ohne Feld verglichen. Die gewählte Feldstärke entspricht dabei dem größten Feld, das in den nachfolgenden Untersuchungen angelegt wird. Mit der Kräftekorrektur bewirkt das elektrische Feld eine einwärts gerichtete Änderung der Relaxation von maximal 0,7 % an den Oberflächenatomen. Bereits ab der zweiten Atomlage sind die Änderungen zu vernachlässigen. Der Einfluss auf die Oberflächenzustände, die in den nachfolgenden Abschnitten untersucht werden, ist bei einer Relaxation dieser Größenordnung gering. Für die weiteren Untersuchungen im elektrischen Feld werden daher die relaxierten Strukturen verwendet, wie sie ohne Feld bestimmt wurden; sie werden im elektrischen Feld nicht weiter relaxiert.

	Relaxation	
	ohne Feld	mit Feld $-7 \cdot 10^{10}$ V/m
1.-2. Lage	-1,7%	-2,4%
2.-3. Lage	0,5%	0,8%
3.-4. Lage	0,2%	0,2%
4.-5. Lage	0,0%	0,0%

*Tabelle 6.3: Abschätzung der Relaxationen einer Ag(100)-Oberfläche in der elektrochemischen Zelle. Die gewählte Feldstärke entspricht dem größten Feld, das in den nachfolgenden Untersuchungen angelegt wird. Weitere Erläuterungen im Text.*

### 6.2.2 Ag(100)-Elektrode bei nicht-spezifischer Adsorption

Nachdem die Kräfteverhältnisse in der *Slab*-Geometrie verstanden sind, werden die Oberflächenzustände der unbedeckte Ag(100)-Oberfläche als Funktion des elektrischen Feldes untersucht. Dies simuliert die Elektrode/Elektrolyt-Grenzschicht bei nicht-spezifischer Adsorption. Abb. 6.16 zeigt die Bandstruktur an den Hochsymmetriepunkten für Felder bis  $-7 \cdot 10^{10}$  V/m. In den Bandlücken des  $\bar{M}$ - und  $\bar{X}$ -Punktes sind die bereits bekannten Oberflächenzustände zu sehen. Sie verschieben sich mit

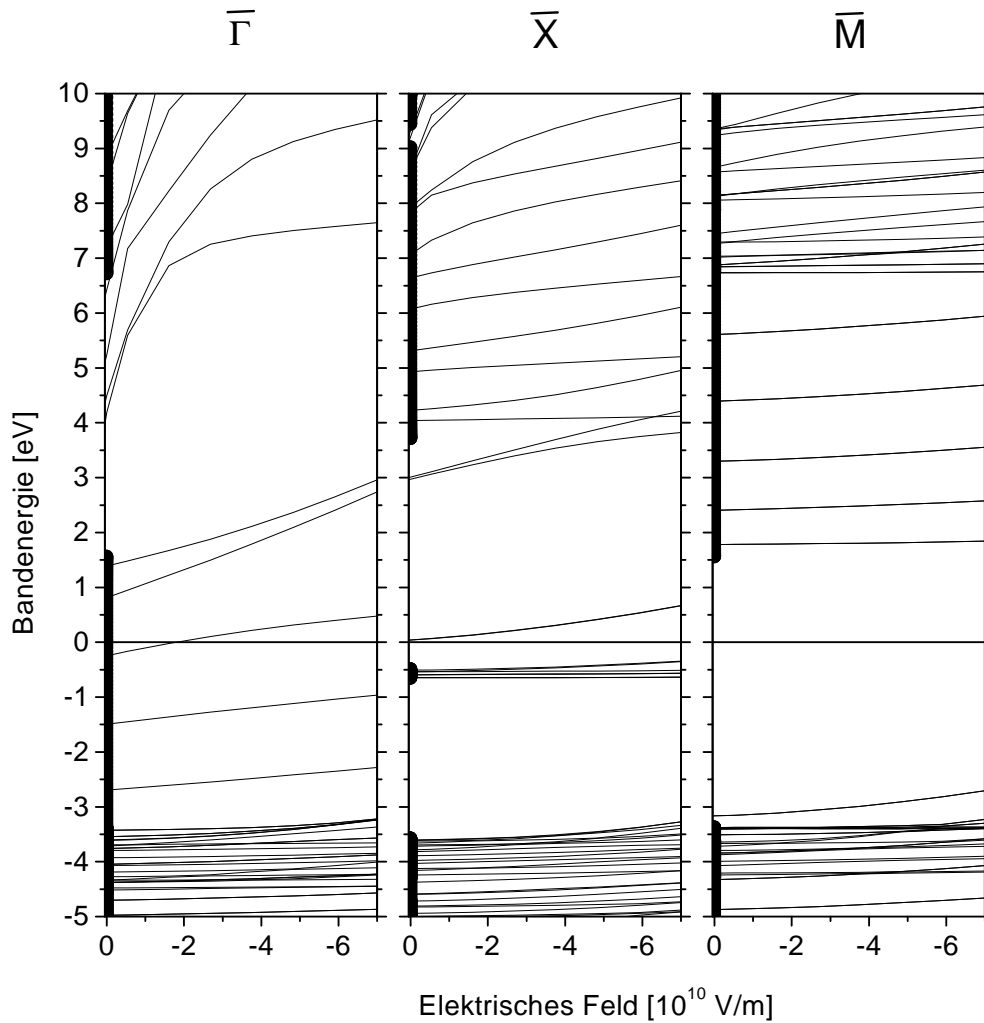


Abbildung 6.16: Feldabhängigkeit der Bandstruktur der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche an den Hochsymmetriepunkten. Die Rechnungen erfolgten wieder mit einem Neun-Lagen-Slab. Jeweils am linken Rand ist die Projektion der Kristallbänder eingezeichnet.

zunehmender negativer Feldstärke relativ zu den Kristallbändern zu höheren Energien, da sie in die Doppellage hineinragen und nur einen Teil des Potentialsprungs der Doppellage erfahren, während auf die Kristallzustände, deren Ladungsschwerpunkte im feldfreien Kristallinneren liegen, der gesamte Potentialsprung wirkt. Die Energien der Oberflächenzustände zeigen eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Zustand A spaltet bei Eintritt in das Kristallband auf, da die Oberflächenzustände der beiden *Slab*-Oberflächen über Kristallzustände wechselwirken. Bei Eintritt verliert dieser Zustand seine Lokalisierung an der Oberfläche. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt werden die Zustände des Vakuumgebiets bereits bei kleinen Feldern in das darüberliegende Kristallband gedrückt, da sie sich vollständig im Bereich des elektrischen Feldes befinden. Am unteren Ende der Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt entsteht bei hohen Feldern aus zwei Bändern, die bei Abwesenheit des elektrischen Feldes im Kristallband liegen, ein neuer Oberflächenzustand. Die geringfügige Aufspaltung ist durch die endliche *Slab*-Dicke bedingt. In Tab. 6.4 sind die Feldabhängigkeiten der Energien der Oberflächenzustände zusammengefasst. Die Stark-Verschiebung ist für Zustand A ungefähr doppelt so groß wie für Zustand B und damit konsistent mit der Beobachtung, dass die Ladungsverteilung des Zustandes A weiter in das Vakuumgebiet hineinreicht als die des Zustand B. Der Oberflächenzustand am  $\bar{M}$ -Punkt zeigt erwartungsgemäß die geringste Feldabhängigkeit, da er als *d*-artiger Zustand stärker an den Oberflächenatomen lokalisiert ist als die anderen *s*- und *p*-artigen Oberflächenzustände. Die größte Stark-Verschiebung tritt für den neu hinzugekommenen Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt auf. Nur eine mäßige Übereinstimmung zeigt ein Vergleich mit einer anderen Rechnung [80], die auf einer „surface embedded Green function“-Methode basiert, in der jedoch nur die ersten beiden Atomlage einer Oberfläche

Ag(100)	Stark-Verschiebung in $10^{-10}$ eV/(V/m)			
	$\bar{\Gamma}$	$\bar{X}$		$\bar{M}$
Zustand		A	B	
eigene Rechnung	-0,28	-0,17	-0,09	-0,06
Rechnung Aers et al. [80]	–	-0,07	-0,03	-0,04

Tabelle 6.4: Verschiebung der Oberflächenzustände in Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Die Gradienten wurden durch einen linearen Fit ermittelt.

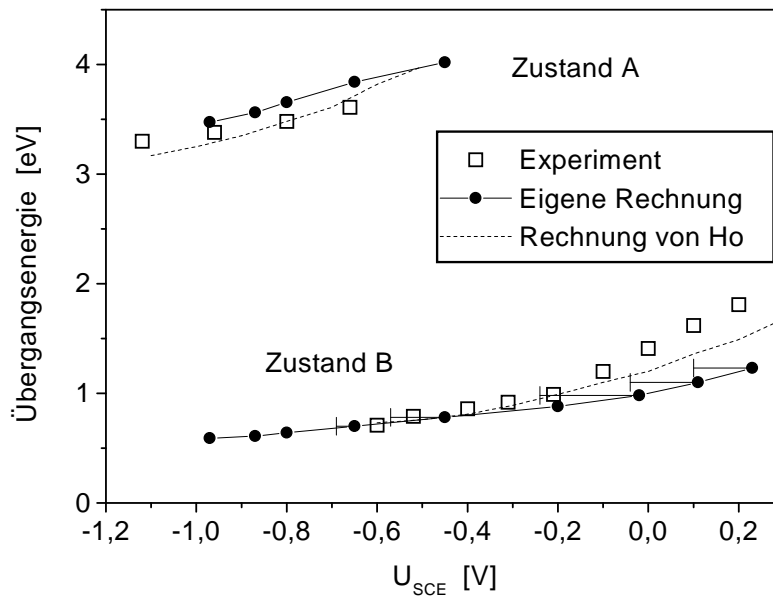


Abbildung 6.17: Übergangsenergien in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Die experimentellen Daten und die Ergebnisse aus den Rechnungen von Ho et al. sind aus [81] entnommen.

explizit behandelt werden.

Abb. 6.17 zeigt die Übergangsenergien zwischen Volumenzuständen und den Oberflächenzuständen am  $\bar{X}$ -Punkt, wie sie in Elektroreflexionsexperimenten in Abhängigkeit von der Spannung gemessen wurden [81]. Für einen Vergleich dieser Daten mit den Rechnungen muss das elektrische Feld der *Slab*-Geometrie in die angelegte Spannung  $U_{SCE}$  umgerechnet werden<sup>2</sup>. Die Umrechnung erfolgt über das Verhältnis der Ladung auf der Metallelektrode zur angelegten Spannung, das durch differenzielle Kapazitätsmessungen an der Grenzfläche bestimmt werden kann. Es liegen zwei solche Messungen vor, die sich oberhalb einer Spannung von -0,6 V stark unterscheiden. In Abb. 6.17 sind daher Fehlerbalken an der berechneten Kurve eingezeichnet, die die Unterschiede beider Messungen wiedergeben. Für die Berechnung der Übergangsenergien wurde die Mitte des Kristallbandes nahe der Fermienergie als Ausgangsenergie gewählt. Neben der eigenen Rechnung werden auch die Ergebnisse der Pseudopotentialrechnung von Ho et al. gezeigt [81]. Die Energieverschiebung

<sup>2</sup>Die Spannungen in der elektrochemischen Zelle wurden gegen die „saturated calomel electrode“ gemessen.

von Zustand A stimmt gut mit dem Experiment und der Rechnung von Ho et al. überein. Für Zustand B ist die Übereinstimmung für Spannungen kleiner als -0,3 V sehr gut. Für höhere Spannungen weicht die berechnete Kurve sowohl vom Experiment als auch von Ho's Rechnung ab. Anhand der Fehlerbalken ist zu erkennen, dass die Unbestimmtheit bei der Umrechnung des elektrischen Feldes in die angelegte Spannung sehr groß ist. Da der absolute Fehler bei der Umrechnung nicht bekannt ist, ist die Interpretation der Ergebnisse für hohe Spannungen schwierig. Die Unterschiede zwischen den beiden Pseudopotentialmethoden resultieren sicherlich auch aus verschiedenen gewählten *Slab*-Dicken, aus Unterschieden beim Abtasten der Brillouin-Zone und aus den Größen der Basen, in denen die Wellenfunktionen dargestellt werden.

### 6.2.3 Ag(100)-Elektrode bei spezifischer Adsorption

Nach der Behandlung der nicht-spezifischen Adsorption wird nun die spezifische Adsorption am Beispiel von Chlor diskutiert: Es werden die Oberflächenzustände der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Struktur als Funktion des elektrischen Feldes untersucht. Dies simuliert die Doppellage bei gesättigter spezifischer Adsorption unter der Annahme, dass sich in Analogie zur Kristall/Vakuum-Grenzfläche auch auf der Ag(100)-Elektrode bei einer gesättigten Bedeckung eine  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur ausbildet.

Wie bereits im Falle nicht-spezifischer Adsorption zeigen die Energien der Oberflächenzustände eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen Feld und steigen mit zunehmendem negativem Feld an. In Tab. 6.5 sind die berechneten Stark-Verschiebungen zusammengefasst. Die unbesetzten Zustände SOM-B1 und SOM-B besitzen dieselbe Feldabhängigkeit wie der unbesetzte Zustand B der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche. Da die lokalisierten Ladungsverteilungen der Zustände SOM-B und B identisch sind, deutet dies darauf hin, dass die Abschirmung des elek-

$c(2 \times 2)$ SOM	Stark-Verschiebung in $10^{-10}$ eV/(V/m)						
Zustand	$\bar{M}_{c(2 \times 2)}$				$\bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}$		
	SOM-B1	SOM-B	SOM-C	SOM-B2	SOM-E	SOM-F	SOM-M
	-0,09	-0,08	-0,17	-0,16	-0,23	-0,18	-0,07

*Tabelle 6.5: Stark-Verschiebung der Oberflächenzustände der  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur. Die Gradienten wurden wieder durch einen linearen Fit ermittelt.*

trischen Feldes im Bereich der unbesetzten Adsorptionsplätze durch das Adsorbat nicht stark beeinflusst wird. Die Stark-Verschiebung der beiden besetzten Zustände SOM-B2 und SOM-C ist ungefähr doppelt so groß wie die der unbesetzten. Der Zustand SOM-M zeigt dieselbe Feldabhängigkeit wie der äquivalente Zustand M der unbedeckten Oberfläche. Die Überstruktur zeigt auch auf die Feldabhängigkeit dieses Zustandes, der stark an den Oberflächenatomen lokalisiert ist, keinen deutlichen Einfluss.

Die Abschirmung des elektrischen Feldes an der Oberfläche ist in Abb. 6.18 dargestellt. Es wird die Änderung der Gesamtladung bei Anlegen eines Feldes gezeigt. Diese Größe ist proportional zur Divergenz des externen elektrischen Feldes. Wie es für ein Metall erwartet wird, kann das elektrische Feld nicht tief in den Kristall eindringen; es wird durch Ladungsverschiebungen im Bereich der Oberfläche abgeschirmt. Das Abschirmvolumen befindet sich an der unbedeckten Ag(100)-Oberfläche zwischen den Oberflächenatomen und dem Vakuumgebiet. Im Abschirmvolumen kommt es zu einer Überkompensation des Feldes in der Nähe der Oberflächenatome, die durch eine Zunahme der Elektronenladungsdichte an den Oberflächenatomen ausgeglichen wird. Bei gesättigter Chloradsorption erstreckt sich das Abschirmvolumen von der zweiten Atomlage bis in das Vakuumgebiet. Im Bereich der besetzten Adsorptionsplätze kommt es im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche zu starken Änderungen der Divergenz mit Vorzeichenwechsel. Die größten Divergenzen treten an den Chloratomen auf. In den unbesetzten Plätzen erfolgt die Abschirmung dagegen ähnlich homogen wie an der unbedeckten Oberfläche.

Die Rechnungen werden nun mit Elektroreflexionsmessungen von Franke, Piazza und Kolb [3], die den Einfluss der spezifischen Adsorption von Chlorionen auf die Oberflächenzustände der Ag(100)-Oberflächen systematisch untersuchten, verglichen. Die Adsorption von Chlor steigt sowohl mit der angelegten Spannung als auch mit zunehmender Konzentration der Chlorionen im Elektrolyt. Bei gesättigter Bedeckung wird im Experiment der Oberflächenzustand A vollständig unterdrückt. Dies entspricht den Erwartungen, da in UHV-Experimenten im Allgemeinen eine Unterdrückung der Oberflächenzustände bei Adsorbatbedeckung beobachtet wird. Für den Oberflächenzustand B ergibt sich jedoch ein anderes Verhalten: Abb. 6.19 zeigt die experimentellen Daten der Elektroreflexionsmessungen im Energiebereich des Oberflächenzustandes B. Bei Adsorption von Chlor verschwindet der Intensitätspeak des Zustandes B und stattdessen erscheinen zwei neue Peaks. Beide Peaks zeigen dieselbe Spannungsabhängigkeit wie Zustand B und liegen nahezu symmetrisch um diesen Zustand. Extrapoliert man die gemessenen Kurven mit Geraden, so ergibt

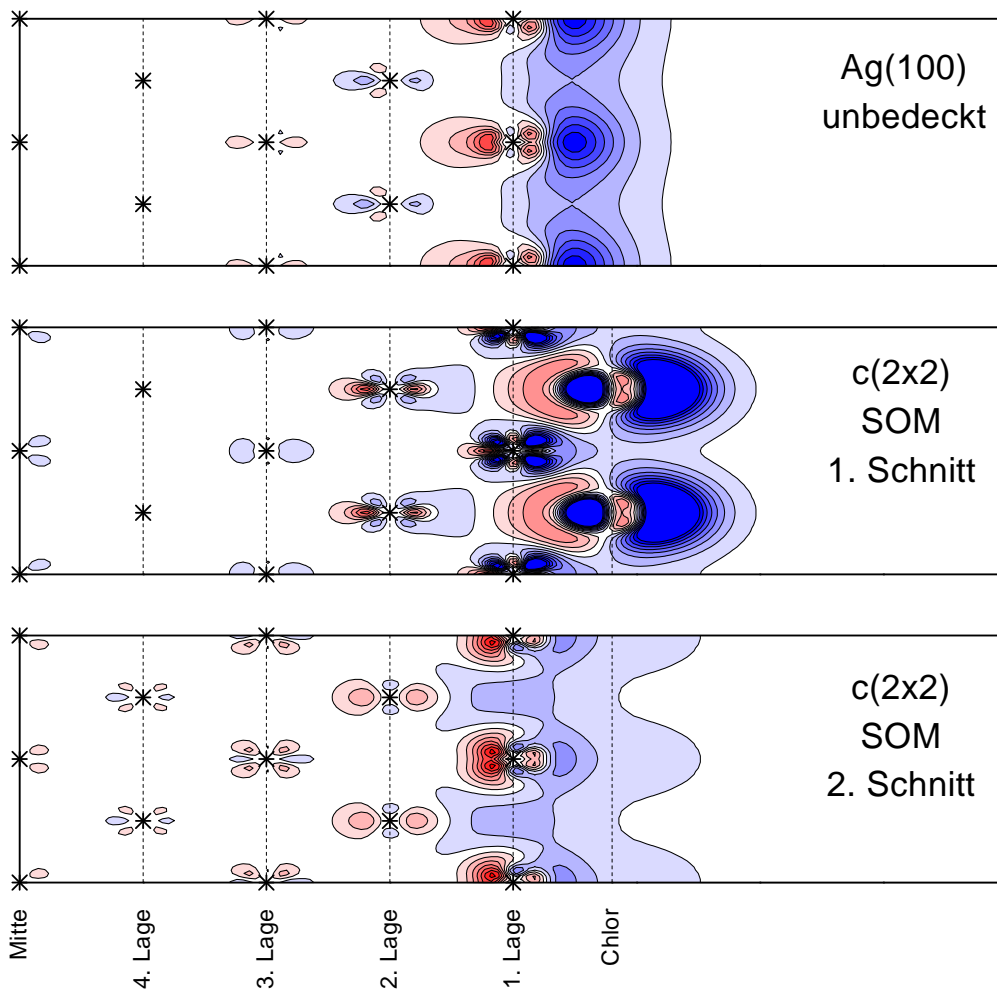


Abbildung 6.18: Änderung der Gesamtladungsdichte bei Anlegen eines elektrischen Feldes der Stärke  $-2,4 \cdot 10^{10}$  V/m. Die Schnittebenen entsprechen den Schnitten entlang  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ , wie sie bei der Diskussion der Oberflächenzuständen verwendet wurden. Rote (blaue) Bereiche: Zunahme (Abnahme) der Elektronendichte; Hohe Farbinintensität entspricht einer großen Ladungsänderung.

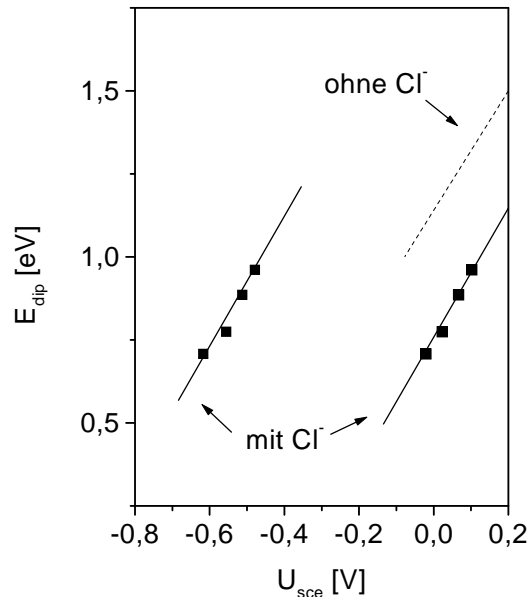


Abbildung 6.19: Ergebnisse der Elektreflexionsmessungen im Energiebereich des Oberflächenzustandes B ohne spezifische Adsorption und bei Chloradsorption.  $E_{\text{dip}}$  entspricht bis auf eine additive Konstante der optischen Übergangsenergie. Daten aus [3] entnommen.

sich zwischen den beiden *Peaks* eine Energiedifferenz von  $\approx 1,2$  eV. Aufgrund dieser Beobachtungen vermuteten die Experimentatoren, dass Zustand B bei Adsorption einer halben Monolage Chlor an einer Bindung mit dem Adsorbat beteiligt sein könnte und daher aufspaltet. Zur Untersuchung des Doppel-*Peaks* musste ein relativ starkes elektrisches Feld an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt angelegt werden, um einerseits den besetzten Zustand B über die Fermikante zu heben und um andererseits den untersuchten optischen Übergang in das nahe Infrarot zu schieben, wo die Absorption des Elektrolyts vernachlässigt werden konnte. Die Vermutung der Experimentatoren wird im Folgenden anhand der Rechnungen diskutiert.

Eine Unterdrückung des Zustandes A bei gesättigter Bedeckung wird in den Rechnungen bestätigt. In Abschnitt 6.1.2 wurde bereits für die Kristall-Vakuum-Grenzfläche gezeigt, dass bei gesättigter Bedeckung der in den Adsorptionsplätzen lokalisierte Zustand B nicht unterdrückt wird: In den unbesetzten Adsorptionsplätzen liegt er mit unveränderter Energie vor, während er in den besetzten Ad-



sorptionsplätzen an einer Bindung mit dem Chlor beteiligt ist und aufspaltet. Die beiden unbesetzten Zustände SOM-B1 und SOM-B zeigen dieselbe Feldabhängigkeit. Es wird nun überprüft, ob diese beiden Zustände den Doppel-*Peak* im Elektroreflexionsexperiment verursachen können.

Abb. 6.20 zeigt den experimentellen Zusammenhang zwischen der Ladung auf der Elektrode und der angelegten Spannung für nicht-spezifische Adsorption und für spezifische Chloradsorption. Bei  $-0,5$  eV ist in der Kurve für Chloradsorption ein ausgeprägter Knick zu erkennen. Für höhere Spannungen wird der Ladung-Spannung-Zusammenhang durch eine Gerade beschrieben. Dies deutet darauf hin, dass ab einer Spannung von  $-0,5$  V die gesättigte Bedeckung vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass unterhalb von  $-1,2$  V kein Chlor auf der Elektrode spezifisch adsorbiert. Im Bereich zwischen  $-1,2$  V und  $-0,5$  V kann keine eindeutige Aussage über den Grad der Bedeckung gemacht werden. Die numerischen Rechnungen gelten nur für die gesättigte Bedeckung, die als eine  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur angenommen wird, wie sie auch an der Kristall/Vakuum-Grenzfläche experimentell gefunden wird. Der gemessene *Peak* im Bereich zwischen  $-0,6$  und  $-0,5$  V in Abb. 6.19 kann daher nicht mit den Rechnungen verglichen werden. Die weiteren Betrachtungen konzentrieren sich daher auf den zweiten *Peak* zwischen  $0,0$  V und  $+0,1$  V.

Eine Umrechnung des elektrischen Feldes in die angelegte Spannung, wie dies bei nicht-spezifischer Adsorption möglich war, bereitet im Falle der spezifischen Adsorption Probleme. Die in Abb. 6.20 angegebene Ladung bezieht sich auf die Gesamtladung der Elektrode, die sich aus den Bildladungen zusammensetzt, die die nicht-spezifisch adsorbierten Ionen und die spezifisch adsorbierten Ionen in der Elektrode induzieren. Obwohl die spezifisch adsorbierten Anionen eine Bindung mit der Oberfläche eingehen, geben sie ihre Überschussladung nicht vollständig an die Elektrode ab. Die Größe der Ladung, die das Anion an die Elektrode abgibt, wird durch den sogenannten Elektrosorptionsvalenz-Faktor beschrieben. Das elektrische Feld in den Rechnungen bezieht sich nur auf die Bildladung der nicht-spezifisch adsorbierten Ionen. Da der Elektrosorptionsvalenz-Faktor für Chlor auf Silber nicht zur Verfügung steht, kann das elektrische Feld nicht in die angelegte Spannung umgerechnet werden. Eine Darstellung der berechneten Übergangsenergien über der angelegten Spannung ist daher nicht möglich.

Eine sehr grobe Abschätzung für die Elektrosorptionsvalenz liefert einen Wert von  $0,5 e^-$  [82]. Die Restladung, die auf den spezifisch adsorbierten Anionen zurückbleibt, beträgt dann  $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei gesättigter Bedeckung. Korrigiert man die Ladung in Abb. 6.20 um diesen Wert, dann fallen die Kurven für spezifische und nicht-

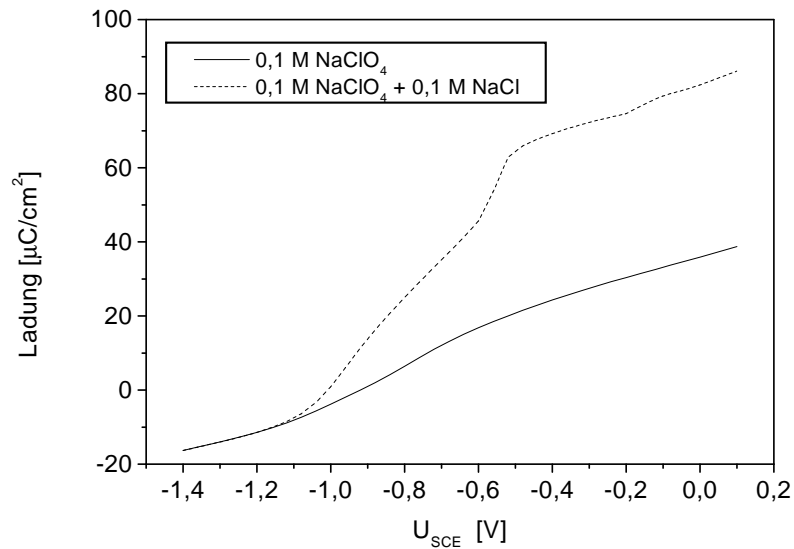


Abbildung 6.20: Experimenteller Zusammenhang zwischen Ladung auf der Ag(100)-Elektrode und Spannung an der elektrochemischen Zelle.  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen adsorbieren nicht-spezifisch.

spezifische Adsorption bei Spannungen, bei denen gesättigte Bedeckung erwartet wird, nahezu aufeinander. Da beide Kurven in diesem Bereich dieselbe Steigung aufweisen, kann daraus geschlossen werden, dass Zustand B und Zustand SOM-B, die in den Rechnungen dieselbe Energie und Stark-Verschiebung zeigen, in Elektroreflexionsmessungen in etwa bei derselben Energie erscheinen und dieselbe Spannungsabhängigkeit besitzen. Es ist daher möglich, dass es sich bei dem experimentell beobachteten Zustand zwischen 0 V und +0,1 V um den Zustand SOM-B handelt. Dieser Zustand ist nicht an einer Bindung mit dem Chlor beteiligt. Aufgrund der berechneten Energien ist es sehr unwahrscheinlich, dass im Experiment die bindenden bzw. antibindenden Zustände SOM-B1 bzw. SOM-B2 beobachtet werden. Der gemessene *Peak* wäre dann ein experimenteller Beleg für einen Oberflächenzustand, der trotz hoher Adsorbatbedeckung nicht unterdrückt wird.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die die Berechnung dielektrischer Funktionen von Metalloberflächen auf der Basis eines semiempirischen Tight-Binding-Modells ermöglicht. Dabei erwies sich ein in der Literatur bereits mehrfach verwendetes Verfahren zur exakten Berechnung der Dipolmatrixelemente als inkorrekt und wurde durch ein neues Verfahren ersetzt, das auf geeignet modifizierten atomaren Wellenfunktionen basiert. Nach einem erfolgreichen Test des verwendeten Tight-Binding-Modells konnten die dielektrischen Funktionen der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberflächen berechnet werden. An den Oberflächen treten Übergänge zwischen Volumenzuständen auf, die im Kristallinneren nicht möglich sind. Sie liefern Beiträge zu den Dielektrizitätsfunktionen, die unterhalb des Interband-Beginns des Volumens liegen und durch eine Drude-Funktion mit energieabhängigen Streufrequenzen beschrieben werden können. Dieser Effekt wurde erfolgreich mit einer analytischen Betrachtung der Oberfläche verglichen. An der Ag(110)-Oberfläche zeigen die niederenergetischen Beiträge der Volumenzustände eine Anisotropie. Ein weiterer Beitrag zur Anisotropie kommt von einem Übergang zwischen zwei Oberflächenzuständen, der im Experiment bestätigt wird. Eine Berechnung der Reflexion konnte nicht sinnvoll durchgeführt werden, da die Divergenz der Drude-Beiträge, die eine charakteristische Eigenschaft von Metallen darstellen, eine Kramers-Kronig-Transformation erschweren.

Mit einem einfachen Verfahren gelang die Berechnung der dielektrischen Funktionen von Metalloberflächen. Es ergaben sich interessante Effekte, die bei den bisherigen Betrachtungen der optischen Eigenschaften von Metalloberflächen nicht berücksichtigt wurden. Für eine quantitative Analyse dieser Effekte müssen jedoch genauere Rechnungen durchgeführt werden. Wünschenswert wäre die Berechnung

einer ortsabhängigen Dielektrizitätsfunktion auf der Basis einer selbstkonsistenten Bandstrukturmethode.

Im zweiten Teil dieser Arbeit erfolgten die mikroskopischen Rechnungen mit einer Pseudopotentialmethode. Zuerst wurden die strukturellen und energetischen Eigenschaften ausgewählter Chlorüberstrukturen auf der Ag(100)-Oberfläche berechnet und soweit möglich mit dem Experiment verglichen. Die experimentell gefundene Sättigung der Oberfläche bei einer Bedeckung von 0,5 Monolagen konnte in den Rechnungen bestätigt werden. Anhand der relaxierten Atompositionen wurde demonstriert, dass nur das  $c(2 \times 2)$ -SOM-Modell der gesättigten Überstruktur mit LEED-Analysen übereinstimmt, während das  $c(2 \times 2)$ -MLM-Modell eindeutig ausgeschlossen werden kann. Damit wird die Unterscheidung der  $c(2 \times 2)$ -Überstrukturen in LEED-Analysen sehr vereinfacht. Die Untersuchungen der Oberflächenzustände zeigten, dass auf einer Ag(100)-Oberfläche eine  $c(2 \times 2)$ -SOM-Überstruktur aus Chlor nicht alle Oberflächenzustände unterdrückt: Der besetzte Oberflächenzustand des  $\bar{M}$ -Punktes geht keine Bindung mit dem Adsorbat ein und besitzt dieselbe Energie wie auf der unbedeckten Oberfläche. Während ein Oberflächenzustand am  $\bar{X}$ -Punkte unterdrückt wird, spaltet der andere dreifach auf: Er existiert in den unbesetzten Adsorptionsplätzen mit unveränderter Energie; in den besetzten Adsorptionsplätzen ist er an einer Bindung mit dem Adsorbat beteiligt und spaltet daher in einen unbesetzten antibindenden und einen besetzten bindenden Zustand auf. Eine einfache Tight-Binding-Betrachtung belegte, dass dieser Effekt auf die Symmetrie zurückzuführen ist und damit auf vergleichbare Oberflächen übertragen werden kann. Ein Vergleich der Oberflächenzustände der Kristall/Vakuum-Grenzfläche mit Photoemissionsexperimenten war erfolgreich.

In den Untersuchungen der Oberflächen im elektrischen Feld, das die Doppel-lage an einer Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche simuliert, zeigten alle Oberflächenzustände mit und ohne Adsorbat die erwartete Stark-Verschiebung. Die Rechnungen für nicht-spezifische Adsorption besaßen eine gute Übereinstimmung mit Elektreflexionsexperimenten. Für den Fall der spezifischen Adsorption von Chlor beschränkten sie sich auf den Bereich der gesättigten Bedeckung. Aufgrund des fehlenden Elektrosorptionsvalenz-Faktors war ein Vergleich mit Elektreflexionsspektren schwierig. In einer Abschätzung wurde jedoch demonstriert, dass es sich bei einem gemessenen *Peak* um einen Oberflächenzustand der unbedeckten Oberfläche handelt. Damit wurde ein experimenteller Beweis gefunden, der belegt, dass die Unterdrückung bei Adsorbatbedeckung („quenching“) kein notwendiges Kriterium für einen Oberflächenzustand ist.

Bei der Behandlung der Oberfläche in der *Slab*-Geometrie wurde eine Dehnung des *Slabs* im elektrischen Feld beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesem Effekt um Elektrostriktion handelt. Soweit bekannt, ist dies das erste Mal, dass für eine Metalloberfläche der Effekt der Elektrostriktion mikroskopisch berechnet wurde.

# Anhang A

## Elektroreflexion

Bei Elektroreflexionsexperimenten handelt es sich um Reflexionsmessungen an einer Elektrode, die in eine Elektrolyt-Lösung eintaucht. Das System Elektrode-Elektrolyt bildet zusammen mit einer Referenzelektrode eine elektrochemische Zelle. Über ein Spannungsgerät kann zwischen den Elektroden eine Spannung angelegt werden. Aufgrund der Beweglichkeit der Anionen und Kationen wird das elektrische Feld im Elektrolyten ausgelöscht; der gesamte Spannungsabfall erfolgt in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche in der sogenannten Doppellage [76, 83].

In der Doppellage werden zwei Arten von Adsorption unterschieden: Beschränkt sich die Wechselwirkung der Ionen mit der Elektrodenoberfläche auf elektrostatische Kräfte, so spricht man von nicht-spezifischer Adsorption. Dies trifft für die meisten Kationen zu, die eine sehr fest gebundene Hydrathülle besitzen. Diese Hülle verhindert den direkten Kontakt der Ionen mit der Oberfläche. Manche Anionen wie z. B.  $\text{Cl}^-$  besitzen eine schwach gebundene Hydrathülle, die in der Doppellage teilweise abgestoßen werden kann. Ein direkter Kontakt mit der Oberfläche führt zu einer chemischen Bindung zwischen Ion und Elektrodenoberfläche. In diesem Fall spricht man von spezifischer Adsorption.

In einem einfachen Modell für den Fall nicht-spezifischer Adsorption wird die Doppellage als Plattenkondensator angesehen: Die Oberfläche der Elektrode stellt die eine Platte dar; die zweite Platte wird aus einer Wand von hydratisierten Ionen im Elektrolyten gebildet. Das Vorzeichen der Ladung und die Konzentration der Ionen hängt von der angelegten Spannung ab, die bis zu 1 Volt betragen kann, bevor die Zersetzung des Elektrodenmaterials eintritt. Der Abstand der Kondensatorplatten soll in diesem einfachen Modell dem Radius eines hydratisierten Ions entsprechen, der ungefähr 3 Å beträgt. Wegen des geringen Plattenabstandes tre-

ten in diesem Modell, das eine lineare Potentialänderung annimmt, Felder bis zu mehreren  $10^9$  V/m an der Elektrodenoberfläche auf.

Oberflächenzustände sind stark an der Metalloberfläche lokalisiert und befinden sich somit im Bereich des Potentialabfalls der Doppellage. Sie erfahren daher nur einen Teil des Potentialsprungs der Doppellage, während Kristallzustände, die sich über den gesamten Kristall erstrecken und deren Ladungsdichte an der Oberfläche somit zu vernachlässigen ist, den vollen Potentialsprung wahrnehmen. Da die Energien der Kristall- und Oberflächenzustände von den lokalen elektrischen Potentialen abhängen, führt eine Änderungen der Elektrodenspannung zu einer Änderung des energetischen Abstandes zwischen Kristall- und Oberflächenzuständen. Folglich ändert sich die Energie eines optischen Übergangs von einem besetzten Kristallzustand in einen unbesetzten Oberflächenzustand. Diese Energieänderung kann in Elektroreflexionsexperimenten gemessen werden.

Kolb und Franke nutzten diesen Effekt, um Rückschlüsse auf das elektrische Feld in der Doppellage zu ziehen [76, 83, 3]. Sie zeigten, dass das oben geschilderte Modell der Doppellage die Stärke des elektrischen Feldes für nicht-spezifisch adsorbierende Kationen richtig beschreibt. Für Anionen, die als nicht-spezifisch adsorbierend angesehen werden, kann das elektrische Feld jedoch um bis zu zwei Größenordnungen größer sein. Dies lässt sich im oben erwähnten Modell der Doppellage nur dadurch erklären, dass selbst nicht-spezifisch adsorbierende Anionen ihre Hydrathülle teilweise abstoßen und so einen Bruchteil eines Ångströms an die Oberfläche herankommen, ohne eine chemische Bindung<sup>1</sup> einzugehen.

---

<sup>1</sup>Eine chemische Bindung mit der Oberfläche würde die Ionizität des Ions deutlich erniedrigen.

# Anhang B

## Ewaldsummation

Die Ionengitterenergie in (B.1) kann numerisch nicht ausgewertet werden, da sie divergent ist. Für die Berechnung der Gesamtenergie wird sie daher in einen divergenten Anteil und in einen numerisch leicht berechenbaren konvergenten Anteil zerlegt. Der divergente Anteil ergibt zusammen mit dem divergenten Anteil der Energie des Elektronengases einen endlichen Beitrag.

Die Idee zur Zerlegung der Ionengitterenergie beruht nun auf der Beobachtung, dass Funktionen, die im Ortsraum flach sind und nur langsam abklingen, im Fourierraum kurzreichweitig sind<sup>1</sup>. Dies nutzt man nun aus, um die Ionengitterenergie

$$\begin{aligned} E_{\text{Ionengitter}} &= \frac{1}{2} \sum_{\tau\zeta} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{Z_\tau Z_\zeta}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{\tau \neq \zeta} \frac{Z_\tau Z_\zeta}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta|} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\tau\zeta} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_\tau Z_\zeta}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|} - \lim_{R \rightarrow 0} \sum_{\tau} \frac{Z_\tau^2}{|\vec{R}|} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

in zwei Teile A und B aufzuteilen:

$$A = \frac{1}{2} \sum_{\tau\zeta} \sum_{\vec{R} \neq 0} Z_\tau Z_\zeta \frac{\text{erfc}(\beta|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|)}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{\tau \neq \zeta} Z_\tau Z_\zeta \frac{\text{erfc}(\beta|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta|)}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta|} \quad (\text{B.2})$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{\tau\zeta} \sum_{\vec{R}} Z_\tau Z_\zeta \frac{\text{erf}(\beta|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|)}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|} - \lim_{R \rightarrow 0} \sum_{\tau} Z_\tau^2 \frac{\text{erf}(\beta|\vec{R}|)}{|\vec{R}|} \quad (\text{B.3})$$

---

<sup>1</sup>Diese Aussage behält ihre Gültigkeit, wenn die Räume vertauscht werden: Eine Funktion, die Fourierraum flach ist und nur langsam abklingt, ist im Ortsraum kurzreichweitig.



Hierbei wurde die Identität  $1 \equiv \operatorname{erf}(x) + \operatorname{erfc}(x)$  ausgenutzt mit:

$$\operatorname{erf}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{B.4})$$

$$\operatorname{erfc}(x) := 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (\text{B.5})$$

Die Funktion  $\operatorname{erf}(x)$  konvergiert schnell gegen 1 für  $x \rightarrow \infty$  bzw.  $\operatorname{erfc}(x)$  konvergiert schnell gegen Null für große  $x$ . Die Summen in Teil A sind somit schnell konvergierende Größen, die direkt auf einem Computer berechnet werden können. Die Konvergenzgeschwindigkeit lässt sich über den Parameter  $\beta$  bestimmen. Der Teil B ist weiterhin divergent; der Grenzwert im zweiten Term kann sofort berechnet werden:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \sum_{\vec{r}} Z_{\vec{r}}^2 \frac{\operatorname{erf}(\beta |\vec{R}|)}{|\vec{R}|} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{r}} Z_{\vec{r}}^2 \quad (\text{B.6})$$

Die Summanden im ersten Term konvergieren nur langsam gegen Null. Die Summe über  $\vec{R}$ , die als eine periodische Funktion bezüglich des Argumentes  $\vec{\Delta r} := \vec{r}_{\tau} - \vec{r}_{\zeta}$  angesehen werden darf, wird nun im Fourierraum ausgewertet:

$$\sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\beta |\vec{r}_{\tau} - \vec{r}_{\zeta} - \vec{R}|)}{|\vec{r}_{\tau} - \vec{r}_{\zeta} - \vec{R}|} = \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) e^{i\vec{G}(\vec{r}_{\tau} - \vec{r}_{\zeta})} \quad (\text{B.7})$$

Die Berechnung der Fouriertransformierten  $F(\vec{G})$  kann nicht direkt erfolgen, da das Integral

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\beta |\vec{\Delta r} - \vec{R}|)}{|\vec{\Delta r} - \vec{R}|} e^{-i\vec{G}\vec{\Delta r}} d\vec{\Delta r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\infty} \frac{\operatorname{erf}(\beta |\vec{\Delta r}|)}{|\vec{\Delta r}|} e^{-i\vec{G}\vec{\Delta r}} d\vec{\Delta r} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

divergiert. Über den Umweg einer zusätzlichen exponentiellen Funktion mit anschließendem Grenzübergang lässt sich das Integral trotzdem auswerten:

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\infty} \frac{\operatorname{erf}(\beta |\vec{\Delta r}|)}{|\vec{\Delta r}|} e^{-\alpha |\vec{\Delta r}|} e^{-i\vec{G}\vec{\Delta r}} d\vec{\Delta r} \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{|\vec{G}|^2} e^{-\frac{|\vec{G}|^2}{4\beta^2}} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Die Fourierkomponente für  $\vec{G} = 0$  divergiert:

$$F(\vec{G} = 0) = -\frac{1}{\Omega} \frac{\pi}{\beta^2} + \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{|\vec{G}|^2} \quad (\text{B.10})$$

Die Funktion  $F(\vec{G})$  konvergiert schnell für große  $\vec{G}$ , d.h. die Fouriertransformation in (B.7) kann numerisch leicht ausgeführt werden.

Die Ionengitterenergie wurde somit zerlegt in einen divergenten Anteil und in einen konvergenten Anteil, der sich numerisch gut handhaben lässt:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ionengitter}} &= \frac{1}{2} \sum_{\tau \neq \zeta} 2Z_\tau Z_\zeta \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}(\beta|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|)}{|\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{\tau} 2Z_\tau^2 \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\beta|\vec{R}|)}{|\vec{R}|} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\tau \zeta} 2Z_\tau Z_\zeta \frac{4\pi}{\Omega} \left\{ -\frac{1}{4\beta^2} + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} e^{-\frac{|\vec{G}|^2}{4\beta^2}} \cos(\vec{G}(\vec{r}_\tau - \vec{r}_\zeta)) \right\} \\ &- \sum_{\tau} Z_\tau^2 \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \sum_{\tau \zeta} 2Z_\tau Z_\zeta \frac{4\pi}{\Omega} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

# Anhang C

## Fouriertransformation

Die Fouriertransformation für die Kohn-Sham-Gleichungen, Ladungsdichten und Potentiale ist wie folgt definiert:

$$F(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{C.1})$$

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{C.2})$$

Die Integration in (C.1) erstreckt sich über das Volumen der Einheitszelle des unendlich ausgedehnten, periodischen Kristalls.  $f(\vec{r})$  ist eine gitterperiodische Funktion.  $\vec{G}$  sind die Vektoren des reziproken Gitters. Für  $f(\vec{r}) \equiv 1$  bzw.  $F(\vec{G}) \equiv 1$  gilt:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r} = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{G} = 0 \\ 0 & \text{für } \vec{G} \neq 0 \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

$$\sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = \Omega \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (\text{C.4})$$

$\vec{R}$  sind die Verschiebungsvektoren aller primitiven Translationen. Hilfreich ist das Faltungstheorem für gitterperiodische Funktionen  $f$  und  $h$ :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} (f * h)(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r} = F(\vec{G}) H(\vec{G}) \quad (\text{C.5})$$

$$(f * h)(\vec{r}) = \int_{\Omega} f(\vec{r}') h(\vec{r} - \vec{r}') d^3r' \quad (\text{C.6})$$

$F$  und  $G$  sind die Fouriertransformierten zu  $f$  und  $h$ .

Für reelle Funktionen  $n(\vec{r})$  gilt im Fourierraum:

$$n^*(\vec{G}) = n(-\vec{G}) \quad (\text{C.7})$$

# Anhang D

## Atomare Einheiten und Poissongleichung

In der Elektronentheorie ist es üblich, alle Zahlenwerte in atomaren Einheiten anzugeben. Die Längeneinheit ist ein Bohrscher Atomradius ( $1 \text{ a.u.} = \frac{\hbar^2}{e^2 m}$  (CGS-System)  $= 0.52918 \text{ \AA}$ ). Ladungen werden in Elektronenladungen ausgedrückt ( $1 \text{ a.u.} = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$ ) und Energien werden entweder in Rydberg oder in Hartree definiert ( $1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg} = 2 \cdot 13.6058 \text{ eV}$ ). Diese Energieeinheiten ergeben sich, wenn die Naturkonstanten in den allgemeinen Formeln (gegeben im CGS-System) eliminiert werden:

$$\frac{e^2}{2} = 2m = \hbar^2 = 1 \quad \text{für Rydberg-Einheiten} \quad (\text{D.1})$$

$$e^2 = m = \hbar^2 = 1 \quad \text{für Hartree-Einheiten} \quad (\text{D.2})$$

In dieser Arbeit werden Rydberg-Einheiten verwendet.

Die Poissongleichung in Rydberg-Einheiten lautet im Ortsraum

$$\vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) = -8\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{D.3})$$

und im Fourierraum:

$$V(\vec{G}) = \frac{8\pi}{|\vec{G}|^2} \rho(\vec{G}) \quad (\text{D.4})$$

Die Poissongleichung kann auch in einer Integralform dargestellt werden:

$$V(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') \quad (\text{D.5})$$

Die Funktion  $\frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  ist die Greensche Funktion.

# Anhang E

## Berechnung der Dipolmatrix

Für die Berechnung der Dipolmatrixelemente (3.21) müssen Terme der Form

$$\begin{aligned} \langle u_{\tau',l',m'}(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{p}_j | u_{\tau,l,m}(\vec{r}) \rangle = \\ -i\hbar \int d^3r R_{\tau',l_1}(|\vec{r} - \vec{R}'|) K_{l_1,m_1}(\theta', \phi') \nabla_j R_{\tau,l_2}(r) K_{l_2,m_2}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

numerisch berechnet werden. Der Index  $j$  steht für die Koordinatenrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Es handelt sich um ein Zwei-Zentren-Integral, da sich die Kugelfunktionen nicht an demselben Ort befinden. (E.1) eignet sich in dieser Form noch nicht für die numerische Auswertung, da eine dreidimensionale Funktion partiell abgeleitet werden muss. Eine geschickte Umformung unter Berücksichtigung der analytischen Eigenschaften der Kugelfunktionen reduziert die Berechnung auf die Ableitung von eindimensionalen Funktionen, die numerisch leicht behandelt werden können. Mit der Produktregel des Ableitens folgt:

$$\begin{aligned} \nabla_j R_{\tau,l_2}(r) K_{l_2,m_2}(\theta, \phi) = \\ r^{l_2} \partial_r \left( \frac{R_{\tau,l_2}(r)}{r^{l_2}} \right) \left( \frac{j}{r} \right) K_{l_2,m_2}(\theta, \phi) + R_{\tau,l_2}(r) \nabla_j \{ r^{l_2} K_{l_2,m_2}(\theta, \phi) \} \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

$\left(\frac{j}{r}\right)$  ist bis auf einen Faktor wieder eine Kugelfunktion zur Quantenzahl  $l = 1$ . Mit dem Additionstheorem für Kugelfunktionen [6] kann das Produkt zweier Kugelfunktionen als Summe über Kugelfunktionen dargestellt werden:

$$\left(\frac{j}{r}\right) K_{l_2,m_2}(\theta, \phi) = \sum_{l=|l_2-1|}^{l_2+1} \sum_{m=-l}^l c(l, m; l_2, m_2, j) K_{l,m} \quad (\text{E.3})$$

Die Koeffizienten  $c(l, m; l_2, m_2, j)$  sind eng verwandt mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten [6]. Die Ableitung im zweiten Term in (E.2) kann analytische ausgeführt werden; es ergibt sich wieder eine Kugelfunktion:

$$\nabla_j \{r^{l_2} K_{l_2, m_2}(\theta, \phi)\} = r^{l_2-1} K_{l_2-1, m_2'}(\theta, \phi) \quad (\text{E.4})$$

Mit den Umformungen (E.3) und (E.4) zerfällt das Integral (E.1) in eine Summe von Integralen der folgenden Formen:

$$\int d^3r R_{r', l_1}(|\vec{r} - \vec{R}'|) K_{l_1, m_1}(\theta', \phi') \quad \partial_r \left( \frac{R_{l_2}(r)}{r^{l_2}} \right) r^{l_2} K_{l_3, m_a}(\theta, \phi) \quad (\text{E.5})$$

$$\int d^3r R_{r', l_1}(|\vec{r} - \vec{R}'|) K_{l_1, m_1}(\theta', \phi') \quad \left( \frac{R_{l_2}(r)}{r} \right) K_{l_2-1, m_c}(\theta, \phi) \quad (\text{E.6})$$

Es gilt  $l_3 \leq l_2 + 1$ . Diese Integrale können numerisch leicht berechnet werden. Es treten nun nur noch Ableitungen der eindimensionalen Radialfunktionen auf. Für das untersuchte Element Silber mit  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitalen ergeben sich für jeden Atomabstand insgesamt 25 Integrale der Form (E.5) und acht Integrale der Form (E.6), die durch Auswerten des Integranden auf einem dreidimensionalen Gitter mit anschließender Summation bestimmt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Selloni, P. Marsella, R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **33**, 8885 (1986).
- [2] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
- [3] C. Franke, G. Piazza, D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **34**, 67 (1989).
- [4] G. M. Lambie, R. S. Brooks, J. -C. Campuzano, D. A. King, *Phys. Rev. B* **36**, 1796 (1987).
- [5] P. Kohlmann, *Mikroskopische Rechnungen zur Struktur des epitaktischen Systems Ag/Au(110) und zur Struktur und Dynamik von Rh(100)* (Diplomarbeit, Fakultät Physik der Universität Karlsruhe, Juli 1995).
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Band 1+2, (Wiley-Interscience).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] R. O. Jones, O. Gunnarson, *The Density Functional Formalism, Its Application and Prospects in Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [10] O. Madelung, *Festkörpertheorie, Band 1, Elementare Anregungen* (Springer-Verlag).
- [11] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, 1990).
- [12] D. Ceperley, *A Review of Quantum Monte Carlo Methods and Results for Coulombic Systems in Monte Carlo Methods in Quantum Problems*, herausgegeben von M. H. Kalos, (Reidel Publishing).



- [13] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [14] D. Vanderbilt, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **30**, 6118 (1984).
- [15] C. Elsässer, *Untersuchung der Kohäsions-, Diffusions- und Schwingungseigenschaften von Wasserstoff in Übergangsmetallen mit einer ab-initio-Pseudopotentialmethode* (Doktorarbeit, Fakultät Physik der Universität Stuttgart, Dezember 1990).
- [16] U. von Barth, C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B* **21**, 2222 (1980).
- [17] R. Schütz, W. Winter, G. Ehret, *KKR Bandstructure Calculations, A Challenge in Numerical Accuracy in Scientific Computing with Automatic Result Verification*, Band 189 der Reihe *Mathematics in Science and Engineering* (Academic Press).
- [18] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [19] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [20] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [21] S. G. Louie, K. M. Ho, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [22] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik* (Teubner Studienbücher Physik).
- [23] J. Stoer, *Einführung in die Numerische Mathematik*, Band 1+2 (Springer-Verlag, Berlin).
- [24] B. Meyer, *Entwicklung eines neuen ab-initio 'mixed basis'-Pseudopotentialprogrammes und Untersuchung atomarer Fehlstellen in Molybdän und intermetallischen Verbindungen* (Doktorarbeit, Fakultät Physik der Universität Stuttgart, Dezember 1998).
- [25] A. I. Shkrebtii, R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2645 (1993).
- [26] H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
- [27] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).
- [28] N. Wiser, *Phys. Rev.* **129**, 62 (1963).

- [29] W. Hanke, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **12**, 4501 (1975).
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt Brace College Publishers).
- [31] R. T. Beach, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **16**, 5277 (1977).
- [32] G. R. Parkins, W. E. Lawrence, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **23**, 6408 (1981).
- [33] R. Del Sole, *Solid State Commun.* **37**, 537 (1981).
- [34] F. Manghi, R. Del Sole, A. Selloni, E. Molinari, *Phys. Rev. B* **41**, 9935 (1990).
- [35] L. C. Lew Yan Voon, L. R. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B* **47**, 15500 (1993).
- [36] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **19**, 5019 (1979).
- [37] E. I. Blount, *Formalisms of Band Theory in Solid State Physics*, vol. 13, herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, (Academic, New York, 1962).
- [38] Landolt-Börnstein, New Series III / 15b (Springer-Verlag).
- [39] D. W. Lynch, *private Mitteilung*
- [40] G. Fuster, J. M. Tyler, N. E. Brener, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **42**, 7322 (1990).
- [41] M. Taut, *J. Phys. F* **13**, 387 (1983).
- [42] R. B. Dingle, *Physica* **19**, 311, 348, 729 (1953).
- [43] V. Fernandez, D. Pahlke, N. Esser, K. Stahrenberg, O. Hunderi, A. M. mbox-Bradshaw, W. Richter, *Surf. Sci.* **377-379**, 388 (1997).
- [44] K. Stahrenberg, T. Herrmann, N. Esser, J. Sahm, W. Richter, S. V. Hoffmann, Ph. Hofmann, *Phys. Rev. B* **58**, R10207 (1998).
- [45] P. G. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [46] F. Kirchhoff, J. M. Holender, M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **49**, 17420 (1994).
- [47] Landolt-Börnstein, New Series III / 7a (Springer-Verlag).
- [48] Landolt-Börnstein, New Series III / 29a (Springer-Verlag).

- [49] D. E. Taylor, E. D. Williams, R. L. Park, N. C. Bartelt, T. L. Einstein, *Phys. Rev. B* **32**, 4653 (1985).
- [50] E. Zanassi, F. Jona, D. W. Jespen, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **14**, 432 (1976).
- [51] G. Roviida, F. Pratesi, *Surf. Sci.* **51**, 270 (1975).
- [52] H. S. Greenside, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **23**, 4879 (1981).
- [53] E. Bartels, A. Goldmann, *Solid State Commun.* **44**, 1419 (1982).
- [54] S. P. Weeks, J. E. Rowe, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 470 (1979).
- [55] Che-Chen Chang, N. Winograd, *Surf. Sci.* **230**, 27 (1990).
- [56] M. J. Cardillo, G. E. Becker, D. R. Hamann, J. A. Serri, L. Whitman, L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **28**, 494 (1983).
- [57] D. Westphal, A. Goldmann, F. Jona, P. M. Marcus, *Solid State Commun.* **44**, 685 (1982).
- [58] D. R. Hamann, L. F. Mattheiss, H. S. Greenside, *Phys. Rev. B* **24**, 6151 (1981).
- [59] A. Ignaczak, J. A. N. F. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* **420**, 71 (1997).
- [60] TIAN Zeng-ju, ZHANG Kai-ming, XIE Xi-de, *Surf. Sci.* **163**, 1 (1985).
- [61] M. Kitson, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **100**, 368 (1980).
- [62] M. Bowker, K. C. Waugh, B. Wolfindale, G. Lamble, D. A. King, *Surf. Sci.* **179**, 254 (1987).
- [63] *Handbook of Chemistry and Physics*, 53. Ausgabe (1972-1973), (CRC-Press).
- [64] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH Verlagsgesellschaft), 1. Auflage (1988), Tabelle 4-1
- [65] Y.-Y. Tu, J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **85**, 276 (1979).
- [66] Landolt-Börnstein, New Series III / 24b (Springer-Verlag).
- [67] M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
- [68] A. Goldmann, V. Dose, G. Borstel, *Phys. Rev. B* **32**, 1971 (1985).

- [69] B. Reihl, K. H. Frank, R. R. Schlittler, *Phys. Rev. B* **30**, 7328 (1984).
- [70] P. M. Echenique, J. B. Pendry, *J. Phys. C* **11**, 2065 (1978).
- [71] A. Goldmann, E. Bartels, *Surf. Sci.* **122**, L629 (1982).
- [72] A. Goldmann, *private Mitteilung*
- [73] H. Erschbaumer, R. Podloucky, A. Neckel, *Surf. Sci.* **237**, 291 (1990).
- [74] S. D. Kevan, *Phys. Rev. B* **28**, 2268 (1983).
- [75] S. D. Kevan, D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **22**, 542 (1980).
- [76] D. M. Kolb, C. Franke, *Appl. Phys. A* **49**, 379 (1989).
- [77] C.- T. Chan, *private Mitteilung*
- [78] G. Leibfried, N. Breuer, *Point Defects in Metals*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 81, (Springer-Verlag, 1978).
- [79] R. A. Anderson, *Phys. Rev. B* **33**, 1302 (1986).
- [80] G. C. Aers, J. E. Inglesfield, *Surf. Sci.* **217**, 367 (1989).
- [81] K.-M. Ho, C.-L. Fu, S. H. Lui, D. M. Kolb, G. Piazza, *J. Electroanal. Chem.* **150**, 235 (1983).
- [82] D. M. Kolb, *private Mitteilung*
- [83] D. M. Kolb, *UV-visible reflectance spectroscopy in Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*, herausgegeben von R. J. Gale, (Plenum Press, 1988).