

Dichtefunktionaltheoretische Untersuchung zur Wechselwirkung von H, He und Ne mit Metalloberflächen

von
Dipl. Phys. Max Petersen
aus Berlin

Dem Fachbereich 4 (Physik)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
D o k t o r d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t
genehmigte Dissertation

Prom.Ausschuß: Prof. Dr. Eckehard Schöll
Prof. Dr. Udo Scherz
Prof. Dr. Peter Zimmermann
Prof. Dr. Matthias Scheffler

Arbeit eingereicht am: 21. Oktober 1999

Tage der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1999

Berlin 1999
D83

Danksagung

Inhaltlich wäre diese Doktorarbeit sicherlich nicht ohne Paolo Ruggerone in der vorliegenden Form zustande gekommen, ihm gehört deswegen der erste Platz in dieser Danksagung.

Matthias Scheffler als meinem Doktorvater möchte ich hier ganz herzlich für alles danken! Eckehard Schöll, Udo Scherz und Peter Zimmermann sind Begutachter und Prüfer dieser Promotionsarbeit. Dafür ein herzliches Dankeschön!

Für den Teil, der die Optimierung des WIEN-Programms betrifft, sind mehreren Leuten zu danken, in erster Linie Frank Wagner und Lars Hufnagel, mit denen gemeinschaftlich alle Umprogrammierungen außer der iterativen Diagonalisierung entworfen und durchgeführt wurden. Richard Reuter von IBM Heidelberg wird für die wichtige Einführung und Hilfestellungen in effizientes Programmieren gedankt. Die Laufzeitmessungen mit dem Programm VASP [9] wurden von Peter Kaeckell ausgeführt.

Norbert Paschedag war immer bereit, bei Problemen mit Computern zu helfen. Dies ist sicher ein Beitrag zu dieser Doktorarbeit, der nicht zu unterschätzen ist. Vielen Dank (auch für den Fernseher)!

Christian Ratsch habe ich eine Anstellung für „die Zeit danach“ zu verdanken - ein echter Ansporn fertig zu werden!

Es gibt auch einige Leute, denen ich einfach so im Zusammennhang mit den letzten dreieinhalb Jahren danken will: Frank Felschow, Rudolfo Belushi, Gabriela Grad, Irmgard Pollmann, Florian Nolte, Alexander Kley und Ari P. Seitsonen.

Nicht vergessen zu erwähnen möchte ich: Das Fritz-Haber-Institut sowie der SFB290 haben mir während meiner Promotionsarbeit ein Gehalt bezahlt. Das ist ein wichtiger Beitrag zum Gelingen für den ich mich hier bedanken will!

Allen denen die hier fehlen möchte ich sagen: Verzeiht's mir und ich bin ich doppelt dankbar!

Dipl.-Phys. Max Petersen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich and Eides Statt, daß ich bei der Anfertigung dieser Arbeit keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation ist noch nicht veröffentlicht worden. Teilergebnisse sind jedoch publiziert bzw. zur Publikation eingereicht (siehe Anlage). Ich habe weder früher noch gleichzeitig ein Promotionsverfahren bei einem anderen Fachbereich bzw. einer anderen Hochschule beantragt.

Berlin, 13. Juli 2000

**Zusammenfassung der Dissertation von Dipl.-Phys. Max Petersen zum
Thema: Dichtefunktionaltheoretische Untersuchung zur Wechselwirkung
von H, He und Ne mit Metalloberflächen**

Die Arbeit wendet die *full-potential linear augmented-plane-wave* (FP-LAPW) Methode auf zwei physikalische Themenkomplexe an: Berechnung und Interpretation von Streupotentialen von He und Ne mit den (110)-Oberflächen von Rh, Ni, Cu und Ag sowie Untersuchung der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche.

Zunächst wird das FP-LAPW Computerprogramms WIEN hinsichtlich Ausführungszeit optimiert. Aufwendigste Abschnitte waren in diesem Zusammenhang die Berechnung der Valenzladungsdichte sowie die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix. Das Verfahren zur Berechnung der Valenzladungsdichte wurde analysiert, neu formuliert und programmiert. Die Berechnung im Bereich der um die Atome positionierten Kugeln konnte um einen Faktor 12 beschleunigt werden, die im verbleibenden Zwischenbereichanteil sogar um einen Faktor 34. Um die Kosten zur Diagonalisierung der Hamiltonmatrix zu reduzieren, wurden zwei Verfahren zur iterativen Matrixdiagonalisierung implementiert: das Lanczos- sowie das Block-Davidson-Verfahren. Letzteres erwies sich als das effizientere; die Diagonalisierung konnte um einen Faktor von 3.12 beschleunigt werden. Für das Lanczos-Verfahren betrug der Faktor nur 1.45. Alle Optimierungen zusammengenommen konnten die Laufzeiten für das gewählte Testsystem um einen Faktor 4.8 verkürzen.

Eine theoretische Analyse der Streupotentiale von He ist für die Analyse von *helium atom scattering* Experimenten von zentraler Bedeutung. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Streupotentiale in quantitativ guter Übereinstimmung zum Experiment berechnen kann. Entscheidend ist, daß die Streueigenschaften allein durch die Situation im Umkehrpunkt bestimmt werden; die in der DFT nicht korrekt beschriebene van-der-Waals-Wechselwirkung liefert dort keinen wesentlichen Beitrag zum Streupotential. Hinsichtlich Interpretation wurde insbesondere das in der Literatur bis dato nicht zufriedenstellend erklärte Phänomen untersucht, warum He- und Ne-Atome qualitativ verschiedene Streupotentiale an Ni(110)- und Rh(110)-Oberflächen verspüren. Es konnte nachgewiesen werden, daß der wesentliche Mechanismus im Streuprozess die Pauli-Abstoßung zwischen *d*-Zuständen des Substrats und Wellenfunktionen der Edelgasatome ist. Die Unterschiede von He und Ne ergeben sich aus den unterschiedlichen Symmetrien des He $1s$ - und des Ne $2p_x$ -Zustandes, deren Pauliabstoßung mit den beinahe vollständig antibindenden d_{xz} -Substratzuständen nahe der Fermienergie an on-top- und short-bridge-Position jeweils entgegengesetzt wirkt. Für die Edelmetalloberflächen stellte sich ein ähnlicher Mechanismus heraus: Die Zustände nahe der Fermienergie mit deutlicher Lokalisierung an der Oberfläche haben im wesentlichen antisymmetrischen Charakter bezüglich Spiegelung an der short-bridge-Position.

Bei der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche wurde die fcc- und hcp-Adsorption für 1-ML-, $\frac{2}{3}$ -ML- und $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckungen untersucht. Das Au-

genmerk lag nicht nur auf Unterschieden in strukturellen Parametern, sondern auch auf dem für beide Adsorptionsplätze unterschiedlichem Abbau der Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ist als Änderung der Oberflächenenergie mit der Verspannung, $\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0}$, definiert, sie kann sowohl positive als auch negative Vorzeichen haben. Es ergab sich, daß die H-Adsorption die Bindungen innerhalb der Oberfläche schwächt und daß sich dieser Effekt bei hcp-Adsorption stärker ausgeprägt: Für die jeweilige Bedeckung führte diese zu einer stärkeren Auswärtsrelaxation der ersten Oberflächenebene. Für die untersuchten Bedeckungen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen H-Bedeckung und Abfall der Oberflächenspannung gefunden. Die fcc- relativ zur hcp-Adsorption führt jeweils zur stärkeren Erniedrigung der Oberflächenspannung. Für die 1-ML-Bedeckung wurde ein qualitativer Unterschied zwischen fcc- und hcp-Adsorption festgestellt: Bei fcc-Adsorption ist die Oberflächenspannung expansiv ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} < 0$) und bei der hcp-Adsorption geringfügig kontrahierend ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} > 0$).

**Abstract of the thesis of Dipl.-Phys. Max Petersen with the topic
Density-functional theory study of the interaction of H, He, and Ne with
metal surfaces**

The present work employs the *full-potential linear augmented-plane-wave* (FP-LAPW) method to study two topics: The calculation and interpretation of scattering potentials of He and Ne at the (110) surfaces of Rh, Ni, Cu, and Ag and the investigation of atomic hydrogen adsorbed at the Pt (111) surface.

First, the FP-LAPW code WIEN is optimized with respect to runtime. In this context the most expensive parts are the calculation of the valence electron density and the setup and diagonalization of the Hamilton matrix. The scheme to compute the valence electron density is analyzed, reformulated, and implemented. This resulted in a speedup in runtime of 12 for the calculation inside the atomic spheres and a speedup of 34 for the calculation in the remaining interstitial. In order to reduce the costs of the diagonalization, two schemes of iterative matrix diagonalization were implemented: The Lanczos and the Block-Davidson method. The latter turned out to be the more efficient one resulting in a speedup of 3.12. In the case of the Lanczos-method the obtained speedup was 1.45. For a specific benchmark system all optimizations together were able to cut down the total runtime by a factor of 4.8.

A theoretical study of the He scattering potentials is essential for the understanding of *helium atom scattering* experiments. The results presented here show that density-functional theory (DFT) is able to calculate these scattering potentials in qualitative good agreement with experiment. The essential feature is that the scattering properties are determined only by the situation at the turning point; the van-der-Waals interaction which is not described correctly within DFT does not contribute significantly to the scattering properties at this point. The interpretation of the results allowed to explain the up to this point not fully understood phenomenon why He and Ne atoms sense qualitatively different scattering potentials at Ni (110) and Rh (110) surfaces. It is shown that the essential mechanism in the scattering process is the Pauli repulsion of the metal d states and the wavefunctions of the rare gas atoms. The differences of He and Ne result in the different symmetries of the He $1s$ and the Ne $2p_x$ state. The Pauli repulsion of these states with the almost fully antibonding d_{xz} states of the substrate close to the Fermi energy at on top and short bridge position is opposite in both cases. In the case of the noble metal surfaces a similar mechanism is present: The states close to the Fermi energy with relevant localization at the surface have essentially antisymmetric character with respect to the reflection symmetry at the short bridge position.

In the study of the interaction of atomic hydrogen at the Pt (111) surface the adsorption at the fcc and hcp site is compared at 1-ML, $\frac{2}{3}$ -ML, and $\frac{1}{3}$ -ML hydrogen coverage. The main focus was not only differences in structural parameters but also differences in the reduction of the surface stress for both adsorption sites. The surface stress is defined as the variation of the surface energy with respect to strain, $\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon}|_{\epsilon=0}$, and can therefore have positive and negative sign. It turned out that the H adsorption

weakens the bonds in the surface and that this effect is more pronounced for the hcp adsorption: For the respective coverages the hcp adsorption leads to a stronger outwards relaxation of the first surface layer. For all considered coverages a linear relation between H coverage and reduction of surface stress was found where the fcc adsorption - compared to the hcp adsorption - leads always to the stronger reduction in surface stress. In the case of 1-ML coverage the results show a qualitative difference between fcc and hcp adsorption: For the fcc adsorption the surface stress is expansive ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} < 0$) and for hcp adsorption it is tensile ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} > 0$).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Die FP-LAPW Methode	17
2.1	Grundidee der FP-LAPW Methode	17
2.2	Die APW- und die LAPW-Methode	19
2.3	Darstellung und Berechnung des Potentials: <i>full potential</i> -LAPW	21
2.4	Aufbau und Diagonalisierung der Hamilton-Matrix	23
2.5	Berechnung der Valenzladungsdichte	24
3	Das FP-LAPW Programm WIEN	27
3.1	Struktur des WIEN-Programms	27
3.2	Optimierung des WIEN-Programmes	30
3.2.1	Zielsetzung und Ausgangspunkt	30
3.2.2	Optimierung der Berechnung der Valenzladungsdichte	31
3.2.3	Iterative Matrixdiagonalisierung	35
3.2.4	Gesamtbeschleunigung des WIEN-Programms und Vergleich mit anderen DFT-Programmen	39
4	Streupotentiale von Edelgasen an Metalloberflächen	43
4.1	Physisorption an Metalloberflächen	43
4.2	Edelgasstreuung an Metalloberflächen	45
4.3	Wechselwirkungspotentiale in der Literatur	47
4.3.1	Repulsive Wechselwirkung im Rahmen der Hartree-Fock Theorie	47
4.3.2	Parametrisierte Wechselwirkungspotentiale	49
4.4	Widersprüche zum einfachen Wechselwirkungsbild	51
4.4.1	Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung in DFT- Rechnungen	53
4.4.2	Hybridisierungswechselwirkung als Ursache antikorrugierender Beiträge im Wechselwirkungspotential	54
4.4.3	Experimenteller Nachweis eines antikorrugierenden Beitrags im Wechselwirkungspotential von Helium mit Rh (110) und Ni (110)	55
4.4.4	Reaktivitätsfunktion	57

4.5	Eigenschaften der reinen Oberflächen	58
4.5.1	Korrugation der Elektronendichte	60
4.6	Berechnung der Streupotentiale	63
4.6.1	Wahl der Eingabeparameter	63
4.6.2	Wahl des XC-Potentials	65
4.6.3	Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen	66
4.7	Diskussion der Ergebnisse	71
4.7.1	Veränderungen der Elektronendichte im Streuprozeß	71
4.7.2	Einfluß der Wellenfunktionen	78
4.7.3	Vergleich mit vorangegangenen Erklärungsmodellen	85
5	Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Pt (111)	89
5.1	Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen	95
5.1.1	Reine Oberfläche	95
5.1.2	Struktur und Energetik der H-bedeckten Oberflächen	96
5.1.3	Berechnung der Oberflächenspannung	100
5.2	Diskussion der Ergebnisse	106
5.2.1	Diskussion der Änderungen der Elektronendichten	106
5.2.2	Diskussion der lokalen Zustandsdichten	109
6	Zusammenfassung	121
A	Anhang	125
A.1	Exakte van-der-Waals-Beschreibung in der DFT	125
A.2	Zur Ableitung der Hybridisierungs-Wechselwirkung	128
B	Lebenslauf	141

Verzeichnis der Abbildungen

1.1	Zu den antikorrugierenden Beiträgen im He-Streupotential	15
1.2	Schematische Darstellung zur Oberflächenspannung	16
2.1	Zur FP-LAPW Methode	18
2.2	Zur optimalen Wahl des ϵ_l Parameters	21
3.1	Flußdiagramm des WIEN-Programms	29
3.2	Aufteilung der Matrix $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ in Blöcke	33
3.3	Berechnung der Valenzladungsdichte im Interstitial	34
3.4	Vergleich Davidson-Lanczos, Ladungsdichten	38
3.5	Vergleich Davidson-Lanczos, Energetik	39
4.1	Helium-Physisorption an der Oberfläche eines <i>Jellium</i> -Systems mit $r_s = 3.0$ bohr:	44
4.2	Helium-Metall Wechselwirkungspotentiale in verschiedenen Näherungen	51
4.3	Hochsymmetriepositionen auf der fcc (110) Oberfläche und Oberflächen-Brillouinzone:	55
4.4	Korrugationsprofile der Elektronendichte	61
4.5	Korrugationsamplituden in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung	62
4.6	Korrugation der Rh (110)-Oberfläche in Abhängigkeit der Gitterkonstanten	62
4.7	Zur Berechnung der Korrugation der Streupotentiale	63
4.8	Test der Abschneideenergie für die Berechnung der Streupotentiale	65
4.9	DFT-GGA Wechselwirkungspotentiale von He und Ne mit Ni (110)	67
4.10	DFT-GGA Wechselwirkungspotentiale von He und Ne mit Cu (110)	68
4.11	Zur Berechnung der Nullpunktsschwingung	70
4.12	Ni (110): Elektronendichte-Differenzen	72
4.13	Rh (110): Elektronendichte-Differenzen	73
4.14	Ni (110): Reaktivitätsfunktion und Elektronendichte-Differenzen	76
4.15	Cu (110): Elektronendichte-Differenzen	77
4.16	Cu (110): Reaktivitätsfunktion und Elektronendichte-Differenzen	79
4.17	Lokale Zustandsdichten der reinen Ni (110)- und Cu (110)-Oberfläche	80
4.18	Zur Phase der $d_{3z^2-r^2}$ - und d_{xz} -Bloch-Zustände	81
4.19	Bandstruktur der reinen Ni (110)-Oberfläche	82

4.20	Schematische Darstellung des Streumechanismus	83
4.21	Fermi-Oberfläche von Cu (110)	84
4.22	Über k_y integrierte Fermioberfläche von Cu (110)	85
4.23	LDOS zur Eigenwertverschiebung He auf Ni (110)	87
5.1	Oberflächeneinheitenzellen der Pt (111) Oberfläche	90
5.2	Zur mikroskopische Ursache der Oberflächenspannung	93
5.3	Schematische Darstellung der Relaxationen in der Oberfläche: $\frac{1}{3}$ Bedeckung	98
5.4	Schematische Darstellung der Relaxationen in der Oberfläche: $\frac{2}{3}$ Bedeckung	98
5.5	Änderung der Austrittsarbeit und Dipolmomente	99
5.6	Test der Eingabeparameter für die Berechnung der Oberflächenspannung	101
5.7	Oberflächenenergie als Funktion der lateralen Verspannung für die reine Pt (111)-Oberfläche	102
5.8	Oberflächenenergie als Funktion der lateralen Verspannung für die H- bedeckte Pt (111)-Oberfläche.	103
5.9	Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung und Oberflächen- spannung als Funktion der H-Bedeckung	104
5.10	Änderungen der Elektronendichte der H bedeckten Pt (111) Oberflächen	108
5.11	LDOS der reinen und H-bedeckten Pt (111)-Oberfläche	110
5.12	Bandstruktur und LDOS der reinen und H bedeckten Pt (111)-Oberfläche	112
5.13	Differenz der LDOS von H-bedeckter zu reiner Oberfläche	113
5.14	Schwerpunkte der LDOS: reine und H-bedeckte Oberfläche	114
5.15	Schematische Darstellung zur Schwerpunktsverschiebung	115
5.16	Absenkung der Schwerpunkte als Funktion der H-Bedeckung	116
5.17	Gemittelttes XC- und Coulombpotential für 1-ML H auf Pt (111)	118
5.18	Energiebeiträge zur Gesamtenergie	120

Verzeichnis der Tabellen

3.1	Laufzeitenverteilung vor Optimierung	30
3.2	Laufzeitenverteilung für das Teilprogramm lapw2	31
3.3	Laufzeitenverteilung für das Teilprogramm lapw1	31
3.4	Ergebnisse der Optimierung von lapw2	34
3.5	Laufzeitvergleich von Davidson- und Lanczos-Methode	38
3.6	Beschleunigung des Matrixaufbau	38
3.7	Gesamtbeschleunigung des Teilprogramms lapw1	39
3.8	Gesamtbeschleunigung des WIEN-Programms	40
3.9	Laufzeitenvergleich des WIEN-Programms zum fhi96md-Programm	41
3.10	Vergleich WIEN-fhi96md für (1×1) GaAs (110)	41
4.1	Unterschiedliche Parametrisierungen des Wechselwirkungspotentials von Helium mit Metalloberflächen	52
4.2	Experimentelle Ergebnisse aus He- und Ne-Streuexperimenten an Rh (110)1x2 H	56
4.3	Gitterkonstanten und Kompressionsmodule von Rh, Ni, Cu und Ag	58
4.4	Vergleich von experimentellen zu theoretischen strukturellen Parametern	59
4.5	Test der k -Punktsätze für die Berechnung der Streupotentiale	64
4.6	Vergleich von LDA und GGA für die Streupotentiale von He und Ne an der Rh (110)-Oberfläche	66
4.7	Potentialtopftiefen der Streupotentiale	69
4.8	Korrugationsamplituden aus Theorie und Experiment	70
4.9	Ni (110): Umverteilung der Elektronendichte	74
4.10	Rh (110): Umverteilung der Elektronendichte	75
4.11	Cu (110): Umverteilung der Elektronendichte	78
5.1	Übersicht über strukturelle Parameter der H Adsorption auf Pt (111)	91
5.2	Relaxationen der ersten und zweiten Oberflächenlage von Pt (111)	95
5.3	Austrittsarbeit der reinen Pt (111)-Oberfläche	96
5.4	Ergebnisse H-Adsorption	97
5.5	Laterale und horizontale Relaxationen der $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -Bedeckungen	97
5.6	Adsorptionsenergien als Funktion der H-Bedeckung	100
5.7	Berechnete Oberflächenspannungen der reinen und H-bedeckten Pt (111)-Oberfläche	105

5.8	Energiebeiträge zur Gesamtenergie	119
-----	---	-----

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit untersucht die Wechselwirkung von Wasserstoff, Helium und Neon mit Metalloberflächen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie [1–4] (DFT). Die DFT beruht im wesentlichen auf zwei Arbeiten: Nach Hohenberg und Kohn [1] genügt es, die Grundzustandselektronendichte eines Systems zu kennen, um dessen energetischen Zustand zu ermitteln. Die Energie als Funktional der Elektronendichte wird allein für die Elektronendichte des Grundzustandes minimiert - wodurch dieser variational bestimmt werden kann. In dieser Formulierung erfordert die DFT allerdings die Auswertung zweier Operatoren, die bis dato als Funktionale der Elektronendichte unbekannt sind: den der kinetischen Energie sowie den der Austausch- und Korrelationsenergie. Nach Kohn und Sham [2] kann die Auswertung des Operators der kinetischen Energie als Funktional der Elektronendichte umgangen werden, indem man die Elektronendichte durch einen Satz sogenannter Kohn-Sham-Einteilchenzustände darstellt. Dadurch wird die Auswertung des Operators der kinetischen Energie möglich. Für den Operator der Austausch- und Korrelationsenergie müssen Näherungen gefunden werden; die hier verwendeten sind die der lokalen Dichte [5, 6] sowie die der verallgemeinerten Gradienten [7].

Zur Darstellung der Kohn-Sham-Zustände gibt es verschiedene Verfahren, die je nach physikalischer Fragestellung mehr oder weniger geeignet sind. Zu nennen sind das *pseudo potential plane wave* (PPW) [8–10], das *linear muffin-tin orbital* (LMTO) [11–13], das *projector augmented plane wave* (PAW) [14], das *adaptive-mesh* (AM) [15, 16] und das in dieser Arbeit verwendete *linear augmented-plane-waves* (LAPW) [17–28] Verfahren. Beim PPW-Verfahren wird das Kristallpotential durch ein normkonservierendes Pseudopotential [29] ersetzt. Die Pseudoeigenwellenfunktionen dieses Pseudopotentials werden durch ebene Wellen dargestellt. Dies ermöglicht in vielen Fällen eine numerisch effiziente Beschreibung. Bei Elementen der ersten Reihe des Periodensystems sowie bei Systemen mit *d*- oder *f*-Elektronen werden die Pseudopotentiale hart, entsprechend erfordert eine akkurate Beschreibung in diesen Fällen eine sehr hohe Zahl von ebenen Wellen. Anders als bei der PPW-Methode werden bei den restlichen Verfahren alle elektronischen Zustände berechnet und somit weder das Kristallpotential durch ein Pseudopotential ersetzt, noch Zustände als Pseudozustände

beschrieben. Beim LMTO- wie beim LAPW-Verfahren wird der zu betrachtende Raumbereich aufgeteilt. Um die Atompositionen werden Kugel gelegt, dies ist der *muffin-tin* (MT) Bereich. Der verbleibende Zwischenbereich ist der *interstitial* I. Innerhalb des MT-Bereichs sind die Basisfunktionen eine Linearkombination von Lösungen der radialen Schrödingergleichung bei der Linearisierungsenergie ϵ_l und deren Ableitung nach dieser Linearisierungsenergie. Das LMTO-Verfahren verwendet im Zwischenbereich Hankel- und Neumannfunktionen, das LAPW-Verfahren hingegen ebene Wellen. Der Vorteil des LMTO-Verfahrens besteht darin, daß verglichen zum LAPW-Verfahren deutlich weniger Basisfunktionen im Zwischenbereich nötig sind um die Kohn-Sham-Zustände zu entwickeln.

In dieser Arbeit wird das LAPW Verfahren in einer *full-potential* (FP-LAPW) Formulierung verwendet, bei der das gesamte Kristallpotential ohne Näherung behandelt werden kann. Die Implementation des Verfahrens ist durch das Computerprogramm WIEN [30] gegeben. Wird dieses Verfahren insbesondere auf Untersuchungen zur Adsorbatwechselwirkung angewendet, werden Simulationen zu immer größeren Systemen notwendig. Das verwendete Computerprogramm ist den sich so verändernden Anforderungen anzupassen. Eine entsprechende Überarbeitung und Optimierung von WIEN steht thematisch am Anfang dieser Arbeit. Die erzielten Verbesserungen werden in einem Laufzeitvergleich zu einem PPW-Programm [8] betrachtet. Dazu dienen sowohl eine Kupferoberfläche, als auch eine GaAs-Oberfläche, also einerseits eine Situation, die für die FP-LAPW-Methode besonders vorteilhaft ist, andererseits eine, die die Beschreibung durch ebene Wellen begünstigt.

Mit dem oben skizzierten Instrumentarium lassen sich die physikalischen Fragestellungen dieser Arbeit behandeln: Zuerst werden Streupotentiale von Helium und Neon an den (110)-Oberflächen von Rhodium, Nickel, Kupfer und Silber berechnet und interpretiert. Eine theoretische Analyse dieser Streupotentiale hat für das Verständnis der aus Heliumatom-Streuexperimenten (HAS) gewonnenen Daten große Bedeutung. Ziel der HAS-Experimente ist es, die atomare Struktur von Oberflächen zu untersuchen. Dafür ist das experimentell gemessene Streupotential mit strukturellen Parametern der Oberfläche in Verbindung zu setzen. Das theoretische Modell, das den experimentellen Analysen zugrunde gelegt wird, besagt, daß sich ab einer bestimmten Eindringtiefe die potentielle Energie eines Heliumatoms proportional zur Elektronendichte der ungestörten Oberfläche am Ort des He-Atoms verhält [31,32]. Also lassen sich aus einem HAS-Experiment Oberflächen konstanter Elektronendichte - die sogenannte Korrugation der Elektronendichte - erschließen. Untersuchungen von Oberflächen mit sehr geringer Korrugation der Elektronendichte zeigen allerdings eine Korrugation des Streupotentials, welche mit der Korrugation der Elektronendichte nicht vereinbar ist. Diese Situation kehrt sich um, wenn in einem solchen Experiment Helium durch Neon ersetzt wird. Offensichtlich spüren Helium und Neon in dieser Situation qualitativ unterschiedliche Streupotentiale.

Abbildung 1.1 faßt die experimentelle Situation für Rh (110) zusammen: Die Oberflächenstruktur ist unter (c) gezeigt, weiße Kreise kennzeichnen die Atome der Oberfläche, schwarze Kreise die Wasserstoffatome. Letztere rufen im Streubild (Teil (a))

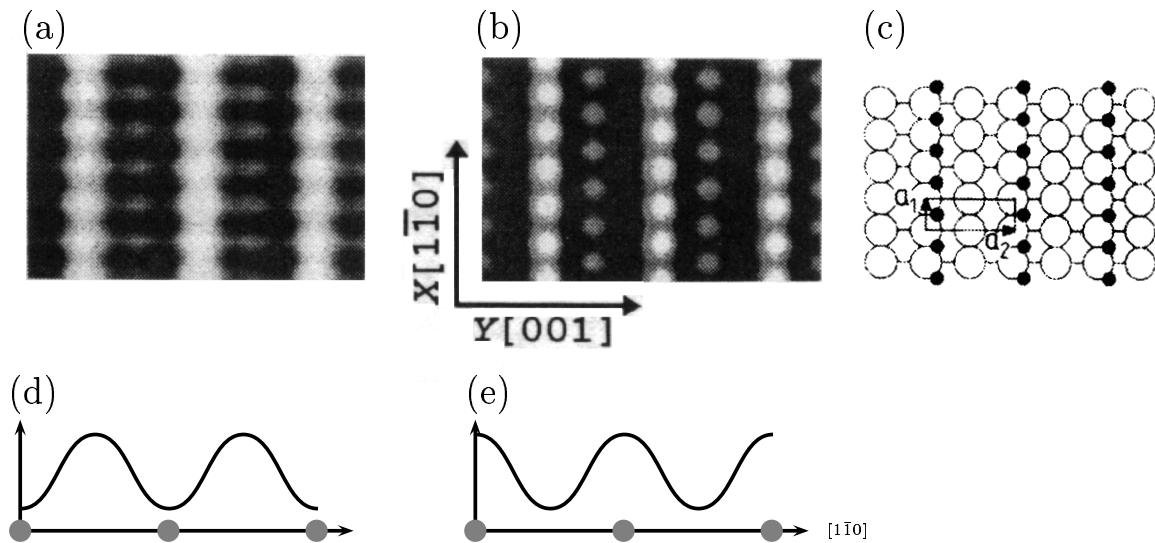


Abbildung 1.1: Zu den antikorrugierenden Beiträgen im He-Streupotential auf Rh (110). Teilabbildung (a) zeigt eine Aufbereitung der Streudaten für He, Teilabbildung (b) die für Ne gestreut an einer H(2x1)-Rh (110) Oberfläche. Teilabbildung (c) zeigt die aus LEED Experimenten bekannte H(2x1)-Überstruktur. Teilabbildung (d) zeigt schematisch den Verlauf des He-Streupotentials relativ zu den Atompositionen, Teilbild (e) den des Ne-Streupotentials. Teilabbildungen (a), (b) und (c) entnommen aus [33].

und (b)) die helleren Reflexe hervor. Die dunkleren Reflexe rühren vom Substrat her. Diese befinden sich für Helium (Teilbild (a)) in Phase mit den Wasserstoff-Reflexen, was gleichbedeutend mit der in Teilbild (d) dargestellten Situation ist: Die aus den Streudaten ermittelte Korrugation der Elektronendichte hätte ihre Minima oberhalb der Atompositionen. Teilbild (b) zeigt die Situation für Neon. Hier entsprechen die Reflexe des Substrats der zugrundeliegenden Kristallstruktur; die ermittelte Korrugation der Elektronendichte hat ihre Maxima oberhalb der Atome (Teilbild (e)). Offensichtlich sieht das Heliumatom ein Streupotential, das oberhalb der Atompositionen eine größere Annäherung erlaubt als oberhalb der Brückenplätze. Es gibt also Beiträge im Streupotential, die der Korrugation der Elektronendichte entgegengesetzt sind. Solche Beiträge werden als *antikorrugierend* bezeichnet. Folglich stellt sich die Frage, inwiefern die Streupotentiale der Edelgase überhaupt die Korrugation der Elektronendichte widerspiegeln.

Bei der Untersuchung zur Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Pt (111)-Oberfläche stellt sich zunächst die Frage nach dem Adsorptionsplatz. Obwohl es erwiesen ist, daß atomarer Wasserstoff den fcc-koodinierten Lochplatz besetzt [34–36], wird auch die Adsorption auf dem hcp-Lochplatz diskutiert, um Aufschlüsse über die Mechanismen zu gewinnen, die den fcc-Platz stabilisieren. Weiterhin werden unterschiedliche Bedeckungen untersucht, um zu verstehen, wie einerseits die Bindungsenergie vom Bedeckungsgrad abhängt und andererseits, wie die relative Stabilität des fcc-Platzes gegenüber dem hcp-Platz variiert.

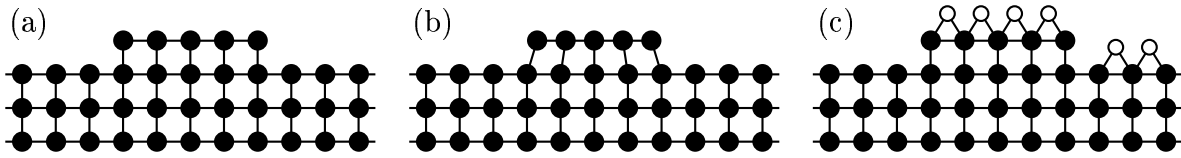


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung zur Oberflächenspannung: Teilbild (a) zeigt eine Insel auf einer Oberfläche. Aufgrund der Oberflächenspannung wird der laterale Gitterabstand in der Insel verringert, in der Oberfläche bleibt dieser unverändert (Teilbild (b)). Wird die Oberfläche mit einer Adsorbatschicht bedeckt, verringert sich die Oberflächenspannung, der laterale Gitterabstand in der Insel wird größer (Teilbild (c)).

Insbesondere soll untersucht werden, wie sich beide Adsorptionsplätze auf die Bindungsverhältnisse des Substrats auswirken. Hier sind zwei - möglicherweise komplementäre - Mechanismen zu berücksichtigen: Einerseits bewirkt die H-Adsorption eine Auswärtsrelaxation der äußersten Oberflächenebene [37]. Andererseits verändert die H-Adsorption die Oberflächenspannung [38]. Die Oberflächenspannung ist als Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung, $\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0}$, definiert, sie kann sowohl positive als auch negative Vorzeichen haben. Abbildung 1.2 erläutert schematisch die Bedeutung: An der Oberfläche besteht aufgrund der verringerten Koordination der Oberflächenatome eine kontrahierende Oberflächenspannung ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} > 0$). Das System würde also an der Oberfläche einen verringerten Gitterabstand einnehmen wollen. Ändert sich die Morphologie der Oberfläche nicht - wie dies beispielsweise durch Inselbildung oder Rekonstruktion geschehen könnte - so kann der Gitterabstand bei einer glatten Oberfläche sich nicht ändern, da der sich anschließende Festkörper der Oberfläche in lateraler Richtung seinen Gitterabstand aufprägt. Befindet sich eine Insel auf der Oberfläche, ist die Situation anders, der Gitterabstand in lateraler Richtung kann sich verändern. Dieser Übergang entspricht der Veränderung von Teilbild 1.2 (a) nach (b). Wird nun, wie in Teilbild (c) schematisch dargestellt, ein Adsorbat auf die Oberfläche gebracht, wird die Koordination an der Oberfläche erhöht und somit die Oberflächenspannung teilweise abgebaut werden oder gar expansiv werden ($\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}|_{\epsilon=0} < 0$). Bei der Insel ist zu erwarten das dabei die laterale Kontraktion teilweise zurückgeht, bei der glatten Oberfläche sich der laterale Gitterabstand aber wiederum nicht ändern. Die Veränderung der Bindungen in lateraler Richtung haben demzufolge bei der glatten Oberfläche keinen Einfluß auf die Geometrie, stellen aber hinsichtlich der Veränderung der elektronischen Struktur eine wichtige Größe dar, die zusätzlich zu untersuchen ist.

Aus dem skizzierten thematischen Rahmen der Arbeit ergibt sich ihr Aufbau: Zuerst wird die FP-LAPW-Methode beschrieben und das Programm WIEN diskutiert. Anschließend werden die physikalischen Fragestellungen entsprechend der obigen Reihenfolge behandelt und die erzielten Ergebnisse dargestellt.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Verwendung von Einheiten: Die Strategie ist, alle Ergebnisse, die zu experimentellen Arbeiten verglichen werden können, in den dort üblichen Einheiten anzugeben. Die Werte, die ausschließlich von technischem Interesse sind, werden hingegen in atomaren Einheiten angegeben.

Kapitel 2

Die FP-LAPW Methode

2.1 Grundidee der FP-LAPW Methode

Um die Kohn-Sham (KS) Wellenfunktionen numerisch zu berechnen, ist es notwendig, diese in Basisfunktionen zu entwickeln:

$$\varphi = \sum_i^M c_i \Phi_i \quad . \quad (2.1)$$

Die grundlegende Idee der FP-LAPW Methode besteht darin, das zu beschreibende Festkörpervolumen in zwei Raumbereiche aufzuteilen in denen die KS-Wellenfunktionen durch unterschiedliche Entwicklungsfunktionen dargestellt werden. Dazu werden um die Atompositionen sogenannten *muffin tin* (MT)-Kugeln gelegt. Innerhalb der MT's werden Entwicklungsfunktionen verwendet, die den Charakter von atomaren Wellenfunktionen haben. Im Zwischenbereich, dem sogenannten *Interstitial I*, werden ebene Wellen verwendet.

Das Kürzel FP-LAPW steht hierbei für *full potential linear augmented plane wave* und soll einerseits verdeutlichen, daß an die Beschreibung des Potentials keine Näherungen gemacht werden und andererseits, daß die ebenen Wellen, die den Zwischenbereich beschreiben, innerhalb der MT-Kugel durch eine Linearkombination von radialen Wellenfunktionen angepaßt (augmented) werden.

Abbildung 2.1 verdeutlicht dieses Konzept am Beispiel der Wasserstoffadsorption auf der Pt (111)-Oberfläche. Teilbild (a) zeigt das effektive Potential in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche, der in Teilbild (b) verdeutlicht ist. Teilbild (c) zeigt den MT- (grau unterlegt) und den verbleibenden Zwischenbereich. Teilbild (d) zeigt eine LAPW-Basisfunktionen: Um die Atompositionen (schwarze Kreise) sind die MT-Kugeln positioniert (durch gestrichelte Linien verdeutlicht). Innerhalb der MT-Kugel sind die LAPW-Basisfunktionen durch stark oszillatorische Funktionen mit atomaren Charakter gegeben; außerhalb durch ebene Wellen.

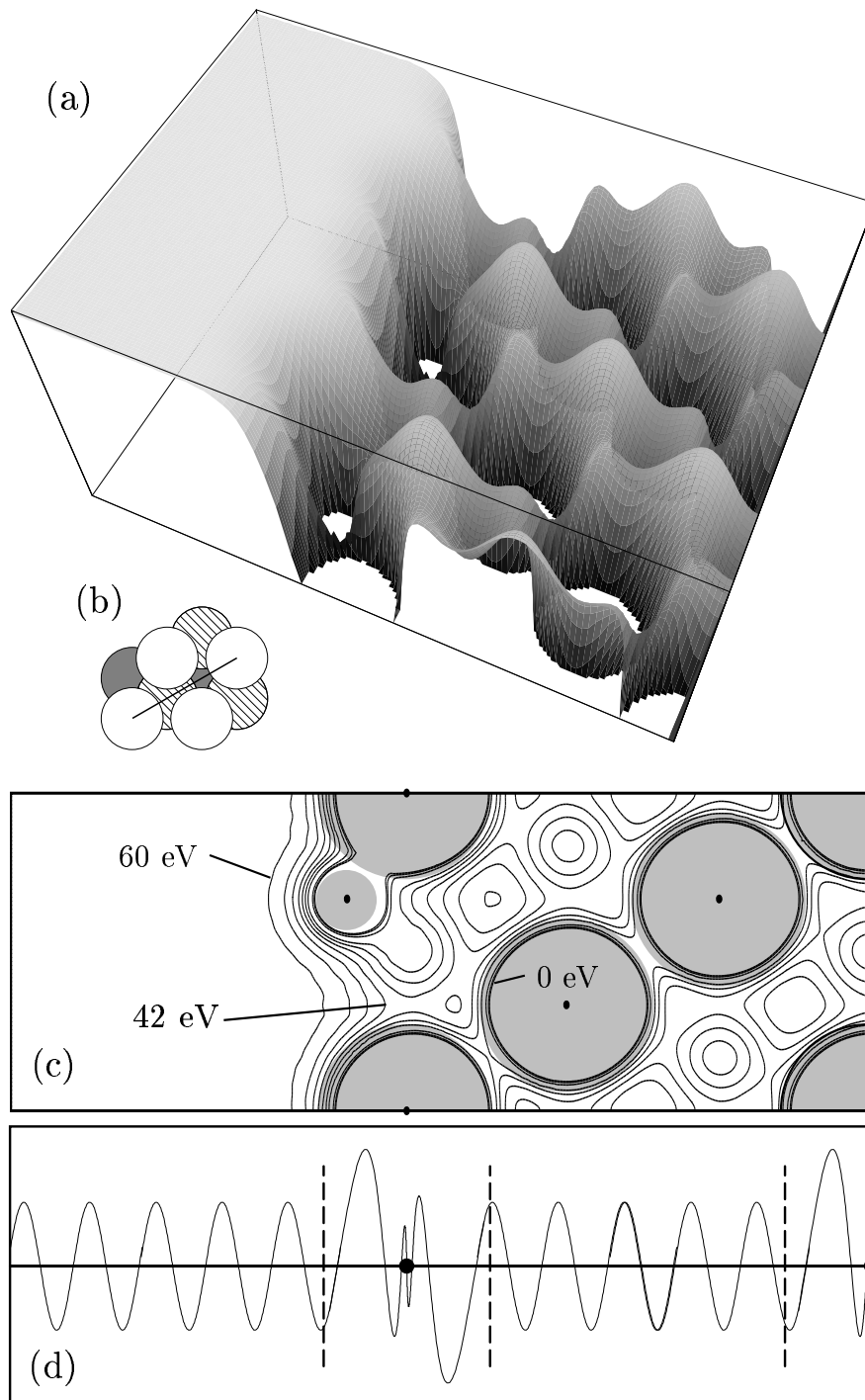


Abbildung 2.1: Zur FP-LAPW Methode: Teilbild (a) zeigt das effektive Potential für 1-ML H adsorbiert auf der Pt (111)-Oberfläche (fcc-Position). Teilbild (b) zeigt den dargestellten Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Teilbild (c) verdeutlicht den MT-Bereich durch als unterlegte Kreise sowie das Potential durch Kontourlinien. Teilbild (d) zeigt schließlich schematisch eine LAPW-Basisfunktion. Atompositionen sind durch schwarze Kreise, Ränder der MT-Kugel durch schraffierte Linien markiert.

2.2 Die APW- und die LAPW-Methode

Die LAPW-Methode hat einen Vorläufer, die APW-Methode [39–43] ohne den die LAPW nicht leicht zu verstehen ist: In der APW-Methode werden innerhalb der MT-Kugeln Lösungen u_l der radialen Schrödingergleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} u_l(r, \epsilon) + 2 \frac{\partial}{\partial r} u_l(r, \epsilon) + \left[\epsilon - V_{00}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r, \epsilon) = 0 \quad (2.2)$$

betrachtet. Die Eigenfunktionen u_l sind explizit als Funktionen der ϵ aufgeführt, da Gleichung (2.2) für jedes ϵ eine Lösung besitzt und ϵ somit als variabler Parameter betrachtet werden kann. Weiterhin ist V_{00} die (0,0)-Komponente der Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad : \quad \mathbf{r} \in \text{MT} \quad , \quad (2.3)$$

wodurch auch gleichzeitig die Darstellung des Potentials in den MT-Kugeln sowohl in der APW- als auch in der LAPW-Methode erklärt ist. Die Entwicklung muß in der Praxis durch ein maximales l_{\max}^{pot} beschränkt werden.

Die APW-Basisfunktionen sind dann für einen speziellen \mathbf{G} -Vektor folgendermaßen definiert:

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{\text{APW}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & : \quad \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_{lm} a(\mathbf{G})_{lm} u_l(r, \epsilon) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & : \quad \mathbf{r} \in \text{MT} \end{cases} \quad . \quad (2.4)$$

Die Koeffizienten $a(\mathbf{G})_{lm}$ werden dabei so gewählt, daß die APW-Basisfunktionen stetig am Rand der MT's sind. Dafür werden die ebenen Wellen in Besselfunktionen $j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{r}|)$ und Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ entwickelt

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|m| \leq l} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{r}|) Y_{lm}^*(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.5)$$

In der Praxis wird diese Entwicklung nur bis zu einem maximalen l_{\max}^{wf} ausgeführt und dann abgebrochen. Somit stellt l_{\max}^{wf} einen weiteren Eingabeparameter dar.

Wie bereits erwähnt, besitzt Gleichung (2.2) für jedes ϵ eine Lösung. Die APW-Methode verlangt nun, daß die APW-Basisfunktionen zu Werten von ϵ gelöst werden, die den Eigenwerten der Hamiltonmatrix im Raum dieser Eigenfunktionen entsprechen, die APW-Basis ist also *energieabhängig*. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die Determinante der Sekulärmatrix M bei diesen Eigenwerten verschwindet,

$$\det M = \det |H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\epsilon) - \epsilon S_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\epsilon)| = 0 \quad , \quad (2.6)$$

wobei $H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\epsilon)$ die Hamiltonmatrix und $S_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\epsilon)$ die Überlappmatrix im Raum der APW-Basisfunktionen bezeichnet.

Die Idee der LAPW-Methode [17–28] besteht nun darin, die explizite Energieabhängigkeit der APW-Basis zu umgehen. Dazu werden nicht nur die Lösung u_l zur Konstruktion der Basis zugelassen, sondern auch deren Ableitungen nach ϵ . Die Basis der LAPW-Methode ist somit

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{\text{LAPW}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & : \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_{lm} R(\mathbf{G}, r, \epsilon_l)_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) & : \mathbf{r} \in \text{MT} \end{cases}, \quad (2.7)$$

$$R(\mathbf{G}, r, \epsilon_l)_{lm} = a(\mathbf{G})_{lm} u_l(r, \epsilon_l) + b(\mathbf{G})_{lm} \frac{\partial u_l(r, \epsilon)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_l}. \quad (2.8)$$

Die LAPW-Basis will als Linearisierung der APW-Basis verstanden werden. Ist in der APW-Methode jedes $u_l(r, \epsilon_l)$ eine Funktion der ϵ_l und verschwindet die Sekulärmatrix für ϵ_l^0 , dann ist

$$u_l(r, \epsilon_l) = u_l(r, \epsilon_l^0) + (\epsilon_l - \epsilon_l^0) \frac{\partial u_l(r, \epsilon)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_l=\epsilon_l^0} + \mathcal{O}((\epsilon_l - \epsilon_l^0)^2). \quad (2.9)$$

In Folge soll $\frac{\partial u_l(r, \epsilon)}{\partial \epsilon}$ verkürzt $\dot{u}_l(r)$ geschrieben werden. Die Koeffizienten $a(\mathbf{G})_{lm}$ werden genau wie in der APW-Methode bestimmt, die Koeffizienten $b(\mathbf{G})_{lm}$ durch die Forderung nach einer stetigen Ableitung am Rand der MT-Kugeln festgelegt.

Da die ϵ_l in der LAPW-Methode nun nicht mehr durch das Lösen von Gleichung (2.6) bestimmt werden, ist es nötig, diese geschickt zu wählen. Die optimale Wahl ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Gesetzt den Fall, eine LAPW-Wellenfunktion sei in einer Raumrichtung vollständig innerhalb der MT-Kugel definiert (dies gilt zum Beispiel für sich berührende MT-Kugel), dann liegt für ein vollbesetztes Band folgende Situation vor: Bindende Zustände schneiden mit waagerechter Tangente den Rand der MT-Kugeln, der optimale ϵ_l Parameter wäre dann ϵ_{bottom} , antibindende haben den Wert Null am Rand, die optimale Wahl wäre ϵ_{top} . Die optimale Wahl von ϵ_l und das dazugehörige u_l sind in der linken Hälfte von Abbildung 2.2 gestrichelt eingezeichnet. Wählt man nämlich ϵ_l genau als arithmetisches Mittel zwischen Bandober- und Bandunterkante, fällt dies mit dem Maximum der Zustandsdichte zusammen. Dadurch besitzt u_l für die größtmögliche Anzahl von Zuständen den „richtigen“ Charakter. Allerdings wird auch ersichtlich, daß die LAPW-Methode zwar die Nullstellensuche von Gleichung (2.6) umgeht, aber in der Regel größere Basissätze gewählt werden müssen, um eine ähnlich gute Beschreibung der Kohn-Sham Zustände wie bei der APW-Methode zu erzielen.

Da die Referenzenergien ϵ_l für jedes l nur einmal gewählt werden können, ist es zunächst nicht möglich, Valenzzustände zu gleichen Drehimpulsquantenzahlen l aber unterschiedlichen energetischen Niveaus (also beispielsweise $1s$ - und $2s$ -Zustände) zu berechnen. Die meisten physikalischen Fragestellungen erfordern dies aber gerade. Um diese Beschränkung zu überkommen, stehen zwei Möglichkeiten offen. Einerseits kann eine sogenannte Zwei-Fenster-Rechnung durchgeführt werden. Dabei werden zwei voneinander unabhängige LAPW-Rechnungen in unterschiedlichen „Energiefenstern“ durchgeführt. Dies erhöht einerseits den numerischen Aufwand erheblich und ist auch

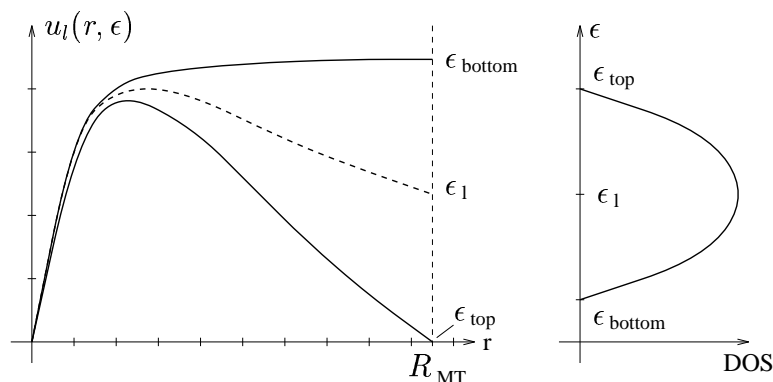


Abbildung 2.2: Zur optimalen Wahl des ϵ_l Parameters: Für ein vollbesetztes Band ist diese gerade durch das arithmetische Mittel von Bandober- und Bandunterkante gegeben. Dadurch fällt ϵ_l mit dem Schwerpunkt der Zustandsdichte (DOS) zusammen, womit erreicht wird, daß eine größtmögliche Zahl von Zuständen mit geringstmöglicher Abweichung vom tatsächlichen Energieeigenwert beschrieben werden. Bild entnommen aus [30].

in gewissem Sinne fehlerhaft da in den beiden Fenstern Basisfunktionen konstruiert werden, die unter Umständen nicht orthogonal sind. Prinzipiell könnten die Basisfunktionen zueinander orthogonalisiert werden; in der Praxis ist dies jedoch zu aufwendig. Sinnvoller ist es, sogenannte lokale Orbitale [44] einzuführen, die es ermöglichen, zwei Zustände mit gleichem l , aber unterschiedlichen ϵ_l in einem Fenster zu behandeln. Dafür werden die Basisfunktionen innerhalb der MT-Kugeln erweitert

$$\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\text{LAPW}} = \sum_{lm} [a(\mathbf{k}+\mathbf{G})_{lm} u_l(r, \epsilon_l) + b(\mathbf{k}+\mathbf{G})_{lm} \dot{u}_l(r) + c(\mathbf{k}+\mathbf{G})_{lm} u_l(r, \epsilon'_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad . \quad (2.10)$$

Es wird also eine weitere Radialfunktion bei einer anderen Linearisierungsenergie ϵ'_l hinzugefügt, die optimalerweise im Mittelpunkt des zu beschreibenden Bandes gewählt wird. Die Entwicklungskoeffizienten $c(\mathbf{k}+\mathbf{G})_{lm}$ werden dabei so gewählt, daß Wert und Steigung der lokalen Orbitalen auf dem Rand der MT-Kugeln verschwinden.

2.3 Darstellung und Berechnung des Potentials: *full potential*-LAPW

Wie bereits erwähnt, wird das Potential in den MT-Kugeln nach Radial- und Kugelflächenfunktionen und im Zwischenbereich in ebene Wellen entwickelt.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & : \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & : \mathbf{r} \in \text{MT} \end{cases} \quad . \quad (2.11)$$

Die Elektronendichte wird entsprechend dargestellt. Diese Darstellung des Potentials im Zwischenbereich durch ebene Wellen ist es, die der LAPW-Methode den Namens-

zusatz *full potential* verdankt. Er spielt darauf an, daß ursprünglich das Potential im Zwischenbereich auf einen konstanten Wert gesetzt wurde.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Symmetrie des Systems. Innerhalb der MT-Kugel können Symmetrioperationen unterschiedliche (l, m) -Komponenten ineinander überführen. Dementsprechend ist allein die Berechnung eines Koeffizienten V_{lm} pro Gruppe aller symmetrieäquivalenten (l, m) -Komponenten nötig. In der Praxis wird dies gelöst, indem - durch explizite Vorgabe - allein die inäquivalenten (l, m) -Komponenten ausgewertet werden. Bei den ebenen Wellen ist die Situation ähnlich, nur daß für sie die inäquivalenten Komponenten nicht vorgegeben werden, sondern diese aus den Symmetrioperationen berechnet werden. Die resultierenden Gruppen Φ_s von \mathbf{G} -Vektoren heißen Sterne. In der Praxis werden die Sterne folgendermaßen konstruiert: Zuerst wird ein diskretes Gitter von \mathbf{G} -Vektoren konstruiert, und es werden nur die Punkte betrachtet, die innerhalb der Kugel liegen, die durch den Betrag des maximalen \mathbf{G} -Vektors definiert wird. Anschließend werden die \mathbf{G} -Vektoren zu Gruppen von Vektoren gleicher Länge zusammengefaßt. Innerhalb dieser Gruppen sind alle die Vektoren Elemente eines Sterns, die durch Anwenden einer Symmetrioperation ineinander überführt werden können. Es ist offensichtlich, daß es ausreicht, die Koeffizienten $V_{\mathbf{G}}$ jeweils nur für ein Element des jeweiligen Sterns auszuwerten.

Das effektive Potential, in dem sich die Elektronen bewegen, setzt sich aus einem Coulomb- und einem Austausch- und Korrelationsanteil zusammen.

Der Coulombanteil V_{coul} besteht wiederum aus dem Hartreepotential und dem externen Potential V_{ext} . Prinzipiell könnte er aus der Integration der Poissongleichung bestimmt werden

$$\nabla^2 V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.12)$$

Bei einer vollständigen Darstellung durch ebenen Wellen wäre diese Integration wegen $V_{\text{coul}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} n(\mathbf{G})$ im Fourierraum trivial. Aber aufgrund des stark oszillatorischen Charakters von $n(\mathbf{r})$ innerhalb der MT-Kugel ist dieser Weg nicht zweckmäßig. Andererseits ist die Lösung von Gleichung 2.12 im Ortsraum wegen des weitreichenden Charakters von V_{coul} ebenfalls problematisch. Die Lösung ist eine Hybridmethode, die von Hamann [45] und Weinert [46] entwickelt wurde.

Das Austausch-Korrelations-Potential wird wegen des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Dichte und Potential im Ortsraum ausgewertet. Im Zwischenbereichs wird n mit Hilfe von *fast fourier transformations* (FFT's) in den Ortsraum transformiert, dort auf dem FFT-Gitter das XC-Potential berechnet und dieses dann mittels FFT in den reziproken Raum zurücktransformiert. Innerhalb der MT-Kugel muß zunächst n aus der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen in den Ortsraum transformiert werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise auf einem radialen Gitter. Auf diesem Gitter wird das XC-Potential berechnet, anschließend wird auf die Darstellung durch Kugelflächenfunktionen zurücktransformiert.

2.4 Aufbau und Diagonalisierung der Hamilton-Matrix

Im Raum der LAPW-Basisfunktionen hat der Hamiltonoperator die Matrixdarstellung

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \langle \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | \hat{H} | \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \rangle . \quad (2.13)$$

Da die LAPW-Basis innerhalb der MT-Kugeln eine Basis mit Überlapp ist, ist zusammen mit der Überlappmatrix

$$S_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \langle \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \rangle \quad (2.14)$$

das verallgemeinerte Eigenwertproblem

$$(H - \epsilon_i S) c_i = 0 \quad (2.15)$$

zu lösen. Hamilton- und Überlappmatrix setzen sich aus einem Anteil des Zwischenbereichs und einem der MT-Kugeln zusammen. Ist $\Theta(\mathbf{r})$ die Stufenfunktion, die innerhalb jeder MT-Kugel α null und ansonsten eins ist, dann schreibt sich Gleichung (2.13) und (2.14) zu

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \hat{H} e^{-i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d^3r + \sum_{\alpha} H_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') , \quad (2.16)$$

$$S_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d^3r + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (2.17)$$

Für die Rechnungen, bei denen Inversionssymmetrie vorliegt, kann sowohl Hamilton- als auch Überlappmatrix reell dargestellt werden. Dadurch kann sowohl Speicherplatz gespart, als auch die Diagonalisierung des Eigenwertproblems signifikant erleichtert werden.

Das Problem bei der Berechnung der Anteile im Zwischenbereich ist die Stufenfunktion Θ . Diese verbietet die Integrale multiplikativ im reziproken Raum auszuführen. Die Lösung besteht darin, Θ bis zu einem maximalen \mathbf{G} -Vektor \mathbf{G}_{\max} im reziproken Raum zu $\hat{\Theta}$ zu entwickeln und dann auszunutzen, daß das Integral über eine beliebige Funktion mit maximaler Fourierkomponente \mathbf{G}_{\max} und Stufenfunktion Θ unverändert bleibt, wenn Θ durch $\hat{\Theta}$ ersetzt wird.

Die Berechnung der Anteile innerhalb der MT-Kugeln erfolgt sinnvollerweise in zwei Schritten. Dafür zerlegt man $H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ in $\tilde{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$, in dem nur der V_{00} Term des Potentials berücksichtigt wird (der sogenannte sphärische Anteil von \hat{H}) und in einen Anteil, in denen die Anteile von V_{lm} mit $l > 0$ berücksichtigt werden. Dies ist der nichtsphärische Anteil von $H_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$. Es ist sinnvoll die Berechnung der Überlapp-elemente und die des sphärische Anteils zusammenzufassen, da dort identische Produkte der Koeffizienten $a(\mathbf{G})_{lm}$, $b(\mathbf{G})_{lm}$ und $c(\mathbf{G})_{lm}$ auftreten. Bei der Berechnung der

nichtsphärischen Anteile kann die Tatsache genutzt werden, daß die dort auftretenden Gaunt-Koeffizienten

$$G_{l,l',l'',m,m',m''} = \int Y_{lm}^*(\hat{r})Y_{l'm'}(\hat{r})Y_{l''m''}(\hat{r})d^2r \quad (2.18)$$

nur für $m = m' + m''$ von Null verschieden sind.

2.5 Berechnung der Valenzladungsdichte

Die Valenzladungsdichte ist durch den Ausdruck

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N \gamma_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

gegeben. Erforderlich ist somit die Berechnung der Absolutquadrate der LAPW-Basisfunktionen sowie die der Besetzungszahlen γ_i . Durch die Berechnung der Besetzungszahlen wird gleichzeitig die Fermienergie bestimmt. In Gleichung 2.19 ist übersichtshalber nicht berücksichtigt worden, daß jeder Kohn-Sham-Zustand ebenfalls Funktion des Kristallimpulses \mathbf{k} ist. Diese werden durch ein diskretes \mathbf{k} -Punkt-Gitter im irreduziblen Bereich der Brillouinzone angenähert. Entsprechend den Symmetrioperationen des Systems hat jeder \mathbf{k} -Punkt je nach Position innerhalb der Brillouinzone ein unterschiedliches Gewicht, repräsentiert also eine unterschiedliche Anzahl von \mathbf{k} -Punkten. Dies ist bei der Berechnung der Valenzladungsdichte entsprechend zu berücksichtigen. Die Gewichte werden in der Matrix $W_j(\mathbf{k})$ gespeichert, j indiziert die Zustände, \mathbf{k} die \mathbf{k} -Punkte. Sinnvollerweise werden in der Matrix $W_j(\mathbf{k})$ gleichzeitig die γ_i abgespeichert. Bei hier durchgehend verwendeten Temperaturverbreiterungsmethode werden die Besetzungszahlen folgendermaßen bestimmt: Ist $F(\epsilon_{\mathbf{k},j}, E_F, T_{\text{el}})$ die Besetzungsfunktion von Zustand j am \mathbf{k} -Punkt \mathbf{k} und Eigenwert $\epsilon_{\mathbf{k},j}$ und bei endlicher elektronischer Temperatur T_{el} , dann ist die implizite Bestimmungsgleichung für die Fermienergie E_F

$$\sum_{\mathbf{k},j} W_j(\mathbf{k}) F(\epsilon_{\mathbf{k},j}, E_F, T_{\text{el}}) = N_{\text{tot}} \quad (2.20)$$

Hierbei ist N_{tot} bei Spinentartung gleich der Hälfte der Zahl der Elektronen im System. Die Besetzungsfunktion ist durch die Fermifunktion

$$F(\epsilon_{\mathbf{k},j}, E_F, T_{\text{el}}) = \left[\exp\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k},j} - E_F}{k_B T_{\text{el}}}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.21)$$

gegeben. In der Praxis wird Gleichung (2.20) durch eine Intervallschachtelung gelöst.

Die Valenzladungsdichte innerhalb der I -ten MT-Kugel ist durch den Ausdruck

$$\rho(\mathbf{r}_I) = \sum_{lm} \rho_{lm,I}^{\text{eff}}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad \mathbf{r}_I \in \text{MT}_I \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned}
= & \sum_{\mathbf{k}, j} W_j(\mathbf{k}) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \\
& \left\{ c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') a_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') u'_l(r) \right. \\
& + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dot{u}_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') a_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') u'_l(r) \\
& + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dot{u}'_l(r) \\
& \left. + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dot{u}_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dot{u}'_l(r) \right\} \\
& Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \tag{2.23}
\end{aligned}$$

gegeben (lokale Orbitale wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen). Weiterhin sind $u'_l(r)$ und $\dot{u}'_l(r)$ die zu \mathbf{G}' gehörenden Radialfunktionen. Die Symmetrie des Systems wird wie bei der Konstruktion des Potentials berücksichtigt.

Die Valenzladungsdichte im Zwischenbereich ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}| \leq G^{\text{pot}}} \rho_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \text{I} \tag{2.24}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}, j} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} W_{\mathbf{k}}(j) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}) \quad . \tag{2.25}$$

Bei der Auswertung werden - analog zur Berechnung des Potentials - jeweils nur Koeffizienten berechnet, die zu symmetrieeinäquivalente \mathbf{G} -Vektoren (Sternen) gehören.

Kapitel 3

Das FP-LAPW Programm WIEN

3.1 Struktur des WIEN-Programms

Um die Optimierung des Programms WIEN besser erläutern zu können, wird in diesem Abschnitt zunächst die zugrundeliegende Struktur beschreiben. Dabei sollen gleichzeitig alle relevanten Eingabeparameter erklärt werden. Bis auf das XC-Potential haben diese Eingabeparameter allein die Funktion, Entwicklungen zu begrenzen, die prinzipiell beliebig weit ausgeführt werden müßten. Da in der DFT das effektive Potential ein Funktional der Elektronendichte ist, ist es erforderlich die Elektronendichte selbstkonsistent zu berechnen. Dies geschieht in einem SCF-Verfahren (SCF: *self consistent field*): Aus einer Startladungsdichte wird das effektive Potential berechnet. Dann wird die Hamilton- und Überlappmatrix aufgestellt und diagonalisiert. Aus den gewonnenen Eigenvektoren wird anschließend eine neue Elektronendichte berechnet die dann Eingabe des nächsten Zyklus ist.

Das Programm WIEN besteht aus einzelnen Fortran-Programmen, die jeweils spezielle Aufgaben erfüllen. Die erforderliche Ein- und Ausgabesteuerung sowie die Überwachung des SCF-Zyklus erfolgt über ein *shell-script*. Abbildung 3.1 zeigt die einzelnen Programme in ihrer Ein- und Ausgabestruktur (graue dicke Pfeile) und logischen Verknüpfung (dünne schwarze Pfeile).

Um eine Startladungsdichte zu generieren, wird in WIEN zunächst aus der atomaren Konfiguration des Systems innerhalb der MT-Kugeln eine atomare Ladungsdichte in einer relativistischen DFT-Rechnung bestimmt [51, 52]. Dies ist Aufgabe des Teilprogramms *lstart*. Von außen vorgegeben wird das XC-Potential und - falls eine spinpolarisierte Rechnung vorliegt - ein anfängliches magnetisches Moment. Um im Anschluß ebene Wellen an diese Elektronendichten anpassen zu können, werden die Elektronendichten über den Rand der MT-Kugeln hinaus berechnet und diese Randbeiträge in ebene Wellen entwickelt. Weiterhin sind nach Ausführen von *lstart* nur die (0,0)-Komponenten der Entwicklung des Potentials bekannt. Nach Erzeugen der ebenen Wellen ist es möglich, für die anderen Komponenten einen sinnvollen Startwert zu ermitteln. Dies geschieht im Teilprogramm *dstart*. Da die Begrenzung dieser Entwicklungen mit denen der nachfolgenden Rechnung korrespondieren soll, liest *dstart* die erforder-

lichen Eingabeparameter aus den Eingabedateien der entsprechenden Teilprogramme ein. Diese Eingabeparameter sind im Zusammenhang mit diesen Teilprogrammen zu sehen. Die resultierende Elektronendichte stellt den Ausgangspunkt des SCF-Zyklus dar. Aus der so berechneten Startladungsdichte n_{tot} (und aus den jeweils im SCF-Zyklus neu berechneten Ladungsdichten) wird nun im Teilprogramm `lapw0` das Potential V berechnet. Der einzige Eingabeparameter für `lapw0` ist das XC-Potential. Ist das Potential bekannt, können Hamilton- und Überlapp-Matrix aufgestellt und das verallgemeinerte Eigenwertproblem gelöst werden. Dies geschieht im Teilprogramm `lapw1`. Hier sind eine Vielzahl von Eingabeparametern vorzugeben: Der wichtigste ist die Abschneideenergie E^{wf} für die Entwicklung der Basisfunktionen nach ebenen Wellen. Weiterhin sind maximale Drehimpulsquantenzahlen l^{wf} und l^{nsph} vorzugeben, die die Entwicklung der Wellenfunktion in den MT-Kugeln sowie die der nichtsphärischen Matrixelemente begrenzen. Ebenso sind die Linearisierungsenergien und die zu verwendenden \mathbf{k} -Punkte festzulegen. Die so gewonnenen Eigenwerte und Eigenvektoren werden nun im Teilprogramm `lapw2` benötigt, um einerseits die Fermienergie und andererseits die neue Valenzladungsdichte n_{val} zu berechnen. Einzugeben ist dabei das optionale Verfahren zur Berechnung der Fermienergie (Fermiverbreiterung zu einer vorzugebenden elektronischen Temperatur T_{el} oder ein Tetraederverfahren [50]). Weiter sind die (l, m) -Komponenten vorzugeben, die zur Darstellung der Valenzladungsdichte zu verwenden sind. Diese müssen nicht nur nach oben begrenzt werden, sondern pro Gruppe von symmetrieäquivalenten Komponenten darf nur ein Repräsentant angegeben werden. Schließlich muß die Entwicklung der Valenzladungsdichte im Zwischenbereich begrenzt werden. Dies geschieht durch eine Abschneideenergie E^{val} . Weiterhin ermöglicht `lapw2` die Berechnung atomarer Kräfte [53, 54]. Die in diesem Teilprogramm nicht berechneten Rumpfelektronenzustände werden im Teilprogramm `core` in der dem Teilprogramm `lstart` entsprechenden Weise behandelt. Wurden alle diese Programmabschnitte erfolgreich ausgeführt, müssen Valenz- und Rumpfladungsdichte zu einer neuen Gesamtladungsdichte addiert werden. Wird diese so neu berechnete Gesamtladungsdichte direkt als Eingabe für `lapw0` verwendet, führt sie innerhalb des SCF-Zyklus im Allgemeinen zu Oszillationen. Deshalb werden neue und alte Ladungsdichte im Teilprogramm `mixer` gemischt. Es stehen zwei Verfahren zur Auswahl: Erstens die lineare Überlagerung mit Mischungsfaktor Q

$$n_{\text{neu}} = (1 - Q)n_{\text{alt}} + Qn_{\text{scf}} \quad . \quad (3.1)$$

Hierbei ist n_{scf} die Summe aus Valenz- und Rumpfladungsdichte des aktuellen Iterationszyklusses. Zweitens kann außer diesem sogenannten Pratt-Mischen ein Broyden-II Verfahren [55, 56] verwendet werden; es erzielt in der Großzahl aller Rechnungen die schnellste Konvergenz. `mixer` berechnet auch die Gesamtenergie sowie den mittleren quadratischen Abstand der Elektronendichte aus alter und neuer Ladungsdichte. Beide Größen dienen dazu, die Konvergenz im SCF-Zyklus zu überwachen. Ist Konvergenz erreicht, kann entweder abgebrochen werden oder mit Hilfe des Programms `mini` entsprechend den atomaren Kräften eine neue Ausgangsgeometrie bestimmt werden. Diese Verzweigung ist in Abbildung 3.1 durch einen schwarzen Kreis markiert.

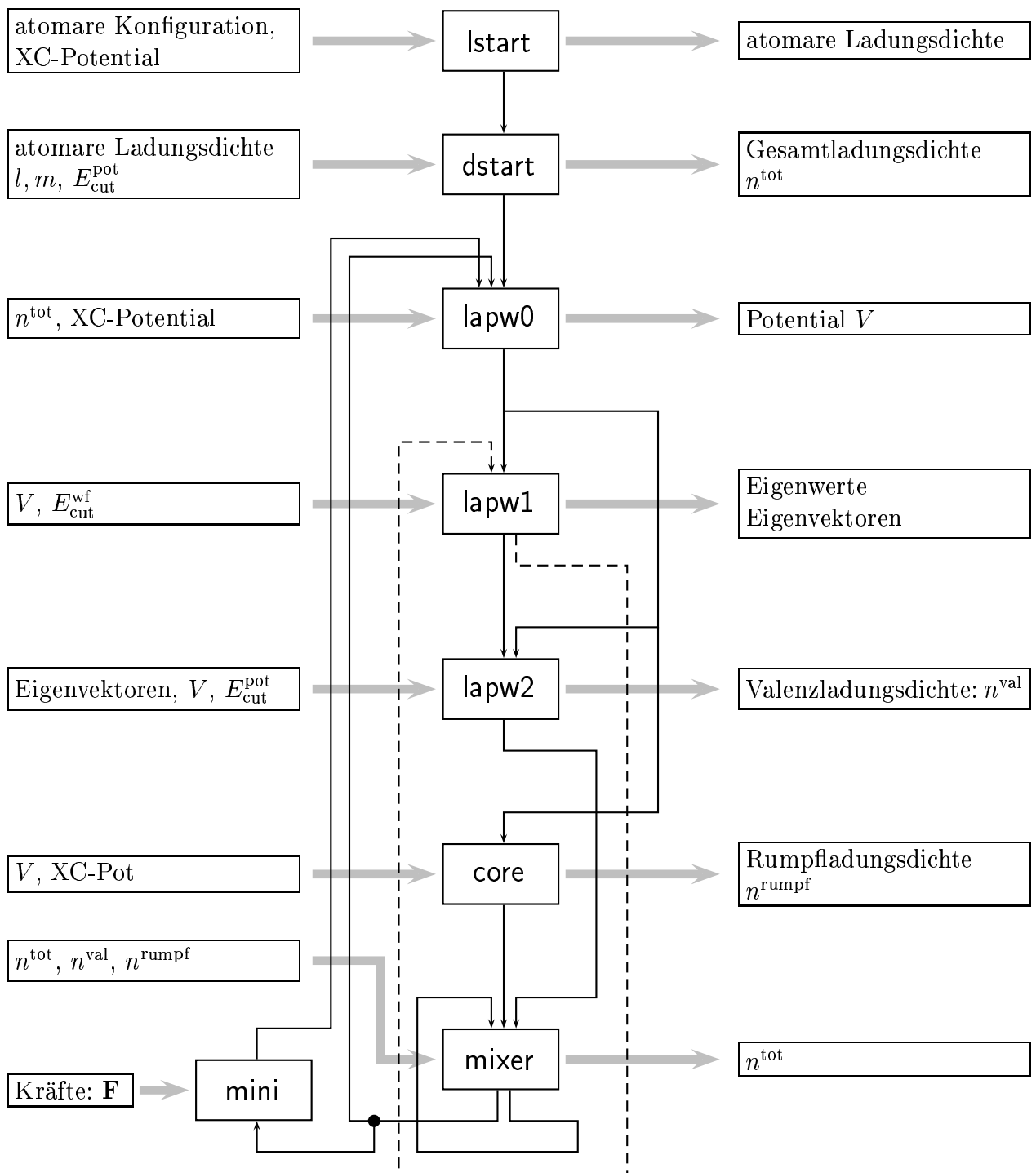


Abbildung 3.1: Flußdiagramm des WIEN-Programms: Die gestrichelten Linien deuten an, daß erst im zweiten Iterationszyklus die Eigenvektoren aus einer vorangegangenen bereitstehen, die zur iterativen Diagonalisierung benötigt werden.

3.2 Optimierung des WIEN-Programmes

3.2.1 Zielsetzung und Ausgangspunkt

Die Optimierung des WIEN-Programms soll die Behandlung großer Systeme ermöglichen. Groß heißt in diesem Zusammenhang Superzellen mit ca. 80 Atomen, also beispielsweise eine fünflagige 4×4 Oberflächenelemente. Um die Optimierung durchzuführen wird zunächst ein System mit etwa dieser Größenordnung definiert und die Laufzeiten der nichtoptimierten Version gemessen. Hier wird eine neunlagige 4×2 -Cu(110)-Oberflächen untersucht. Die 72 Atome ergeben bei Beschreibung der $3p$ -Zustände durch lokale Orbitale eine Gesamtzahl von 792 Elektronen im Valenzbereich. Die Cu-Schicht wird durch eine Vakuumregion getrennt, die fünf Substratlagen entspricht. Tabelle 3.1 zeigt die resultierende Verteilung der Laufzeiten für einen SCF-Zyklus. Auffällig ist der hohe Anteil von 65 % des Teilprogramms `lapw2` (Berechnung der Valenzladungsdichte) an der Gesamtlaufzeit. Typischerweise dominiert für kleinere Systeme die Zeit zum Aufstellen und Diagonalisieren des Eigenwertproblems (Programmabschnitt `lapw1`). Tabelle 3.2 löst die Rechenzeit für `lapw2` nach MT-Anteils und Interstitials auf. Es zeigt sich wiederum ein atypisches Verhalten: Die Zeit zur Behandlung des Interstitials ist im Verhältnis zum MT-Anteil deutlich zu hoch. In Tabelle 3.3 ist die Rechenzeit zur Behandlung von `lapw1` nach den Unteraufgaben „Aufstellen der Überlapp-Matrix und des sphärischen Anteils der Hamilton-Matrix“ (Routine HAMILT) „Aufstellen der nichtsphärischen Anteil der Hamilton-Matrix“ (Routine HNS) und „Diagonalisieren des Eigenwertproblems“ (Routine DIAG). Es ist deutlich zu sehen, daß die Diagonalisierung der zeitlimitierende Schritt in diesem Teilprogramm ist. Im Abschnitt 3.2.3 werden dazu zwei iterative Verfahren zur Diagonalisierung diskutiert.

	CPU-Zeit	%
<code>lapw0</code>	26m	5
<code>lapw1</code>	2h 33m	35
<code>lapw2</code>	5h 28m	65
<code>core</code>	4s	
<code>mixer</code>	2m	
Total	8h 33m	

Tabelle 3.1: Laufzeitenverteilung vor Optimierung für das im Text beschriebenen 4×2 Cu(110) Testsystem.

Die zugrundegelegte Rechnerarchitektur darf hier nicht unerwähnt bleiben. Alle aufgeführten Laufzeiten wurden auf einer *IBM RS/6000*-Architektur erzielt. Diese zeichnet sich durch eine hierarchische Organisation des Speichers aus. Der Bereich, auf den die Recheneinheit, die sogenannte CPU-Einheit, unmittelbaren Zugriff hat, wird als *Cache* bezeichnet. Dieser Speicherbereich ist in der Regel sehr klein. Sind die zu bearbeitenden Daten nicht im Cache, liegt ein *Cache-miss* vor, die benötigten Daten müssen aus einer

niedrigeren Ebene angefordert werden, also bestenfalls aus dem Arbeitsspeicher (dem Cache direkt nachgeschalteter Speicherbereich), schlechtestenfalls aus einem externem Speichermedium (Platte). Deshalb wird hier die Strategie verfolgt, einmal in den Cache geladene Daten möglichst lange zu verwenden.

lapw2		
	CPU-Zeit	%
MT	2h 24m	44
Interstitial	3h 04m	56

Tabelle 3.2: Laufzeitenverteilung für das Teilprogramm lapw2 aufgeschlüsselt nach Laufzeit zur Berechnung des MT-Anteils (Zeile MT) und Interstitial-Anteils (Spalte Interstitial) Laufzeiten entsprechend dem im Text beschriebenen 4×2 Cu (110) Testsystem.

lapw1		
	CPU-Zeit	%
HAMILT	43m 17s	29
HNS	37m 13s	24
DIAG	1h 12m 5s	47

Tabelle 3.3: Laufzeitenverteilung für die im Teilprogramm lapw1 durchgeführten Unteraufgaben: Aufstellen der Überlapp- und Hamilton-Matrix ohne nichtsphärische Anteile (Routine HAMILT), Aufstellen der nichtsphärischen Anteile der Hamilton-Matrix (Routine HNS) und Diagonalisierung des Eigenwertproblems. Laufzeiten entsprechend dem im Text beschriebenen 4×2 Cu (110) Testsystem.

3.2.2 Optimierung der Berechnung der Valenzladungsdichte

Bei der Berechnung der Valenzladungsdichte treten sowohl im MT-Bereich als auch im Interstitial Summationen des Typs

$$n = \sum_{GG'} a_{GG'}(k) \quad \text{mit} \quad (3.2)$$

$$a_{GG'}(k) = \sum_j w(k, j) \Phi_{G,k,j}^* \Phi_{G',k,j} \quad , \quad (3.3)$$

auf, die über die reziproken Gittervektoren ausgeführt werden müssen. Eine genaue Analyse ergab, daß diese Summationen in der ursprünglichen Implementation den eigentlichen Engpaß bei der Ausführung darstellt. Es zeigte sich, daß insbesondere auf skalaren Rechnerarchitekturen wie der IBM RS6000 diese Summationen besonders effizient durch Matrix-Matrix Multiplikationen ausführbar sind. Der Grund dafür ist, daß

Matrix-Matrix Operationen so implementiert werden können, daß das Verhältnis von Lade- und Speicheroperation zu Rechenoperation besonders gering ist.

Berechnung des MT-Anteils: Die wesentlichen Gleichungen zur Berechnung der Valenzladungsdichte wurden zwar bereits in Abschnitt 2.5 dargestellt, sollen aber wiederholt werden, da sie anschließend umformuliert werden sollen. Innerhalb der I -ten MT-Kugel ist die Valenzladungsdichte durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned} \rho^I(\mathbf{r}) &= \sum_{lm} \rho_{lm,I}^{\text{eff}}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad r_I \in \text{MT}_I \quad (3.4) \\ &= \sum_{\mathbf{k},j} W_j(\mathbf{k}) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \\ &\quad \left\{ c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') a_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') u_{l'}(r) \right. \\ &\quad + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dot{u}_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') a_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') u_{l'}(r) \\ &\quad + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dot{u}_{l'}(r) \\ &\quad \left. + c^*(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b_{lm}^{I*}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dot{u}_l(r) c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_{l'm'}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dot{u}_{l'}(r) \right\} \\ &\quad Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (3.5) \end{aligned}$$

Durch die Definition

$$A_{lmj}^I(\mathbf{k}) := \sum_{\mathbf{G}} c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a_{lm}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.6)$$

$$B_{lmj}^I(\mathbf{k}) := \sum_{\mathbf{G}} c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b_{lm}^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.7)$$

kann die Ladungsdichte zu

$$\begin{aligned} \rho^I(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k},j} W_j(\mathbf{k}) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left\{ A_{lmj}^{I*}(\mathbf{k}) A_{l'm'j}^I(\mathbf{k}) u_l(r) u_{l'}(r) \right. \\ &\quad + B_{lmj}^{I*}(\mathbf{k}) A_{l'm'j}^I(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) u_{l'}(r) + A_{lmj}^{I*}(\mathbf{k}) B_{l'm'j}^I(\mathbf{k}) u_l(r) \dot{u}_{l'}(r) \\ &\quad \left. + B_{lmj}^{I*}(\mathbf{k}) B_{l'm'j}^I(\mathbf{k}) \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l'}(r) \right\} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad . \quad (3.8) \end{aligned}$$

geschrieben werden.

Der limitierende Schritt bei der Ausführung dieser Teilaufgabe liegt bei der Auswertung der Gleichungen (3.6) und (3.7). Hier müssen Summationen über alle \mathbf{G} -Vektoren und für alle Kombinationen von (I, j, lm) durchgeführt werden. Es zeigt sich aber, daß diese Summationen als Matrix-Matrix Multiplikation aufgefaßt werden können

$$A^{I,\mathbf{k}}(j, lm) = \sum_{\mathbf{G}} c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) a^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}, lm) \quad (3.9)$$

$$B^{I,\mathbf{k}}(j, lm) = \sum_{\mathbf{G}} c(j, \mathbf{k} + \mathbf{G}) b^I(\mathbf{k} + \mathbf{G}, lm) \quad . \quad (3.10)$$

1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
2,1				
3,1				
4,1				
5,1				

Abbildung 3.2: Aufteilung der Matrix $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ in Blöcke.

Berechnung des Interstitial-Anteils: Die Valenzladungsdichte im Zwischenbereich ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{K}| \leq K^{\text{pot}}} \rho_{\mathbf{K}}^{\text{eff}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \text{IR} \quad (3.11)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}, j} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} W_{\mathbf{k}}(j) c_{\mathbf{k}}(j, \mathbf{G}) c_{\mathbf{k}}^*(j, \mathbf{G}') \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}) \quad , \quad (3.12)$$

wobei die Summe über die besetzten Zustände i wiederum als Matrix-Matrix Multiplikation aufgefaßt werden kann. Dies veranschaulicht Abbildung 3.3 graphisch.

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') := \sum_j \underbrace{W_{\mathbf{k}}(j) c_{\mathbf{k}}^T(\mathbf{G}, j)}_{\tilde{c}_{\mathbf{k}}(j, \mathbf{G})} c_{\mathbf{k}}^*(j, \mathbf{G}') \quad (3.13)$$

$$= \sum_j \tilde{c}_{\mathbf{k}}^T(\mathbf{G}, j) c_{\mathbf{k}}^*(j, \mathbf{G}') \quad (3.14)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Da die Matrix $W_j(\mathbf{k})$ reell ist, ist die Matrix $\tilde{\rho}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ hermitisch, es gilt also $\tilde{\rho}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \tilde{\rho}^*(\mathbf{G}', \mathbf{G})$. Deswegen müssen eigentlich nur die Elemente der unteren bzw. oberen Dreiecksmatrix berechnet werden (schraffierter Bereich in Abbildung 3.3). Die direkte Auswertung von $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ entsprechend

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \sum_j c_{\mathbf{k}}^T(\mathbf{G}, j) c_{\mathbf{k}}^*(j, \mathbf{G}') \quad (3.16)$$

würde also doppelt so viele Elemente als eigentlich nötig berechnen.

In Abbildung 3.2 wird graphisch veranschaulicht, wie einerseits die Hermizität von $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ ausgenutzt und gleichzeitig Matrix-Matrix Multiplikationen verwendet

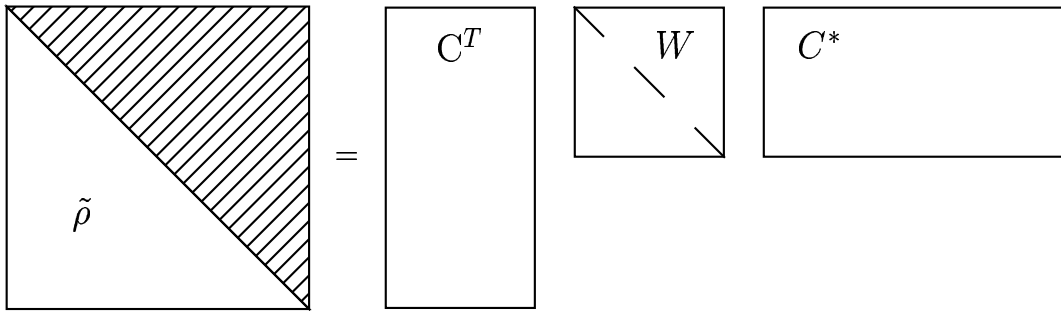


Abbildung 3.3: Die Berechnung der Valenzladungsdichte im Interstitial kann als Matrix-Matrix Operation aufgefaßt werden.

werden können. Hierbei wird $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ in Untermatrizen aufgespalten. Die in Abbildung 3.2 grau eingefärbten Untermatrizen werden durch eine explizite Summation der Form

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}', \mathbf{G}) = \sum_j c_{\mathbf{k}}^T(\mathbf{G}, j) c_{\mathbf{k}}^*(j, \mathbf{G}'), \quad \mathbf{G} \leq \mathbf{G}' \quad (3.17)$$

behandelt, die restlichen Untermatrizen durch Matrix-Matrix Multiplikationen.

Ergebnisse der Optimierung von lapw2: Wie eingangs bemerkt, stellt die Laufzeitverteilung von MT- zu Interstitialanteil ein atypisches Verhalten dar. Die oben beschriebenen Veränderungen stellen dieses Verhältnis um. Vor der Optimierung benötigte der MT-Anteil 44 %, nach Optimierung 69 %. Beim Interstitialanteil liegt nach Optimierung der prozentuale Anteil bei 31, ursprünglich war er 56. Die erzielten Beschleunigungsfaktoren zeigen, wie ungünstig sich die ursprüngliche Implementierung auf die Gesamtlaufzeiten auswirkte. Der Rechenzeitbedarf des MT-Anteils konnte um einen Faktor 12 gedrückt werden, der des Interstitials um einen Faktor von 34. Damit wurde die anfängliche Laufzeit von 5h 28m auf knappe 18m gesenkt, eine weitere Optimierung ist im Vergleich zur verbliebenen Laufzeit von lapw1 nicht sinnvoll.

	original		optimiert		Faktor
	CPU-Zeit	%	CPU-Zeit	%	
MT	2h 24m	44	12m 20s	69	12
Interst.	3h 04m	56	5m 22s	31	34
Total	5h 28m		17m 42s		18.5

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Optimierung von lapw2:

3.2.3 Iterative Matrixdiagonalisierung

Während des SCF-Zyklus sind mit Ausnahme der ersten Iteration die Eigenvektoren der vorangehenden Iteration immer bekannt. In der Iteration i spannen die Eigenvektoren C^i den Lösungsraum des Eigenwertproblems nicht vollständig auf, da nur ein Bruchteil der Eigenwerte und Eigenvektoren berechnet wird. Für typische LAPW-Berechnungen liegt dieser Bruchteil bei etwa 10 %. Nimmt man an, daß sich die Eigenvektoren von einem Zyklus zum nächsten nur wenig ändern, sollten sich die neuen Eigenvektoren C^{i+1} auch gut in dem Teilraum der alten darstellen lassen. Die Idee ist, die Eigenvektoren C^i als unitäre Transformation aufzufassen. Diese transformiert das Eigenwertproblem auf eines, das gerade um das Verhältnis von berechneten Eigenvektoren zu Zahl der LAPW-Basisfunktionen kleiner ist. Abbildung 3.1 stellt die Verwendung der Eigenvektoren zur iterativen Diagonalisierung durch die gestrichelte Linie dar; die Eigenvektoren aus dem vorangegangenen Iterationszyklus dienen als Eingabe für den nächsten.

Wie bereits erwähnt, ist in der LAPW-Methode ein verallgemeinertes Eigenwertproblem zu lösen:

$$(H - \epsilon_i S) c_i = 0 \quad (3.18)$$

wobei H die Hamilton- und S die Überlapp-Matrix ist. Das reduzierte Eigenwertproblem ist dann durch

$$\tilde{H} = \epsilon \tilde{S} \tilde{C}^{i+1} \quad \text{mit} \quad (3.19)$$

$$\tilde{H} = C^{i\dagger} H C^i \quad , \quad (3.20)$$

$$\tilde{S} = C^{i\dagger} S C^i \quad \text{und} \quad (3.21)$$

$$\tilde{C}^{i+1} = S C^{i\dagger} C^{i+1} \quad (3.22)$$

gegeben. Gleichung 3.22 ist die Bestimmungsgleichung für die neuen Eigenvektoren, die in Folge zur Berechnung der Ladungsdichte benötigt werden.

Hierzu sind einige grundsätzliche Bemerkungen zu machen:

1. Prinzipiell müßten eigentlich nur so viele Eigenvektoren berechnet werden, wie es besetzte Zustände im System gibt. Führt man in diesem Fall eine iterative Diagonalisierung nach Gleichung 3.19-3.22 durch, werden die Eigenvektoren überhaupt nicht verbessert, da diese nur eine Linearkombination der alten Eigenvektoren ergeben würden. Eine Diagonalisierung im Unterraum der besetzten Zustände führt aus diesem nicht hinaus.
2. Bei der Lösung eines verallgemeinertes Eigenwertproblem stellen die Eigenvektoren der vorangegangenen Iteration streng genommen keine unitäre Transformation dar, da die Überlapp-Matrix, die die Metrik bezüglich des Skalarprodukts darstellt, sich von Iteration zu Iteration ändert, d.h. es gilt nur näherungsweise $C^{i\dagger} C^i \simeq S^{i+1}$.

Das in 1. aufgeworfene Problem wird versucht zu umgehen, indem erstens mehr Eigenvektoren als eigentlich nötig berechnet werden und zweitens der Basis C^i weitere Vektoren hinzugefügt werden. Es können zu den alten Eigenvektoren linear unabhängige Vektoren erzeugt werden, wozu im folgenden zwei Verfahren diskutiert werden: die Block-Davidson- [63] und die Lanczos-Methode [64]. Um das in 2. angeschnittene Problem zu untersuchen, wird in der Lanczos-Methode zunächst das verallgemeinerte Eigenwertproblem in ein reguläres transformiert und dann iterativ diagonalisiert.

Block-Davidson-Methode: Gedacht ist, zunächst die neuen Eigenvektoren $|c_j^{i+1}\rangle$ formal durch die alten $|c_j^i\rangle$ darzustellen:

$$|c_j^{i+1}\rangle = |c_j^i\rangle + |\delta A_j\rangle \quad . \quad (3.23)$$

Der Vektor $|\delta A_j\rangle$ heißt Vektorinkrement, er kann durch einsetzen von Gleichung (3.23) in Gleichung (3.18) berechnet werden.

$$(H - \epsilon_j S) |c_j^i\rangle = (H - \epsilon_j S) |\delta A_j\rangle \quad (3.24)$$

Eine exakte Lösung von Gleichung (3.24) würde die Inversion der Matrix $H - \epsilon_j S$ erfordern. Dies wird in der Praxis aber nie getan, da der erforderliche numerische Aufwand dem der Diagonalisierung fast gleich kommt. Vielmehr erweist es sich als ausreichend, die Matrix $H - \epsilon_j S$ in Diagonalapproximation zu invertieren. Weiterhin wird der Eigenwert ϵ_j genähert durch

$$\epsilon_j = \frac{\langle c_j^i | H | c_j^i \rangle}{\langle c_j^i | S | c_j^i \rangle} \quad . \quad (3.25)$$

Das genäherte Vektorinkrement schreibt sich dann zu

$$|\delta A_j\rangle = \sum_k \frac{\langle c_k^i | H - \epsilon_j S | c_k^i \rangle}{H_{kk} - \epsilon_j S_{kk}} |e_k\rangle \quad (3.26)$$

Die so erhaltenen Vektorinkremente werden nun dazu verwendet, die Dimension des durch die alten Eigenvektoren aufgespannten Unterraums zu verdoppeln. Anschließend wird in diesem aufgeblähten Unterraum entsprechend Gleichungen (3.19-3.22) diagonalisiert.

Lanczos-Methode: Bei dieser Methode werden die Vektoren $H|c_j^i\rangle$ dazu verwendet, den Unterraum aufzublähen. Um die Idee bei dieser Methode zu verstehen, ist es sinnvoll, das Eigenwertproblem ohne Überlapp zu betrachten. Befindet man sich nahe der Konvergenz, ändern sich die zu berechnenden Eigenvektoren praktisch nicht mehr, und die Vektoren $H|c_j^i\rangle$ unterscheiden sich von den Vektoren $|c_j^i\rangle$ nur um einen Faktor, den Eigenwert. Sollen die Vektoren $H|c_j^i\rangle$ dazu dienen, den Unterraum aufzublähen und gleichzeitig eine unitäre Transformation zu definieren, sind die $H|c_j^i\rangle$ zu den $|c_j^i\rangle$

zu orthogonalisieren. Aufgrund dessen bietet es sich an, bei der Implementierung der Lanczos-Methode zunächst das verallgemeinerte Eigenwertproblem auf ein einfaches Eigenwertproblem zu reduzieren. Dadurch wird die Orthogonalisierung deutlich vereinfacht, da ansonsten die Überlappmatrix als Metrik des Skalarproduktes berücksichtigt werden müßte.

Leistungsvergleich von Block-Davidson- und Lanczos-Methode: Bei dem Vergleich der Leistungen beider Methoden ist nicht allein die Laufzeit entscheidend, sondern auch die Frage, wie gut die Eigenwerte und Eigenvektoren approximiert werden. Beides wirkt sich auf die berechnete Gesamtenergie aus. In Abbildung 3.5 sind im linken Bildteil die Differenzen der Gesamtenergie zwischen der exakten und der iterativen Lösung aufgetragen. Man erkennt, daß für beide Methoden zwar am Anfang des Selbstkonsistenz-Zyklus große Abweichungen bestehen, diese aber am Ende des Zyklus unter den Rahmen der Rechengenauigkeit fallen. Im rechten Teil von Abbildung 3.5 sind entsprechend die Differenzen der Fermi-Energie abgebildet. Dies gibt einen ungefähren Eindruck über die Güte der berechneten Eigenwerte. Bei Erreichen der Selbstkonsistenz liegt das Ergebnis im Rahmen der Rechengenauigkeit. In Abbildung 3.4 werden die Abweichungen der Ladungsdichten zum exakten Ergebnis diskutiert. Prinzipiell können viele Größen untersucht werden, hier sind es drei. Das Programm mißt standardmässig die mittlere quadratische Abweichung der Gesamtladungsdichte innerhalb der Atomkugeln von einem Iterationsschritt zum nächsten. Diese Daten können in einem exakten und einem iterativen Lauf ermittelt und die so erhaltenen Werte verglichen werden. Dies ist im linken Teil von Abbildung 3.4 geschehen. Im mittleren Teil wurde die mittlere quadratische Abweichung von iterativ gewonnener zu exakt berechneter Valenzladungsdichte innerhalb der MT-Kugeln gebildet. Im rechten Teil wurde das Entsprechende für den Interstitial getan.

Die Laufzeiten sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Das Davidson-Verfahren schneidet hierbei gegenüber der Lanczos-Methode deutlich besser ab. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß bei dem Davidson-Verfahren die Cholesky-Zerlegung entfällt. Die Berechnung der Vektoren, die zur Erweiterung des Unterraumes verwendet werden, erscheint zwar konzeptionell etwas aufwendiger, fällt aber bei der Laufzeit praktisch nicht ins Gewicht. Da für beide Verfahren ähnlich gute Ergebnisse sowohl hinsichtlich Gesamtenergie als auch Elektronendichte erzielt wurden, werden bei den folgenden Zusammenstellungen der Laufzeiten nur noch die Laufzeiten berücksichtigt, bei denen das Davidson-Verfahren angewendet wurde.

Gesamtbeschleunigung von lapw1: Die im Teilprogramm lapw1 verbrauchte Rechenzeit wird zwar stark durch die Diagonalisierung dominiert. Wie aber Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, stellt der Matrix-Aufbau auch einen entscheidenden Anteil. Die Laufzeit der Routine „HAMILT“ (Aufbau der Überlapp- und Hamilton-Matrix ohne nichtsphärische Anteile des Potentials) konnte durch eine Blockung über die \mathbf{K} -Vektoren um einen Faktor 2.62 beschleunigt werden. Weiterhin zeigte sich, daß die Berechnung der Routine „HNS“ (Aufstellen der nichtsphärischen Matrix-Elemente) auf

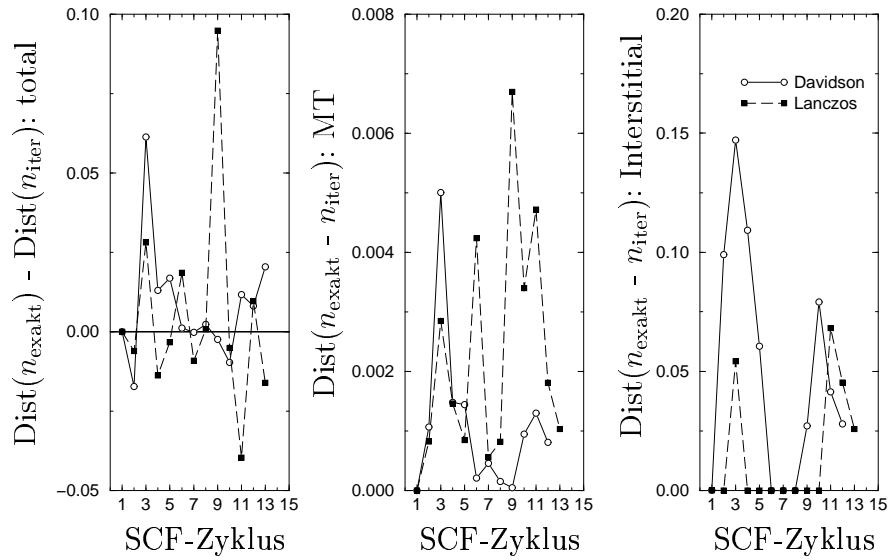


Abbildung 3.4: Vergleich Davidson-Lanczos, Ladungsdichten: Der linke Teil der Abbildung zeigt die Differenz des Abstandes der Ladungsdichten zwischen exakter und iterativer Lösung. Der mittlere (rechte) Teil zeigt den mittleren quadratischen Abstand zwischen der Valenzladungsdichte der exakten und der iterativen Lösung im MT-Bereich (Interstitial-Bereich). Bezeichnungen entsprechen Abbildung 3.5.

	CPU-Zeit	Faktor
Exakt	1h 12m 05s	-
Lanczos	49m 42s	1.45
Davidson	23m 07s	3.12

Tabelle 3.5: Laufzeitvergleich von Davidson- und Lanczos-Methode für das im Text beschriebene neunlagige 4×2 Cu(110)-System

	original	optimiert	Faktor
	CPU-Zeit	CPU-Zeit	
HAMILT	43m 17s	16m 29s	2.62
HNS	37m 13s	18m 36s	2.00

Tabelle 3.6: Beschleunigung des Matrixaufbaus: Der Beschleunigungsfaktor der Routine „HNS“ ergibt sich arithmetisch durch das Überspringen dieser Routine in der ersten Hälfte des Selbstkonsistenz-Zyklusses.

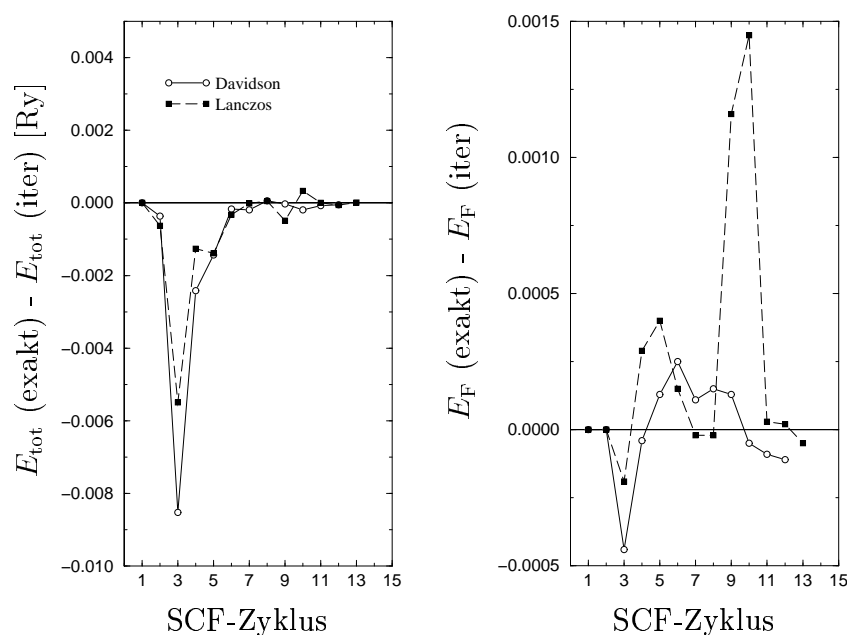


Abbildung 3.5: Vergleich Davidson-Lanczos, Energetik: Der linke Teil der Abbildung zeigt die mit der Davidson- (offene Kugel) und Lanczos-Methode erzielten Gesamtenergien jeweils relativ zu dem Wert, der mit der exakten Diagonalisierung erzielt wird. Am Anfang des SCF-Zyklus liegt keine Abweichung vor, da hier exakt diagonalisiert wird, um die Starteigenvektoren zu generieren. Im linken Teil der Abbildung ist entsprechend die Abweichung der Fermienergie dargestellt.

die letzte Hälfte des Selbstkonsistenz-Zyklus beschränkt werden kann. Einen Überblick über die gesamte Laufzeit zur Ausführung dieser Routinen ist in Tabelle 3.6 gegeben. Die Gesamtbeschleunigung von lapw1 ergibt sich entsprechend Tabelle 3.7.

	original	optimiert	Faktor
	CPU-Zeit	CPU-Zeit	
Total (Davidson)	2h 32m	57m	2.67
Total (Lanczos)	2h 32m	1h 25m	1.80

Tabelle 3.7: Gesamtbeschleunigung des Teilprogramms lapw1

3.2.4 Gesamtbeschleunigung des WIEN-Programms und Vergleich mit anderen DFT-Programmen

Tabelle 3.8 faßt die erreichten Gesamtbeschleunigungen zusammen. In Bezug auf das Teilprogramm lapw1 wurde nur die Beschleunigung berücksichtigt, die mit Hilfe der

Davidson-Methode erzielt wurde. Die sicherlich deutlichste Verbesserungen hinsichtlich der Gesamtlaufzeit ist allerdings den Verbesserung im Teilprogramm `lapw2` zuzuschreiben. Wo der ursprüngliche Anteil dieses Teilprogramms bei 65 % lag, liegt dieser nach Optimierung nur noch bei 15 %. Die anteilmäßige Beschleunigung liegt somit bei 2.57, der von `lapw1` hingegen nur bei 1.23. Alle Verbesserungen zusammengenommen verkürzen die Laufzeit um einen Faktor 4.80.

	original		optimiert		Faktor
	CPU-Zeit	%	CPU-Zeit	%	
<code>lapw0</code>	26m	5	26m	22	1.00
<code>lapw1</code>	2h 33m	30	57m	61	2.67
<code>lapw2</code>	5h 28m	65	17m	15	19.29
<code>core</code>	4s		4s		
<code>mixer</code>	2m		2m	2	
Σ	8h 29m		1h 46m		4.80

Tabelle 3.8: Gesamtbeschleunigung des WIEN-Programms

Tabelle 3.9 stellt die in Tabelle 3.8 aufgeführten Laufzeiten denen gegenüber, die im Rahmen einer ebenen-Wellen-Methode mit Pseudopotentialen erzielt werden. Hierzu wurde das am Fritz-Haber-Institut entwickelte Programm `fhi96md` [8] verwendet. Zunächst fällt auf, daß im WIEN-Programm 20 Iterationen 100 Iterationen des `fhi96md`-Programms gegenüberstehen. Das kommt daher, daß im `fhi96md`-Programm ist der SCF-Zyklus verquickt mit der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix [65, 66]. Dadurch werden die einzelnen Schritte im SCF-Zyklus hinsichtlich Rechenzeit deutlich billiger, die Zahl der benötigten Schritte wird allerdings deutlich erhöht. Für das WIEN-Programm zeigt sich ein solches Verfahren als nicht profitabel, da die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix hinsichtlich Gesamtrechenzeit bei Verwendung des Davidson-Verfahrens 22 % der Rechenzeit verbraucht. Selbst bei zu vernachlässigendem Rechenaufwand für die Auswertung des Eigenwertproblems würde die Rechenzeiterparnis von 23 m pro Zyklus einer Erhöhung um einen Faktor 5 gegenüberstehen, der durch die erhöhte Zahl der Iterationsschritte zustande kommt. Die erreichte Zeit pro Zyklus von 1 h 46 m würde sich auf 6 h 55 m erhöhen. Der Rechenaufwand würde somit um einen Faktor von 3.9 ansteigen.

Zusätzlich sei gesagt, daß das hier diskutierte Kupfersystem gerade deshalb gewählt wurde, weil es die Beschreibung durch die FP-LAPW Methode gegenüber der Beschreibung durch ebene Wellen begünstigt. Dies wird insbesondere durch die gewählten Abschneideenergien deutlich. Diese wurden entsprechend einem Konvergenztest bezüglich der Gleichgewichts-Gitterkonstanten festgesetzt. Wo bei der FP-LAPW Methode die Gitterkonstante bei 13 Ry nicht mehr nennenswert variierte, war es beim ebene-Wellen-Programms nötig, die Abschneideenergie auf 70 Ry zu erhöhen, um die gleiche Genauigkeit zu erzielen. Angesichts dieses sehr hohen Wertes wurde die entsprechende Rechnung auch für 40 Ry durchgeführt. Für ein Halbleitersystem ist die Situation allerdings

	FP-LAPW		PPW	
	original	optimiert	70 Ry	40 Ry
$T_{\text{Initialisierung}}$	30m	30m	18h 40m	8h 45m
$T_{\text{Iteration}}$	8h 24m	1h 46m	1h 7m	30m
$\#_{\text{Iterationen}}$	20	20	100	100
Σ	168h 30m	35h 50m	130h 20m	58h 45m

Tabelle 3.9: Laufzeitenvergleich des WIEN-Programms zum fhi96md-Programm: Kummulative Laufzeit für Berechnung der Startelektronendichte und der darauf aufbauenden selbstkonsistenten Berechnung der Grundzustandselektronendichte. Die Spalte „original“ gibt die Laufzeit vor Optimierung an, die Spalte „optimiert“ zeigt die Laufzeit nach Optimierung. Für das fhi96md-Programm wurden zwei unterschiedliche Abschneideenergien betrachtet, 70 Ry und 40 Ry (Erklärung siehe Text).

völlig anders: Hier ergeben sich sowohl für die FP-LAPW-Methode als auch bei der Beschreibung durch ebene Wellen auskonvergierte Werte für die Gitterkonstante bei 8 Ry (WIEN: 10.52 Å, fhi96md: 10.51 Å jeweils bei LDA-Beschreibung). In Tabelle 3.10 sind die Laufzeiten für eine neunlagige (1×1) GaAs(110) Oberfläche zusammengefaßt. Der Vergleich zeigt deutlich, daß bei der Beschreibung von Halbleitersystemen die FP-LAPW-Methode einer Beschreibung durch ebene Wellen und Pseudopotential kaum Konkurrenz machen kann. Für das Kupfersystem allerdings ist das WIEN-Programm nach Optimierung selbst noch bei der niedrigen Abschneideenergie von 40 Ry dem fhi96md-Programm überlegen.

Zu den vorliegenden Laufzeitvergleichen ist zu sagen, daß die hohen Abschneideenergien im Fall des fhi96md-Programms nur aufgrund der verwendeten Art der Pseudopotentiale nötig sind. Bei Verwendung von ultrasofthen Pseudopotentialen [67] ist ein anderes Verhalten zu erwarten. Tatsächlich ergab eine Vergleichsrechnung für das 4×2 Cu(110) Testsystem mit dem VASP-Programm [9], daß bei Verwendung von ultrasofthen Pseudopotentialen bereits bei Abschneideenergien von 17 Ry gute Ergebnisse erzielt werden können [68]. Die benötigte Rechenzeit liegt hierbei bei 1h 33m. Die entsprechende Rechnung für eine Abschneideenergien von 40 Ry liegt bei 6h 27m.

	FP-LAPW		PPW
	original	optimiert	
$T_{\text{Iteration}}$	16m	12m	0.17m
$\#_{\text{Iterationen}}$	15	15	130
Σ	4h 4m	3h 7m	22m

Tabelle 3.10: Vergleich WIEN-fhi96md für (1×1) GaAs(110)

Kapitel 4

Streupotentiale von Edelgasen an Metalloberflächen

Das Wechselwirkungspotential V zwischen Heliumatomen und Metalloberflächen hat seine größte Bedeutung bei der Auswertung von aus *Helium Atom Scattering* (HAS)-Experimenten gewonnenen Daten. Bevor diese Technik erläutert wird, sollen zunächst einige generelle Bemerkungen zur Natur des Wechselwirkungspotentials von Edelgasen an Metalloberflächen gemacht werden.

Das Wechselwirkungspotential V eines Edelgasatoms mit einer Metalloberfläche kann in zwei Teile zerlegt werden, einen repulsiven Anteil V_{rep} und einen attraktiven, V_{att} :

$$V = V_{\text{rep}} + V_{\text{att}} \quad . \quad (4.1)$$

Der repulsive Anteil ist durch die Pauliabstoßung bedingt: Bei der Annäherung des Edelgasatoms an die Oberfläche beginnen die Wellenfunktionen der abgeschlossenen Elektronenkonfiguration mit den Wellenfunktionen des Substrats zu überlappen. Dies verbietet aber das Pauliprinzip, es kommt zur Repulsion.

Zuerst soll der attraktive Teil diskutiert werden:

4.1 Physisorption an Metalloberflächen

Für große Abstände des Edelgases zur Metalloberfläche kommen Polarisierungen im wesentlichen durch fluktuierende Dipole zustande. Dadurch kommt es zur van-der-Waals-Wechselwirkung.

Ein Fehler, den die LDA-Näherung verursacht, ist die unzureichende Beschreibung der van-der-Waals-Wechselwirkung ¹. Der Grund liegt in der Form des Austausch-Korrelations-Loches, in Folge XC-Loch abgekürzt (XC: exchange correlation). Das

¹Die Beschreibung der van-der-Waals-Wechselwirkung in der DFT wird intensiv diskutiert [70–73]. Da im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden wird, daß diese inkorrekte Beschreibung der van-der-Waals-Wechselwirkung die Berechnung der hier relevanten Eigenschaften der Streupotentiale nicht wesentlich beeinflusst, wird nicht näher auf exakte Formulierungen eingegangen.

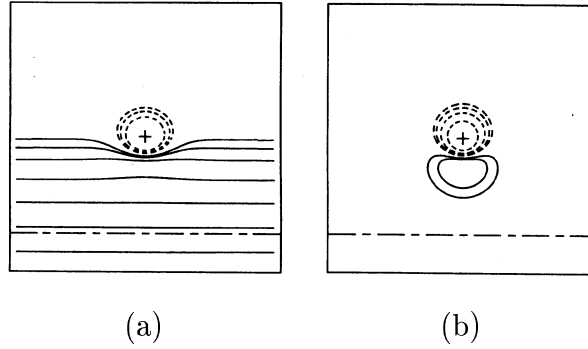


Abbildung 4.1: Helium-Physisorption an der Oberfläche eines *Jellium*-Systems mit $r_s = 3.0$ bohr: Die mittlere Elektronendichte \bar{n}_0 des *Jellium*-Systems ist durch den Dichteparameter r_s definiert: $\bar{n}_0 = 4/3 \pi r_s^3$. Das Heliumatom (Position ist durch ein „+“ gekennzeichnet) befindet sich in einem Abstand von 5 bohr von der Kante des positiven Hintergrunds (gestrichelt-gepunktet). Die Konturlinien bezeichnen einen Zuwachs, bzw. Verlust an Elektronendichte von $\pm 6.5, \pm 3.0, \pm 1.0, \pm 0.3, \pm 0.1, \pm 0.05$ und $\pm 0.03 \cdot 10^{-3}$ bohr $^{-3}$. Hierbei wurden die Konturen, die Bereiche abgrenzen, in denen die Elektronendichte gegenüber der wechselwirkungsfreien Situation erhöht (erniedrigt) ist, durch durchgezogene (gestrichelte) Linien gekennzeichnet. Die Abbildung wurde aus [79]. entnommen

XC-Loch ist für die LDA sphärisch und am Ort des betrachteten Elektrons zentriert. Bei der van-der-Waals-Wechselwirkung hingegen ist - ähnlich wie beim Problem der Spiegelladung - das XC-Loch der Elektronen des Edelgasatoms nicht am Ort dieses Edelgasatoms sondern im Substrat lokalisiert. Dies führt im langreichweitigen Teil zu einer fehlerhaften Beschreibung [74–76]. Ein ähnliches Verhalten ist auch für den langreichweitigen Teil des Streupotentials von Edelgasen an Metalloberflächen zu erwarten. DFT-LDA-Berechnungen zur Wechselwirkung von Edelgasen an *Jellium*-Oberflächen sind in der Literatur bereits erfolgreich durchgeführt worden [77–79]. Abbildung 4.1 zeigt ein Heliumatom in Wechselwirkung mit einer *Jellium*-Oberfläche. In Abbildung 4.1a wurde von der Ladungsdichte des wechselwirkenden Systems die Ladungsdichte des isolierten He-Atoms abgezogen. In Abbildung 4.1b wurde vom Quadrat des tiefsten Kohn-Sham-Zustandes die Elektronendichte des isolierten He-Atoms abgezogen [79]. Dies zeigt direkt die Polarisierung des Heliumatoms.

Im asymptotischen Grenzfall großer Entfernungen des Edelgasatoms zur einer *Jellium*-Oberfläche kann die van-der-Waals-Wechselwirkung nach Zaremba und Kohn [80] folgendermaßen ausdrücken:

$$V_{\text{vw}}(Z) = -\frac{C_{\text{vw}}}{(Z - Z_{\text{vw}})^3} + \mathcal{O}(Z - Z_{\text{vw}})^{-5} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } C_{\text{vw}} = \frac{\hbar}{4\pi} \int_0^\infty \alpha(i\omega) \frac{\epsilon(i\omega) - 1}{\epsilon(i\omega) + 1} d\omega \quad (4.3)$$

Hierbei ist $\alpha(\omega)$ die Polarisierbarkeit des Atoms und $\epsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion

des Metallsubstrats. Der Abstand zur Oberfläche ist z , und z_{vW} definiert eine effektive Oberfläche.

4.2 Edelgasstreuung an Metalloberflächen

Bei HAS-Experimenten wird ein Strahl thermischer Heliumatome in einem Einfallswinkel Θ auf die Oberfläche eingeschossen. Diese streuen an periodischen Oberflächenstrukturen als de-Broglie-Materiewellen mit Wellenlänge $\lambda_{\text{He}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\text{He}}E_{\text{He}}}}$ [81, 82] (dies ergibt für typische Energien von 20-100 meV Wellenlängen im Bereich von 0.3-2.0 Å) Der Streuvorgang kann als Bragg-Streuung an zweidimensionalen Strukturen aufgefaßt werden. Im Dreidimensionalen beobachtet man einen Bragg-Reflex unter der Bedingung, daß der Wellenvektor der einfallenden Welle \mathbf{k}^{in} und der auslaufenden Welle \mathbf{k}^{out} sich gerade den reziproken Gittervektor \mathbf{G} unterscheiden:

$$\mathbf{k}^{\text{in}} - \mathbf{k}^{\text{out}} = \mathbf{G} \quad . \quad (4.4)$$

Bei Streuung an der Oberfläche ist diese Beziehung nur eingeschränkt gültig. Durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche wird der Einheitsvektor des direkten Gitters senkrecht zur Oberfläche im Prinzip unendlich lang, die entsprechende Komponente von \mathbf{G} unendlich kurz. Symmetriegebiete können somit nur noch im Zweidimensionalen definiert werden, man erhält dann ein zweidimensionales (reziprokes) Oberflächengitter und entsprechend eine zweidimensionale Oberflächen-Brillouinzone. Im folgenden kennzeichnet \mathbf{G}_{\parallel} den Gittervektor des reziproken Oberflächengitters und G_z die Komponente in z -Richtung, so daß gilt: $\mathbf{G} = (\mathbf{G}_{\parallel}, G_z)$. Gleichung (4.4) gilt nun nur noch für die Komponenten der Wellenvektoren von einfallender und auslaufender Welle, die parallel zur Oberfläche liegen:

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{in}} - \mathbf{k}_{\parallel}^{\text{out}} = \mathbf{G}_{\parallel} \quad , \quad (4.5)$$

wobei $\mathbf{k}^{\text{in}} = (\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{in}}, k_z^{\text{in}})$ und $\mathbf{k}^{\text{out}} = (\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{out}}, k_z^{\text{out}})$ gesetzt ist.

Auch die Intensitätsverteilung $F(\mathbf{G})$ der Bragg-Reflexionen ändert sich wenn die Streuung an zweidimensionalen periodischen Strukturen erfolgt. Im Dreidimensionalen trägt jedes Streuzentrum ν am Ort \mathbf{R}_{ν} mit einem atomaren Formfaktor f_{ν} zur Intensitätsverteilung $F(\mathbf{G})$ bei:

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{\nu} f_{\nu} \exp[i(\mathbf{k}^{\text{in}} - \mathbf{k}^{\text{out}}) \cdot \mathbf{R}_{\nu}] = \sum_{\nu} f_{\nu} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\nu}] \quad . \quad (4.6)$$

Unter Verwendung von Gleichung (4.5) ergibt sich Gleichung (4.6) zu:

$$F(\mathbf{G}_{\parallel}, q_z) = \sum_{\nu} f_{\nu} \exp[i(\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{\parallel\nu} + q_z z_{\nu})] \quad . \quad (4.7)$$

Hierbei ist $\mathbf{R}_{\nu} = (\mathbf{R}_{\parallel\nu}, z_{\nu})$ und $q_z = k_{\text{in}}^z - k_{\text{out}}^z$.

Nimmt man nun weiterhin an, daß das Wechselwirkungspotential von einfallendem Teilchen und Oberfläche durch die Streuung des Teilchens am klassischen Umkehrpunkt des Teilchens bestimmt wird, so kann dieser Umkehrpunkt als Funktion der Oberflächenkoordinate \mathbf{R} bestimmt werden. Dieses Wechselwirkungsbild wird in der Literatur als *hard corrugated wall model* bezeichnet. Hinter diesem Bild steht die Vorstellung, daß das mit Impulskomponente p_z senkrecht zur Oberfläche einfallende Teilchen sich der Oberfläche nähert bis die zu p_z gehörende kinetische Energie E_z^{kin} der potentiellen Energie des Teilchens im Wechselwirkungspotential V entspricht:

$$V(\mathbf{R}_{\text{He}}, \zeta(X, Y)_{E_z^{\text{kin}}}) = E_z^{\text{kin}} = E^{\text{kin}} \cos^2 \Theta \quad . \quad (4.8)$$

Hierbei ist $\zeta(X, Y)_{E_z^{\text{kin}}}$ der Umkehrpunkt des Teilchens als Funktion der Oberflächenkoordinate (X, Y) in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Teilchens, ζ heißt Korrugationsfunktion.

Diese Korrugationsfunktion ζ kann als eine kontinuierliche Verteilung von Streuzentren \mathbf{R} mit jeweils gleichem Formfaktor f interpretiert werden. Somit kann Gleichung (4.7) bei geeigneter Normierung in eine Integralformulierung überführt werden:

$$F(\mathbf{G}_{\parallel}, q_z) = \frac{f}{S} \int \exp[i(\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{R} + q_z \zeta(\mathbf{R}))] dS \quad . \quad (4.9)$$

Das Integral erstreckt sich hierbei über die Einheitsoberflächenzelle, S ist die Fläche dieser Einheitszelle. Zur Bestimmung des Korrugationsprofils ζ wird dieses in Fourier-Darstellung betrachtet. Für fcc (110) Oberflächen wird dabei angenommen, daß ζ bereits hinreichend gut durch die drei Fourier-Koeffizienten a_{01} , a_{10} und a_{11} beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \zeta(X, Y) \simeq & \frac{a_{10}}{2} \cos\left(\frac{2\pi X}{a_0/\sqrt{2}}\right) + \frac{a_{01}}{2} \cos\left(\frac{2\pi Y}{a_0}\right) \\ & + a_{11} \cos\left(\frac{2\pi X}{a_0/\sqrt{2}}\right) \cos\left(\frac{2\pi Y}{a_0}\right) \quad . \end{aligned} \quad (4.10)$$

Hierbei ist a_0 die Gleichgewichtsgitterkonstante und a_{10} , a_{01} und a_{11} stellen jeweils Fourier-Koeffizienten dar. Letztere sollen so bestimmt werden, daß Gleichung (4.9) die experimentell bestimmte Intensitätsverteilung möglichst gut reproduziert.

Besteht eine direkte Beziehung zwischen Wechselwirkungspotential V und ungestörter Elektronendichte der Oberfläche, so kann die Korrugationsfunktion $\zeta(X, Y)_{E_z^{\text{kin}}}$ des Wechselwirkungspotentials auf die Korrugationsfunktion der Elektronendichte, $\zeta(X, Y)_n$, abgebildet werden. Die Korrugation der Ladungsdichte an Oberfläche ist ein Höhenprofil konstanter Dichte n . Die HAS-Experimente ergeben somit die Möglichkeit, die Korrugation der Ladungsdichte an der Oberfläche experimentell auszumessen. Bisherige Versuche, eine Beziehung zwischen $\zeta(X, Y)_{E_z^{\text{kin}}}$ und $\zeta(X, Y)_n$ herzustellen, werden in den nächsten Abschnitten zusammenfassend dargestellt:

4.3 Wechselwirkungspotentiale in der Literatur

4.3.1 Repulsive Wechselwirkung im Rahmen der Hartree-Fock Theorie

Zaremba und Kohn [83] berechneten mit Hilfe der Hartree-Fock (HF) Methode das repulsive Wechselwirkungspotential. Die HF-Wellenfunktion des N -Teilchensystems $\chi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ wird als Slater-Determinante von N Einteilchenwellenfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ geschrieben:

$$\chi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

Die Elektronendichte der Metalloberfläche wird durch ein *Jellium*-System genähert. Jede der HF-Einteilchenwellenfunktionen (die im folgenden der Einfachheit halber mit $|i\rangle$ bezeichnet werden sollen) des wechselwirkenden Systems muß die HF-Gleichung erfüllen:

$$\left(-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{He}}|} + v_+(\mathbf{r}) + 2 \sum_j \langle j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | j \rangle \right) | i \rangle - \sum_j \langle j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | i \rangle | j \rangle = \epsilon_i | i \rangle \quad (4.12)$$

Hierbei ist $2/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{He}}|$ das Potential des Heliumkerns und $v_+(\mathbf{r})$ das der positiven Hintergrundladung des *Jellium*-Systems. Im folgenden sollen Eigenfunktionen des Heliumatoms $|a\rangle$ und metallische Wellenfunktionen $|k\rangle$ unterschieden werden. Läßt man jeweils einen dieser Terme in Gleichung (4.12) weg, so erhält man die Eigenfunktionen des isolierten Heliumatoms $|a^0\rangle$ bzw. die der ungestörten Metalloberfläche $|\nu^0\rangle$. Die Grundzustandsenergie des Systems in der HF-Beschreibung ist dann durch die Summe der Einteilchenenergien ϵ_i weniger einer Austauschteilchenenergie gegeben. Für die einzelnen Systeme gilt:

Zusammengesetztes System:

$$\begin{aligned} E^c &= 2\epsilon_a + 2 \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} - \langle a a | v^c | a a \rangle - \\ &- \sum_{\nu, \mu} \left(2 \langle \nu \mu | v^c | \mu \nu \rangle - \langle \nu \mu | v^c | \nu \mu \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ungestörten Metalloberfläche:

$$\begin{aligned} E^{\text{met}} &= 2 \sum_{\nu^0} \epsilon_{\nu^0} - \\ &- \sum_{\mu^0, \nu^0} \left(2 \langle \nu^0 \mu^0 | v^{\text{met}} | \mu^0 \nu^0 \rangle - \langle \nu^0 \mu^0 | v^{\text{met}} | \nu^0 \mu^0 \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Isoliertes Heliumatom:

$$E^{\text{at}} = 2 \epsilon_{a^0} - \langle a^0 a^0 | v^{\text{at}} | a^0 a^0 \rangle \quad (4.15)$$

Der Faktor 2 vor den Summen über die HF-Eigenwerte ϵ_i steht für die Spinartung, weiterhin ist v^c das Potential des wechselwirkenden Systems, v^{met} das des ungestörten Metallsubstrats und v^{at} das des isolierten He-Atoms. Das Wechselwirkungspotential V kann dann als Differenz zwischen Grundzustandsenergie des zusammengesetzten Systems E^c und Summe der isolierten Systeme $E^{\text{met}} + E^{\text{at}}$ geschrieben werden, $V = E^c - (E^{\text{met}} + E^{\text{at}})$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} V = & 2 \left(\sum_{\nu} \delta \epsilon_{\nu} + \delta \epsilon_a \right) - \delta V_X^{\text{met}} - \langle a a | v | a a \rangle + \langle a^0 a^0 | v | a^0 a^0 \rangle - 2v_+(\mathbf{R}_{\text{He}}) \\ & - 2 \sum_{\nu} \left(2 \langle \nu a | v | \nu a \rangle - \langle \nu a | v | a \nu \rangle \right) \quad , \end{aligned} \quad (4.16)$$

wobei $\delta \epsilon_{\nu}$ die Veränderung des ν -ten metallischen Eigenwerts, $\delta \epsilon_a$ die Veränderung des Helium-Eigenwerts bedeutet. Weiterhin bezeichnet

$$\begin{aligned} \delta V_X^{\text{met}} = & \sum_{\mu, \nu} \left(2 \langle \nu \mu | v | \mu \nu \rangle - \langle \nu \mu | v | \nu \mu \rangle \right) \\ & - \sum_{\mu^0, \nu^0} \left(2 \langle \nu^0 \mu^0 | v | \mu^0 \nu^0 \rangle - \langle \nu^0 \mu^0 | v | \nu^0 \mu^0 \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

die Veränderung der Austauschenergie bezüglich der Eigenfunktionen des metallischen Systems. Um Gleichung (4.16) auswerten zu können, wird versucht, die Helium-Eigenwerte des zusammengesetzten Systems durch die des isolierten Systems auszudrücken. Die He-Eigenfunktionen $|a\rangle$ sind Eigenzustände zu dem Hamilton-Operator \mathcal{H} des zusammengesetzten Systems. Dieser kann durch den Hamilton-Operator \mathcal{H}^{at} mehr einer Störung δV dargestellt werden. Es wird angenommen, daß die Störung δV im wesentlichen durch die Größe des Überlapps S der He-Eigenfunktionen mit den elektronischen Wellenfunktionen gegeben ist. Hier geht nun die eigentliche Näherung dieses Ansatzes ein: Der Überlapp zwischen Heliumatom und metallischer Dichte soll so klein sein daß die Heliumatome ihren Umkehrpunkt weit außerhalb der ersten Oberflächenlage haben. Sieht man S als zu vernachlässigenden Entwicklungsparameter an, so gibt es keine Veränderung der Helium-Eigenfunktionen, was der Annahme von inerten Heliumatomen entspricht. Der Anteil der Austauschenergie zwischen Heliumatom und Metalloberfläche (die untere Zeile von Gleichung (4.16)) sowie das elektrostatische Potential des Substrats am Ort des He-Atoms, $v_+(\mathbf{R}_{\text{He}})$, wären in dieser Näherung ebenfalls vernachlässigbar. Das zu bestimmende Wechselwirkungspotential V erhält so die einfache Gestalt

$$V = 2 \sum_{\nu} \delta \epsilon_{\nu} - \delta V_X^{\text{met}} \quad . \quad (4.18)$$

4.3.2 Parametrisierte Wechselwirkungspotentiale

Das Wechselwirkungspotential in Gleichung (4.18) ist durch physikalische Größen beschrieben, die bei einer experimentellen Untersuchung von Oberflächen nur schwer zugänglich sind. Stott und Zaremba [84] versuchten das repulsive Wechselwirkungspotential als Funktion der ungestörten Elektronendichte des Substrats n_0 auszudrücken. Die Gesamtenergie des ungestörten Substrats $E_0[n_0]$ wird in der DFT folgendermaßen geschrieben:

$$E_0[n_0] = G[n_0] - \iint \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \iint \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (4.19)$$

Hierbei ist $n_0^+(\mathbf{r})$ die Ladungsdichte der Atomkerne des Substrats, die durch eine kontinuierliche Ladungsverteilung beschrieben ist. $G[n_0]$ ist als Summe von $T_s[n_0]$ und $E_{XC}[n_0]$ definiert. Der Einfluß des Heliumatoms auf das Substrat wird nun durch eine stark lokalisierte positive Ladungsdichte, $\Delta n_Z^+(\mathbf{r})$, der Kernladung Z des Heliumatoms und durch eine entsprechende Elektronendichte $\Delta n_Z(\mathbf{r})$, den Elektronen des Heliumatoms, charakterisiert. Die Elektronendichte $n_Z(\mathbf{r})$ des zusammengesetzten Systems „Substrat-Heliumatom“ ergibt sich zu

$$n_Z(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \Delta n_Z(\mathbf{r}) \quad (4.20)$$

Die Gesamtenergie des zusammengesetzten Systems erhält man, indem Gleichung (4.20) in Gleichung (4.19) eingesetzt wird. Das Wechselwirkungspotential V läßt sich so als Differenz der Energie des zusammengesetzten Systems und der des Substrats schreiben:

$$\begin{aligned} V[n_Z] &= E_Z[n_Z] - E_0[n_0] = \\ &= \left[G[n_Z] - G[n_0] - \iint \frac{\Delta n_Z(\mathbf{r}) \Delta n_Z^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \iint \frac{\Delta n_Z(\mathbf{r}) \Delta n_Z(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right] + \\ &\quad + \int v_{\text{He}}(\mathbf{r}) (n_0(\mathbf{r}) - n_0^+(\mathbf{r})) d^3r \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\text{mit } v_{\text{He}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\Delta n_Z(\mathbf{r}') - \Delta n_Z^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.22)$$

Die Autoren fassen den Ausdruck in den eckigen Klammern als Selbstenergie ΔE_{self} des Heliumatoms in Wechselwirkung mit dem Substrat auf. Diese Selbstenergie ist wegen Gleichung (4.20) bei vorgegebener Rumpfladung $\Delta n_Z^+(\mathbf{r})$ des Heliumatoms ein Funktional der Ladungsdichte des Substrats n_0 , da Δn_Z alle Änderungen von n_Z gegenüber n_0 enthält. Es gilt also $\Delta n_Z = \Delta n_Z[n_0]$. Dieses Argument gilt auch für das gesamte Wechselwirkungspotential $V[n_Z]$. Da aber der Einfluß von v_{He} , dem elektrostatischen Potential des abgeschirmten Heliumatoms, auf die Ladungsverteilung des Substrats in

ΔE_{self} nicht enthalten ist, stellt ΔE_{self} eine Größe dar, die im wesentlichen am Ort des Heliumatoms lokalisiert sein soll. Im Grenzfall der *Jellium*-Näherung entfällt der Einfluß von $v_{\text{He}}(\mathbf{r})$. Nimmt man weiterhin an, die Ladungsdichte des Substrats variere nur sehr schwach auf der Längenskala des Heliumatoms, so kann das Wechselwirkungspotential $V[n_Z]$ sogar durch die Ladungsdichte des Substrats am Ort des Heliumatoms \mathbf{R}_{He} ausgedrückt werden:

$$V[n_Z] \simeq V^{\text{hom}}(n_0(\mathbf{R}_{\text{He}})) \quad . \quad (4.23)$$

Das in die Elektronendichte des Substrats eingetauchte Heliumatom nimmt diese nur in seiner unmittelbaren Umgebung wahr. Dieser Ansatz ist vergleichbar mit der Näherung der lokalen Dichte für das XC-Potential; er wird deswegen als *uniform density approach*, UDA, bezeichnet. Diese Näherung, die wegen der *Jellium*-Näherung die innere elektronische Struktur des Substrats klar einschränkt, sowie den elektrostatischen Einfluß des Heliumatoms vernachlässigt, ist auch in diversen anderen Rechnungen verwendet worden, um Wechselwirkungspotentiale zwischen Metalloberflächen und Heliumatomen zu bestimmen. Es ergibt sich ein im wesentlichen linearer Zusammenhang zwischen Wechselwirkungspotential V und Elektronendichte des Substrats am Ort des Heliumatoms. Tabelle 4.1 gibt verschiedene Parametrisierungen des Wechselwirkungspotentials an. Die gebräuchlichste ist die von Esbjerg und Nørskov (EN) [31, 32], sie hat die Form

$$V(\mathbf{R}_{\text{He}}) = \alpha n_0(\mathbf{R}_{\text{He}}) \quad . \quad (4.24)$$

Als Korrektur zu Gleichung (4.24) berücksichtigten Annett und Haydock (AH) [85] die endliche Ausdehnung des Heliumatoms. Diese bewirkt, daß das Heliumatom nicht nur die Elektronendichte am Ort des Heliumkerns, sondern auch Dichteschwankungen um diesen Punkt herum wahrnimmt. AH nahmen an, daß das He-Atom beim Streuvorgang seine im Vakuum sphärischen Symmetrie beibehält. Unter dieser Annahme tragen in erster Ordnung nur der Term proportional zu $\nabla^2 n_0(\mathbf{R}_{\text{He}})$ bei. Das modifizierte Wechselwirkungspotential erhält folgende Gestalt:

$$V(\mathbf{R}_{\text{He}}) = \alpha n_0(\mathbf{R}_{\text{He}}) + \beta \nabla^2 n_0(\mathbf{R}_{\text{He}}) \quad . \quad (4.25)$$

Wie im späteren Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird (und auch aus Abbildung 4.2 ersichtlich ist) wird das He-Atom im Umkehrpunkt deutlich polarisiert. Ist eine Entwicklung im Sinne von Gleichung (4.25) sinnvoll, so sollte sie auch Terme in $\nabla n_0(\mathbf{R}_{\text{He}})$ berücksichtigen.

Ein anderer Ansatz zur Verfeinerung des Wechselwirkungspotentials aus Gleichung (4.24) wurde von Lang und Nørskov [79] getestet. Abbildung 4.2 zeigt, daß die Abweichungen von DFT-LDA Rechnungen zu *effective medium* Ergebnissen im repulsiven Bereich praktisch nur eine Verschiebung beider Kurven ausmacht. Idee ist es, durch einen Parameter α_{eff} , der das bereits in Gleichung (4.22) eingeführte elektrostatische Potential $v_{\text{He}}(\mathbf{r})$ des Heliumatoms berücksichtigt, die DFT-LDA Ergebnisse im repulsiven Bereich des Potentials zu reproduzieren.

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha - \int_S v_{\text{He}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.26)$$

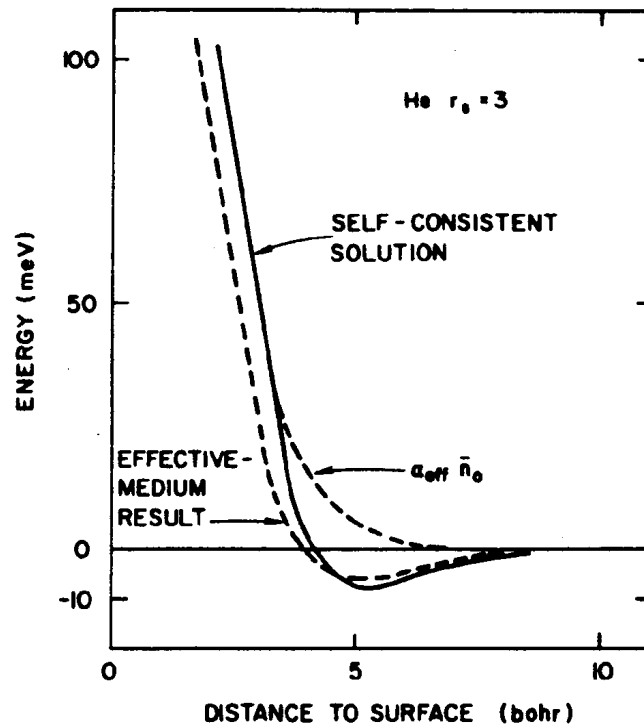


Abbildung 4.2: Helium-Metall Wechselwirkungspotentiale in verschiedenen Näherungen: Gezeigt wird ein Heliumatom, das mit einer *Jellium*-Oberfläche wechselwirkt. In der DFT-LDA Rechnung (durchgezogene Linie) dringt das Heliumatom verglichen zu *effective medium* Ergebnis (gestrichelte Kurve) bei gleicher Teilchenenergie etwas weniger tief in die Oberfläche ein und der Potentialtopf ist vergleichsweise etwas tiefer. Hinsichtlich der Steigung beider Kurven im repulsiven Bereich herrscht aber zwischen beiden Näherungen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Elektronendichte ist durch einen Dichteparameter $r_s = 3.0$ bohr gegeben. Die Abbildung wurde aus [79] entnommen.

Das Integral in Gleichung (4.26) erstreckt sich über die Kugel S mit Radius R_{cut} , sie definiert den Bereich, über den $v_{\text{He}}(\mathbf{r})$ seinen Einfluß erstrecken soll.

4.4 Widersprüche zum einfachen Wechselwirkungsbild

Ernstzunehmende Prüfsteine für die Gültigkeit des Esbjerg-Nørskov Potentials in der Form $V = \alpha n$ stellen DFT-Berechnungen dar, die kein *Jellium*-Modell annehmen. In solchen Rechnungen kann die Korrugation der Elektronendichte an der Oberfläche bestimmt und mit der experimentell ermittelten Korrugation verglichen werden. Ein erster umfangreicher Test dieser Art wurde von Hamann [86] im Jahre 1981 durchgeführt, der insbesondere die Korrugationen der reinen Ni(110) sowie H bedeckten

Quelle	$V(n_0) = \kappa + \alpha n_0 + \gamma n_0^2 + \beta \nabla^2 n_0$				Gültigkeitsbereich
	κ [eV]	α [eV bohr ³]	γ [eV bohr ⁶]	β [eV bohr ⁵]	
[31, 32]	0.0	750.0	-	-	$(E_{\text{He}} \leq 0.1 \text{ eV})$
	0.065	375.0	-	-	$(E_{\text{He}} \geq 0.1 \text{ eV})$
[84]	0.036	313.0	- 707.0	-	
[79]	-	305.0	-	-	
	-	$\alpha_{\text{eff}} = 129.0$	-	-	$(R_{\text{cut}} = 2.5 \text{ bohr})$
	-	$\alpha_{\text{eff}} = 160.0$	-	-	$(R_{\text{cut}} = \infty)$
[85]	-	500.0	-	60.0	

Tabelle 4.1: Vergleich von Parametrisierungen des Wechselwirkungspotentials von Helium mit Metalloberflächen: Durch die angegebenen Parameter wird das Wechselwirkungspotential V direkt als Funktion der Elektronendichte des Substrats am Ort des Heliumatoms ausgedrückt. Eine Ausnahme stellen die Parameter α_{eff} dar, die das elektrostatische Potential des Heliumatoms berücksichtigen, siehe Gleichung (4.26). Wurden bei den Rechnungen unterschiedliche Geltungsbereiche berücksichtigt, so sind diese aufgeführt. In Quelle [79] bezieht sich der Gültigkeitsbereich auf die Reichweite des elektrostatischen Potentials des Heliumatoms (siehe Erläuterung zu Gleichung (4.26)). Den Rechnungen [31, 32, 79, 84] liegt eine DFT-LDA Berechnung zugrunde, in [85] wurde die Parametrisierung des Wechselwirkungspotentials an experimentelle Daten angepaßt.

Ni (110) Oberfläche berechnet. Ergebnis des Vergleiches mit dem Experiment [87] war eine deutliche Abweichung: Die theoretisch ermittelte Korrugation der Elektronendichte war um einen Faktor drei größer als die experimentell abgeleitete Korrugation. Für eine wasserstoffbedeckte Ni (110) Oberfläche fiel der Vergleich etwas günstiger aus: Die experimentell bestimmte Korrugation war dort um einen Faktor 1.3 kleiner als der theoretische Wert.

Eine weitere Unstimmigkeit zwischen dem Esbjerg-Nørskov Potential und dem Experiment besteht in der Energieabhängigkeit des Potentials, demzufolge höherenergetische Teilchen auch immer eine stärker korrigierte Oberfläche sehen sollten. Für die Ni (110)-Oberfläche jedoch scheint die Korrugation des Wechselwirkungspotentials für einen großen Bereich von Teilchenenergie (20-240 meV) konstant zu sein [87].

Schließlich ist festzuhalten, daß das Esbjerg-Nørskov Potential für die Neon-Streuung schwächer korrigiert sein sollte als für die Helium-Streuung. Da die Proportionalitätskonstante α die Polarisierbarkeit des Edelgasatoms widerspiegelt und diese für Neon größer ist als für Helium, sollte bei gleicher Teilchenenergie ein Neonatom seinen Rückkehrpunkt wesentlich weiter außerhalb der Oberfläche haben als ein Heliumatom. Dementsprechend sollte bei gleicher Teilchenenergie auch das Streuexperiment mit Neon eine wesentlich geringere Korrugation ergeben, als das mit Helium. Im tatsächlichen Experiment findet man aber einen genau gegenläufigen Trend: Das

Neon-Streuexperiment mißt an Ni (110)- und Cu (110)-Oberflächen eine deutlich größere Korrugation als das Helium-Streuexperiment [88].

4.4.1 Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung in DFT-Rechnungen

Harris und Liebsch (HL) [89] argumentieren, daß das Wechselwirkungspotential aus Gleichung (4.18) zu einer Überschätzung der Repulsion des He-Atoms an der Oberfläche führt. Weiterhin sollte eine zu Gleichung (4.18) analoge Gleichung für KS-Zustände gültig sein, die Ableitung dazu wird in Anhang A.1 dargestellt. Nach HL soll die in der DFT-LDA fehlende van-der-Waals-Anziehung zwischen Edelgasatom und Metalloberfläche die Ursache der antikorrugierenden Beiträge im Wechselwirkungspotential sein. Ihre Idee ist es, den van-der-Waals-Beitrag zum attraktiven Teil des Wechselwirkungspotentials richtig zu berücksichtigen, ohne die akkurate Beschreibung der metallischen Zustände in der DFT-LDA zu verlieren. Die in Anhang A.1 dargestellte Ableitung erfordert als Näherung die Zerlegung der Elektronendichte des wechselwirkenden System in eine Elektronendichte des Substrats und eine des Edelgasatoms. Dies ermöglicht eine Aufspaltung der Energiebeiträge beider Dichten. Die Koppelung beider Systeme aneinander geschieht über zwei Terme: Die Austauschwechselwirkung wird mit Hilfe des Hartree-Fock-Austauschpotentials behandelt, die Korrelation ist durch das van-der-Waals-Potential gegeben (siehe Gleichung 4.2). Dieser Ansatz führt zu folgendem Wechselwirkungspotential:

$$V = \sum_k (\epsilon_k - \epsilon_k^0) + V_{\text{VW}}(z) = \sum_k \delta\epsilon_k + V_{\text{VW}}(z) \quad . \quad (4.27)$$

Das Wechselwirkungspotential ist also gleich der Summe der Eigenwertverschiebung des metallischen Systems mehr der van-der-Waals-Anziehung zwischen Metalloberfläche und Edelgasatom. Letzterer Term ist attraktiv und führt somit zu einer direkten Verringerung der Repulsion. Zu bemerken ist: (a) Die Ableitung basiert auf der Annahme, daß der He-Eigenzustand bei der Streuung im wesentlichen unverändert bleibt. Wie bereits aus den Rechnungen von Lang und Nørskov [79] hervorgeht, kommt es aber zu einer deutlichen Polarisierung des He-Atoms. Wie sich dies in Gleichung (4.27) auswirkt, ist unklar. (b) Einerseits gilt Gleichung (4.2) nur für den asymptotischen Grenzfall großer Entfernungen zur Oberfläche. Die Berechtigung dieser Näherung ist fraglich. Weiterhin wäre es erforderlich - sollen die Beiträge aus Gleichung (4.2) bewirken, daß die Korrugation des Streupotentials der Korrugation der Elektronendichte entgegengläuft - das die effektiven Oberfläche Z_{VW} oder die van-der-Waals-Wechselwirkungskonstante C_{VW} als Funktion der Oberflächenkoordinate \mathbf{R}_{\parallel} variiert.

4.4.2 Hybridisierungswechselwirkung als Ursache antikorrugierender Beiträge im Wechselwirkungspotential

Eine andere mögliche Ursache für einen antikorrugierenden Beitrag ist die Hybridisierung zwischen Edelgasatom und Metalloberfläche. Dies ist die Grundidee der Arbeit von Annett und Haydock [90]. Eine solche Hybridisierung würde die Auswertung der experimentellen Daten im EN-Wechselwirkungsbildes immer dann zu zu kleinen Korrelationsamplituden der Elektronendichte verfälschen, wenn die Hybridisierung oberhalb der on-top-Position stärker ist als oberhalb der short-bridge-Position. Annett und Haydock bestimmten in einer *tight binding* Rechnung die lokale Zustandsdichte des metallischen Substrats. In der Annahme, daß die Hybridisierung im wesentlichen durch die Koppelung von Heliumorbitalen und unbesetzten metallischen Zuständen bedingt sei, untersuchten die Autoren die räumliche Variation der gesamten unbesetzten metallischen Zustände². Ist $N(\epsilon, \mathbf{r})$ die orts aufgelöste Zustandsdichte des Systems, so definiert

$$g_{\text{unocc}}(\mathbf{r}) = \int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon, \mathbf{r}) d\epsilon \quad (4.28)$$

die Zustandsdichte unbesetzter Substratzustände am Ort \mathbf{r} . Das Wechselwirkungspotential sollte somit folgendermaßen parametrisiert werden:

$$V(\mathbf{R}_{\text{He}}) = E(n_0(\mathbf{R}_{\text{He}})) + \beta \nabla^2 n_0(\mathbf{R}_{\text{He}}) - \nu g_{\text{unocc}}(\mathbf{R}_{\text{He}}) \quad (4.29)$$

Hierbei ist $n_0(\mathbf{R}_{\text{He}})$ die Elektronendichte der reinen Oberfläche und $g_{\text{unocc}}(\mathbf{R}_{\text{He}})$ die integrierte Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie jeweils am Ort des Heliumatoms \mathbf{R}_{He} . ν repräsentiert die Überlapp-Matrixelemente von Heliumatom und Metallsubstrat, die die Hybridisierungswechselwirkung bewirken soll. ν wurde von Annett und Haydock nicht explizit berechnet, sondern als Parameter betrachtet, der an die experimentellen Daten angepaßt wurde. Ergebnis dieser Untersuchung war, daß g_{unocc} oberhalb der on-top-Positionen maximal ist. Daraus wurde gefolgert: Wenn es eine Koppelung gäbe, würde diese, da sie am stärksten oberhalb der Atomorte auftritt, auch einen antikorrugierenden Beitrag im Wechselwirkungspotential bewirken. Harris und Zaremba [91] bemerkten zu diesem Ansatz, daß die Hybridisierungswechselwirkung von Helium mit der Metalloberfläche mindestens um eine Größenordnung kleiner ist als Annett und Haydock implizit annahmen, als sie die Anpassung von ν an die experimentellen Daten durchführten.

Annett und Haydock führten eine detaillierte Betrachtung der Wechselwirkung inerter Edelgaskonfiguration mit metallischen Zuständen im Rahmen der Störungstheorie [92] durch. Diese wird im Anhang A.2 eingehend wiedergegeben. Hier soll nur erwähnt werden, daß in der störungstheoretischen Entwicklung der Term nullter Ordnung gerade einen Zusammenhang zwischen ungestörter Elektronendichte des Substrats und Wechselwirkungspotential ergibt (also das Esbjerg-Nørskov Potential). Der

²Da eine semielliptische Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie angenommen wurde, ist dieses Spektrum auch tatsächlich begrenzt

Term erster Ordnung verschwindet, falls der Überlapp von Heliumatom und metallischen Wellenfunktionen als zu vernachlässigenden Entwicklungsparameter angesehen wird. Der Term zweiter Ordnung entspricht genau dem Term $\nu g_{\text{unocc}}(\mathbf{R}_{\text{He}})$ in Gleichung (4.29).

4.4.3 Experimenteller Nachweis eines antikorrugierenden Beitrags im Wechselwirkungspotential von Helium mit Rh(110) und Ni(110)

Ein antikorrugierender Beitrag im Streupotential von Helium an Rh(110)- und Ni(110)-Oberflächen konnte zuerst 1993 von Rieder et al. [33] nachgewiesen werden. In dieser Studie wurden weiterhin die Streueigenschaften von Helium und Neon verglichen.

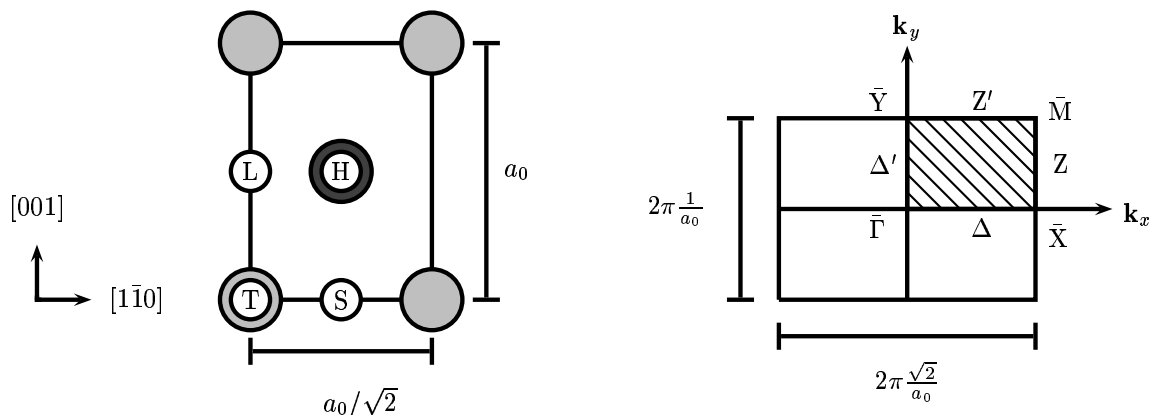


Abbildung 4.3: Der linke Teil der Abbildung zeigt die Hochsymmetriepositionen auf der fcc(110) Oberfläche. Die Buchstaben kennzeichnen jeweils: T *on-top*, S *short-bridge*, H *hollow* und L *long-bridge*. a_0 ist die Gitterkonstante im Festkörper. Die Atome der ersten Oberflächenlage sind durch hellgraue Kugeln verdeutlicht. Atome der zweiten Oberflächenlage befinden sich in der *hollow*-Position (als dunkelgraue Kugel eingezeichnet). Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Oberflächen-Brillouinzone. Der schraffierte Teil kennzeichnet den irreduziblen Teil der Brillouinzone, IBZ.

Der linke Teil der Abbildung 4.3 stellt die Flächeneinheitszelle der fcc(110)-Oberflächen dar. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegen die Oberflächenatome in einer verhältnismäßig dichten Packung, was eine sehr geringe Korrugation der Elektronendichte in dieser Richtung zur Folge hat. Wenn Heliumatome tatsächlich eine attraktive Wechselwirkung an der Oberfläche erfahren, die an den *on-top*-Positionen am stärksten ausgeprägt ist, so muß diese sich besonders deutlich auf die Streueigenschaften in $[1\bar{1}0]$ -Richtung auswirken, was an der Form des von Annett und Haydock vorgeschlagenen Streupotentials in Gleichung (4.29) zu sehen werden ist: Der repulsive Term in dieser Richtung wäre im wesentlichen konstant. Das zentrale Problem dieser Messung stellt

die Ununterscheidbarkeit der on-top- und short-bridge-Position auf der reinen Oberfläche dar. Werden die Heliumatome tatsächlich von den short-bridge- stärker als von den on-top-Positionen zurückgeworfen, so wäre es wegen der Translationssymmetrie auf der Oberfläche nicht möglich, diesen Unterschied auszumachen. Zur Lösung dieses Problems wurden die Streuexperimente an Oberflächen durchgeführt, denen zuvor eine teilweise Bedeckung von Wasserstoff (H) aufgetragen wurde. Diese Bedeckung bildet eine (2×1) -Überstruktur auf der Rh(110) Oberflächen (siehe linker Teil von Abbildung 1.1). Diese Überstruktur war bereits aus *low energy electron diffraction* LEED Experimenten [93, 94] bekannt. Im HAS-Experiment stellt die H-Bedeckung eine Markierung der Atomorte auf der Oberfläche dar, da die H-Atome einen deutlichen Reflex im Streubild erzeugen und somit eindeutig identifiziert werden können.

Um allerdings die Korrugation der reinen Oberfläche bestimmen zu können, muß der Einfluß dieser H-Bedeckung berücksichtigt werden. Dies geschieht in diesem Fall durch eine Annahme: Die Form der Elektronendichte der adsorbierten H Atome wird als Gauß-Funktion der Höhe h_H und Breite x_H (y_H) in x -Richtung (y -Richtung) angenommen. Hierbei zeigt die x -Achse in $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf der Oberfläche, die y -Achse entsprechend in $[001]$ -Richtung. Diese werden durch weitere Anpassungsparameter bei der Fourieranalyse des Korrugationsprofils berücksichtigt.

	a_{01} [Å]	a_{10} [Å]	a_{11} [Å]	h_H [Å]	x_H [Å]	y_H [Å]	D [meV]
He	0.124	-0.06	0.01	0.31	1.34	0.89	2.0 - 3.0
Ne	0.15	0.035	0.027	0.4	1.34	0.9	~ 8.0

Tabelle 4.2: Experimentelle Ergebnisse aus He- und Ne-Streuexperimenten an Rh(110)1x2H: Die kinetische Energie E^{kin} der He- (Ne-) Atome beträgt $E_{\text{He}}^{\text{kin}} = 63.5$ meV ($E_{\text{Ne}}^{\text{kin}} = 68.4$ meV), der Einfallswinkel Θ des He- (Ne-) Molekularstrahls $\Theta_{\text{He}} = 31.1^\circ$ ($\Theta_{\text{Ne}} = 37.3^\circ$). Daraus ergeben sich folgende Umkehrenergien: $E_{\text{He}} = 46.6$ meV und $E_{\text{Ne}} = 43.4$ meV. Korrugationsamplituden a_{01} , a_{10} und a_{11} sind entsprechend Gleichung (4.10) definiert.

Rieder interpretierte seine Ergebnisse anhand des von Annett und Haydock vorgeschlagenem Wechselwirkungspotentials [90] (siehe Gleichung (4.29). Bei der Helium-Streuung sollte das Wechselwirkungspotential einen antikorrugierenden Beitrag aufweisen, der gerade so stark ist, daß die Korrugation des Wechselwirkungspotentials der Korrugation der Ladungsdichte entgegengesetzt ist. Bei der Neon-Streuung sollen die Ne $2s$ Zustände entsprechend den He $1s$ Zuständen einen antikorrugierenden Beitrag bewirken. Der antikorrugierende Beitrag der Ne $2s$ Zustände soll aber gerade von der repulsiven Wechselwirkung der Ne $2p_x$ Zustände mit der Oberfläche aufgehoben werden, so daß dann die Korrugation des Wechselwirkungspotentials der Korrugation der Elektronendichte gleichgerichtet ist.

4.4.4 Reaktivitätsfunktion

Als weiteres Konzept wird die isoelektronischen Reaktivitätsfunktion [98] zur Interpretation der berechneten Streupotentiale herangezogen. Die Reaktivitätsfunktion steht zwar nicht in direktem Zusammenhang mit der Theorie der Heliumstreuung, ist aber äußerst hilfreich zu Verständnis der Polarisierungen, die im Wechselwirkungsprozeß auftreten.

Von Fukui [99] wurde das *frontier-orbital* Bild eingeführt um Reaktionen zwischen Atomen oder Molekülen zu verstehen. Es besagt, daß Reaktionen im wesentlichen durch das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und das *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) bestimmt sind. Betrachtet man die lokale Polarisierbarkeit eines Systems, kann entsprechend ein Eindruck über die lokale Reaktivität gewonnen werden. Dabei werden als elektronisch weich solche Bereiche bezeichnet, bei denen bereits geringfügige Anregungen zu Umordnungen der elektronischen Struktur führen. Entsprechend werden Bereiche elektronisch hart genannt, wenn elektronische Zustände nur schwer be- oder entvölkert werden können. Für Metalloberflächen ist dieses Bild zu verallgemeinern, da an der Fermikante infinitesimale Anregungen immer zu einer Umordnung von Zuständen führt. Die isoelektronischen Reaktivitätsfunktion stellt eine solche Verallgemeinerung dar, sie ist folgendermaßen definiert:

$$w^N(\mathbf{r}) = \frac{1}{k_B^2 T_{\text{el}}} \left[\frac{\partial n(\mathbf{r}, T_{\text{el}})}{\partial T_{\text{el}}} \right]_{v(\mathbf{r}), N} . \quad (4.30)$$

Hier ist T_{el} die fiktive elektronische Temperatur, die bei der Berechnung von n in die Fermiverteilung eingeht und k_B die Boltzmannkonstante. Weiterhin wird festgelegt, daß das partielle Differential von n nach T_{el} bei festgehaltenem Potential v und konstanter Elektronenzahl N auszuführen ist.

4.5 Eigenschaften der reinen Oberflächen

In Tabelle 4.3 sind die hier berechneten und experimentell bestimmten Gitterkonstanten und Kompressionsmodule für Rh, Cu, Ni und Ag zusammengestellt. Es sind jeweils nichtrelativistische und skalarrelativistische Resultate in GGA- oder LDA-Beschreibung angegeben. Als genereller Trend zeigt sich, daß die LDA relativ zur GGA kleinere Gitterkonstanten und höhere Kompressionsmodule ergibt. Ähnliches gilt für den Vergleich von skalarrelativistischem zum nichtrelativistischen Resultat: Auch hier werden kleinere Gitterkonstanten und höhere Kompressionsmodule berechnet. Bei nichtrelativistischer Beschreibung wurde für Ag die größte Abweichung relativ zum Experiment bei Verwendung des GGA-XC-Potentials festgestellt. Das skalarrelativistische GGA-Resultat überschätzt die Gitterkonstante zwar ebenfalls, die Abweichung ist aber bedeutend geringer. Hier wurde die skalarrelativistische Beschreibung als unerlässlich angesehen und auch im weiteren verwendet.

		a_0 [bohr]	B_0 [Mbar]
Rh	nr-LDA	7.267	2.56
	nr-GGA	7.426	2.11
	r-LDA	7.145	2.81
	r-GGA	7.299	2.35
Experiment [100]		7.1867	2.8010
Ni	nr-LDA	6.520	2.41
	nr-GGA	6.701	1.89
	r-LDA	6.471	2.62
	r-GGA	6.618	2.07
Experiment [101]		6.6463	1.87
Cu	nr-LDA	6.720	1.70
	nr-GGA	6.940	1.27
	r-LDA	6.653	1.89
	r-GGA	6.862	1.41
Experiment [101, 102]		6.8182	1.378
Ag	nr-LDA	7.758	1.10
	nr-GGA	8.059	0.74
	r-LDA	7.574	1.41
	r-GGA	7.847	0.91
Experiment [101]		7.729	1.036

Tabelle 4.3: Vergleich von experimentell bestimmten und hier berechneten Gitterkonstanten und Kompressionsmodule von Rh, Ni, Cu und Ag. In der Tabelle heißt nr-nichtrelativistische und r- skalarrelativistische Beschreibung. Nullpunkt- und thermische Schwingungen wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt.

In der Tabelle 4.4 sind Ergebnisse der Strukturoptimierungen zusammengefaßt. Die Ergebnisse werden zu *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) und *Medium-Energy Ion Scattering* (MEIS) Messungen verglichen. Es zeigt sich, daß die hier bestimmten Relaxationen der ersten (Δd_{12}) und zweiten Lage (Δd_{23}) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind.

	Δd_{12} [%]	Δd_{23} [%]	Methode	Quelle
Ag (110)	-7.8 ± 2.5	$+4.3 \pm 2.5$	HEIOS	[103]
	-9.5 ± 2	$+6.0 \pm 2.5$	RBS	[104]
	-7 ± 2	$+1 \pm 2$	LEED	[105]
	-3.6	-	LMTO (nr-LDA)	[106]
	-7.9	$+2.6$	r-LDA	vorliegende Arbeit
	-6.8	$+2.4$	r-GGA	
Cu (110)	-10.0 ± 2.5	$+0 \pm 2.5$	LEED	[107]
	-8.5 ± 0.6	$+2.3 \pm 0.8$	LEED	[108]
	-7.5 ± 1.5	$+2.5 \pm 1.5$	MEIS	[109]
	-9.4	$+4.9$	LEED	[110]
	-9.1	-	LDA	[111]
	-10.2	$+0.0$	nr-LDA	vorliegende Arbeit
-9.8	$+0.0$	nr-GGA		
Ni (110)	-8.4 ± 0.8	$+3.1 \pm 1$	LEED	[112]
	-9.8 ± 1.8	$+3.8 \pm 1.8$	LEED	[113]
	-8.7	$+3.0$	LEED	[114]
	-9.0 ± 1.0	$+3.5 \pm 1.5$	MEIS	[115]
	-8.5 ± 1.5	$+3.5 \pm 1.5$	LEED	[93]
	-10.3	$+3.2$	LSDFT (GGA)	[116]
	-10.6	$+1.8$	nr-LDA	vorliegende Arbeit
-9.9	$+2.7$	nr-GGA		
Rh (110)	-6.9 ± 1.0	$+1.9 \pm 1.0$	LEED	[117]
	-6.7 ± 1.5	$+2.2 \pm 2.2$	LEED	[118]
	-7.5	-	LMTO (nr-LDA)	[106]
	-5.0	$+1.6$	nr-LDA	vorliegende Arbeit
	-4.9	$+2.3$	nr-GGA	

Tabelle 4.4: Vergleich experimentell bestimmter zu theoretisch berechneten (Spalte „vorliegende Arbeit“) strukturellen Parametern. Betrachtete Größen sind: Lagenabstand im Festkörper d_0 , Relaxation der ersten Lage Δd_{12} und der zweiten Lage Δd_{23} . In der Spalte „Methode“ bezeichnet LEED *Low Energy Electron Diffraction*, MEIS *Medium-Energy Ion Scattering* und LSDFT *local spin density functional theory*. In der Tabelle heißt nr- nichtrelativistische und r- skalarrelativistische Beschreibung. Nullpunkt- und thermische Schwingungen wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt.

4.5.1 Korrugation der Elektronendichte

Nachdem die Struktur der reinen Oberflächen bestimmt wurde, kann die Korrugation der Elektronendichte an der Oberfläche analysiert werden. Wie bereits erwähnt, ist die Korrugation der Elektronendichte ein Höhenprofil konstanter Elektronendichte. Insbesondere soll die Frage adressiert werden, wie sich die Korrugation als Funktion der Elektronendichte verhält. Wie bereits in Abschnitt 4.4 diskutiert, ist eine der Widersprüchlichkeiten zwischen Experiment und Esbjerg-Nørskov Potential der Befund, daß die Korrugation des Wechselwirkungspotentials über weite Bereiche konstant ist, wohingegen die Korrugation des Esbjerg-Nørskov Potentials bei steigender Partikelenergie zunehmen sollte. Weiterhin kann analysiert werden, wie stark die Korrugation der Elektronendichte von System zu System variiert.

Hier sollen nun Werte für die Elektronendichte untersucht werden, die den Eindringtiefen von He-Atomen gemäß dem Esbjerg-Nørskov Potential entsprechen. Dies ist möglich, da das Esbjerg-Nørskov Potential trivial invertiert werden kann. In Abbildung 4.4 sind Konturlinien konstanter Elektronendichte für die (110)-Oberflächen von Ag, Cu, Rh und Ni in [001]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung dargestellt. Die Werte der Elektronendichte entsprechen hierbei Wechselwirkungsenergien des Esbjerg-Nørskov-Potentials von 100 meV, 90 meV, 80 meV, 70 meV und 60 meV. Die Abszisse zeigt einen Ausschnitt senkrecht zur Oberfläche von 0.6 Å. Die Atompositionen sind jeweils die Anfangs- und Endpunkten der Graphen. Zunächst wird der Unterschied der Korrugation in [001]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung klar. Während in der [001]-Richtung die Elektronendichte deutlich korrugiert ist, ist die Elektronendichte in $[1\bar{1}0]$ -Richtung fast strukturlos. Für die Ni-Oberfläche ist das 60 meV Korrugationsprofil sogar der unterliegenden Struktur entgegengesetzt, also antikorrugiert.

Abbildung 4.5 zeigt die resultierenden Korrugationsamplituden in [001]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung über der Energie (untere x -Achse), bzw. über der Elektronendichte (obere x -Achse) aufgetragen. Eine lineare Interpolation dieser Daten ergibt für die [001]-Richtung für alle Oberflächen praktisch identische Steigungen (Ag: 216.7 \AA^4 , Cu: 227.8 \AA^4 , Rh: 216.7 \AA^4 und Ni: 261.2 \AA^4). Die relative Änderung der Korrugation mit der Elektronendichte ist für den betrachteten Bereich also weitestgehend systemunabhängig.

Um die Abhängigkeit der Korrugation der Elektronendichte von der Gitterkonstanten charakterisieren zu können, wurde für Rh (110)-Oberfläche eine Rechenreihe durchgeführt, bei der die theoretische Gitterkonstante um 5 % verringert und vergrößert wurde. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Zwei Dinge werden festgestellt: Die jeweils kleinere Gitterkonstante führt zu der jeweils geringeren Korrugation. Weiterhin rückt die absolute Position der Konturlinien bei Verringerung der Gitterkonstanten zu immer größeren Abständen zur Oberfläche.

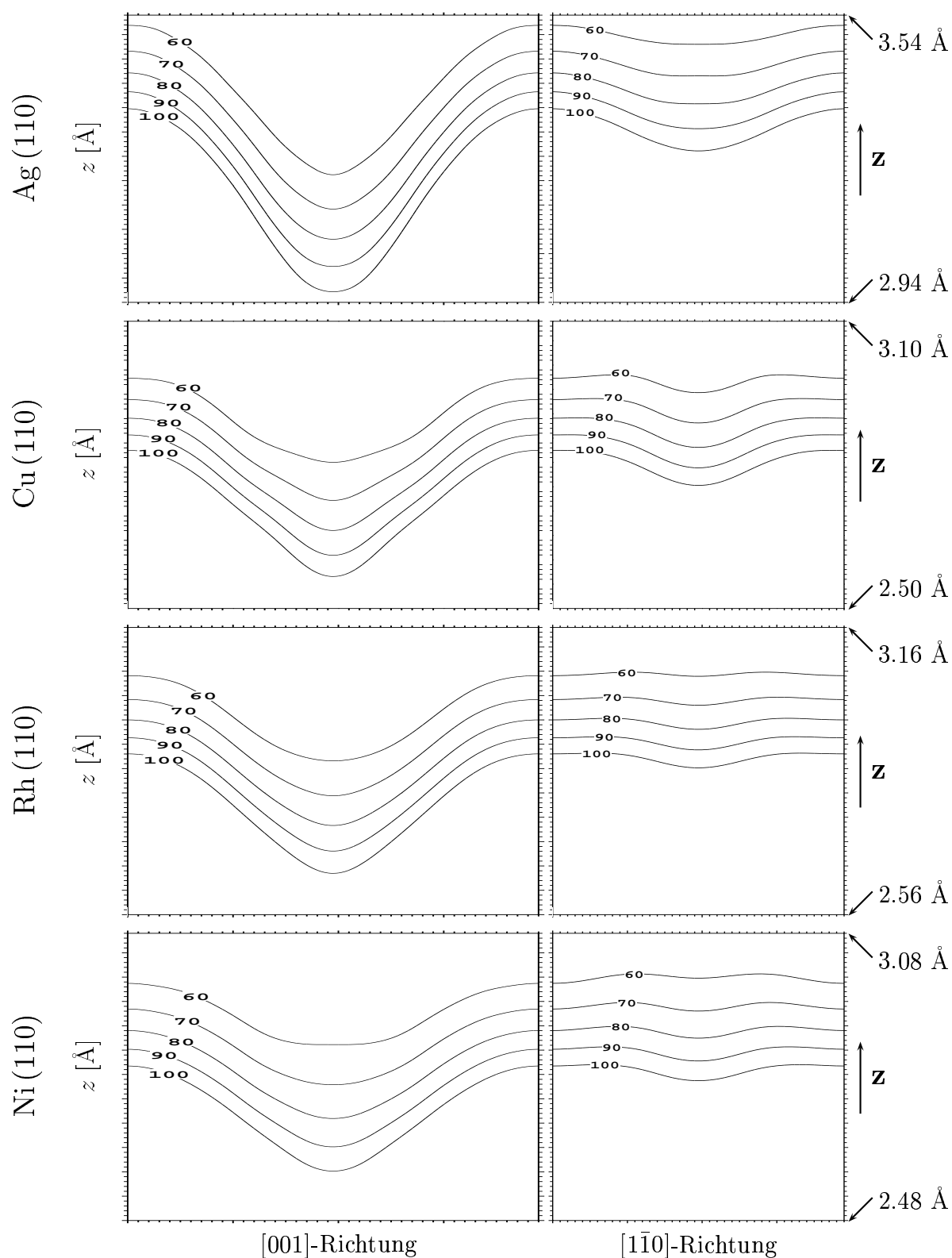


Abbildung 4.4: Korrugationsprofile der Elektronendichte der reinen Oberfläche in $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Werte an den Konturlinien entsprechen Wechselwirkungsenergien des EN-Potentials in meV, die korrespondierenden Elektronendichten in 10^{-4}\AA^{-3} sind: $60 \equiv 5.4$, $70 \equiv 6.3$, $80 \equiv 7.2$, $90 \equiv 8.1$ und $100 \equiv 9.0$.

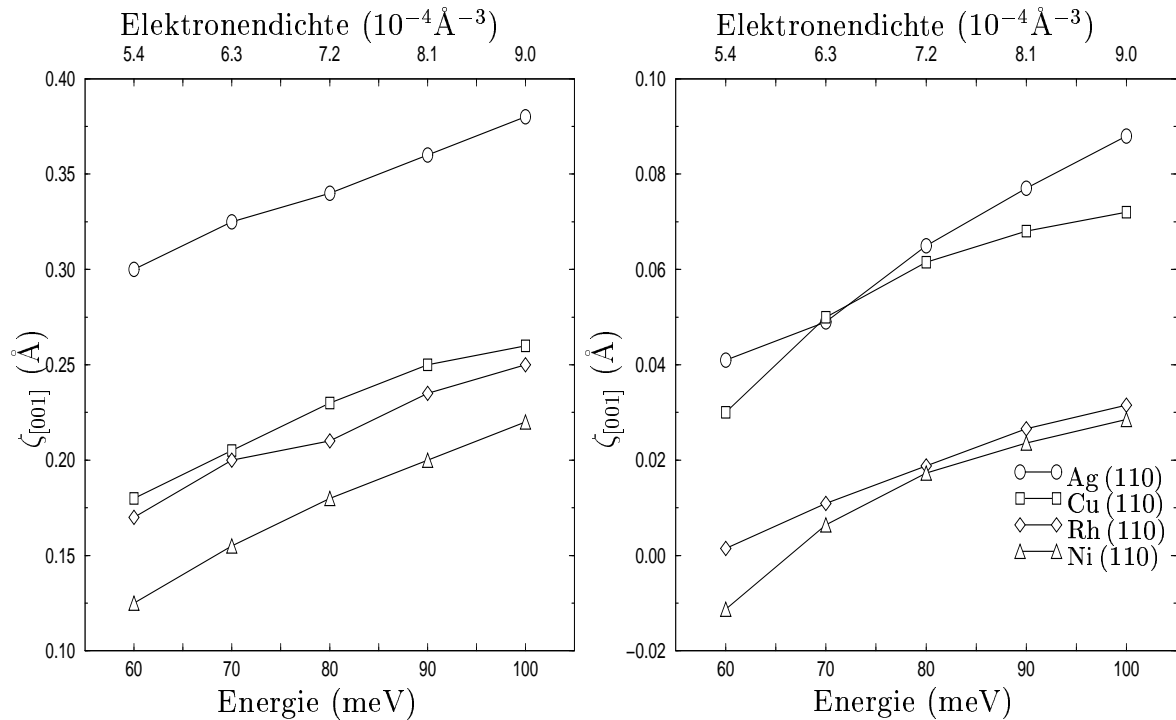


Abbildung 4.5: Korrigationsamplituden in $[001]$ -Richtung (linker Bildteil) und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechter Bildteil): Die obere x -Achse gibt die Elektronendichte an, bei der die Korrigation bestimmt wurde. Die untere x -Achse gibt die äquivalente Wechselwirkungsenergie entsprechend dem Esbjerg-Nørskov-Potential an. Die Symbole sind die aus Abbildung 4.4 ermittelten Korrigationsamplituden.

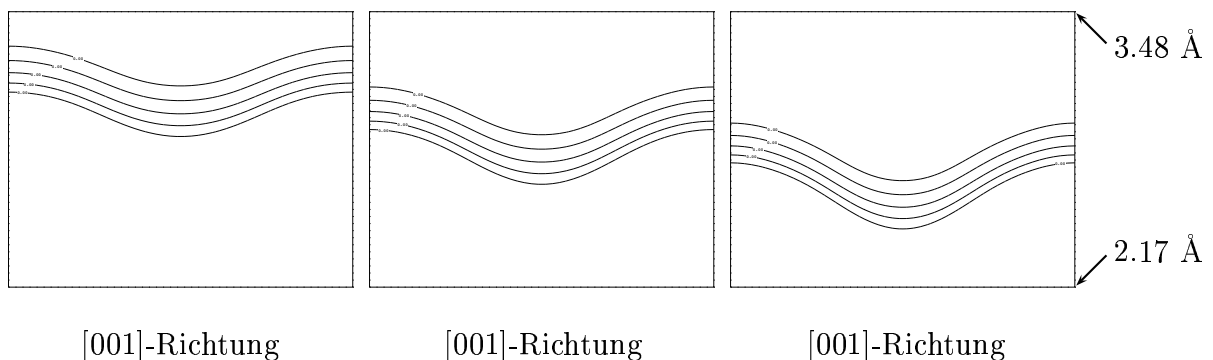


Abbildung 4.6: Korrigation der Rh(110)-Oberfläche in Abhängigkeit der Gitterkonstanten. Linkes Teilbild: $a_0 = 3.60 \text{ \AA}$ (-5% vom theoretischen Wert), mittleres Teilbild: $a_0 = 3.79 \text{ \AA}$ (theoretischer Wert) und rechtes Teilbild $a_0 = 3.98 \text{ \AA}$ ($+5\%$ vom theoretischen Wert). Konturlinien sind wie in Abbildung 4.4 gewählt.

4.6 Berechnung der Streupotentiale

Die zentrale Größe, die es aus der Berechnung der Streupotentiale extrahiert werden soll, ist die Korrugation der Streupotentiale. Abbildung 4.7 zeigt dazu, wie die Korrugationsamplituden entlang einer Richtung $[ijk]$ auf der Oberfläche definiert ist. Das heißt für die hier dargestellte Berechnung der Streupotentiale, daß allein die Wechselwirkung an den Hochsymmetriepunkten der fcc (110)-Oberfläche berücksichtigt werden muß, (siehe auch linken Teil von Abbildung 4.3). Die Hochsymmetriepunkte dieser Oberfläche sind die on-top-Position und die beiden Brückenplätze, die short-bridge- und long-bridge-Position. Bei der Berechnung der Streupotentiale wurden die Edelgase oberhalb dieser Hochsymmetriepositionen in einer diskreten Abfolge von Höhenabständen plaziert und jeweils die Gesamtenergie bestimmt. Daraus erhält man die Streupotentiale an den Hochsymmetriepunkten als Funktion des Abstandes zur Oberfläche. Da die zu berechnenden Wechselwirkungsenergien sehr gering sind, wurde die Partikelenergie des Edelgases im Unendlichen in derselben Superzelle bestimmt, in der auch alle anderen Energiepunkte bestimmt wurden. Das Edelgas wurde so weit von der Oberfläche entfernt, bis die Wechselwirkungsenergie nicht mehr merklich variierte und die unterschiedlichen Hochsymmetriepositionen sich nicht mehr energetisch unterscheiden. Diese Energie wurde dann als Nullpunkt der Energieskala verwendet. Um nun die Korrugation bei einer bestimmten Partikelenergie zu ermitteln, ist der Unterschied im Abstand zur Oberfläche aus diesen Potentialen abzulesen.

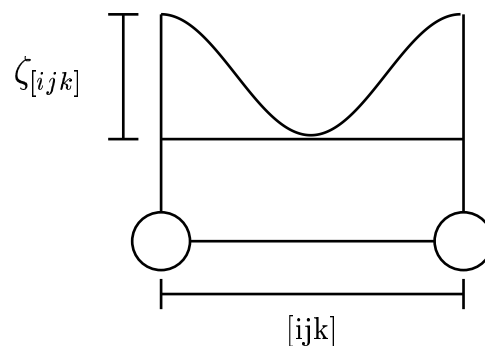


Abbildung 4.7: Zur Berechnung der Korrugation der Streupotentiale: Die Korrugation des Streupotentials entlang der Richtung $[ijk]$ ist die Höhendifferenz der Isoenergiefläche bei Wechselwirkungsenergie E zwischen on-top- und short-bridge-Position.

4.6.1 Wahl der Eingabeparameter

Bevor die Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen dargestellt werden, soll beschrieben werden, wie die Eingabeparameter gewählt wurden. Erste Bedingung ist, daß die Eingabeparameter der reinen Oberfläche unverändert bleiben sollen. Dies ist in dem Sinne zu verstehen, daß die MT-Radien, die bei der Strukturoptimierung gewählt wurden, unverändert bleiben und alle anderen Parameter, die Entwicklungen begrenzen,

höchsten zu höheren Werten hin verändert werden. Somit wird sichergestellt, daß die Beschreibung des Substrats physikalisch sinnvoll ist. Hier beschränkt sich die Diskussion auf die Zahl der \mathbf{k} -Punkte und die Abschneideenergie der LAPW-Wellenfunktionen.

Nachdem in einer groben Vorrechnung in etwa die Umkehrpunkte der Edelgasatome ermittelt wurden, konnten die MT-Radien von He und Ne festgelegt werden. Diese sind im Fall von He $R_{\text{MT}}^{\text{He}} = 1.3$ Bohr und im Fall von Ne $R_{\text{MT}}^{\text{Ne}} = 1.6$ Bohr. Im Anschluß war die Frage zu klären, ob die Berechnung der Streupotentiale eine höhere Zahl von \mathbf{k} -Punkten benötigt, als bei der reinen Oberflächen erforderlich war. Hierzu wurden für die schon bei der reinen Oberflächen getesteten \mathbf{k} -Punktsätze (es zeigen sich 80 \mathbf{k} -Punkte in der BZ als ausreichend) Energieunterschiede zwischen on-top- und long-bridge-Position bei fixen Entfernungen zur Oberfläche berechnet. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefaßt. Besonders auffällig ist das Ergebnis der Partitionierung (7, 4, 1), bei der sich deutlich größere Abweichungen zu auskonvergierten Wert ergeben als bei den Partitionierungen mit sechs \mathbf{k} -Punkten. Als hinsichtlich der Energiedifferenzen auskonvergierter \mathbf{k} -Punktsatz kann die Partitionierung (8, 6, 1) mit 12 \mathbf{k} -Punkten angesehen werden. Da aber zur einer auskonvergierten Beschreibung der reinen Oberfläche die Partitionierung (9, 6, 1) verwendet werden muß, wird diese auch bei der Berechnung der Streupotentiale beibehalten.

			ΔE (mRy)		
Set	IBZ	Ratio	Ni	Ag	Rh
(5, 4, 1)	6	0.884	2.353		
(6, 4, 1)	6	1.061	2.418		
(7, 4, 1)	8	1.237	1.552		
(7, 5, 1)	12	0.990	2.115		
(8, 5, 1)	12	1.131	2.245	1.837	4.230
(8, 6, 1)	12	0.943	2.073	1.854	4.745
(9, 6, 1)	15	1.061	2.069	1.880	4.819
(10, 7, 1)	20	1.010	2.075	1.811	4.878

Tabelle 4.5: Test der \mathbf{k} -Punktsätze für die Berechnung der Streupotentiale.

Als Konvergenzkriterium für die Abschneideenergie wurde wie bei dem Test der \mathbf{k} -Punktsätze die Energiedifferenz zwischen on-top- und long-bridge-Position betrachtet. Abbildung 4.8 zeigt diese als Funktion der Abschneideenergie. Es zeigt sich, daß für alle Oberfläche eine Abschneideenergie von 16 Ry als ausreichend anzusehen ist.

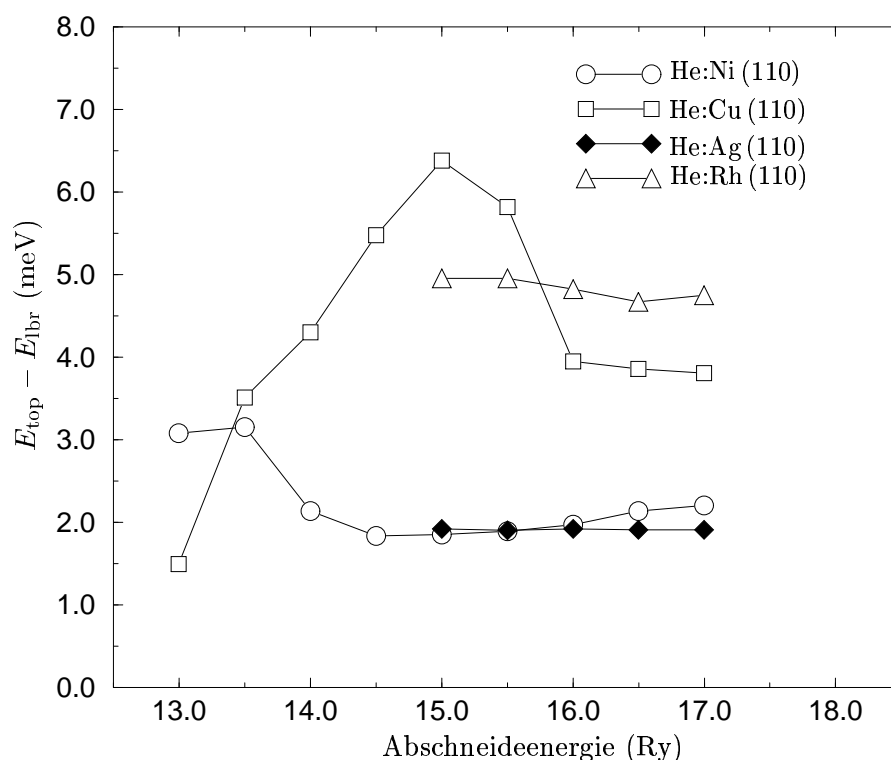


Abbildung 4.8: Test der Abschneideenergie für die Berechnung der Streupotentiale.

4.6.2 Wahl des XC-Potentials

Der Einfluß des XC-Potentials auf die Wechselwirkungspotentiale soll anhand der Wechselwirkung mit der Rh (110)-Oberfläche behandelt werden. In Tabelle 4.6 sind die Potentialtopftiefen, der Abstand des Potentialminimums zur ersten Oberflächenlage sowie die Korrugationsamplituden in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung aufgeführt. Im generellen Trend sind die Potentiale in der LDA deutlich tiefer als in der GGA. Speziell fällt auf, daß der Potentialtopf für He oberhalb der on-top-Position deutlich tiefer ist, als für He oberhalb der short-bridge-Position. Für das GGA-Potential ist die Situation umgekehrt; hier verspürt das He-Atom ein tieferes Potential oberhalb der short-bridge-Position. Letzteres ergibt absolut gesehen eine geringe Differenz zwischen den beiden Positionen. Ne zeigt ein ähnliches Verhalten, und zwar bevorzugt auch Ne im Fall der LDA die on-top-Position als potentiellen Adsorptionsplatz gegenüber der short-bridge-Position. Allein für He liegt ein experimenteller Wert zur Potentialtopftiefe vor. Dieser stimmt mit 8 meV deutlich besser mit den im Rahmen der GGA erzielten Potentialtopftiefen überein. Bezüglich der Position der Minima relativ zur Oberfläche wurde folgender Trend gefunden: Oberhalb der long-bridge-Position rückt das Minimum des Potentials unabhängig von der Wahl des XC-Potentials am nächsten an die Oberfläche heran. Die LDA ergibt, daß das Minimum für die Wechselwirkung mit der on-top-Position dichter

an der Oberfläche liegt als das mit der short-bridge-Position. Die GGA dreht dieses Verhalten für Ne um, bzw. führt für He zu praktisch identischen Abständen. Die Korrigation der Wechselwirkungspotentiale wird für beide XC-Potentiale qualitativ richtig wiedergegeben. Die Korrigationsamplitude in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist für He negativ und für Ne positiv. In $[001]$ -Richtung zeigen beide Edelgasatome positive Korrigationsamplituden. Hinsichtlich der quantitativen Übereinstimmung zeigen sich bei der LDA aber deutliche Mängel. Die Korrigation in $[001]$ -Richtung wird deutlich unterschätzt und das antikorrugierende Verhalten entlang $[1\bar{1}0]$ deutlich überschätzt. Für Ne ergaben sich entlang $[1\bar{1}0]$ identische Korrigationsamplituden für LDA und GGA; in $[001]$ -Richtung zeigt sich jedoch eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Deshalb wurde für alle weiteren Berechnungen der Streupotentiale das GGA-XC-Potential verwendet.

			Z_{\min} [Å]	D_{\min} [meV]	$\zeta_{[001]}$ [Å]	$\zeta_{[1\bar{1}0]}$ [Å]
Exp. [33]	He	-	-	8	0.144	-0.04
	Ne	-	-	-	0.204	0.089
He	LDA	on-top	2.68	26.33	0.06	-0.27
		short-br.	3.22	19.46		
		long-br.	2.90	17.35		
	GGA	on-top	3.70	8.81	0.25	-0.05
		short-br.	3.69	13.47		
		long-br.	3.51	12.46		
Ne	LDA	on-top	2.93	58.80	0.46	0.03
		short-br.	2.96	47.88		
		long-br.	2.78	61.37		
	GGA	on-top	3.47	16.80	0.35	0.03
		short-br.	3.57	19.80		
		long-br.	3.38	20.22		

Tabelle 4.6: Vergleich von LDA und GGA für die Streupotentiale von He und Ne an der Rh (110)-Oberfläche. D_{\min} ist die Potentialtopftiefe, Z_{\min} der Abstand des Potentialtopfminimums zur ersten Oberflächenlage.

4.6.3 Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen

Abbildung 4.9 zeigt die Wechselwirkungspotentiale von He und Ne mit der Ni (110)-Oberfläche, Abbildung 4.10 entsprechend die mit der Cu (110)-Oberfläche. Bevor auf die Frage nach der Korrigation der Wechselwirkungspotentiale eingegangen wird, sollen zuerst einige allgemeine Eigenschaften der Potentiale diskutiert werden. In Tabelle 4.7 sind dazu die Potentialtopftiefen für die Wechselwirkung mit on-top- und short-bridge-Position angegeben. Die Potentialtöpfe der Ne-Wechselwirkungspotentiale sind - so der

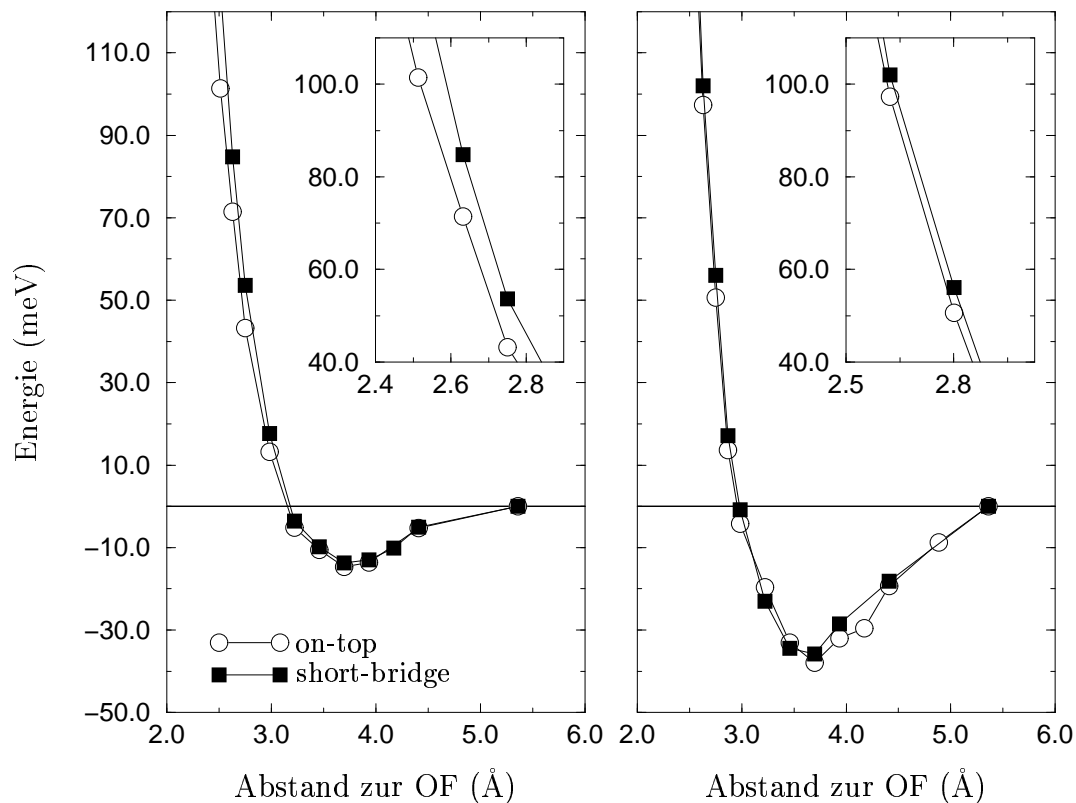


Abbildung 4.9: DFT-GGA Wechselwirkungspotentiale von He (linkes Teilbild) und Ne (rechtes Teilbild) mit der Ni (110)-Oberfläche. Eingefügt ist jeweils eine Vergrößerung des repulsiven Bereichs, der den Partikelenergien im Experiment entspricht.

gefundenen Trend - etwa doppelt so tief wie die der He-Wechselwirkung. Dies deckt sich mit der etwa doppelt so großen Polarisierbarkeit von Ne verglichen zu He (siehe Abschnitt 4.1 bzw. [119]). Weiter wurden die Nullpunktsschwingungen von He und Ne im Minimum des Wechselwirkungspotentials mit der Ni (110)-Oberfläche berechnet. Abbildung 4.11 zeigt dazu die berechneten Punkte (schwarze Kreise) sowie die resultierende quadratische Anpassung an diese Daten. Für He ergibt sich eine $\frac{1}{2}\hbar\omega = 33$ meV, für Ne $\frac{1}{2}\hbar\omega = 21$ meV. Die DFT-GGA besagt also, daß He an der Ni (110)-Oberfläche nicht gebunden, Ne hingegen schwach gebunden ist.

Im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials (siehe dazu die in die Abbildungen eingefügten Vergrößerungen) kommt das He-Atom für eine feste Wechselwirkungsenergie näher an die on-top- als an die short-bridge-Position. Dies ist gleichbedeutend mit der Antikorrugation des Wechselwirkungspotentials entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Das Ne-Atom hingegen verspürt eine stärkere Abstoßung oberhalb der on-top- als oberhalb der short-bridge-Position; entsprechend kommt bei einer fixen Wechselwirkungsenergie das Ne-Atom oberhalb der short-bridge-Position dichter an die Oberfläche. Die Korrugation des Wechselwirkungspotentials folgt in diesem Fall der Korrugation der Elektronendichte. Die ermittelten Korrugationsamplituden sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt. Vorrauszuschicken ist die negative Korrugati-

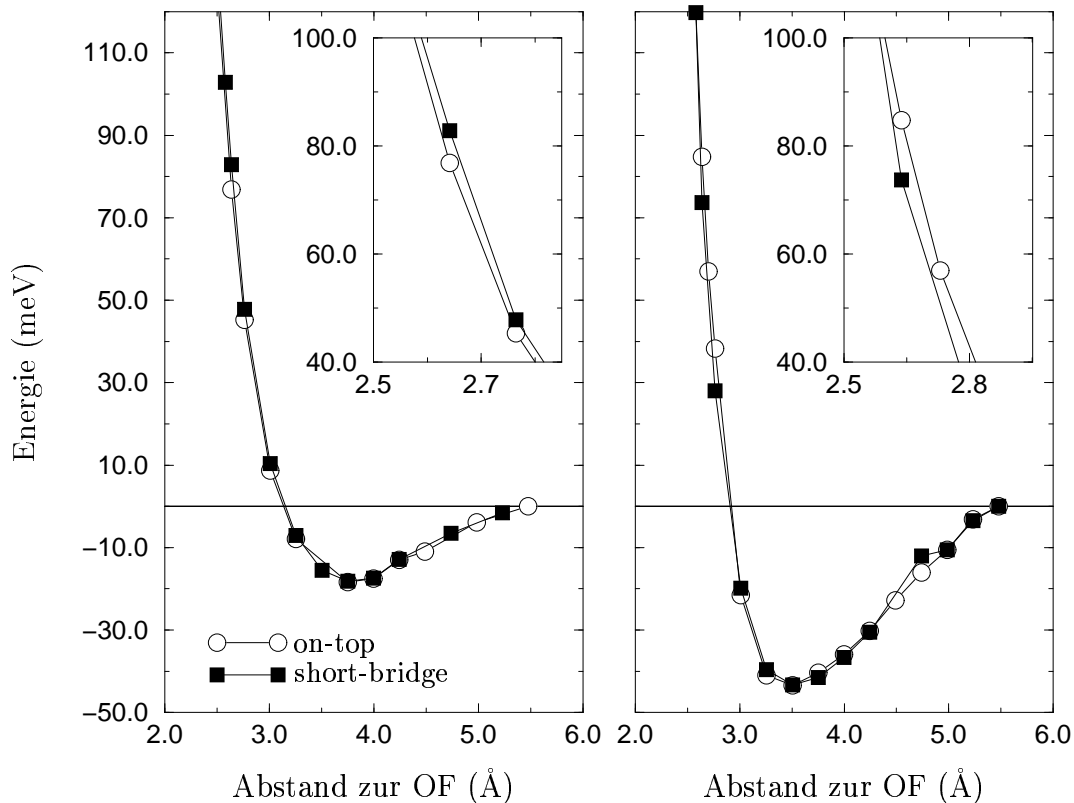


Abbildung 4.10: DFT-GGA Wechselwirkungspotentiale von He (linkes Teilbild) und Ne (rechtes Teilbild) mit der Cu (110)-Oberfläche. Eingefügt ist jeweils eine Vergrößerung des repulsiven Bereichs, der den Partikelenergien im Experiment entspricht.

onsamplitude des He-Streupotentials entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung für alle untersuchten Substrate. Im Experiment [120] werden zwar verschwindende Korrugationsamplituden für die Cu (110)- und die Ag (110)-Oberfläche angegeben, dies bedeutet jedoch keinen grundsätzlichen Widerspruch zu den hier gefundenen Ergebnissen. Die hier für Cu gefundene Korrugationsamplitude ist wesentlich kleiner als die der Ni- bzw. Rh-Oberfläche. Da beim Experiment die Korrugation in $[1\bar{1}0]$ -Richtung für Ni und Rh in den Bereich der Auflösungsgrenze fällt [121], muß davon ausgegangen werden, daß bei der Cu-Oberfläche das Vorzeichen der Korrugation nicht aufgelöst werden kann. Für die Ag-Oberfläche wurde die theoretisch bestimmte Korrugationsamplitude zu null jedoch mit negativen Vorzeichen angegeben. Dies meint: Plaziert man ein He-Atom in einer fixen Entfernung, die etwa dem Umkehrpunkt entspricht, einmal oberhalb der on-top- und short-bridge-Position, so wird in den Rechnungen die on-top-Position energetisch bevorzugt. Allerdings steigt das Wechselwirkungspotential in diesem Bereich derart steil an, daß die Annäherung an die Oberfläche für eine fixe Streuenergie für beide Positionen praktisch identischen ist.

Die Oberflächen wurden in Tabelle 4.8 entsprechend der Position der Bandoberkante der d -Bänder relativ zur Fermienergie geordnet. Formal fehlen Rh zwei Elektronen, um die d -Zustände vollständig zu füllen, Ni fehlt dafür ein Elektron. Entsprechend liegt

die Oberkante von Rh weiter oberhalb der Fermienergie als die von Ni. Für Cu und Ag liegt die Oberkante unterhalb der Fermienergie und zwar für Ag tiefer als für Cu. Diese Anordnung hat eine Entsprechung in den gefundenen Korrugationsamplituden in $[1\bar{1}0]$ -Richtung: Je größer die Differenz von Bandoberkante zur Fermienergie, desto geringer die Korrugation.

Für die $[001]$ -Richtung wurde eine andere Regelmäßigkeit gefunden. Die Korrugationsamplitude für Rh ist größer als die für Ni und die für Ag größer als die für Cu. Betrachtet man Übergangsmetall- und Edelmetalloberflächen getrennt voneinander, kann eine Abhängigkeit von den Gitterkonstanten festgestellt werden. Die Oberfläche mit der größeren Gitterkonstanten hat auch die größere Korrugationsamplitude des Streupotentials. Andererseits zeigten Cu und Rh trotz deutlich unterschiedlicher Gitterkonstanten einen nahezu identischen Wert von $\zeta_{[001]}$. Dies ist folgendermaßen zu interpretieren: Das Wechselwirkungspotential kann aus Beiträgen zusammengesetzt gedacht werden, die mit der Elektronendichte am Ort des Edelgasatoms korreliert sind und solchen, die allein von der elektronischen Struktur des Substrats abhängen und antikorrugierende Beiträge hervorrufen können. Dann ist das Streupotential entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung allein durch die elektronischen Effekte bestimmt, weil die Elektronendichte im Umkehrpunkt des Edelgasatoms entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung praktisch konstant ist. Die deutliche Antikorrugation im Umkehrpunkt in $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Rh-Oberfläche weist auf stark ausgeprägte antikorrugierenden Beiträge im Streupotential hin. Bei der Cu-Oberfläche wurde nur eine äußerst geringe Antikorrugation in $[1\bar{1}0]$ -Richtung gefunden, entsprechend dürften die antikorrugierenden Beiträge als schwach anzusehen sein. In $[001]$ -Richtung verringern diese antikorrugierenden Beiträge die Korrugation des Streupotentials für Rh in stärkerem Maße als für Cu.

		Potentialtopftiefe D_{\min} (meV)		
		Experiment	on-top	short-bridge
Rh	He	8.2	8.8	13.5
	Ne	-	16.8	19.8
Ni	He	-	14.7	13.7
	Ne	-	40.4	31.8
Cu	He	6.35	18.4	18.2
	Ne	-	43.5	43.3
Ag	He	6.1	21.8	22.4
	Ne	-	46.2	45.7

Tabelle 4.7: Potentialtopftiefen der Streupotentiale von He und Ne an den (110) -Oberflächen von Rh, Ni, Cu und Ag. Den berechneten Daten liegt das GGA-XC-Potential zugrunde (Nullpunkt- und thermische Schwingungen wurden nicht berücksichtigt), experimentelle Daten entstammen Auswertungen selektiver Adsorptionsmessungen [120].

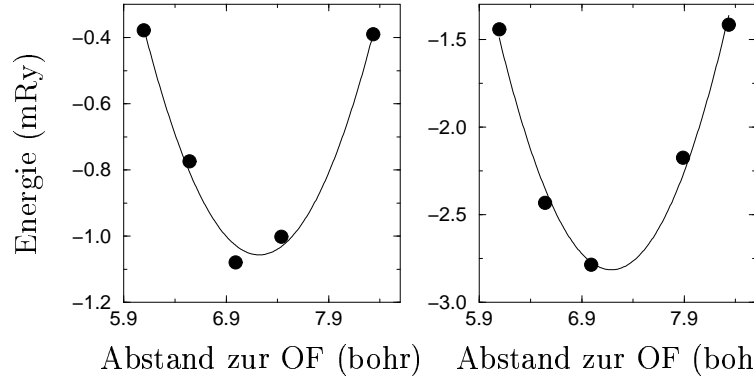


Abbildung 4.11: Zur Berechnung der Nullpunktsschwingung für He und Ne in Wechselwirkung mit der Ni (110)-Oberfläche. Im linken Teilbild He, $\frac{1}{2}\hbar\omega = 33$ meV, im rechten Teilbild Ne, $\frac{1}{2}\hbar\omega = 21$ meV. Die Punkte sind die berechneten Daten, die durchgezogenen Linien die Ergebnisse der kubischen Anpassung.

		He		Ne	
		$\zeta_{[110]}^{\text{He}}$ (Å)	$\zeta_{[001]}^{\text{He}}$ (Å)	$\zeta_{[110]}^{\text{Ne}}$ (Å)	$\zeta_{[001]}^{\text{Ne}}$ (Å)
Rh	Exp.	-0.04	0.144	0.089	0.204
	Theorie	-0.05	0.25	0.03	0.35
Ni	Exp.	-0.025	0.075	-	0.17
	Theorie	-0.04	0.09	0.08	0.37
Cu	Exp.	~ 0.0	0.13	-	0.21
	Theorie	-0.01	0.24	0.02	0.26
Ag	Exp.	~ 0.0	0.29	-	-
	Theorie	-0.0	0.32	0.0	0.12

Tabelle 4.8: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete (GGA-XC-Potential) Korrugationsamplituden. Experimentelle Daten wurden aus [120] entnommen. Die theoretisch berechneten Korrugationsamplituden wurden bei einer Partikelenergie von 80 meV ausgewertet.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

4.7.1 Veränderungen der Elektronendichte im Streuprozess

Die Untersuchung der Veränderungen der Elektronendichte geschieht auf zwei Wegen:

Erstens: Die Darstellung der Kohn-Sham-Wellenfunktionen innerhalb der MT-Kugel durch Kugelflächen- und Radialwellenfunktionen stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Elektronendichte in s -, p - und d -Symmetrien zu zerlegen und Veränderung der Besetzungen dieser Zustände zu analysieren.

Zweitens: Die Veränderungen können direkt visualisiert werden. Dazu werden Elektronendichte-Differenzen berechnet. Diese sind durch die Gleichung

$$\Delta n = n_{X:\text{fcc}(110)} - n_{\text{fcc}(110)} - n_X \quad (4.31)$$

definiert. Hierbei steht $n_{X:\text{fcc}(110)}$ für die Elektronendichte des Edelgasatoms X, das mit dem Substrat $\text{fcc}(110)$ wechselwirkt; $n_{\text{fcc}(110)}$ bzw. n_X sind die Elektronendichten der reinen Oberfläche bzw. die des isolierten Edelgasatoms. Um Elektronendichte-Differenzen zu bestimmen sind demnach drei separate Rechnungen erforderlich, die jeweils in identischen Superzellen und mit identischen Eingabeparametern durchzuführen sind.

Veränderungen der Elektronendichte bei Wechselwirkung mit Übergangsmetall-Oberflächen

Abbildung 4.12 zeigt Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom oberhalb der on-top-Position der Ni(110)-Oberfläche, in drei charakteristischen Entfernungen: (a): In großer Entfernung im attraktiven Teil des Wechselwirkungspotentials, (b): die Situation im Minimum des Potentials und (c): die Situation im Umkehrpunkt (100 meV Partikelenergie). Regionen, die von Elektronen entleert werden, sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, solche, in denen Elektronendichte angehäuft wird, sind mit durchgezogenen Linien verdeutlicht. Die Position des He-Atoms ist durch ein „+“ markiert, die Position der ersten bzw. dritten Lage durch einen gefüllten Kreis. Die Abbildungen zeigen Schnitte längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung senkrecht zur Oberfläche. Abbildung 4.13 zeigt entsprechendes für He- als auch Ne-Atome in Wechselwirkung mit der Rh(110)-Oberfläche. Die erste wichtige Beobachtung ist: Bereits in großer Entfernung von der Oberfläche (Teilbild (a)) liegen Veränderungen der Elektronendichte vor, die an den Positionen der Atome der ersten Oberflächenlage lokalisiert ist. Nähert sich das Edelgasatom der Oberfläche weiter an (Teilbild (b)), prägt sich dies immer stärker aus. Schließlich sieht man im Umkehrpunkt (Teilbild (c)) eine deutliche Umordnung elektronischer Zustände, die klar die Symmetrie von d -Zuständen aufweist. Daß dies tatsächlich so ist, zeigen die oben angesprochenen Umverteilungen innerhalb der MT-Kugeln der obersten Substratlage. In Tabelle 4.9 sind diese für He und Ne im Umkehrpunkt oberhalb der on-top- und short-bridge-Position der Ni(110)-Oberfläche

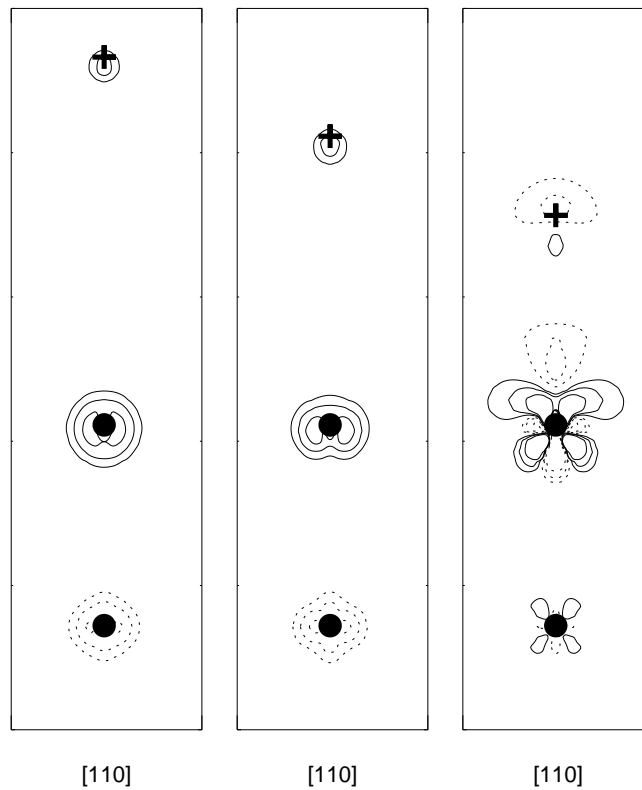


Abbildung 4.12: Ni (110): Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom in drei unterschiedlichen Abständen oberhalb der on-top-Position. Die Position des He-Atoms ist durch ein „+“ gekennzeichnet, die Position des Ni-Atoms der ersten bzw. dritten Lage durch einen vollen Kreis. Die Abstände von links nach rechts sind: 4.2 Å (He in großer Entfernung von der Oberfläche, geringfügige Attraktion), 3.7 Å (He im Minimum des Potentials) und 2.2 Å (He im Umkehrpunkt). Durchgezogene Linien zeigen eine erhöhte Elektronendichte, gestrichelte eine verringerte. Die Konturlinien wurden bei ± 0.5 , ± 1.0 und $\pm 2.0 \times 10^{-3}$ bohr $^{-3}$ gezeichnet.

aufgeführt. Betrachtet werden die Veränderungen der d -Zustände der ersten Substratlage, sowie die der He $1s$ - und $2p$ -Zustände bzw. die der Ne $2s$ - und $2p$ -Zustände. Tabelle 4.10 zeigt analog die Veränderungen für die Rh (110)-Oberfläche.

He sowie Ne oberhalb der on-top-Position bewirken eine Entleerung von Zuständen mit $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 entspricht dies der keulenförmigen Entleerung, die senkrecht zur Oberfläche steht, also direkt auf das Edelgasatom zeigt. Dies reduziert in drastischer Weise die Pauliabstoßung zwischen Edelgasatom und Substrat, da die Region, in die das Edelgasatom eindringt, von Elektronen entleert werden kann. Weiterhin kann die Anhäufung in den elektronischen Zuständen, die in einem Winkel von 45° aus der Oberfläche hinauszeigen, einem Auffüllen von Zuständen mit d_{xz} -Symmetrie zugeordnet werden. Aus den Tabellen 4.9 und 4.10 geht hervor, daß d_{yz} -Zustände im gleichen Maße aufgefüllt werden.

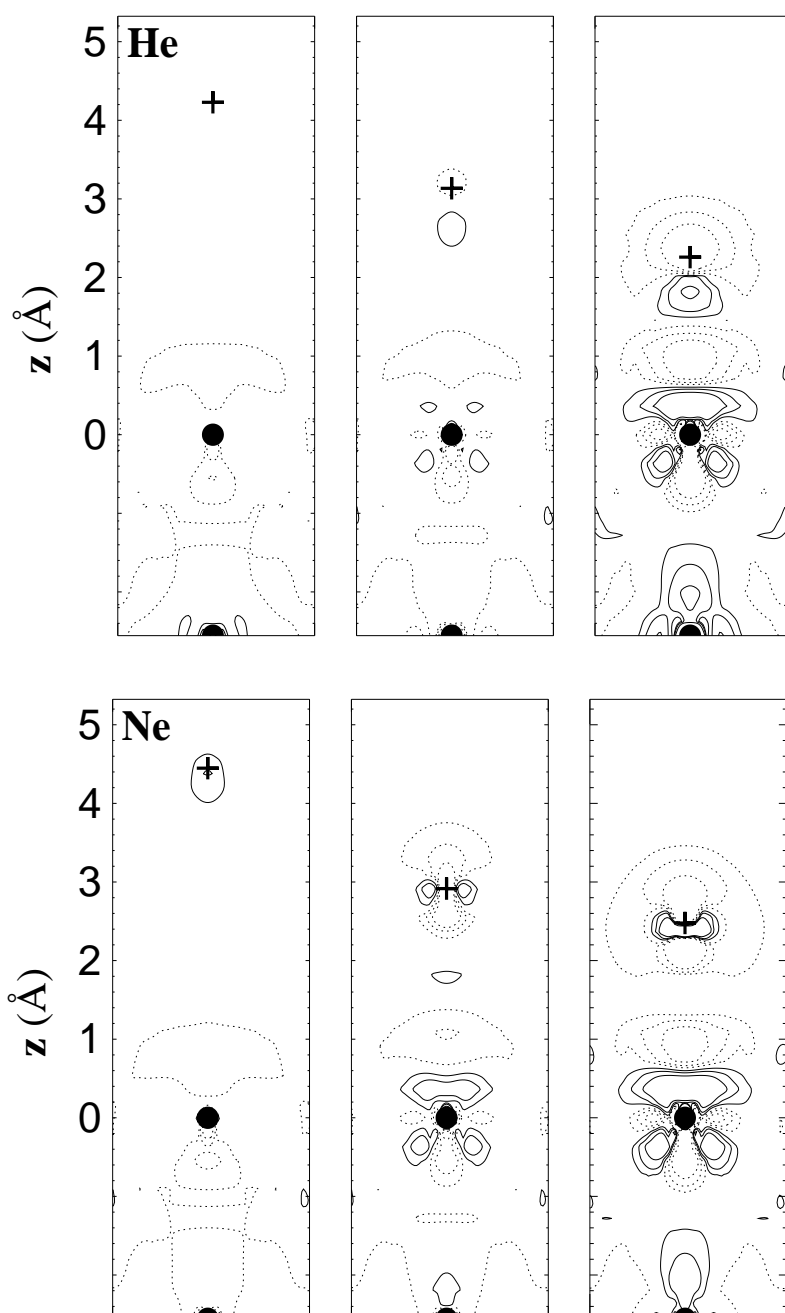


Abbildung 4.13: Rh (110): Elektronendichte-Differenzen für He- und Ne-Atome in drei unterschiedlichen Abständen oberhalb der on-top-Position. Die Position des He-Atoms ist durch ein „+“ gekennzeichnet, die Position des Rh-Atoms der ersten bzw. dritten Lage durch einen Kreis. Die Abstände von links nach rechts sind: 4.2 Å (He in großer Entfernung von der Oberfläche, geringfügige Attraktion), 3.7 Å (He im Minimum des Potentials) und 2.2 Å (He im Umkehrpunkt). Die entsprechenden Entfernungen für Ne sind: 4.4 Å, 3.7 Å und 2.4 Å. Durchgezogene Linien zeigen eine erhöhte Elektronendichte, gestrichelte eine verringerte. Die Konturlinien wurden bei ± 0.5 , ± 1.0 und $\pm 2.0 \times 10^{-3}$ bohr $^{-3}$ gezeichnet.

	on-top		short-bridge	
	He	Ne	He	Ne
s	-0.002	+0.001	-0.001	+0.001
p_x	+0.001	+0.001	+0.000	-0.002
p_y	+0.000	+0.002	+0.000	+0.001
p_z	+0.002	-0.006	+0.002	-0.003
$d_{3z^2-r^2}$	-0.013	-0.028	-0.001	-0.007
d_{xz}	+0.014	+0.026	+0.017	+0.021
d_{yz}	+0.014	+0.022	+0.009	+0.012
$d_{x^2-y^2}$	+0.004	+0.005	+0.004	+0.005
d_{xy}	-0.005	+0.002	+0.001	-0.004

Tabelle 4.9: Umverteilung der Elektronendichte innerhalb der MT-Kugeln für He und Ne in Wechselwirkung mit der Ni(110)-Oberfläche. Alle Änderungen sind in bohr⁻³ angegeben. Die Änderungen in den s - und p -Zuständen beziehen sich für He auf den $1s$ - und den $2p$ -Zustand, für Ne auf den $2s$ - und den $2p$ -Zustand.

In den Elektronendichte-Differenzen weist das He-Atom oberhalb der on-top-Position einen räumlich weit ausgedehnten Bereich auf, der von Elektronen entleert wird. Dieser zeigt von der Oberfläche weg. Unterhalb der Position des He-Atoms zeigt sich ein wesentlich kleinerer Bereich, der an Elektronendichte zugewinnt; er zeigt auf die Oberfläche hin. Aus den Tabellen 4.9 und 4.10 geht hervor dass dies Folge einer geringfügigen Entleerung des $1s$ -Zustandes und einer noch schwächer ausgeprägten Besetzung des $2p_z$ -Zustandes.

Abbildung 4.14 gibt im Teilbild (a) die isoelektronische Reaktivitätsfunktion bei einer elektronischen Temperatur entsprechend 100 meV wieder. Gegenübergestellt sind die Elektronendichte-Differenzen von He und Ne oberhalb der on-top- und short-bridge-Position bei etwa gleicher Wechselwirkungsenergie. Zunächst fällt auf, daß die Veränderung der Elektronendichte der Oberfläche in erster Linie davon abhängt, oberhalb welcher Position das Edelgasatom plaziert ist. Die Situation für ein He-Atom oberhalb der on-top-Position wurde bereits besprochen. Plaziert man ein Ne-Atom nicht in gleichem Abstand zur Oberfläche, sondern bei der gleichen Wechselwirkungsenergie on-top, so zeigen sich eine praktisch identische Veränderung der Elektronendichte der Oberfläche. Ebenfalls für He und Ne oberhalb der short-bridge-Position zeigen sich keine signifikanten Unterschiede für die Veränderung der Oberfläche, die durch eine Anhäufung von Elektronen in den d_{xz} -Zuständen zustande kommt. Betrachtet man die Reaktivitätsfunktion in Teilbild (a), wird klar, daß die Fähigkeit der Oberfläche zum Umgruppieren von Elektronen durch die elektronische Struktur der reinen Oberfläche vorgegeben ist. Eine Umverteilung von Zuständen nahe der Fermienergie führt dabei zu einem Elektronentransfer von Zuständen mit $d_{3z^2-r^2}$ -Charakter hin zu solchen mit d_{xz} -Charakter. Ein Edelgasatom oberhalb der short-bridge-Position sieht räumlich Zustände, deren Besetzung allein erhöht werden kann. Oberhalb der on-top-Position sieht das Edelgasatom

	on-top		short-bridge	
	He	Ne	He	Ne
s	-0.005	+0.002	-0.002	+0.002
p_x	+0.001	+0.003	+0.001	-0.003
p_y	+0.001	+0.003	+0.001	-0.003
p_z	+0.003	-0.010	+0.002	-0.003
$d_{3z^2-r^2}$	-0.010	-0.011	+0.002	+0.002
d_{xz}	+0.014	+0.015	+0.019	+0.015
d_{yz}	+0.012	+0.011	+0.009	+0.009
$d_{x^2-y^2}$	+0.003	+0.003	+0.000	+0.002
d_{xy}	-0.004	-0.004	-0.006	-0.004

Tabelle 4.10: Umverteilung der Elektronendichte innerhalb der MT-Kugeln für He und Ne in Wechselwirkung mit der Rh (110)-Oberfläche. Der Aufbau der Tabelle entspricht Tabelle 4.9.

Zustände, deren Besetzung verringert werden kann. Gibt es einen Überlapp der Wellenfunktion des Edelgasatoms mit diesen Zuständen, die gerade umgruppiert werden können, so kann die Pauliabstoßung oberhalb der on-top-Position reduziert werden; oberhalb der short-bridge-Position kommt es zu einer Verstärkung der Pauliabstoßung. Teilbild (a) zeigt weiter eindrucksvoll, wie gut Elektronendichte-Differenzen und Reaktivitätsfunktion sogar quantitativ übereinstimmen. Selbstverständlich kann die Reaktivitätsfunktion nicht den Charakter einer lokalen Störung voraussagen. Das bedeutet: Je nachdem, wo das Edelgasatom plaziert wird, kommt es zu einem räumlich stärkeren Überlapp mit den d_{xz} - oder den $d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen. Die Reaktivitätsfunktion gibt dabei einen genauen Eindruck darüber, welche Zustände in welchem Ausmaß Elektronen abgeben oder aufnehmen können.

Der Einfluß der d -Zustände läßt sich wie folgt zusammenfassen: Die $d_{3z^2-r^2}$ -Zustände zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, Elektronen abzugeben. Nähert sich ein Edelgasatom oberhalb der on-top-Position der Oberfläche, so können diese Zustände entleert werden; dies reduziert die Pauliabstoßung zwischen Substrat und Edelgasatom. Die Oberfläche ist in diesen Bereichen gewissermaßen „elektronisch weich“. Oberhalb der short-bridge-Position sieht das eintreffende Edelgasatom hingegen in erster Linie d_{xz} -Zustände, deren elektronische Besetzung allein erhöht werden kann. Dieser Mechanismus wirkt der Pauliabstoßung nicht entgegen, sondern verstärkt sie vielmehr. Hier wäre die Oberfläche als „elektronisch hart“ zu bezeichnen. Diese von der Art des einfallenden Edelgasatoms unabhängige Eigenschaft der Oberfläche bewirkt sowohl für He als auch für Ne eine effektive Reduktion der Korrugation des Streupotentials relativ zur Korrugation der Elektronendichte des Substrats. Obwohl die Elektronendichte oberhalb der on-top-Position höher ist als oberhalb der short-bridge-Position, ist es leichter, oberhalb der on-top-Position Elektronen zu verdrängen, als oberhalb der short-bridge-Position. Diese Substrateigenschaft bewirkt sowohl für He als auch für Ne

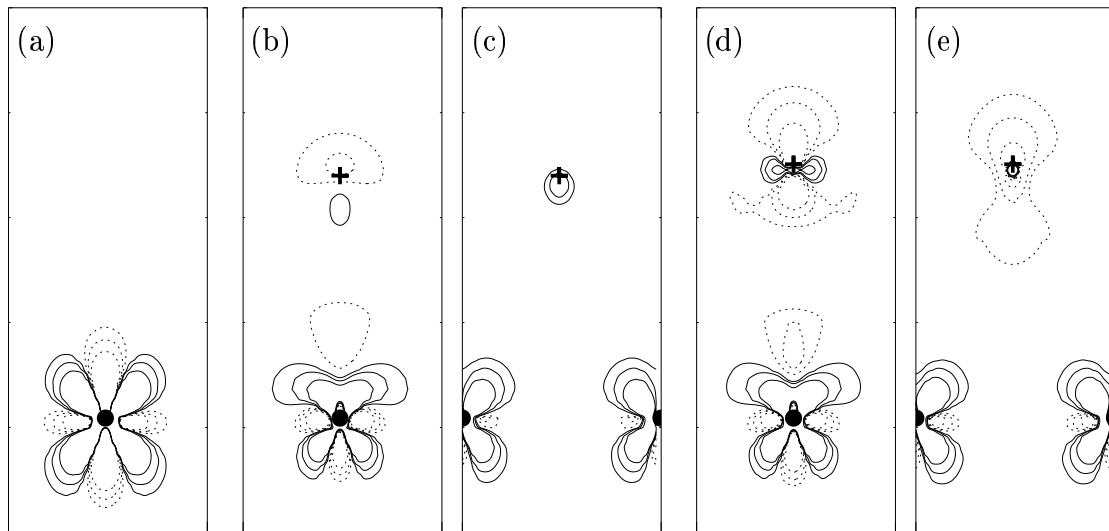


Abbildung 4.14: Teilbild (a): Isoelektronische Reaktivitätsfunktion [98] der Ni(110) Oberfläche ausgewertet bei einer elektronischen Temperatur, die 100 meV entspricht. Teilbild (b) und (c): Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom, daß 2.5 Å oberhalb (b) der on-top-Position und (c) oberhalb der short-bridge-Position plaziert ist (entspricht dem Umkehrpunkt mit 100 meV Partikelenergie). Kreise kennzeichnen die Position des Ni-Atoms der ersten bzw. dritten Oberflächenlage. Die Position des He-Atoms ist mit einem „+“ gekennzeichnet. Teilbild (d) und (e): Das entsprechende Bild zu (b) und (c) für ein Ne-Atom 2.6 Å oberhalb der Oberfläche. Durchgezogene Linien (gestrichelte Linien) kennzeichnen Regionen mit erhöhter (verringertes) Elektronendichte. Die Konturlinien wurden bei ± 0.002 , ± 0.001 und ± 0.0005 bohr⁻³ gezogen. Alle Teilbilder zeigen Schnitte entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung

einen antikorrugierenden Beitrag zum Streupotential. Diese Eigenschaft der Oberfläche läuft einer Verknüpfung von Streupotential zur ungestörten Elektronendichte am Ort des Edelgasatoms entgegen, da lokal unterschiedlich leicht Elektronen vom Ort des Edelgasatoms verdrängt werden können.

Veränderungen der Elektronendichte bei Wechselwirkung mit Edelmetalloberflächen

Abbildung 4.15 zeigt Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom oberhalb der Cu(110)-Oberfläche: a) weit entfernt von der Oberfläche, b) im Minimum des Potentials und c) am Umkehrpunkt (ca. 100 meV Wechselwirkungsenergie). Diese Abbildung verdeutlicht das grundsätzlich unterschiedliche Verhalten der Edelmetalloberfläche. Die für die Übergangsmetall-Oberflächen typische Umverteilungen in den *d*-Zuständen wird hier nicht beobachtet. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da bei den Edelmetallen die *d*-Zustände deutlich unterhalb des Fermi-niveaus liegen. Die Veränderung der Elek-

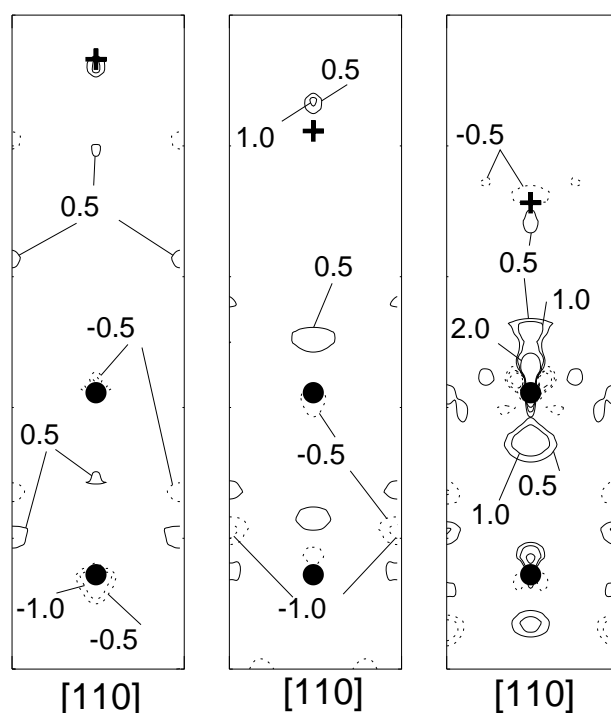


Abbildung 4.15: Cu (110): Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom in drei unterschiedlichen Abständen oberhalb der on-top-Position. Die Position des He-Atoms ist durch ein „+“ gekennzeichnet, die Position des Cu-Atoms der ersten bzw. dritten Lage durch einen Kreis. Die Abstände von links nach rechts sind: 4.9 Å (He in großer Entfernung von der Oberfläche, geringfügige Attraktion), 4.0 Å (He im Minimum des Potentials) und 2.5 Å (He im Umkehrpunkt). Durchgezogene Linien zeigen eine erhöhte Elektronendichte, gestrichelte eine verringerte. Markierungen der Konturlinien in $10^{-3} \text{ bohr}^{-3}$.

tronendichte ist als weitgehend strukturlos zu bezeichnen und weist insbesondere keine deutliche Aufprägung durch die Substratatome auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die Veränderungen durch die s - und p -Elektronen bestimmt werden. Allerdings erkennt man im Umkehrpunkt eine Veränderung der Elektronendichte, die suggeriert, daß für die Cu-Atome der äußersten Oberflächenlage Zustände mit $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie aufgefüllt werden. Dies sollte nicht möglich sein, da diese Zustände energetisch deutlich unterhalb der Fermienergie liegen. Untersucht man dazu die Umverteilungen innerhalb der MT's für He und Ne im Umkehrpunkt, die in Tabelle 4.11 angegeben sind, so findet man eine Bestätigung dieses anscheinend widersprüchlichen Verhaltens: Für beide Edelgasatome findet man etwas mehr Elektronen in Zuständen mit $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie.

Dies zeichnet folgendes Bild von den Veränderungen der Elektronendichte der Edelmetall-Oberflächen: Wo die Übergangsmetall-Oberflächen durch eine Umverteilung der d -Zustände der Pauliabstoßung entgegenwirken können, kann die Edelmetall-Oberfläche allein s - und p -Elektronen verdrängen (die nicht an die unterliegende atomare Struktur gebunden sind) oder d -Elektronen durch Kontraktion vom Ort der Edelgase

	on-top		short-bridge	
	He	Ne	He	Ne
s	-0.003	+0.002	-0.003	+0.002
p_x	0.000	0.000	+0.000	-0.002
p_y	0.000	-0.002	+0.000	+0.001
p_z	+0.001	-0.006	+0.001	-0.002
$d_{3z^2-r^2}$	+0.004	+0.005	+0.004	+0.002
d_{xz}	0.000	+0.001	0.000	+0.005
d_{yz}	-0.001	0.000	-0.001	0.000
$d_{x^2-y^2}$	0.000	0.000	0.000	0.000
d_{xy}	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabelle 4.11: Umverteilung der Elektronendichte innerhalb der MT-Kugeln für He und Ne in Wechselwirkung mit der Cu (110)-Oberfläche. Der Aufbau der Tabelle entspricht Tabelle 4.9.

weg befördern. In diesem Zusammenhang ist es interessant die isoelektronische Reaktivitätsfunktion der Cu (110)-Oberfläche zu untersuchen, diese ist in Abbildung 4.16a) für eine elektronischen Temperatur von 100 meV gezeigt. Es zeigt sich, daß die erhöhte elektronische Temperatur die elektronische Struktur der Cu (110)-Oberfläche in den hier betrachteten Wertebereichen von ± 0.0005 bohr⁻³ praktisch gar nicht beeinflusst.

Die Teilbilder 4.16b) und 4.16c) zeigen die Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom mit kinetischer Energie von 150 meV im Umkehrpunkt oberhalb on-top und short-bridge-Position. Bemerkenswerterweise zeigen sich bei dieser etwas erhöhten Teilchenenergie eine Veränderung der Elektronendichte, die stark an die der Übergangsmetall-Oberflächen erinnert. Offenbar reicht die etwas erhöhte Wechselwirkungsenergie aus, um Umverteilungen innerhalb der d -Zustände zu bewirken.

4.7.2 Einfluß der Wellenfunktionen

Bis jetzt blieb unberücksichtigt, daß die Pauliabstoßung durch den Überlapp der Wellenfunktionen von gestreutem Edelgasatom und Substratwellenfunktion zustande kommt. Anders ausgedrückt: Die Phaseninformation der Bloch-Funktionen des Substrats wurden nicht einbezogen. Da es im folgenden darum geht, die unterschiedlichen Streueigenschaften von He und Ne in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu verstehen, muß die Phaseninformation der relevanten Bloch-Funktionen entlang dieser Richtung bestimmt werden.

Die Wellenfunktionen der Edelgasatome werden zuerst diskutiert: Der He $1s$ sowie der Ne $2s$ - und der $2p_z$ -Zustand sind bezüglich ihrer Phase in $[1\bar{1}0]$ -Richtung äquivalent, da ihre Phase das Vorzeichen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung nicht wechselt. Solche Zustände sollen im folgenden als „gerade“ oder „symmetrisch“ bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu wechselt die Phase des Ne $2p_x$ -Zustands sein Vorzeichen entlang dieser Richtung. Ein solcher Zustand wird künftig „ungerade“ oder „antisymmetrisch“

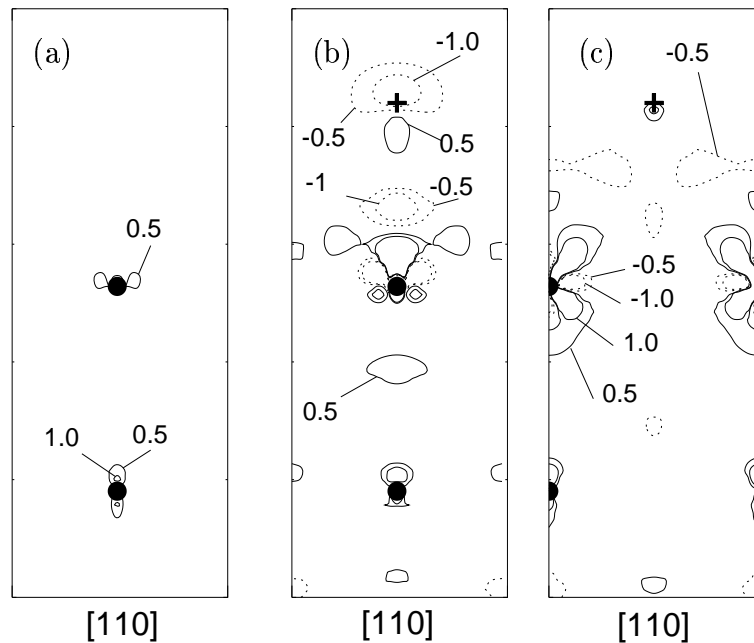


Abbildung 4.16: Teilbild (a): Isoelektronische Reaktivitätsfunktion [98] der Cu(110)-Oberfläche ausgewertet bei einer elektronischen Temperatur, die 100 meV entspricht. Teilbild (b) und (c): Elektronendichte-Differenzen für ein He-Atom, das 2.0 Å oberhalb (b) der on-top-Position und (c) oberhalb der short-bridge-Position plaziert ist (entspricht einer Wechselwirkungsenergie von 150 meV). Kreise kennzeichnen die Position des Ni-Atoms der ersten bzw. dritten Oberflächenlage. Die Position des He-Atoms ist mit einem „+“ gekennzeichnet. Durchgezogene Linien (gestrichelte Linien) kennzeichnen Regionen mit erhöhter (verringertes) Elektronendichte. Markierungen der Konturlinien in $10^{-3} \text{ bohr}^{-3}$.

genannt. Da sich allein der He 1s und der Ne $2p_x$ -Zustand bezüglich der Phase unterscheiden, muß nun analysiert werden, mit welchen Substratzuständen sich ein unterschiedlicher Überlapp für He 1s und Ne $2p_x$ -Zustand ergibt.

Zunächst sollen die lokalen Zustandsdichten (LDOS) untersucht werden um einen generellen Eindruck über die relative Besetzung der d -Zustände zu gewinnen. Dazu zeigt der linke Teil von Abbildung 4.17 die LDOS der reinen Ni(110)-Oberfläche. Diese wurden innerhalb der MT-Kugel der äußersten Ni-Lage nach Symmetrien aufgelöst ausgewertet. Die LDOS aller Symmetrien sind beinahe komplett aufgefüllt, allerdings liegen die Maxima der d_{xz} - und d_{yz} -Zustände gerade unterhalb der Fermienergie, wegen die LDOS der $d_{3z^2-r^2}$ -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Zustände gerade Maxima an der Fermienergie aufweisen. Die LDOS der Rh(110)-Oberfläche wird nicht gezeigt, da sie der der Ni-Oberfläche ähnelt (die Fermienergie ist aber aufgrund der geringeren Besetzung der d -Zustände nach links verschoben).

Für die Übergangsmetalloberflächen hat die Analyse der Veränderungen der Elektronendichte in Abschnitt 4.7.1 ergeben, daß bei der Wechselwirkung mit der on-top-Position im wesentlichen nur die $d_{3z^2-r^2}$ - und die d_{xz} -Zustände eine Umverteilung an

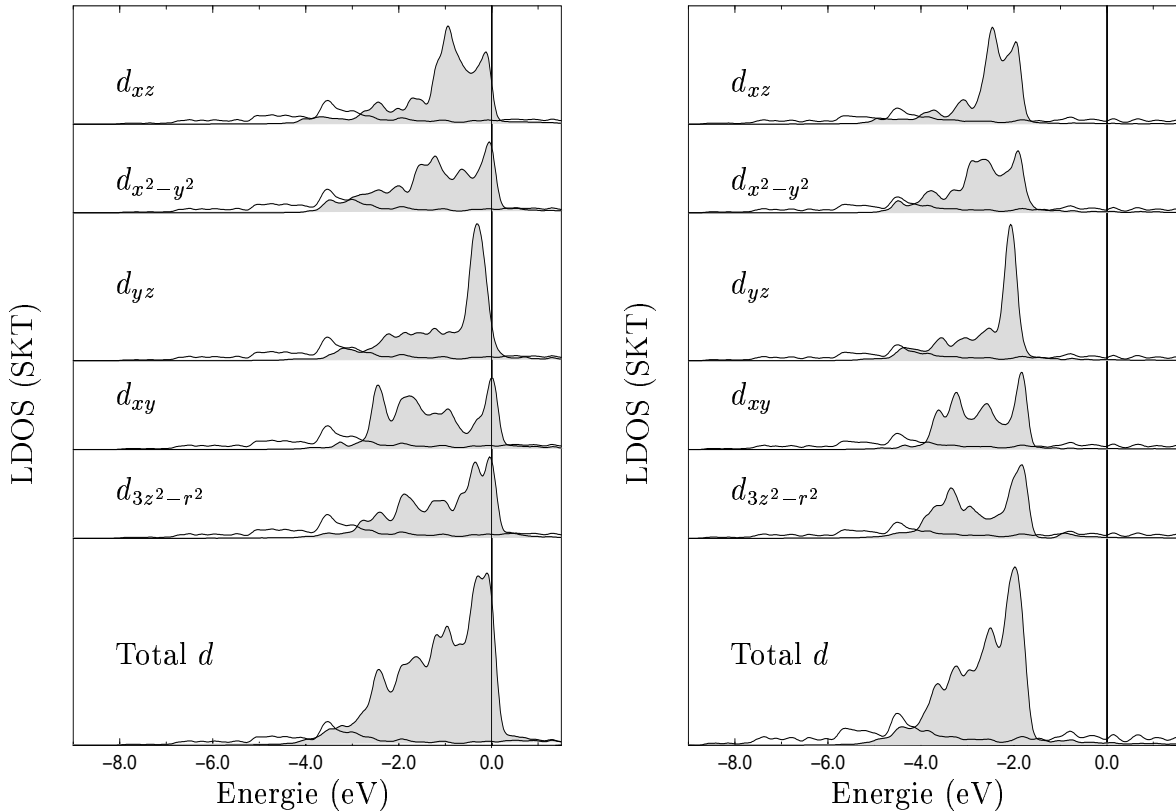


Abbildung 4.17: Lokale Zustandsdichten für Ni(110) (linkes Teilbild) und Cu(110) (rechtes Teilbild). Die grau ausgefüllten Kurven geben die unterschiedlichen d -Symmetrien an, die nicht ausgefüllten Kurven die s -Zustandsdichten. SKT steht für Skalenteile.

Elektronen erfahren. Um den Einfluß der Phase dieser Zustände auf die Wellenfunktionen dieser Zustände zu erläutern, werden in Abbildung 4.18 zwei Extremsituationen unterschieden: Im linken Teilbild ist die Situation für $k_x = 0$ dargestellt. Dies entspräche einer Lokalisierung von Zuständen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die Phase dieser Zustände ändert sich entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung nicht. Diese Zustände werden in Folge als „gerade“ bezeichnet werden. Das rechte Teilbild zeigt nun die Situation für $k_x = \frac{2\pi}{a_0/\sqrt{2}}$, also für den Fall der Lokalisierung am \bar{X} -Punkt. Hier wechselt die Phase ihr Vorzeichen von Atomposition zu Atomposition. Diese Zustände werden zukünftig „ungerade“ genannt werden.

Abbildung 4.19 zeigt die Bandstruktur der reinen Ni(110)-Oberfläche entlang $\bar{\Gamma} - \bar{X}$. Im linken Teil der Abbildung entspricht der Radius der Energieeigenwerte der Lokalisierung von Zuständen mit d_{xz} -Symmetrie in der äußersten Oberflächenlage. Das rechte Teilbild zeigt eine entsprechende Darstellung für Zustände mit $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie. Es gibt zwei Bänder mit deutlichem d_{xz} -Charakter die die Fermienergie in der Nähe des \bar{X} -Punktes schneiden. Für die beiden Bänder mit d_{xz} -Charakter trifft dies für den Kreuz-

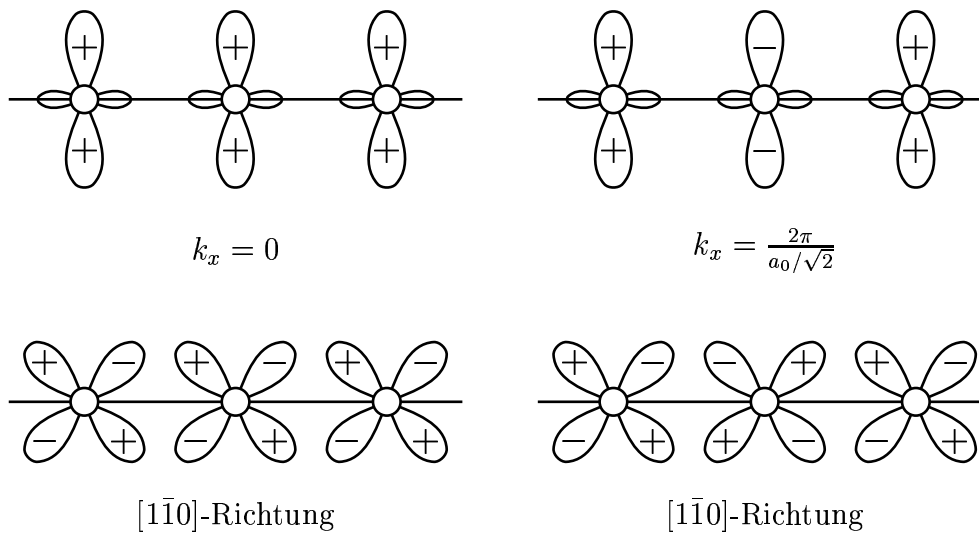


Abbildung 4.18: Zur Phase der $d_{3z^2-r^2}$ - und d_{xz} -Bloch-Zustände entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Atompositionen sind durch weiß ausgefüllte Kreise verdeutlicht.

zungspunkt mit der Fermienergie näherungsweise zu und haben somit „ungeraden“ Charakter. Die Bänder mit $d_{3z^2-r^2}$ -Charakter schneiden hingegen die Fermienergie in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes, sie sind somit „gerade“.

Wie die Analyse der Veränderungen der Elektronendichte gezeigt hat, findet eine Wechselwirkung der Edelgasatome mit der $d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen nur oberhalb der on-top-Position statt. Der wesentliche räumliche Überlapp mit den $d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen ergibt sich für das He $1s$ - und das Ne $2p_z$ -Orbital. Diese Orbitale sind aber symmetrieäquivalent und liefern somit jeweils gleichgerichtete Beiträge zur Pauliabstoßung. Eine Unterscheidung von He und Ne im Streuvorgang durch die Wechselwirkung dieser Edelgasorbitale mit den $d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen ist somit auszuschließen.

Bei der Wechselwirkung des He $1s$ - von der des Ne $2p_x$ -Zustandes mit den d_{xz} -Zuständen des Substrats gibt es hingegen grundlegende Unterschiede. Dies zeigt Abbildung 4.20 schematisch. In Teilbild a) ist das He-Atom oberhalb der on-top-Position, in Teilbild c) entsprechend das Ne-Atom, wobei bei Ne nur das p_x -Orbital verdeutlicht ist. Die d_{xz} -Zustände, die die Edelgasatome oberhalb der on-top-Position sehen, sind symmetrisch. Beim He $1s$ -Orbitals verschwindet also der Überlapp zu den d_{xz} -Zuständen aufgrund der Phasenbeziehung, im Gegensatz dazu ist der Überlapp mit dem Ne $2p_z$ -Orbital maximal. Ein He-Atom verspürt oberhalb der on-top-Position keine Pauliabstoßung zu den d_{xz} -Zuständen, wogegen diese zu dem Ne $2p_x$ -Zustand gerade maximal ist. Oberhalb der short-bridge-Position kehrt sich diese Situation um: Die d_{xz} -Zustände sind dort symmetrisch und somit ergibt sich eine unterschiedliche Pauliabstoßung von He $1s$ - und Ne $2p_x$ -Zustand. Der He $1s$ -Zustand wechselwirkt hier mit symmetrischen Zuständen (Teilbild b), somit ist die Pauliabstoßung maximal. Im Gegensatz dazu verschwindet die Pauliabstoßung des Ne $2p_x$ -Orbitals zu diesen Sub-

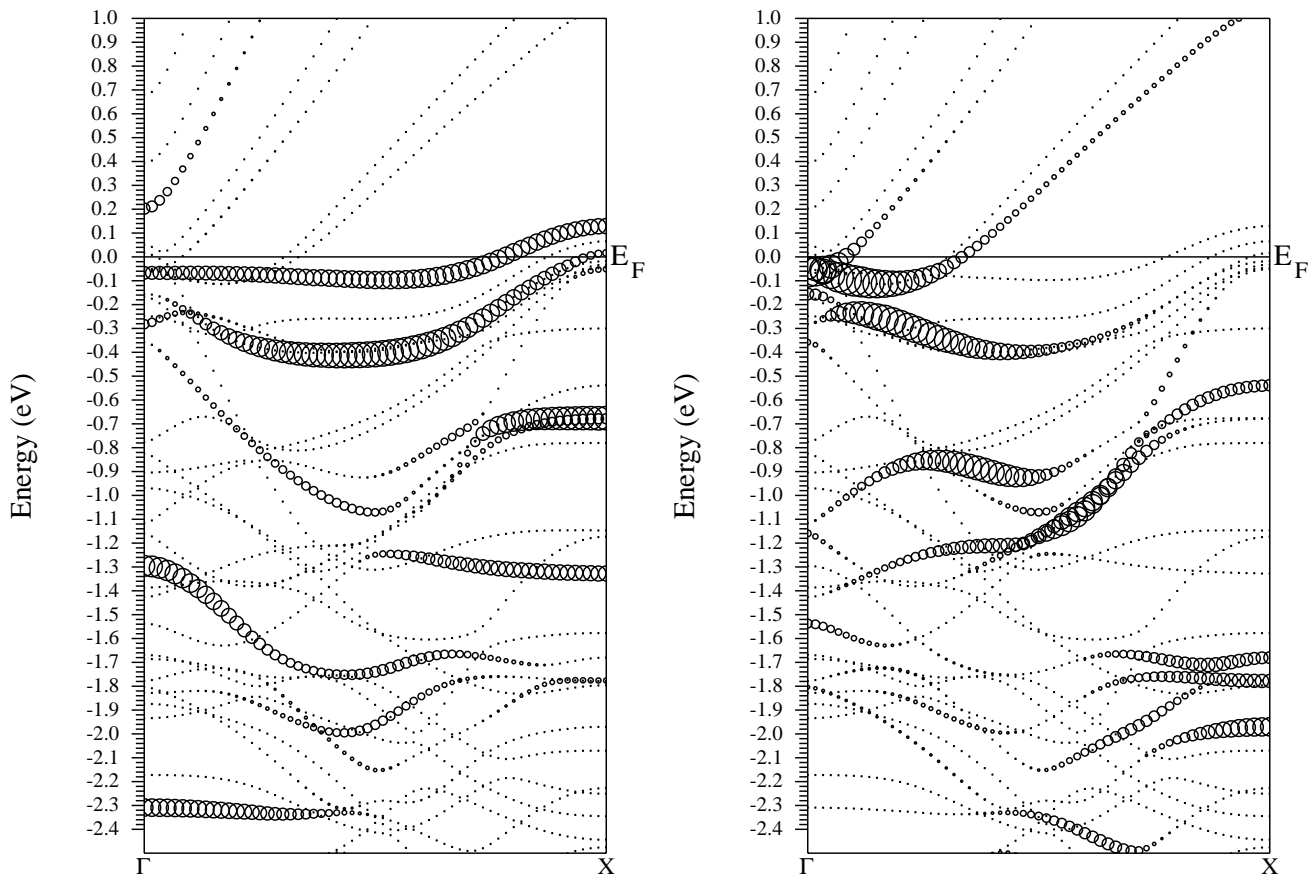


Abbildung 4.19: Bandstruktur der reinen Ni(110)-Oberfläche: Linkes Bild d_{xz} -Symmetrien, rechtes Bild $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrien.

stratzuständen (Teilbild d).

Die obige Diskussion kann nicht erklären, wieso für die Edelmetalloberflächen ebenfalls He ein antikorrugierendes Verhalten und für Ne ein korrugierendes gefunden wird. Denn bei der Analyse der Elektronendichte-Differenzen hatte sich herausgestellt, daß die d -Zustände im Streuvorgang nicht polarisiert werden.

Bei den Edelmetalloberflächen liegen die d -Zustände deutlich unterhalb der Fermienergie. Dessen kann man sich anhand des rechten Teils von Abbildung 4.17 überzeugen, der die LDOS der Cu(110)-Oberfläche zeigt. Die LDOS der Ag(110)-Oberfläche wird nicht gezeigt, dort liegen die d -Zustände noch weiter unterhalb der Fermienergie. Für beide Substrate ist zu erwarten, daß am Fermienergielevel Zustände mit s - und p -Charakter dominieren. Nur mit einer genaueren Analyse sind die Zustände nahe der Fermienergie zu charakterisieren. Dazu zeigt Abbildung 4.21 die Fermioberfläche von Cu(110). Die projizierten Volumenbänder sind grau schattiert; durchgezogene Linien zeigen die Bänder der Oberflächenrechnung mit wesentlicher Lokalisierung an der Oberfläche ($> 30\%$ im MT der obersten Substratlage). Reine Oberflächenbänder, also solche, die nicht mit Volumenbändern mischen, wurden nur in der Region nahe des \bar{Y} -

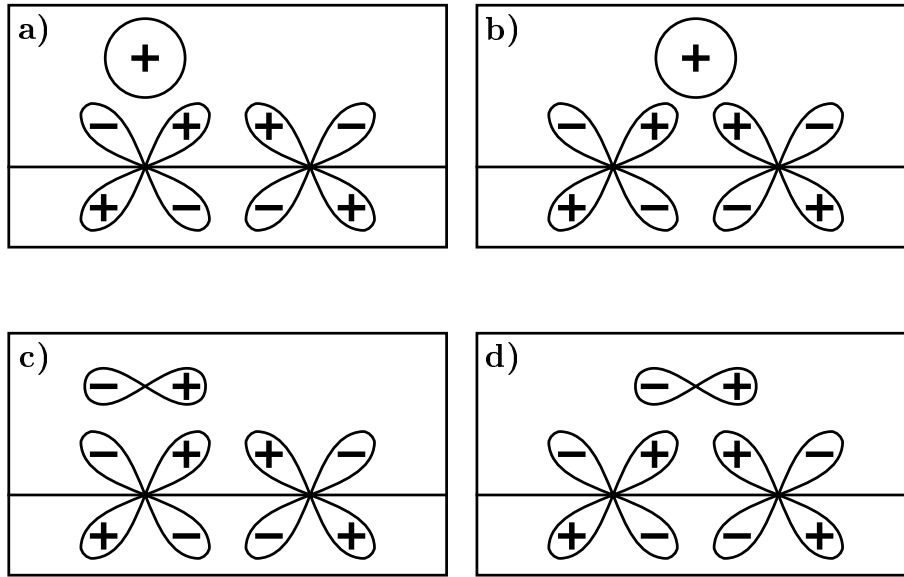


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung des Streumechanismus von Edelgasen an Übergangsmetalloberflächen. Teilbilder (a) und (b) zeigen jeweils ein He-Atom oberhalb der on-top- und short-bridge-Position. Teilbilder (c) und (d) zeigen das entsprechende Bild für das p_x -Orbital des Ne-Atoms. Genauere Erläuterung siehe Text.

Punktes gefunden. Alle anderen Bänder sind als an der Oberfläche resonant anzusehen.

Um an der Cu(110)-Oberfläche die relevanten Zustände im Streuprozess in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu ermitteln, wurden die Zustände an der Fermioberfläche $N(\epsilon_F, k_{\parallel})$ in $[001]$ - (d. h. k_y -) Richtung integriert.

$$N(\epsilon_F, k_x) = \int N(\epsilon_F, k_{\parallel}) dk_y \quad . \quad (4.32)$$

Dies ist als Gesamtheit der Zustände zu verstehen, die mit Wellenvektor k_x zur Streuung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beitragen. Abbildung 4.22 zeigt das Ergebnis. Die Zustände nahe dem Zonenrand bei \bar{X} rufen ein deutliches Maximum hervor. Dies bedeutet: Die Zustände, die ein Edelgasatom bei Streuung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sieht, haben mehrheitlich Wellenvektoren k_x von nahezu $\frac{2\pi}{a_0/\sqrt{2}}$. Die Phasen der korrespondierenden Bloch-Funktionen wechseln also ihr Vorzeichen am Zonenrand - dies ist im Ortsraum die short-bridge-Position. Die Frage ist nun, welchen Charakter diese Wellenfunktionen im Ortsraum haben. Dafür sind in Abbildung 4.21 einige spezielle Punkte auf der Fermioberfläche ausgewählt, für die jeweils das Quadrat der Wellenfunktion gezeigt wird. Die mit (a), (b) und (d) markierten Zustände haben deutlich den Charakter von d_{xz} -Zuständen. Die Zustände (c), (e) und (f) hingegen haben p_x -Charakter. Alle diese Zustände weisen somit eine Charakteristik auf, wie sie für die d_{xz} -Zustände mit Wellenvektorkomponente $k_x = \frac{2\pi}{a_0/\sqrt{2}}$ in Abbildung 4.18 diskutiert wird. Somit tragen sie in gleicher Weise zum Streuprozess bei wie die d_{xz} -Zustände der Übergangsmetalle und bewirken somit antikorrugierende Beiträge im Streupotential.

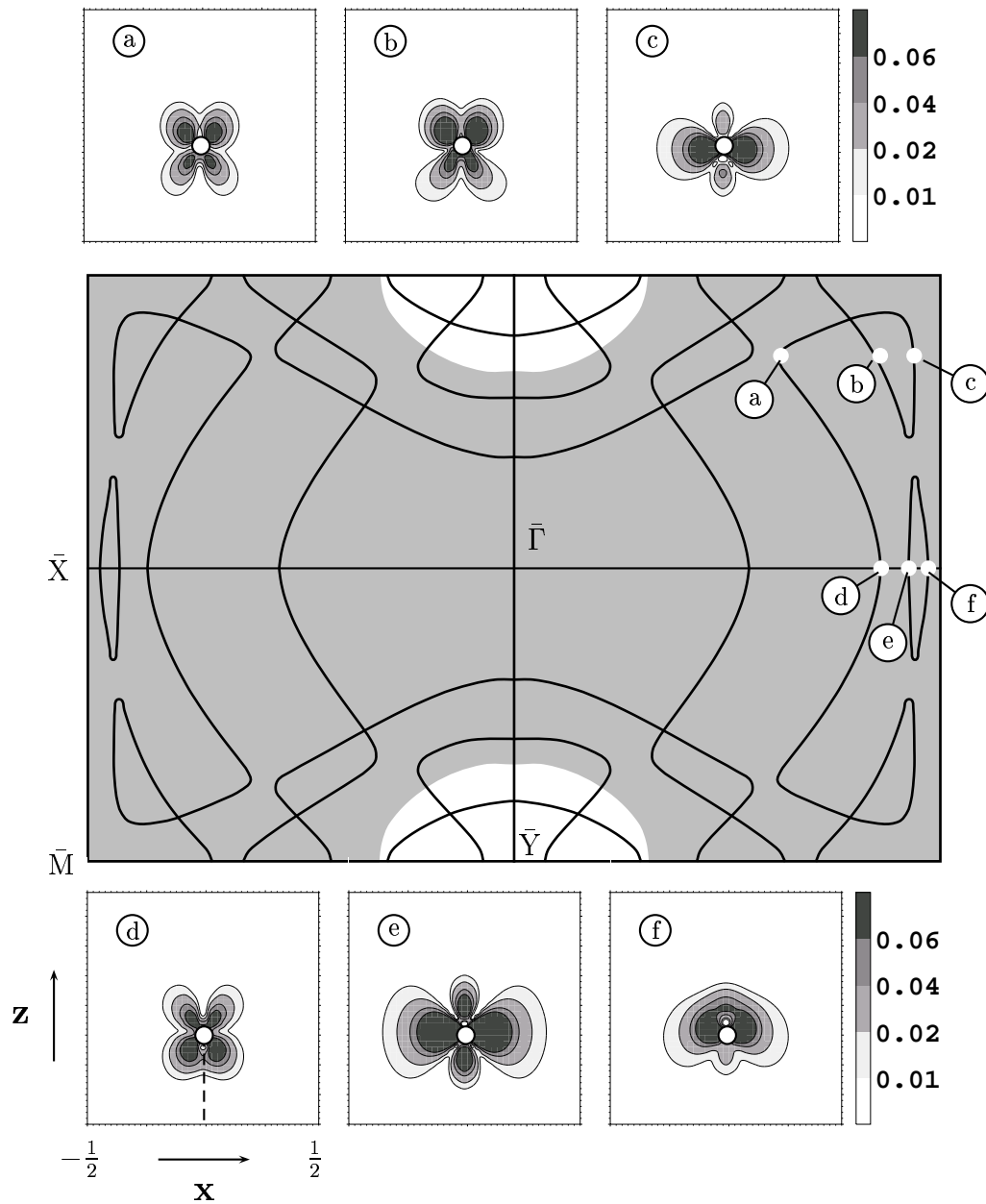
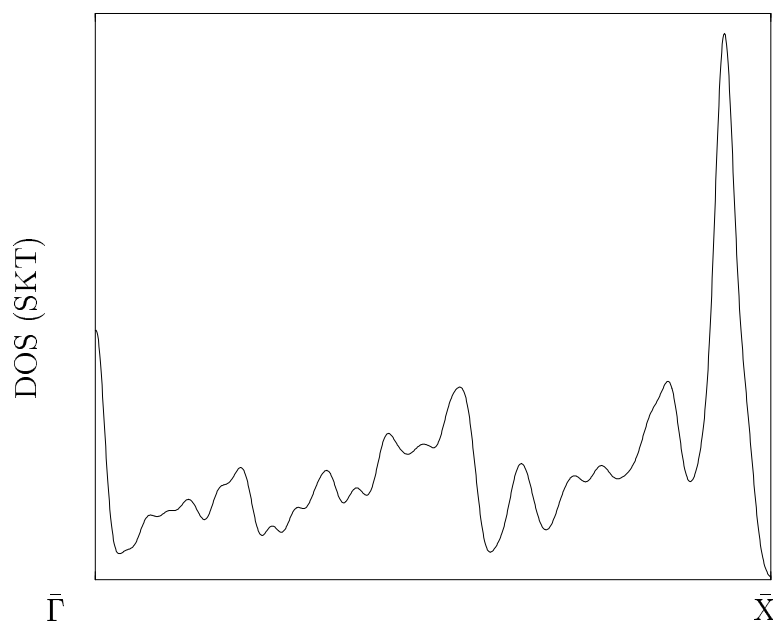


Abbildung 4.21: Darstellung der Fermi-Oberfläche von Cu(110). Der graue Bereich zeigt die Bereiche der Volumenbänder. Die durchgezogene Linien zeigen die Bänder der Oberflächenrechnung. Die Teilbilder (a) bis (f) zeigen die Quadrate der Wellenfunktionen an den eingezeichneten Punkten in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche (\mathbf{z} -Richtung) und entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (\mathbf{x} -Richtung). Atompositionen sind durch weiße Kreise verdeutlicht. Konturlinien geben Elektronendichten in bohr^{-3} an.

Abbildung 4.22: Über k_y integrierte Fermioberfläche von Cu (110)

4.7.3 Vergleich mit vorangegangenen Erklärungsmodellen

Besondere Beachtung verdient das von Annett und Haydock [85, 92] vorgeschlagene Wechselwirkungspotential. Die Autoren werteten dieses in einem Energiebereich von 20-240 meV aus. Da die experimentellen Partikelenergien 120 meV nicht überschreiten, beschränkt sich die Diskussion hier auf diesen Energiebereich³, in dem negative Korrugationsamplituden für die Heliumstreuung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung sowohl für Ni (110) als auch für Cu (110) vorhergesagt wurden. Die antikorrugierenden Beiträge wurden auf die Hybridisierung von unbesetzten s -Zuständen des Substrats mit dem He $1s$ -Zustand zurückgeführt. Weiter mußte angenommen werden, daß diese Hybridisierung oberhalb der on-top-Positionen stärker ist als oberhalb der Brückenplätze. Dieses Modell kann allerdings nicht erklären, wieso Ne entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung der atomaren Struktur folgendes Wechselwirkungspotential verspürt.

Um das Vorhandensein einer Hybridisierung von He- bzw. Ne-Zuständen mit dem Substrat zu untersuchen, soll hier die LDOS der Edelgaszustände diskutiert werden. Um ein Maß für eine mögliche Hybridisierung geben, soll untersucht werden, inwiefern es zu einer Verbreiterung der energetisch tief liegenden Edelgaszustände kommt. Dazu zeigt Abbildung 4.23 die LDOS innerhalb der MT's der Edelgasatome. Die Abbildung

³Die Autoren fanden für die Cu (110)-Oberfläche einen Übergang von negativer zu positiver Korrugation für Energien höher als 120 meV. Die hier vorgestellten Rechnungen konnten dies nicht bestätigen. Da dieser Effekt oder besser dieses Nichtvorhandensein eines Effekts außerhalb der experimentell relevanten Partikelenergien liegt, soll hier auch nicht näher darauf eingegangen werden.

ist folgendermaßen aufgebaut: Teilabbildung (a) zeigt die He $1s$ -Zustände, Teilabbildung (b) die Ne $2s$ - und Teilabbildung (c) die Ne $2p$ -Zustände. Die Situation für die Wechselwirkung mit der on-top-Position ist durch grau ausgefüllte Kurven dargestellt, die bei Wechselwirkung mit der short-bridge-Position durch schwarze, nicht ausgefüllte Kurven. Es werden jeweils drei Abständen zur Oberfläche untersucht, die der Situation im Umkehrpunkt (jeweils unterstes Teilbild), der im Minimum des Potentials (mittleres Teilbild) und in weiter Entfernung von der Oberfläche (oberstes Teilbild) entsprechen. Die jeweiligen absoluten Entfernungen sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.23 angegeben. Festzustellen ist, daß die Annäherung der Edelgasatome eine energetische Absenkung dieser Zustände bewirkt. Diese Absenkung ist für die Wechselwirkung mit der on-top-Position jeweils stärker ausgeprägt. Eine Aufweitung der Zustände bei Annäherung wird nicht gefunden. Somit kann hier kein Hinweis auf eine Hybridisierung festgestellt werden.

Der wesentliche Unterschied des hier gegebenen Erklärungsmodells zu Modellen anderer Autoren liegt in der Rolle der Symmetrie von d -Zuständen des Substrats und von gestreuten Edelgasorbitalen. Sowohl für Übergangsmetalle mit fast vollständig besetzten d -Bändern als auch für Edelmetalle dominieren Substratzustände mit stark antibindenden Charakter nahe der Fermienergie den Streuprozeß. Den Ausschlag für die Antikorrugation des Wechselwirkungspotentials in $[1\bar{1}0]$ -Richtung geben Zustände, die oberhalb der on-top- antisymmetrisch und oberhalb der short-bridge-Position symmetrisch sind. Diese bedingen für das He $1s$ - und das Ne $2p_z$ -Orbital unterschiedliche Streueigenschaften. Die Symmetrie der Wellenfunktionen der Edelgase mißt dabei die Zustandsdichte an der Fermienergie aus, der Wechselwirkungsprozeß ist somit ähnlich dem des Tunnelstrommikroskops. In dieser Analogie können He und Ne als unterschiedliche Spitzen gesehen werden.

Da das Streupotential ebenfalls von der Phase der Wellenfunktion abhängt, erscheint es nicht möglich, das Wechselwirkungspotential als einfaches Funktional der Elektronendichte darzustellen, weil in dieser die Phaseninformation nicht vorhanden ist.

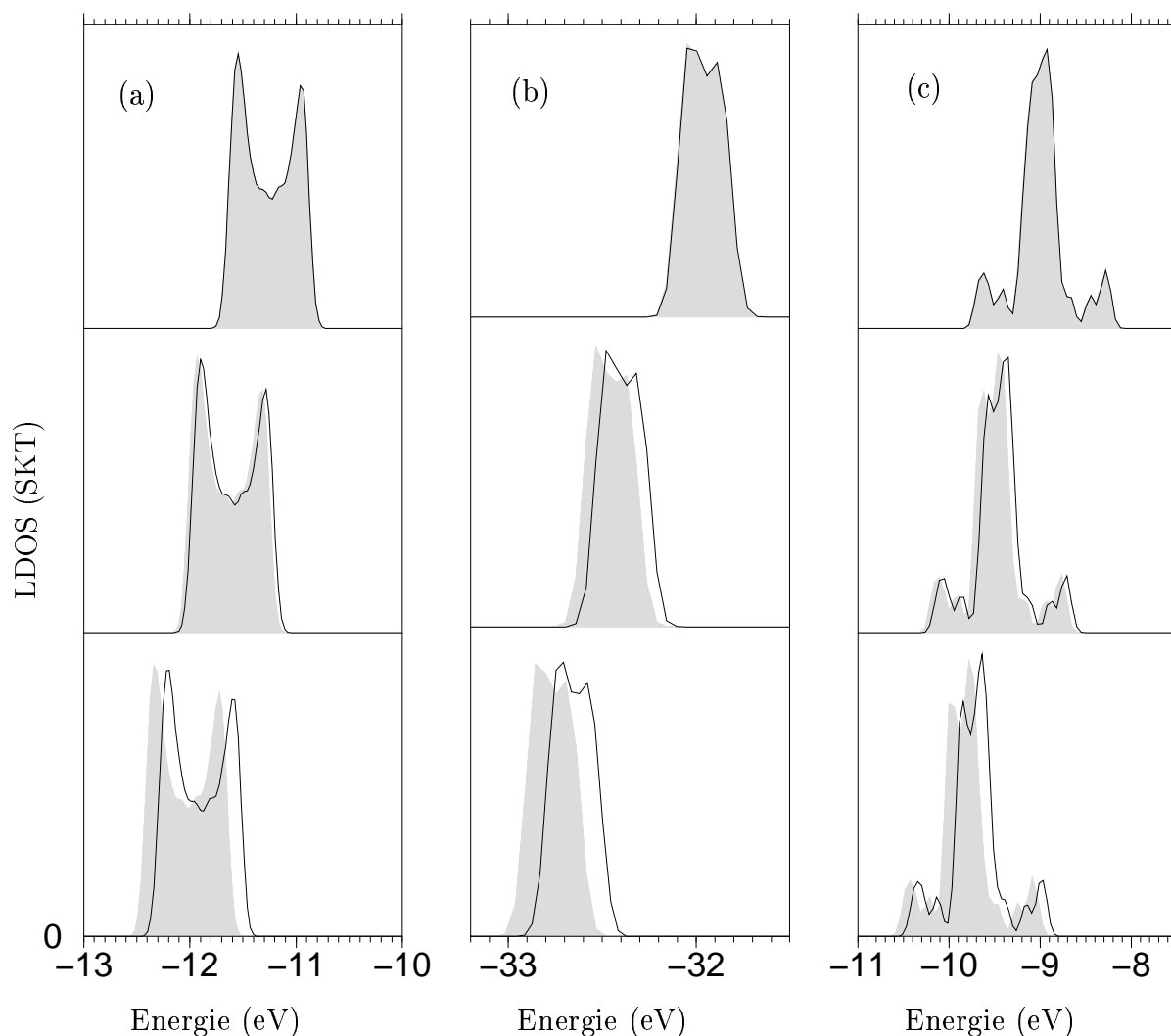


Abbildung 4.23: Eigenwertverschiebung von He und Ne auf Ni(110). Teilbild (a): He 1s-Zustand, Teilbild (b) Ne 2s-Zustand und Teilbild (c): Ne 2p-Zustände. Die Situation für die Wechselwirkung mit der on-top-Position ist durch grau ausgefüllte Kurven dargestellt, die bei Wechselwirkung mit der short-bridge-Position durch schwarze, nicht ausgefüllte Kurven. Die Abstände sind für He: 2.63 Å, 3.00 Å und 4.41 Å. Für Ne: 2.75 Å, 3.00 Å und 4.41 Å. Die Fermienergie ist zu null gesetzt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Kapitel 5

Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Pt (111)

Adsorbate beeinflussen eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften von Oberflächen, wie beispielsweise die des Wachstums [130], der Reaktivität [131], der vibronische Eigenschaften [132, 133] und insbesondere der Oberflächenspannung [38, 134].

Diese Arbeit untersucht als Teilaspekt die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Platin in der Hoffnung, daß einerseits Grundeigenschaften von chemischen Bindungen erkennbar werden und andererseits die Veränderungen der elektronische Struktur vergleichsweise überschaubar bleiben und somit detailliert analysiert und verstanden werden können. Der Dissoziationsvorgang des H_2 -Moleküls, der der Adsorption atomarem Wasserstoffs vorangeht, soll dabei nicht behandelt werden. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß der Dissoziationsvorgang ein intensiv untersuchtes Forschungsthema darstellt [135, 136]. Insbesondere wird die Adsorption auf der der (111)-Oberfläche von Platin betrachtet. Diese entsteht, wenn der Pt-Kristall entlang der [111]-Richtung geschnitten wird. Abbildung 5.1 zeigt die Struktur dieser Oberfläche. Die Atome bilden gegeneinander verschobene Schichten, die sich jeweils nach drei Lagen in sogenannter ABC-Schichtung wiederholen. Innerhalb jeder Schicht bilden die Atome ein Gitter aus gleichschenkligen Dreiecken. An der Oberfläche bilden die Mittelpunkte dieser Dreiecke die dreifach koordinierten Lochplätze. Bei diesen Lochplätzen sind zwei Situationen zu unterscheiden: der fcc-Platz, unter dem sich ein Atom in der dritten Lage befindet und der hcp-Platz, der in der zweiten Lage ein Atom unter sich hat. Es sind diese beiden Lochplätze, die aufgrund des kovalenten Bindungscharakters als potentielle Adsorptionsplätze in Frage kommen. Allerdings ist die Detektion von Wasserstoff mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden, so konnte der Adsorptionsplatz mit *low energy electron diffraction* (LEED) Experimenten [141] nicht festgestellt werden. Mit Hilfe der *electron energy loss spectroscopy* (ELS) Methode konnte allein bestimmt werden, daß H in einem der beiden Lochplätze adsorbiert. Eine Auswertung von HAS-Experimenten ergab, daß Wasserstoff auf der Oberfläche den hcp-Platz einnimmt [138–140]. Eine FP-LAPW-Rechnung von Feibelman und Hamann (FH) [142] hingegen zeigte, daß der fcc- gegenüber dem hcp-Platz mit einer Energiedifferenz von 0.2 eV bevorzugt wird. In

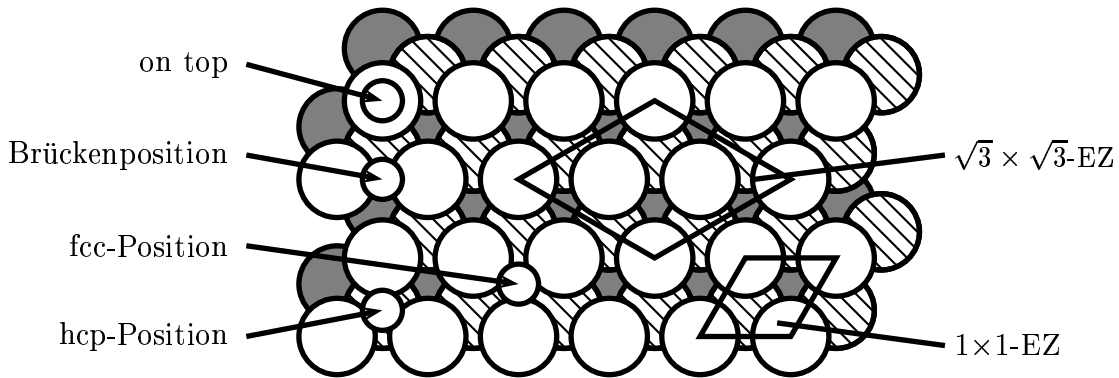


Abbildung 5.1: Hochsymmetriepositionen und Oberflächeneinheiten auf der Pt (111) Oberfläche. Die Hochsymmetriepositionen der Adsorbate sind durch die etwas kleineren weißen Kugel gekennzeichnet, Atome der ersten Oberflächenebene durch die etwas größeren weißen Kugel, Atome der zweiten Ebene schraffiert und Atome der dritten Ebene durch graue Kugel verdeutlicht. Für die Berechnung der 1-ML Bedeckung wurde die 1×1 -EZ verwendet, für die $\frac{2}{3}$ - und $\frac{1}{3}$ -Bedeckung die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -EZ.

Folge konnte auch experimentell bestätigt werden, daß H den fcc-Platz als Adsorptionsplatz vorzieht [35, 36]. Zu dem in der HAS-Analyse [138–140] abweichenden bestimmten Adsorptionsplatz bemerkt Mortensen [35], daß die HAS-Daten der reinen Pt (111) Oberfläche eine äußerst geringe Korrugation des Streupotentials zeigt und somit die Position eines H-Atoms in hcp- und fcc-Platz nur schwer unterscheidbar seien. Darüber hinaus ist nach dem vorangegangenen Kapitel ein antikorrugierendes Verhalten des Streupotentials nicht auszuschließen. Eine Übersicht über die gefundenen Adsorptionsplätze zusammen mit den Bindungsabständen senkrecht zur ersten Oberflächenebene ist in Tabelle 5.1 gegeben. Bezüglich dieser Abstände ist eine große Streuung von 0.6 Å bis 1.2 Å festzustellen.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Adsorption sowohl auf dem fcc- als auch auf dem hcp-Platz. Dies geschieht nicht in der Absicht, eine Strukturaufklärung durchzuführen, sondern vielmehr in der Hoffnung, Einsichten in die Mechanismen zu gewinnen, die zu der Stabilisierung des fcc-Platzes führen. In diesem Zusammenhang wären die Arbeiten von Feibelman zur Sauerstoffadsorption auf Pt (111) [143, 144] zu erwähnen: Sauerstoff bevorzugt den fcc- gegenüber dem hcp-Platz mit 0.5 eV. Dies ist, - verglichen zu anderen Adsorbaten - eine verhältnismäßig große Energiedifferenz, insbesondere für die von Feibelman und Hamann bestimmte Energiedifferenz von 0.2 eV [142] für Wasserstoff.

Sauerstoff ist stark elektronegativer, was zu einer Anhäufung von Elektronen am Sauerstoffatom führt. Diese Elektronenanhäufung muß von den Elektronen der Oberfläche abgeschirmt werden. Die Elektronen, die an diesem Abschirmungsprozeß teilnehmen,

Quelle	Methode	Adsorp.	z_{H} [Å]
[137]	ELS	Lochplatz	0.71
[138–140]	HAS	hcp	1.0
[34]	LEERS	fcc	0.7 ± 0.2
[142]	LAPW	fcc	0.95
[35]	FRD+TC	fcc	0.58 ± 0.04
[36]	LEERS	fcc	1.2

Tabelle 5.1: Übersicht über strukturelle Parameter der H Adsorption auf Pt(111): Die Spalte „Adsorp.“ steht für den bestimmten Adsorptionsplatz, z_{H} bezeichnet den Abstand des H-Atoms zur Oberfläche, die Abkürzungen in der Spalte „Methode“ bedeuten:

- HAS helium atom scattering
- ELS electron energy loss spectroscopy
- FRD forward recoil detection
- TC transmission channeling
- LEERS low-energy recoil scattering

Bei den Arbeiten [138, 139] handelt es sich um eine Auswertung der HAS-Daten aus [140].

werden im wesentlichen von Pt d -Zuständen nahe der Fermienergie bereitgestellt. Die d -Zustände von Pt sind beinahe vollständig aufgefüllt. Damit haben die Zustände nahe der Fermienergie fast vollständig antibindenden Charakter. Eine Entleerung solcher Zustände stärkt also Bindungen, ein Auffüllen schwächt sie entsprechend. Nach Feibelman bevorzugt Sauerstoff den Adsorptionsplatz, an dem die Abschirmungsladung die Bindung von erster zu zweiter Lage am wenigsten schwächt.

Zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffadsorption besteht ein qualitativer Unterschied hinsichtlich der Änderung der Austrittsarbeit. Sauerstoff bewirkt einen Anstieg der Austrittsarbeit, wohingegen die Adsorption von Wasserstoff eine Erniedrigung nach sich zieht [37]. Die damit verbundenen Dipolmomente¹ zeigen für Sauerstoff aus der Oberfläche heraus und für Wasserstoff in die Oberfläche hinein. Von O ist bekannt, daß es sich bei der Adsorption auf der Pt(111) Oberfläche elektronegativer verhält, also Elektronen an der Oberfläche konzentriert und somit ein nach außen gerichtetes Dipolmoment induziert. Es ist die Frage zu klären, ob und in welchem Maße sich H auf der Pt(111)-Oberfläche elektronegativer verhält. Dies ist wichtig im Zusammenhang der H-induzierten Änderung der Oberflächenspannung.

¹Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ ist mit dem Dipolmoment μ pro Flächeneinheit über die Helmholtz-Gleichung verbunden:

$$\Delta\Phi = \frac{-e}{\epsilon_0 A} \Theta \mu \quad . \quad (5.1)$$

Hierbei ist A die Größe der Flächeneinheit, e die Ladung des Elektrons und Θ der Bedeckungsgrad.

Die Oberflächenspannung steht in enger Verbindung zur Oberflächenenergie γ . Die Oberflächenenergie ist die reversible Arbeit δW pro Einheitsfläche A , die nötig ist, um eine Oberflächenelement δA zu erzeugen,

$$\delta W = \gamma \delta A \quad . \quad (5.2)$$

Die gesamte Arbeit, die geleistet werden muß um die Fläche A zu erzeugen, ist somit γA . Eine stabile Oberfläche erfordert eine positive Oberflächenenergie; ansonsten würden sich Oberflächen spontan formen und der Festkörper instabil sein.

Die Oberflächenspannung ist definiert als die reversible Arbeit pro Einheitsfläche, die geleistet werden muß, um eine existierende Oberfläche in Richtung i, j elastisch um ε_{ij} zu verzerren. Die Oberflächenspannung ist somit eine tensorielle Größe:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{A} \frac{\partial(\gamma A)}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad . \quad (5.3)$$

Wegen $\delta(\gamma A) = A\delta\gamma + \gamma\delta A$ und $\delta A = A\delta_{ij}\varepsilon_{ij}$ (δ_{ij} ist das Kronecker-Symbol) gilt

$$\tau_{ij} = \gamma\delta_{ij} + \left. \frac{\partial\gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0} \quad . \quad (5.4)$$

Somit liefern zwei Terme Beiträge zur Oberflächenspannung: Die Oberflächenenergie und die Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung. Im Gegensatz zur Oberflächenenergie kann die Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung $\left. \frac{\partial\gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$ sowohl positive als auch negative Vorzeichen annehmen. Ist $\left. \frac{\partial\gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$ positiv, spricht man von kontraktiver Oberflächenspannung: Eine Verringerung des lateralem Gitterabstandes an der Oberfläche wäre mit einem Energiegewinn verbunden. Entsprechend ist die Oberflächenspannung expansiv, wenn $\left. \frac{\partial\gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$ negativ ist. Hier wäre eine Vergrößerung des lateralem Gitterabstandes mit einem Energiegewinn verbunden. Wie bereits in der Einleitung besprochen werden solche Phänomene nur bei Inseln auf Festkörpern beobachtet. Bei unendlich ausgedehnten Oberflächen die sich an den Festkörper anschließen ist die laterale Gitterkonstante durch den Festkörper determiniert.

Die Oberflächenspannung kann auch direkt aus den Hellmann-Feynman-Kräften berechnet werden [147, 148]. Dazu stellt man sich eine Ebene vor, die die Oberfläche senkrecht schneidet. Auf der einen Seite wird nun das System gedanklich entfernt; auf der anderen seien sowohl die Elektronendichte als auch die Atompositionen festgehalten. Dann wirken auf dieser Seite Kräfte auf alle Atome. Die Oberflächenspannung erhält man, wenn man von den Kräften, die auf die Oberflächenatome wirken, die Kräfte auf die Atome des Volumens abzieht.

Es ist allgemein möglich, die Koordinaten i, j so zu wählen, daß τ_{ij} Diagonalform annimmt. Dies trifft genau dann zu, wenn die i, j entsprechend den Hauptachsen des Systems gewählt werden. Weiterhin gilt für Oberflächen mit dreifacher oder höherer Rotationssymmetrie, daß die Diagonalelemente identisch sind, die Oberflächenspannung also isotrop ist.

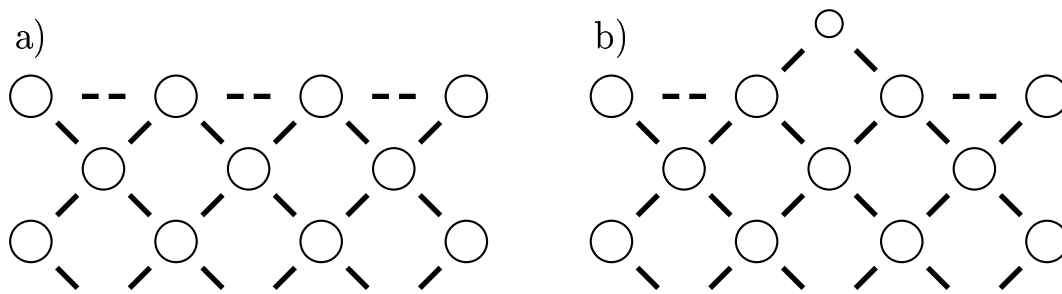


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der veränderten Bindungsverhältnisse an der reinen (linkes Teilbild) und adsorbatbedeckten Oberfläche (rechtes Teilbild).

Zur physikalischen Ursache der Oberflächenspannung gibt es bis dato noch kein konsistentes Bild. Hier sollen einige Modellvorstellungen gegenübergestellt und verglichen werden.

Die Oberflächenspannung kann als Folge der verringerten Koordination der Atome an der Oberfläche aufgefaßt werden. Abbildung 5.2a zeigt schematisch, wie sich die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche verändern. Im Volumen geht jedes Atom Bindungen mit vier nächsten Nachbarn ein. An der Oberfläche ist jedes Atom nur zweifach koordiniert, es bleibt sozusagen eine Bindung pro Oberflächenatom „übrig“, die durch eine Umordnung von Elektronen abgesättigt werden kann. Dadurch sind die Atome an der Oberfläche untereinander stärker gebunden. Entsprechend müßten die Atome an der Oberfläche näher zusammenrücken. Das ist aber nicht möglich, da die Oberflächenatome durch die unterliegende Kristallstruktur lateral fixiert sind. Dadurch entsteht eine kontrahierende Oberflächenspannung.

Tatsache ist, das bei allen untersuchten Metalloberflächen eine kontrahierende Oberflächenspannung gefunden wurde [38, 134, 149]. Insbesondere geht aus Rechnungen von Needs und Mansfield [150] sowie von Feibelman [37] hervor, daß die Pt (111)-Oberfläche einer kontrahierenden Oberflächenspannung unterliegt. Es ist aber unklar ob Oberflächen grundsätzlich einer kontrahierenden Oberflächenspannung unterliegen. Sieht man die Oberflächenspannung als Folge der Umverteilung der Elektronen an der Oberfläche, so ist zu berücksichtigen: Diese Umverteilung ist dann nicht nur Ursache der Oberflächenspannung, sondern auch der senkrecht zu Oberfläche auftretenden Relaxationen der äußeren Oberflächenlagen. Daß hierbei Bindungen nicht immer gestärkt werden, zeigt sich insbesondere am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Pt (111)-Oberfläche: Die äußerste Oberflächenlage relaxiert relativ zu den Festkörperpositionen nach außen. Wieso die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Elektronenumverteilung nicht einfach zu beantworten ist, soll kurz angeschnitten werden: Verteilen sich die Elektronen an der Oberfläche um, so ist zu berücksichtigen, welche Art von Zuständen hierbei besetzt werden. Bei Pt sind die *d*-Zustände fast vollständig besetzt, nahe der Fermienergie haben diese somit antibindenden Charakter. Eine weitere Besetzung solcher Zustände sollte somit Bindungen eher schwächen

als stärken. Andererseits kann eine Besetzung von sp -Zuständen zu stärkeren Bindungen führen. Die Veränderungen der Bindungsverhältnisse hängt also im Detail von der elektronischen Struktur der betrachteten Oberfläche ab.

Die Frage ist nun, wie Adsorbate sich auf die Oberflächenspannung auswirken. Wird ein Adsorbat auf die Oberfläche gebracht, steigt die Koordination der Oberflächenatome (siehe Abbildung 5.2b). Ist die Oberflächenspannung also allein durch die Koordination an der Oberfläche gegeben, so sollten Adsorbate generell kontrahierende Oberflächenspannung reduzieren. Es ist aber bekannt, daß die Adsorption von C und Cs auf der Ni (111)-Oberfläche genau entgegengesetzte Auswirkungen auf die Oberflächenspannung haben, die jeweils mit der Elektronenaffinität der Adsorbate korreliert ist: Wo C als elektronegatives Element die Oberflächenspannung erniedrigt, bewirkt das elektropositive Cs eine Erhöhung [38]. Dieses Verhalten kann durch die zusätzliche Besetzung oder Entleerung von antibindenden Zuständen nahe der Fermienergie plausibel gemacht werden. Bei Übergangsmetallen wie Pt oder Ni, sind die d -Zustände fast vollständig aufgefüllt. Die Zustände an der Fermienergie haben somit antibindenden Charakter. Bewirkt der Elektronentransfer zwischen Adsorbat und Substrat in erster Linie eine Umbesetzung dieser Zustände, so sind grundsätzlich verschiedene Effekte für elektropositive und elektronegative Adsorbate zu erwarten: Ein Elektronentransfer vom Adsorbat zum Substrat würde somit möglicherweise Bindungen in der Oberfläche schwächen, wohingegen der umgekehrte Prozeß die Bindungen stärken würde. Dies gilt es im Folgenden zu untersuchen.

5.1 Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen

5.1.1 Reine Oberfläche

Für Pt gilt, ähnlich wie für Ag, daß die Valenzladungsdichte skalarrelativistisch zu beschreiben ist. Das LDA-Ergebnis ist $a_0^{\text{LDA}} = 3.91 \text{ \AA}$; die GGA erzielt $a_0^{\text{GGA}} = 3.98 \text{ \AA}$ (zum Vergleich: Theorie [151] LDA: $a_0 = 3.92 \text{ \AA}$ GGA: $a_0 = 4.01 \text{ \AA}$, Experiment: $a_0 = 3.9236 \text{ \AA}$ [101]). Das Kompressionsmodul wurde zu $B_0^{\text{LDA}} = 3.195 \text{ Mbar}$ bzw. $B_0^{\text{GGA}} = 2.523 \text{ Mbar}$ bestimmt. Der experimentelle Wert [152] ist $B_0^{\text{exp}} = 2.783 \text{ Mbar}$.

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung (Relaxationen von erster und zweiter Oberflächenlage) werden in Tabelle 5.2 experimentellen sowie anderen theoretischen Ergebnissen gegenübergestellt. Die beste Übereinstimmung besteht mit den DFT-Rechnungen von Feibelman [37], doch liegen die hier gefundenen Relaxationen innerhalb der experimentellen Fehlerbalken.

Um die Änderungen der Austrittsarbeit diskutieren zu können, sollen zunächst die Ergebnisse zur Austrittsarbeit der reinen Oberfläche behandelt werden. In Tabelle 5.3 sind sowohl experimentelle als auch theoretische Daten dazu angegeben. Die GGA-Rechnung ergibt eine deutlich niedrigere Austrittsarbeit als die entsprechende LDA-Rechnung. Der GGA-Wert von $\Phi = 5.73 \text{ eV}$ stimmt zwar innerhalb der experimentellen Fehlerbalken mit den Quellen [153] und [154] überein, dennoch zeigen die Messungen neueren Datums [155, 156] daß die Austrittsarbeit eher bei $\Phi = 6.1 \text{ eV}$ liegt. Dieser Wert wurde sowohl hier als auch bei Feibelman innerhalb der LDA-Beschreibung gefunden.

Quelle	Methode	d_{12}/d_0 [%]	d_{23}/d_0 [%]
[157]	LEED	$+1.0 \pm 0.5$	-
[158]	MEIS	$+1.5 \pm 1.0$	-
[159]	SPLEED	$+0.5 \pm 1.0$	-
[160]	LEED	+1.03	+0.22
[37]	LCAO+LDA	+0.44	-0.31
Diese Arbeit	LDA	+0.3	-0.3
	GGA	+0.6	-0.3

Tabelle 5.2: Relaxationen der ersten und zweiten Oberflächenlage von Pt (111): Vergleich von Theorie und Experiment. In der Spalte „Methode“ stehen die Abkürzungen jeweils für:

- LEED : low energy electron diffraction
- MEIS : medium ion scattering
- SPLEED : spin polarized LEED
- LCAO : linear combination of atomic orbitals

Quelle	Methode	Φ (eV)
[161]	FEM	5.93
[153]	UPS	5.6 ± 0.1
[162]	PE	5.7
[163]	UPS	6.40
[154]	UPS, XPS, TDS	5.7 ± 0.2
[155]	UPS, XPS	6.08 ± 0.15
[156]	PTY	6.10 ± 0.06
[164]	ARP	5.82
[37]	LCAO+LDA	6.12
Diese Arbeit	LDA	6.08
	GGA	5.73

Tabelle 5.3: Austrittsarbeit der reinen Pt (111)-Oberfläche: Vergleich von Theorie und Experiment. In der Spalte „Methode“ stehen die Abkürzungen jeweils für:

- FEM : Field emission microscope
- UPS : UV-photoelectron spectra
- XPS : X-ray photoemission
- TDS : thermal desorption
- PTY : photoelectron-threshold-yield technique
- ARP : angle-resolved photoelectron spectroscopy

5.1.2 Struktur und Energetik der H-bedeckten Oberflächen

Tabelle 5.4 faßt die Ergebnisse der Strukturoptimierung für die unterschiedlichen H-Bedeckungen zusammen. In der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -EZ gibt es in der Oberfläche zwei Gruppen inäquivalenter Pt-Atome. Für die $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung wurden unterschiedliche Relaxationen dieser Atome senkrecht zur Oberfläche gefunden, einen genauen Überblick über diese Ergebnisse verschafft Tabelle 5.5. Bei der Diskussion über die reine Pt(111)-Oberfläche wurde gezeigt, wie die erste Oberflächenlage geringfügig nach außen relaxiert. Wird H adsorbiert, relaxiert die äußerste Lage je nach Bedeckungsgrad weiter auswärts. Die hier berechnete Auswärtsrelaxation der ersten Lage ist in exzellenter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Feibelman [37]. Die Relaxation der zweiten Lage ist sogar vom Vorzeichen her unterschiedlich, zu berücksichtigen ist aber, daß die Relaxationen nur etwa auf ± 0.5 % genau bestimmt werden können. Die Ursache für diesen Fehler liegt im wesentlichen in dem Abschneidekriterium für als zu vernachlässigbar anzusehende Kräfte. Für eine genaue Diskussion siehe [54]. Experimentell wurde ebenfalls eine H-induzierte Auswärtsrelaxation der ersten Oberflächenlage festgestellt: Davies et al. [170] fanden eine relativ zum Lagenabstand im Festkörper unrelaxierte erste Oberflächenlage die bei Sättigungsbedeckung von H um 0.76 ± 0.25 % nach außen relaxiert.

Bedeckung		d_{12} [%]	d_{23} [%]	Φ [eV]	z_H [Å]
$\frac{1}{3}$ -ML Pt (111) GGA	fcc	+1.4	-0.5	5.59	0.95
	hcp	+1.7	-0.2	5.61	0.92
$\frac{2}{3}$ -ML Pt (111) GGA	fcc	siehe Tabelle 5.5		5.44	0.92
	hcp	siehe Tabelle 5.5		5.46	0.92
1-ML Pt (111) GGA	fcc	+2.5	-0.8	5.27	0.94
	hcp	+3.5	-0.4	5.28	0.93
1-ML Pt (111) [37]	fcc	+2.3	+0.075	5.40	0.94

Tabelle 5.4: Relaxationen der ersten und zweiten Oberflächenlage, Austrittsarbeit und vertikaler Abstand des H-Atoms zur ersten Oberflächenlage. Für die $\frac{2}{3}$ sind die Relaxationen der Pt-Atome in Tabelle 5.5 angegeben, da die inäquivalenten Atome unterschiedlich relaxieren. Der vertikale Abstand des H-Atoms zur ersten Oberflächenlage ist der über die inäquivalenten Atome gemittelte Wert

Θ		fcc			hcp		
		x [Å]	y [Å]	z [%]	x [Å]	y [Å]	z [%]
$\frac{1}{3}$	H	0.000	0.001		0.000	0.000	
	a	0.000	-0.014	+1.4	0.000	0.007	+1.7
	b	0.009	0.004	+1.4	0.007	-0.006	+1.7
	c	0.004	0.002	-0.5	0.000	0.002	-0.2
	d	0.000	0.004	-0.5	0.000	0.004	-0.2
$\frac{2}{3}$	H	-0.004	0.027		0.001	-0.014	
	a	-0.001	0.049	+0.5	0.000	-0.048	+1.5
	b	-0.021	0.042	+2.2	0.000	-0.030	+3.0
	c	0.001	-0.005	-0.5	0.001	-0.013	-1.1
	d	0.000	-0.027	-2.3	0.000	-0.024	-1.2

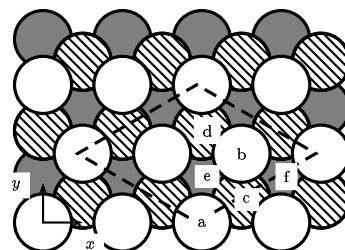


Tabelle 5.5: Laterale und horizontale Relaxationen der $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -Bedeckungen. Es sind nur symmetrieeinäquivalente Verschiebungen der Atome innerhalb der EZ angegeben (siehe rechts angefügte Abbildung). Die Verschiebungen der anderen Atome ergibt sich aus der Spiegelsymmetrie $x \rightarrow -x$ (Ursprung liegt bei Atom a). Die angegebenen Adsorptionspositionen der H-Atome sind für die $\frac{1}{3}$ -Bedeckung e (fcc) und d (hcp); für die $\frac{2}{3}$ -Bedeckung zusätzlich f (fcc) und c (hcp).

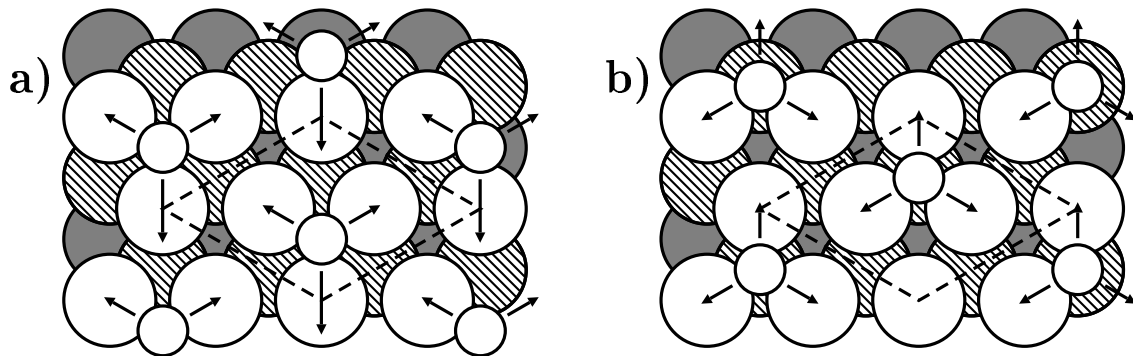


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Relaxationen in der Oberfläche bei $\frac{1}{3}$ Bedeckung: (a) fcc-Adsorption, (b) hcp-Adsorption. Die H-Atome sind durch kleine weiße Kreise verdeutlicht. Die Einheitszelle ist gestrichelt eingezeichnet.

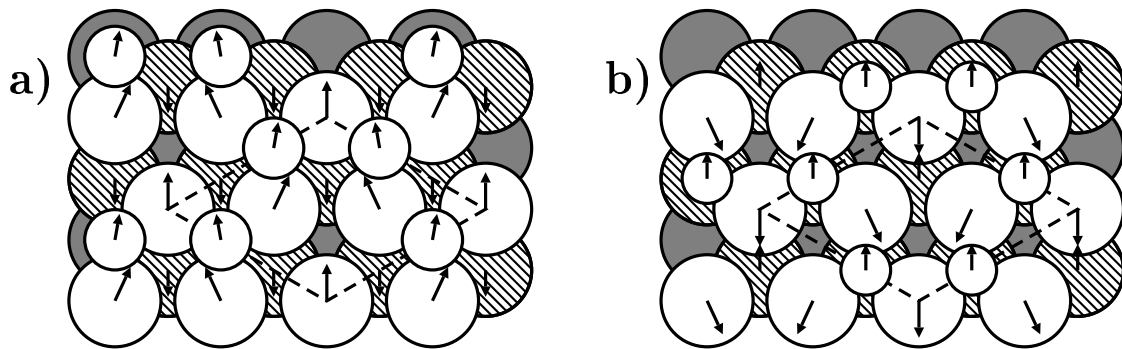


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Relaxationen in der Oberfläche bei $\frac{2}{3}$ Bedeckung: (a) fcc-Adsorption, (b) hcp-Adsorption. Die H-Atome sind durch kleine weiße Kreise verdeutlicht. Die Einheitszelle ist gestrichelt eingezeichnet.

Weiterhin ist zu den hier erzielten Ergebnissen zu bemerken: Die H-Adsorption bewirkt für alle Bedeckungen in der hcp-Position eine stärkere Auswärtsrelaxation als die in der fcc-Position. Der Abstand der H-Atome zur ersten Oberfläche wurde als praktisch unabhängig vom Bedeckungsgrad sowie vom Adsorptionsplatz gefunden. Wiederum stimmt der von Feibelman [37] für die 1-ML-Bedeckung berechnete Wert sehr gut mit den hier bestimmten Abständen überein.

Für die $\frac{1}{3}$ - sowie für die $\frac{2}{3}$ -Bedeckung wurde eine Relaxation der Atome in der Oberfläche gefunden, die schematisch in Abbildung 5.3 ($\frac{1}{3}$ -ML) und Abbildung 5.4 ($\frac{2}{3}$ -ML) dargestellt ist. Die absoluten Auslenkungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Bei der $\frac{1}{3}$ -Bedeckung relaxieren die Pt-Atome der äußersten Oberflächenlage radial von der Position des adsorbierten H-Atoms weg. In der Oberfläche sind aus Symmetriegründen zwei Typen von Pt-Atomen zu unterscheiden: Die Atome, die auf den Eckpunkten der Einheitszelle (EZ) sitzen und die beiden Atome, die in der EZ liegen. Bei fcc-Adsorption

relaxieren die Atome, die auf den Eckpunkten sitzen, deutlich weiter von der Position des H-Atoms weg (0.03 \AA) als bei hcp-Adsorption (0.015 \AA). Für die Atome in der EZ wurden für fcc- und hcp-Adsorption identische Auslenkungen von 0.013 \AA gefunden.

Änderung der Austrittsarbeit

Durch die H-Adsorption wird die Austrittsarbeit erniedrigt. Experimentell wurden folgende Absenkungen für die Sättigungsbedeckung gefunden: 0.26 eV [141], 0.3 eV [153], 0.46 [171] bzw. 0.49 [172]. Feibelman [37] hingegen erhält eine deutlich stärkere Erniedrigung von 0.72 eV . Diese deutliche Abweichung zum Experiment erklärt Feibelman einerseits mit möglichen Verunreinigungen der Pt-Oberfläche in Quelle [141] und andererseits mit einer wohlmöglich fehlerhaften Strukturoptimierung im Rahmen des LCAO Verfahrens, die die Austrittsarbeit deutlich beeinflusst. In dieser Arbeit wird eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 0.46 eV bei Adsorption einer vollen ML berechnet. Diese Absenkung stimmt mit den experimentellen Arbeiten [171, 172] gut überein, sodaß für die Absenkung der Austrittsarbeit als Funktion der Bedeckung folgender linearer Zusammenhang gefunden werden konnte:

$$\Phi [\text{eV}] = 5.737 - 0.459 \Theta \quad . \quad (5.5)$$

Die entsprechende Steigung der aus Quelle [37] entnommenen Daten ist -0.724 eV .

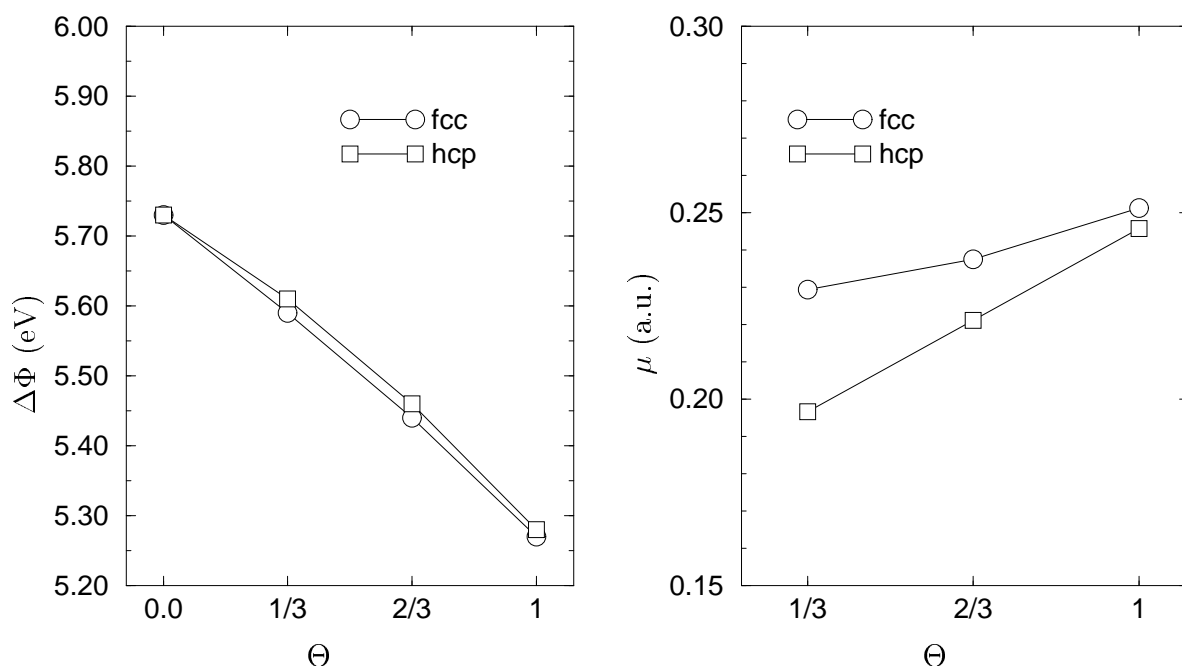


Abbildung 5.5: Änderung der Austrittsarbeit und Dipolmomente. Bei den Rechnungen wurde das GGA-XC-Potential verwendet.

Berechnung der Adsorptionsenergien

Die Adsorptionsenergien ergeben sich aus der Differenz der Energien von H-bedeckter zu reiner Oberfläche und Energie des H-Atoms.

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N}(E_{\text{H:Pt(111)}} - E_{\text{Pt(111)}} - NE_{\text{H}}) \quad , \quad (5.6)$$

wobei N die Gesamtzahl der adsorbierten H-Atome in der EZ ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt: Die Adsorptionsenergien variieren nur schwach als Funktion des Bedeckungsgrades, die höchste Adsorptionsenergie wurde für die $\frac{2}{3}$ -Bedeckung gefunden. Diesen Daten zeigen auch, daß der fcc-Platz der - allerdings maximal um 91 meV - bevorzugte Adsorptionsplatz ist. Feibelman und Hamann [142] (FH) berechneten eine Energiedifferenz zwischen fcc- und hcp-Position für eine 1-ML-Bedeckung auf Pt (111) von 0.2 eV mit Hilfe von DFT-LDA und FP-LAPW. Dabei zu berücksichtigen ist, daß in den Berechnungen von FH die Oberfläche durch dreilagiges slab-System modelliert wurde. Auch wurde bei diesen Berechnungen die Struktur des Substrats nicht optimiert. Weiterhin unterscheiden sich die von FH gewählten Eingabeparameter von denen, die hier gewählt wurden (weniger \mathbf{k} -Punkte in der IBZ, geringere Abschneideenergie für die FP-LAPW-Wellenfunktionen).

		$\Theta = 1$	$\Theta = \frac{2}{3}$	$\Theta = \frac{1}{3}$
E_{adsorp} (eV)	fcc	-2.510	-2.699	-2.543
	hcp	-2.433	-2.642	-2.452
$E_{\text{fcc}} - E_{\text{hcp}}$ (eV)		0.077	0.058	0.091

Tabelle 5.6: Adsorptionsenergien pro H-Atom sowie als Funktion der Bedeckung. Weiterhin die Differenz der Adsorptionsenergie von fcc- und hcp-Adsorption als Maß für die energetische Stabilisierung des fcc-Platzes. Bei den Rechnungen wurde das GGA-XC-Potential verwendet.

5.1.3 Berechnung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wird in dieser Arbeit nach Gleichung (5.4) berechnet. Also muß zunächst die Oberflächenenergie γ berechnet werden:

$$\gamma = \frac{1}{2}(E_{\text{slab}} - NE_{\text{FK}}) \quad . \quad (5.7)$$

Hierbei ist E_{slab} die Energie der Oberflächenrechnung mit N Atomen und E_{FK} die Energie pro Atom der Festkörperrechnung. Der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, daß zwei Oberflächen berechnet werden. Daraus ergibt sich die Oberflächenenergie der Pt (111)-Oberfläche zu $0.095 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ (GGA) bzw. $0.125 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ (LDA). Needs und Mansfield [150] erhalten dazu im Vergleich $\gamma = 0.137 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ in einer PPW-Rechnung (LDA). Die gleiche Quelle gibt als experimentellen Wert $\gamma = 0.159 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ an.

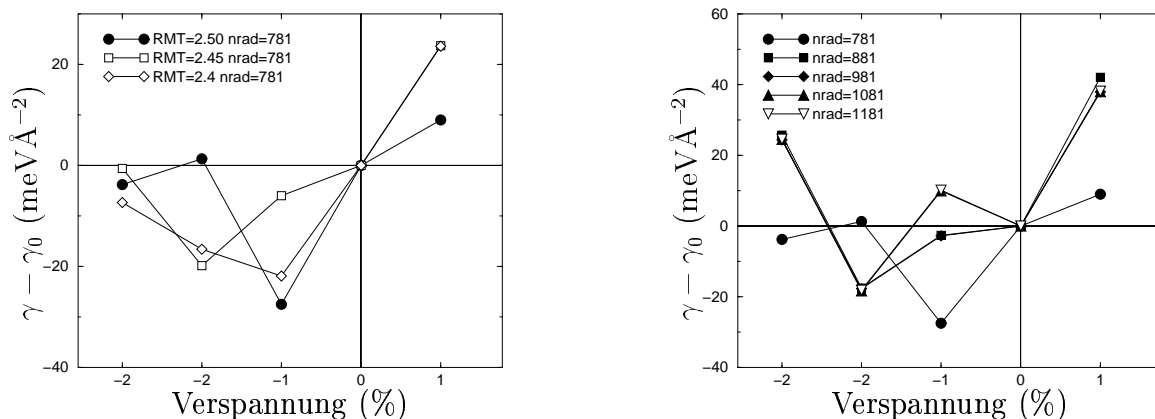


Abbildung 5.6: Test der Eingabeparameter für die Berechnung der Oberflächenspannung: Das linke Teilbild zeigt die Variation des MT-Radius bei festgehaltener Zahl von radialen Gitterpunkten innerlich des MT und festgehaltenem $R_{MT} |K|_{max}$ -Parameters (dient zur Anpassung der Abschneideenergie bei variierenden MT-Radien). Das rechte Teilbild zeigt die Variation der radialen Gitterpunkte für den in dieser Arbeit verwendeten MT-Radius von 2.5 bohr (781 Gitterpunkte ist der für die Strukturoptimierung als auskonvergiert gefundene Wert, für die Berechnung der Oberflächenspannung reicht dies aber nicht aus.).

Zur Berechnung der Oberflächenspannung mußten neue Testrechnungen gemacht werden. Der Grund hierfür ist, daß in dieser Arbeit die Oberflächenspannung durch eine laterale Verzerrung der EZ berechnet wurde. Die MT-Radien werden dabei konstant gehalten, wodurch das Verhältnis von Volumen von Zwischen- und MT-Bereich variiert. Dadurch verändert sich auch der Anteil der Elektronendichte, der sich innerhalb der MT's befindet. Die Abschneideenergie der LAPW-Funktionen mußte erhöht und das radiale Gitter innerhalb der MT's verfeinert werden. Als Parameter wurden letztendlich $R_{MT} = 2.5$ bohr, 1081 radiale Gitterpunkte und eine Abschneideenergie von 16.5 Ry verwendet.

Abbildung 5.7 zeigt die Änderung der Oberflächenenergie als Funktion der lateralen Verspannung für die reine Pt (111)-Oberfläche. Auf der x -Achse ist die Verzerrung relativ zur unverzerrten Oberflächenelemente in Prozent angegeben. Die gerechneten Gesamtenergien sind als Punkte in den Graph eingezeichnet, durch diese ist ein Polynom dritten Grades angepaßt (durchgezogene Linie). Die Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung ergibt sich aus der Steigung des Polynoms bei Verzerrung null. Diese Steigung ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Oberflächenspannung der reinen Oberfläche ist nach dieser Rechnung kontrahierend; die Steigung der Ausgleichsparabel an die berechneten Punkte, also die Änderung der Oberflächenenergie nach der Verzerrung, $\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} |_{\epsilon=0}$, ist positiv. Die Energiedifferenz ΔE zwischen dem Punkt „Verzerrung null“ und dem Minimum dieser Kurve (Verzerrung von -0.95 %) liegt bei $0.019 \text{ eVÅ}^{-2}/\text{Atom}$.

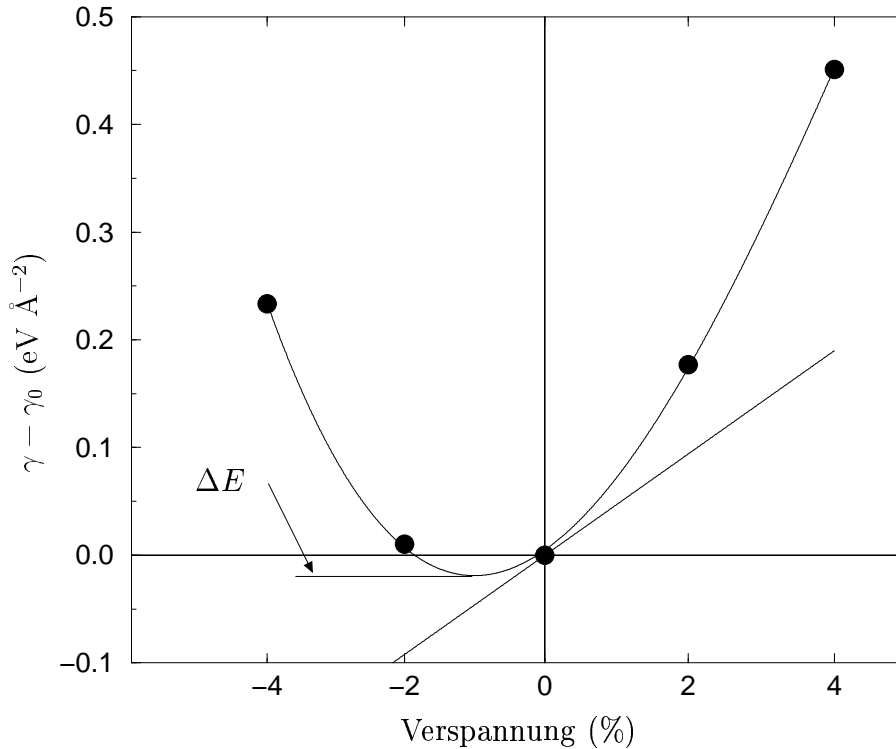


Abbildung 5.7: Oberflächenenergie als Funktion der lateralen Verspannung für die reine Pt (111)-Oberfläche. Die Oberflächenenergie der unverzerrten Oberfläche ist auf null gesetzt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Werte für $\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}|_{\varepsilon=0}$ sind $0.339 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (GGA) und $0.233 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA). Daraus ergibt sich die Oberflächenspannung der reinen Pt (111)-Oberfläche zu $0.434 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (GGA) bzw. $0.358 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA). Im Vergleich dazu berechnet Feibelman [37] die Oberflächenspannung der reinen Pt (111)-Oberfläche zu $\tau = 0.392 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA) und Needs und Mansfield [150] erhalten in einer PPW-Rechnung eine Oberflächenspannung von $\tau = 0.350 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA).

Die hier erzielten LDA-Resultate sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Needs und Mansfield [150] sowohl hinsichtlich Oberflächenenergie als auch Änderung derselben mit der Verzerrung: $\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}|_{\varepsilon=0} = 0.233 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA, diese Rechnung) und $0.213 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$ (LDA, Needs und Mansfield [150]).

Abbildung 5.8 faßt die Ergebnisse für die H-bedeckten Oberflächen zusammen. Zu diesen Rechnungen ist eine Vorbemerkung zu machen: In den vorgestellten Rechnungen zerstören die $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -Bedeckung die dreifache Rotationssymmetrie der Oberfläche. Demzufolge sollte die Oberflächenspannung anisotrop sein; eine Berechnung der Oberflächen durch uniaxiale Verzerrung ist also im Prinzip nicht gerechtfertigt. Needs und Rajagopal [149] berechneten den Oberflächenspannungstensor für $\frac{1}{3}$ -ML

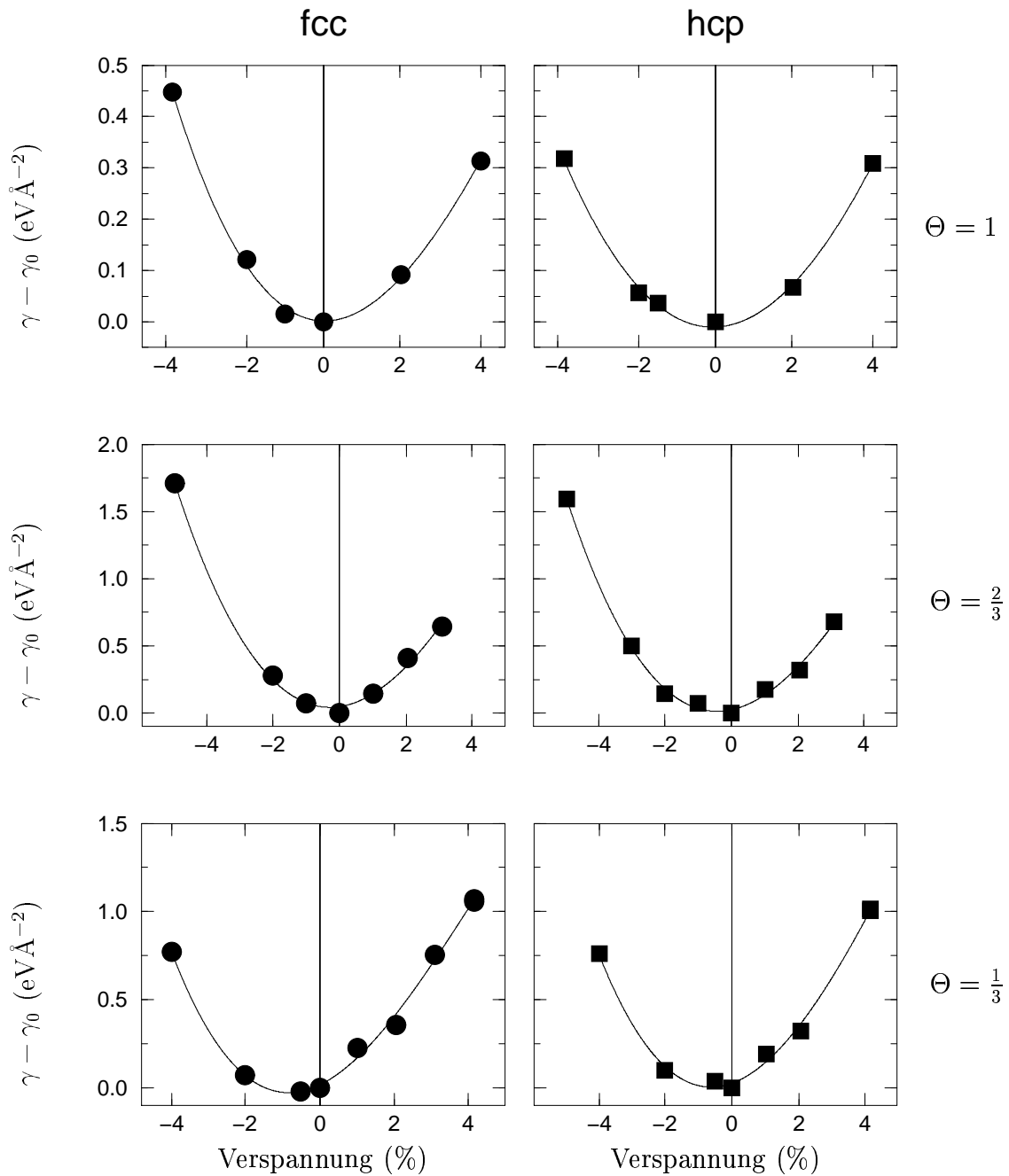


Abbildung 5.8: Oberflächenenergie als Funktion der lateralen Verspannung für die H-bedeckte Pt(111)-Oberfläche. Kreise: Wasserstoff in der fcc-Position, Quadrate: Wasserstoff in der hcp-Position. Durchgezogene Linien: Kubische Anpassung an die gerechneten Werte. Die Oberflächenenergien der unverzerrten Oberflächen sind jeweils auf null gesetzt.

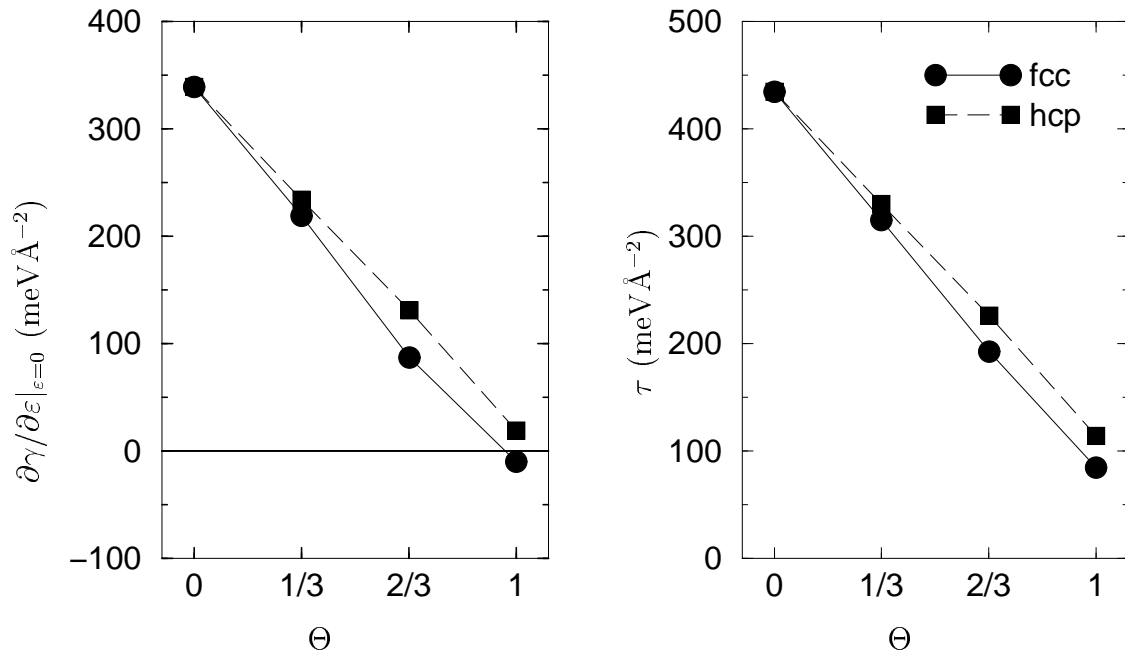


Abbildung 5.9: Änderung der Oberflächenenergie mit der Verzerrung, $\partial\gamma/\partial\varepsilon|_{\varepsilon=0}$, (linkes Teilbild) und Oberflächenspannung τ (rechtes Teilbild) als Funktion der H-Bedeckung.

K adsorbiert auf Al(111)². Sie fanden dabei eine vernachlässigbare Anisotropie der Oberflächenspannung. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage, ob die Anisotropie vernachlässigbar ist, nur indirekt klärbar: Bekannt ist, daß Wasserstoff eine lineare Abnahme der Oberflächenspannung bewirkt [37]. Die hier berechneten Punkte für die 1-ML-Bedeckung und die reine Oberfläche weisen Isotropie auf, da bei diesen Oberflächen die dreifache Rotationssymmetrie vorliegt. Weichen die durch uniaxiale Verzerrung berechneten Oberflächenspannungen der $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckungen nicht signifikant von der Geraden ab, die durch die beiden Systeme „reine Oberfläche“ und „1-ML-Bedeckung“ gegeben sind, so ist dies ein deutlicher Hinweis dafür, daß auch für die H-Adsorption Anisotropie-Effekte keine entscheidende Rolle spielen.

Bei den Rechnungen zur H-bedeckten Oberfläche werden auch Punkte für Verzerrungen kleiner als $\pm 1\%$ gezeigt. Diese zeigen eine stärkere Abweichung vom angepaßten kubischem Polynom als die restlichen Punkte. Grund hierfür sind Variationen des reziproken Gitters, die sich insbesondere für kleine Verzerrungen deutlich auswirken. Die aus den kubischen Anpassungen abgeleiteten Werte für $\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}|_{\varepsilon=0}$ sind hier nicht in die Graphen eingetragen, sondern im linken Teil von Abbildung 5.9 als Funktion der H-Bedeckung dargestellt. Dadurch kann besonders gut verdeutlicht werden, wie die H-Adsorption die Oberflächenspannung erniedrigt und wie sich fcc- und hcp-Adsorption unterscheiden. Für beide Adsorptionsplätze nimmt $\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}|_{\varepsilon=0}$ monoton mit der H-Bedeckung ab. Hierbei ist es so, daß die fcc-Adsorption jeweils zu einer geringeren

²Die von ihnen verwendete Methodik ermöglicht eine direkte Auswertung des Spannungstensors

Steigung führt. Bei 1-ML-Bedeckung weist der fcc-Platz sogar eine negative Steigung auf; eine expansive Verzerrung der Oberfläche wäre somit mit einem Gewinn an Oberflächenenergie verbunden. Der rechte Teil von Abbildung 5.9 zeigt die Oberflächenspannung als Funktion der H-Bedeckung.

Die so abgeliterten Werte für die Oberflächenspannung sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Aus diesen Werten ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Bedeckung (GGA-Rechnung):

$$\tau[\text{meV } \text{Å}^{-2}] = 434 - 354 \Theta \quad (\text{fcc-Adsorption}) \quad (5.8)$$

$$\tau[\text{meV } \text{Å}^{-2}] = 434 - 317 \Theta \quad (\text{hcp-Adsorption}) \quad (5.9)$$

Aus den Daten der Arbeit von Feibelman [37] ergibt sich der folgende Zusammenhang (LDA-Rechnung, berechnete Bedeckungen: $\frac{1}{4}$ -ML, $\frac{3}{4}$ -ML und 1-ML):

$$\tau[\text{meV } \text{Å}^{-2}] = 392 - 286 \Theta \quad (\text{fcc-Adsorption}) \quad (5.10)$$

		$\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon} _{\varepsilon=0}$ (meVÅ ⁻²)	τ (meVÅ ⁻²)
reine Oberfläche		339	434
$\frac{1}{3}$ -ML	fcc	219	315
	hcp	234	330
$\frac{2}{3}$ -ML	fcc	87	182
	hcp	131	226
1-ML	fcc	-10	84
	hcp	19	114

Tabelle 5.7: Berechnete Oberflächenspannungen der reinen und H-bedeckten Pt (111)-Oberfläche. Die Oberflächenspannungen ergibt sich nach der Gleichung $\tau = \frac{1}{A} \frac{\partial(\gamma A)}{\partial\varepsilon} = \gamma + \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}|_{\varepsilon=0}$.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Will man die Frage nach den Gründen der energetischen Stabilisierung des fcc-Platzes klären, sieht man sich einem prinzipiellem Problem gegenübergestellt: In der DFT ist die Energiedifferenz zwischen fcc- und hcp-Platz durch den Ausdruck

$$\Delta E_{\text{fcc-hcp}} = E[n_{\text{fcc}}] - E[n_{\text{hcp}}] \quad (5.11)$$

gegeben. Der elektronische Beitrag zur Gesamtenergien $E[n]$ setzt sich aus kinetischem Energiebeitrag T_s , dem elektrostatischem Energiebeitrag E_{es} und dem Beitrag des XC-Potentials E_{xc} zusammen. Um die Ergebnisse zu diskutieren, stehen prinzipiell zwei Wege offen. Einerseits können die Unterschiede von n_{fcc} zu n_{hcp} untersucht werden. Dadurch kann ein Eindruck über mögliche Differenzen im Energiebeitrag des effektiven Potentials in $E[n]$ gewonnen werden. Andererseits können die lokalen Zustandsdichten für fcc- und hcp-Adsorption verglichen werden um dadurch Unterschiede in den Einteilchenenergien auszumachen. Beide Wege sind mit grundsätzlichen Problemen verbunden, die bereits jetzt erwähnt werden sollen.

Das Problem besteht einfach gesagt darin, daß durch die selbstkonsistente Verknüpfung in der DFT von effektivem Potential und Elektronendichte eine solche Trennung beider Energiebeiträge nicht ohne weiteres möglich ist.

Wie von Skriver [173, 174] diskutiert, sind die Einteilchenenergien allein dann für die Energieunterschiede zwischen zwei Systemen relevant, wenn die Potentiale beider Systeme vergleichbar sind. Er zeigt, daß die Energieunterschiede zwischen zwei Kristallstrukturen im Rahmen einer *atomic sphere approximation* (ASA) sehr gut durch den Ausdruck

$$\Delta E_{\text{A-B}} = E[n_{\text{A}}^{\text{tr}}] - E[n_{\text{B}}^{\text{sc}}] \quad (5.12)$$

angenähert werden kann. Dabei ist n_{B}^{sc} die im Rahmen der ASA selbstkonsistent berechnete Elektronendichte des Systems B. Die Elektronendichte des Systems A, n_{A}^{tr} , ist durch das eingefrorene Potential des Systems B in Struktur A gegeben. Skriver zeigt, daß dann die Energiedifferenz $\Delta E_{\text{A-B}}$ durch die Differenz der Einteilchenenergien

$$\Delta E_{\text{A-B}} = \sum_i f_i \epsilon_{\text{A}}(i) - \sum_i f_i \epsilon_{\text{B}}(i) \quad (5.13)$$

gegeben ist. Ein solcher Ansatz ist im Rahmen der FP-LAPW-Methode praktisch nur äußerst schwer durchführbar.

5.2.1 Diskussion der Änderungen der Elektronendichten

Abbildung 5.10 zeigt Änderungen der Elektronendichten für die 1-ML-, $\frac{2}{3}$ -ML und $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung von Wasserstoff adsorbiert in der fcc- und der hcp-Position. Da die H-Adsorption die Geometrie des Substrats ändert, wurde die Elektronendichte der reinen Oberfläche selbstkonsistent berechnet, in der die Atompositionen auf die Positionen

der H bedeckten Oberfläche fixiert wurden. Bereiche, die von Elektronendichte entleert sind, sind schraffiert unterlegt. Die Konturlinien decken den Bereich von ± 0.05 bis $\pm 0.30 \text{ bohr}^{-3}$ ab, die Schrittweite zwischen den Konturlinien ist $\pm 0.05 \text{ bohr}^{-3}$. Die Positionen der Pt-Atome ist durch Quadrate verdeutlicht, die der H-Atome durch Diamanten.

Zunächst fällt auf, wie stark sich die Änderungen der Elektronendichten für fcc- und hcp-Adsorption für eine spezielle Bedeckung ähneln. Für beide Bedeckungen finden sich folgende Gemeinsamkeiten: Am Ort des H-Atoms zeigt sich eine starke Elektronenanhäufung, die leicht zur Oberfläche hin ausgerichtet ist. Oberhalb des H-Atoms liegt ein von Elektronen entleerter Bereich. Auch die Änderungen der Elektronendichte der Pt-Atome der ersten und zweiten Lage ist praktisch identisch für beide Adsorptionsplätze. Zur Position des H-Atoms hin gerichtet findet man einen keulenartigen Bereich, der von Elektronen entleert ist; Ursache dafür ist eine Entleerung von d_{xz} -, d_{yz} -Zuständen. Deutlich sichtbar ist auch die entsprechende keulenartige Entleerung, die genau von der Position des H-Atoms weg zeigt. Weiterhin sieht man oberhalb und unterhalb des Pt-Atoms der ersten Oberfläche eine Elektronenanhäufung, die einer verstärkten Besetzung von $d_{3z^2-r^2}$ -Zuständen zuzuschreiben ist. Die Änderungen der Elektronendichte der Pt-Atome der zweiten Oberflächenlage ist deutlich schwächer. Hier sieht man eine Anhäufung von Elektronen, die auf die Positionen der Pt-Atome der ersten Oberflächenlage gerichtet ist und eine dazu senkrecht stehende Entleerung.

Die Änderungen der Elektronendichte der unterschiedlichen Bedeckung unterscheiden sich vor allem durch ihre Stärke. Insbesondere ist die für die 1-ML-Bedeckung weit ausgedehnten Entleerungen, die als Änderungen der Elektronendichte der s - und p -Elektronen verstanden werden kann, für die $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung deutlich schwächer ausgeprägt. Die 1-ML-Bedeckung bewirkt ebenfalls eine Entleerung zwischen den H-Atomen, die insbesondere für die $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung nicht beobachtet wird. Diese Entleerung schirmt die am Ort der H-Atome angehäuften Ladung in der Ebene senkrecht zur Oberfläche ab. Bei der $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung ist die laterale Entfernung der H-Atome untereinander offensichtlich bereits so groß, daß eine solche Abschirmung nicht erfolgt. Strukturell sind diese Änderungen der s - und p -Elektronen jedoch für beide Bedeckungen ähnlich: Es werden die Bereiche zwischen und unterhalb der Pt-Atome der ersten Oberflächenlage entleert. Ebenfalls findet man eine Entleerung direkt oberhalb der H-Atome. Diese Entleerung ist die Ursache dafür, daß sich bei der H-Adsorption eine Absenkung der Austrittsarbeit findet, obwohl das chemisorbierte H-Atom elektronegativer ist.

Trotz großer Ähnlichkeiten der Änderungen der Elektronendichte von fcc- und hcp-Adsorption geben diese einen Hinweis, weshalb sich die beiden Adsorptionsplätze energetisch unterscheiden: Bei der fcc-Adsorption weisen die entleerten d_{xz} -, d_{yz} -Zustände direkt auf das Pt-Atom der zweiten Oberflächenlage. Die Änderungen der Elektronendichte des Pt-Atoms der zweiten Lage weist eine Ladungsanhäufung auf, die direkt auf das Pt-Atom der ersten Lage gerichtet ist. Diese Situation könnte zu einem elektrostatischen Energiegewinn führen, weil die Anhäufungen und Entleerungen an Elektronendichte sich anziehend auswirken könnten. Die hcp-Adsorption hingegen zeichnet sich

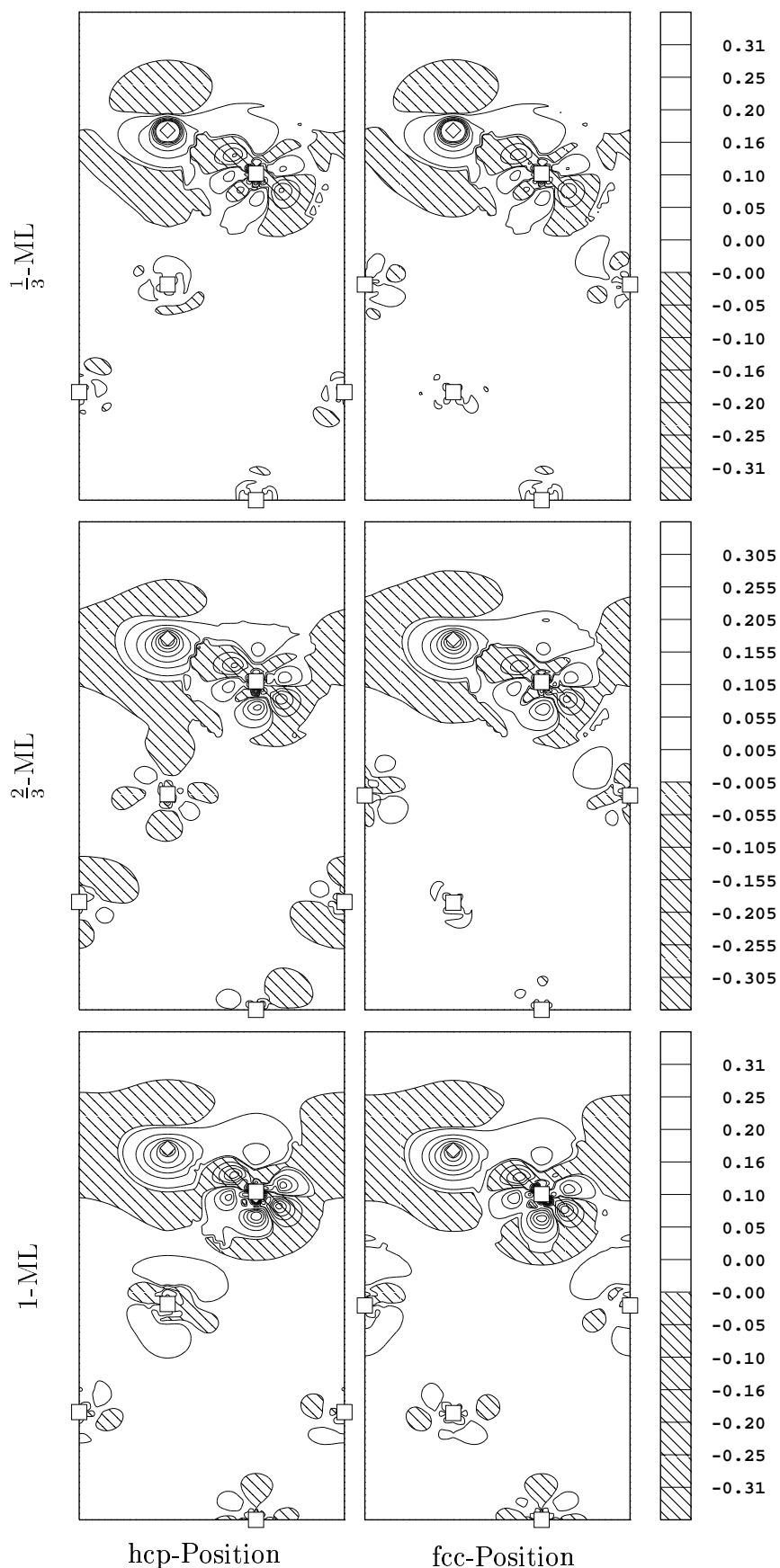


Abbildung 5.10: Änderungen der Elektronendichte der H bedeckten Pt (111) Oberfläche. Änderungen der Elektronendichte sind in bohr^{-3} angegeben. Erläuterungen siehe Text.

dadurch aus, daß die Entleerung von dem Pt-Atom der zweiten Lage weg zeigt. Die Änderungen der Elektronendichte, die auf das Pt-Atom der zweiten Lage zeigt, ist eine Ladungsanhäufung. Somit ist die hcp-Adsorption durch eine Änderungen der Elektronendichte charakterisiert, die in dieser Interpretation aus elektrostatischen Gründen gerade energetisch ungünstig anzusehen wäre.

Dieser Mechanismus erklärt auch, wieso sich bei der $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -Bedeckung die Relaxationen der Pt-Atome innerhalb der Oberfläche unterscheiden. Die fcc-Adsorption resultiert in einer elektrostatischen Anziehung zwischen Entleerung an Elektronendichte bei den Pt-Atomen der ersten und Anhäufung an Elektronendichte an den Atomen der zweiten Lage. Entsprechend führt die fcc-Adsorption zu geringeren Bindungsabständen als die hcp-Adsorption. Dies gilt nicht nur für die Auswärtsrelaxation der ersten Lage, sondern auch für den horizontalen Abstand der Pt-Atome der ersten und zweiten Lage verglichen zur reinen Oberfläche.

5.2.2 Diskussion der lokalen Zustandsdichten

Abbildung 5.11 zeigt für reine Oberfläche sowie für alle berücksichtigten H-Bedeckungen die nach den Symmetrien der d -Zustände aufgelösten lokalen Zustandsdichten der Pt-Atome der ersten Oberflächenebene. Bei der reinen Pt (111)-Oberfläche kommt es aufgrund der dreifachen Rotationssymmetrie in der Oberflächenebene zu einer Entartung der d -Zustände. Die symmetrieeinäquivalenten Gruppen der d -Zustände sind: Die senkrecht zur z -Achse stehenden $d_{3z^2-r^2}$ -Zustände, die innerhalb der x, y -Fläche lokalisierten d_{xy} - und $d_{x^2-r^2}$ -Zustände und die in 45° aus der Oberfläche herausragenden d_{xz} - und d_{yz} -Zustände. Für die $\frac{2}{3}$ -Bedeckung wird diese Entartung aufgehoben, da die dreifache Rotationssymmetrie aufgehoben wird. Trotzdem werden für diese Bedeckungen die d_{xy} - und $d_{x^2-r^2}$ - und d_{xy} - und $d_{x^2-r^2}$ -Zustände zusammengefaßt, da Änderungen relativ zur reinen Oberfläche diskutiert werden.

Abbildung 5.11 ist entsprechend dem Bedeckungsgrad von Wasserstoff geordnet. Abbildung 5.11a) zeigt die reine Oberfläche, Abbildung 5.11b) die $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung, Abbildung 5.11c) die $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung und Abbildung 5.11d) schließlich die 1-ML-Bedeckung. Es handelt sich in allen Fällen um Wasserstoff adsorbiert in der fcc-Position. Für die H-bedeckten Oberflächen sind weiterhin die H s -Zustände in gestrichelten Linien eingezeichnet und zwar zusammen mit den d -Zuständen des Substrats, bei denen sich eine Hybridisierung zeigt. Dies sind in erster Linie die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände, aber auch bei den d_{xz} -, d_{yz} -Zuständen findet man eine, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägte, Überlappung mit den H-Zuständen. Die $d_{x^2-y^2}$ -Zustände hybridisieren nicht mit den H-Zuständen, was aufgrund der räumlichen Ausprägung dieser Zustände plausibel ist. Vielmehr wird beobachtet, daß ein Teil des bindenden Spektrums verschwindet. Reicht das Spektrum der $d_{x^2-r^2}$ -Zustände der reinen Oberfläche bis -7 eV, so beginnt dieses für die mit 1-ML H bedeckte Oberfläche erst bei -5 eV.

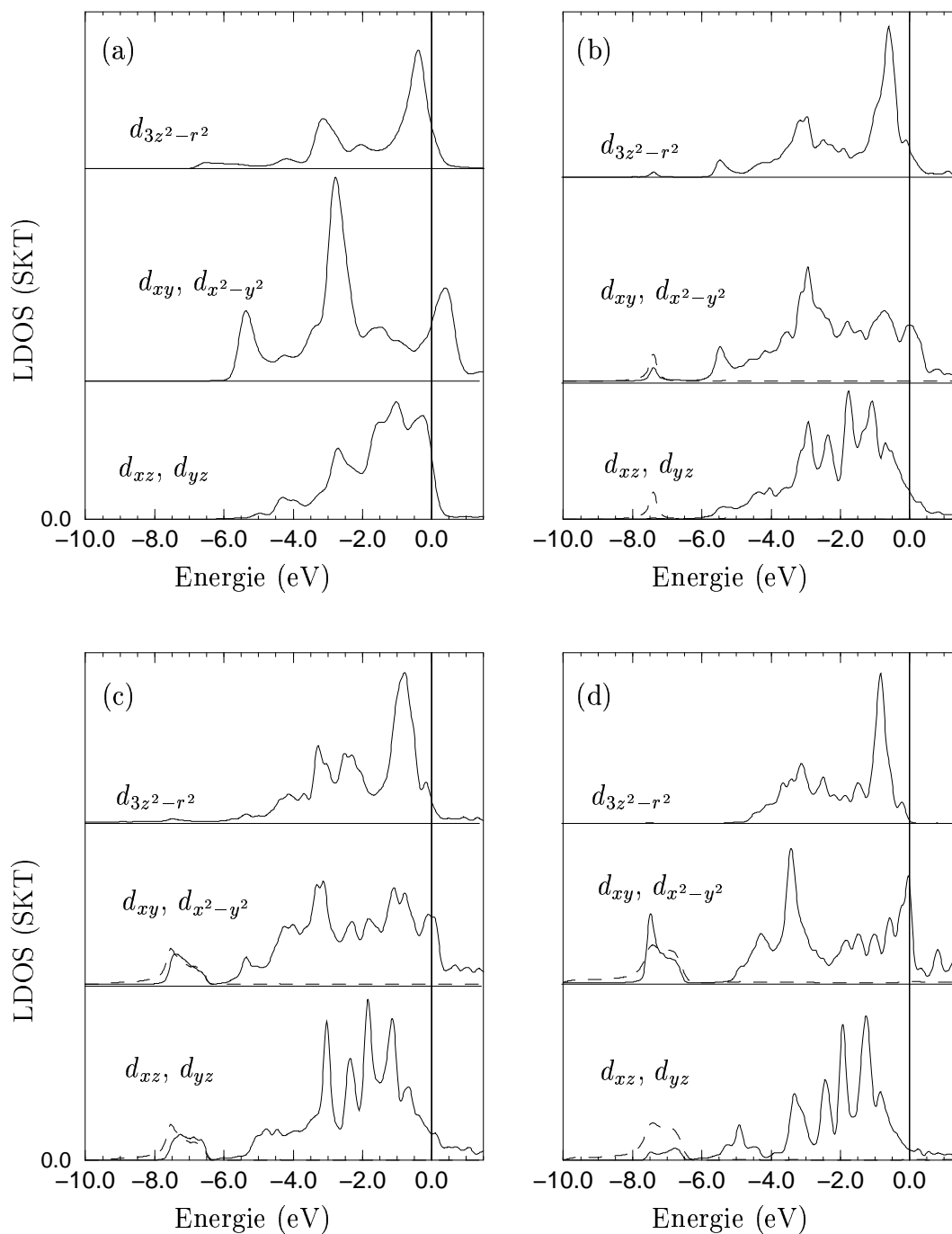


Abbildung 5.11: Nach Symmetrien aufgelöste lokale Zustandsdichte der äußersten Pt-Lage. Teilbild (a): reine Oberfläche, Teilbild (b): 1-ML H an der fcc-Position adsorbiert. Teilbild (c): $\frac{2}{3}$ -ML H an der fcc-Position adsorbiert und Teilbild (d): $\frac{1}{3}$ -ML H an der fcc-Position adsorbiert. Die H s -Zustände (gestrichelte Linie) werden zusammen mit den d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zuständen und den d_{xz} -, d_{yz} -Zuständen des Substrats gezeigt.

Ein für alle d -Symmetrien gemeinsames Merkmal bei der H-Adsorption ist die Besetzung von Zuständen, die bei der reinen Oberfläche knapp oberhalb der Fermienergie liegen. Die Sequenz von in Abbildung 5.11 zeigt deutlich die Bedeckungsabhängigkeit dieser zusätzlichen Besetzung. Wie bereits erwähnt, haben die d -Zustände nahe der Fermienergie für Pt stark antibindenden Charakter. Entsprechend sollte eine Besetzung dieser Zustände für schwächere Bindungen innerhalb des Substrates verantwortlich sein. Die deutlichste Schwächung würden nach dieser Überlegung die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände der ersten Lage erfahren, da sich bei der reinen Oberfläche oberhalb der Fermienergie eine Spitze zeigt, die sich bei zunehmender Bedeckung mit Wasserstoff immer weiter zur Fermienergie hin verschiebt. Da die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände für die Bindung in der ersten Oberflächenlage verantwortlich sind, ist diese Beobachtung konsistent mit der gefundenen bedeckungsgradabhängigen Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Weiterhin findet man bei den d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zuständen der reinen Oberfläche eine ausgeprägte Spitze bei -2.75 eV. Wird H adsorbiert, wird die Position zu -3.5 eV abgesenkt und die Intensität deutlich verringert. Um den zugrundeliegenden Mechanismus zu erläutern, wird in Abbildung 5.12 die Bandstruktur der LDOS der d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände gegenübergestellt. In der Bandstruktur werden die Eigenwerte der Oberflächenrechnung als Kreise dargestellt. Der Radius dieser Kreise entspricht der LDOS-Zerlegung: Je größer der Radius, desto deutlicher ist der d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Charakter dieses Zustandes innerhalb der MT-Kugel der ersten Lage. Für die reine Oberfläche findet man in einem Energieintervall um die Spitze herum Zustände mit wesentlichem d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Charakter einerseits nahe am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und andererseits nahe am \bar{K} -Punkt. Hierbei liegen die Zustände nahe am \bar{K} -Punkt in einer Lücke der projizierter Bandstruktur des Volumens, diese Zustände mischen somit nicht mit den Volumenbänder, sind also Oberflächenzustände. Wird 1-ML Wasserstoff adsorbiert, findet man keine Zustände mehr in dieser Lücke, die Zustände nahe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes hingegen bleiben praktisch unverändert. Der beobachtete Intensitätsverlust läßt sich damit auf das Verschwinden der Oberflächenzustände am \bar{K} -Punkt zurückführen. Die H-Adsorption bewirkt, daß Oberflächeneigenschaften des Substrats in den Hintergrund gedrängt werden und die Oberfläche in elektronischer Hinsicht dem Volumen ähnlicher wird (man beachte die Struktur der d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände der reinen Oberfläche in der zweiten Lage).

Bei der H-bedeckten Oberfläche findet man ein zusätzliches Band, daß vollständig unterhalb der Volumenbandstruktur verläuft. Nahe dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt folgt die Dispersion dieses Bandes den tiefliegenden s -Zuständen des Substrats. Im Bereich um den \bar{M} - und \bar{K} -Punkt herum hat das Band einen deutlichen d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Charakter. Energetisch fällt dieser Bereich mit dem Bereich in der LDOS zusammen, bei dem die Hybridisierung mit den H-Zuständen beobachtet wurde.

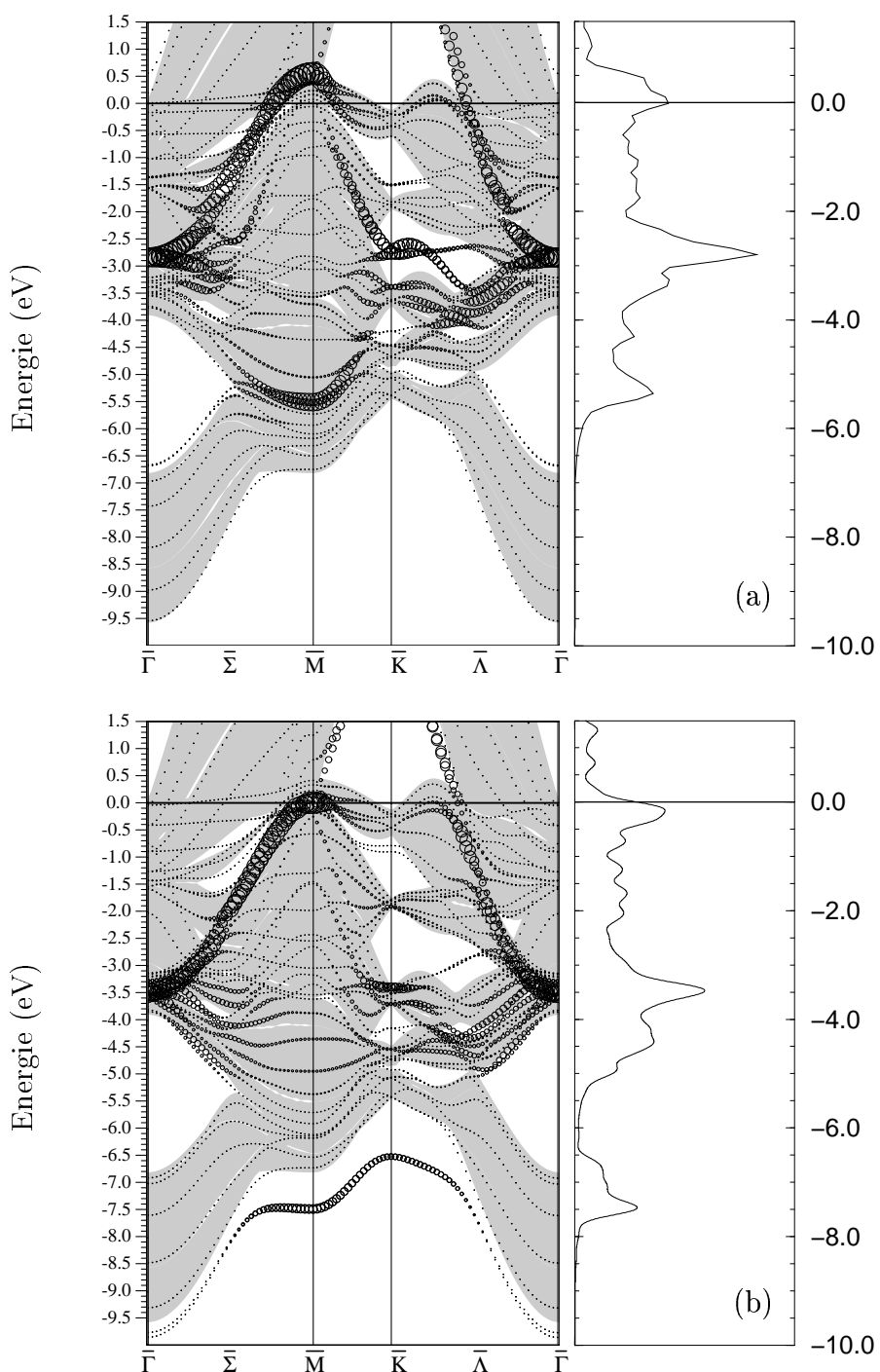


Abbildung 5.12: Bandstruktur (linker Bildteil) und LDOS (rechter Bildteil) der (a) reinen und (b) der mit 1-ML Wasserstoff bedeckten Oberfläche (fcc Adsorption). Es wird die LDOS der Zustände mit Lokalisierung in der ersten Oberflächenebene und $d_{x^2+y^2}$ -, d_{xy} -Symmetrie gezeigt. Für die Bandstruktur wurde dieselbe Analyse durchgeführt, dort entspricht der Radius der Kreise dem Grad der Lokalisierung. Die Bänder des Festkörpervolumens sind in grau unterlegt.

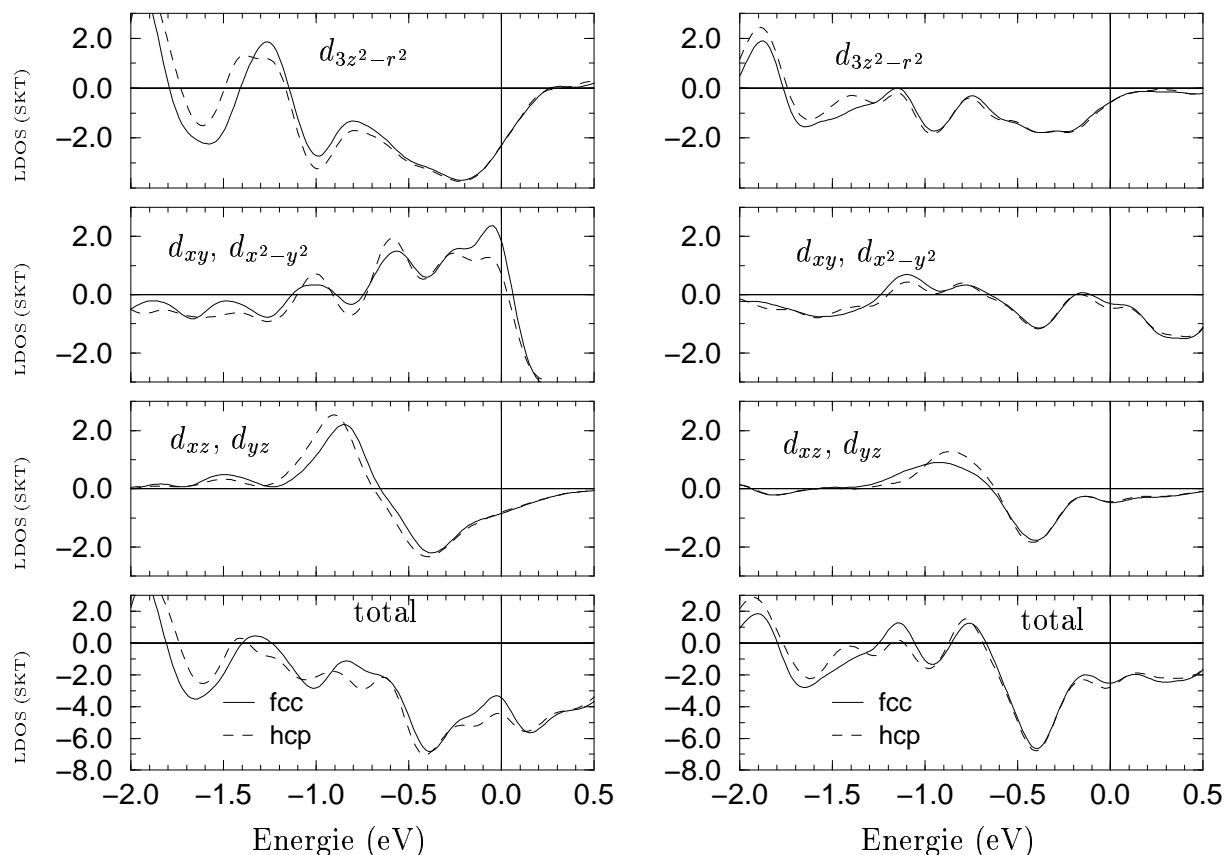


Abbildung 5.13: Differenz der LDOS von H-bedeckter zu reiner Oberfläche nahe der Fermienergie. Linkes Teilbild: 1-ML-Bedeckung. Rechtes Teilbild: $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die fcc-Adsorption, die gestrichelten die hcp-Adsorption.

Bei der Diskussion der Ursachen der Oberflächenspannung wurde der Einfluß veränderter Besetzungen an der Fermienergie angesprochen. Dazu zeigt Abbildung 5.13 die Differenz der lokalen Zustandsdichten von adsorbatbedeckter und reiner Oberfläche. Das linke Teilbild zeigt die 1-ML-, das rechte die $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung. Für die 1-ML-Bedeckung zeigt sich eine knapp unterhalb der Fermienergie erhöhte Zustandsdichte von Zuständen mit $d_{x^2-y^2}$ -Charakter. Für die fcc-Adsorption ist diese zusätzliche Besetzung etwas höher als für die hcp-Adsorption. Dies ist in Einklang mit der für die fcc-Adsorption stärker ausgeprägten Verringerung der Oberflächenspannung: Die erhöhte Besetzung antibindender Zustände schwächt die Bindung innerhalb der Oberfläche. Die Besetzung der Zustände mit anderer Symmetrie ist knapp unterhalb der Fermienergie verringert. Interpretiert man diese Zustände als die für die Bindung zwischen erster und zweiter Oberflächenlage verantwortlich, so ist diese Veränderung der LDOS nicht konsistent mit der gefundenen Auswärtsrelaxation der ersten Oberflächenlage, da hier antibindende Zustände entvölkert werden und somit zu erwarten

wäre, daß Bindungen gestärkt würden. Die Argumentation wird weiterhin unschlüssiger wenn die Veränderungen für die $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung analysiert werden. Hier wird für die Zuständen mit $d_{x^2-y^2}$ -Charakter praktisch keine Veränderung festgestellt wohingegen sich die Zustände anderer Symmetrie qualitativ wie bei der 1-ML-Bedeckung verhalten.

Neben der zusätzlichen Besetzung von antibindenden Zuständen nahe der Fermienergie zeigen sich auch Veränderungen in den LDOS, deren Einflüsse auf die Bindung sich nur schwer quantifizieren lassen. Trotzdem wäre es wünschenswert, gesamte bzw. über den gesamten Bereich der besetzten Zustände gemittelte Veränderung der LDOS analysieren zu können. Die einfachst denkbare Größe in diesem Zusammenhang ist der Schwerpunkt der LDOS. Der Schwerpunkt sp der LDOS definiert sich als

$$sp = \frac{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) d\epsilon} \quad (5.14)$$

Hierbei ist $\rho(\epsilon)$ die lokale Zustandsdichte (LDOS) und ϵ_F die Fermienergie.

In Abbildung 5.14 sind die Schwerpunkte für die reine Oberfläche als Funktion der Verzerrung aufgetragen. Die ausgefüllten Symbole zeigen jeweils die gerechneten Punkte, die durchgezogenen Linien sind die Ausgleichsgeraden durch diese Punkte. Im linken Teilbild wurde die erste Oberflächenlage untersucht, im rechten die zweite Oberflächenlage. Dabei fällt die starke Veränderung der Zustände besonders auf, die in der Oberfläche lokalisiert sind, also die d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Zustände. Dazu zunächst einige generelle Überlegungen:

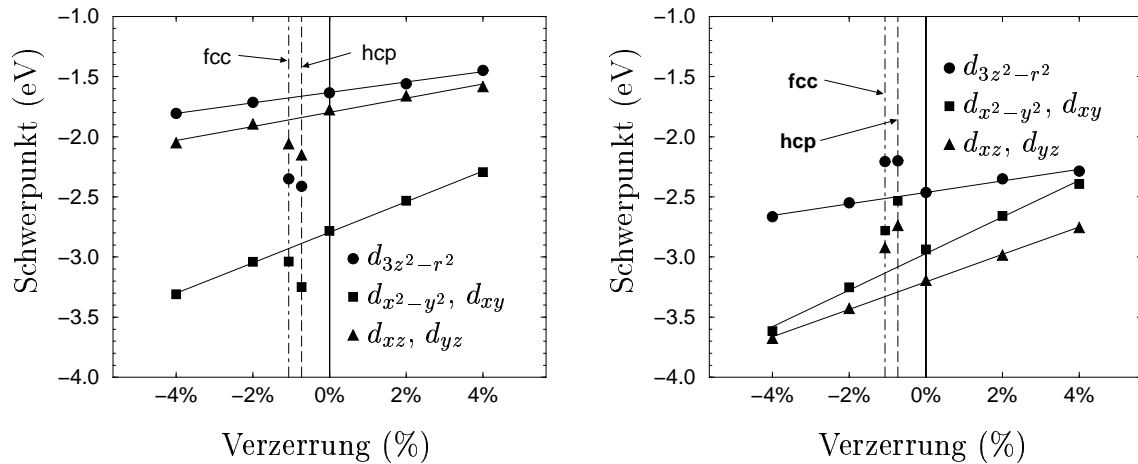


Abbildung 5.14: Schwerpunkte der LDOS für die reine und H-bedeckte Pt(111)-Oberfläche. Für die reine Oberfläche ist der Schwerpunkt als Funktion der Verspannung dargestellt (durchgezogene Linien sind Ausgleichsgeraden). Für die 1-ML-Bedeckung in fcc- und hcp-Position sind die Schwerpunkte an jeweils den Positionen angegeben, bei denen die Oberflächenspannung der verzerrten reinen Oberfläche der Oberflächenspannung der unverzerrten H-bedeckten Oberfläche entspricht. Im linken Teilbild wird die erste Oberflächenlage untersucht, im rechten die zweite.

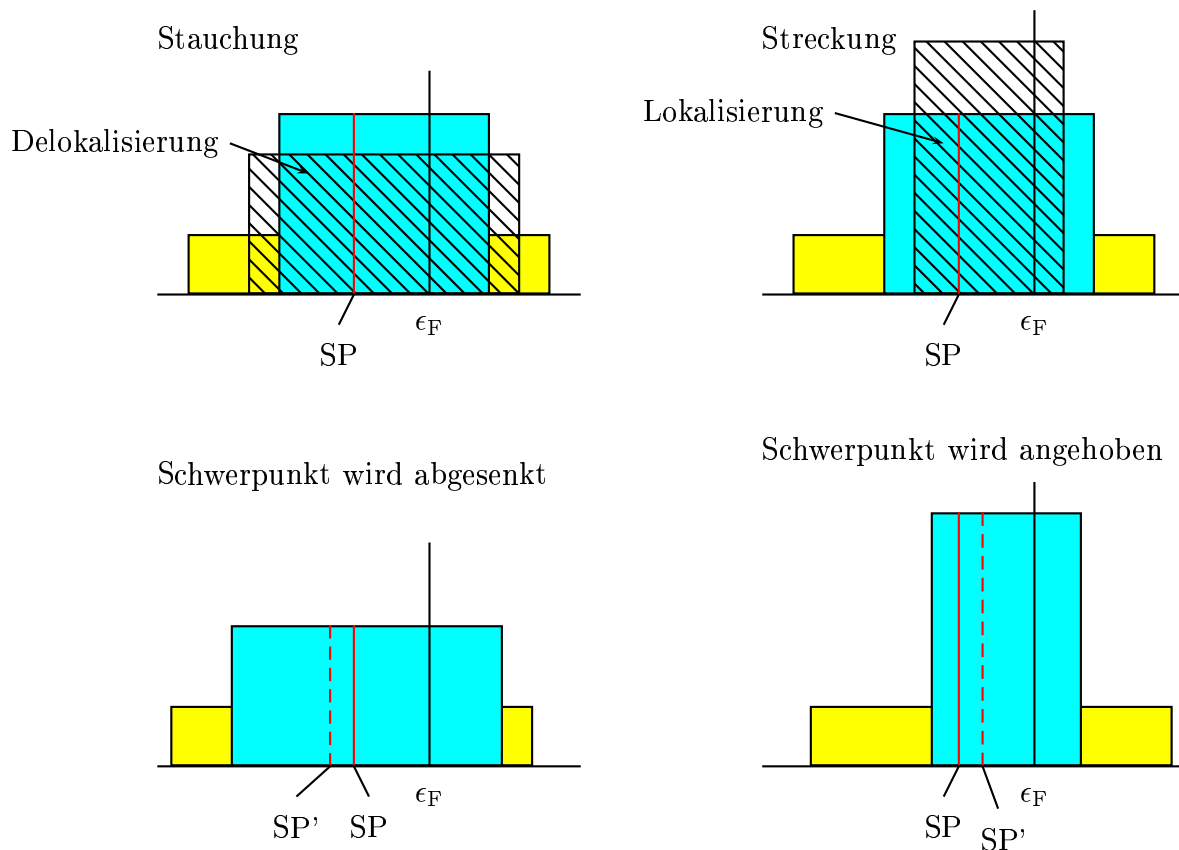


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung zur Schwerpunktsverschiebung aufgrund von Streckung und Stauchung. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Der Einfluß von Streckung und Stauchung auf den Schwerpunkt der LDOS ist in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt. Wird das System gestaucht, kommt es zu einem größeren Überlapp der Zustände. Dieser erhöhte Überlapp führt zu einer Delokalisierung, also zu einer Verbreiterung der d -Zustandsdichte. Die als dunkelgraues Rechteck verdeutlichte Zustandsdichte geht dabei in den schraffierten Bereich über (Abbildung 5.15a). Blicke nun der Schwerpunkt (SP) unverändert, unterscheidet sich die Besetzung der d -Zustände von der ungestauchten Situation: Die Besetzung wäre verringert. Bei gleicher Besetzung von d -Zuständen senkt sich unter Stauchung der Schwerpunkt ab. Dies zeigt Teilbild (b): Die ursprüngliche Position (SP) ist gestrichelt, die veränderte (SP') durchgezogen eingezeichnet. Bei Streckung kommt es zu einem entgegengesetzten Effekt; die Streckung bewirkt einen verringerten Überlapp, der eine Lokalisierung der d -Zustände hervorruft. Entsprechend verringert sich die Breite der LDOS (Teilbild c). Da die Gesamtzahl besetzter Zustände unverändert bleibt, wird dadurch der Schwerpunkt von seiner ursprünglichen Position (SP) zur Position (SP') angehoben (Teilbild d).

Die in Abbildung 5.14 gezeigten Verschiebungen der Schwerpunkte interpretierend,

sind die Zustände, deren Schwerpunkte am stärksten verändert werden, die d -Zustände, die senkrecht zur Oberfläche lokalisiert sind, also die d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Zustände. Dies entspricht den oben angestellten Überlegungen, denn der Überlapp dieser Zustände wird gerade bei lateraler Verzerrung besonders stark verändert.

In Abbildung 5.14 sind auch die Schwerpunkte der 1-ML-Bedeckung auf fcc- und hcp-Position einbezogen. Die Position auf der x -Achse entspricht gerade der Verzerrung, bei der die Oberflächenspannung der verzerrten reinen Oberfläche gleich der Oberflächenspannung der H-bedeckten Oberfläche ist. Dies suggeriert folgendes Bild: Die H-Adsorption verringert die Oberflächenspannung. Die reine Oberfläche kann nun so gestaucht werden, daß ihre Oberflächenspannung der Oberflächenspannung der adsorbatbedeckten Oberfläche entspricht. Dabei werden die Schwerpunkte der LDOS der reinen Oberfläche abgesenkt. Diese Absenkung kann nun mit der Absenkung verglichen werden, die die H-Adsorption bewirkt.

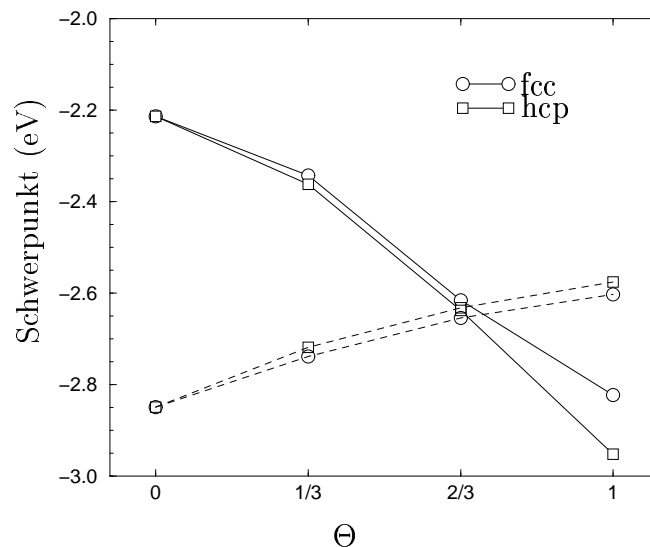


Abbildung 5.16: Absenkung der Schwerpunkte als Funktion der H-Bedeckung

In der ersten Oberflächenlage (linkes Teilbild) sind die Schwerpunkte aller Symmetrien deutlich stärker abgesenkt als bei entsprechender Verzerrung der reinen Oberfläche und zwar interessanterweise für die hcp-Adsorption stärker als für die fcc-Adsorption. Für die zweite Lage (rechtes Teilbild) sind im entgegengesetzten Trend alle Schwerpunkte deutlich angehoben. Diese Anhebung ist für die d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -Zustände sowie für die d_{xz} -, d_{yz} -Zustände bei hcp-Adsorption sichtlich stärker. Dies ergibt folgendes Bild von der Wasserstoffadsorption: Wasserstoff sättigt d -Bindungen an der Oberfläche ab, dadurch werden die d -Zustände delokalisiert. Gleichzeitig wird die Bindung zur zweiten Oberflächenlage geschwächt und dadurch Zustände in der zweiten Oberflächenlage lokalisiert. Sowohl fcc- als auch hcp-Adsorption bewirken eine Auswärtsrelaxation der ersten Oberflächenlage, wodurch die d -Zustände in der zweiten Oberflächenlage stärker lokalisiert werden. Dies kostet Energie, da die Anhebung mit einer energie-

tischen Anhebung von bindenden Zuständen verbunden ist. Bei der hcp-Adsorption bewirkt die elektrostatische Repulsion des mit Elektronen angereicherten H-Atoms zu den Pt-Atomen der zweiten Lage eine stärkere Auswärtsrelaxation der ersten Lage als für die fcc-Adsorption - mit zwei Konsequenzen: Einerseits stehen für die Bindung mit dem H-Atom mehr freie Bindungen zur Verfügung, wodurch die Schwerpunkte in der ersten Lage stärker abgesenkt werden als bei der fcc-Adsorption. Andererseits ist die Anhebung der Schwerpunkte in der zweiten Lage stärker ausgeprägt.

Abbildung 5.16 zeigt die Absenkung der Schwerpunkte als Funktion der H-Bedeckung. Hierbei wurden die Schwerpunkte der LDOS der gesamten d -Elektronen pro Substratlage gemittelt. Mit zunehmender H-Bedeckung senkt sich der Schwerpunkt der ersten Lage immer weiter ab und der Schwerpunkt der zweiten Lage wird immer weiter angehoben. Hinsichtlich der Adsorptionsplätze wird festgestellt, daß die hcp-Adsorption jeweils die stärkere Absenkung des Schwerpunktes ersten Lage und die stärkere Anhebung des Schwerpunktes der zweiten Lage bewirkt. Das oben für die 1-ML-Bedeckung diskutierte Verhalten kann somit als graduell von der H-Bedeckung abhängig angesehen werden.

Um die durch diese Überlegungen nahegelegte Bedeutung der Elektrostatik besser charakterisieren zu können, zeigt Abbildung 5.17b das senkrecht zur Oberfläche gemittelte Coulombpotential. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis für die fcc-Adsorption, die gestrichelte das für die hcp-Adsorption. Teilbild a zeigt entsprechend das XC-Potential.

Das H-Atom trägt nur äußerst gering zum XC-Potential bei. An der Position des H-Atoms ist nur ein kleiner Knick im Verlauf des Potentials zu sehen. Weiter außerhalb der Oberfläche, kurz bevor das Potential einen konstanten Wert annimmt, sieht man eine Unregelmäßigkeit, die aufgrund numerischer Ungenauigkeiten bei der Auswertung der Gradienten von n in der GGA zustande kommt. Diese bewirken nur minimale Fehler hinsichtlich der Gesamtenergie [175]. Weiterhin sind die Abweichungen zwischen fcc- und hcp-Adsorption sind äußerst gering: Ab der zweiten Oberflächenlage ist die Kurve der hcp-Adsorption geringfügig gegen die der fcc-Adsorption zur Vakuumregion hin verschoben. Dies entspricht dem geometrischen Unterschied beider Oberflächen.

Für das Coulombpotential findet man eine ähnliche Verschiebung beider Kurven, hier ist aber das Potential der fcc-bedeckten Oberfläche zur Vakuumregion hin verschoben. Der Bereich um das H-Atom ist in Teilbild b vergrößert eingesetzt. Für die hcp-Adsorption ist das Coulombpotential am Ort des H-Atoms um ca. 0.4 eV tiefer.

Die weiter oben gestellte Frage nach den Mechanismen hinter der Stabilisierung der fcc-Position kann nicht unabhängig von den Beiträgen diskutiert werden, die diese zu der Gesamtenergie liefern. Abbildung 5.18 zeigt eine Zerlegung der Gesamtenergie. In Teilbild 5.18a) ist der Beitrag des effektiven Potentials $\int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r$ zur Gesamtenergie dargestellt. Teilbild 5.18b) zeigt die Summe der Einteilchenenergien, $\sum_i f_i \epsilon_i$ (f_i sind die Besetzungszahlen). Aus beiden Beiträgen ergibt sich die kinetische Energie des Systems, $\sum_i f_i \epsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r$. Dies zeigt Teilbild 5.18c). In Teilbild 5.18d) ist schließlich die XC-Energie gezeigt, $\int v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r$. Um diese Energiebeiträge vergleichbar zu machen, wurde zunächst für die N H-Atome in der Superzelle im Fall des

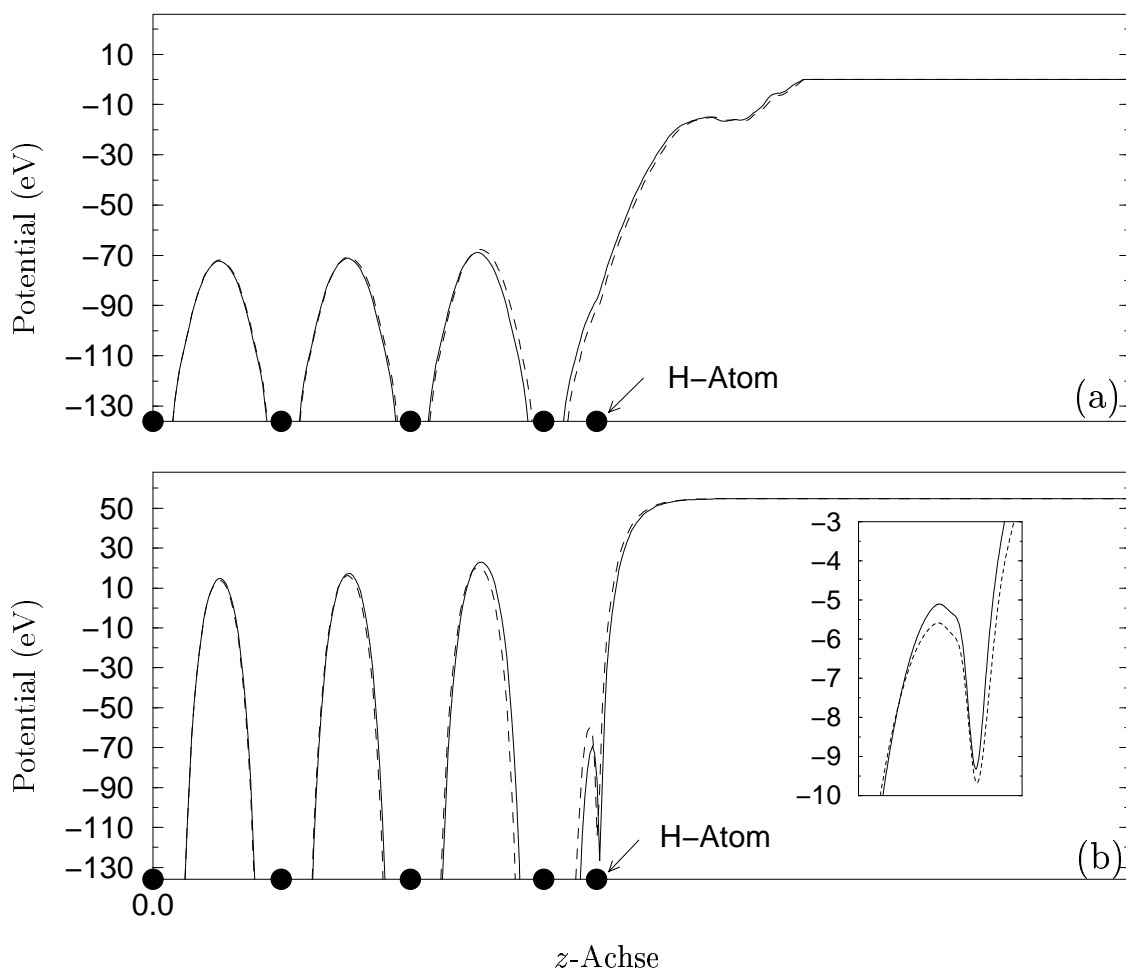


Abbildung 5.17: XC-Potential (Teilbild a) und Coulombpotential (Teilbild b) für die 1-ML-Bedeckung auf fcc- (durchgezogene Linie) und hcp-Position (gestrichelte Linie). In Teilbild b wurde der Bereich um das H-Atoms vergrößert. Die Atompositionen sind durch Kreise verdeutlicht.

Energiebeitrag des effektiven Potentials N mal der Energiebeitrag des effektiven Potentials eines isolierten H-Atoms abgezogen (entsprechend bei den Einteilchenenergien N mal die Einteilchenenergie des H-Atoms). Die so erhaltenen Energien wurden dann auf die Zahl der Atome pro Superzelle bezogen. Zur quantitativen Analyse sind die in Abbildung 5.18 aufgetragenen Werte in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Für die $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung kann graphisch kein Unterschied für fcc- und hcp-Platz ausgemacht werden. Die Werte in Tabelle 5.8 zeigen, daß für diese Bedeckung die Energiedifferenz zwischen beiden Adsorptionsplätzen praktisch allein durch die Differenz der Energiebeiträge des effektiven Potentials bestimmt ist. Für die $\frac{2}{3}$ -ML- und die 1-ML-Bedeckung stehen der Stabilisierung des fcc-Platzes durch den Energiebeitrag des effektiven Potentials Summen von Einteilchenenergien gegenüber, die für die hcp-Platz jeweils den niedrigeren Energiebeitrag liefern. Generell zeigt sich folgendes

Verhalten: Der Energiebeitrag des effektiven Potentials ist für die $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckung am höchsten, nimmt für die $\frac{2}{3}$ -ML-Bedeckung den geringsten Wert an und steigt etwas für die 1-ML-Bedeckung. Dies Verhalten spiegelt die berechneten Adsorptionsenergien als Funktion der H-Bedeckung wieder. Ein dem genau entgegengesetztes Verhalten zeigen die Summen der Einteilchenenergien.

		$\Theta = 1$	$\Theta = \frac{2}{3}$	$\Theta = \frac{1}{3}$
E_v [Ry]	fcc	-14191.0563	-14191.5061	-14190.3982
	hcp	-14190.8658	-14191.3265	-14190.4231
E_{eig} [Ry]	fcc	-36.3057	-36.2675	-36.5250
	hcp	-36.3435	-36.3081	-36.5253
E_{kin} [Ry]	fcc	14154.7506	14155.2387	14153.8732
	hcp	14154.5223	14155.0184	14153.8978
E_{xc} [Ry]	fcc	-771.6892	-772.7795	-772.7690
	hcp	-772.0183	-772.8112	-772.7102

Tabelle 5.8: Tabelle der in Abbildung 5.18 abgetragenen Werte. E_v steht für den Energiebeitrag des effektiven Potentials, E_{eig} für Summe der Einteilchenenergien, E_{kin} für kinetische Energie und E_{xc} für XC-Energie.

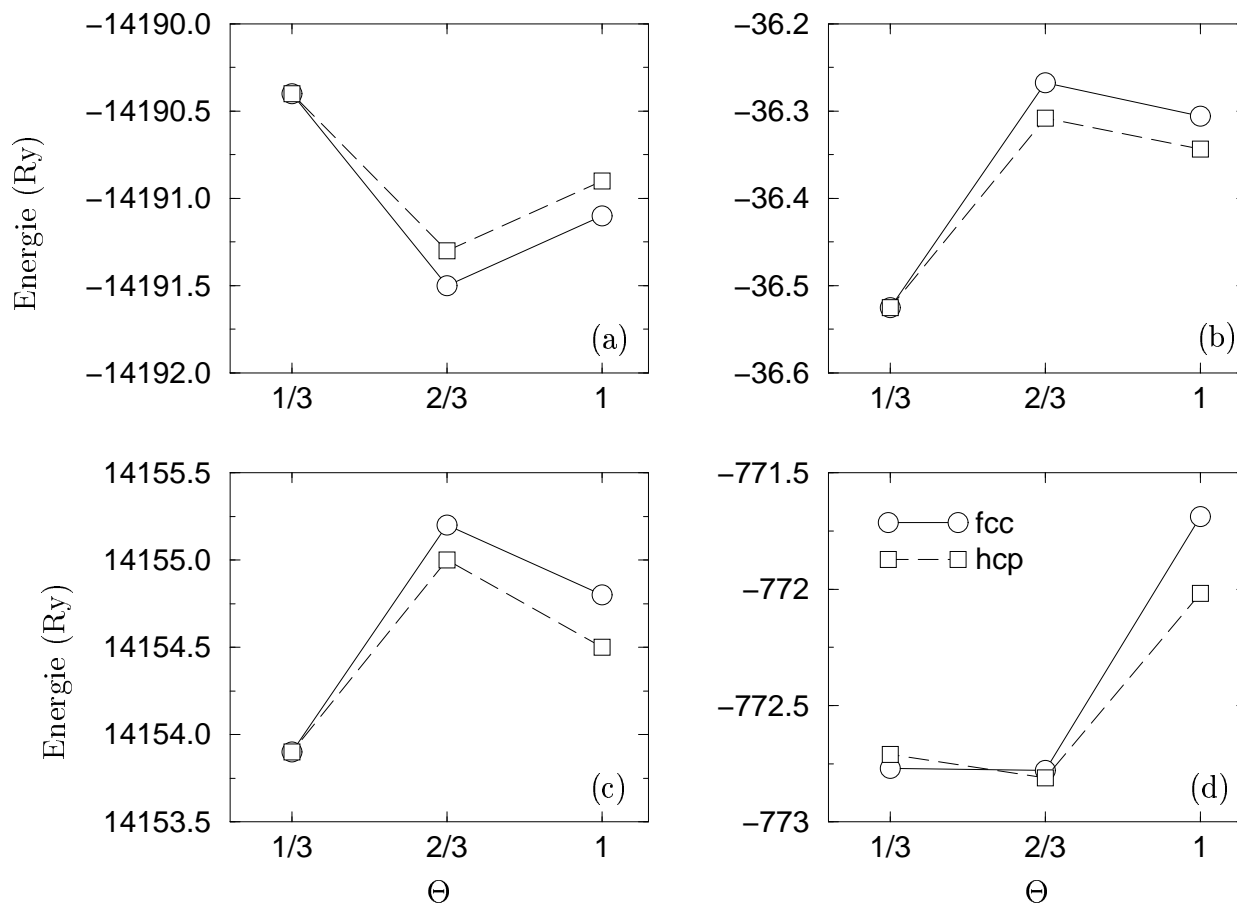


Abbildung 5.18: Energiebeiträge zur Gesamtenergie: Teilbild a) zeigt den Energiebeitrag des effektiven Potentials, Teilbild (b) die Summe der Einteilchenenergien, Teilbild (c) die kinetische Energie und Teilbild (d) die XC-Energie. Energien sind auf ein Pt-Atom bezogen, dabei wurde je nach Bedeckungsgrad entsprechend die Einteilchenenergie bzw. der Energiebeitrag des effektiven Potentials des isolierten H-Atoms abgezogen. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Der erste thematische Abschnitt dieser Arbeit befaßt sich mit der Überarbeitung des FP-LAPW-Programms WIEN in Hinblick auf eine Laufzeitverkürzung. Eine Laufzeitanalyse am Beispiel einer neunlagigen (4×4) -Cu(110)-Oberfläche belegt die Berechnung der Valenzladungsdichte sowie die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix als die rechentechnisch aufwendigsten Abschnitte.

Zur Berechnung der Valenzladungsdichte wurde der ihr zugrundeliegende Formalismus analysiert und neu interpretiert. Grundidee der durchgeführten Optimierung war, die Operationen auf den \mathbf{G} -Vektoren so umzuformulieren, daß diese mit Hilfe von rechentechnisch besonders effizienten Matrix-Matrix-Operationen behandelt werden können. Die Berechnung des MT-Anteils der Valenzladungsdichte konnte so um einen Faktor 12 beschleunigt werden, die des Zwischenbereichanteils sogar um einen Faktor 34.

Die Kosten zur Diagonalisierung der Hamiltonmatrix wurden mit Hilfe von Techniken zur iterativen Matrixdiagonalisierung reduziert. Es werden zwei Verfahren verglichen, das Lanczos- sowie das Block-Davidson-Verfahren. Da die LAPW-Basis eine Basis mit Überlapp ist, muß ein verallgemeinertes Eigenwertproblem gelöst werden. Bei der Implementation des Lanczos-Verfahrens wurde dies zunächst in ein einfaches Eigenwertproblem überführt. Beim Davidson-Verfahren wurde das verallgemeinerte Eigenwertproblem direkt behandelt. Letztere Möglichkeit erwies sich als die effizientere; die Diagonalisierung konnte um einen Faktor von 3.12 beschleunigt werden. Für das Lanczos-Verfahren betrug der Faktor nur 1.45.

Alle Optimierungen zusammengenommen konnten die Laufzeiten für das gewählte Testsystem um einen Faktor 4.8 verkürzen. Ein Laufzeitvergleich zu dem ebene-Wellen-Programm fhi96md [8] ergab, daß die erzielten Laufzeiten des WIEN-Programms sogar die Laufzeit des fhi96md-Programms bei einer Abschneideenergie von 40 Ry unterbieten kann.

Der zweite thematische Abschnitt behandelte die Wechselwirkung von He und Ne an den (110)-Oberflächen von Rh, Ni, Cu und Ag. Insbesondere wurde das in der Literatur bis heute nicht zufriedenstellend geklärte Phänomen untersucht, warum He- und Ne-Atome grundsätzlich verschiedene Streupotentiale an Ni(110)- und Rh(110)-

Oberflächen verspüren: Für He ist entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf der Oberfläche die Korrugation von Streupotential und Elektronendichte entgegengesetzt (*Antikorrugation des Streupotentials*). Bei Ne wird dieses Verhalten nicht gefunden.

Allein mit Hilfe der DFT-GGA konnten die Streupotentiale in quantitativ guter Übereinstimmung zum Experiment berechnet werden; die DFT-LDA-Beschreibung erwies sich als ungenügend. Wieso eine DFT-Rechnung zu dieser Fragestellung überhaupt sinnvolle Antworten geben kann, obwohl die van-der-Waals-Wechselwirkung nicht korrekt beschrieben wird, wurde darauf zurückgeführt, daß die Streueigenschaften allein durch die Situation im Umkehrpunkt bestimmt werden und dort die van-der-Waals-Wechselwirkung keinen wesentlichen Beitrag zum Streupotential liefert. Eine frühere Arbeit von Harris und Liebsch [89], die die antikorrugierenden Beiträge im Streupotential durch die van-der-Waals-Wechselwirkung zu erklären versucht, konnte daher hier nicht bestätigt werden.

Vielmehr stellte sich die Pauli-Abstoßung zwischen d -Zuständen des Substrats nahe der Fermienergie und Wellenfunktionen der Edelgasatome als der wesentliche Mechanismus im Streuprozeß heraus. Die Unterschiede von He und Ne ergeben sich aus den unterschiedlichen Symmetrien des He $1s$ - und des Ne $2p_x$ -Zustandes, deren Pauliabstoßung mit den beinahe vollständig antibindenden d_{xz} -Zuständen nahe der Fermienergie an on-top- und short-bridge-Position jeweils entgegengesetzt ist. Für die Edelmetalloberflächen stellte sich ein ähnlicher Mechanismus heraus: Die Zustände nahe der Fermienergie mit deutlicher Lokalisierung an der Oberfläche haben im wesentlichen antisymmetrischen Charakter. Diese Erklärung widerspricht der Argumentation von Annett und Haydock [85, 90], daß die antikorrugierenden Beiträge durch eine Hybridisierung zwischen Edelgasatom und unbesetzten Substratzuständen zustande kommt. Das von Annett und Haydock entworfene Bild vermag überdies nicht zu erklären, wieso das Streuverhalten von Ne dem von He gerade entgegengesetzt ist. Das hier vorgeschlagene kann dies sehr wohl.

Bei der Untersuchung zur Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Pt (111)-Oberfläche wurde die fcc- und hcp-Adsorption für 1-ML-, $\frac{2}{3}$ -ML- und $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckungen untersucht. Es ergab sich, daß die H-Adsorption die Bindungen innerhalb der Oberfläche schwächt. Dies trifft sowohl auf den Abstand von erster zu zweiter Lage als auch auf die Oberflächenspannung zu. Der Relaxationseffekt ist bei hcp-Adsorption stärker ausgeprägt als bei fcc-Adsorption: Für die jeweilige Bedeckung führte die hcp-Adsorption jeweils zu einer stärkeren Auswärtsrelaxation der ersten Oberflächenebene. Im Bereich der betrachteten Bedeckungen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen H-Bedeckung und Abfall der Oberflächenspannung gefunden. Die fcc- relativ zur hcp-Adsorption zeigte hierbei die stärkeren Erniedrigungen der Oberflächenspannung. Für die 1-ML-Bedeckung wurde sogar ein qualitativer Unterschied zwischen fcc- und hcp-Adsorption festgestellt: Bei fcc-Adsorption ist die Oberflächenspannung expansiv und bei der hcp-Adsorption geringfügig kontrahierend. Dieses Ergebnis legt nahe, den Abbau von Oberflächenspannung und Relaxation der Substratlagen als konkurrierende Mechanismen aufzufassen: Ein stärkerer Abbau der Oberflächenspannung in einem Adsorptionsplatz zieht eine geringere Auswärtsrelaxation der äußersten Lage nach sich und

umgekehrt. Obwohl die Oberflächenspannung für die $\frac{2}{3}$ -ML- und $\frac{1}{3}$ -ML-Bedeckungen anisotrop sein sollte, zeigten die in isotroper Näherung berechneten Oberflächenspannungen keine Abweichungen zum linearen Abfall (bei der reinen Oberfläche und der 1-ML-Bedeckung tritt dieses Problem nicht auf). Dadurch konnte indirekt geschlossen werden, daß zumindest bei der Berechnung des Zusammenhangs von Oberflächenspannung und Bedeckung Anisotropie-Effekte keine wesentliche Rolle spielen. Den Unterschieden in den strukturellen Parametern steht ein linearer Abfall der Austrittsarbeit gegenüber, der für beide Adsorptionsplätze praktisch identisch ist. Ursache ist nicht etwa ein Elektronentransfer vom Adsorbat zur Oberfläche; vielmehr findet eine wirksame Abschirmung der Elektronenanhäufung am Ort des H-Atoms statt. Aufgrund des kurzen Bindungsabstandes des H-Atoms zur Oberfläche relativ zum Lagenabstand des Substrats resultiert ein in die Oberfläche gerichtetes Dipolmoment.

Um die Stabilisierung des fcc- gegenüber des hcp-Platzes zu untersuchen, wurden Polarisationsladungsdichten sowie Änderungen der lokalen Zustandsdichten untersucht. Die dabei gefundenen Hinweise, die Stabilisierung komme durch ein für die hcp-Adsorption stärkere elektrostatische Repulsion zwischen erster und zweiter Substratlage zustande wird durch den Energiebeitrag des effektiven Potentials reproduziert.

Anhang A

Anhang

A.1 Exakte van-der-Waals-Beschreibung in der DFT

Ausgangspunkt der Ableitung ist die die Annahme, daß die Elektronendichte des wechselwirkenden Systems zerlegt werden kann in

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{met}} + n_{\text{at}} \quad (\text{A.1})$$

metallische Dichte und Dichte des Edelgasatoms.

Das Wechselwirkungspotential V des Systems ist durch den Ausdruck

$$V = E[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] - E[n_{\text{met}}^0] - E[n_{\text{at}}^0] \quad (\text{A.2})$$

gegeben. Hierbei sind n_{met}^0 , n_{at}^0 die Dichten des ungestörten Substrats bzw. atomaren Systems.

Die Gesamtenergie des zusammengesetzten Systems ist durch

$$E[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] = T_s[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] + E_{\text{Hartree}}[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] + E_{\text{XC}}[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] \quad (\text{A.3})$$

gegeben.

Da Dichten im Rahmen des Kohn-Sham (KS) Formalismus als Summe über die Absolutquadrate der Einteilchenwellenfunktionen, $n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\text{occ}} |\Psi_n(\mathbf{r})|^2$, geschrieben werden, ermöglicht die Zerlegung $n = n_{\text{at}} + n_{\text{met}}$ insbesondere eine Zerlegung des Funktionals der kinetischen Energie $T_s[n] = 2 \sum_i \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i$

$$T_s[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] = T_s[n_{\text{at}}] + T_s[n_{\text{met}}] \quad (\text{A.4})$$

Das XC-Funktional wird in folgende Terme zerlegt:

$$E_{\text{XC}}[n_{\text{at}} + n_{\text{met}}] = E_{\text{XC}}^{\text{at}}[n_{\text{at}}] + E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}] + E_{\text{XC}}^{\text{met-at}}[n_{\text{at}}, n_{\text{met}}] \quad (\text{A.5})$$

Hierbei ist $E_{\text{XC}}^{\text{at}}[n_{\text{at}}]$ das XC-Funktional des atomaren Systems bzw. $E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}]$ das des metallischen Systems. $E_{\text{XC}}^{\text{met-at}}[n_{\text{at}}, n_{\text{met}}]$ beinhaltet Austausch-Korrelations Effekte die

durch die Wechselwirkung der beiden Systeme untereinander bewirkt wird. Durch diese Aufteilung scheint nicht viel gewonnen, die wesentliche Idee dieser Ableitung ist aber, daß dieses Funktional sich sinnvoll in ein Austausch-Energiefunktional $E_X[n_{\text{at}}, n_{\text{met}}]$ und ein Korrelations-Energiefunktional $E_C[n_{\text{at}}, n_{\text{met}}]$ aufteilen lässt. Die Austausch-Energie soll durch das aus der Hartree-Fock-Theorie bekannte Funktional

$$E_X[n_{\text{at}}, n_{\text{met}}] = \sum_k \iint \frac{\Phi^*(\mathbf{r})\Psi^{*k}(\mathbf{r}')\Phi(\mathbf{r}')\Psi^k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{A.6})$$

beschrieben werden. Hierbei bezeichnen $\Psi^k(\mathbf{r})$ die metallischen Zustände und $\Phi(\mathbf{r})$ das ungestörte He-Orbital. Im Rahmen dieses Ansatzes sind diese Wellenfunktionen keine Hartree-Fock- sondern KS-Wellenfunktionen. Um die Korrelations-Energie zu berechnen wird das van-der-Waals-Potential aus Abschnitt 4.1 als Korrelations-Potential angenommen: V ist durch die Einführung des van-der-Waals-Potentials somit zusätzlich eine Funktion des He-Abstandes senkrecht zur Oberfläche, z . Gleichung (A.2) kann deswegen zu

$$V[\{\Psi^k\}, \Phi](z) = E[\{\Psi^k\}, \Phi](z) - E[\{\Psi_0^k\}, \Phi_0](\infty) \quad (\text{A.7})$$

umgeschrieben werden. Da die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ als Funktion der KS-Orbitale $\Psi_n(\mathbf{r})$ gegeben sind, wird das Energiefunktional (A.3) im folgenden als Funktional der KS-Orbitale aufgefaßt. Das Energiefunktional (A.3) kann nun jeweils nach der atomaren Wellenfunktionen $\Phi^*(\mathbf{r})$ und nach den metallischen Wellenfunktionen $\Psi_{\text{met}}^{*k}(\mathbf{r})$ variiert werden. Exemplarisch hier die Variation nach der atomaren Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\{\Psi^k\}, \Phi]}{\delta \Phi^*(\mathbf{r})} = \underbrace{\frac{\delta T_s[n_{\text{at}}]}{\delta \Phi^*(\mathbf{r})}(\mathbf{r})}_{\equiv T^{\text{at}}} + \underbrace{\varphi_{\text{at}}(\mathbf{r}) + \frac{E_{\text{XC}}[n_{\text{at}}]}{\delta \Phi^*}(\mathbf{r}) + 2\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r}) + V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|\Phi\rangle}_{\equiv V_{\text{eff}}^{\text{at}}} \quad (\text{A.8})$$

$\varphi_{\text{at}}(\mathbf{r})$ und $\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r})$ in Gleichung (A.8) resultieren aus der Variation des Hartree-Potentials des zusammengesetzten Systems:

$$\frac{\delta E_{\text{Hartree}}[n_{\text{met}}, n_{\text{at}}]}{\delta \Phi^*(\mathbf{r})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \underbrace{2 \int \frac{n_{\text{at}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}_{\equiv \varphi_{\text{at}}(\mathbf{r})|\Phi\rangle} + \underbrace{4 \int \frac{n_{\text{met}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}_{\equiv 2\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r})|\Phi\rangle} \quad (\text{A.9})$$

Das elektrostatischen Potential des Substrats, $\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r})$ ist im Rahmen der selbstkonsistenten Lösung des atomaren Problems in Gleichung (A.8) als ein externes Potential anzusehen, daß im Selbstkonsistenz-Zyklus keine Veränderung erfährt. Weiterhin ist in Gleichung (A.8)

$$\frac{\delta E_X[n_{\text{met}}, n_{\text{at}}]}{\delta \Phi^*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -2 \sum_k \int \frac{\Psi^{*k}(\mathbf{r}')\Phi(\mathbf{r}')\Psi^k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|\Phi\rangle \quad (\text{A.10})$$

die Austausch-Wechselwirkung zwischen Teilchen der beiden Untersysteme. Die beiden Teilsysteme des zusammengesetzten Systems sind somit formal entkoppelt, sie spüren voneinander nur den Einfluß des mittleren elektrostatischen Potentials des jeweilig anderen Untersystems und die Austausch-Wechselwirkung zwischen Teilchen der beiden Untersysteme. Im Rahmen dieser Betrachtungsweise wird die Elektronendichte des Substrats am Ort des Edelgasatoms als Entwicklungsparameter betrachtet. Das wesentliche Argument für die Wahl dieses Entwicklungsparameters ist, daß die Elektronendichte für den für HAS-Streuung relevanten Energiebereich und den dazugehörigen Annäherungen an die Oberfläche nur etwa 1 % von dem im unendlich ausgedehnten Festkörper angenommenen Wert erreicht. Betrachtet man den Einfluß von $\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r}) + V_X(\mathbf{r})$ auf Gleichung (A.8) erkennt man, daß $2\varphi_{\text{met}}(\mathbf{r}) + V_X(\mathbf{r})$ gerade von der Größenordnung dieses Entwicklungsparameters sind und somit die atomaren Wellenfunktionen des zusammengesetzten Systems durch die des ungestörten Systems ersetzt werden können. Dadurch entfällt auch die Abhängigkeit von V von Φ . Im folgenden wird nun versucht, einen Ausdruck für V zu finden, der einfach zu handhaben ist (der Übersicht halber ist Bra-Kett-Schreibweise verwendet: $|k_0\rangle$ sind die ungestörten, $|k\rangle$ die Zustände des zusammengesetzten Systems):

$$\begin{aligned} V[\{|k\rangle\}, \{|k_0\rangle\}](z) &= \sum_k \langle k | T^{\text{met}} + V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | k \rangle - \langle k_0 | T_0^{\text{met}} | k_0 \rangle + \\ &+ E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}] - E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}^0] + V_{\text{VW}}(z) E_{\text{Hartree}}[n_{\text{met}} + n_{\text{at}}] - \\ &E_{\text{Hartree}}[n_{\text{met}}^0 + n_{\text{at}}] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Da die Änderung der metallischen Elektronendichte im wesentlichen von der Änderung der Elektronendichte am Ort des Edelgasatoms bestimmt ist, kann die Änderung des Austausch-Korrelationspotentials sowie die des Hartree-Potentials vernachlässigt werden. Es gilt also:

$$\begin{aligned} E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}] - E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}^0] + E_{\text{Hartree}}[n_{\text{met}} + n_{\text{at}}] - E_{\text{Hartree}}[n_{\text{met}}^0 + n_{\text{at}}] = \\ \int (n_{\text{met}}(\mathbf{r}) - n_{\text{met}}^0(\mathbf{r})) \frac{\delta E_{\text{XC}}^{\text{met}}[n_{\text{met}}^0]}{\delta n_{\text{met}}^0(\mathbf{r})} d^3r + \int (n_{\text{met}}(\mathbf{r}) - n_{\text{met}}^0(\mathbf{r})) \varphi_{\text{met}}^0(\mathbf{r}) d^3r \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Damit kann das Wechselwirkungs-Potential in Abhängigkeit von den Eigenwerten des gestörten Systems und denen des ungestörten ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} V[\{|k\rangle\}, \{|k_0\rangle\}](z) &= \\ &\sum_k \langle k | T^{\text{met}} + V_{\text{eff}}^{\text{met}} + 2\varphi_{\text{at}} + V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | k \rangle - \langle k_0 | T_0^{\text{met}} + V_{\text{eff}_0}^{\text{met}} | k_0 \rangle + V_{\text{VW}}(z) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Was gleichbedeutend ist mit:

$$V = \sum_k (\epsilon_k - \epsilon_k^0) + V_{\text{VW}}(z) = \sum_k \delta\epsilon_k + V_{\text{VW}}(z) \quad . \quad (\text{A.14})$$

Das Wechselwirkungs-Potential ist also gleich der Summe der Eigenwertverschiebung des metallischen Systems mehr der van-der-Waals-Anziehung von Metalloberfläche und Edelgasatom.

A.2 Zur Ableitung der Hybridisierungs-Wechselwirkung

Zuerst betrachtet man den Raum, der durch die atomaren Eigenfunktionen $|a_0\rangle$ des ungestörten atomaren Problems aufgespannt wird. Aus diesen wird ein Projektor $P = |a_0\rangle\langle a_0|$ und ein dazu orthogonaler Projektor $Q = 1 - P$ konstruiert. Nun betrachtet man die Transformationseigenschaften des Hamiltonoperators des zusammengesetzten Systems unter diesen Projektoren:

$$H = (P + Q) H (P + Q) = \underbrace{P H P + Q H Q}_{\equiv H_1} + \underbrace{P H Q + Q H P}_{\equiv H_2} \quad . \quad (\text{A.15})$$

H_1 ist der Unterraum von H , in dem die $|a_0\rangle$ und die zu $|a_0\rangle$ orthogonalen Zustände, die im folgenden mit $|k_1^j\rangle$ bezeichnet werden sollen, entkoppelt sind. Somit stellt H_2 den Teil des Hamiltonoperators dar, der die Kopplung der beiden Systeme darstellt und der mittels Störungstheorie behandelt werden soll. In nullter Ordnung Störungstheorie (keine Koppelung) wären die $|k_1^j\rangle$ einfach die zu $|a_0\rangle$ orthogonalisierten metallischen Eigenfunktionen $|k_0^j\rangle$ des ungestörten metallischen Problems.

$$|k_1^j\rangle = \frac{1}{n_k^j} Q |k_0^j\rangle \quad (\text{A.16})$$

wobei n_k^j die Normalisierungskonstante darstellt. Berechnet man mit Hilfe dieser Eigenfunktionen die „nullte Näherung“ an V

$$V_0 = \sum_j^{N_m} \langle k_1^j | H_1 | k_1^j \rangle - \epsilon_0^j = \sum_j^{N_m} \langle k_1^j | -\nabla^2 + V^c | k_1^j \rangle - \epsilon_0^j = \sum_j^{N_m} \epsilon_1^j - \epsilon_0^j \quad , \quad (\text{A.17})$$

so sieht man, daß das Wechselwirkungs-Potential V durch die Verschiebung der Energie-Eigenwerte gegeben ist. Hierbei ist V^c das Potential des zusammengesetzten Systems, V^{at} das des isolierten Heliumatoms und V^{met} das des ungestörten Substrats. Verwendet man nun Gleichung (A.16) um V als Funktion der ungestörten metallischen Eigenfunktionen umzuschreiben, erhält man mit $\langle k_1^j | = \langle k_0^j | Q$:

$$\begin{aligned} n_k^{j2} \langle k_1^j | H_1 | k_1^j \rangle &= \langle k_0^j | Q H_1 Q | k_0^j \rangle = \langle k_0^j | (1 - P) H_1 (1 - P) | k_0^j \rangle = \\ &= \langle k_0^j | H_1 | k_0^j \rangle + \langle k_0^j | P H_1 P | k_0^j \rangle - 2 \langle k_0^j | H_1 P | k_0^j \rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Diese Terme lassen sich umschreiben:

$$\begin{aligned} \langle k_0^j | H_1 | k_0^j \rangle &= \epsilon_0^j + \langle k_0^j | \underbrace{V^c - V^{\text{met}}}_{\equiv \Delta V_{\text{met}}} | k_0^j \rangle \\ \langle k_0^j | H_1 P | k_0^j \rangle &= \underbrace{\langle a_0 | k_0^j \rangle}_{\equiv s_k^j} \langle k_0^j | H_1 | a_0 \rangle \\ \langle k_0^j | P H_1 P | k_0^j \rangle &= |s_k^j|^2 \langle a_0 | H_1 | a_0 \rangle = |s_k^j|^2 \left(\epsilon_{\text{at}} + \langle a_0 | \underbrace{V^c - V^{\text{at}}}_{\equiv \Delta V_{\text{at}}} | a_0 \rangle \right) \quad . \end{aligned}$$

Damit kann nun die nullte Näherung V_0 an das Wechselwirkungs-Potential V folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$n_k^{j2} V_0 = \langle k_0^j | \Delta V_{\text{met}} | k_0^j \rangle + |s_k^j|^2 (\epsilon_{\text{at}} + \langle a_0 | \Delta V_{\text{at}} | a_0 \rangle) - s_k^j \langle k_0^j | H_1 | a_0 \rangle \quad (\text{A.19})$$

Anhand dieser Formel kann das von Esbjerg und Nørskov angenommene Wechselwirkungs-Potential $V = \alpha \rho(\mathbf{r}_{\text{at}})$ verstanden werden: Vernachlässigt man die Terme unter der Summe von (A.19) und nimmt ΔV_{met} als am Edelgasatomort zentrierte Deltafunktion an, so ist die Wechselwirkungs-Potential tatsächlich proportional zur Elektronendichte des ungestörten Metallsubstrats am Ort des Edelgasatoms.

Im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung kann nun mit Hilfe der $|k_1\rangle$ der Einfluß der Koppelung der beiden Systeme berechnet werden¹.

$$U_2 = \sum_{k_1} \frac{|\langle k_1 | -\nabla^2 + V^c | a_0 \rangle|^2}{\epsilon_{k_1}^0 - \epsilon_{\text{at}}^0} = \sum_{k_1} \frac{|M_{k_1}|^2}{\epsilon_{k_1}^0 - \epsilon_{\text{at}}^0} \quad (\text{A.20})$$

Setzt man für die $|k_1\rangle$ näherungsweise die $|k_1\rangle$ aus Gleichung (A.16), so kann für M_{k_1} folgende Vereinfachung gefunden werden (bzw. M_{k_1} als Funktion der ungestörten Metallwellenfunktionen geschrieben werden):

$$\begin{aligned} n_k M_{k_1} &= \langle k_0 | (1 - P) - \nabla^2 + V^c | a_0^i \rangle = \langle k_0 | -\nabla^2 + V^c | a_0 \rangle + \\ &+ \left[\langle k_0 | a_0 \rangle \langle a_0 | -\nabla^2 + V^c | a_0 \rangle \right] = \langle k_0 | \Delta V_{\text{at}} | a_0 \rangle + \epsilon_{\text{at}} \langle k_0 | a_0 \rangle - \\ &- \langle k_0 | a_0 \rangle \left[\langle a_0 | a_0 \rangle \epsilon_{\text{at}}^j + \langle a_0 | \Delta V_{\text{at}} | a_0 \rangle \right] = \langle k_0 | \Delta V_{\text{at}} - \underbrace{\langle a_0 | \Delta V_{\text{at}} | a_0 \rangle}_{\equiv \langle \Delta V_{\text{at}} \rangle} | a_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$\langle k_0 | \Delta V_{\text{at}} - \langle \Delta V_{\text{at}} \rangle | a_0 \rangle$ ist der Koppelungsterm in zweiter Ordnung Störungstheorie zwischen Heliumatom und Substrat und entspricht dem Term $\nu g_{\text{unocc}}(\mathbf{r}_{\text{He}})$ in Gleichung (4.29). Sieht man den Überlapp von Heliumatom und metallischen Wellenfunktionen s_k als zu vernachlässigenden Entwicklungsparameter an (was in allen vorherigen Arbeiten der Fall war), so stellt dieser Koppelungsterm die erste nichtverschwindende Korrektur an ein Wechselwirkungs-Potential der Esbjerg-Nørskov Form dar.

¹Gleichung (A.20) bezieht sich nur auf den Fall, daß keine Energie-Entartung zwischen dem metallischen System und dem atomaren Niveau des Edelgasatoms vorliegt. Diese entarteten Niveaus könnten prinzipiell im Rahmen der Störungstheorie entarteter Zustände behandelt werden, es wird angenommen, daß die wenigen entarteten Niveaus zu U_2 nur gering beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [3] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [4] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996).
- [5] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **4**, 1629 (1980).
- [6] J. P. Perdew und A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [7] J. P. Perdew und Y. Wang, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [8] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer und M. Scheffler, Comp. Phys. Comm. **107**, 187 (1997).
- [9] G. Kresse und J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [10] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [11] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [12] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [13] S. Y. Savrasov und D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **46**, 12181 (1992).
- [14] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [15] A. v. Kopylow und D. Kolb, Chem. Phys. Lett. **295**, 439 (1998).
- [16] A. v. Kopylow, D. Heinemann und D. Kolb, J. Phys. B **31**, 4743 (1998).
- [17] H. Bross, Phys. Kondens. Mater. **3**, 119 (1964).
- [18] H. Bross, Z. Phys. B **81**, 233 (1990).
- [19] P. Marcus, Int. J. Quantum. Chem. Suppl. **1**, 567 (1967).

- [20] D. D. Koelling, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1335 (1972).
- [21] D. D. Koelling und G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [22] O. K. Andersen, Solid State Commun. **13**, 133 (1973).
- [23] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [24] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert und A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [25] H. J. F. Jansen und A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [26] L. F. Mattheiss und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin und S. B. Trickey, Comp. Phys. Comm. **59**, 399 (1990).
- [28] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz, *WIEN97, A Full Potential Linearized Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 1999), ISBN 3-9501031-0-4.
- [31] N. Esbjerg und J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **21**, 2131 (1980).
- [32] N. Esbjerg und J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **45**, 807 (1980).
- [33] K. H. Rieder, G. Parschau und B. Burg, Phys. Rev. Lett. **93**, 1059 (1993).
- [34] B. J. J. Koeleman, S. T. de Zwart, A. L. Boers, B. Poelsema und L. K. Verheij, Phys. Rev. Lett. **56**, 1152 (1986).
- [35] K. Mortensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard und C. Klink, Surf. Sci. **211/212**, 813 (1989).
- [36] K. Umezawa, T. Ito, M. Asada, S. Nakanishi, P. Ding, W. A. Lanford und B. Hjörvarsson, Surf. Sci. **387**, 320 (1997).
- [37] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **56**, 2175 (1997).
- [38] H. Ibach, Surface Science Reports **29**, 195 (1997).
- [39] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [40] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).

- [41] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- [42] L. F. Mattheiss, J. H. Wood und A. C. Switendick, *Meth. Comp. Phys.* **8**, 64 (1968).
- [43] J. O. Dimmock, *Solid State Phys.* **26**, 103 (1971).
- [44] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [45] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [46] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [47] S. L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10**, 4988 (1974).
- [48] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **16**, 1746 (1977).
- [49] J. D. Pack und H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [50] P. E. Blöchl, O. Jepsen und O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [51] J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Comm.* **1**, 216 (1969).
- [52] J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Comm.* **9**, 31 (1975).
- [53] R. Yu, D. Singh und H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 6411 (1991).
- [54] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba und C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Comm.* **94**, 31 (1996).
- [55] C. G. Broyden, *Math. Comp.* **19**, 577 (1965).
- [56] G. P. Srivastava, *J. Phys. A* **17**, L317 (1984).
- [57] D. M. Wood und A. Zunger, *J. Phys. A* **18**, 1343 (1985).
- [58] G. Kresse und J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sc.* **6**, 15 (1996).
- [59] G. Kresse und J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [60] M. P. Teter, M. C. Payne und D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- [61] D. Singh, *Phys. Rev. B* **40**, 5428 (1989).
- [62] G. A. J. Bihlmayer, Doktorarbeit, Formal- und Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Wien, Wien, 1994.
Berechnung der Gesamtenergien und elastischen Konstanten von NiTi- und PdTi-Phasen.
- [63] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).

- [64] C. Lanczos, J. Res. NBS **45**, 255 (1950).
- [65] R. Car und M. Parinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [66] M. C. Payne *et al.*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2656 (1986).
- [67] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [68] P. Kaeckell, private Mitteilung.
- [69] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [70] M. Lein, J. F. Dobson und E. K. U. Gross, J. Comp. Chem. **20**, 12 (1999).
- [71] W. Kohn, Y. Meir und D. E. Makarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
- [72] Y. Anderson, D. C. Langreth und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **76**, 102 (1996).
- [73] E. Hult, Y. Anderson und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **77**, 2029 (1996).
- [74] R. O. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [75] O. Gunnarsson und B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [76] N. D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B **7**, 3541 (1973).
- [77] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **46**, 842 (1981).
- [78] N. D. Lang und A. R. Williams, Phys. Rev. B **18**, 616 (1982).
- [79] N. D. Lang und J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **27**, 4612 (1983).
- [80] E. Zaremba und W. Kohn, Phys. Rev. B **13**, 2270 (1976).
- [81] *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Hrsg. E. Hulpke (Springer Verlag, Heidelberg, 1992).
- [82] L. Estermann und O. Stern, Z. Physik **61**, 95 (1930).
- [83] E. Zaremba und W. Kohn, Phys. Rev. B **15**, 1769 (1977).
- [84] M. J. Stott und E. Zaremba, Phys. Rev. B **22**, 1564 (1980).
- [85] J. F. Annett und R. Haydock, Phys. Rev. Lett. **53**, 838 (1984).
- [86] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **46**, 1227 (1981).
- [87] K. H. Rieder und N. Garcia, Phys. Rev. Lett. **49**, 43 (1982).
- [88] K. H. Rieder und W. Stocker, Phys. Rev. Lett. **52**, 352 (1984).

- [89] J. Harris und A. Liebsch, *J. Phys. C* **15**, 2275 (1982).
- [90] J. F. Annett und R. Haydock, *Phys. Rev. B* **29**, 3773 (1984).
- [91] J. Harris und E. Zaremba, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1940 (1985).
- [92] J. F. Annett und R. Haydock, *Phys. Rev. B* **34**, 6860 (1986).
- [93] W. Reimer, V. Penka, M. Skottke, R. J. Behm, G. Ertl und W. Moritz, *Surf. Sci.* **186**, 45 (1987).
- [94] W. Putsch, W. Nichtl, W. Oed, N. Bickel, H. Heinz und K. Müller, *Phys. Rev. B* **39**, 1020 (1989).
- [95] B. Salanon, G. Armand, J. Perreau und J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **127**, 135 (1983).
- [96] M. I. Trioni, M. Montalenti und G. P. Brivio, *Surf. Sci. Lett.* **401**, L383 (1998).
- [97] M. I. Trioni, S. Marcotulio, G. Santoro, V. Bortolani, G. Palumbo und G. P. Brivio, *Phys. Rev. B* **58**, 11043 (1998).
- [98] S. Wilke, M. H. Cohen und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1560 (1996).
- [99] K. Fukui, T. Yonezawa und S. H, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- [100] R. H. Schröder, N. Schmitz-Pranghe und R. Kohlhaas, *Z. Met.* **63**, 12 (1972).
- [101] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76 ed., Hrsg. D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, New York, USA, 1995).
- [102] A. M. James und M. P. Lord, *Macmillian's Chemical and Physical Data* (The Macmillian Press LTD., London, 1992).
- [103] Y. Kuk und L. C. Feldman, *Phys. Rev. B* **30**, 5811 (1984).
- [104] E. Holub-Krappe, K. Horn, J. W. M. Frenken, R. L. Krans und J. F. van der Veen, *Surf. Sci.* **188**, 335 (1987).
- [105] M. Lindroos, C. J. Barnes und M. Valden, *Surf. Sci.* **218**, 269 (1989).
- [106] M. Methfessel, D. Hennig und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
- [107] H. L. Davis und J. R. Noonan, *Surf. Sci.* **126**, 245 (1983).
- [108] D. L. Adams, H. B. Nielsen und J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **128**, 294 (1983).
- [109] M. Copel, T. Gustafsson, W. R. Graham und S. M. Yalisove, *Phys. Rev. B* **33**, 8110 (1986).

- [110] A. P. Baddorf, I. W. Lyo, E. W. Plummer und H. L. Davis, *J. Vac. Sci. A* **5**, 782 (1987).
- [111] A. C. E. Madsen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 158 (1997).
- [112] Y. Gauthier, R. Baudoing, Y. Joly, C. Gaubert und J. Rundgren, *J. Phys. Chem.* **17**, 4547 (1984).
- [113] M. L. Xu und S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* **31**, 6332 (1985).
- [114] D. L. Adams, L. E. Petersen und C. S. Sørensen, *J. Phys. Chem.* **18**, 1753 (1985).
- [115] S. M. Yalisove, W. R. Graham, E. D. Adams, M. Copel und T. Gustafsson, *Surf. Sci.* **171**, 400 (1986).
- [116] F. Mittendorfer, A. Eichler und J. Hafner, *Surf. Sci.* **423**, 1 (1999).
- [117] W. Nichtl, N. Bickel, L. Hammer, K. Heinz und K. Müller, *Surf. Sci.* **188**, L729 (1987).
- [118] J. D. Batteas, A. Barbieri, E. K. Starkey, M. A. van Hove und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **313**, 341 (1994).
- [119] G. D. Mahan und K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability* (Plenum Press, New York, 1990).
- [120] K. H. Rieder, *Surf. Rev. and Lett.* **1**, 51 (1994).
- [121] K. H. Rieder, private Mitteilung.
- [122] T. Engel und K. H. Rieder, in *Structural Studies of Surfaces*, Vol. 91 of *Springer Tracts in Modern Physics*, Hrsg. G. Höler und E. A. Niekisch (Springer, Berlin, 1982).
- [123] E. Kirsten, G. Parschau und K. H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 554 (1991).
- [124] K. H. Rieder und T. Engel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 824 (1980).
- [125] K. H. Rieder, T. Engel, R. H. Swendsen und M. Manninen, *Surf. Sci.* **127**, 223 (1983).
- [126] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies und C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
- [127] M. Petersen, S. Wilke, P. Ruggerone, B. Kohler und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 995 (1996).

- [128] M. Petersen, P. Ruggerone und M. Scheffler, in *Advances in Computational Material Science*, Hrsg. V. Fiorentini und F. Meloni (SIF, Bologna, 1997).
- [129] G. Parschau, E. Kirsten, A. Bischof und K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **40**, 6012 (1989).
- [130] S. Esch, M. Hohage, T. Michely und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 518 (1994).
- [131] S. Wilke und M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3380 (1996).
- [132] D. Neuhaus, F. Joo und B. Feuerbacher, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 694 (1987).
- [133] L. J. Richter und W. Ho, *Phys. Rev. B* **36**, 9797 (1987).
- [134] R. C. Cammarata, *Prog. Surf. Sci.* **46**, 1 (1994).
- [135] S. Wilke und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **53**, 4926 (1996).
- [136] A. Groß, S. Wilke und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **75**, 2718 (1995); A. Gross und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **57**, 2493 (1998).
- [137] A. M. Baró, H. Ibach und H. D. Bruchmann, *Surf. Sci.* **88**, 384 (1979).
- [138] I. Batra, J. A. Barker und D. J. Auerbach, *J. Vac. Sci. Tech.* **A2**, 943 (1984).
- [139] I. Batra, *Surf. Sci.* **137**, L97 (1984).
- [140] J. Lee, J. P. Cowin und L. Wharton, *Surf. Sci.* **130**, 1 (1983).
- [141] K. Christmann, G. Ertl und T. Pignet, *Surf. Sci.* **54**, 365 (1976).
- [142] P. J. Feibelman und D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **182**, 411 (1987).
- [143] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **56**, 10532 (1997).
- [144] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **59**, 2327 (1999).
- [145] M. Mavrikakis, B. Hammer und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998).
- [146] P. Feibelman, *Phys. Rev. B* **50**, 1908 (1994).
- [147] O. H. Nielsen und R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 697 (1985).
- [148] O. H. Nielsen und R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- [149] R. J. Needs und G. Rajagopal, *Surf. Sci.* **372**, 179 (1997).
- [150] R. J. Needs und M. Mansfield, *J. Phys.: Cond. Mat.* **1**, 7555 (1989).
- [151] C. Ratsch, A. P. Seitsonen und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997).

- [152] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg GmbH und J. Wiley & Sons GmbH, München, Frankfurt am Main, 1973).
- [153] D. M. Collins und W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **69**, 114 (1977).
- [154] G. B. Fisher, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 452 (1981).
- [155] M. Salmerón, S. Ferrer, M. Jazzar und G. A. Somorjai, *Phys. Rev. B* **28**, 6758 (1983).
- [156] G. N. Derry und Z. Ji-Zhong, *Phys. Rev. B* **39**, 1940 (1989).
- [157] D. L. Adams und H. B. Nielsen, *Phys. Rev. B* **20**, 4789 (1979).
- [158] J. F. van der Veen, R. G. Smeek, R. M. Tromp und F. W. Saris, *Surf. Sci.* **79**, 219 (1979).
- [159] R. F. Feder und H. Pleyer, *Surf. Sci.* **109**, 419 (1981).
- [160] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **325**, 207 (1995).
- [161] B. E. Nieuwenhuys und W. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **34**, 317 (1973).
- [162] J. E. Demuth, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 12 (1977).
- [163] J. Hulse, J. Küppers, K. Wandelt und G. Ertl, *Appl. Surf. Sci.* **6**, 453 (1980).
- [164] *Landolt-Börnstein/New Series, Physics of Solid Surfaces*, Hrsg. G. Chiarotti (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994), Bd. 24b.
- [165] K. Christmann, *Prog. Surf. Sci.* **48**, 15 (1995).
- [166] J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **65**, 369 (1977).
- [167] B. Hammer und J. K. Nørskov, in *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, Hrsg. R. M. Lambert und G. Pacchioni (Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 1997), S. 285.
- [168] J. P. Muscat, *Surf. Sci.* **110**, 389 (1981).
- [169] E. Bøgh und I. Stensgaard, *Phys Lett* **65A**, 357 (1978).
- [170] J. A. Davies, D. P. Jackson, P. R. Norton, D. E. Posner und W. N. Unertl, *Solid State Comm.* **34**, 41 (1980).
- [171] P. R. Norton, *Surf. Sci. Com.* **31**, 223 (1979).
- [172] B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **59**, 430 (1976).

-
- [173] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. **49**, 1768 (1982).
- [174] H. L. Skriver, Phys. Rev. B **31**, 1909 (1985).
- [175] J. L. Ferreira da Silva, private Mitteilung.

Anhang B

Lebenslauf

Eltern:

Vater geboren am 16. 1. 1936 Dr. rer. oec. Hans J. Petersen
Mutter geboren am 20. 2. 1941 Dr. phil. Gisa Dippe

Geschwister Tim und Friderike

Persönliche Daten

28. 9. 1968 geboren in Berlin
1975 - 1977 Besuch der Grundschule am Rüdesheimer Platz in Berlin
1977 - 1981 Wechsel an die Deutsche Schule in Quito/Ecuador
1981 - 1984 Besuch der Friedrich-Ebert-Oberschule in Berlin
1984 - 1987 Besuch der Alexander von Humboldt Schule in Lima/Perú
11. 1987 Abitur in Lima/Perú
6. 1988 - 9. 1988 Werkstudent bei Siemens - Betrieb Übertragungssysteme in Berlin
10. 1988 Immatrikulation an der Technische Universität Berlin
am Fachbereich Umwelttechnik
10. 1989 Immatrikulation am Fachbereich Physik der TU-Berlin
6. 1991 - 6. 1992 Studentischer Mitarbeiter am HHI am Projekt
„Lichtventilprojektionen mit Festkörperschichten für HDTV“
3. 1994 - 7. 1994 Studienarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft
9. 1994 - 9. 1995 Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut
11. 1995 Abschluß des Physikstudiums
4. 1996 - 11.1999 Promotionsstudent am Fritz-Haber Institut
seit 1. 2000 Postdoc bei Georgia Tech/UCLA