

Zum Problem der theoretischen Beschreibung von Oberflächen

Von

Peter Weinberger

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,
Österreich

Jaime Keller und Guillermo Calderon

Facultad de Química, División de Estudios Superiores,
Universidad Nacional Autónoma de México

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1975)

On the Problem of a Theoretical Description for Surfaces

Local models for a graphite and a fcc iron surface are discussed in terms of density of states functions for surface clusters.

1. Einleitung

Eine theoretische Beschreibung von Oberflächen ist ein recht schwieriges Unterfangen, vor allem deswegen, weil die traditionellen quantenmechanischen Methoden und Konzepte, wie Gesamtenergien und Orbitalschemata für Moleküle sowie Kohäsionsenergien und Bandstrukturen bei Festkörpern, für Oberflächen nur sehr schwer realisierbar sind. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß man zur Beschreibung einer Oberfläche das Modell eines einseitig begrenzten Kristalles verwenden müßte, für das allerdings das *Bloch*-theorem¹ nur mehr unter bestimmten Bedingungen gilt². Um nun ein einigermaßen realistisches Modell zu verwenden, sollte einerseits die Periodizität eines ebenen Gitters in Rechnung gestellt werden, andererseits aber auch nächste Nachbarwechselwirkungen mit den darunterliegenden Schichten berücksichtigt werden. Die elektronische Struktur eines derartigen Modells einer Oberfläche kann mit Hilfe einer modifizierten KKR-Methode³ oder aber auch der „Cellular“-Methode⁴ berechnet werden. Beide Methoden sind ihrer ursprünglichen Verwendung nach typische Festkörpermethoden und rechnerisch eher aufwendige Verfahren. Es hat allerdings auch Versuche gegeben, typische MO-Methoden zu verwenden.

Beispiel dafür ist die Berechnung der (100)-Oberfläche von kristallisiertem LiH mit Hilfe von *Gauß*-Orbitalen⁵.

Aber auch eine Reihe anderer Methoden wurden zur Beschreibung von Oberflächen diskutiert, wie zum Beispiel die Methode des „renormalisierten“ Atoms⁶. Vor allem erwähnt seien jedoch hier die Arbeiten von *Lang* und *Kohn*⁷, sowie *Appelbaum* und *Haman*⁸, die sich unter Berücksichtigung verschiedener Aspekte, wie etwa Oberflächenladungsdichten, mit der Theorie von Metalloberflächen beschäftigen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, mit Hilfe der Mehrfachstreutheorie für Elektronen⁹ Zustandsdichten für einfache Oberflächencluster zu berechnen. Dabei geht es vor allem um die Frage nach der Größe der zu verwendenden Cluster und um das damit verbundene Problem eines lokalen Modells für Oberflächen.

2. Methode der Berechnung

2.1. Lloydsche Zustandsdichte

Lloyd^{9, 10} hat 1967 gezeigt, daß die integrale Zustandsdichte $N(E)$,

$$N(E) = \int_{-\infty}^E \frac{1}{\Omega} \sum_n \delta(E - E_n) dE, \quad (1)$$

eines Systems von N nicht überlappenden sphärisch-symmetrischen Streupotentialen folgendem Ausdruck entspricht:

$$N(E) = N_0(E) - \frac{2}{\pi \Omega} \text{Im} \{ \ln \det | \delta_{LL}, \delta_{ij} + G_{LL}^+(r_i - r_j) K_L(r_j) | \} \\ L = (lm); \quad i, j = 1, \dots, N \quad (2)$$

In (2) ist $N_0(E)$ die integrale Zustandsdichte der freien Elektronen im Volumen Ω des Clusters. Die Reaktanz (auch der k -Faktor genannt) $K_L(r_j)$ ist gegeben durch die Phasenverschiebungen („phase shifts“) $\eta_l(E)$,

$$K_l(r_j) = - \frac{\tan \eta_l(E)}{\kappa}; \quad \kappa = \sqrt{E}, \quad (3)$$

wobei die Energien E beschränkt sind auf Werte über den „muffin-tin“-Nullpunkt. Ist V_0 das konstante Potential im Bereich zwischen den Streuregionen, so gilt: $E > V_0$.

Die Phasenverschiebungen $\eta_l(E)$ sind definiert durch den Wert folgender *Wronskischer* Funktionaldeterminanten*

$$\tan \eta_l(E) = - \frac{| R_l(b_i, E), j_l(\kappa b_i) |}{| R_l(b_i, E), n_l(\kappa b_i) |}, \quad (4)$$

* $| f(x), g(x) | = f(x) \frac{dg(x)}{dx} - g(x) \frac{df(x)}{dx}$.

wobei $R_l(b_i, E)$ der Wert der Lösung der radialen *Schrödinger*-Gleichung zum Eigenwert E und der Nebenquantenzahl l im Streuzentrum i für den „muffin-tin“-Radius b_i ist. Die Größen $j_l(x)$ und $n_l(x)$ sind sphärische *Bessel*- und *Neumann*-Funktionen. $G_{LL'}^+(r_i - r_j)$ ist ein Einteilchenpropagator von der Form:

$$G_{LL'}^+(R) = \begin{cases} i \times \sum_{L''} C_{L'L''}^L i^{l''} h_{l''}^+(xR) Y_{L''}(R) ; |R| > 0 \\ i \times \delta_{LL'} & |R| = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Die Größen $C_{L'L''}^L$ in (5) heißen *Gaunt*-Zahlen (Produkte von *Clebsch—Gordan*-Koeffizienten) und sind folgendermaßen definiert:

$$C_{L'L''}^L = \int Y_L(\Omega) Y_{L''}^*(\Omega) Y_{L'}(\Omega) d\Omega \quad (6)$$

Die Funktionen $h_l^+(x)$ in (5) sind *Hankel*-Funktionen erster Art.

2.2. Diskussion der Methode

Es wurde insbesondere von *Keller*^{11–13} darauf hingewiesen, daß die differentielle Zustandsdichte $n(E) = dN(E) / dE$ zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von amorphen Substanzen¹² oder von flüssigen Metallen¹³ — also Substanzklassen, für die periodischen Randbedingungen (*Born* von *Kármán*-Bedingung) nicht zutreffen — herangezogen werden kann. Dabei wurde auch ein Vergleich¹² der Zustandsdichte von endlichen Eisen- und Kupfer-Clustern mit Zustandsdichten, die auf Grund von Bandstrukturberechnungen ermittelt wurden, angestellt. In beiden Fällen (Eisen und Kupfer) liegt eine bemerkenswerte gute Übereinstimmung vor. Ähnliche Berechnungen für Eisen, Kupfer und Nickel wurden für Cluster verschiedener Größe von *House* und *Smith*¹⁴ durchgeführt.

Für amorphe Substanzen treten statt der zu erwartenden Bandlücken endliche Minima in der Zustandsdichte auf. Allerdings wurde auch hier gezeigt¹², daß der Wert des Minimums der Zustandsdichte, das an die Stelle der Bandlücke zu liegen kommt, mit wachsender Anzahl von Streuzentren monoton abnimmt.

Im Falle von Übergangsmetallverbindungen²⁶ wurde gezeigt, daß für Verbindungen mit getrennten oder nur mäßig überlappenden Valenzbändern die differentielle Zustandsdichten für einfache Cluster recht gut mit den aus Bandstrukturen berechneten Zustandsdichten übereinstimmen.

3. Resultate

In der vorliegenden Arbeit werden Modelle für zwei Typen von Oberflächen diskutiert, nämlich für eine Graphitoberfläche, bei der der

Charakter der chemischen Bindung weitgehend kovalent sein sollte, und für eine hypothetische kfz. Eisenoberfläche. Zur Beurteilung der Modelle kann dabei sowohl die Lage der Maxima und Minima in den differentiellen Zustandsdichten, als auch die Fermienergie, die aus der integralen Zustandsdichte berechnet wird, herangezogen werden. Da die differentiellen Zustandsdichte in erster Näherung proportional der Anzahl der Streuzentren N eines Clusters ist²⁶, kann der Wert der Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie E für Cluster verschiedener Größe nicht direkt verglichen werden.

3.1. Modelle für eine Graphitoberfläche

Für drei verschiedene Oberflächencluster wurden die Zustandsdichten $n(E)$ berechnet, wobei bei der Konstruktion der Modelle regelmäßige Sechsecke der Kantenlänge $a = 2,7425 \text{ \AA}$ ¹⁵ verwendet wurden. An Abb. 1 sind die Zustandsdichten für diese Cluster, bestehend aus einem, zwei und sieben Sechsecken, gegenübergestellt. Für ein Sechseck weist die Zustandsdichte ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 0,35 Ryd* auf, sowie zwei weniger ausgeprägte Maxima bei 0,6 und 0,8 Ryd. Die Fermienergie kommt für diesen Cluster bei 1,18 Ryd zu liegen. Fügt man ein zweites Sechseck an, so sinkt die Fermienergie auf 1,14 Ryd. Die Maxima in der Zustandsdichte werden schärfer, wobei das erste Maximum der Lage nach etwas abgesenkt wird. Geht man schließlich zu dem Cluster mit insgesamt sieben Sechsecken über, also zu einem Cluster mit insgesamt 24 Atomen, so sieht man, daß das Maximum bei etwa 0,80 Ryd, im Vergleich zu dem Maximum bei 0,3 Ryd, besonders verstärkt wird, während das Maximum bei etwa 0,6 Ryd aufgelöst wird. Infolge der großen Verstärkung des Maximums bei 0,80 Ryd sinkt die Fermienergie auf etwa 0,78 Ryd ab.

Das Röntgen-Emissionsspektrum von Graphit^{16, 17} weist zwei Hauptbanden auf, nämlich eine σ -Bande und eine π -Bande, sowie eine Schulter, die als σ — π -Überlappung interpretiert wird¹⁷. Die Maxima der beiden Hauptbanden sind etwa 5 eV voneinander getrennt, die Schulter liegt etwa in der Mitte dieser beiden Banden. Vergleicht man dazu die Zustandsdichte für den sieben Sechsecke umfassenden Cluster in Abb. 1, so liegen etwa ähnliche Aufspaltungsverhältnisse vor. Die beiden scharfen „peaks“ sind 6,8 eV voneinander entfernt. Relativ zum Maximum der σ -Bande kommt die berechnete Fermienergie¹⁷ für Graphit bei etwa 0,88 Ryd zu liegen, und zwar am rechten Ende der π -Bande. Für den in Abb. 1 gezeigten Cluster ist die Fermienergie etwa 0,78 Ryd. Experimentell wurde übrigens gezeigt¹⁸, daß die Lage der π -Bande vom Winkel

* Alle angeführten Energien sind bezogen auf das konstante Potential V_0 .

der einfallenden Strahlung mit den Basisebenen des Kristalls abhängt und dadurch der relative Abstand zwischen der σ - und π -Bande beeinflußt wird.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Frage nach lokalen Modellen für eine Graphitoberfläche sehr vorsichtig diskutiert werden muß. Die *Fermienergie* ist erst bei relativ großen Clustern vergleichbar mit dem für einen Kristall bestimmten Wert. Hinzu kommt, daß für Verbindungen mit überwiegend kovalenten Bindungsverhältnissen die Annahme

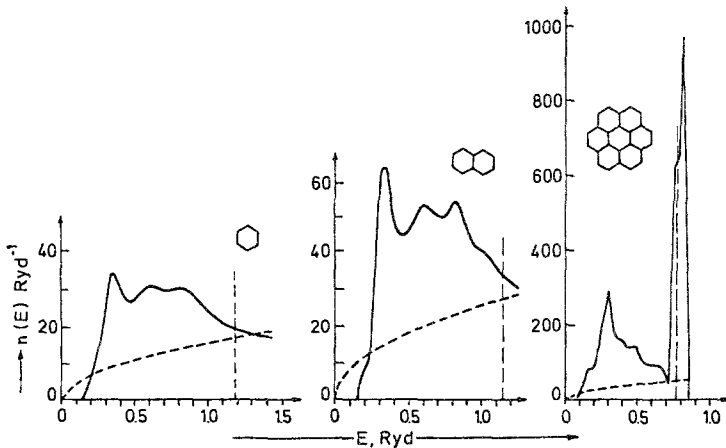


Abb. 1. Differentielle Zustandsdichten für Graphitoberflächencluster. Die strichlierte Parabel entspricht der Zustandsdichte für freie Elektronen. Die strichlierte vertikale Linie gibt die Lage der *Fermienergie* an

von sphärisch-symmetrischen Streupotentialen sicherlich eine sehr grobe Näherung ist^{19, 20}. Erwähnt sei noch, daß ähnliche Clustermodelle²¹, allerdings mit Hilfe der *Hückelmethode*, für eine Diskussion von Leerstellen in Graphit verwendet wurde.

3.2. Modelle für eine kfz. Eisenoberfläche

Vier verschiedene Modelle einer kfz. Eisenoberfläche wurden untersucht, und zwar (a) ein innenzentriertes Quadrat, (b) zwei solcher Quadrate mit gemeinsamer Kante, in einer Ebene liegend, (c) zwei innenzentrierte Quadrate mit gemeinsamer Kante, im rechten Winkel zueinander und (d) drei innenzentrierte Quadrate, angeordnet in Form einer Stufe.

In Abb. 2 werden die differentiellen Zustandsdichten für diese vier Cluster verglichen. Dabei fällt vor allem auf, daß die *Fermienergie*

weitgehend unabhängig von der Größe und Gestalt des verwendeten Clusters ist. Sie liegt bei etwa 0,7 Ryd. Vergleicht man dazu die *Fermi*-energie für kfz. Eisen^{22, 23}, die in der Literatur mit 0,717 Ryd angegeben

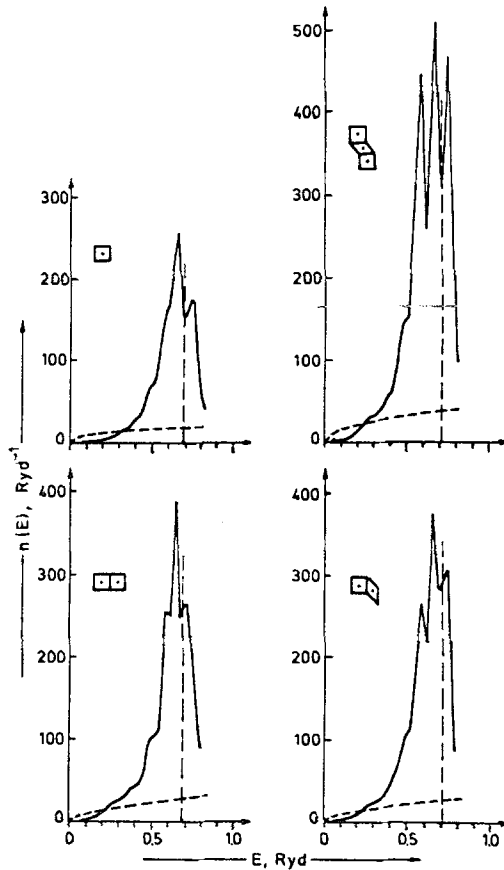


Abb. 2. Differentielle Zustandsdichten für Cluster einer kfz-Eisenoberfläche. Die strichlierte Parabel entspricht der Zustandsdichte für freie Elektronen. Die strichlierte vertikale Linie gibt die Lage der *Fermi*energie an

wird²³, so liegt eine bemerkenswerte Übereinstimmung vor. Mit Ausnahme des Falles (a) zeigen alle Cluster drei ausgeprägte Maxima, für jeden Cluster kommt jedoch die *Fermi*energie zwischen dem vorletzten und letzten Maximum zu liegen.

Vergleicht man die Zustandsdichten für die beiden Cluster mit gleicher Anzahl von Streuzentren (Fall b und c), so zeigt sich, daß die

Gestalt der Kurven sich merklich unterscheidet: der Wert der Maxima ist unterschiedlich, die Lage weist jedoch nur geringe Unterschiede auf.

Für Metalle ist die „muffin-tin“ Näherung für die Streupotentiale eine im Allgemeinen vernünftige Näherung. Der Vergleich für die verschiedenen Modelle einer kfz. Eisenoberfläche in Abb. 2 zeigt daher, daß die *Lloydsche* Zustandsdichte und damit die elektronische Struktur zur Charakterisierung der lokalen Geometrie einer Metalloberfläche herangezogen werden kann.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß zumindest für Metalloberflächen mit Hilfe der *Lloydschen* Zustandsdichte *vorsichtige* Aussagen über die Geometrie von lokalen Oberflächenmodellen möglich sind.

Bei der Festkörper-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-PES*) ist die differentielle Zustandsdichte des Grundzustandes (Anfangszustand der Photoionisation) direkt vergleichbar mit den Photoelektronenspektren der Valenzelektronen. Eine Berechnung von Zustandsdichten für Oberflächen mit Hilfe von Oberflächenclustern sollte daher für einen Vergleich mit gemessenen *X-PE*-Spektren von Oberflächen, wie sie etwa von *Brundle*^{24, 25} in Verbindung mit Chemisorption diskutiert werden, von besonderem Interesse sein.

Im Falle von Metalloberflächen, könnte ein Vergleich der Zustandsdichten mit den *X-PE*-Spektren Aussagen über die Geometrie von Oberflächen gestatten.

Literatur

- ¹ *F. Bloch*, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- ² *A. A. Cotter*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **5**, 2583 (1972); **6**, L 16 (1973).
- ³ *B. Segal* und *F. S. Ham* (*B. Alder*, *S. Fernbach* und *H. Rotenberg*, Hrsg.), *Methods in Computational Physics* **8**, 251 (1968). New York: Academic Press.
- ⁴ *S. L. Altmann*, *Orbital Theories of Molecules and Solids* (*N. H. March*, Hrsg.). Oxford: The Clarendon Press. 1974.
- ⁵ *W. D. Erikson* und *J. W. Linnett*, *Proc. Roy. Soc. London A* **331**, 347 (1972).
- ⁶ *P. Fulde*, *A. Luther* und *R. E. Watson*, *Phys. Rev.* **B 8**, 440 (1973).
- ⁷ *N. D. Lang* und *W. Kohn*, *Phys. Rev.* **B 1**, 4555 (1970); **B 3**, 1215 (1971); **B 8**, 3541 (1973).
- ⁸ *J. A. Appelbaum* und *D. R. Haman*, *Phys. Rev.* **B 6**, 2166, 1122 (1972).
- ⁹ *P. Lloyd* und *P. V. Smith*, *Adv. Phys.* **21**, 69 (1972); *R. Zische*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1085 (1974).
- ¹⁰ *P. Lloyd*, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 207 (1967).
- ¹¹ *J. Keller*, *Cluster Method Approach for the Electronic Structure of Amorphous Materials*, Dissertation, University of Bristol, 1971.

- ¹² *J. Keller*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **4**, 3143 (1971).
¹³ *J. Keller*, *J. Phys. F. Metal Phys.* **1**, L 33 (1971).
¹⁴ *D. House* und *P. Smith*, *J. Phys. F. Metal Phys.* **3**, 753 (1973).
¹⁵ *J. C. Slater*, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, S. 310. McGraw-Hill, 1965; *L. Pauling*, *The Nature of the Chemical Bond*, S. 235. Cornell University Press, 1960.
¹⁶ *J. Müller*, *K. Feser*, *G. Wiech* und *A. Faessler*, *Phys. Lett. A* **44**, 263 (1973).
¹⁷ *E. Kortela* und *R. Manne*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **7**, 1749 (1974).
¹⁸ *A. A. McFarlane*, *Carbon* **11**, 73 (1973).
¹⁹ *R. Evans* und *J. Keller*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **4**, 3155 (1971).
²⁰ *S. L. Altmann* und *W. Barton*, private Mitteilung.
²¹ *C. A. Coulson* und *M. D. Poole*, *Carbon* **2**, 275 (1964).
²² *J. H. Wood*, *Phys. Rev.* **126**, 517 (1962).
²³ *N. W. Dalton*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **3**, 1912 (1970).
²⁴ *C. R. Brundle*, *J. Electr. Spec.* **5**, 291 (1974).
²⁵ *C. R. Brundle*, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 212 (1974).
²⁶ *P. Weinberger* und *A. Neckel*, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **8** (1975, im Druck).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. P. Weinberger
Institut für Technische Elektrochemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich