

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Traditionell bietet die Photoemissionsspektroskopie eine gute Methode zur experimentellen Bestimmung der Bandstruktur im Valenzbereich von Festkörpern [Plu82]. In ihrer Erweiterung, der TR-2PPE-Spektroskopie, erlaubt sie neben der Bestimmung der energetischen Lage der Valenzbänder auch die Bestimmung der Bandenergien von niedrig angeregten Zuständen. Neben der energetischen Position der Zustände ist die TR-2PPE-Spektroskopie auch in der Lage, die Lebensdauern dieser Zustände zu bestimmen [Pet97]. Für den unendlich ausgedehnten Festkörper konnten die mit ihrer Hilfe gewonnenen experimentellen Daten durch die *ab-initio*-Rechnung gut wiedergegeben werden.

Wir haben in unseren Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie erfolgreich die Grundzustände für Aluminium und die Edelmetalle für den unendlich ausgedehnten Kristall, sowie für Oberflächensysteme bestimmt. Das Austausch-Korrelationspotential wurde dabei in der LDA angesetzt. Im Anschluß daran wurden für diese Systeme die angeregten Zustände mit Hilfe der Vielteilchenstörungstheorie berechnet. Dies geschah durch Lösen der Dyson-Gleichung, in der die Selbstenergie in der GW-Approximation genähert worden ist. Ein besonders erstaunliches Ergebnis war hierbei, daß bereits im Fall von Aluminium sehr deutlich Bandstruktureffekte in der Lebensdauer nachgewiesen werden konnten.

Die energetischen Positionen (Realteile der Quasiteilchenenergie) der Oberflächenzustände in den Oberflächensystemen sind rechnerisch bereits gut mit den Kohn-Sham-Gleichungen (Grundzustand) zu beschreiben, da in den betrachteten Fällen durch die Anwendung der Störungstheorie eine nur sehr geringe Renormierung auftrat. Ausgiebige Tests wurden hierzu an Aluminium durchgeführt. Für ihre zugehörigen Lebensdauern mußte allerdings die Dyson-Gleichung herangezogen werden. Die überaus gute rechnerische Wiedergabe der experimentellen Daten für den unendlich ausgedehnten Festkörper konnte auch für die Systeme mit Oberflächen erreicht werden. Die energetische Lage einiger Oberflächenzustände nahe der Fermi-Energie führte allerdings in den Lebensdauern zu einer merklichen Abweichung von

den experimentellen Werten. Dies gilt insbesondere für den Shockley-Zustand der (111)-Oberfläche von Silber am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Dieser Punkt liegt sehr nahe der Fermi-Energie. Die Ursache für die Abweichung stellt die in unserer Rechnung fehlende Elektron-Phonon-Wechselwirkung dar, die im Energiebereich um die Fermi-Energie stark an Bedeutung gewinnt. Ihr Beitrag fehlt in der von uns verwendeten GW-Approximation der Selbstenergie der Dyson-Gleichung.

Wird die hier in dieser Arbeit verwendete Superzellmethode auf Adsorbatsysteme ausgeweitet, so stellt sie eine gute Möglichkeit zur Beschreibung chemischer Reaktionen an Oberflächen dar. Die Adsorbate bilden neben den Rekonstruktionen der Atome an den Oberflächen der Oberflächensysteme und den Clustern eine mögliche Ergänzung bzw. Fortführung der Arbeit. Die Rekonstruktionen sind Umordnungen der Atome der Oberfläche und führen in einem bezüglich des Gesamtsystems sehr kleinen Bereich der Oberfläche zu veränderten Gitterkonstanten. Wie stark sich die Einbeziehung der Rekonstruktion auswirkt, kann schon jetzt dadurch abgeschätzt werden, daß die ohne Rekonstruktion berechneten Eigenschaften der Oberflächenzustände recht gut mit den experimentell ermittelten Eigenschaften übereinstimmen. Der Effekt sollte also recht gering ausfallen. Bei Adsorbaten und Clustern betritt man aus Sicht dieser Arbeit Neuland, so daß hier keine weiteren Voraussagen gemacht werden sollen.