

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ab-initio-Untersuchungen der harmonischen Gitterdynamik von Edel- und Übergangsmetallen und deren Oberflächen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Es wird zuerst durch Kombination der Dichtefunktional-Störungstheorie mit der Mixed-basis-Methode ein neues Verfahren entwickelt, welches eine effiziente Berechnung gitterdynamischer Eigenschaften auch im Falle stärker lokalisierter Valenzelektronen erlaubt. Damit können vollständige Phononenspektren als auch Informationen über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhalten werden. Anhand der Volumengitterdynamik einiger Übergangsmetalle wird die Effizienz dieser Methode im Vergleich zu alternativen Frozen-phonon-Techniken demonstriert. Im Falle des Ru werden neuartige Anomalien im Phononenspektrum vorhergesagt, welche sich auf die Kopplung an elektronische Zustände in der Nähe der Fermi-Energie zurückführen lassen. Der Hauptteil dieser Arbeit behandelt Anwendungen der Störungstheorie auf die Gitterdynamik von Oberflächen. Grundlegende Zusammenhänge zwischen Oberflächenrelaxation und Oberflächenphononen werden am Beispiel der niederindizierten Ag-Oberflächen untersucht. Durch Simulation des He-Streuwirkungsquerschnitts unter Verwendung der Ab-initio-Phononenspektren wird gezeigt, daß die in He-Streuexperimenten an Ag(100) und Ag(111) beobachteten „Longitudinalen Resonanzen“ sich teilweise auf einen für die He-Streuung spezifischen Interferenzterm zurückführen lassen. Die Oberflächengitterdynamik eines Übergangsmetalls als auch der Einfluß von Adsorbaten auf die Schwingungseigenschaften wird anhand des Adsorbatsystems O/Ru(0001) untersucht. Im Gegensatz zu den Ag-Oberflächen findet man für die Ru(0001)-Oberfläche größere strukturelle und gitterdynamische Modifikationen. Dies führt zu ausgeprägt anomalen Dispersionskurven niederenergetischer Oberflächenmoden, die teilweise durch die Anomalien im Volumenmaterial beeinflusst sind. Die Wirkung eines chemisorbierten Adsorbats wird am Beispiel der beiden Sauerstoffphasen O(1×1) und O(2×1) auf Ru(0001) untersucht. In beiden Fällen wird die Existenz einer hochfrequenten Substratmode vorhergesagt, deren Frequenz deutlich oberhalb des Volumenspektrums liegt. Dieses außergewöhnliche Phänomen läßt sich auf eine unerwartet große Versteifung der interatomaren Kopplung in der ersten Lage zurückführen, und konnte experimentell bestätigt werden. Schließlich werden die Dispersionskurven der Adsorbatmoden im Lichte der berechneten gitterdynamischen Adsorbat-Adsorbat-Kopplung analysiert.

# Ab initio investigations on the lattice dynamics of noble and transition metals and their surfaces

## Abstract

In this work ab initio investigations of the harmonic lattice dynamics of noble and transition metals and their surfaces are carried out in the framework of density functional theory. A new approach is developed by combining density functional perturbation theory with the mixed-basis method, which allows an efficient calculation of lattice dynamical properties also for crystals with stronger localized valence electrons. This method provides complete phonon spectra and in addition information about the electron-phonon interaction. The efficiency of this method with respect to alternative frozen-phonon techniques is demonstrated for the bulk lattice-dynamics of several transition metals. In the case of Ru, new types of phonon anomalies are predicted, which have their origin in the specific coupling to electronic states in the vicinity of the Fermi surface. The main part of this work is devoted to applications of the perturbation theory to the lattice dynamics of surfaces. Fundamental relations between surface relaxation and surface phonons are studied for the case of low-indexed Ag surfaces. By simulation of the He-scattering cross section using ab initio phonon spectra it can be shown that the "longitudinal resonances" observed in He-scattering experiments on Ag(100) and Ag(111) can be partly explained by an interference term which is specific to He scattering. The surface lattice dynamics of a transition metal and the influence of adsorbates on the vibrational properties is investigated for the O/Ru(0001) adsorbate system. In contrast to the Ag surfaces, larger structural and dynamical modifications are found for the clean Ru(0001) surface. As a consequence, pronounced anomalies in the surface dispersion curves occur, which are partly induced by the phonon anomalies of the bulk. The influence of a chemisorbed adsorbate is studied for the examples of the two oxygen phases O(1×1) and O(2×1) on Ru(0001). In both cases the existence of a high-frequency substrate mode is predicted, which lies well above the bulk spectrum. This unusual phenomenon can be traced back to an unexpected huge stiffening of the interatomic coupling within the first substrate layer, and could be confirmed experimentally. Finally, the adsorbate dispersion curves are analyzed in the light of the calculated lattice dynamical adsorbate-adsorbate couplings.