1979 г. Май *Том 128, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

[539.211:546.3]+[539.24:530 145]

САМОСОГЛАСОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

М. Б. Партенский

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение 69
II. Самосогласованная теория неоднородного электронного газа (метод функционала плотности) 70
1. Описание основного состояния неоднородного электронного газа в терминах электронной плотности (общий формализм) (70). а) Теорема Хоэнберга — Кона (70); б) Приближение линейного отклика (71). 2. Приближенные выражения для энергетического функционала плотности (72). 3. Две реализации метода функционала плотности (74). а) Метод Томаса — Ферми и его усовершенствование (74); б) Усовершенствованный метод Хартри (74).
III. Электронные свойства невозмущенной металлической поверхности . . 76
4. Основные теоретические соотношения (76). а) Работа выхода и поверхностная энергия (определения) (76). б) Характеристика поверхности в модели однородного фона (модель «желе») (77). 5. Плотность, потенциал и работа выхода (результаты вычислений) (78). а) Модель «желе» (78); б) Дискретная решетка (82). 1) Модель «гофрированного» фона (82); 2) Учет дискретности решетки по теории возмущений (83); 3) Точный учет дискретности (модель самосогласованного псевдопотенциала) (83) 6. Поверхностная энергия (вычисления) (85). а) Модель «желе» (85); б) Дискретная решетка (86); в) Влияние нелокальности обмена и корреляции (87).
IV. Влияние внешнего возмущения на электронные свойства поверхности металлов 88
7. Поверхность металла во внешнем электрическом поле (88); а) Граничные условия, асимптотика потенциала (88); б) Электронные свойства поверхности во внешнем поле (вычисления) (89). 1) Метод Томаса — Ферми (89); 2) Учет многочастичных и квантовых эффектов (90); 3) Обсуждение (связь с экспериментом) (90). 8. Хемосорбция атомов на металлической поверхности (92). а) Взаимодействие точечного заряда с металлом (93); б) Влияние хемосорбции на электронные свойства металлической поверхности (94). 1) Хемосорбция изолированных атомов (94); 2) Влияние адсорбированных пленок на работу выхода (97). 9. Адгезия металлов (99).
V. Заключение 101
Цитированная литература 102

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние три десятилетия стремительными темпами развиваются исследования поверхности твердых тел. Основные черты «поверхностного бума» неоднократно отмечались в литературе и могут быть сведены к следующему: 1) создание и совершенствование экспериментальных методов, позволяющих получать разностороннюю информацию о свойствах тонкого (~ 5 Å) поверхностного слоя; 2) развитие техники сверхвысокого вакуума, давшей жизнь новым методам получения и длительной консервации атомарно-чистой, совершенной поверхности; 3) построение разнообразных

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1979.

теоретических моделей и методов для количественной интерпретации экспериментальных данных; 4) необычное расширение и актуализация технологических приложений поверхностных исследований (катализ, твердотельная микроэлектроника с техникой тонких пленок и многие другие). Благодаря совместному действию этих факторов физика поверхности превращается на глазах из «ремесла в количественную науку» [1], а разрыв между нею и традиционными, «объемными» разделами физики твердого тела сокращается. Можно указать по крайней мере две специфические причины длительного существования указанного разрыва в электронной теории металлов. Во-первых, резкая неоднородность переходного слоя: в объеме дискретность решетки приводит к довольно плавной модуляции плотности электронов проводимости, в то время как вблизи границы плотность спадает от объемного значения до нуля на расстояниях порядка атомных размеров. Во-вторых, в поверхностных расчетах значительно бóльшую роль играет самосогласование по электростатическому потенциалу. Без него нельзя правильно определить характер спадания электронной плотности, а следовательно, и параметры двойного заряженного слоя; оно необходимо для определения равновесной геометрии поверхности и при анализе взаимодействия металла со средой. Любой возмущающий агент (атом, молекула и т. п.), «адаптируясь» к металлу, деформирует электронную плотность вблизи поверхности (изменяет «среду своего обитания»). Поэтому использование модельных (фиксированных) потенциалов часто приводит к заблуждениям.

Из сделанных замечаний понятно, что состояние теории металлической поверхности во многом зависит от уровня развития теории сильно неоднородных электронных систем. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут сравнительно недавно благодаря созданной в работах Хоэнберга, Кона и Шэма [2,3] самосогласованной теории основного состояния неоднородного электронного газа —«метода функционала плотности» (МФП). Цель настоящего обзора — ознакомить читателей с приложениями МФП к исследованию поверхности металлов, оказавшимися чрезвычайно плодотворными. Позволив с единых позиций подойти к количественному анализу разнообразных свойств и явлений (см. гл. III, IV), этот метод определил, по существу, как современное лицо теории металлической поверхности, так и перспективные направления ее развития. В гл. II дается краткое введение в теорию метода. Более полное ее изложение можно найти в обзоре [4]. Различные аспекты обсуждаемых вопросов рассмотрены также в обзорах [5-9].

В тех случаях, где специально не оговаривается противное, мы используем атомную систему единиц: $|e| = m_e = \hbar = 1$ *). Единица длины — радиус Бора $a_H = 0{,}529$ Å, единица энергии — 27,2 *эв*.

II. САМОСОГЛАСОВАННАЯ ТЕОРИЯ НЕОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА (НЭГ) (МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ)

1. Описание основного состояния неоднородного электронного газа в терминах электронной плотности (общий формализм)

а) Теорема Хоэнберга — Кона. Хоэнберг и Кон (Х—К)[2] рассмотрели электронный газ в неоднородном внешнем поле с потенциалом $v(r)$. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = T + V + U, \tag{1.1}$$

*) e — заряд электрона, m_e — его масса.

где T, V и U описывают соответственно кинетическую энергию, кулоновское взаимодействие электронов друг с другом и их взаимодействие с внешним полем. Пусть $|\Psi\rangle$ — вектор основного состояния системы частиц в заданном поле, $n(r)$ — соответствующая электронная плотность, удовлетворяющая условию

$$\int n(\mathbf{r})(d\mathbf{r}) = N. \tag{1.2}$$

Для простоты предполагается, что основное состояние невырождено. Очевидно, что $n(\mathbf{r})$ однозначно определяется выбором внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$. Х—К показали, что справедливо и обратное утверждение: $v(\mathbf{r})$ является однозначным функционалом плотности (с точностью до аддитивной постоянной). Этот результат служит отправным пунктом при построении метода функционала плотности (МФП). Из него следует, что $|\Psi\rangle$ — также однозначный функционал $n(\mathbf{r})$ (поскольку $|\Psi\rangle$ через уравнение Шрёдингера однозначно определяется выбором $v(\mathbf{r})$). Поэтому и средние, вычисленные на функциях $|\Psi\rangle$, например, кинетическая энергия и энергия взаимодействия, являются однозначными функционалами плотности.

Отсюда, с учетом известного вариационного принципа для энергии основного состояния (см., например, § 20 книги [10]), вытекает следующая теорема (теорема Х—К): «Существует универсальный функционал плотности $G[n(\mathbf{r})]$ такой, что плотность, соответствующая любому внешнему потенциалу $v(\mathbf{r})$, должна минимизировать энергетический функционал

$$E_v[n] = -\int v(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})(d\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}(d\mathbf{r})(d\mathbf{r}') + G[n] \tag{1.3}$$

при дополнительном условии (1.2). Функционал $G[n]$ определяется соотношением

$$G[n] = \langle\Psi|T+V|\Psi\rangle - \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}(d\mathbf{r})(d\mathbf{r}'). \tag{1.4}$$

Вводя множитель Лагранжа μ, можно записать условие экстремума, следующие из теоремы Х — К, в виде

$$\delta\left[E_v[n] - \mu\int n(\mathbf{r})(d\mathbf{r})\right] = 0. \tag{1.5}$$

Отсюда

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n}. \tag{1.6}$$

При $N \gg 1$ μ совпадает с химическим потенциалом системы. Пусть $\varphi(\mathbf{r})$ — полная электростатическая потенциальная энергия электрона (в атомной системе единиц она только знаком отличается от потенциала),

$$\varphi(r) = \int \frac{n(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}(dr'); \tag{1.7}$$

здесь $n_+(\mathbf{r}')$ — плотность положительного заряда, создающего потенциал $v(r)$. Тогда (1.5) можно с учетом (1.3) переписать в виде

$$\varphi(r) + \frac{\delta G[n]}{\delta n} = \mu. \tag{1.8}$$

Заметим, что (1.7) следует из уравнения Пуассона

$$\nabla^2\varphi(r) = -4\pi\,[n(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})], \tag{1.9}$$

обеспечивающего самосогласование для кулоновского потенциала.

б) Приближение линейного отклика (ЛО). В ряде случаев удобно представить внешнее возмущение в виде $v(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) +$

$+ v_1(\mathbf{r})$, где $v_0(\mathbf{r})$ —«невозмущенный потенциал», а $v_1(r)$ — малое возмущение. Тогда, разлагая в (1.8) обе части в ряд по возмущению, в нулевом и линейном приближении получаем

$$\varphi_0(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n}\Big|_{n=n_0(\mathbf{r})} = \mu_0, \tag{1.10}$$

$$\varphi_1(\mathbf{r}) + \int n_1(\mathbf{r}') \frac{\delta^2 G[n]}{\delta n(\mathbf{r})\,\delta n(\mathbf{r}')}\Big|_{n=n_0} (d\mathbf{r}') = \mu_1. \tag{1.11}$$

Уравнения (1.10) и (1.11) вкупе с (1.9) лежат в основе приближения ЛО, которое часто используется в теории металлической поверхности (см. гл. IV).

2. Приближенные выражения для энергетического функционала плотности

Уравнения (1.8), (1.9) составляют самосогласованную систему, определяющую распределение электронной плотности в основном состоянии, если известен явный вид функционала $G[n]$. Теорема Х — К является, по сути, теоремой существования. К сожалению, не ясно пока, как получить точный вид функционалов, существование которых гарантируется этой теоремой *). Поэтому для проведения конкретных расчетов приходится аппроксимировать $G[n]$ некоторым «удачным» выражением. Х — К рассмотрели две аппроксимации:

1) Первая аппроксимация соответствует малым вариациям плотности относительно среднего значения $\bar{n}$: $|\tilde{n}(\mathbf{r})| \equiv |n(\mathbf{r}) - \bar{n}| \ll \bar{n}$. Тогда $G[n]$ можно разложить в ряд по $\tilde{n}$:

$$G[n] = G[\bar{n}] + \int K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\, \tilde{n}(\mathbf{r})\, \tilde{n}(\mathbf{r}')\, (d\mathbf{r})\, (d\mathbf{r}') + O(\tilde{n}^3). \tag{2.1}$$

Первое слагаемое описывает однородный электронный газ. Отсутствие линейного члена вытекает из трансляционной инвариантности и условия нормировки $\int \tilde{n}(\mathbf{r})\,(d\mathbf{r}) = 0$. Х — К показали, что фурье-компонента ядра $K(\mathbf{q})$ в члене второго порядка может быть точно выражена через статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(q)$ однородного электронного газа плотности $\bar{n}$: $K(\mathbf{q}) = (2\pi/\mathbf{q}^2)\,[\varepsilon(\mathbf{q}) - 1]^{-1}$. Важное свойство $K(\mathbf{q})$ — неаналитичность вида $(\mathbf{q} - 2\mathbf{k}_F)\ln(\mathbf{q} - 2\mathbf{k}_F)$ при $\mathbf{q} \to 2\mathbf{k}_F$, связанная с существованием резкой границы $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ электронного распределения в k-пространстве (k_F — импульс Ферми). Наличие сингулярности приводит к фриделевским осцилляциям плотности заряда, экранирующего действующее на электроны возмущение. Общая теория таких осцилляций в НЭГ построена в [3]. Они появляются, например, вблизи заряженной примеси в металле [12] и вблизи металлической поверхности (см. раздел 5).

2) В качестве второй аппроксимации Х — К рассмотрели случай плавно меняющейся плотности: $n(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}/r_0)$, $r_0 \to \infty$, и провели формальное разложение $G[n]$ по параметру r_0^{-1} или, что то же самое, по степеням оператора ∇, действующего на $n(r)$. Учитывая свойства симметрии и неоднозначность **) функционала $g_{\mathbf{r}}[n]$ ($G[n] \equiv \int g_{\mathbf{r}}[\mathbf{n}]\,(d\mathbf{r})$),

*) Представляет интерес обобщение Эпштейном и Розенталем [11] теоремы Х — К применительно к «основному состоянию» эрмитовых матриц размерности $l \times l$. Ими показано на примере $l = 2$ и $l = 3$, что в некоторых случаях из обобщенной теоремы можно извлечь также и рецепт построения функционалов. Однако для практически интересных систем прогресс в этом направлении пока не достигнут.

**) Функционал $g_{\mathbf{r}}[n]$ — плотность неэлектростатической энергии взаимодействия неоднородного газа — определяется с точностью до дивергенции произвольного векторного функционала.

можно записать ряд в виде

$$G[n] = \int (dr)\,[g_0[n(\mathbf{r})] + g_2[n(\mathbf{r})]\,|\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \ldots]. \tag{2.2}$$

Коэффициент $g_i[n(\mathbf{r})]$ — обычные функции плотности (не функционалы!). $g_0[n]$ — плотность неэлектростатической энергии однородного электронного газа — часто представляется в виде

$$g_0(n) = [t(n) + \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n)]_n, \tag{2.3}$$

где t и ε_x — соответственно средняя кинетическая и обменная (приближение Хартри — Фока) энергия, приходящиеся на одну частицу:

$$t(n) = 0{,}3\,(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{1{,}105}{r_s^2(n)}, \tag{2.4}$$

$$\varepsilon_x(n) = -0{,}75\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} = -\frac{0{,}458}{r_s(n)}; \tag{2.5}$$

здесь $r_s(n) = [(4/3)\,\pi n]^{-1/3}$. Для корреляционной энергии ε_c в области металлических плотностей часто используется аппроксимация Вигнера (см. [13]).

$$\varepsilon_c(n) = -\frac{0{,}44}{r_s(n) + 7{,}8}, \tag{2.6}$$

а в приближении большой плотности ($r_s \ll 1$) применяются результаты Гелл-Манна и Бракнера [14].

Для определения остальных коэффициентов в (2.2) Х — К рассмотрели случай, когда условия плавности и малости вариаций плотности выполняются одновременно. Тогда удается выразить g_i через функции отклика различных порядков. Например, $g_2 = 2\pi\,(-c_2 + c_4^2)$, где c_i — коэффициенты разложения функции линейного отклика (поляризуемости) в ряд по q. Нечетные степени q в разложении отсутствуют вследствие изотропности невозмущенной системы. В приближении хаотических фаз получается

$$g_2(n) = (72n)^{-1}, \tag{2.7}$$

что совпадает с коэффициентом в первой квантовой поправке к кинетической энергии неоднородного газа, впервые вычисленной Компанейцем и Павловским [15] (см. также [16]). Обменный вклад g_2^x в g_2 в пределе высокой плотности вычислял Шэм [17], а корреляционный — Ма и Бракнер [18]. Применение результатов этих вычислений к расчету атомов показало их существенную неадекватность (например, найденный в работе [17] обменный вклад оказался заниженным в три раза). Это отличие объясняли, например, пренебрежением высшими градиентными членами [19]. Однако последующий анализ [20,21] показал, что независимого вклада обмена в градиентное разложение, строго говоря, не существует вовсе *). В работе [23] Гелдарт и Расолт получили выражение для g_2^{xc} через одночастичную функцию Грина, точное во всех порядках по e^2. Ими развит приближенный метод, позволивший вычислить g_2^{xc} в «промежуточном» диапазоне плотностей ($1 \leqslant r_s \leqslant 6$), существенном для приложений теории к металлам. Коэффициент $g_2^{xc}(n)$

*) Отсутствие градиентного разложения для обменного взаимодействия связано с дальнодействием кулоновских сил: во втором порядке по параметру взаимодействия e^2 в g_2^x появляется расходимость типа $\ln^2\lambda$ при переходе $\lambda \to 0$ от потенциала Юкавы $v(q) = (q^2 + \lambda^2)^{-1}$ к неэкранированному кулоновскому потенциалу (Шэм ошибочно ограничился только линейным вкладом). Поскольку динамическая корреляция приводит к появлению эффективного экранирования (т. е. $\lambda = \lambda_{\mathrm{eff}} \neq 0$), становится понятным, почему для суммы $g_2^{xc} = g_2^x + g_2^c$ градиентное разложение все-таки существует. (Заметим, однако, что статическое экранирование кулоновского потенциала не полностью описывает эффект корреляции; см., например,[22].)

представлен в виде

$$g_2^{xc}(n) = c(r_s)\, n^{-4/3}. \tag{2.8}$$

Функция $c(r_s)$ почти линейно убывает с ростом r_s от $c(1) \simeq 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $c(6) \approx 1{,}6 \cdot 10^{-3}$. Расчеты поверхностной энергии с учетом найденной нелокальной обменно-корреляционной поправки обнаруживают лучшее согласие с экспериментом, чем при других аппроксимациях. Можно упомянуть также работы [24, 25], где g_2^x и g_2^{xc} оценивались из эмпирических соображений.

3. Две реализации метода функционала плотности

При расчетах поверхностных свойств металлов и других приложениях МФП обычно используются две вычислительные схемы. Одна из них связана с усовершенствованием и расширением границ применимости «статистического описания», основанного на методе Томаса — Ферми (МТФ).

Второй путь реализации МФП связан с формулировкой одночастичных уравнений Шрёдингера, самосогласованное решение которых эквивалентно решению вариационной задачи (1.8) — (1.9).

а) Метод Томаса — Ферми и его усовершенствование (УМТФ). Современное состояние статистической теории вещества, основанной на МТФ и его последующих модификациях, а также применение соответствующих моделей к различным электронно-ядерным системам подробно рассмотрено в [26]. Мы остановимся лишь на связи МТФ с МФП. При изложении опираемся на работу [4]. Подставляя (2.3) в (1.8), получим

$$\varphi(\mathbf{r}) + g_0'(n(\mathbf{r})) = \mu, \tag{3.1}$$

где $g_0'[n(\mathbf{r})] \equiv dg_0(n)/dn\,|_{n=n(\mathbf{r})}$. Если в $g_0(n)$ оставить только кинетическую энергию (2.4) и подставить (3.1) в (1.9), то получается хорошо известное уравнение Томаса — Ферми *)

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{2^{7/2}}{3\pi}[\mu - \varphi(\mathbf{r})]^{3/2} + 4\pi n_+(\mathbf{r}). \tag{3.2}$$

Учет обмена (2.5) в $g_0(n)$ приведет к уравнению Томаса — Ферми — Дирака, а дополнительный учет корреляции — к уравнению, полученному Гомбашем *).

Включение градиентных членов после подстановки (2.2) в (1.16) дает

$$\varphi(r) + g_0'(n(r)) - g_2'(n(r))\,|\nabla n(r)|^2 - 2g_2(n)\,[\nabla^2 n(r)] + \ldots = \mu. \tag{3.3}$$

Совместно с (1.9) уравнение (3.3) является обобщением уравнения Томаса — Ферми на случай учета обменно-корреляционных и квантовых эффектов в неоднородном электронном газе.

б) Усовершенствованный метод Хартри (УМХ). Рассмотрим, следуя Х — К, систему N невзаимодействующих фермионов, масса которых совпадает с электронной, в статическом поле $v_s(\mathbf{r})$. Волновую функцию основного состояния соответствующего гамильтониана $T + V_s$ обозначим $\Psi_s(r)$, а плотность частиц — $n(\mathbf{r})$ **). Из теоремы Х — К

*) Соответствующее обсуждение и библиографию см. в [27].

**) В общем случае $v_s(\mathbf{r})$ отличается от внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$, обеспечивающего ту же плотность $n(\mathbf{r})$ при наличии взаимодействия.

легко получить уравнение, аналогичное (1.8):

$$v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \mu_s; \tag{3.4}$$

здесь $T_s[n]$ — кинетическая энергия системы ($T_s[n] = \langle\Psi_s|\, T \,|\Psi_s\rangle$). Химический потенциал μ_s по-прежнему определяется условием (1.2). Зная общий вид функционала $T_s[n]$, можно из (3.4) определить $n(\mathbf{r})$. Но можно получить $n(\mathbf{r})$ и более традиционным способом, решив систему N одночастичных уравнений Шрёдингера с потенциалом $v_s(\mathbf{r})$, и определив $\psi_s(\mathbf{r})$ как слэтеровский детерминант, составленный из одночастичных функций. Таким образом, уравнение (3.4) эквивалентно системе квантово-механических уравнений. Используя это обстоятельство, а также формальную идентичность (1.8) и (3.4) при замене в последнем $v_s(\mathbf{r})$ на эффективный потенциал

$$v_{\text{eff}}[n, \mathbf{r}] = \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \tag{3.5}$$

где

$$E_{xc}[n] = G[n] - T_s[n] \tag{3.6}$$

— обменно-корреляционная энергия ($T_s[n]$ относится к свободным фермионам, имеющим ту же плотность, что и взаимодействующие), Х — К пришли к выводу, что решение уравнений (1.8) — (1.9) эквивалентно самосогласованному решению системы N уравнений

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(n, \mathbf{r})\right)\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}), \tag{3.7}$$

где

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{3.8}$$

Реализация МФП, основанная на уравнениях (3.7), (3.8) и (1.9), представляет собой, по существу, усовершенствованный метод Хартри (УМХ).

Основные трудности рассмотренного подхода связаны с выбором $E_{xc}[n]$. В большинстве работ использовалось приближение локальной плотности (ПЛП):

$$E_{xc}[n] \equiv \int \varepsilon_{xc}(n)\, n\,(d\mathbf{r}), \tag{3.9}$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \varphi(r) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})), \tag{3.10}$$

где

$$\mu_{xc}[n] \equiv [n\varepsilon_{xc}(n)]' \tag{3.11}$$

— обменно-корреляционная часть химического потенциала однородного электронного газа плотности n. Это приближение приводит к точным результатам в двух предельных случаях: когда плотность меняется очень медленно, или когда плотность очень велика, $r_s \ll 1$ (в последнем случае обменная и корреляционная энергия значительно меньше кинетической, и неточность их учета вносит лишь малые погрешности). Обменная часть v_{eff} может быть вычислена из (2.5):

$$v_{\text{eff}\,x}(n) = \mu_x(n) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}. \tag{3.12}$$

Эта формула для обменного потенциала впервые была получена Дираком [28]. Слэтер предлагал использовать потенциал, который получается усреднением нелокального хартри-фоковского обменного потенциала

по распределению Ферми *) и получил [29]

$$v_{\mathrm{eff}\,x}^{Sl} = \frac{3}{2}\mu_x(n). \tag{3.13}$$

Кон и Шэм [3] установили, что в случае плавно меняющейся плотности потенциал (3.12) больше подходит для вычисления $n(r)$: погрешность в $n(r)$ при использовании (3.12) составляет $O(|\nabla n|^4)$, а с (3.13) — $O(|\nabla n|^2)$.

Для более точных расчетов можно учесть нелокальную добавку вида $g_2^{xc}(n)\,|\nabla n|^2$, например, (2.8). При заданной аппроксимации функционала $E_{xc}[n]$ энергия основного состояния может быть вычислена из (3.7) с

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \int v_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\,(d\mathbf{r}), \tag{3.14}$$

где плотность $n(\mathbf{r})$ должна быть найдена из решения самосогласованной задачи (3.9) — (3.10).

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕВОЗМУЩЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящей главе рассмотрены приложения МФП к расчету двух важных характеристик металлической поверхности: работы выхода Φ и поверхностей энергии σ, а также распределения электронной плотности и потенциала вблизи границы металл — вакуум.

4. Основные теоретические соотношения

а) Работа выхода и поверхностная энергия (определения). 1) По определению, работа выхода Φ есть минимальная работа, которую необходимо затратить для удаления электрона из металла при 0 °К. Ее можно представить (см. [30]) в виде

$$\Phi = \Delta\varphi - \bar{\mu}, \tag{4.1}$$

где

$$\bar{\mu} \equiv \mu - \bar{\varphi}(r) = \left\langle \frac{\delta G[n]}{\delta n} \right\rangle \tag{4.2}$$

— объемный химический потенциал, отсчитываемый от уровня среднего электростатического потенциала $\bar{\varphi} \equiv \langle\varphi(r)\rangle$ ($\langle\text{Å}\ldots\rangle$ означает усреднение по объему металла),

$$\Delta\varphi(r) = \varphi(\infty) - \bar{\varphi} \tag{4.3}$$

— разность потенциалов внутри и вне металла (кулоновский барьер). Электростатический барьер локализован в микроскопической (2—3 Å) окрестности границы металла, поэтому (4.1) — это, по существу, представление работы выхода в виде суммы объемной ($-\bar{\mu}$) и поверхностной ($\Delta\varphi$) компонент. Впервые такое разделение обсуждали Вигнер и Бардин [31].

2) Поверхностная энергия есть работа по разделению кристалла на две части вдоль некоторой плоскости, приходящаяся на единицу площади вновь образуемой поверхности. Если исходный кристалл макроскопичен и образуемые фрагменты эквивалентны, то

$$\sigma = (2A)^{-1}\{2\,(G[n] + E_{es}[n]) - (G[n'] + E_{es}[n'])\}; \tag{4.4}$$

*) То есть по всем занятым состояниям в рассматриваемой зоне. Соотношение (3.12) соответствует наиболее высокоэнергетическому из занятых состояний.

A — площадь границы раскола, n и n' — электронные плотности соответственно во фрагментах и в исходном кристалле, E_{es} — полная классическая кулоновская энергия положительных и отрицательных зарядов. Следовательно, $G[n] + E_{es}[n]$, в отличие от $E_v[n]$ (1.3), включает собственную энергию ионного остова. Легко убедиться, что

$$E_{es}[n] = (8\pi)^{-1} \int |\nabla\varphi(\mathbf{r})|^2 (d\mathbf{r}). \tag{4.5}$$

Для дальнейшего удобно разделить σ на три части:

$$\sigma = \sigma \quad + \sigma_{xc} + \sigma_{es}, \tag{4.6}$$

где σ_s и σ_{xc} соответствуют представлению в (4.4) $G[n]$ в виде (3.6), а σ_{es} — электростатическая компонента.

б) Характеристика поверхности в модели однородного фона (модель «желе»). Большинство самосогласованных расчетов $n(r)$ вблизи поверхности металлов основываются на упрощенной модели, в которой решетка заменяется однородным положительным фоном (модель однородного фона, или модель «желе») *).

Плотность положительного заряда для кристалла, занимающего полупространство $x < 0$, в этой модели имеет вид

$$n_+(x) = \bar{n}\theta(-x); \tag{4.7}$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0 \end{cases} \text{ — функция Хевисайда.}$$

Ввиду одномерности $n_+(r)$ электронная плотность также зависит только от координаты x. Кроме того, она должна удовлетворять условиям

$$\lim_{|x| \to +\infty} n(x) = n_+(x) \tag{4.8}$$

и, для нейтрального кристалла,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [n(x) - n_+(x)]\, dx = 0. \tag{4.9}$$

Разумеется, $n(x)$ не обрывается резко на границе фона, а выступает наружу, приводя к снижению кинетической энергии электронов. Размытие электронной плотности ограничено сопутствующим возрастанием потенциальной энергии. В результате вблизи границы фона образуется двойной заряженный слой атомных размеров. Соответствующий электростатический барьер находим из (1.9):

$$\Delta\varphi = \varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} x\,[n(x) - n_+(x)]\, dx. \tag{4.10}$$

Это определение $\Delta\varphi$ совпадает с (4.3), поскольку в модели «желе» $\bar{\varphi} = \varphi(-\infty)$. Кулоновский барьер не является единственным препятствием

*) Модель «желе» особенно хорошо описывает «простые» металлы, зона проводимости которых состоит из s- и p-состояний, а d-состояния существенной роли не играют. Более детально вопрос о применимости этой модели обсуждается в [4, 13]. Здесь упомянем лишь одну ее особенность: в предположении, что собственная энергия фона является чисто электростатической, полная энергия макроскопического «желе»-металла имеет минимум при $r_s = r_s^{(0)} \approx 4$ а.е. [32]. Чтобы сделать устойчивым однородный фон с плотностью, соответствующей $r_s \neq r_s^{(0)}$, следует ввести дополнительные некулоновские силы («клей»). Существует большой произвол в выборе конкретного вида этих сил. Однако на распределение электронов они не влияют.

на пути электрона из металла. Внутри металла каждый электрон понижает свою энергию за счет образования обменно-корреляционной «дырки». Поэтому полный эффективный потенциал внутри металла стремится к значению $v_{\text{eff}}[n, -\infty] = \varphi(-\infty) + \mu_{xc}(\bar{n})$, где $\mu_{xc}(\bar{n}) < 0$ — величина, на которую понижается энергия электрона на ферми-поверхности вследствие обмена и корреляции (см. (3.10) — (3.11)). Отсюда, используя (2.4), (4.1) — (4.3) и постоянство $n(x)$ внутри «желе»-металла, можно получить следующее выражение для работы выхода:

$$\Phi = \{v_{\text{eff}}(n, \infty) - v_{\text{eff}}(n, -\infty)\} - \frac{1}{2} k_F^2, \tag{4.11}$$

где $k_F \equiv (3\pi^2\bar{n})^{1/3}$ — импульс Ферми. (4.12) позволяет интерпретировать работу выхода как дополнительную кинетическую энергию, которую нужно передать фермиевскому электрону, чтобы он преодолел суммарный барьер, удерживающий его в металле (рис. 1).

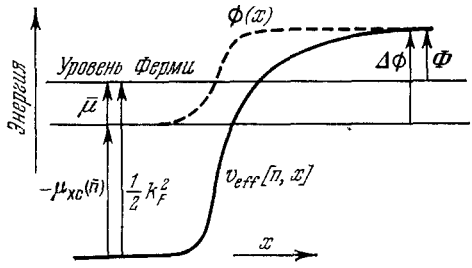

Рис. 1. Схематическое изображение потенциала вблизи поверхности «желе»-металла

Объемный химический потенциал $\bar{\mu}$ изображен положительным, но может иметь любой знак.

2) Обсудим теперь в рамках модели «желе» различные вклады (4.6) в поверхностную энергию. Для этого рассмотрим однородный безграничный кристалл плотности $\bar{n}$. Мысленно расколем его вдоль плоскости и разнесем половины на макроскопическое расстояние. Электронная плотность в каждой половине выступит за границу фона, распределившись так, чтобы минимизировать полную (а с ней и поверхностную) энергию. При этом полная кинетическая энергия электронов во фрагментах становится меньше, чем у исходного кристалла, так что $\sigma_s < 0$. Электростатическая же энергия возрастает: $\sigma_{es} > 0$. Возрастает также и обменно-корреляционная энергия ($\sigma_{xc} > 0$), поскольку в области границы электрон отстоит в среднем дальше от соседей, чем в объеме, и обменно-корреляционная дырка становится менее эффективным механизмом понижения энергии, чем в исходном кристалле. В модели «желе» электростатическую компоненту поверхностной энергии, используя (4.4) — (4.6), можно представить в виде

$$\sigma_{es} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\,[n(x) - n_+(x)]\,dx.$$

Аналогичные простые выражения для σ_s и σ_{xc} не могут быть получены, поскольку неизвестны точные выражения для $T_s[n]$ и $E_{xc}[n]$. В модели «желе» появляется дополнительный вклад в σ, связанный с работой против упомянутых некулоновских сил («клея»). Эти силы в нашем рассмотрении произвольны. Мы проведем в разделе 6, п. а) расчет без учета их вклада, поскольку такой расчет служит хорошей базой для последующего анализа (раздел 6, п. б)), учитывающего дискретность решетки.

5. Плотность, потенциал и работа выхода (результаты вычислений)

а) Модель «желе». Расчет электронного распределения на границе металл — вакуум в рамках МТФ впервые осуществил Френкель [33]. Уравнение Томаса — Ферми обладает свойством автомодельности и может быть представлено в универсальном (не содержащем характеристик кон-

кретного металла) виде. Для этого следует перейти к безмерным переменным: $\tilde{x} = x/\lambda$, $\tilde{\varphi} = \varphi/\bar{\mu}$, $\tilde{n} = n/\bar{n}$. Здесь $\lambda = \sqrt{3\pi/8k_F}$, $\bar{\mu} = (t(\bar{n})\bar{n})' = k_F^2/2$ (см. (4.2), (2.4)). В результате уравнение (3.2) с учетом (4.7) принимает вид

$$\tilde{\varphi}''(\tilde{x}) = -|\tilde{\varphi}(\tilde{x})|^{3/2} + \theta(-\tilde{x}). \tag{5.1}$$

Электронная плотность связана с потенциалом соотношением

$$n(\tilde{x}) = |\tilde{\varphi}(\tilde{x})|^{3/2}. \tag{5.2}$$

Решение (5.1) должно удовлетворять граничным условиям:

$$\tilde{\varphi}(\infty) = 0, \quad \tilde{\varphi}(-\infty) = 1, \quad \tilde{\varphi}'(\pm\infty) = 0. \tag{5.3}$$

Уравнение (5.1) при $\tilde{x} > 0$ может быть решено аналитически. При $\tilde{x} < 0$ необходимы численные расчеты. Они впервые проведены в [33] и уточнены Самойловичем [34] (см. также [35]). Как уже отмечалось, МТФ есть частный случай МФП, соответствующий пренебрежению многочастичными и квантово-механическими (принцип квазиоднородности) эффектами. Из соображений размерности можно ожидать [2], что приближение квазиоднородности справедливо, если выполнены требования

$$\frac{|\nabla n(r)|}{n(r)}, \quad \frac{|\nabla^2 n(r)|}{|\nabla n(r)|}, \ \ldots \ll k_F[n(r)], \tag{5.4}$$

так как в этом случае градиентные члены в разложении (2.2) малы по сравнению с локально-однородным членом. Легко показать, что для реального электронного распределения, экспоненциально затухающего вне металла (см. ниже), условие (5.4) нарушается уже на малом удалении от поверхности. Кроме того, вне металла становится неприменимым пренебрежение обменно-корреляционным вкладом в $g_0(n)$ по сравнению с кинетическим, которое оправдано внутри металлов с высокой электронной плотностью.

В связи с отмеченными недостатками, МТФ дает слишком плавное спадание электронной плотности вне металла: вместо экспоненциального спада она затухает как (расстояние)$^{-6}$ (аналогично случаю томас-фермиевского атома [27]). Это приводит в свою очередь к преувеличению дипольного барьера, который согласно (5.3) равен $\Delta\varphi = (1/2)\,k_F^2$. (Мы здесь вновь перешли к размерным переменным). Вместе с тем, пренебрежение обменом и корреляцией существенно занижает объемную компоненту работы выхода: $\mu = (1/2)\,k_F^2$. Отсюда, учитывая, что в МТФ $v_{\text{eff}} = \varphi$, получаем из (4.12)

$$\Phi_{\text{ТФ}} = 0. \tag{5.5}$$

Равенство нулю работы выхода, а также отрицательность поверхностной энергии, получаемой в МТФ при всех r_s (раздел 6), показывают ее непригодность для вычисления энергетических характеристик поверхности. Из (5.5) следует, что МТФ не в состоянии дать правильную картину взаимодействия положительного заряда с металлом: электроны, ничем не удерживаемые в металле ($\Phi_{\text{ТФ}} = 0$!), под действием поля покидают его и нейтрализуют заряд. По аналогичной причине в этой модели оказываются неустойчивыми отрицательный ион и заряженный конденсатор [36]. Можно показать, что учет обмена и корреляции приводит к неравной нулю, но одинаковой для всех металлов работе выхода *).

*) Все вычисления аналогичны приведенным в [27] для атомов. Плотность электронов при учете обмена и корреляции обращается в нуль скачком в некоторой точке $x > 0$, определяемой из условия минимума полной энергии. Квантовые поправки вызывают размытие скачка.

Для преодоления указанных недостатков МТФ Смит [37] использовал более реалистичную аппроксимацию

$$G[n] = \int (d\mathbf{r}) [g_0[n(\mathbf{r})] + g_2[n(r)] |\nabla n(\mathbf{r})|^2], \tag{5.6}$$

где $g_0[n]$ определялось согласно (2.2) — (2.6), а $g_2(n)$ выбрана в форме (2.7). Подстановка (5.6) в (3.3) приводит к нелинейному дифференциальному уравнению, решение которого требует сложных численных расчетов. Смит [37] упростил задачу, представив $n(x)$ в «пробном» виде:

$$n(x) = \bar{n}\left[1 - \frac{1}{2}\exp(\beta x)\right]\theta(-x) + \frac{1}{2}\bar{n}\exp(-\beta x)\,\theta(x). \tag{5.7}$$

Функция (5.7) удовлетворяет асимптотикам (4.8) и условию (4.9), β — вариационный параметр. Уравнение (1.5) с учетом (5.7) преобразуется к виду $dE_v(\beta)/d\beta = 0$ или, что эквивалентно,

$$\frac{d\sigma(\beta)}{d\beta} = 0, \tag{5.8}$$

где $\sigma = E_v[n] - E_v[\bar{n}\theta(-x)]$ — поверхностная энергия рассматриваемого полубесконечного металла. Последняя формулировка условия минимума более удобна, так как σ не содержит расходимостей, возникающих

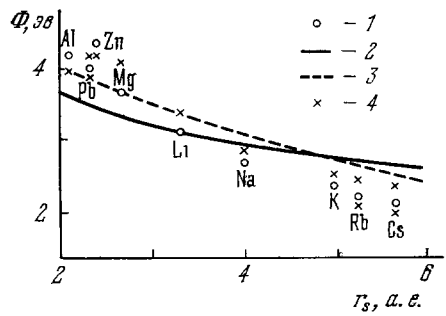

Рис. 2. Работа выхода металлов.

1 — эксперимент, 2 — теория (УМТФ, «желе» [37]), 3 — теория (УМХ, «желе» [30]), 4 — теория (УМХ, псевдопотенциал [30]).

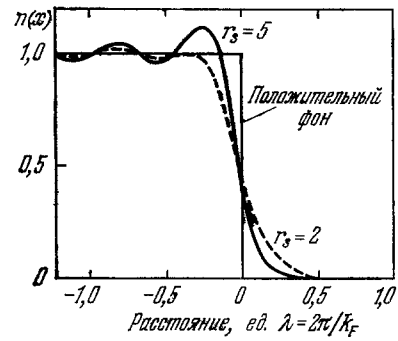

Рис. 3. Нормированная электронная плотность на поверхности «желе»-металла (самосогласованный расчет [38]).

Видны фриделевские осцилляции, которые более выражены для металлов с низкой электронной плотностью (большие r_s).

в $E_v[n]$ пределе $V \to \infty$ (V — объем образца). Вычислив $\sigma(\beta)$ в использованной аппроксимации (5.6) для $G[\bar{n}]$, Смит из (5.8) определил зависимость $\beta(\bar{n})$. Результаты вычисления работы выхода с найденными значениями $\beta(\bar{n})$ для ряда металлов представлены на рис. 2. Несмотря на простоту модели, обнаруживается разумное согласие с экспериментом для большинства простых металлов.

Наиболее точное описание электронного распределения вблизи поверхности получается с использованием УМХ, поскольку функционал $T_s[n]$ учитывается в этом методе полностью. В частности, в плотности $n(x)$, вычисленной в [38] на основе одномерного варианта уравнений (3.7) — (3.8) (рис. 3), есть фриделевские осцилляции, имеющие характерный асимптотический вид $A\cos(2k_F + \alpha)\,x^{-2} + O(1/x^3)$, $\alpha = -2\gamma(k_F)$ ($\gamma(k)$ — сдвиг фазы асимптотической ($x \to -\infty$) волновой функции: $\Psi_{k,k_y,k_z}(r) = \sin[kx - \gamma(k)\exp[i(k_y y + k_z z)]$). В этом нетрудно убедиться, под-

ставив Ψ_{k_y, k_z} в (3.8) и проинтегрировав по частям. Из рис. 3 видно, что при низкой плотности фона ($r_s = 5$) осцилляции велики, а при высокой ($r_s = 2$) они становятся малозаметны, и плотность имеет монотонный вид, близкий к томас-фермиевскому. Это и понятно: условия применимости МТФ (5.4) выполняются тем лучше, чем больше n. Для обменно-корреляционной составляющей эффективного потенциала $\mu_{xc}[n]$ в [38], как и в большинстве последующих работ, использовалось ПЛП.

Локальная аппроксимация дает хорошие результаты для тех характеристик поверхности, которые зависят от интегралов по x: Ф, σ (см. ниже). Неинтегральные свойства ведут себя хуже, $v_{\text{eff}}(x)$, например , не обладает необходимым зеркальным поведением вне металла, а затухает экспоненциально. Причина заключается в том, что ПЛП не учитывает нелокальной поляризации, которая ответственна за появление «мнимого заряда», приводящего к силам «зеркального изображения» *).

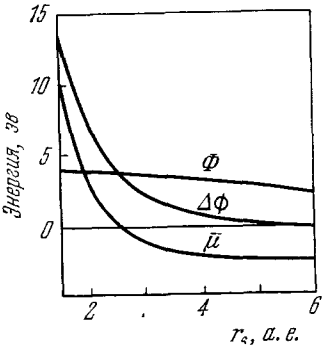

Рис. 4. Работа выхода металлов и ее компоненты [30].

На рис. 2 изображена работа выхода, вычисленная на базе УМХ Лэнгом и Коном [30] (штриховая кривая), а на рис. 4 представлены ее объемная ($-\bar{\mu}(r_s)$) и поверхностная ($\Delta\varphi(r_s)$) компоненты. В то время как $\bar{\mu}$ и $\Delta\varphi$ в диапазоне металлических плотностей изменяются на 5,3 *эв* и 6,8 *эв* соответственно, полная работа выхода изменяется всего лишь от 2,4 *эв* до 3,9 *эв*. Из рис. 2 видно, что результаты Л—К и Смита различаются не более чем на 0,3 *эв*, хотя последние не учитывают осцилляций. Причина согласия в том, что в диапазоне плотностей, где осцилляции велики, сам поверхностный вклад $\Delta\varphi$ мал по сравнению с $|\bar{\mu}|$ (рис. 4). При сравнении Ф с экспериментом (см. рис. 2) отдавалось предпочтение данным, полученным фотоэмиссионным методом и методом контактной разности потенциалов, которые эффективны при малых температурах (ссылки на соответствующие работы приведены в [39]). Отметим, что существует значительный разброс значений Ф, полученных различными методами [40]. Помимо сравнения с экспериментом, существуют также «внутренние» критерии строгости расчетов, основанные на точных результатах («правилах сумм»).

Бадд и Веннименус [41] получили точное соотношение, связывающее разность потенциалов на границе фона и в глубине «желе»-металла с объемными характеристиками:

$$\delta\varphi \equiv \varphi(0) - \varphi(-\infty) = \bar{n}\left(\frac{g_0(\bar{n})}{\bar{n}}\right)'; \qquad (5.9)$$

$g_0(\bar{n})$ —объемная плотность энергии однородного электронного газа(2.3). Таким образом, можно вычислить $\delta\varphi$, не делая никаких допущений относительно вида неоднородной части функционала $G[n]$. Поэтому соотношение (5.9) позволяет оценить точность численных расчетов, основанных на приближенном учете неоднородности, и выполненных на базе различных вариантов МФП. Например, используя ту же аппроксимацию для

*) Отмеченная трудность не возникает при рассмотрении внешнего локализованного заряда, находящегося вне металла. В этом случае потенциал заряда рассматривается как часть внешнего потенциала и мнимый заряд возникает даже без учета обменно-корреляционных эффектов между электронами (т. е. при обычном самосогласованном хартриевском подходе). Соответствующие расчеты обсуждаются в разделе 8, а).

$g_0(\bar{n})$, что и в [37], [39], получаем (в единицах $k_F^2/2$)

$$\delta\varphi = 0{,}4 - 0{,}0829 r_s - \frac{0{,}0796 r_s^3}{(r_s + 7{,}8)^2}. \tag{5.10}$$

При $r_s \to 0$ из (5.10) следует значение $\delta\varphi = 0{,}4$, соответствующее МТФ. Это подтверждает хорошую применимость МТФ в пределе $n \to \infty$. В таблице приведены значения $\delta\varphi$, вычисленные по формуле (5.10), а также на основе [37] [39].

Сравнение точных значений $\delta\varphi$ для металла в модели «желе» (уравнение (5.10)) с результатами численных расчетов. Данные, вошедшие во вторую и третью колонки, взяты из работы [41] (табл. 1). В первой колонке приведены значения $\delta\varphi$, вычисленные на основе модели Смита [37]

r_s, а. е.	$\delta\varphi(r_s)$ (Смит [37])	$\delta\varphi(r_s)$ (Лэнг и Кон [39])	$\delta\varphi(r_s)$ (уравнение (5.10))
2	0,2651	0,2292	0,2276
3	0,1796	0,1346	0,1329
4	0,1263	0,0273	0,0318
5	0,0935	—0,083	—0,0752
6	0,076	—0,212	—0,1822

Результаты Лэнга и Кона [39], несмотря на локальную аппроксимацию $E_{xc}[n]$, хорошо согласуются с точными. Отрицательные значения $\delta\varphi$ при низких плотностях ($r_s \geqslant 5$) обусловлены первым осцилляционным пиком электронной плотности. Расчеты Смита [37], основанные на УМТФ, не учитывают осцилляций, и их точность в описании потенциала падает с ростом r_s.

Заметим, что сравнение с (5.9) дает более надежный критерий точности расчетов распределения электронной плотности и потенциала, чем сопоставление вычисляемых интегральных характеристик (Φ и σ) с их экспериментальными значениями.

б) Дискретная решетка. В рамках модели «желе» невозможно объяснить важный экспериментальный факт — анизотропию работы выхода монокристаллов: при замене решетки фоном теряется неэквивалентность различных направлений в кристалле. В разделе 6 будет показано, что пренебрежение дискретностью решетки делает невозможным даже удовлетворительное предсказание численных значений поверхностной энергии, не говоря уж об ее анизотропии.

1) *Модель «гофрированного» фона.* Первое полуколичественное объяснение анизотропии работы выхода дал Смолуховский [42]. Он рассмотрел модель, в которой положительный заряд решетки равномерно размазан по ячейкам Вигнера — Зейца. Тогда внутри металла распределение заряда не отличается от такового в модели однородного фона, но возникает «рельеф» на поверхности, который различен для разных граней монокристалла в силу анизотропии ячейки Вигнера — Зейца. С использованием вариационной процедуры было показано, что электронный рельеф (форма поверхностей, на которых электронная плотность постоянна) оказывается более плавным, чем решеточный. Полное экранирование фона сопровождалось бы неправомерно большими затратами кинетической энергии (ее неоднородной части). Эффект сглаживания особенно существен для плотноупакованных плоскостей. Благодаря тому, что «пики» деформированного фона выступают над «облаками» электронной плотности, возникает

электростатический барьер отрицательного знака, который тем больше по абсолютной величине, чем меньше плотность упаковки рассматриваемой грани. Объемная компонента работы выхода остается, разумеется, той же, что и в модели «желе». Следовательно, из рассмотренной приближенной модели вытекает, что кристаллическая грань с более плотной упаковой имеет большую работу выхода. Эта закономерность подтверждается экспериментально. Например, для ОЦК = W [43] Ф (110) = 5,25 *эВ*, Ф (100) = = 4,63 *эВ*, Ф (111) = 4,47 *эВ*. Данные для Cu (ГЦК) приведены в [44].

В настоящее время описанная модель представляет в основном исторический интерес. Из ее немногочисленных современных приложений можно упомянуть работу Смита [45], который применил модель гофрированного фона к вычислению работы выхода грани W (110). При этом, опираясь на вывод Смолуховского о плавности электронного рельефа для плотноупакованных плоскостей, Смит использовал в расчетах электронное распределение, соответствующее плоской модели с однородным фоном.

2) *Учет дискретности решетки по теории возмущений.* Уже отмечалось, что трудность точного учета дискретности заключена в необходимости решения самосогласованной системы уравнений, существенно трехмерных. Значительное упрощение задачи может быть достигнуто путем замены реальных потенциалов ионов псевдопотенциалами и учетом их влияния на электроны по теории возмущений. При этом под возмущением $\delta V(r)$ следует понимать разность между суммарным псевдопотенциалом ионов и потенциалом однородного фона. Лэнг и Кон [30] показали, что обусловленную дискретностью добавку к работе выхода можно представить в виде

$$\delta\Phi = \int \delta V(x)\, n_\sigma(x)\, dx \Big/ \int n_\sigma(x)\, dx,$$

где

$$\delta V(x) = \frac{1}{LyLz} \int\int \delta V(r)\, dy\, dz$$

— возмущающий потенциал, усредненный в плоскости yz, $n_\sigma(x)$ — поверхностная плотность электронов в металле, из которого удален один электрон.

В гл. IV будет показано, что при малых значениях электрического поля F плотность индуцированного им заряда $n_F(x)$ линейно зависит от поля. Это позволяет выразить $n_\sigma(x)$ через ЛО на внешнее поле. Вычислив в приближении ЛО плотность экранирующего заряда и воспользовавшись при определении $\delta V(r)$ локальным псевдопотенциалом, предложенным Ашкрофтом [46], Лэнг и Кон нашли $\delta\Phi$ для разных граней некоторых металлов. Например, для ОЦК-металлов Na (Cs) вычисленная $\delta\Phi$ равна соответственно 0,05 (—0,25) для грани (110), —0,3 (—0,6) для (100) и —0,4 (—0,65) для (111) (в электрон-вольтах). Эти результаты демонстрируют обсуждавшуюся выше тенденцию роста работы выхода с плотностью упаковки грани. Для щелочных металлов средняя $\delta\Phi$ оказалась отрицательной, что привело к лучшему согласию с экспериментом на поликристаллах (рис. 2).

3) *Точный учет дискретности (модель самосогласованного псевдопотенциала).* Первый самосогласованный расчет, в котором дискретность решетки учитывалась без использования теории возмущений, выполнили Аппельбаум и Хаманн [47] для граничной плоскости (100) полубесконечного кристалла Na. Потенциал имеет вид $v_T(r) = v_{\text{eff}}(r) + v_{\text{ion}}(r)$, $v_{\text{eff}}(r)$ — эффективный потенциал в модели «желе», определенный соотношениями (3.10) и (1.7), а $v_{\text{ion}}(r)$ описывает неэлектростатическое электрон-ионное взаимодействие. Благодаря пространственной периодичности в двух

измерениях энергия ε и двумерный волновой вектор $k_{||}$ служат квантовыми числами рассматриваемой проблемы.

Все пространство условно разделено в [47] на три слоя: 1) объемный, простирающийся от $x = -\infty$ до $x = -a$, 2) поверхностный $-a \leqslant x \leqslant b$, 3) вакуум $x > b$. В первом слое потенциал полагается совпадающим с объемным. Соответствующие волновые функции известны — это обычные блоховские волны. В вакуумном слое потенциал не зависит от координат, и волновые функции экспоненциально затухают с ростом x.

Решения уравнения Шрёдингера в поверхностной области сшиваются с объемными при $x = -a$ и с вакуумными при $x = b$. В качестве v_{ion} использовался модельный потенциал Ашкрофта. Граница поверхностной и объемной областей $x = a$ выбиралась между второй и третьей атомными плоскостями. Ее сдвиг в положение между третьей и четвертой плоскостями приводит лишь к незначительному изменению результатов. Работа выхода Na оказалась на 0,3 *эВ* ниже, чем в модели «желе», что хорошо согласуется с результатом работы [30] и с экспериментом. Расчет электронного распределения показал, что фриделевские осцилляции в поверхности аддитивно складываются с объемными, обусловленными дискретностью. Это не удивительно, поскольку и те, и другие не превышают 10% от среднего значения плотности.

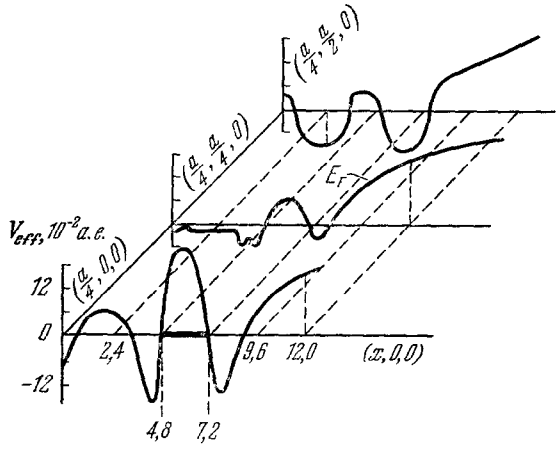

Рис. 5. Изменение эффективного потенциала вдоль трех осей, нормальных к поверхности Na (100) [47].

Нижняя ось проходит через центр поверхностного атома (выделен утолщением), верхняя — посредине между соседними поверхностными атомами.

Самосогласованный потенциал вдоль некоторых осей, нормальных к поверхности, изображен на рис. 5.

На основании аналогичного подхода в ряде работ рассчитывалась электронная структура поверхности полупроводников. Соответствующие ссылки и обсуждение можно найти в обзоре [8] и в более поздних работах [48–51]. Несколько иной подход к анализу повехности связан с решением трехмерного самосогласованного уравнения Шрёдингера для кристаллической пластины, содержащей N атомных слоев. Первый расчет с учетом такой геометрии провели Олдредж и Клейман [52] для 13-слойной пластины Li с границей (100). Граничные условия задавались наложением бесконечного ступенчатого барьера на расстоянии l от крайних атомных плоскостей, равном нескольким постоянным решетки, так что его влияние на реальный поверхностный барьер несущественно. Соответственно волновые функции представлялись в виду суммы гармоник, затухающей вдоль нормали до нуля на расстоянии l.

Диагонализируя матрицу гамильтониана, можно получить дискретный спектр разрешенных значений $\varepsilon_{k_{||}}$ для любого $k_{||}$. При увеличении толщины слоя расстояние между большинством соседствующих уровней уменьшается, образуя в пределе непрерывную зону. Те уровни, которые остаются изолированными от зоны, составляют поверхностные состояния. Они всегда появляются парами и пространственно локализованы вблизи

поверхности. В расчетах [52] использован нелокальный псевдопотенциал. Вычисленное значение работы выхода ($\Phi_k = 3{,}71$ *эв*) почти на 1 *эВ* превышает экспериментальное. Это расхождение обусловлено главным образом неудачным выбором псевдопотенциала [8]. Уточненные расчеты для Li и Na приведены в [53]. Следует упомянуть еще ряд работ указанного направления, в которых рассмотрены электронные состояния на поверхности Al (111) [54], Nb (100) [55], Fe (100) [56] и Cu (100) [57].

Преимущества пластинчатой геометрии заключаются в том, что все состояния, объемные и поверхностные, дискретны и рассматриваются единообразно. Однако вычислительные трудности очень быстро возрастают с толщиной пластины. В настоящее время число работ, в которых точный учет дискретности осуществляется наряду с полным самосогласованием, невелико. Тем не менее именно с появлением и дальнейшим развитием этих исследований связано, по мнению Беннета [7], вступление в «новую эру теории электронных свойств поверхности». Примечательно, что описанные выше самосогласованные расчеты заключают в себе развитие теории поверхностных (таммовских) состояний. Изложение предшествующих (модельных) подходов и результатов, а также ссылки на оригинальные работы содержатся в обзоре [58].

6. Поверхностная энергия (вычисления)

Проблема поверхностной энергии сыграла важную роль в развитии прикладной теории МФП: своеобразная «ультраплотная катастрофа» — отрицательность при малых r_s величины σ, вычисляемой в модели «желе», особенно остро поставила вопрос об учете дискретности решетки, а также стимулировала интенсивный анализ применимости ∇-разложения и ПЛП для расчетов $E_{xc}[n]$.

а) Модель «желе». Простейший самосогласованный расчет поверхностной энергии «желе»-металла впервые был выполнен Самойловичем [34] с использованием МТФ, в которой σ содержит только кинетическую и электростатическую составляющие. Используя (4.5)—(4.6), (2.4) и (5.1), можно показать, что

$$\sigma_{\text{ТФ}} = -\lambda\bar{\mu}\bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_1'^2(\tilde{x})\,d\tilde{x} = -0{,}0763 r_s^{-9/2}.$$

Этот результат является абсурдным: экспериментальные значения σ, разумеется, положительны и быстро возрастают с уменьшением r_s. Смит [37] при вычислении поверхностной энергии использовал УМТФ (см. (5.6)—(5.8)). Полученная им зависимость $\sigma(r_s)$ изображена на рис. 6 (кривая *1*). В ряду щелочных металлов (Cs, Rb, K, Na, Li) вычисленная σ положительна и возрастает с плотностью аналогично экспериментальной, хотя теоретические значения оказываются заниженными. При $r_s \approx 3{,}1$ они начинают убывать и становятся отрицательными при $r_s \approx 2{,}6$, что указывает на непригодность применяемой модели при высоких плотностях. Если, оставаясь в рамках модели «желе», учесть первую градиентную поправку к $E_{xc}[n]$, используя при вычислении g_2^{xc} результаты [59], то теоретические значения σ возрастут [60, 61] и согласие с экспериментом для легких металлов улучшится (кривая 2). Однако при малых r_s поведение $\sigma(r_s)$ по-прежнему остается «патологическим».

Квантово-механический расчет (УМХ) [39] (рис. 6, кривая *3*) также не исправляет зависимость $\sigma(r_s)$ при высокой плотности фона, несмотря на точный учет функционала $T_s[n]$ (3.14) (для $E_{xc}[n]$ в [39] использовалось

ПЛП). Корректность анализа [39] в рамках использованной модели («желе», ПЛП) подтверждается с помощью точного соотношения между одночастичной (σ_s) и полной поверхностной энергией «желе»-металла [62]. Как отмечалось в разделе 4, п. б), σ_s является единственным отрицательным вкладом в поверхностную энергию. Следовательно, расхождение с экспериментом связано с относительной недооценкой электростатической и (или) обменно-корреляционной составляющих σ. Авторы [39] предположили, что причина разногласия кроется в пренебрежении дискретностью решетки *).

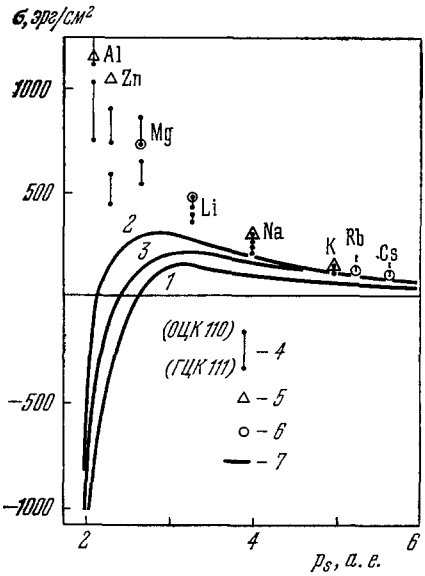

Рис. 6. Сравнение теоретических значений поверхностной энергии с экспериментальными.

1—3 — теория: *1* — УМТФ, ПЛП [37], *2* — УМТФ с учетом нелокальности [60] (g_2^{xc} вычислено из данных [59]), *3* — УХФ, ПЛП [39]. Вертикальные отрезки (*4*) описывают теоретические значения, полученные с учетом псевдопотенциала (нижний — ПЛП, верхний — для нелокального $E_{xc}[n]$). *5* — экспериментальные данные для твердых металлов [65, 66], *6* — получены экстраполяцией на 0 °К данных по поверхностному натяжению жидких металлов (приводятся в тех случаях, когда не было найдено данных для твердого состояния), *7* — модель однородного фона

б) Дискретная решетка. Решеточный вклад в поверхностную энергию вычислен в [39] в первом порядке теории возмущений (см. раздел 5, п. б), 2). Обозначим через σ_0 и n_0 поверхностную энергию и электронную плотность, вычисленные в модели однородного фона. Ввиду условия стационарности (1.5) изменение поверхностной энергии в первом порядке теории возмущений выражается через плотность $n_0(x)$. Поэтому значения $T_s[n]$ и $E_{xc}[n]$ остаются такими же, как и в модели «желе», и изменение поверхностной энергии $\delta\sigma \equiv \sigma - \sigma_0$ всецело определяется разницей энергий взаимодействия всех положительных и отрицательных зарядов (включая эффективные ионные заряды) в рассматриваемой модели дискретной решетки и в модели «желе». Лэнг и Кон [39] произвели расчет $\delta\sigma$ для плотноупакованных плоскостей ГЦК (111) и ОЦК (110), используя псевдопотенциал Ашкрофта [46] и пренебрегая релаксацией поверхностной плоскости. Решеточный вклад приводит к положительным значениям σ даже при малых r_s и позволяет улучшить согласие с экспериментом (см. рис. 6). Плоскости решетки, параллельные вновь образуемой поверхности, могут испытывать при раскалывании смещение вдоль оси x. Как показано в [61], его учет вызывает небольшое уменьшение σ.

В работах [64] предложена вариационная процедура, позволяющая учесть усредненный эффект дискретности введением добавки к потенциалу внутри металла, зависящей от структуры решетки и рассматриваемой поверхности. Расчеты показали, что для некоторых металлических поверхностей линейное приближение недостаточно корректно, поскольку возмущение $\delta V(r)$ не всегда мало. Особенно существенное отклонение обнаружено для Pb (111): полученное значение $\sigma \sim 550$ *эрг/см*^{2} гораздо лучше согласуется с экспериментом [65] (690 *эрг/см*^{2}), чем результат линейного

*) В работах С. Н. Задумкина с сотрудниками (см. обзор [63] и цитированные в нем оригинальные работы) также учитывалась дискретность решетки. Использовался метод, напоминающий УМТФ и включающий ряд эмпирических параметров.

приближения [39] (1140 *эрг/см*^{2}). Усредненное значение $\langle \delta V(r) \rangle$ составляет в этом случае приблизительно треть от $v_{\text{eff}}(-\infty)$. Развитый метод («вариации потенциала») оказался эффективным и при расчете других характеристик (плотности, потенциала, работы выхода).

в) Влияние нелокальности обмена и корреляции. Выше мы показали, что учет ионных псевдопотенциалов позволил исправить недостатки в теоретической зависимости $\sigma(r_s)$, полученной в модели «желе». Однако не очевидно, что пренебрежение дискретностью является основной и единственной причиной расхождения теории с экспериментом и что нельзя улучшить теорию, оставаясь, например, в рамках модели «желе». В работах [67, 68] рассмотрен вклад в поверхностную энергию «желе»-металла, обусловленный изменением нулевой энергии плазмонов вследствие появления поверхностных мод при разделении кристалла на фрагменты. В простой модели, не учитывающей дисперсии плазмонов, этот вклад равен

$$\sigma_{\text{пл}} = \frac{\omega_0}{16\pi}\left[\sqrt{2}\,(k_c^S)^2 - (k_c^B)^2\right], \tag{6.1}$$

где k_c^S и k_c^B — минимальные значения волнового вектора, при которых становится возможным распад соответственно поверхностного и объемного плазмонов на электрон-дырочную пару (затухание Ландау); ω_0 — частота плазменного возбуждения в объеме. Положив, следуя [67, 68], $k_c^S = k_c^B \equiv k_c$, получаем

$$\sigma_{\text{пл}} = \frac{\sqrt{2}-1}{16\pi}\, k_c^2 \omega_0. \tag{6.2}$$

Обнаружив хорошее согласие (6.2) с экспериментальными значениями σ, авторы [67, 68] предложили отождествить $\sigma_{\text{пл}}$ с полной поверхностной энергией. При этом предполагалось, что остальные (неучтенные в их расчетах) вклады полностью компенсируют друг друга. Результат (6.2) был подвергнут критике в работах [69–71]. Отмечалось, что допущение о равенстве k_c^S и k_c^B, приведшее к согласию (6.2) с экспериментом, является необоснованным, поскольку затухание поверхностных плазмонов начинается при значительно больших длинах волн, чем объемных. Как показал Фейбельман [72], k_c^S должно быть меньше $k_c^B/\sqrt{2}$. Тогда из (6.1) видно, что плазмонный вклад становится отрицательным, и согласие с экспериментом нарушается. Однако Харрис и Джонс [73] заметили, что рассмотренные возражения касаются деталей расчетов [67, 68], основанных на полукачественной модели, но не решают полностью вопрос о вкладе нулевых колебаний в поверхностную энергию. Они показали, в частности, что в расчетах Лэнга и Кона [39] этот вклад не учитывается, причиной чего является использование локальной аппроксимации для $\mu_{xc}(n)$. Понятно, что плазмонный вклад, обусловленный крупномасштабными корреляциями в электронном газе, связан с существенно нелокальной частью $\mu_{xc}(n)$. Для анализа нелокальных эффектов Харрис и Джонс [73], а также Уикборг и Инглесфильд [74] получили точные выражения для обменно-корреляционной энергии ограниченного электронного газа (см. также [75]). Для электронов в потенциальном ящике с бесконечным барьером на границе *) была вычислена обменная часть поверхностной энергии σ_x [73], а также в приближении хаотических фаз, σ_{xc} и σ_c [74]. Эти величины были сопоставлены

*) Эта модель полезна для анализа адекватности различных приближенных описаний неоднородного электронного газа, но является слишком грубой применительно к расчету поверхностных свойств [76, 77]. Значительно лучшее приближение дает модель с линейным [78] и ступенчатым (конечной высоты) [77, 79–81] барьером.

с $\tilde{\sigma}_x$, $\tilde{\sigma}_c$ и σ_{xc}, вычисленными в ПЛП. Оказалось, что различие $\tilde{\sigma}_{xc}$ и σ_{xc} невелико (в пределах 10%), а обменный и корреляционный вклады по отдельности различаются весьма существенно: $\tilde{\sigma}_x$ превышает точное значение на $\sim$50%, а $\tilde{\sigma}_c$, наоборот, оказывается значительно заниженной ($\sim$ в 6 раз). Таким образом, ПЛП гораздо лучше выполняется для суммы обменной и корреляционной энергий, чем для каждой из них в отдельности. Расчеты [76, 79–81, 83–85], основанные на более реалистичных моделях поверхностного барьера, также подтверждают определяющий вклад ПЛП в $\sigma_{xc}[n]$. Например, полностью самосогласованный анализ [81], в котором использовалось $g_2^{xc}[n]$ [23] (см. (2.8)), приводит к нелокальным поправкам, не превышающим 16% от $\sigma_{xc}[n]$, хотя относительный вклад нелокальности в полную поверхностную энергию может быть значительным (вплоть до 40%), поскольку для большинства металлов $\sigma_{xc} > \sigma$ [39]. Поэтому ее учет позволяет сблизить теоретические значения σ с экспериментальными, полученными для твердых металлов (рис. 6).

IV. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ВОЗМУЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В настоящей главе обсуждается стационарный отклик металлической поверхности на однородное электрическое поле, а также взаимодействие атомарных частиц с металлом (адсорбция) и взаимодействие двух металлов (адгезия). Согласно общему духу обзора, в рассмотрение не включены многие работы, в которых самосогласование не проводилось или было осуществлено не полностью (например, когда основное состояние рассматривалось несамосогласованно). В необходимых случаях на эти работы делаются ссылки.

7. Поверхность металла во внешнем электрическом поле

а) Граничные условия, асимптотика потенциала: Если основное состояние учитывается несамосогласованно, то граничное условие для поля задается на некоторой плоскости $x = a$ вблизи поверхности:

$$\varphi'(a) = F_x; \tag{7.1}$$

здесь F — внешнее поле, направленное нормально к поверхности. Например, $a = 0$, если невозмущенная плотность аппроксимируется ступенькой [86–89], или совпадает с границей «ящика» в модели с бесконечным потенциальным барьером [90–92]. В действительности, в силу «размытости» электронного распределения, поле вблизи поверхности зависит как от внешнего поля, так и от вызванного им возущения поверхностного заряда и само подлежит определению. Заданным можно считать лишь поле на большом расстоянии от поверхности:

$$\lim_{x\to\infty} \varphi'(x) = F_x. \tag{7.2}$$

Используя уравнение (1.9) и условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_F(x)\,dx = \frac{F_x}{4\pi}, \tag{7.3}$$

эквивалентное граничному условию электростатики $F_x = 4\pi\gamma$ (γ — поверхностная плотность заряда), а также быстрый спад $n(x)$ при $x > 0$, легко

показать, что $\varphi(x)$ имеет асимптотический вид

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + F_x(x - x_0(F_x)), \quad x \gtrsim 2\text{Å}, \tag{7.4}$$

где $x_0(F_x) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} n_F(x)\, x\, dx/\gamma$ —«центр тяжести» индуцированной полем плотности заряда. Таким образом, $x_0(F_x)$ имеет смысл «границы металла в поле». Заметим, что при $F_x > 0$ движение электронов становится финитным, и (7.2) принимает вид

$$\varphi'(x_0) = F_x; \tag{7.5}$$

$x_0(F_x)$ совпадает в этом случае с классической точкой поворота, где уровень Ферми пересекается с потенциалом.

б) Электронные свойства поверхности во внешнем поле (вычисления). 1) *Метод Томаса — Ферми.* Впервые задачу о проникновении поля в металл решал Райс [86] на основе приближенных уравнений Томаса — Ферми с граничным условием (7.1) и $a = 0$ (невозмущенное распределение аппроксимировалось ступенькой). Последующие работы [87-89] посвящены более точному решению задачи при тех же граничных условиях, а полное самосогласование в рамках МТФ осуществлено в работе [36]. В силу (5.5) МТФ не годится для описания поверхности в поле $F_x < 0$: уже бесконечно малое поле «вырывает» электроны из металла. Поэтому в [36] рассмотрено поле $F_x > 0$ (см. (7.5)). Вычисляя первый интеграл (5.1) и учитывая непрерывность $\varphi(x)$ и $\varphi'(x)$, можно найти значение потенциала на границе фона: $\varphi(0, \alpha) = -0{,}6\,\bar{\mu}\,(1 - \alpha^2)$, где $\alpha = F/F_{\text{кр}}$ — безразмерный параметр, $F_{\text{кр}} = \sqrt{4{,}8\pi\bar{n}\bar{\mu}} \approx 8{,}49\ \bar{n}^{5/6}$ и лежит в интервале $2\cdot10^8$—$3\cdot10^9$ *в/см*. Квадратичная зависимость от поля обусловлена внешним ($x > 0$) экранированием, а пренебрежение этим эффектом привело к зависимости, близкой к линейной [88,89]. Легко показать, что найденная полевая добавка $\delta\varphi(0, \alpha) = 0{,}6\ \bar{\mu}\alpha^2 \equiv F^2/8\pi\bar{n}$ совпадает с точным результатом для модели «желе», который с учетом (1.9) и (7.3) следует из «правила сумм» [41]

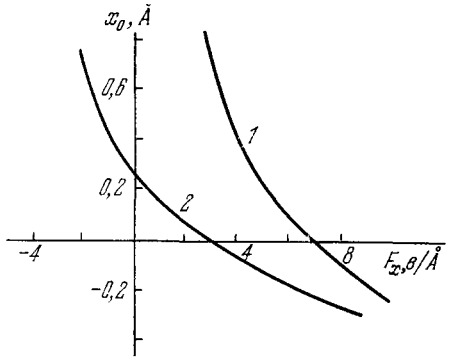

Рис. 7. Смещение границы электронной плотности под влиянием электрического поля.

1 — модель Томаса — Ферми [36], *2* — полусамосогласованный квантовомеханический расчет [93].

$$\gamma^2 = 2\bar{n} \int\limits_{-\infty}^{0} n_F(x)\, x\, dx.$$

Как показано в разделе 5, а), получаемое в МТФ значение $\varphi_0(0) = -0{,}6\,\bar{\mu}$ может существенно отличаться от точного, особенно при больших r_s. Таким образом, МТФ гораздо лучше описывает полевую добавку к потенциалу внутри металла, нежели невозмущенный потенциал. На рис. 7 изображена зависимость $x_0(F_x)$, полученная при численном решении уравнения Т — Ф с (7.5). Видно, что поле, деформируя электронное распределение, сдвигает его границу к металлу и «вталкивает» электроны в пределы фона при $\alpha = 1$. При больших полях ($\alpha \gtrsim 0{,}7$) влиянием

внеюнего экранирования можно пренебречь: поле деформируя поверхностный барьер, прокладывает себе «дорогу» к металлу.

2) *Учет многочастичных и квантовых эффектов.* МТФ, ввиду самосогласованности, дает правильную качественную картину влияния поля $F_x > 0$ на распределение электронов. Но эта модель, как уже отмечалось, плохо описывает количественные характеристики поверхности и совершенно неприемлема при $F_x < 0$. Учет многочастичных и квантовых поправок к энергии позволяет преодолеть перечисленные недостатки МТФ. В рамках ЛО это было осуществлено Лэнгом и Коном [30] в связи с анализом влияния дискретности решетки на работу выхода (см. раздел 5, б)). Оказалось, что в области ЛО вариации напряженности поля изменяют только амплитуду индуцированной плотности, а не ее форму. Другими словами, x_0 не зависит в этой области от F, причем x_0 (0) $\neq 0$. Нормированная плотность индуцированного заряда при $r_s = 2$ изображена на рис. 8. x_0 (0) согласно [30] положительна и изменяется от 1,6 а.е. ($r_s = 2$) до 1,2 а.е. ($r_s = 6$). Аналогичные результаты для x_0 (0) получаются в пределе $F \to 0$ из расчетов, выходящих за рамки ЛО [93-94]. Авторы [93] использовали полусамосогласованный квантово-механический подход. Эффективный потенциал невозмущенной поверхности $v_{\text{eff}}^{(0)}(x)$ был выбран с учетом эмпирических соображений *), а кулоновская часть индуцированного потенциала определялась самосогласованно. Обмен и корреляция учитывались в рамках ПЛП. Зависимость x_0 (F_x) на рис. 7 (кривая *2*) есть среднее между $x_0^{(1)}$ (F_x) и $x_0^{(2)}$ (F_x), вычисленных для двух аппроксимаций $v_{\text{eff}}^{(0)}(x)$. С ростом поля x_0 (F_x) смещается к металлу при $F_x > 0$ (δx_0 (F_x) $\equiv x_0$ (F_x) — — $x_0(0) < 0$) и в обратном направлении при $F_x < 0$. Подобная зависимость получена также с помощью УМТФ [94]. Напротив, модель с бесконечным барьером на границе [90] дает δx (F_x) < 0 при $F_x < 0$. При $F_x > 0$ результаты [93, 94] качественно согласуются с МТФ. Количественное различие наиболее существенно при слабых полях, когда актуальной для данной задачи является область вакуумного «хвоста». Как отмечалось (раздел 5,а)), МТФ в этой области наименее эффективна. В частности, она дает слишком плавное спадание электронной плотности, что приводит к x_0 (0) $= \infty$. При $F_x \geqslant 7 \cdot 10^8$ *в/см* результаты МТФ согласуются с [93] с точностью до 0,3 Å.

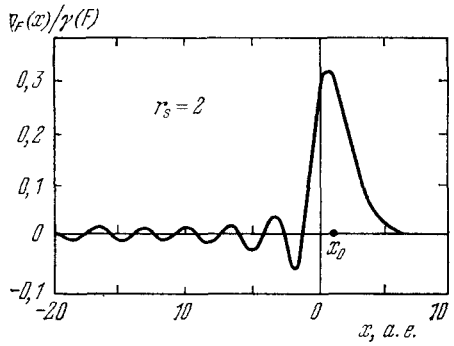

Рис. 8. Нормированная плотность экранирующего заряда, индуцированного слабым однородным электрическим полем (приближение линейного отклика) [110].

x — координата «центра масс».

3) *Обсуждение* (*связь с экспериментом*). Смещение границы в поле приводит к изменению дипольного момента двойного заряженного слоя. Соответственно высота поверхностного кулоновского барьера изменяется на величину δ ($\Delta\varphi$) $= F_x \delta x_0$ (F_x). Согласно расчетам [93] это составляет 1,2 *эв* при $F_x = 5 \cdot 10^8$ *в/см* (см. рис. 7). Таким образом, нелинейные эффекты

*) При удалении от металла выбранный в [93] потенциал $v_{\text{eff}}^{(0)}(x)$ переходит в потенциал изображения, а в глубине металла принимает значение v_0, найденное с учетом эксперимента. Использовались две модели для потенциала в переходной области. Вычисления показали, что конечные результаты для наблюдаемых физических величин (например, для плотности тока и энергетического распределения электронов при холодной эмиссии) слабо зависят от выбора модели. Это оправдывает частичное нарушение самосогласованности в расчетах.

в сильных полях приводят к существенной неаддитивности «полевого» ($-F_x x$) и «собственного» вкладов в поверхностный барьер. Рассмотрим ее возможные проявления.

а) Учитывая, что $\varphi_0(x)$ вне металла переходит асимптотически в потенциал изображения, а роль «зеркала» играет плоскость $x = x_0(0)$ (см. раздел 8, а)), получаем из (7.4), что при $x \geqslant 2$ Å $\varphi(x) = -|x - x_0(0)|^{-1} + F_x[x - x_0(F_x)]$. Высота кулоновского барьера в поле $F_x < 0$ повышается на $\delta(\Delta\varphi)$ по сравнению с «барьером Шоттки» ($x_0 = 0$) и равна *) $\varphi_{max} = -F^{1/2} + F\delta x_0(F)$. Изменяется также и форма барьера. При достаточно сильных полях ($F > 10^7$ *в/см*) это должно приводить к отклонению от закона Фаулера — Нордхейма (Ф — Н) для холодной эмиссии, предсказывающего линейную зависимость $\lg(j/F^2)$ от F^{-1} (j — плотность эмиссионного тока), и выведенного в предположении аддитивности барьера **). Подобные отклонения наблюдались экспериментально при $F \geqslant 5 \cdot 10^7$ в/см (см. работу [93], рис. 10). Однако в настоящее время нельзя сделать однозначный вывод об истинной природе этой нелинейности. Во-первых, расчет [93] показал, что экспериментальные отклонения не могут быть полностью отнесены за счет сдвига границы. Необходимо учитывать также влияние объемного заряда, которое существенно при высокой плотности тока [96], а также неоднородность эмиттера [97]. Во-вторых, более строгое описание эмиссионного акта на основании «пороговой» теории [95] (гл. 5, § 4) предсказывает отклонение от закона Ф — Н вне зависимости от перечисленных факторов, даже для модельного треугольного барьера.

По-видимому, более однозначную информацию о влиянии поля на поверхностный барьер можно получить из экспериментов по термоавтоэмиссии. Как отмечено в [98], кривые распределения полной энергии эмиттируемых электронов $j(\varepsilon)$ изменяют наклон при энергии $\varepsilon_{max} = \Phi - F^{-1/2} - F\delta x_0$, равной высоте барьера относительно уровня Ферми в металле. (При $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ туннельный механизм эмиссии переходит в термический.) Поэтому можно ожидать, что измерение $j(\varepsilon)$ при разных F даст ключ к определению δx_0.

б) В связи с широким внедрением метода ионного проектора актуальными стали исследования поверхностной ионизации и испарения поверхностных атомов в поле (см., например, [99], гл. 2, 3)). Мюллер [100] впервые отметил, что смещение электронной границы под влиянием поля должно изменять энергию связи атомов с поверхностью. Соответственно энергия активации испарения Z-зарядного иона в поле уменьшается на величину $\delta Q_z = ZF\delta x_0$***). Для испаряемых с поверхности W ионов W^{3+} и W^{4+} эта величина достигает нескольких электрон-вольт, и позволяет объяснить, почему для испарения многозарядных ионов требуются меньшие поля, чем в предположении об аддитивности барьера.

Проникновение поля в металл уменьшает также критическое расстояние, на котором возможна ионизация атома у поверхности [102], вследствие чего ионный ток должен быть больше, а энергетическое распределение ионов должно сужаться по сравнению с аддитивной моделью. Эти выводы согласуются с экспериментом. Кроме того, сужение зоны ионизации делает более вероятной ионизацию без предварительной адсорбции

*) Напомним, что $\varphi_{max} = \varphi(x_1)$, где x_1 определяется из условия $\varphi'(x)|_{x=x_1} = 0$ при $F_x < 0$.

**) При традиционном «туннельном» подходе зависимость $\lg(j/F^2)$ от F^{-1} получается линейной как для треугольного барьера, так и с учетом поправки Шоттки на зеркальные силы (см., например, книгу [95], гл. 1, 3).

***) При выводе выражения δQ_Z предполагается, что поле не влияет на равновесное положение поверхностных атомов, что может оказаться не верным при больших полях ($\geqslant 1$ *в*/Å). Поэтому полученное выражение можно использовать лишь для грубых оценок.

(рассеяние с перераспределением заряда). Роль таких процессов подчеркивалась в ряде работ [103] *).

в) Различие в расположении геометрической и «электрической» (x_0) границ металла должно сказываться на емкости плоскопараллельного конденсатора. Рассмотрим случай, когда обе пластины сделаны из одного металла. Пусть пластине *1* сообщен положительный заряд плотности $\int_{-\infty}^{+\infty} n_1(x)\,dx = \gamma$, а пластине *2* — заряд $\int_{-\infty}^{+\infty} n_2(x)\,dx = -\gamma$ **). Соответственно разность потенциалов между обкладками

$$u = 4\pi \int x\,[n_1(x) + n_2(x)]\,dx \equiv 4\pi\gamma\,(x_0^{(1)} - x_0^{(2)}).$$

Учитывая определение емкости (удельной) $c = \gamma/u$, получаем $c = (x_0^{(1)} - x_0^{(2)})/4\pi = l_c/4\pi$, где l_c — эффективная ширина зазора. Поскольку $x_0^{(1)}(0)$ и $x_0^{(2)}(0)$ сдвинуты вглубь зазора относительно геометрических границ, $c < c_0 \equiv l_0/4\pi$ (l_0 и c_0 — «геометрические» толщина зазора и емкость). Различие c и c_0 становится существенным при $l_0 \leqslant 50$ Å, и при $l_0 \simeq 10$ Å может достигать 30—40%. Прямые измерения емкости узких зазоров нам неизвестны. Косвенные подтверждения различия c и c_0 вытекают из измерения туннельных характеристик диэлектрических зазоров, на что указано в работе [88] **). Из расчетов [93] следует, что c практически не зависит от поля, поскольку $\delta x_0^{(1)}(F)$ и $\delta x_0^{(2)}(F)$ имеют разные знаки ($F_x < 0$ (> 0) соответственно для первой (второй) пластины). В этом заключается серьезное расхождение с результатами [88, 89]. Вследствие использования в этих работах модели с резким обрывом электронной плотности и сопутствующим нарушением самосогласования, получилось, что x_0 (F_x) смещается наружу независимо от знака F_x. Поэтому предсказываемое в [88, 89] влияние поля на емкость тонких зазоров чрезмерно завышено.

8. Хемосорбция атомов на металлической поверхности

Явление хемосорбции (ХС) широко изучается разнообразными экспериментальными методами, дающими информацию о состоянии отдельных адсорбированных частиц, а также о структуре и свойствах адсобированных пленок. Краткое описание этих методов и библиографию можно найти, например, в обзоре [105]. Первый качественно-теоретический анализ электронного состояния адатома произвел Герни [106]. Впоследствии широкое распространение в электронной теории ХС получили полуэмпирические методы, основанные на квантово-механических приближениях молекулярных орбит и валентных связей. Соответствующее обсуждение и библиография приведены и ряде обзоров, например [104–109]. С помощью этих методов изучались разнообразные системы металл — адсорбат, рассматривалась как ХС отдельных атомов, так и эффекты взаимодействия адатомов на подложке. В результате было достигнуто качественное понимание явления ХС. Вместе с тем наличие «подгоночных» параметров и искусственных

*) Результаты теоретических и экспериментальных исследований поверхностной ионизации и испарения подробно обсуждаются в [104] (см. также имеющиеся там ссылки).

**) Толщина пластины по предположению значительно больше области локализации индуцированного заряда $n_1(x)$ ($n_2(x)$), что оправдывает выбор бесконечных пределов в интегралах.

***) Анализируя результаты этих экспериментов, следует учитывать влияние диэлектрика на поверхностное распределение заряда. Его обсуждению посвящены работы [104].

допущений, а также частичное или полное нарушение самосогласования снижают эвристическую ценность модельных расчетов, затрудняют последовательный количественный анализ ХС.

Поэтому использование МПФ, позволяющего из «первых принципов» описать «самоорганизацию» системы адатом — металл, представляет несомненный интерес даже при тех огрублениях, которые связаны с моделью «желе».

а) Взаимодействие точечного заряда с металлом (ЛО). Химическая связь атома с поверхностью может быть рассмотрена на базе МФП, если во внешний потенциал $v(r)$ включить электростатический потенциал, создаваемый атомным ядром. Непосредственному МФП-анализу хемосорбции предшествовал ряд работ, в которых взаимодействие точечного заряда с поверхностью изучалось на базе ЛО (раздел 1, б)). Обсудим кратко их результаты.

Энергия взаимодействия металла с положительным зарядом q, находящимся в точке x_1, имеет в приближении ЛО вид *)

$$E_{\text{int}}(q,\ x_1)=\left[\varphi_0(x_1)+\frac{1}{2}\varphi_1(q,\ x_1)\right]q, \tag{8.1}$$

где $\varphi_0(x)$ — потенциал невозмущенной поверхности (отталкивание), $\varphi_1(q,\ x_1)$ — потенциал экранирующего заряда (притяжение). Используя (8.1), Лэнг и Кон показали [110], что

$$E_{\text{int}}(q,\ x_1)=-\frac{q^2}{4(x_1-x_0)}+O\left(\frac{q^2}{(x_1-x_0)^2}\right)\quad \text{при}\quad x_1\gtrsim 2\ \text{Å}. \tag{8.2}$$

$x_0\equiv x_0(F=0)$ введено в разделе 7. Соотношение (8.2) подтверждается конкретными расчетами [111–112]. Вблизи границы, где сказывается влияние двойного слоя, наблюдается отклонение от (8.2). В этой области отталкивание начинает доминировать над притяжением, и в результате их конкуренции $E_{\text{int}}(q,\ x_1)\mid_{q=\text{const}}$ имеет минимум, соответствующий равновесному положению заряда. Дипольный момент, вызванный точечным зарядом, равен

$$p=q\,[x_1-x_0(x_1)]. \tag{8.3}$$

Здесь учтено, что в общем случае x_0 зависит от положения заряда. При этом нетрудно убедиться, что в области применимости ЛО $x_0(x_1)$ не изменится, если точечный заряд заменить заряженной плоскостью $x=x_1$ с малой (ЛО!) плотностью заряда γ. Тогда очевидно, что $x_0(x_1)\to x_0(F)$ $(F=4\pi\gamma)$ в пределе $x_1\to\infty$, т. е. определяется откликом на электрическое поле. Отсюда следует, что при больших x_1 зависимость $p(x_1)$ переходит в линейную (как для плоского конденсатора), что подтверждается расчетами, выполненными на базе УМТФ [113] и УМХ [110]. Однако при малых x_1 эти подходы дают существено различные результаты: в [110] $p(x_1)$ плавно стремится к нулю при $x_1\to 0$, а в [113] $p(x_1)$ меняет знак при $x_1\approx 0{,}7$ а.е. и принимает малое отрицательное значение при $x_1=0$. Выяснить, какой

*) Воспользуемся теоремой Гелл-Манна — Фейнмана

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\langle\psi\mid\hat{H}(\alpha)\mid\psi\rangle=\left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{H}(\alpha)}{\partial\alpha}\right|\psi\right\rangle.$$

Здесь $\hat{H}(\alpha)$ — гамильтониан, зависящий от параметра α. Пусть $\alpha=q$ — внешний заряд. Тогда легко показать, что

$$\frac{\partial}{\partial q}\langle\psi\mid\hat{H}(q,\ x_1)\mid\psi\rangle\equiv\frac{\partial E_{\text{int}}(q,\ x_1)}{\partial q}=\varphi_0(x_1)+\varphi_1(q,\ x_1).$$

Учитывая, что в рамках ЛО $\varphi_1(q,\ x)$ — линейная функция q, и интегрируя по q, получаем (8.1).

из результатов более точен, позволяет «правило сумм» [114], которое в наших обозначениях имеет вид

$$x_0(x_1) = \frac{4\pi}{F}\left(\int_0^{x_1} n_F(x)\,x\,dx + x_1\int_{x_1}^{\infty} n_F(x)\,dx\right)^{-1}, \qquad (8.4)$$

где n_F — плотность заряда, индуцированного электрическим полем в приближении ЛО. Из (8.4) следует, что $x_0(0) = 0$. Поэтому (см. (8.3)) $p(0) = 0$. Следовательно, использование УМТФ с градиентным разложением для $T_s[n]$ [113] приводит к качественно неверному поведению $p(x)$. Наоборот, результаты, основанные на УМХ, где T_s учитывается точно, очень хорошо согласуется с (8.4) [114]. Таким образом, для рассматриваемых задач УМХ обладает существенными преимуществами *).

Однако соотношение (8.4) не позволяет судить о применимости самого приближения ЛО. Как показали Лэнг и Уильямс [115], отклик металла вблизи поверхности нелинеен уже для $q = 1$ **), т. е. ЛО неприменим даже при анализе адсорбции водорода.

Заметим, что в работе [116] ЛО применен к расчету эффективной поляризуемости атомов благородных газов, адсорбированных на поверхности металла. В этом случае линейное приближение более оправдано, так как, во-первых, физическая адсорбция происходит на больших расстояниях, чем ХС, и, во-вторых, точечный диполь, моделирующий адсорбированный атом в поле [116], вносит значительно меньшее возмущение, чем точечный заряд. Отметим также работы [117], в которых использовано приближение линейного отклика и МТФ. В таком виде задача допускает аналитическое решение. Рассмотрено экранирование заряда при его движении из $-\infty$ в $+\infty$. Как и следовало ожидать, при $x_1 \to \infty$ экранирующий заряд распределяется симметрично относительно x_1, и увлекается вслед за q, что является следствием $\Phi = 0$ (см. (5.5)), т. е. $p = 0$. При учете многочастичных и квантовых эффектов экранирующий заряд остается вблизи поверхности, когда q удаляется от нее.

б) Влияние хемосорбции на электронные свойства металлической поверхности. 1) *Хемосорбция изолированных атомов.* Первый самосогласованный расчет хемосорбции провели Смит, Уинг и Кон [113]. Используя УМТФ и приближение ЛО, они рассмотрели ХС водорода на поверхности «желе»-металла. Этот же подход был применен к ХС щелочных металлов [118]. Потенциал иона моделировался сферически-симметричным псевдопотенциалом. Для Na, K и Cs вычисленные значения p и энергии связи E_a находятся в разумном согласии с экспериментом. Хантингтон, Тарк и Уайт [119] применительно к ХС Na также использовали УМТФ, но не ограничивались рамками ЛО. В связи с тем, что УМТФ и ЛО мало пригодны для описания ХС (см. выше), наибольший интерес для развития теории представляют те работы, в которых взаимодействие адатома с поверхностью металла исследуется на основе УМХ и без ограничения линейным приближением. Впервые это осуществили Лэнг и Уильямс для хемосорбции H, Li и O [115], а впослед-

---

*) В гл. II отмечалось, что УМТФ в аппроксимации [37] хорошо описывает свойства, связанные с усреднением по поверхности (например, Ф). Параметры ХС к таковым не относятся, так как определяются распределением заряда в локальной окрестности адатома.

**) Показано, что отношение $p(q, x_1)/q_1$ (при $x_1 = \mathrm{const}$), величина которого должна быть постоянна, если выполняется приближение ЛО, изменяется (при $x_1 = 1$ а. е.) от $0{,}7D$ для $q \ll 1$ до $-0{,}5D$ при $q = 1$, т. е. отклик на протон, находящийся вблизи поверхности, существенно нелинеен.

ствии Si и Cl[120] на «желе»-металле. Единственным параметром в их расчетах, помимо заряда ядра z, служит r_s (или плотность фона $\bar{n}$). По существу, рассматривалась «самосборка» адатома, ядро которого помещено в неоднородный газ вблизи границы фона. При этом не делалось никаких предположений относительно вида возмущающего потенциала типа введения модельного потенциала и гипотезы о сферической симметрии вблизи ядра [118, 119], не производилось искусственное разделение электронных состояний на «атомные» и «металлические», свойственное полуэмпирическим методам, кулоновское взаимодействие учитывалось единообразно для всех электронов *), а потенциал вычислялся самосогласованно.

В общем случае энергетический спектр в присутствии ядра содержит как дискретную, так и непрерывную составляющие. При определении равновесного положения адатома оказалось важным учесть поляризацию электронного распределения как в тех, так и в других состояниях. Только

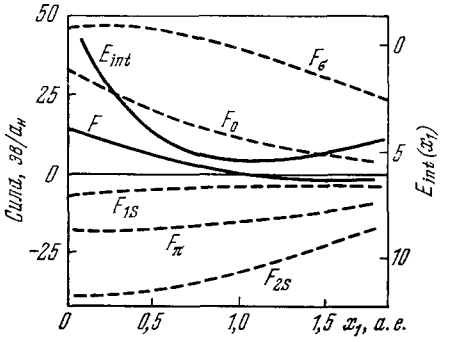

Рис. 9. Энергия взаимодействия атома кислорода с металлом (E_{int} (x_1)), кулоновская сила, действующая на ядро (F_K) и ее компоненты (F_0, F_{1S}, F_{2S}, F_π и F_σ).

F_0—вклад от невозмущенной поверхности, F_{1S} и F_{2S} обусловлены поляризацией волновых функций, соответствующих $1S$- и $2S$-состояниям дискретного спектра, а F_π и F_σ действуют со стороны электронов в состояниях, характеризуемых азимутальным квантовыми числами $m = 0$ и $m = 1$ непрерывного спектра (классификация состояний отражает аксиальную симметрию задачи).

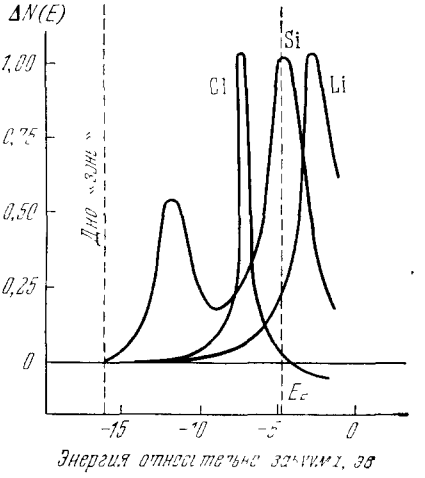

Рис. 10. Изменение плотности состояний при хемосорбции.

Приведенные результаты соответствуют равновесному положению ядра ($x_1 = 2{,}5$ а. е. (Li), 2,3 а. е. (Si), 2,6 а. е. (Cl)).

тогда достигается одновременное выполнение условий $dE_{\text{int}}(x_1)/dx_1 = 0$ и $F_K(x_1) = 0$ (E_K — электростатическая компонента силы, действующей на ядро), требуемое теоремой Гелл-Манна — Фейнмана. Различные компоненты F_K для адатома O изображены на рис. 9. Влияние ХС на электронную структуру поверхности наглядно описывается изменением плотности электронных состояний $\Delta N(\varepsilon)$, которое показано на рис. 10 для Cl, Si и Li. Заметим, что $\Delta N(\varepsilon)$ — экспериментально наблюдаемая величина. Ее можно определить, например, по энергетическому распределению фотоэлектронов [121]. Во всех расчетах [119, 120] полагалось $r_s = 2$, что

*) В вычислениях, использующих модельный гамильтониан Андерсона [121] (см., например, [122, 123]), учитывается только кулоновское взаимодействие между «атомными» электронами.

соответствует объемной плотности электронов в Al ($r_s = 2{,}07$). Показано, что при удалении адатома от поверхности пики плотности состояний сужаются, смещаясь, и переходят в дискретные атомные состояния 1*s* (H), 2*s* (Li), 2*p* (O), 3*s* и 3*p* (Si) и 3*p* (Cl). Таким образом, можно сказать, что пики (или резонансы) возникают из тех атомных состояний, которые при «включении» взаимодействия с металлом попадают в «зону» *) его электронных состояний. Степень заполнения резонанса, а с ней и эффективный заряд адатома, определяются положением пика относительно уровня Ферми. Из рис. 10 видно, что 2*s*-резонанс Li лежит почти целиком выше уровня Ферми, а 3*p*-резонанс Cl — ниже, т. е. они являют собой примеры ХС соответственно положительного и отрицательного ионов.

В работе [120] произведен расчет электронной плотности в окрестности адатомов. Показано, например, что ХС связь Si — Me носит ярко выраженный направленный, ковалентный характер.

К сожалению, подавляющее большинство экспериментальных данных для рассмотренных адсорбатов относятся к ХС на переходных металлах и полупроводниках, для которых модель «желе» является слишком грубым приближением **). Поэтому авторы работы [127] специально исследовали энергетическое распределение фотоэлектронов для системы O/Al. Зависимость $p(x_1)$ и $F_{2p}(x_1)$, вычисленная для этого случая в модели «желе», изображена на рис. 11. Равновесному положению $x_1 = 1{,}1$ а.е. соответствует $p(x_1) = -1{,}7\ D$, $E_{2p} = -2{,}2$ *эв* (относительно E_F). С другой стороны, из эксперимента [127] следует, что $E_{2p} = -7{,}2$ *эв* и $p \approx 0$ (при малой концентрации адатомов). Последнее означает, что ионы O^- внедряются под границу фона (адсорбируются)***). Аналогичные результаты получены ранее для системы O/Sr [128] и O/Cs [129].

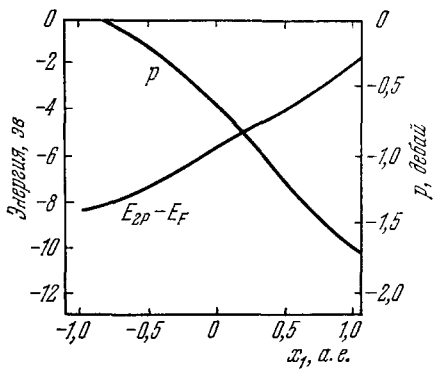

Рис. 11. Зависимость энергии 2*p*-резонанса ($E_{2p}(x_1)$) и величины дипольного момента ($p(x_1)$) от расстояния атома кислорода до границы фона ($r_s = 2$ а.е.).

Анализ причин расхождения теории с экспериментом показал существенную неадекватность модели «желе» при расчете $E_{\text{int}}(x_1)$, приводящую к преувеличению расстояния адатома от металла. Уже в первом порядке по псевдопотенциалу положение минимума смещается с 1,1 а.е. до 0,3 а.е. Учет следующих порядков, а также локальной дисторсии решетки вблизи адатома позволяет объяснить возможность внедрения. Это качественно согласуется с результатами для адсорбции водорода и с модельным (кластерным) расчетом. Показано также, что учет дискретности лишь незначительно изменяет теоретическую зависимость $p(x_1)$ и $E_{2p}(x_1)$. Таким образом, положение резонанса и величину дипольного момента при адсорбции можно объяснить на основе модели «желе», используя равновесное положение, полученное с учетом дискретности. Или, зная из эксперимента p и E_{2p}, можно приближенно оценить равновесное положение адатома, используя

*) В модели «желе» понятие «зона» употребляется условно.

**) В работе [125] дан самосогласованный расчет ХС атомарного H на Si. Дискретность решетки учтена через псевдопотенциал. Влияние монослоя H и Cl на поверхностные состояния в Si (111) исследовано в [126].

***) Напомним, что граничная плоскость кристаллической решетки проходит через $x = -a/2$, что составляет —2,2 а. е. для Al (111).

рассчитанные в модели «желе» значения $p(x_1)$ и $E_{2p}(x_1)$. В обсуждаемом примере, как видно из рис. 11, соответствующее эксперименту равновесное положение составляет $x_1 = -0{,}5$ а.е.

Из приведенного рассмотрения следует, что модель «желе» представляет реальный фундамент для теоретического анализа явления ХС на поверхности металлов, так же как для характеристик невозмущенной поверхности (см. гл. III). В последующих работах [130-131] Лэнг и Уильямс связали полученные результаты с концепцией электроотрицательности и рассмотрели смещение резонансов при образовании дырок в валентной оболочке адатома, что имеет непосредственное отношение к интерпретации экспериментальных данных по рентгеновской фотоэмиссии. Расчеты ХС на переходных и благородных металлах пока что монополизированы полуэмпирическими методами. Однако уже первый самосогласованный анализ электронной структуры монослоя азота на Cu (100) [132] показал эффективность МФП и важную роль самосогласования. Получено хорошее согласие вычисленной $\Delta N(\varepsilon)$ с экспериментальной.

2) *Влияние адсорбированных пленок на работу выхода.* Большой практический интерес для эмиссионной электроники представляют пленки щелочных и щелочноземельных элементов на тугоплавких металлах, поэтому их влияние на работу выхода изучалось наиболее интенсивно (см., например, обзор [105]). В частности, установлено, что зависимость работы выхода от концентрации адсорбированных адатомов (N) имеет в большинстве случаев глубокий минимум, соответствующий субмонослойному покрытию (т. е. неполному заполнению монослоя). Первое качественное объяснение этой зависимости дал Лэнгмюр [133]. Согласно предложенной им модели атом щелочного металла (ЩМ) при адсорбции передает один электрон металлу (полная ионизация), и совместно с «зеркальным изображением» образует диполь с моментом p. Адсорбционная добавка к работе выхода равна

$$\Delta\Phi = -4\pi p(N)\,N.$$

Электрическое поле, создаваемое диполями, приводит к их взаимному ослаблению (деполяризации). Конкуренция между ростом N и сопутствующим усилением деполяризации и является согласно [133] первопричиной немонотонности $\Delta\Phi(N)$. Минимум достигается при условии $dp/p = -dN/N$.

Перечислим основные недостатки изложенной модели: а) игнорируется изменение степени ионизации (смещение резонанса относительно E_F и его уширение); б) используется классический закон зеркальных сил, что неправомерно вблизи поверхности; в) представление об изолированных диполях теряет смысл при высокой концентрации адатомов, когда существенным становится перекрытие их волновых функций (металлизация).

В дальнейших исследованиях, начиная со [134], эти недостатки частично преодолевались с помощью различных полуэмпирических моделей. Однако эффекты взаимодействия адатомов учитывались недостаточно полно (даже в наиболее детальных расчетах [135] пренебрегалось обменным взаимодействием между адатомами), поэтому применимость соответствующих теоретических результатов ограничивалась областью малых концентраций. В работе Лэнга [136], наоборот, сделан акцент на коллективные свойства адсорбированного слоя. Им предложена модель, в которой ионный заряд адатома «размазан» в ступеньку положительного заряда (аналог модели «желе»). Толщина слоя полагалась постоянной, равной расстоянию между плотноупакованными плоскостями в объеме щелочного металла, а плотность заряда в слое $\tilde{n}$ (высота ступеньки) варьировалась,

моделируя изменение плотности адатомов. При расчете использовался УМХ, поэтому кулоновское и обменное взаимодействия между электронами в слое учитывались автоматически.

Для интерпретации полученных результатов удобно ввести расстояние a между центрами тяжести положительного и экранирующего его отрицательного зарядов —«плечо» диполя. Тогда $\Delta\Phi = -4\pi\tilde{n}a$. Как показали вычисления, a ($\tilde{n}$) убывает нелинейно. В результате конкуренции между увеличением заряда и уменьшением «плеча» диполя на графике $\Delta\Phi$ ($\tilde{n}$) возникает минимум, и в целом вид зависимости аналогичен экспериментальному,

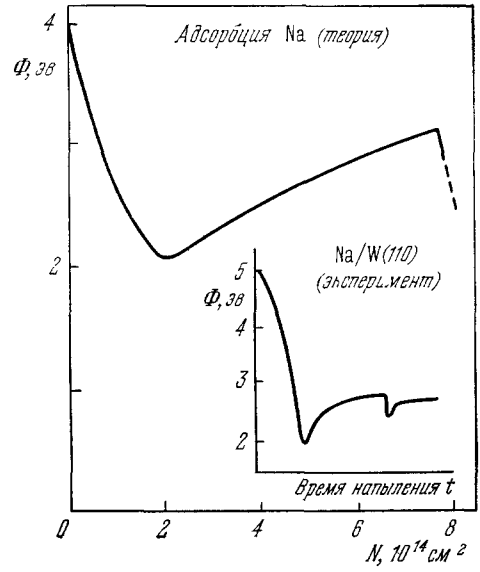

Рис. 12. Изменение работы выхода при адсорбции Na.

Теоретическая зависимость получена в работе [136], экспериментальная — в [137].

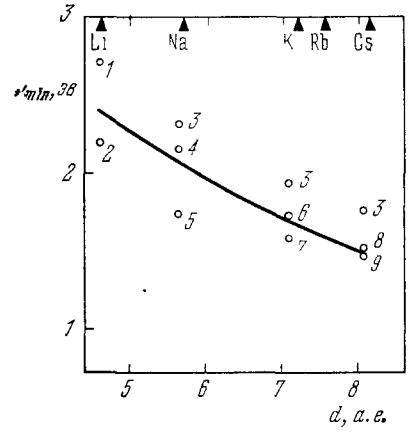

Рис. 13. Минимальные значения работы выхода при адсорбции.

——— — теоретическая зависимость Φ_{min} (d)[136] (d — толщина ступеньки). ○ — экспериментальные значения. Номера с *1* по *9* соответствуют работам [138–146]. Данные *3*, *6*, *9* относятся к поверхности Ta (110), *4* — Ni (111), остальные — W (110). (Соответствующий разброс в n мало отражается на теоретических значениях Φ_{min} (d) [136]). Из приведенных в работе [136] экспериментальных данных (когда их число больше трех) для каждого металла мы выбрали наибольшее, наименьшее и ближайшее к расчетному.

включая появления максимума при начале заполнения второго адсорбированного слоя (рис. 12). Вычисленные для разных металлов минимальные значения Φ_{min} хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рис. 13).

Наклон кривых в пределе $\tilde{n} \to 0$ также неплохо согласуется с экспериментом, несмотря на очевидную грубость модели при малых концентрациях. Причина согласия состоит в том, что при вычислении Ф производится усреднение электронного распределения в плоскости поверхности, а средние значения для «размазанного» и дискретного распределений близки даже при малых $\tilde{n}$ (см. [136], приложение). Разумеется, эту модель нельзя использовать для определения «локальных» характеристик ХС, таких, как теплота десорбции адатома.

Наиболее существенный недостаток модели заключается в трудности ее соотнесения с концепцией ХС отдельного атома и в неспособности описать постепенный переход от индивидуальных свойств (изолированные адатомы) к коллективным. Войцеховский [147] попытался внести ясность в этот вопрос, рассмотрев влияние адсорбированного на W субмонослоя

Cs на энергию и ширину резонансного пика адсорбируемого атома Cs. Распределение заряда в субмонослое моделировалось, как и в [136], ступенькой. При вычислении ширины резонанса использован полуэмпирический подход [148]. Расчеты показали, что при малой плотности слоя, когда степень покрытия $\theta \leqslant 0{,}2$, Cs адсорбируется в виде ионов, при большей концентрации ($\theta \geqslant 0{,}3$) адсорбированный слой состоит в основном из атомов, а при высокой концентрации ($\theta \geqslant 0{,}8$) происходит металлизация покрытия, и его свойства мало отличаются от свойств металлического Cs. Влияние W на работу выхода при этом почти полностью экранируется. Заметим, что к количественным результатам [147] следует отнестись с осторожностью, так как был использован ряд грубых приближений. Например, не учитывалась поляризация адатома, не проводилось самосогласование и не учитывалась возможная зависимость равновесного положения адатома от $\tilde{n}$. Тем не менее полученные результаты дают наглядную картину «коллективизации» и качественно согласуются с данными опыта. Косвенным подтверждением металлизации может служить тот факт, что зависимость $\Phi(\tilde{n})$ при больших $\tilde{n}$ аналогична зависимости работы выхода от плотности фона в ряду ЩМ (см. рис. 5 в [147]).

9. Адгезия металлов

Из экспериментов известно, что при приведении в контакт чистых металлических поверхностей между ними возникают значительные силы связи (адгезии), которые имеют важное практическое значение (трение, напыление металлических пленок, образование и «схлопывание» трещин). Кабрера и Мотт [149] впервые, по-видимому, указали на роль электрических контактных явлений в адгезии твердых тел. В дальнейшем электроадгезионные явления широко изучались как теоретически, так и экспериментально. Результаты этих исследований обобщены, например, в монографии [150]. В последние пять лет появились попытки построения самосогласованной микроскопической теории адгезии, основанной на МФП. Мы кратко обсудим ряд работ, характеризующих достигнутый здесь уровень. Границы взаимодействующих металлов полагаем плоскими. Можно условно выделить три области разделения металлов. На малых расстояниях $d \leqslant 2$ Å основной вклад в энергию взаимодействия связан с перекрытием «хвостов» электронной плотности металлов (область A). На больших расстояниях $d \geqslant 4$—5 Å взаимодействие носит ван-дер-ваальсовский характер (область C). В промежуточной области (B) осуществляется переход от контактного взаимодействия к дисперсионному. Область C достаточно хорошо изучена, начиная с пионерской работы [151] (см. также [152, 153] и приведенные там ссылки). Первые расчеты контактного взаимодействия с использованием МФП содержатся в работах [154–156]. Феррантэ и Смит [154] при анализе зависимости $E(d)$ (E — суммарная энергия взаимодействующих металлов) аппроксимировали электронную плотность вблизи поверхности линейной суперпозицией распределений $n_1(x)$ и $n_2(x)$ для каждого металла. При этом пренебрегалось релаксацией $n_i(x)$: они выбирались в виде (5.7) с β, полученными Смитом [37] для невозмущенной поверхности. Дискретность решетки учитывалась в первом порядке по псевдопотенциалу. Для всех пар рассмотренных металлов (Al, Mg, Zn) вычисленные зависимости и значений $E(d)$ имеют минимум при $d = d_0 \leqslant 2$ (а.е.). Теоретические значения силы связи качественно и по порядку величины согласуются с экспериментом. Энергия адгезионной связи $\overline{E}_a(d)$ определяется соотношением

$$\overline{E}_a(d) = \frac{E(d) - E(\infty)}{2A}; \qquad (9.1)$$

A — площадь контакта. Для однородного контакта и $d = 0$ (9.1) совпадает с определением (4.4) поверхностной энергии, а в общем случае (9.1) принято представлять в виде $\bar{E}_a(d_0) = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{12})$, где σ_{12} — «межфазное натяжение», σ_i — поверхностная энергия i-го металла. Наряду с $\bar{E}_a$ в [154] были вычислены ее компоненты, и показано, что обменное взаимодействие вносит определяющий вклад. Отклонение d_0 от нуля, обнаруженное в [154] для случая однородного контакта, есть ошибочный результат, связанный с пренебрежением релаксацией $n(x)$. Для контакта Al — Al он был исправлен в самосогласованном расчете [157], основанном на УМХ (рис. 14). Изменяя положение минимума, самосогласование увеличивает и его глубину, приближая $\bar{E}_a(d_0)$ к экспериментальному значению σ_{Al}. Аналогичные результаты получены для Mg, Zn и Na в работе [158], где показано также, что учет нелокальности $E_{xc}[n]$ еще более сближает расчетные значения $\bar{E}_a(d_0)$ с экспериментальными значениями σ при однородном контакте. Соответствующая зависимость $\bar{E}_a(d)$ для Al изображена на рис. 14.

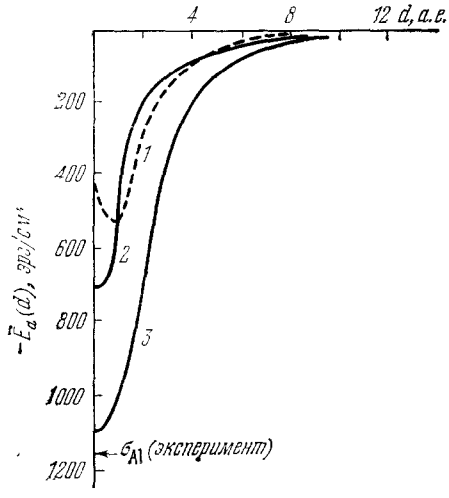

Рис. 14. Энергия адгезионной связи Al — Al как функция расстояния между поверхностями (111).

Кривая *1* — расчет [154], не учитывающий релаксации, *2* — самосогласованный расчет [157] (ПЛП), *3* — самосогласованный расчет с учетом нелокальности $E_{XC}[n]$ [158]. Экспериментальное значение σ_{Al} для твердого металла получено в работе [65].

Бадд и Ваннименус [41] получили весьма полезное «правило сумм», показав, что в пределе $d \to 0$ поверхностная плотность силы отталкивания $F_{12}(d)/A$ при однородном контакте «желе»-металлов стремится к отрицательному давлению $-P$:

$$\frac{F_{12}(0)}{A} = -P = -\bar{n}^2 \left(\frac{g_0(\bar{n})}{\bar{n}}\right)^1. \quad (9.2)$$

Впоследствии [159] эти авторы произвели полусамосогласованный расчет с использованием УМТФ, сшивая силу с (9.2) при $d \to 0$ и с дисперсионной силой [152] при $d \geqslant 4$ Å. Аналогичная экстраполяция с дополнительным учетом псевдопотенциала при малых d использована в [160] для адгезии Al — Al.

Для более точного анализа $F_{12}(d)$ в области «в» требуется учет нелокальных эффектов обмена и корреляции и плазмонного вклада в энергию. Однако положение и глубина минимума $E(d)$, а с ними и $\bar{E}_a(d_0)$ определяются главным образом контактным взаимодействием (область A) [154–158]. Поэтому вычислить $\bar{E}_a(d_0)$ проще, чем силу $F_{12}(d)$ при произвольном d.

Авторы [161] обобщили (9.2) на случай адгезии различных металлов:

$$\frac{F_{12}(0)}{A} = P_2 + \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}[\bar{n}_1(\mu_1 - \mu_2) - (P_1 - P_2)]. \quad (9.3)$$

Второе слагаемое равно электростатической силе $F(0)^2/8\pi$ ($F(0)$ — электрическое поле на границе), возникающей при разнородном контакте. Значения силы адгезии, вычисленной как $E_a'(d)\,|_{d=0}$ на основании результатов [154], хорошо согласуются с (9.3) [162], несмотря на отмеченные недостатки использованной в [154] модели.

В работе [163] получено точное интегральное соотношение между σ_{12} и электростатическим потенциалом $\varphi(x)$. Приближенные расчеты [163, 164], учитывающие дискретность, обнаруживают большой вклад σ_{12} в $\overline{E}_a$ при контакте существенно разнородных металлов. Например, для композита Al — Ag σ_{12} сравнима с σ_{Al} и σ_{Ag}, а для Al — Na $\sigma_{12} \approx 6\sigma_{Na}$ и близка к σ_{Al}, вычисленной в ПЛП [39]. Следует отметить, что в этих работах не учтены дефекты типа пограничных дислокаций, которые могут возникать на стыке различных решеток (см., например, обзор [165]) и дают существенный вклад в σ_{12} [167, 168] *). Их самосогласованный учет пока что затруднителен. Кроме того, задача значительно усложняется в случае, когда хотя бы один из партнеров по адгезии — переходный металл. Анализ возникающих при этом трудностей, а также полуэмпирические расчеты с учетом пограничных дислокаций содержатся в работе [168].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы убедились, что на основе метода функционала плотности успешно решаются многие задачи физики поверхности. Исходя из «первого принципа»— минимальности энергии основного состояния, сравнительно простых моделей ионной решетки («желе», псевдопотенциал) и электронного газа (ПЛП плюс первые нелокальные поправки) удается найти объяснение многообразным экспериментальным данным, относящимся как к свободной, так и к возмущенной металлической поверхности. Заметим, что круг вопросов, рассмотренных выше, не исчерпывает всех приложений МФП к описанию поверхностных явлений. Для большей полноты картины следует упомянуть ряд работ, тесно примыкающих по своей тематике к данному обзору. Например, работы, в которых исследовались электронные свойства поверхности, содержащей примесные атомы [169] и подвергнутой деформации [170], адсорбция инертных газов [171], адгезия металла и ионного кристалла [172], поверхностные свойства расплавов [173], работа выхода позитронов [174] и спиново-поляризованных электронов [175], электронная структура вакансий [176] и полостей [177] (внутренние поверхности). Широко обсуждалось влияние переходного слоя у границы металла на дисперсию и затухание поверхностных плазмонов [178, 179]. Отмечалась, например, перспективность использования оптической спектроскопии поверхностных плазмонов [178] для получения информации о распределении заряда вблизи поверхности. Большой практический интерес для задач микроэлектроники представляет анализ электронной структуры границы металл — полупроводник [180], и полупроводниковых контактов [181]. Появились работы, в которых на базе МФП исследуется реконструкция поверхности полупроводников [182], т. е. неустойчивость, приводящая к отклонению структуры от «предписанной» объемом. Заметим попутно, что в последнее время доля работ, посвященных самосогласованной теории поверхности полупроводников, значительно увеличилась. Ведутся также исследования по усовершенствованию самого МФП. Получено обобщение теоремы X — K на случай ненулевой температуры [183] и нелокального внешнего потенциала [184]. Авторы [185] разработали и опробовали «имманентную» самосогласованную процедуру, основанную на использовании в рамках МФП формализма матрицы плотности. В работе [186] предложена процедура разложения $G[n]$ по корреляционным функциям различных порядков.

Ближайшие успехи самосогласованной теории поверхности могут быть связаны, помимо ее экстенсивного развития, с более последовательным

*) По поводу влияния дислокаций на работу выхода и эмиссию электронов из металлов см. [166].

включением эффектов нелокальности, и, в частности, плазмонных эффектов, в $G[n]$ и с более точным учетом дискретности решетки вблизи поверхности, чем это возможно при использовании объемного псевдопотенциала.

Помимо обсуждавшихся в данном обзоре приложений МФП к исследованию поверхности, этот метод представляется перспективным при анализе объемных свойств в тех случаях, когда в объеме имеется резкая неоднородность. Так, например, неоднородные поправки могут оказаться существенными при расчете электронной структуры одиночных дислокаций и дислокационных скоплений, дефектов упаковки и границ зерен в металлических поликристаллах.

Уральский лесотехнический институт,
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Duke C. B., Park R. L.— Phys. Today, **1972**, v. 25, No. 8, p. 23.— Имеется перевод: УФН, **1973**, т. 111, с. 139.
2. Hohenberg P., Kohn W.— Phys. Rev. Ser. B, **1964**, v. 136, p. 864.
3. Kohn W., Sham L. J.— Ibid. Ser. A, **1965**, v. 140; p. 1133.
4. Lang N. D. In: Solid State Physics. V. 28.— N.Y.: Academic Press, 1973.— P. 225.
5. Boudreaux D. S., Suretschke M. J. In: Structure and Properties of Metal Surfaces.— Tokyo: Maruzen Company, 1973.— P. 94.
6. Lundqvist S. In: Surface Science: Lectures presented at an Intern. Course at Trieste from 16 January to 10 April 1974. V. 1.— Vienna: IAEA.— P. 331.
7. Беннет А. — В кн. Новое в исследовании поверхности твердых тел, Вып. 1.— М.: Мир, 1977.— С. 211.
8. Appelbaum J. P., Hamann D. R.— Rev. Mod. Phys., **1976**, v. 48, p. 479.
9. Lang N. D. In: Electron Structure and Reactivity of Metal Surfaces.— N.Y.: Plenum Press, 1976.— P. 81.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.— М.: Наука, 1974.
11. Epstein S. T., Rosental G. M.— J. Chem. Phys., **1976**, v. 64, p. 247.
12. Langer J. S., Vosko S. H.— J. Phys. and Chem. Sol., **1959**, v. 12, p. 196.
13. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.
14. Gell-Mann M., Brueckner K. A.— Phys. Rev., **1957**, v. 106, p. 364.
15. Компанеец А. С., Павловский Е. С.— ЖЭТФ, **1956**, т. 31, с. 427.
16. Киржниц Д. А.— Тр. ФИАН СССР, **1961**, т. 16, с. 3.
17. Sham L. J. In: Computational Methods in Band Theory.— N.Y.: Plenum Press, 1971.— P. 458.
18. Ma S. K., Brueckner K. A.— Phys. Rev., **1968**, v. 165, p. 18.
19. Ortenburger J. B., Herman F.— Цитир. в [17] сб.— P. 469.
20. Geldart D. J. W., Rasolt M., Ambladh C. O.— Sol. State Comm., **1975**, v. 16, p. 243.
21. Kleinman L.— Phys. Rev. Ser. B, **1974**, v. 10, p. 2221.
22. Overhauser A. W.— Ibid., **1970**, v. 3, p. 1888.
23. Geldart D. J. W., Rasolt M.— Ibid., **1976**, v. 13, p. 1477.
24. Law K. H., Kohn W.— J. Phys. and Chem. Sol., **1976**, v. 37, p. 99.
25. Herman F., Van Dyke J. P., Ortenburger J. B.— Phys. Rev. Lett., **1969**, v. 22, p. 807; Intern. J. Quantum Chem., **1969**, v. 35, p. 807.
26. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.— УФН, **1975**, т. 117, с. 3.
27. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике.— М.: ИЛ, 1953.
28. Dirac P. A. M.— Proc. Cambr. Phil. Soc., **1930**, v. 26, p. 376.
29. Slater J. C.— Phys. Rev., **1951**, v. 81, p. 365.
30. Lang N. D., Kohn W.— Ibid., Ser. B, **1971**, v. 3, p. 1215.
31. Wigner E., Bardeen J.— Phys. Rev., **1935**, v. 48, p. 84.
32. Wiser N., Cohen M. H.— J. Phys. Ser. C, **1969**, v. 2, p. 193.
33. Frenkel J.— Zs. Phys., **1928**, Bd. 51, S. 232.
34. Самойлович А. Г.— ЖЭТФ, **1946**, т. 16, с. 135.
35. Mrowka B., Recknagel A.— Phys. Zs., **1937**, Bd. 38, S. 758.
36. Партенский М. Б., Попов Э. И., Кузема В. Е.— ФММ, **1976**, т. 41, с. 280.
37. Smith J. R.— Phys. Rev., **1969**, v. 181, p. 522.
38. Lang N. D.— Sol. State Comm., **1969**, v. 7, p. 1047.

39. Lang N. D., Kohn W.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 1, p. 4555.
40. Фоменко В. С.— Эмиссионные свойства материалов.— Киев: Наукова думка, 1970.
41. Budd H. F., Vannimenus J.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1218.
42. Smoluchowski R.— Phys. Rev., 1941, v. 60, p. 661.
43. Strayer R. W., Mackie W., Swanson L. W.— Surf. Sci., 1973, v. 34, p. 225.
44. Gartland P. O., Berge S., Slagsvold B. J.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 738.
45. Smith J. R.— Ibid., 1970, v. 25, p. 1023.
46. Ashcroft N. W.— Phys. Lett., 1966, v. 23, p. 48.
47. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 2166.
48. Appelbaum J. A., Baraff G. A., Hamann D. R.— Ibid., 1976, v. 14, p. 588.
49. Ando T.— Ibid., 1976, v. 13, p. 3468.
50. Kerker G. P., Louie S. G., Cohen M. L.— Ibid., 1978, v. 17, p. 706.
51. Ihm J., Louie S. G., Cohen M. L.— Ibid., p. 769.
52. Aldredge G. P., Kleinman L.— Ibid., 1974, v. 10, p. 559; Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 48, p. 337; J. Phys. Ser. F, 1974, v. 4, p. L207.
53. Hardy R. W., Allen R. E.— Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 1.
54. Chelikowsky J. R., Schlüter M., Cohen S. G.— Ibid., 1975, v. 17, p. 1103.
55. Louie S. G., Kai-Ming Ho, Chelikowsky J. R., Cohen H. L.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1289; Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 5627.
56. Caruthers E., Kleinman L.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 738.
57. Gay J. G., Smith J. R., Arlinghaus F. J.— Ibid., 1977, v. 38, p. 561.
58. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния.— М.: Мир, 1973.
59. Vashista P., Singwi K. S.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 875.
60. Paasch G., Heitschold M.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1975, v. 67, p. 743.
61. Hietschold M., Paasch G., Ziesche P.— Ibid., 1975, v. 70, p. 653.
62. Vannimenus J., Budd H. F.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 5302.
63. Задумкин С. Н., Дигилов Р. М.— В кн. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.— Кишинев: Штиинца, 1974.
64. Perdew J. P., Monnier R.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1286; Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 2595.
65. Wawra H. Z.— Zs. Metallkunde, 1975, Bd. 66, S. 395, 492.
66. Хоконов Х. Б.— Цитир. в [63] сб.— С. 190.
67. Craig R. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 1134.
68. Schmit J., Lucas A. A.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 415.
69. Feibelman P. J.— Ibid., 1973, v. 13, p. 319.
70. Kohn W.— Ibid., p. 323.
71. Heinrichs J.— Ibid., p. 1599.
72. Feibelman P. J.— Phys. Rev., 1968, v. 176, p. 551.
73. Harris J., Jones R. O.— J. Phys. Ser. F, 1974, v. 4, p. 1170; Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 46, p. 407.
74. Wikborg E., Inglesfield J. E.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 335.
75. Jonson M., Srinivasan G.— Phys. Scripta, 1974, v. 10, p. 262.
76. Wang J. S.-Y., Rasolt M.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 5330.
78. Sahni V., Krieger J. B., Gruenebaum J.— Ibid., Ser. B, 1977, v. 15, p. 1941.
79. Sahni V., Gruenebaum J.— Ibid., p. 1929.
80. Rasolt M., Wang J. S.-Y., Kahn L. M.— Ibid., p. 580.
81. Rose J. H., Shore H. B., Geldart D. J. W., Rasolt M.— Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 619.
82. Lang N. D., Sham L. J.— Ibid., 1975, v. 17, p. 581.
83. Gupta A. K., Singwi K. S.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 1801.
84. Perdew J. P., Langreth D. C., Sahni V.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 1030.
85. Langreth D. C., Perdew J. P.— Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 1425.; Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 2884.
86. Rice O. K.— Ibid., 1928, v. 31, p. 1051.
87. Mott N. F., Watts-Tobin R. J.,— Electrochem. Acta, 1961, v. 4, p. 79.
88. Ku N. Y., Ullman F. G.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 265.
89. Tsong T. T., Müller E. W.— Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 530.
90. Сидякин А. В.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 573.
91. Newns D. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 1, p. 3304.
92. Appelbaum J. A., Baraff G. A.— Ibid., 1971, v. 4, p. 1246.

93. Theophilou A. K., Modinos A. — Ibid., 1972, v. 6, p. 801.
94. Партенский М. Б., Смородинский Я. Г.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 644.
95. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я. Теория электронной эмиссии из металлов.— М.: Наука, 1973.
96. Barbour J. P., Dolan W. W., Trolan J. K., Martin E. E., Dyke W. D.— Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 45.
97. Modinos A.— Surf. Sci., 1968, v. 9, p. 459.
98. Gadzuk J. W., Plummer E. W.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 2125.
99. Автоионная микроскопия.— М.: Мир, 1971.
100. Müller E. W.— Adv. Electron. and Electron. Phys., 1960, v. 13, p. 83.
101. Müller E. W., Panitz J., McLane S. B.— Rev. Sci. Instr., 1968, v. 39, p. 83.
102. Tsong T., Müller E. W.— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3279.
103. Baudreaux D. S., Cutter P. H.— Surf. Sci., 1966, v. 5, p. 230; Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 170.
104. Кобелев А. В., Кобелева Р. М., Кузема В. Е., Партенский М. Б., Розенталь О. М., Смородинский Я. Г.— ФММ, 1976, т. 41, с. 493.
Партенский М. Б., Кузема В. Е.— В кн. Тезисы докладов XVII Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ленинград, 1978.— С. 139.
105. Большов Л. А., Напартович А. Л., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.— УФН, 1977, т. 122, с. 125.
106. Gurney R. — Phys. Rev., 1935, v. 47, p. 479.
107. Wojciechowski K.— Progr. Surf. Sci., 1971, v. 1, pt. 1, p. 65.
108. Gomer R.— In: Solid State Physics. V. 30.— N.Y.: Academic Press, 1975.— P. 93.
109. Grimley T. B.— Progr. Surf. and Membrane Sci., 1975, v. 9, p. 71.
110. Lang N. D., Kohn W.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 3541.
111. Kenner V. E., Allen R. E., Saslow W. M.— Phys. Lett., 1972, v. 38, p. 255.
112. Appelbaum J. P., Hamann D. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 1122.
113. Smith J. R., Ying S. C., Kohn W.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 610; Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 1483.
114. Budd H. F., Vannimenus J.— Ibid., 1975, v. 12, p. 509.
115. Lang N. D., Williams A. R.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 531.
116. Meixner W. C., Antoniewicz P. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 3276.
117. Ying S. C., Smith J. R., Kohn W.— J. Vac. Sci. Technol., 1972, v. 9, p. 575.
118. Kahn L. M., Ying S. C.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 799.
119. Huntington H. B., Turk L. A., White W. W.— Surf. Sci., 1975, v. 48, p. 187.
120. Lang N. D., Williams A. R.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 2120.
121. Anderson P. W.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 41.
122. Newns D. M.— Ibid. Ser. B, 1969, v. 178, p. 1123.
123. Гомер Р.— В кн. Новое в исследовании поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1977—С. 189.
124. Fisher T. E.— J. Vac. Sci. Technol., 1972, v. 9, p. 860.
125. Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 806.
126. Schlüter M., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 716.
127. Yu K. Y., Miller J. N., Chye P., Spicer W. E., Lang N. D., Williams A. R.— Ibid., 1976, v. 14, p. 1446.
128. Helms C. R., Spicer W. E.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 565; 1974, v. 32, p. 228.
129. Gregory P. E., Chye P., Sunami H., Spicer W. E.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 3525.
130. Lang N. D., Williams A. R. — Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 2408.
131. Williams A. R., Lang N. D. — Surf. Sci., 1977, v. 65, p. 138.
132. Smith J. R., Arlinghaus F. S., Gay J. G.— Sol. State Comm., 1977, v. 24, p. 279.
133. Langmuir I.— L. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 2798.
134. Gurney R. W.—Phys. Rev., 1935, v. 47, p. 479.
135. Muskat J. P., Newns D. M.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 737; J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 2630.
136. Lang N. D.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 4234.

137. Овчинников А. П., Царев Б. М.— ФТТ, 1967, т. 9, р. 1927.
138. Овчинников А. П., Царев Б. М.— Ibid., с. 3512.
139. Гаврилюк В. М., Медведев В. К.— ФТТ, 1966, т. 8, с. 1811.
140. Fehrs D. L., Stickney R. E.— Surf. Sci., 1969, v. 17, p. 32.
141. Gerlach R. L., Rhodin T. N.— Ibid., 1970, v. 19, p. 403.
142. Клименко Е. В., Медведев В. К.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 1986.
143. Schmidt L. D., Gomer R.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1605.
144. Овчинников А. П.— ФТТ, 1967, т. 9, с. 628.
145. Гаврилюк В. М., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 1332.
146. Swanson L. W., Strayer R. W.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2421.
147. Wojciechowski K. F.— Surf. Sci., 1976, v. 55, p. 246.
148. Gadzuk J. W.— Ibid., 1967, v. 6, p. 133, 159.
149. Cabrera N., Mott N. F.— Rept. Progr. Phys., 1948, v. 12, p. 163.
150. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. Л., Адгезия твердых тел.— М.: Наука, 1973.
151. Лифшиц Е. М.— ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.
152. Heinrichs J.— Sol. State. Comm., 1973, v. 13, p. 1595.
153. Inglesfield J. E., Wikborg E.— J. Phys. Ser. F, 1975, v. 5, p. 1475.
154. Ferrante J., Smith J. R.— Surf. Sci., 1973, v. 38, p. 77.
155. Rouhani D. M., Schuttler R.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1973, v. 60, p. K11.
156. Rouhani D. M., Schuttler R.— Surf. Sci., 1973, v. 38, p. 499, 503.
157. Ferrante J., Smith J. R.— Sol. State Comm., 1976, v. 20, p. 393.
158. Ferrante J., Smith J. R.— Ibid., 1977, v. 23, p. 527.
159. Vannimenus J., Budd H. F.— Ibid., 1975, v. 17, p. 1291.
160. Inglesfield J. E.— J. Phys. Ser. F., 1976, v. 6, p. 68.
Nieminen R. M.— Ibid., 1977, v. 7, p. 375.
161. HeinrichsJ., Kumar N.— Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 687.
162. Smith J. R., Ferrante J.— Ibid., 1977, v. 21, p. 1059.
163. Swingler J. N., Inkson J. C.— Ibid., 1977, v. 24, p. 305.
164. Muskat J. P., Allan G.— J. Phys. Ser. F, 1977, v. 7, p. 999.
165. Van der Merve J. H.— J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 117.
166. Андреев А. А., Палигэ Я.— ФТТ, 1962, т. 3, с. 3076.
Партенский М. Б.— ФММ, 1971, т. 32, с. 510; Автореферат канд. диссертации.— Свердловск: Уральск. политехн. ин-т, 1973.
Минц Р. И., Мелехин В. П., Партенский М. Б., Иевлев И. Ю.— ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 814;
Минц Р. И., Мелехин В. П., Партенский М. Б.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 3584.
Минц Р. И., Мелехин В. П., Партенский М. Б., Розенман Г. И.— ФММ, 1975, т. 40, с. 886.
Давыдов С. Ю.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 1418.
Басс Ф. Г., Фельдман Э. П.— В кн.: XVI Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике: Краткие содержания докладов.— Махачкала: Дагестанский филиал АН СССР, 1976.— т. 1, с. 125.
Чайковский Э. Ф., Таран А. А.— Цитир. в 104 сб.— с. 143.
167. Губанов А. И.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1089; ФММ, 1976, т. 41, с. 457.
168. Губанов А. И.— ФММ, 1977, т. 43, с. 15.
169. Moore I. D.— J. Phys. Ser. F, 1976, v. 6, p. L71.
170. Tiller W. A., Ciraci S., Batra J. P.— Surf. Sci., 1977, v. 65, p. 173.
Минц Р. И., Партенский М. Б., Кузема В. Е.— В кн. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по активной поверхности.— Тарту: 1977.— С. 26.
171. Zaremba E., Kohn W.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 2270; 1977, v. 15, p. 1769;
Герасименко В. И.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 2862.
Van Himbergen J. E., Silbey R.— Sol, State Comm., 1977, v. 23, p. 623.
172. Губанов А. И., Дунаевский С. М.— ФТТ, 1977, т. 19, р. 1369.
173. Evans R.— J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 2808.
Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф.— ФММ, 1978, т. 45, с. 25.
174. Hodges C. H., Stott M. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 73.
175. Kantz R. L., Schwartz B. B.— Ibid., 1976, v. 14, p. 2017.
176. Manninen N., Nieminen R., Hantojärvi P., Arponen J.— Ibid., 1975, v. 12, p. 4012.
Mori G.— J. Phys. Ser. F, 1977, v. 7, p. L7.

177. Gyemant J., Solt G.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1977, v. 82, p. 651.
178. Lemberg H. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 4079.
Feibelman P.— Ibid., 1977, v. 19, p. 5077.
179. Inglesfield D. E., Wikborn E.— J. Phys. Ser. F, 1975, v. 5, p. 1706.
180. Louie S. G., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 3, p. 2461.
181. Baraff G. A., Appelbaum J. A., Hamann D. R.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 237.
Louie S. G., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 2461.
182. Appelbaum J. A., Baraff G. A., Hamann D. R.— Ibid. Ser. B, 1976, v. 14, p. 588; 1977, v. 15, p. 2408.
Kerker G. P., Louie S. G., Cohen M. L.— Ibid., 1978, v. 17, p. 706.
183. Mermin N. D.— Ibid., 1965, v. 137, p. 1441.
184. Gilbert T. L.— Ibid., 1975, v. 12, p. 2111.
185. Smith J. R., Gay J. G.— Ibid., p. 4238.
186. Yukio O.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 574.