

Самосогласованный отклик электронной плотности кристаллической пленки меди на внешнее электростатическое поле

© Г.В. Вольф, Д.В. Федоров

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: wolf@otf.fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2000 г.
В окончательной редакции 13 июня 2000 г.)

Рассчитан отклик электронов (001) ГЦК-пленки меди на внешнее электростатическое поле. Распределение экранирующего заряда определялось оригинальным методом самосогласованного решения уравнений теории функционала электронной плотности. Впервые в квантово-механическом расчете анизотропной кристаллической пленки найдены положение "плоскости изображения", входящее в правильную асимптотику обменно-корреляционного потенциала в вакуумной области, и эволюция "центров тяжести" индуцированного заряда, характеризующая нелинейный электронный отклик. Результаты, полученные с учетом кристаллической структуры пленки, существенно отличаются от предсказаний модели "желе".

Правильное описание экранировки внешнего электростатического поля поверхностью металла существенно для понимания множества физических явлений: атомного и электронного рассеяния поверхностью металла, туннелирования через поверхностный барьер, решеточной динамики чистых и покрытых адсорбентом кристаллов, генерации второй гармоники электромагнитного поля при отражении от поверхности металла и многих других. Основа физики этих явлений — нелокальный отклик электронов проводимости на внешнее электрическое поле. Начиная с классической работы Лэнга и Кона [1], изучению этой проблемы посвящено очень много исследований. Однако все они, за редким исключением, выполнены в модели "желе", не учитывающей анизотропии решетки реального кристалла. Лишь в работах [2–5] для (001) поверхностей Al и Ag проведен квантово-механический расчет индуцированной плотности электронов в реалистической модели кристаллического потенциала. Результаты этих исследований существенно отличаются от данных, полученных в модели "желе". В настоящей работе впервые представлены результаты самосогласованного расчета электронного отклика на внешнее электростатическое поле (001) ГЦК-пленки меди — металла, определенно не подпадающего под описание моделью "желе".

1. Модель и расчетный метод

Электронные состояния (001) пленки меди рассчитывались путем самосогласованного решения системы уравнений теории функционала электронной плотности (ТФЭП) (в атомных единицах с $e = \hbar = m = 1$)

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V[\rho; \mathbf{r}, q] \right\} \Psi_{nk}(\mathbf{r}, q) = E_n(\mathbf{k}, q) \Psi_{nk}(\mathbf{r}, q), \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{r}, q) = \sum_{n, \mathbf{k}} |\Psi_{nk}(\mathbf{r}, q)|^2 \Theta(E_F(q) - E_n(\mathbf{k}, q)), \quad (2)$$

где $\Theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда с граничными условиями, отвечающими связанным электронным состояниям, лежащим ниже границы сплошного спектра. Для кристаллической пленки, ориентированной перпендикулярно оси z , это означает, что

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}, q) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \Psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, q), \quad (3)$$

$$\int_{\Omega} |\Psi_{nk}(\mathbf{r}, q)|^2 d\mathbf{r} = 1, \quad (4)$$

где \mathbf{R}_n — двумерный вектор трансляции решетки пленки, q — число нескомпенсированных электронов в ячейке пленки Ω .

Согласно (2), электронная плотность $\rho(\mathbf{r}, q)$ — сумма по всем зонам n и квазиимпульсам \mathbf{k} , отвечающим занятым одночастичным состояниям энергии $E_n(\mathbf{k}, q)$, лежащим ниже уровня Ферми $E_F(q)$.

Кулоновский вклад в эффективный потенциал $V[\rho; \mathbf{r}, q]$ находился методом, приведенным в [6], в котором явно учтена электронейтральность объема металлической пленки (рис. 1)

$$\rho(\mathbf{r}, q) = \begin{cases} \rho_{\infty}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \Omega_I, \\ \rho_s(\mathbf{r}, q), & \mathbf{r} \in \Omega_{II} + \Omega_{III}, \end{cases} \quad (5)$$

где $\rho_{\infty}(\mathbf{r})$ — самосогласованная электронная плотность неограниченного электронейтрального кристалла. Использование такой, базирующейся на строгих результатах об асимптотике волновой функции электрона в глубине кристаллической пленки [7] и хорошо подтверждаемой в самосогласованных расчетах электронной структуры металлических пленок, модели "замороженной объемной плотности" позволяет, с одной стороны, улучшить устойчивость процесса самосогласования заряженной пленки, а с другой — значительно продвинуться на пути аналитического решения уравнения

Пуассона с не *MT* (muffin-tin) электронной плотностью $\rho(\mathbf{r}, q)$. Вместе с изложенным далее расчетным методом это существенно снижает вычислительные усилия при самосогласованном решении уравнений Кона и Шэма (1), (2) и позволяет использовать богатый опыт расчета электронной структуры неограниченных кристаллов.

Обменно-корреляционный вклад в $V[\rho; \mathbf{r}, q]$ строился в приближении локальной плотности с использованием интерполяционной формулы Хедина–Лундквиста с параметрами, приведенными в [8].

Для электронейтральной системы ($q = 0$) граничные условия в вакуумной области (4) естественно связаны с нулевой асимптотикой потенциала (соответствующая асимптотика волновых функций дискретного спектра — убывающая экспонента). В случае заряженной пленки при удалении от поверхности в вакуум электростатический потенциал, подобно потенциалу заряженной плоскости, линейно зависит от расстояния [6]. Поэтому, как и в большинстве других исследований электронной структуры заряженных пленок, для возможности рассмотрения влияния нескомпенсированного заряда обоих знаков в рамках стационарных состояний, в вакууме на расстоянии z_B от поверхностей пленки, где электронная плотность пренебрежимо мала, ставился бесконечно высокий потенциальный барьер. При достаточном удалении барьера и выполнении условия $V[\rho; z_B, q] > E_F(q)$ его влияние на занятые состояния пренебрежимо мало.

Самосогласованное решение задачи (1)–(4) находилось оригинальным методом, подробно изложенным в [9,10]. Суть этого вариационного метода состоит в специальном выборе системы координатных функций ритцевской процедуры, позволяющем эффективно разделить поверхностную и объемную области пленки и значительно снизить вычислительные затраты. В определенном смысле наш метод является пленочным аналогом метода "погружения", использованного в [2,3] для расчета электронного отклика полубесконечных кристаллов Al и Ag.

Волновая функция в нашем подходе представляется в ритцевском разложении следующего вида:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}, q) = \sum_{j=1}^{J_s} c_{jnk}(q) \phi_{jk}(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}(\mathbf{r}) + \sum_{j=J_s+1}^{J_N} d_{jnk}(q) \xi_{jk}(\mathbf{r}, q) (1 - \tilde{\Theta}(\mathbf{r})), \quad (6)$$

где $\tilde{\Theta}(\mathbf{r}) = 1$, если \mathbf{r} лежит в области объема пленки Ω_I (рис. 1), и $\tilde{\Theta}(\mathbf{r}) = 0$ — в обратном случае.

Здесь $\phi_{jk}(\mathbf{r})$ — собственные функции гамильтониана бесконечного кристалла

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + V_\infty[\rho_\infty; \mathbf{r}] \right\} \phi_{jk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j(\mathbf{k}) \phi_{jk}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

удовлетворяющие блоховским граничным условиям (3) в плоскости пленки и однородным краевым условиям на

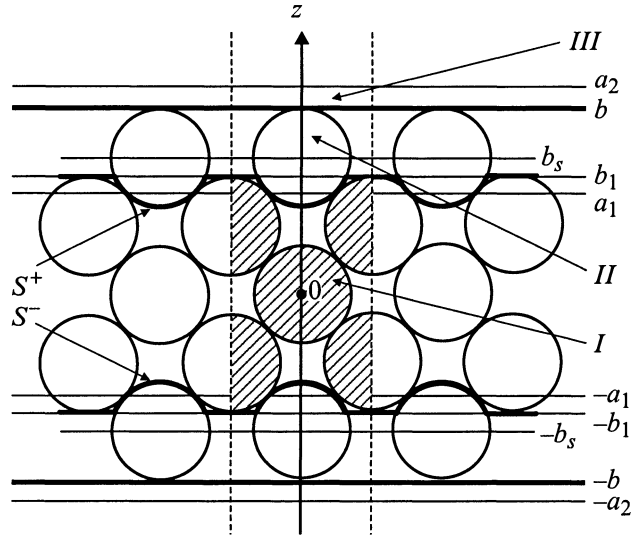


Рис. 1. Разделение областей элементарной ячейки пленки. I (Ω_I) — объемная, II (Ω_{II}) — поверхностная, III (Ω_{III}) — вакуумная области (части *MT*-сфер, попадающих в область объема, заштрихованы).

плоскостях $z = \pm b_s$ (рис. 1), лежащих в поверхностной области.

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \phi_{jk}(\mathbf{r}) = L_s \phi_{jk}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где \mathbf{n} — внешняя нормаль к области, ограниченной плоскостями $z = \pm b_s$, а L_s — некоторая константа. Для рассматриваемых далее пленок, симметричных относительно плоскости $z = 0$, функции $\Psi_{nk}^{(p)}(\mathbf{r}, q)$ классифицируются по четности p . Очевидно, что задача Штурма–Лиувилля (7), (8) удовлетворяет требованиям симметрии, накладываемым на $\phi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r})$.

Как известно, в ГЦК-меди объемный потенциал весьма хорошо аппроксимируется *MT*-потенциалом и уравнение (7) очень эффективно решается пленочным вариантом метода функции Грина [9–12].

В поверхностной области, расположенной выше и ниже поверхностей S^\pm (рис. 1), $\xi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r}, q)$, как и в методе "погружения", берется в ЛППВ-подобном виде [13] (ЛППВ — линеаризованные присоединенные плоские волны). В межсферной области поверхностного слоя имеем

$$\xi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r}, q) = \frac{(z/|z|)^p}{\sqrt{a_2 - a_1}} \cos(k_n(|z| - a_2)) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\mu)\mathbf{u}), \quad (9)$$

где четность p совпадает с четностью состояния, \mathbf{K}_μ — вектор обратной решетки пленки, $\mathbf{r} = (\mathbf{u}, z)$, $j = \{n, \mu\}$; $k_n = n\pi/(a_2 - a_1)$, $n = 0, 1, 2, \dots$

Положение плоскостей $z = a_1$ и $z = a_2$ (рис. 1) заметно влияет на сходимость вариационного расчета. Для (001) ГЦК-пленки меди их оптимизированные значения равны $a_1 = t - 3.5r_s$ и $a_2 = t + 3.5r_s$, где $z = t$ — верхняя атомная плоскость, а $r_s = A\sqrt{2}/4$ — радиус *MT*-сферы

(постоянная решетки $A = 6.8309$ а.е. взята равной ее значению в массивном кристалле меди).

В i -й MT -сфере поверхностного слоя

$$\xi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r}, q) = \sum_{lm} \{ G_{lm,j}^{p,i}(\mathbf{k}) R_l^{(i)}(r_i; E_l, q) + S_{lm,j}^{p,i}(\mathbf{k}) \dot{R}_l^{(i)}(r_i; E_l, q) \} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}_i), \quad (10)$$

где $R_l^{(i)}(r_i; E_l, q)$ — нормированное в MT -сфере решение радиального уравнения Шредингера с усредненным по углам эффективным потенциалом $V[\rho; r_i, q]$, отвечающее энергии E_l ; $\dot{R}_l^{(i)}(r_i; E_l, q)$ — его энергетическая производная; $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{t}_i$, где \mathbf{t}_i задает положение i -го атома поверхностного слоя; $Y_{lm}(\mathbf{r}_i)$ — сферические функции от полярных углов вектора \mathbf{r}_i .

В вакуумной области $\xi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r}, q)$ — линейная комбинация нормированного в Ω_{III} (рис. 1) решения уравнения с планарно усредненным эффективным потенциалом $V[\rho; \mathbf{r}, q]$ для энергии E_v

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V[\rho; z, q] - E_v + \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\mu)^2 \right) g_{k,\mu}(z, E_v) = 0 \quad (11)$$

и его энергетической производной $\dot{g}_{k,\mu}$. При $z > 0$ имеем

$$\xi_{jk}^{(p)}(\mathbf{r}, q) = [A_{jk}^{p,+} g_{k,\mu}(z; E_v, q) + B_{jk}^{p,+} \dot{g}_{k,\mu}(z; E_v, q)] \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_\mu)\mathbf{u}). \quad (12)$$

Коэффициенты $G_{lm,j}^{p,i}(\mathbf{k})$, $S_{lm,j}^{p,i}(\mathbf{k})$, $A_{jk}^{p,+}$ и $B_{jk}^{p,+}$ определяются условием непрерывной дифференцируемости базисных функций на поверхностях MT -сфер и плоскости поверхности пленки $z = b$.

Следует подчеркнуть, что, как и в методе ЛППВ, FMT -потенциал (film muffin-tin) используется лишь для построения системы координатных функций. Эффективный потенциал поверхностной области в нашем подходе MT -формы не имеет, что крайне важно для адекватного описания электронных состояний металлической пленки [10].

Определенные выше базисные функции имеют разрыв на границе раздела поверхностной и объемной областей S^\pm . С учетом этого минимизируемый функционал берет-ся в виде [14]

$$I = \int_{\Omega_I + \Omega_{II} + \Omega_{III}} \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{S^\pm} (\Psi_{II} - \Psi_I) \left(\frac{d}{dn} \Psi_{II}^* + \frac{d}{dn} \Psi_I^* \right) dS + \frac{1}{2} \int_{S^\pm} (\Psi_{II}^* + \Psi_I^*) \left(\frac{d}{dn} \Psi_I - \frac{d}{dn} \Psi_{II} \right) dS, \quad (13)$$

где гамильтониан $\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta + V[\rho; \mathbf{r}, q]$ задан во всей ячейке пленки Ω ; Ψ_I и Ψ_{II} — волновые функции в

объемной (Ω_I) и поверхностной (Ω_{II}) областях соответственно; \mathbf{n} — внешняя нормаль к границе Ω_I . Минимизация этого функционала на функциях (6) приводит к однородной системе линейных уравнений

$$\begin{pmatrix} S_{11}^{(p)}(E) & S_{12}^{(p)} \\ S_{21}^{(p)} & S_{22}(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_j^{(p)} \\ d_j^{(p)} \end{pmatrix} = 0 \quad (14)$$

с эрмитовой матрицей, имеющей блочный вид. Причем лишь элементы диагональных блоков $S_{11}^{(p)}$ и S_{22} линейно зависят от энергии: $(S_{ij})_{JJ} = (H_{ij} - E O_{ij})_{JJ}$, в то время как элементы эрмитово-сопряженных блоков $S_{12}^{(p)}$ и $S_{21}^{(p)}$ от E не зависят. Таким образом, задача сведена к обобщенной проблеме на собственные значения, что позволяет за одну диагонализацию получать все собственные значения $E_n(\mathbf{k})$ из заданного энергетического интервала.

Важно отметить, что от потенциала поверхностного слоя зависят лишь элементы блока S_{22} , размеры которого определяются числом поверхностных слоев. Этот блок одинаков для состояний четного и нечетного типов, что сокращает вычислительные затраты. Блоки S_{11} , S_{12} и S_{21} не нуждаются в пересчете при учете поверхностных возмущений или при проведении самосогласования, если используется самосогласованная объемная плотность электронов. Подробный вывод (14) и явный вид матричных элементов приведены в [9]. В [9,10] показано, что точность расчета электронной структуры описанным методом сравнима с точностью пленочного ЛППВ-расчета. Там же проанализировано влияние параметров координатных функций на скорость сходимости вариационной процедуры. Влияние центров линеаризации ЛППВ-функций полностью аналогично имеющему место в пленочном ЛППВ-методе [15]. Штурмовские параметры влияют в основном лишь на скорость сходимости вариационной процедуры. После оптимизации величин a_1 и a_2 нами использовалось 80 ЛППВ-функций, а также ~ 10 штурмовских функций для состояний каждой четности. Размер базиса верифицировался по сравнению результатов расчета электронейтральной пленки с результатами других расчетов и экспериментом.

2. Экранирование электрического поля (001) пленкой меди

Исследование отклика электронов металлов на внешнее электростатическое поле с помощью ТФЭП представляет значительный интерес по двум основным причинам. Первая состоит в том, что в настоящее время только таким способом, по-видимому, можно осуществить учет обменно-корреляционных эффектов в функциях отклика неоднородных систем. Вторая причина — легкая возможность выхода за пределы режима линейного отклика, так как в подходе ТФЭП можно непосредственно вычислить индуцированную внешним полем с напряженностью $\mathcal{E} = -\frac{4\pi}{3\omega_s} \frac{q}{2}$ электронную плотность

Таблица 1. Распределение нескомпенсированного числа электронов q по областям поверхностного слоя (001) пленки меди: q_{vac} — в вакуумной области, q_{inter} — в межсферной области поверхностного слоя, q_{spher} — в MT -сферах

q	q_{vac}	q_{inter}	q_{spher}
-0.03	-0.0176	-0.01	-0.0024
-0.02	-0.0123	-0.0069	-0.0008
-0.01	-0.0063	-0.0033	-0.0004
0.01	0.0061	0.0031	0.0008
0.02	0.0117	0.0053	0.0030
0.03	0.0183	0.0083	0.0034

(S_{ω_s} — площадь сечения элементарной ячейки пленки плоскостью $z = \text{const}$)

$$\rho_{ind}(\mathbf{r}, q) = \rho(\mathbf{r}, q) - \rho(\mathbf{r}, 0). \quad (15)$$

Рассмотренные далее поля $|\mathcal{E}| \leq 4.2 \cdot 10^9$ В/м ($|q| \leq 0.03$) отвечают как возможностям эксперимента [16], так и удовлетворению условию $V[\rho; z_B, q] \geq E_F(q)$ для отрицательно заряженных пленок при достаточно больших z_B . Выполнение этого условия, исключающего возникновение искусственных состояний, локализованных вблизи бесконечного барьера, контролировалось на каждом этапе расчета.

На рис. 2 приведена характерная зависимость распределения индуцированной плотности вдоль нормали к поверхности (001) пленки Cu, проецирующейся на ядро атома второго поверхностного слоя. Из рис. 2 и табл. 1, в которой представлены данные по распределению индуцированного заряда по областям поверхностного слоя, видно, что подавляющая часть экранирующего заряда сосредоточена в очень тонком слое вблизи поверхности пленки ($z = b$). Максимум $\rho_{ind}(z, q)$ сдвинут от последней атомной плоскости в сторону вакуума примерно на половину межплоскостного расстояния. Такое распределение экранирующего заряда (001) пленки Cu аналогично полученному в расчете электронного отклика (001) поверхностей Ag [3] и Al [2]. Доля q , содержащаяся в поверхностной MT -сфере, мала, но поляризация экранирующего заряда этой области существенна (рис. 3). Заметим, что если в Al заметной поляризации электронного заряда поверхностной MT -сферы не было получено [2], то в металле с d -электронами (Ag) такой эффект был обнаружен [3].

Фриделевские осцилляции электронной плотности в объеме кристалла в использованной нами модели "замороженной объемной плотности" (5) подавлены. Погрешность, вносимая этим приближением, оценена нами в модели "желе", согласно которой в глубине кристалла [17]

$$\rho_{ind}(q, z) = A(q) \frac{\cos(2k_F z + \alpha(q))}{z^2} + O\left(\frac{1}{z^3}\right), \quad (16)$$

где $k_F = (3\pi^2 \bar{n})^{1/3}$, а $\bar{n} = 0.0125 a_0^{-3}$ (a_0 — боровский радиус) отвечает массивному кристаллу меди. Коэффици-

циенты $A(q)$ и $\alpha(q)$ определялись сшивкой (16) с расчетной кривой индуцированной плотности электронов на границе раздела S^\pm . Соответствующая кривая для $q = 0.03$ изображена штриховой линией на рис. 2. Число нескомпенсированных электронов вне поверхностной области, оцененное по (16), равно $-3.9 \cdot 10^{-5}$. Это подтверждает допустимость учета лишь одного атомного слоя в поверхностной области (001) ГЦК-пленки меди.

Максимум кривой индуцированной плотности (рис. 2) при избытке электронов ($q > 0$) меньше и более смещен в сторону вакуума, чем при их недостатке ($q < 0$). Качественно такая картина вполне понятна с физической точки зрения и имеет место как в расчетах в модели "желе" [16], так и при учете структуры кристалла [2,3].

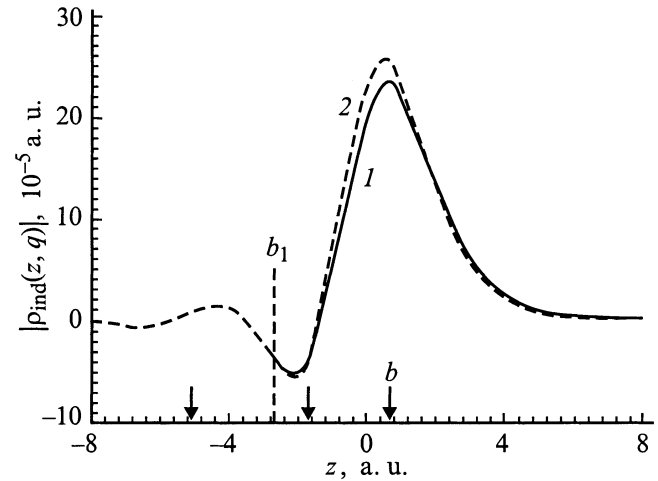


Рис. 2. Распределение индуцированной электронной плотности с избыточным числом электронов $q = 0.03$ (1) и -0.03 (2) относительно геометрической поверхности кристалла (стрелками показаны положения поверхности пленки $z = b$ и атомных плоскостей).

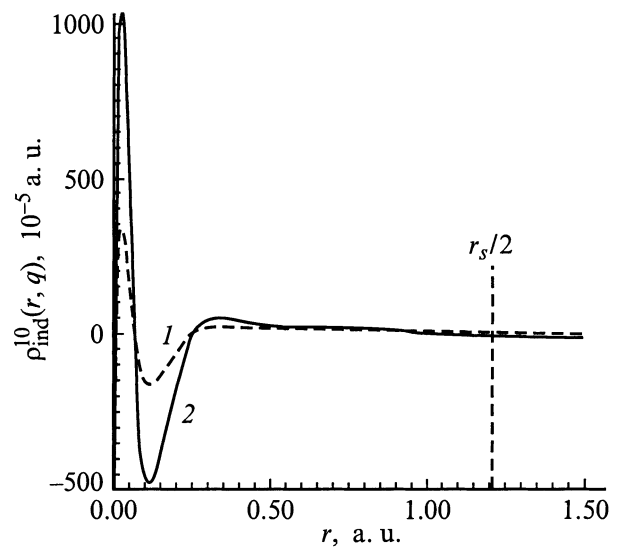


Рис. 3. Изменение дипольной компоненты индуцированной электронной плотности в поверхностной MT -сфере для $q = 0.01$ (1) и 0.03 (2).

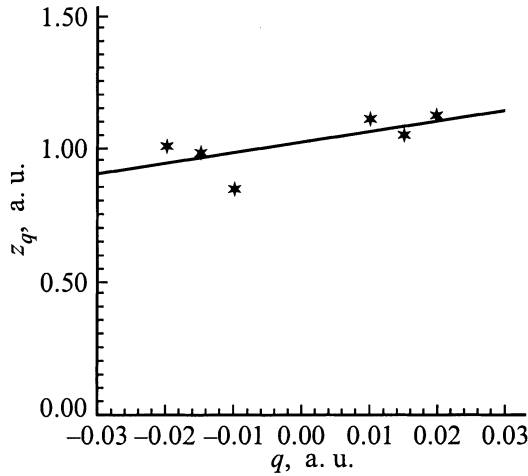


Рис. 4. Центр тяжести z_q индуцированной электронной плотности с зарядом q (относительно геометрической поверхности кристалла).

Однако величина смещения "центра тяжести" индуцированного заряда

$$z_q = \frac{\int_{\Omega_{II} + \Omega_{III}} z \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, q) d\mathbf{r}}{\int_{\Omega_{II} + \Omega_{III}} \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, q) d\mathbf{r}} \quad (17)$$

(001) ГЦК-пленки меди (рис. 4), зависящая от нелинейного отклика электронной плотности, существенно отличается от предсказаний модели "желе" [16]. Предел этой величины при $q \rightarrow 0$ дает положение "плоскости изображения" z_0 данного металла, входящее в правильную асимптотику обменно-корреляционного потенциала ТФЭП для ограниченного кристалла [1,17]

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} V[\rho; \mathbf{r}, q = 0] = -\frac{1}{4|z - z_0|} \quad (18)$$

и играющее определяющую роль в физике множества поверхностных явлений. Для уменьшения ошибки при вычислении

$$z_0 = 2 \frac{\partial}{\partial q} \int_{\Omega_{II} + \Omega_{III}} z \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, q) d\mathbf{r} \Big|_{q=0} \quad (19)$$

нами, как и в [3], проводилась регуляризация дифференцирования среднеквадратичным сглаживанием расчетных значений z_q (рис. 4). При отсчете от геометрической поверхности кристалла это дает

$$z_q = z_0 + z_1 q = 1.03 + 4.03q \text{ (a.u.)}. \quad (20)$$

Погрешность определения величины z_q , связанная с подавлением фриделевских осцилляций в объеме пленки Ω_I и оцененная по (16), не превышает 0.01 а.у. Сравнение с результатами других работ представлено в табл. 2. Данные в графе "модель "желе" получены линейной интерполяцией результатов указанных работ

для параметров плотности $r_e/a_0 = 2$ и 3 к $r_e/a_0 = 2.67$, соответствующему кристаллу меди. Значения z_0 в графе "эксперимент" получены в модельных расчетах с подгонными параметрами, определяемыми из экспериментальных данных (энергий состояний ридберговского типа), имеющих прямое отношение к положению плоскости изображения. Видно, что наши результаты, полученные в априорном расчете для реального кристалла, находятся практически посередине между данными модели "желе" и параметрических расчетов.

Коэффициент линейного по q слагаемого в (20) связан с квадратичным откликом электронной плотности $\rho_2(\mathbf{r})$. Действительно,

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, q) = q\rho_1(\mathbf{r}) + q^2\rho_2(\mathbf{r}) + \dots, \quad (21)$$

откуда

$$z_1 = 2 \int_{\Omega_{II} + \Omega_{III}} z \rho_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (22)$$

Согласно [23], в низкочастотном пределе ($\omega/\omega_p < 0.1$, где ω_p — частота плазмонов в объеме кристалла) имеем

$$\rho_{2\omega}(z) = -\frac{1}{2}\mathcal{E}_0^2 \rho_2(z) + O(\mathcal{E}_0^4), \quad (23)$$

где $\rho_{2\omega}(z)$ — амплитуда второй гармоники электронной плотности в гармонически зависящем от времени однородном электрическом поле амплитуды \mathcal{E}_0 , ориентированном перпендикулярно поверхности металла. Таким образом, коэффициент при q в (20) характеризует интенсивность генерации второй гармоники при отражении низкочастотных электромагнитных волн от поверхности металла. Величина z_1 , полученная в [23] в модели "желе" с $r_e/a_0 = 3$, составляет 8.14 а.у. Вычисленное нами значение z_1 для (001) пленки меди равно 4.03 а.у., что примерно вдвое меньше предсказаний модели "желе" и почти в 100 раз отличается от результатов гидродинамической модели [23]. Отметим, что учет кристаллической структуры в расчете электронной экранировки (001) поверхности Ag [3] дает значение z_1 примерно в 3 раза меньше, чем модель "желе". Эти результаты показывают важность учета структуры кристалла при теоретическом изучении нелинейного отклика.

Эволюция плотности электронных состояний (001) пленки меди во внешнем электростатическом поле представлена на рис. 5. Как видно из рис. 2, а также из данных работы [3], наведение внешним электростатическим полем индуцированного заряда в металле — существенно поверхностно локализованное возмущение.

Таблица 2. Положение "плоскости изображения" для Cu(001) (в а.у. относительно геометрической поверхности кристалла)

Модель "желе"				"Эксперимент"		Наш расчет
[18]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	
1.42	1.32	1.43	1.35	0.57	0.48	1.03

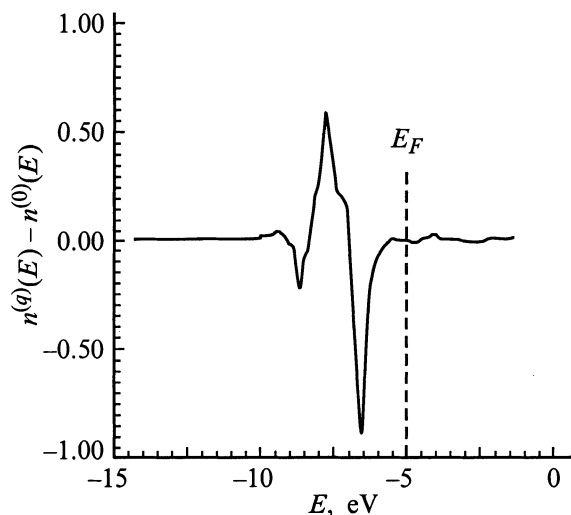


Рис. 5. Разность плотностей состояний заряженной ($q = 0.01$) и нейтральной пленок Cu(001).

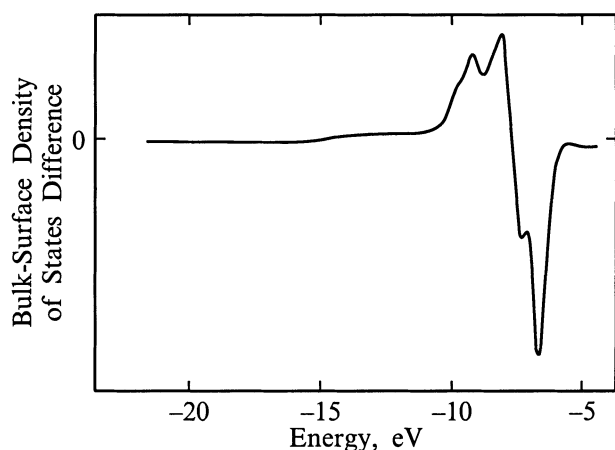


Рис. 6. Разность локальных плотностей состояний объемного и поверхностного атомных слоев (001) пленки меди (данные [24]).

Поэтому, как следует из простых соображений теории возмущений, при малых q разность плотностей состояний электронной нейтральной и заряженной пленок (рис. 5) наиболее значительна для поверхностных состояний. Этот вывод хорошо согласуется с данными работы [24] по разности локальных плотностей состояний объемного и поверхностного слоев (001) пленки меди (рис. 6), что, с одной стороны, является дополнительной проверкой истинности полученных результатов, а с другой — дает простой способ определения энергетической локализации поверхностных состояний.

Штарковский сдвиг поверхностных состояний, лежащих на 1.5 eV ниже уровня Ферми (рис. 5), составляет $\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\partial E}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial \mathcal{E}} \approx \frac{\Delta E}{\Delta q} \frac{S_{\text{эпс}}}{2\pi} \approx 0.1 \text{ a.u.}$ и по порядку величины согласуется со штарковским сдвигом занятых поверхностных состояний Ag(001) во внешнем электростатическом поле.

Список литературы

- [1] N.D. Lang, W. Kohn. Phys. Rev. **B7**, 3541 (1973).
- [2] J.E. Inglesfield. Surf. Sci. **188**, L701 (1987).
- [3] G.C. Aers, J.E. Inglesfield. Surf. Sci. **217**, 367 (1989).
- [4] S. Clarke, M. Nekovee, P.K. de Boer, J.E. Inglesfield. J. Phys.: Cond. Matter. **10**, 7777 (1998).
- [5] В.М. Силкин, Л. Юрчишин, Е.В. Чулков, М. Стенслицкая. Поверхность, 7, 36 (1994).
- [6] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. Поверхность, 5, 105 (1998).
- [7] Ю.П. Чубурин. ТМФ **77**, 3, 472 (1988).
- [8] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist. Phys. Rev. **B13**, 4274 (1976).
- [9] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. Деп. в ВИНТИ, рег. № 2361-B98 (1998). 36 с.
- [10] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. Конденсированные среды и межфазные границы **1**, 2, 120 (1999).
- [11] W. Kohn. Phys. Rev. **B11**, 3756 (1975).
- [12] N. Kar, P. Soven. Phys. Rev. **B11**, 3761 (1975).
- [13] G.A. Benesh, J.E. Inglesfield. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **17**, 1595 (1984).
- [14] H. Schlosser, P.M. Marcus. Phys. Rev. **131**, 1112 (1963).
- [15] H. Krakauer, M. Posternak, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B19**, 1706 (1979).
- [16] P. Gies, R.R. Gerhardts. Phys. Rev. **B33**, 982 (1986).
- [17] Н. Лэнг. В кн.: Теория неоднородного электронного газа. Мир, М. (1987). С. 318.
- [18] P.A. Serena, J.M. Soler, N. Garcia. Phys. Rev. **B34**, 6767 (1986).
- [19] A. Kiejna. Phys. Rev. **B43**, 14695 (1991).
- [20] S. Ossicini, F. Finocchi, C.M. Bertoni. Surf. Sci. **189/190**, 776 (1987).
- [21] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique. Surf. Sci. **391**, L1217 (1997).
- [22] N.V. Smith, C.T. Chen, M. Weinert. Phys. Rev. **B40**, 7565 (1989).
- [23] M. Weber, A. Liebsch. Phys. Rev. **B35**, 7411 (1987).
- [24] J.R. Smith, J.G. Gay, F.J. Arlinghaus. Phys. Rev. **B21**, 2201 (1980).