

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
I N S T Y T U T M A S Z Y N P R Z E P Ł Y W O W Y C H

PRACE
I N S T Y T U T U M A S Z Y N
P R Z E P Ł Y W O W Y C H

T R A N S A C T I O N S
O F T H E I N S T I T U T E O F F L U I D - F L O W M A C H I N E R Y

82

W A R S Z A W A - P O Z N A Ń 1982

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

*

THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

RADA REDAKCYJNA – EDITORIAL BOARD

TADEUSZ GERLACH · HENRYK JARZYNA · JERZY KRZYŻANOWSKI
STEFAN PERYCZ · WŁODZIMIERZ PROSNAK
KAZIMIERZ STELLER · ROBERT SZEWAŁSKI (PRZEWODNICZĄCY · CHAIRMAN)
JÓZEF ŚMIGIELSKI

KOMITET REDAKCYJNY – EXECUTIVE EDITORS

KAZIMIERZ STELLER – REDAKTOR – EDITOR
WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ · ZENON ZAKRZEWSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA – EDITORIAL OFFICE

Instytut Maszyn Przepływowych PAN
ul. Gen. Józefa Fiszer 14, 80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, tel. 41-12-71

Copyright
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1982

Printed in Poland

ISBN 83-01-03979-5
ISSN 0079-3205

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE – ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 340 + 90 egz.	Oddano do składania 12 X 1981 r.
Ark. wyd. 12 Ark. druk. 9,25	Podpisano do druku 18 V 1982 r.
Pap. druk. sat. kl. V, 70 g 70 × 100 cm.	Druk ukończono w maju 1982 r.
Nr zam. 577/122. W-6/523.	

DRUKARNIA UNIwersytetu IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU

WITOLD DRABOWICZ

Gdańsk

Równania opisujące stany elektronowe obszaru powierzchniowego monoatomowych kryształów*

W pracy omówiono model powierzchni kryształu w postaci cienkiej płytki. Podano metody wyznaczenia rozkładu ładunku, potencjału, oraz reprezentacje funkcji falowych w trzech obszarach powierzchniowej komórki elementarnej.

Następnie podano metodę wyznaczenia trzech podstawowych równań dla obszaru powierzchniowego, w ramach formalizmu funkcji Greena, z których wyznacza się widmo energetyczne elektronów walencyjnych w funkcji wektora falowego.

Omówiono wyniki analizy i podano szereg wartości liczbowych dotyczących obszaru powierzchniowego β -Sn.

Wykaz oznaczeń

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{b}_1, \vec{b}_2$ — podstawowe wektory sieci rzeczywistej i odwrotnej,	tencjał kulombowski, wymiany i całkowity obszaru III,
$R_m, \vec{G}_n$ — wektory translacji sieci rzeczywistej i odwrotnej,	$2L$ — długość powierzchniowej komórki elementarnej,
R_p, n_p — promień i liczba atomów na poszczególniej kuli koordynacyjnej,	l, m — liczby kwantowe,
$\rho_0, \rho^{(1)}$ — gęstość ładunku atomowego i całkowitego w obszarze I,	$G^{(i,j)}(\vec{r}, \vec{r}'), G^{(i,j)}(\vec{r}, \vec{r}'), Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ — funkcje Greena oraz sferyczne harmoniczne,
$V_k^{(1)}, V_{xx}^{(1)}, V_c^{(1)}$ — potencjał kulombowski wymiany i całkowity obszaru I,	n_l, j_l — sferyczne funkcje Neumanna i Bessela,
Z — ładunek jądra	r_{js} — promień poszczególniej kuli Slatera,
$\rho_z^{(3)}, V_k^{(3)}, V_{xx}^{(3)}, V_c^{(3)}$ — rozkład ładunku oraz po-	F — przekrój poprzeczny powierzchniowej komórki elementarnej.

1. Wstęp

W ciągu ostatnich lat, a dokładnie licząc od 1972 r., opracowano kilka nowoczesnych metod teoretycznych przeznaczonych do analizy struktury elektronowej powierzchni kryształów metali, półprzewodników oraz powierzchni, na których adsorbowane są cienkie warstwy innego pierwiastka. Do metod tych zaliczamy metodę pseudopotencjału

* Pracę wykonano w ramach problemu międzyresortowego MR. I. 26, „Podstawy projektowania maszyn i urządzeń energetycznych”, grupa tematyczna 09.

[1, 2, 3, 4], liniową kombinację orbitali typu „muffin-tin” [5], parametryzowaną liniową kombinację orbitali atomowych [6, 7], jak również metodę funkcji Greena [8, 9]. Obliczenia oparte na tych metodach są bardzo pracochłonne, lecz otrzymane wyniki dotyczące rozkładu ładunku, elektronowej gęstości stanów, powierzchniowej struktury pasmowej, pracy wyjścia itp., dobrze zgadzają się z wynikami otrzymanymi na drodze eksperymentalnej, opartej na fotoemisji, emisji polowej i ultrafioletowej.

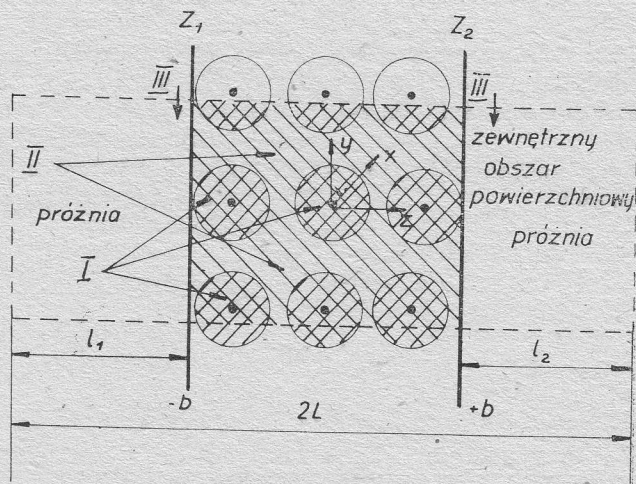
Konieczność rozwoju metod teoretycznych i techniki eksperymentalnej wynika z potrzeb poznania szeregu zjawisk, dotyczących heterogenicznej katalizy, korozji, kruszenia kryształów, komórek fotoelektrycznych, jak również superminiaturowych układów elektronowych, na pracę których efekty powierzchniowe mają duży wpływ.

Wszystkie procesy fizyczne zachodzące na powierzchni ciała stałego zależą w sposób zasadniczy od struktury elektronowej obszaru powierzchniowego o grubości kilku warstw atomowych. Analiza tych procesów wymaga jednak poznania, w pierwszym rzędzie, struktury elektronowej powierzchni kryształu czystego, graniczącego z próżnią.

W związku z tym, w ramach formalizmu funkcji Greena, wyprowadzono w pracy trzy podstawowe równania służące do wyznaczenia powierzchniowej struktury pasmowej monoatomowego kryształu graniczącego z próżnią.

2. Powierzchnia kryształu

Do analizy własności powierzchniowych kryształów stosowane są dwa modele obszaru powierzchniowego, z których pierwszy ma postać kryształu ograniczonego jedną płaszczyzną [2], drugi — postać cienkiej płytki krystalicznej ograniczonej z obu stron płaszczyznami graniczącymi z próżnią [3].

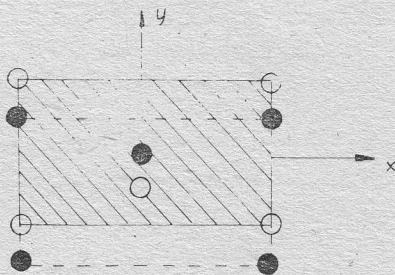


Rys. 1 Model obszaru powierzchniowego

Przyjmuje się, że w płaszczyznach graniczących z próżnią zachowana jest niezmienniczość translacyjna, zaś w kierunku prostopadłym do powierzchni tych płaszczyzn, niezmienniczości tej nie ma. Przyjmuje się również, że struktura sieci krystalicznej pozostaje

niezniekształcona w całym obszarze powierzchniowym. Jest to słuszne dla wielu kryształów metali, co zostało zbadane za pomocą dyfrakcji elektronów o małej energii (LEED) [10].

Do analizy struktury elektronowej powierzchni (010) β -Sn korzystamy z modelu drugiego. Obszar powierzchniowy dzielimy na obszar zewnętrzny i wewnętrzny. Pierwszy z nich leży w próżni i sięga dla β -Sn na odległość 13 jednostek, licząc od zewnętrznej powierzchni z_1 lub z_2 graniczącej z próżnią. Obszar drugi posiada szerokość 16,695.



Rys. 2 Struktura powierzchni (100)

W pracy przyjęto jednostki atomowe $\hbar = 2m_0 = \frac{1}{2} e_0^2 = 1$, dla których odległości wyrażone są w jednostkach bohrowskich, zaś energia w rydbergach.

Geometryczny model obszaru powierzchniowego ilustruje rysunek 1.

Cienka płytka o grubości trzech warstw atomowych ograniczona jest z obu stron płaszczyznami z_1 i z_2 . Powierzchniową komórkę elementarną oznaczono linią przerywaną. Zakresowana i leżąca między płaszczyznami z_1 i z_2 część obszaru tej komórki nazywa się segmentem atomowym. Zawarte są tam wszystkie atomy powierzchniowej komórki elementarnej. Oznaczono je za pomocą podwójnego zakreskowania. Wydzielone obszary wewnątrz powierzchniowej komórki elementarnej oznaczono rzymskimi literami.

Przecinając kryształ β -Sn płaszczyzną prostopadłą do kierunku [010] otrzymujemy dwa rodzaje płaszczyzn atomowych powtarzających się w kolejności $ABAB\dots$ wzdłuż tego kierunku. Rysunek 2 ilustruje strukturę powierzchni. Czarne okręgi oznaczają atomy w płaszczyźnie A , zaś białe w płaszczyźnie B .

Dwuwymiarową sieć powierzchniową opisują dwa podstawowe wektory translacji

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\vec{i}, \\ \vec{a}_2 &= c\vec{j},\end{aligned}\tag{2.1}$$

gdzie $\vec{i}$ i $\vec{j}$ to wektory jednostkowe skierowane wzdłuż osi x i y .

Cała sieć powierzchniowa zdefiniowana jest dwuwymiarowym wektorem

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2,\tag{2.2}$$

gdzie m_1 i m_2 oznaczają liczby całkowite.

Dwuwymiarową sieć odwrotną opisuje wektor

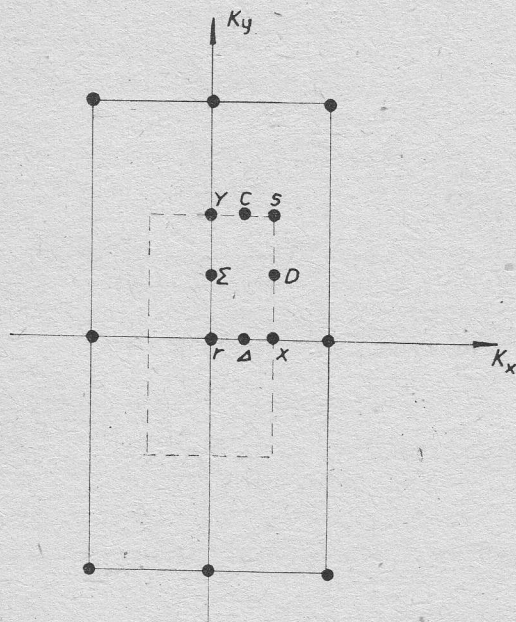
$$\vec{G}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2,\tag{2.3}$$

gdzie, podobnie jak poprzednio, n_1 i n_2 są liczbami całkowitymi, zaś $\vec{b}_1$ i $\vec{b}_2$ — podstawo-

wymi wektorami sieci odwrotnej. Wektory te wyznacza się z następujących zależności [11, 12]:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.\end{aligned}\quad (2.4)$$

Wektor jednostkowy $\vec{k}$ skierowany jest wzdłuż osi z .



Rys. 3. Sieć odwrotna. Linia przerywaną oznaczono powierzchnią strefę Brillouina

Po wstawieniu (2.1) do (2.4) i wykonaniu działań na wektorach otrzymujemy

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{c} \vec{j}.\end{aligned}\quad (2.5)$$

Na rysunku 3 przedstawiono dwuwymiarową sieć odwrotną. Linia przerywaną zaznaczono powierzchnię strefę Brillouina z oznaczonymi punktami i liniami symetrii [12].

3. Ładunek, potencjał i reprezentacje funkcji falowych w poszczególnych obszarach powierzchniowej komórki elementarnej

3.1. Obszar I

Analiza powierzchni oparta na metodzie funkcji Greena wymaga podziału powierzchniowej komórki elementarnej na trzy obszary, przy czym każdy z obszarów charakteryzuje się innym rozkładem ładunku i potencjału.

Obszar pierwszy ograniczony jest objętością kuli Slatera o promieniu r_s , który wybiera się zwykle jako wielkość mniejszą lub równą połowie wartości najmniejszej odległości między atomami badanej sieci krystalicznej. Promień ten dla β -Sn wynosi $r_s = 2,849$. Każdy atom wewnątrz segmentu atomowego otoczony jest kulą o tym promieniu.

Całkowity radialny rozkład ładunku wewnątrz kuli wyznacza się z zależności [13]

$$\rho^{(1)}(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{2r} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{n_p}{R_p} \int_{R_p-r}^{R_p+r} \rho_0(r) r dr, \quad (3.1)$$

gdzie $\rho_0(r)$ jest radialnym rozkładem ładunku atomowego, zaś wartości parametrów n_p i R_p dla obszaru powierzchniowego β -Sn podano w tabeli 1.

Tabela 1

Liczba kul koordynacyjnych	1	2	3	4	5	6
n_p	4	2	4	8	4	4
R_p	5,699	5,999	7,104	8,334	9,298	10,997

Całkując numerycznie równanie (3.1) dla parametrów podanych w tabeli 1 oraz dla wartości liczbowych $\rho_0(r)$, zgodnie z programem Hermana-Skillmana, wyznacza się rozkład radialny ładunku.

Potencjał kulombowski $V_k^{(1)}$ składa się z potencjału jądra V_j oraz elektronów V_e

$$V_k^{(1)} = V_j + V_e. \quad (3.2)$$

Potencjał jądra wynosi

$$V_j = \frac{2Z}{r}, \quad (3.3)$$

natomiast potencjał V_e wyznacza się rozwiązując równanie Poissona

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = -4\pi r \rho(r) \quad (3.4)$$

dla warunków brzegowych

$$y(0) = 0, \quad y(r_s) = Q, \quad (3.5)$$

gdzie

$$y = \frac{1}{2} r V_e,$$

zaś

$$Q = 4\pi \int_0^{r_s} \rho(r) r^2 dr. \quad (3.6)$$

Stąd

$$V_e = \frac{2y}{r}. \quad (3.7)$$

Całkowity potencjał kulombowski wynosi

$$V_k^{(1)} = -\frac{2Z}{r} + \frac{2y}{r}. \quad (3.2a)$$

Oddziaływanie wymienne elektronów walencyjnych z elektronami rdzenia jonowego opisuje się potencjałem wymiany

$$V_{xz}^{(1)}(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho^{(1)}(r) \right]^{1/3}. \quad (3.8)$$

Dla β -Sn współczynnik $\alpha = 0,707$.

Metody dotyczące wyboru współczynnika α omówiono dokładnie w [13].

Całkowity potencjał dla obszaru I otrzymuje się zatem w wyniku sumowania składowych (3.2) i (3.8)

$$V_c^{(1)} = V_k^{(1)} + V_{xz}^{(1)}. \quad (3.9)$$

Dla sferycznie symetrycznego potencjału wewnątrz kul Slatera funkcję falową przedstawia się w postaci szeregu fal cząstkowych [8, 9]

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} C_{lm} \frac{R_l(r)}{R_l(r_s)} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (3.10)$$

gdzie C_{lm} to współczynniki, zaś funkcja radialna $R(r)$ jest rozwiązaniem równania Schrödingera wewnątrz kuli

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_c^{(1)}(r) - E \right] R_l(r) = 0, \quad (3.11)$$

dla warunków brzegowych

$$R_l(0) = \text{wartość skończona}, \quad R_l(r_s) = 1.$$

Funkcje ψ_{lm} są to znormalizowane sferyczne harmoniczne

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{jm\varphi} \quad (3.12)$$

spełniające warunek normalizacji

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m} Y_{l',m'}^* \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.13)$$

3.2. Obszar II

Stałą wartość gęstości ładunku w obszarze poza kulami Slatera wyznacza się z zależności [13]

$$\rho_s^{(2)} = \frac{Z-Q}{\Omega_{W-S} - \Omega_s}, \quad (3.14)$$

gdzie Z , $\Omega_{w,s}$ i Ω_s oznacza kolejno ładunek jądra oraz objętość komórki Wignera-Seitza i kuli Slatera.

Stałą wartość potencjału wyznaczono metodą uśredniania sferycznego potencjału $V_c^{(1)}$ w przestrzeni zawartej między kulą Slatera a kulą o objętości równej objętości komórki Wignera-Seitza [15]

$$V_S^{(2)} = \frac{3}{r_{w-s}^3 - r_s^3} \int_{r_s}^{r_{w-s}} V_c^{(1)}(r) r^2 dr. \quad (3.15)$$

3.3. Obszar III

Długość obszaru trzeciego $l=l_1=l_2$ wybiera się taką, dla której gęstość elektronów w kierunku prostopadłym do powierzchni zmniejsza się o kilka rzędów wielkości, w porównaniu z wartością gęstości $\rho_s^{(2)}$ na płaszczyźnie z_1 lub z_2 .

Dla β -Sn stosunek tych wielkości $\rho_l^{(3)}/\rho_s^{(2)}$ jest rzędu kilku milionowych. Uśredniając rozkład ładunku atomowego dla szeregu płaszczyzn prostopadłych do osi z można wyznaczyć rozkład ładunku w obszarze trzecim

$$\rho^{(3)}(z) = \frac{\int \rho(\vec{u}, z) d\vec{u}}{\int d\vec{u}}. \quad (3.16)$$

Współrzędne x, y leżące w poszczególnych płaszczyznach oznaczono symbolem $\vec{u}=(x, y)$.

Rozkład gęstości ładunku dla β -Sn można wyznaczyć aproksymując wyznaczony w zależności (3.16) przebieg funkcją analityczną

$$\rho_a^{(3)}(z) = \rho_0^{(3)} e^{-\beta z}, \quad (3.17)$$

gdzie $\rho_0^{(3)} = \rho_s^{(2)}$ jest wartością gęstości ładunku dla płaszczyzn z_1 lub z_2 . Dla β -Sn współczynnik $\beta=1,22$. Wartość tę wybrano na podstawie rozważań teoretycznych w ramach modelu „jellium” [16].

Potencjał kulombowski dla rozpatrywanego obszaru wyznacza się rozwiązując równanie Poissona

$$\frac{d^2 V_k^{(3)}}{dz^2} = -4\pi \rho_a^{(3)}(z) \quad (3.18)$$

dla zadanych warunków brzegowych na płaszczyźnie z_1 i z_2

$$V(z_1) = V(z_2) = V_s^{(2)}, \quad V(l_1) = V(l_2) = 0. \quad (3.19)$$

Rozwiązaniem równania (3.18) dla warunków brzegowych (3.19) jest funkcja

$$V_k^{(3)}(z) = -\frac{4\pi\rho_0^{(3)}}{\beta^2} e^{-\beta z} + \frac{z}{l} \left[\frac{4\pi\rho_0^{(3)}}{\beta^2} e^{-\beta l} - \frac{4\pi\rho_0^{(3)}}{\beta^2} + V^{(2)} \right] + \frac{4\pi\rho_0^{(3)}}{\beta^2} - V_s^{(2)}. \quad (3.20)$$

Effekt wymiany w obszarze III uwzględniono za pomocą potencjału typu $V_{x\alpha}(z)$ przyjmując wartość współczynnika $\alpha=0,707$. Podobną metodę wyznaczenia tego potencjału

stosowano do analizy powierzchni kryształu miedzi, jak również do analizy stanów elektronowych i funkcji falowych różnoatomowych molekuł lub części składowych dużych molekuł zwanych „clusterami”.

Całkowity potencjał można zatem zapisać

$$V_c^{(3)}(z) = V_k^{(3)}(z) + V_{xa}^{(3)}(z). \quad (3.21)$$

Funkcję falową dla danego obszaru przedstawia się następującą reprezentacją [9]

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n e^{j(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}} C_n^k \frac{u_n^k(z)}{u_n^k(z_k)}, \quad (3.22)$$

gdzie $k=1,2$ odpowiada płaszczyznom z_1 i z_2 . Współczynniki oznaczono symbolem C_n^k , zaś funkcja $U_n^k(z)$ jest rozwiązaniem równania Schrödingera

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_c^{(3)}(z) - [E - (\vec{k} + \vec{G}_n)^2] \right] u_n^k = 0, \quad (3.23)$$

dla warunków brzegowych odnoszących się do płaszczyzn z_1 i z_2

$$u_n^{(2)}(+\infty) = 0, \quad u_n^{(2)}(b) = 1.$$

W tabeli 2 podano ważniejsze dane dotyczące obszaru powierzchniowego β -Sn

Tabela 2

Konfiguracja elektronowa	$5s^2 5p^2$	Stała gęstość ładunku	$\rho_s^{(2)} = 0,0174$
Stałe sieci krystalicznej	$a = 10,997$ $c = 5,999$	Ładunek wewnątrz kuli Slatera	$Q = 47,2078$
Promień kuli Slatera	$r_s = 2,86$	Wartość potencjału na kuli Slatera	$v_c(r_s) = -0,961$
Objętość kuli Slatera i Wignera-Seitza	$\Omega_s = 97,991$ $\Omega_{w-s} = 181,5$	Stała wartość potencjału	$V_s^{(2)} = -0,752$
Gęstość ładunku na kuli Slatera	$\rho(r_s) = 0,0212$	Parametry α, β	$\alpha = 0,707$ $\beta = 1,22$

4. Formalizm funkcji Greena

Energia potencjalna w obszarze powierzchniowym wykazuje dwuwymiarową niezmienniczość translacyjną

$$V(\vec{r} + \vec{R}_m) = V(\vec{r}). \quad (4.1)$$

Celem wyznaczenia elektronowych stanów powierzchniowych szukamy rozwiązania równania Schrödingera

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (4.2)$$

dla warunku okresowego Blocha

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_m) = e^{j\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \psi(\vec{r}) \quad (4.3)$$

oraz warunku brzegowego w kierunku prostopadłym do powierzchni

$$\lim_{z \rightarrow \pm L} \psi(\vec{u}, z) = 0. \quad (4.4)$$

Korzystając z warunku okresowości (4.1) rozwiązanie równania (4.2) redukuje się do rozwiązania dla jednej dowolnie wybranej powierzchniowej komórki elementarnej. Rozwiązanie to winno spełniać warunki brzegowe na powierzchni tej komórki, wiążąc wartości funkcji falowej i jej pierwszej pochodnej w punktach sprzężonych $\vec{r}$ i $\vec{r}_c$ na powierzchni powierzchniowej komórki elementarnej.

Punkty te rozdziela wektor translacji $\vec{a}_i$

$$\vec{r}_c = \vec{r} + \vec{a}_i. \quad (4.5)$$

Stąd

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_c) &= e^{j\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \psi(\vec{r}), \\ \frac{\partial \psi(\vec{r}_c)}{\partial n_c} &= -e^{j\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial n}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

gdzie n_c i n oznaczają prostopadłe skierowane na zewnątrz na powierzchni komórki w punktach zadanych wektorami $\vec{r}_c$ i $\vec{r}$.

Transformując równanie różniczkowe (4.2) do postaci całkowej otrzymujemy [17]

$$\psi(\vec{r}) = \int_{\tau} G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (4.7)$$

gdzie całkowanie wykonuje się dla powierzchniowej komórki elementarnej o objętości τ .

Do analizy wprowadzamy funkcję Greena

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4n} \sum_m \frac{e^{j\kappa |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_m|}}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_m|}, \quad (4.8)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \kappa &= \sqrt{E} & \text{dla } E > 0, \\ \kappa &= j\sqrt{-E} & \text{dla } E < 0. \end{aligned}$$

Funkcja ta spełnia niejednorodne równanie różniczkowe [8, 17]

$$(\nabla^2 + E) G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.9)$$

oraz warunki brzegowe na powierzchni powierzchniowej komórki elementarnej dla punktów sprzężonych

$$\begin{aligned} G(\vec{r}_c, \vec{r}') &= e^{j\vec{k} \cdot \vec{a}_i} G(\vec{r}, \vec{r}'), \\ \frac{\partial G(\vec{r}_c, \vec{r}')}{\partial n_c} &= -e^{j\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial n}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Funkcję Greena można podać również w innej postaci [8]

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{F} \sum_n \frac{e^{j(\vec{k} + \vec{G}_n)(\vec{u} - \vec{u}')}}{2j\kappa_n} e^{j\kappa_n(z - z')}, \quad (4.11)$$

gdzie

$$\kappa_n = [E - (\vec{G}_n + \vec{k})^2]^{\frac{1}{2}},$$

zaś F jest przekrojem poprzecznym powierzchniowej komórki elementarnej w kierunku prostopadłym do powierzchni. Symbole $z_<$ i $z_>$ oznaczają odpowiednio mniejszą i większą wartość z i z' .

Na podstawie twierdzenia Greena można całkę objętościową (4.7) przekształcić do postaci układu równań całkowych, przy czym liczba tych równań jest równa liczbie atomów w segmencie atomowym

$$\sum_{j \in S_{I+III}} \int [G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \psi(\vec{r}') - \psi(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r}, \vec{r}')] d\vec{r}' = 0, \quad (4.12)$$

gdzie $d\vec{r}'$ jest wektorem powierzchniowym, zaś S_{I+III} – powierzchnią obejmującą obszar I i III.

Całki powierzchniowe wyznacza się dla powierzchni kul Slatera znajdujących się w segmencie atomowym oraz dwóch płaszczyzn z_1 i z_2 o powierzchni F .

Wprowadzając oznaczenia zgodne z oznaczeniami Segalla [18] i Kambe [19] otrzymujemy

$$\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{c}_i, \quad (4.13)$$

$$\vec{r}' = \vec{r}_j + \vec{c}_j,$$

$$G^{(ij)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = G(\vec{r}, \vec{r}') = G[\vec{r}_i - \vec{r}_j' - (\vec{c}_j - \vec{c}_i)]. \quad (4.14)$$

Dla $i=j$ oraz $r < r' < r_s$ funkcję Greena można przedstawić następująco [18, 19]:

$$G^{(ii)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} \sum_{l'm'} [\kappa \delta_{ll'} \delta_{mm'} n_l(\kappa r'_i) j_l(\kappa r_i) + A_{lm, l'm'}^{(ii)} j_l(\kappa r_i) j_{l'}(\kappa r'_i)] Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{l'm'}^*(\vartheta'_i, \varphi'_i), \quad (4.15)$$

zaś dla $i \neq j$

$$G^{(ij)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} \sum_{l'm'} A_{lm, l'm'}^{(ij)} j_l(\kappa r_i) j_{l'}(\kappa r_j) Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{l'm'}^*(\vartheta'_j, \varphi'_j), \quad (4.16)$$

gdzie $A_{lm, l'm'}^{(ii)}$ i $A_{lm, l'm'}^{(ij)}$ oznaczają stałe strukturalne, natomiast n_l i j_l – sferyczne funkcje Neumanna i Bessela.

Umnijając punkt obserwacji pola $\vec{r}$ oraz punkt źródła $\vec{r}'$ do obszaru powierzchniowej komórki elementarnej otrzymujemy kolejno wyrażenia na funkcję Greena. Dla punktu $\vec{r}$ umieszczonego wewnątrz kuli S_i , zaś punktu $\vec{r}'$ wewnątrz obszaru III dla $z > z_2$ i $z < z_1$, funkcję Greena można przedstawić następująco [8]:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm, n'} A_{lm, n'}^{(i), (2)} j_l(\kappa r_i) e^{i\vec{l} \cdot (\vec{k} + \vec{G}_n) \vec{u}' + \kappa(z' - b)} Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (4.17)$$

gdzie

$$A_{lm, n'}^{(i), (2)} = \frac{4\pi(j)^l e^{j(\kappa_n b)}}{2j\kappa n' F} e^{i\vec{P}_n^{(1)} \cdot \vec{c}_i} Y_{lm}^*(\vartheta_{n'}^{(1)}, \varphi_{n'}^{(1)}) \quad (4.18)$$

oraz składowe wektora

$$\vec{P}_n^{(1)} = (k_x + G_{nx}, k_y + G_{ny}, -\kappa_n),$$

zaś kąt

$(\vartheta_n^{(1)}, \varphi_n^{(1)})$ jest kątem wektora $\vec{P}_n^{(1)}$;

$$\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{lm, n'} A_{lm, n'}^{(i), (1)} j_l(\kappa r_i) e^{j l [(-\vec{k} + \vec{G}_n) \vec{u} - \kappa_n (z' + b)]} Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (4.19)$$

gdzie

$$A_{lm, n'}^{(i), (1)} = \frac{4\pi (j)^l}{2j\kappa n'} \frac{e^{j\kappa n' b}}{F} e^{j\vec{P}_n^{(2)} \vec{c}_i} Y_{lm}^*(\vartheta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)}). \quad (4.20)$$

Podobnie jak poprzednio składowe wektora $\vec{P}_n^{(2)}$ oznaczone są

$$\vec{P}_n^{(2)} = (k_x + G_{nx}, k_y + G_{ny}, \kappa_n);$$

zaś kąt polarny wektora wynosi

$$(\vartheta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)}).$$

Umieszczając punkt $\vec{r}$ wewnątrz i -tej kuli Slatera i mnożąc następnie równanie (4.12) przez $Y^*(\vartheta_i, \varphi_i)$ oraz korzystając z rozwinięcia funkcji Greena (4.15), (4.16), (4.17) ÷ (4.20) i wyrażenia (3.13), jak również całkując względem $\vec{r}$ dla kuli S_i oraz względem $\vec{r}'$ dla powierzchni S_{I+III} , otrzymujemy równanie

$$\begin{aligned} r_{is}^2 j_l \{ \sum_{l'm'} r_{is}^2 [\kappa \delta_{ij} \delta_{ll'} \delta_{mm'} (n_l L_{l'}^{(i)} - n_{l'}) + A_{lm, l'm'}^{(ii)} (j_{l'} L_{l'}^{(i)} - j'_l)] C_{l'm'}^{(i)} + \\ + \sum_{i \neq j, l'm'} r_{js}^2 A_{lm, l'm'}^{(ij)} (j_{l'} L_{l'}^{(j)} - j'_l) C_{l'm'}^{(j)} + \sum_{n'} F [A_{lm, n'}^{(i), (2)} (-L_{n'}^{(2)} + j\kappa n') C_{n'}^{(2)} + \\ + A_{lm, n'}^{(i), (1)} (L_{n'}^{(1)} + j\kappa n') C_{n'}^{(1)}] \} = 0, \quad (4.21) \end{aligned}$$

gdzie r_{is} i r_{js} są promieniami kul Slatera oraz

$$\begin{aligned} n_{l'} = \left[\frac{d}{dr'} n_l(\kappa r') \right]_{r'=r_s}, \quad L_{n'}^{(2)} = \left[\frac{du^{(2)}(z)}{u^{(2)}(z)} \right]_{z=b}, \\ j'_{l'} = \left[\frac{d}{dr'} j_l(\kappa r') \right]_{r'=r_s}, \quad (4.22) \\ L_{l'}^{(i)} = \left[\frac{dR_{l'}^{(i)}(r')}{R_{l'}^{(i)}} \right]_{r'=r_s}, \quad L_{n'}^{(1)} = \left[\frac{du^{(1)}(z)}{u^{(1)}(z)} \right]_{z=b}. \end{aligned}$$

Następnie umieszczamy punkt $\vec{r}$ wewnątrz obszaru III dla $z > z_2$. Mnożąc równanie (4.12) przez $e^{-j l (\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{u}}$ i korzystając z odpowiedniego rozwinięcia funkcji Greena [8]

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{n, l'm'} A_{n, l'm'}^{(2), (i)} e^{j l (\vec{k} + \vec{G}_n) \vec{u} + \kappa_n (z - b)} j_{l'}(\kappa r'_i) Y_{l'm'}^*(\vartheta'_i, \varphi'_i), \quad (4.23)$$

gdzie

$$A_{n, l'm'}^{(2), (i)} = \frac{4\pi (-j)^l}{2j\kappa_n} \frac{e^{j\kappa_n b}}{F} e^{j(\vec{P}_n^{(2)} \vec{c}_i)} Y_{l'm'}(\vartheta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)}), \quad (4.24)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n A_n^{(2), (1)} e^{j l (\vec{k} + \vec{G}_n) (\vec{u} - \vec{u}') + \kappa_n (z - z' - 2b)}, \quad (4.25)$$

przy czym

$$A_n^{(2), (1)} = \frac{e^{j2\kappa_n b}}{2j\kappa_n F}, \quad (4.26)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n A_n^{(2), (2)} e^{jL(\vec{k} + \vec{G}_n)(\vec{u} - \vec{u}') + \kappa_n(z - z')}, \quad (4.27)$$

gdzie

$$A_n^{(2), (2)} = \frac{1}{2j\kappa_n F}, \quad (4.28)$$

oraz następnie całkując względem $\vec{r}$ po przekroju poprzecznym powierzchniowej komórki elementarnej dla płaszczyzny $z = b$ o powierzchni F , zaś względem $\vec{r}'$ po powierzchni S_{I+III} , otrzymujemy następnne równanie

$$F [r_{js}^2 \sum_{j, l'm'} A_{n, l'm'}^{(2), (i)} (j_l L_{l'}^{(j)} - j_{l'}) C_{l'm'}^{(j)} + F A_n^{(2), (1)} (L_n^{(1)} + j\kappa_n) C_n^{(1)} + \\ + F A_n^{(2), (2)} (-L_n^{(2)} - j\kappa_n) C_n^{(2)}] = 0. \quad (4.29)$$

W podobny sposób dla punktu $\vec{r}$ umieszczonego również w obszarze III, lecz dla $z < z_1$, otrzymamy kolejno trzecie podstawowe równanie. Mnożąc (4.12) przez to samo co i poprzednio wyrażenie i korzystając z odpowiedniego rozwinięcia funkcji Greena [8]

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{n, l'm'} A_{n, l'm'}^{(1), (i)} e^{jL(\vec{k} + \vec{G}_n)\vec{u} - \kappa_n(z + b)} j_{l'}(\kappa r'_i) Y_{l'm'}^*(\vartheta'_i, \varphi'_i), \quad (4.30)$$

gdzie

$$A_{n, l'm'}^{(1), (i)} = \frac{4\pi(-j)^l e^{j\kappa_n b}}{2j\kappa_n F} e^{j(\vec{P}_n^{(1)} \vec{c}_i)} Y_{l'm'}(\vartheta_n^{(1)}, \varphi_n^{(1)}), \quad (4.31)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n A_n^{(1), (2)} e^{jL(\vec{k} + \vec{G}_n)(\vec{u} - \vec{u}') + \kappa_n(z' - z - 2b)}, \quad (4.32)$$

przy czym

$$A_n^{(1), (2)} = \frac{e^{2j\kappa_n b}}{2j\kappa_n F}, \quad (4.33)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n A_n^{(1), (1)} e^{jL(\vec{k} + \vec{G}_n)(\vec{u} - \vec{u}') + \kappa(z' - z)}, \quad (4.34)$$

gdzie

$$A_n^{(1), (1)} = \frac{1}{2j\kappa_n F}, \quad (4.35)$$

a następnie całkując względem $\vec{r}$ po obszarze F dla płaszczyzny $z = -b$, zaś względem $\vec{r}'$ po powierzchni S_{I+III} , otrzymujemy poszukiwane równanie

$$F [r_{js}^2 \sum_{j, l'm'} A_{n, l'm'}^{(1), (i)} (j_l L_{l'}^{(j)} - j_{l'}) c_{l'm'}^{(j)} + F A_n^{(1), (2)} (L_n^{(1)} + j\kappa_n) c_n^{(1)} + \\ + F A_n^{(1), (2)} (-L_n^{(2)} + j\kappa_n) \hat{c}_n^{(2)}] = 0. \quad (4.36)$$

Równania (4.21), (4.29) i (4.36) tworzą układ, rozwiązanie którego daje poszukiwaną zależność energii od wektora falowego, czyli powierzchniową strukturę pasmową.

Praca wpłynęła do Redakcji we wrześniu 1978 r.

Literatura

- [1] G. P. Alldredge, L. Kleinman, *New method of calculating bulk and surface states in thin films*. Phys. Rev. Lett. Vol. 28, 1264, 1972.
- [2] J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *Self-consistent electronic structure of solid surfaces*. Phys. Rev. Vol. B6, 2166, 1972.
- [3] G. P. Alldredge, L. Kleinman, *Self-consistent charge density and surface electronic states for the (001) face of lithium*. Phys. Rev. Vol. B 10, 559, 1974.
- [4] S. G. Louie, Kai-Ming Ho, J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Self-consistent pseudopotential calculations for the ideal (001) surface of Nb*. Phys. Rev. Vol. B 15, 5627, 1977.
- [5] R. V. Kasowski, *Application of the linear combination of muffin-tin orbitals energy-band method to surfaces and molecules*. Phys. Rev. Vol. B 14, 3398, 1976.
- [6] K. S. Sohn, D. G. Dempsey, L. Kleinman, Ed. Caruthers, *Energy bands of (111) copper thin films*. Phys. Rev. Vol. B 14, 3185, 1976.
- [7] K. S. Sohn, D. G. Dempsey, L. Kleinman, Ed. Caruthers, *Energy bands of (110) copper thin films*. Phys. Rev. Vol. B 14, 3193, 1976.
- [8] W. Kohn, *Green's-function method for crystal film and surfaces*. Phys. Rev. Vol. B 11, 3756, 1975.
- [9] N. Kar, P. Soven, *Band structure of thin films*. Phys. Rev. Vol. B 11, 3761, 1975.
- [10] J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *The electronic structure of solid surfaces*. Rev. Mod. Phys. Vol. 48, 479, 1976.
- [11] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa 1974.
- [12] A. P. Cracknell, *Some recent developments in the use of group theory in solid state physics*. Advanc. Phys. Vol. 23, 673, 1974.
- [13] W. Drabowicz, *Muffin-tin potencjał β -Sn*. Prace IMP, z. 77, 1980.
- [14] W. W. Djakin, R. F. Egorow, Z. W. Kułakowa, W. P. Szyrkowski, *Krystalliczeskij potencjał w rasczietach elektronnych spiektrow mietallow*. FMM, tom 32, 691, 1971.
- [15] T. L. Loucks, *Augmented plane wave method*. Benjamin, New York 1967.
- [16] J. R. Smith, *Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals*. Phys. Rev. Vol. 181, 522, 1969.
- [17] W. Kohn, N. Rostocker, *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*. Phys. Rev. Vol. 94, 1111, 1954.
- [18] B. Segall, *Calculation of the band structure of „complex” crystals*. Phys. Rev. Vol. 105, 108, 1957.
- [19] K. Kambe, *Theory of low-energy electron diffraction*. Z. Naturforsch., Vol. 23a, 1280, 1968.

Уравнения описывающие поверхностные электронные состояния монокристаллов

Резюме

В статье представлен метод расчета поверхностных электронных состояний в рамках формализма функций Грина. Поверхность кристалла представлена в форме тонкого атомного слоя, который состоит из поверхностных элементарных ячеек. Каждая ячейка разделяется на три области, для которых рассмотрены методы расчета электронной плотности, потенциала и волновых функций электронов.

В работе дан вывод трех уравнений, решение которых представляет зависимость поверхностной зоны энергии от волнового вектора, а также приведены данные расчета нескольких физических величин, касающихся поверхности кристалла белого олова.

The Equation Determining the Electron States of the Surface Region of Monatomic Crystals

Summary

The paper presents the formalism of the Green's-function method for computing the bound energy eigenstates in thin-film. The film is divided into surface unit cells (SUC), and each SUC is geometrically partitioned into three regions. The electron density, potential and wave function representation have been determined for each region.

Finally three basic equations which define the relationship between the energy E and two-dimensional wave vector $\vec{k}$ have been derived. As an example several physical quantities are given concerning the surface region of white tin.