

©1995

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (100) И (110) ЛИТИЯ И НАТРИЯ

И.Ю.Скляднева, А.В.Берч, Е.В.Чулков

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук,
634021, Томск, Россия
(Поступила в Редакцию 13 февраля 1995 г.)

В рамках метода погруженного атома проведены расчеты релаксации, поверхностной энергии и колебательных состояний для поверхностей (100) и (110) лития и натрия. Сравнение с результатами других работ показывает, что в отличие от последних метод погруженного атома приводит к увеличению первого межслоевого расстояния. Полученные величины поверхностной энергии согласуются с известными экспериментальными данными и результатами других расчетов. Показано, что величина поверхностной энергии слабо зависит от релаксации поверхности. Истинные и резонансные поверхностные состояния обнаружены на всех рассматриваемых поверхностях. Установлено, что в случае поверхности типа (110) релаксация практически не влияет на колебательную структуру поверхности. Более заметное влияние релаксации наблюдается для поверхности типа (100). Показано, что колебательные структуры однотипных поверхностей лития и натрия подобны.

Поверхностные колебания играют важную роль в различных динамических процессах, происходящих на поверхностях металлов как при низких, так и при повышенных температурах. Экспериментально поверхностные моды колебаний изучаются методами неупругого рассеяния атомов гелия (НААС) [1] и высокоразрешающей спектроскопии потерь энергии электронов (HREELS) [2]. Теоретические исследования поверхностных колебательных состояний можно разделить на три группы. К первой группе относятся расчеты, выполненные в рамках метода силовых постоянных, которые обычно подгоняются под экспериментальные данные по упругим постоянным и фононным модам объемных материалов [3,4]. В таких методах, однако, не удается установить связь между изменением силовых постоянных и изменением электронной плотности, обусловленными образованием поверхности и эффектами релаксации и реконструкции. Этот эффект автоматически учитывается в самосогласованных первопринципных методах расчета поверхностных мод колебаний [5-9]. Однако первопринципные расчеты требуют больших затрат машинного времени, поэтому проводятся они обычно для поверхностей с низкими индексами и высокой симметрией. По-видимому, наибольшее распространение в настоящее время получили полуфеноменологические методы расчета типа погруженного атома [10-18] и теории эффективной среды [19]. Эти методы можно

рассматривать как промежуточные между методами силовых постоянных и первопринципными схемами, поскольку в таких методах имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной плотностью и описывающий многочастичные взаимодействия. Основным недостатком этих методов связан с отсутствием процедуры самосогласованного построения электронной плотности, которая берется в виде суперпозиции атомных плотностей. Достоинства таких методов определяются их простотой и тем, что они правильно воспроизводят основные экспериментальные характеристики объемных материалов.

В настоящей работе представляются результаты расчета поверхностных мод для поверхностей (100) и (110) лития и натрия, выполненного в рамках метода погруженного атома (МПА). Выбор этих поверхностей связан с тем, что для Na(100) имеются расчеты, выполненные параметризованным методом силовых постоянных [3], и результаты, полученные из первых принципов [9]. Кроме того, вычисления поверхностных фононов для Na(100) проводились в модели пленок во втором порядке теории возмущений по экранированному псевдопотенциалу с бесконечно высоким потенциальным барьером за пределами пленки [20-22]. Для поверхности Na(110) дисперсионные кривые поверхностных фононов вычислялись самосогласованным методом псевдопотенциала [8]. Сравнение полученных нами результатов с расчетами [3,8,9,20-22] дает возможность сделать заключение о точности расчетов поверхностных фононов щелочных металлов в рамках МПА, что позволит контролировать степень надежности результатов вычислений колебательных мод на поверхностях Li(100) и Li(110), для которых в настоящее время отсутствуют как теоретические, так и экспериментальные данные.

1. Метод расчета

В МПА потенциальная энергия системы записывается в виде [10,11]

$$E = \frac{1}{2} \sum'_{ij} \Phi(r_{ij}) + \sum_i F_i \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \right].$$

В этом выражении первое слагаемое представляет собой сумму парных взаимодействий атомов, определяемых потенциальной функцией $\Phi(r_{ij})$, где r_{ij} — расстояние между ядрами i -го и j -го атомов. Второе слагаемое описывает многочастичные эффекты. Погружающая функция F_i определяется электронной плотностью в узле r_i . Последняя находится как суперпозиция электронных плотностей всех остальных атомов, расположенных в узлах r_j . В отличие от работ [10,11] мы использовали зарядовую плотность свободного атома, вычисленную в приближении локальной плотности [23,24]. Зарядовая плотность атома лития рассчитывалась исходя из конфигурации $2s^{0.5}2p^{0.5}$ валентных электронов. В случае натрия использовалась конфигурация $3s^{0.5}3p^{0.5}$. Параметры метода подгонялись под экспериментальные данные объемного металла по равновесному параметру решетки, энергии сублимации, модулю всестороннего сжатия B , упругим постоянным C_{11} и C_{44} , а также по энергии образования вакансии E_{1v} [25-29]. Параметр решетки, энергия сублимации и модуль всестороннего сжатия

воспроизводятся точно. Подогнанные модули C_{11} и C_{44} для лития следующие: $C_{11} = 0.145 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ ($C_{11}^{\text{exp}} = 0.148 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ [28]), $C_{44} = 0.108 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ ($C_{44}^{\text{exp}} = 0.108 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ [26]), а для натрия следующие: $C_{11} = 0.868 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ($C_{11}^{\text{exp}} = 0.857 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ [27]), $C_{44} = 0.589 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ($C_{44}^{\text{exp}} = 0.588 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ [27]). Подогнанная энергия образования вакансии, включающая энергию релаксации, воспроизводит экспериментальную величину $E_{1v} = 0.34 \text{ eV}$ для лития [28] и $E_{1v} = 0.42 \text{ eV}$ для натрия [29]. Равновесное положение релаксированных поверхностных слоев атомов находилось при нулевой температуре.

2. Результаты расчета и обсуждение

1) **Фононный спектр объемного лития и натрия.** Для проверки построенных МПА потенциалов межатомного взаимодействия мы рассчитали дисперсионные кривые объемных фононов для лития и натрия. На рис. 1, 2 показаны вычисленные дисперсионные кривые вдоль линий симметрии. Здесь же показаны экспериментальные результаты [30,31]. Сравнивая теоретические и экспериментальные данные для лития, можно заключить, что в целом получается достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом. Заметное

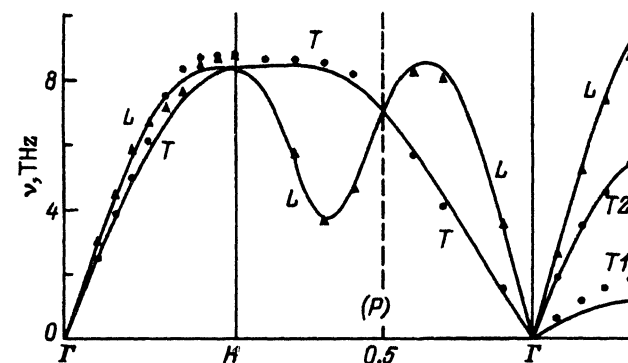


Рис. 1. Объемный фононный спектр (сплошные линии) для лития. Экспериментальные значения (точки) — данные [30].

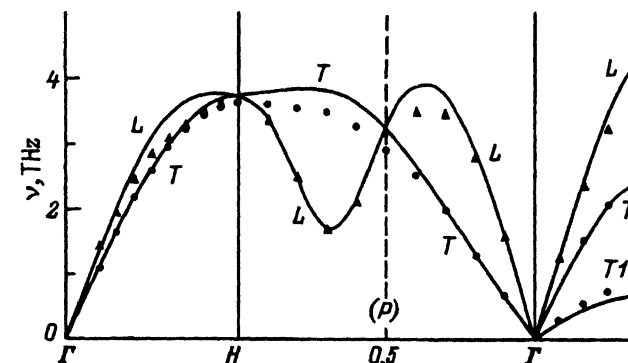


Рис. 2. Объемный фононный спектр для натрия. Экспериментальные значения — данные [31].

отличие наблюдается только для нижней ветви поперечных колебаний в направлении ΓN . Выбор других конфигураций для валентных электронов в свободном атоме лития с соответствующей переподгонкой параметров модели не приводит к лучшему согласию в поведении этой кривой с экспериментом. Не удастся также описать экспериментально наблюдаемое пересечение поперечной и продольной ветвей колебаний вдоль направления ΓN . Последнее не удастся описать также в рамках псевдопотенциального подхода [32]. Как видно из рис. 2, в случае натрия в целом также наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных частот практически для всех ветвей спектра. Наибольшее расхождение ~ 0.5 THz имеет место для продольных частот в направлении ΓN вблизи границы зоны Бриллюэна. Степень согласия рассчитанных МПА частот с экспериментом соответствует таковой, получаемой в рамках метода псевдопотенциала во втором порядке теории возмущений [32].

2) Поверхностная энергия и релаксация поверхностей лития и натрия. Известно, что равновесное положение атомных слоев, как правило, отличается от их положения в объемном материале (см. [17,18] и соответствующие ссылки), что может влиять на вибрационные свойства поверхности [18]. В табл. 1 представлены вычисленные изменения межслоевых расстояний для поверхностей (100) и (110) лития и натрия. Здесь же приведены результаты расчета поверхностной энергии для релаксированной и идеальной (нерелаксированной) поверхностей. Из этой таблицы видно, что изменение межслоевых расстояний тем больше, чем меньше плотность упаковки атомов на поверхности. Эти изменения также увеличиваются с ростом параметра решетки при переходе от лития к натрию. Полученные тенденции согласуются с теоретическими и экспериментальными данными для поверхностей алюминия [18] и переходных металлов [17]. Сравнение с результатами расчетов, выполненных в рамках самосогласованного метода псевдопотенциала [3,9] и с использованием функционала электронной плотности [33], показывает, что эти подходы приводят к очень малому уменьшению первого межслоевого расстояния и увеличению третьего и четвертого межслоевых расстояний для поверхности Na(110). МПА дает небольшое увеличение первого межслоевого расстояния. В случае натрия увеличение наблюдается также для второго и третьего межслоевых расстояний. Это различие объясняется, по-видимому, как отсутствием процедуры самосогласованного построения зарядовой плотности в МПА, так и очень малой величиной изменения полной энергии, обусловленной релаксацией атомных слоев. Подтверждением последнего является незначительное отличие (менее 1%) величин поверхностной энергии, полученных для релаксированных и нерелаксированных поверхностей лития и натрия. Сравнение полученных нами значений поверхностной энергии с известными экспериментальными данными [36,38,39] и результатами других расчетов [8,33,35,37] показывает, что настоящие результаты хорошо согласуются с экспериментом и расчетами [8,33,37]. Несколько худшее согласие наблюдается с результатами самосогласованного расчета [35] для поверхностей лития.

3) Колебательные состояния на поверхностях Li(100) и Na(100). На рис. 3–6 показаны рассчитанные дисперсионные

Таблица 1

Релаксация (в % к межслоевому расстоянию, + означает увеличение межслоевого расстояния, — — его уменьшение) и поверхностная энергия (erg/cm²) для поверхностей (100) и (110) лития и натрия

Поверхность	Релаксация			Поверхностная энергия		
	Наст. расчет	Другие расчеты	Эксперимент	Наст. расчет	Другие расчеты	Эксперимент
Li(100)	$\Delta_{12} = +5.3$ $\Delta_{23} = 0.0$	—	—	338 (нерел.) 335 (рел.)	543–615 [35]	298 [36]
Li(110)	$\Delta_{12} = +1.3$ $\Delta_{23} = 0.0$	—	—	322 (нерел.) 321 (рел.)	415–436 [35]	298 [36]
Na(100)	$\Delta_{12} = +8.6$ $\Delta_{23} = +0.7$ $\Delta_{34} = +0.1$	$\Delta_{12} \approx 0.0$ [9] $\Delta_{12} = -2.0$ [33]	—	267 (нерел.) 265(рел.)	313–326 [35] 261 [37] 227 [33]	230 [38] 261 [39] 191 [36]
Na(110)	$\Delta_{12} = +2.4$ $\Delta_{23} = +0.1$	$\Delta_{12} = -1.6$ [8] $\Delta_{23} = 0.0$ [8] $\Delta_{34} = +0.6$ [8] $\Delta_{45} = +0.4$ [8] $\Delta_{12} = 0.0$ [33]	$\Delta_{12} = -0.33 \pm 0.33$ [34]	259 (нерел.) 258(рел.)	245 [8] 221 [37] 242–261 [35]	230 [38] 261 [39] 191 [36]

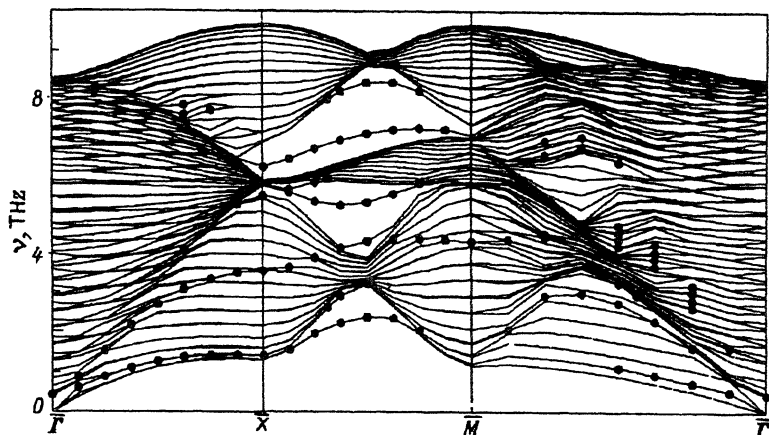


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые вдоль линий симметрии поверхностной зоны Бриллюэна для релаксированной тридцатислойной пленки Li(100). Поверхностные состояния отмечены черными кружками.

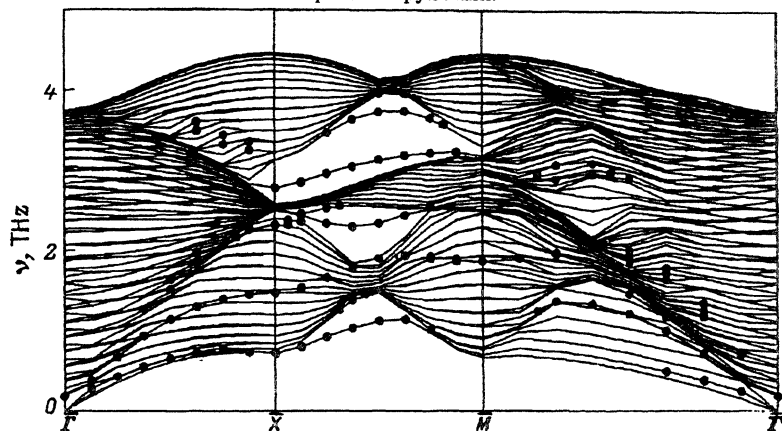


Рис. 4. Фононные дисперсионные кривые для релаксированной тридцатислойной пленки Na(100).

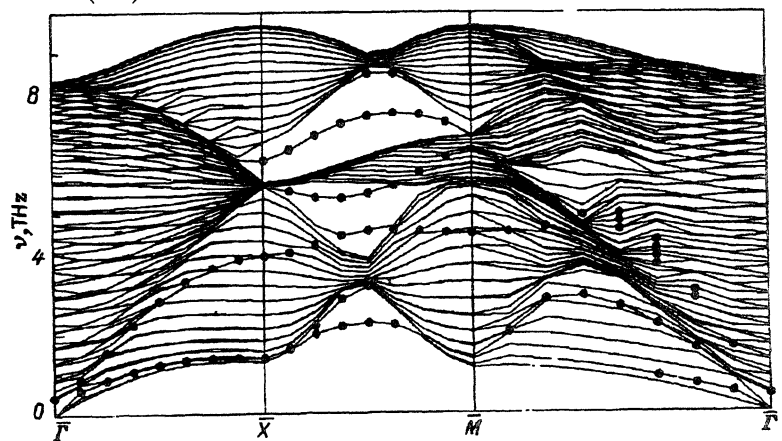


Рис. 5. Фононные дисперсионные кривые для нерелаксированной тридцатислойной пленки Li(100).

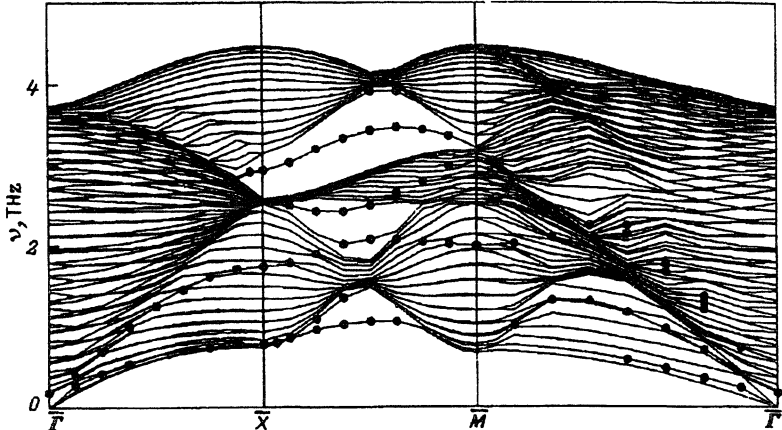


Рис. 6. Фононные дисперсионные кривые для нерелаксированной тридцатислойной пленки Na(100).

кривые для релаксированных и нерелаксированных тридцатислойных пленок Li(100) и Na(100). Поверхностные состояния отмечены точками. Как видно из этих рисунков, фононная структура поверхности (100) практически не изменяется при переходе от лития к натрию. Небольшие отличия могут быть связаны с более сильной релаксацией поверхности Na(100), так как в случае нерелаксированной поверхности структура дисперсионных кривых поверхностей Li(100) и Na(100) идентична. Поэтому анализ поверхностных состояний в настоящей работе в основном проводится на основе поверхности Na(100), для которой имеются результаты других расчетов [3,9,20–22].

Из рис. 4 видно, что в направлении ΓX имеются четыре поверхностных состояния. Нижнее представляет собой слабо локализованный на поверхности резонанс, амплитуда колебаний атомов которого медленно убывает в глубь материала. Причем локализация его не изменяется вдоль всего направления ΓX . При релаксации поверхности это состояние становится более ярко выраженным, особенно в случае Na(100), где для нерелаксированной поверхности (рис. 6) оно существует только в окрестности точек Γ и X . Эта мода характеризуется колебаниями атомов в сагиттальной плоскости (плоскости, проходящей через волновой вектор k и перпендикулярной к поверхности), причем доля z -составляющей становится преобладающей в точке X . Второе снизу состояние соответствует поперечным колебаниям атомов в плоскости поверхности. Вблизи точки Γ оно имеет резонансный характер. При увеличении k_x локализация на первом атомном слое возрастает и в точке X достигает 100%. Интересно, что учет релаксации приводит к значительному понижению частоты этого состояния. Так, в точке X $\Delta\nu = 0.26$ THz для Na(100) и $\Delta\nu = 0.41$ THz для Li(100). Следующие два состояния являются резонансами и отсутствуют в случае нерелаксированной поверхности (рис. 6). Один располагается в центральной части ΓX с $1.25 < \nu < 2$ THz для Na(100), другой — в области высоких частот. Для обоих состояний характерны смещения атомов в сагиттальной плоскости. Причем если нижнее состояние более локализовано на атомах первого слоя, то верхнее — на атомах второго слоя. В точке X обнаружено четыре поверхностных состояния. Два ниж-

ных являющихся продолжением соответствующих мод вдоль ГХ. Третье состояние с частотой 2.32 ТГц для Na(100) и 5.39 ТГц для Li(100) появляется только при учете релаксации поверхности. В точке X это состояние полностью локализовано на втором атомном слое и определяется поперечными смещениями атомов в плоскости поверхности. Четвертое состояние в точке X с продольными смещениями атомов двух первых слоев лежит в верхней энергетической щели.

В направлении ГМ наблюдаются пять поверхностных состояний. Самое нижнее в окрестности точки Г представляет собой слабый резонанс со смещениями атомов в сагиттальной плоскости. Следующее состояние, которое не достигает точки M, в основном локализовано на двух первых слоях. Так, в центральной части ГМ 68% этого состояния находится на первом слое и 28% — на втором. Поляризация этого состояния определяется смещениями атомов в сагиттальной плоскости. Причем при движении от Г к M доля z-составляющей в колебаниях атомов первого слоя возрастает. Третье состояние с частотой ~ 1.5 ТГц для Na(100) и ~ 3.2 ТГц для Li(100), обнаруженное в окрестности точки $k = (0.25, 0.25)(2\pi/a)$, также связано с колебаниями атомов в сагиттальной плоскости. В нерелаксированном случае это состояние не наблюдается. Четвертое состояние является продолжением соответствующего состояния, распространяющегося вдоль ГХ и ХМ, где оно пересекает нижнюю щель в проекции объемных состояний. При $|k| < 1/2|\Gamma M|$ эта мода приобретает резонансный характер. Это единственное состояние, которое получено в настоящем расчете в точке M. Оно характеризуется вертикальными смещениями атомов верхнего слоя, на котором локализовано до 95% состояния. Пятое состояние, которое отсутствует в случае нерелаксированной поверхности, наблюдается в окрестности верхнего края квазищели.

Наиболее интересным для этой поверхности является направление ХМ, где есть две большие запрещенные щели в проекции объемных состояний. Нижнее поверхностное состояние в направлении ХМ является продолжением соответствующего резонансного состояния вдоль ГХ. Оно лежит ниже дна проекции объемных состояний и при $(0.5, 0.1)(2\pi/a) \leq k \leq (0.5, 0.3)(2\pi/a)$ имеет ярко выраженный поверхностный характер. Не доходя до точки M, эта мода попадает в область объемных состояний, теряя признаки поверхностного состояния. При увеличении k_y к вертикальным сдвиговым смещениям атомов добавляется y-составляющая для атомов верхнего слоя. Следует отметить, что поляризация в направлении ХМ определяется нами, как и в [3], относительно направления ГХ. Например, сдвиговые горизонтальные смещения перпендикулярны ГХ, но не волновому вектору k. Аналогично моды с продольными колебаниями атомов соответствуют смещениям, параллельным ГХ. Вдоль ХМ обнаружено также состояние на границе дна объемных состояний. Наличие его считается характерным для поверхности (100) ОПК-металлов [3]. Эта мода в значительной степени вырождена с объемными состояниями и локализована преимущественно на первых трех слоях, атомы которых колеблются в сагиттальной плоскости. Второе состояние в нижней щели локализовано в основном на первом и третьем атомных слоях и соответствует сдвиговым смещениям атомов как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях с преимущественной z-поляризацией для атомов первого слоя. Оно не доходит до точек X и M и при $k > (0.5, 0.37)(2\pi/a)$ становится объемным. Для нерелаксированной поверхности эта мода переходит в резонанс в области объемных состояний и доходит до

точки M . Нижняя поверхностная мода, лежащая в верхней щели, определяется колебаниями атомов двух первых слоев. При движении к центральной части XM локализация состояния на втором слое усиливается. Так, в точке $k = (0.5, 0.25)(2\pi/a)$ 68% этого состояния находится на втором слое, тогда как на первый слой приходится 30%. Смещения атомов верхнего слоя являются продольными, а атомы второго слоя колеблются в плоскости YZ . Это состояние существует в точке X , но не доходит до точки M . Учет релаксации поверхности приводит к значительному понижению частоты рассматриваемого состояния. Например, в точке $k = (0.5, 0.31)(2\pi/a)$ $\Delta\nu = 0.28$ ТГц для $\text{Na}(100)$ и $\Delta\nu = 0.43$ ТГц для $\text{Li}(100)$. Второе состояние в верхней щели локализовано преимущественно на втором и третьем атомных слоях. Так, в точке $k = (0.5, 0.25)(2\pi/a) \sim 36\%$ этого состояния находится на втором слое с продольными смещениями атомов, а около 30% локализуется на третьем слое, атомы которого колеблются в плоскости YZ . Это состояние наблюдается и в случае нерелаксированной поверхности, но расположено оно практически на границе верхней щели. Учет релаксации приводит к снижению его частоты и тем самым к сдвигу его в область запрещенной щели. Характерной особенностью релаксированной поверхности $\text{Na}(100)$ является наличие еще одного состояния на верхней границе в центральной части верхней щели с частотой ~ 4 ТГц, которое отсутствует на поверхности $\text{Li}(100)$. Это резонансное состояние, значительная часть которого (до 75%) локализована на 2-4 атомных слоях.

В табл. 2 представлены рассчитанные нами частоты поверхностных состояний в точках XM . Для сравнения приведены результаты, полученные методом силовых постоянных [3] с использованием двух полуэмпирических моделей, а также результаты, полученные в рамках псевдопотенциального подхода во втором порядке теории возмущений [21]. Из этой таблицы видно, что для нижнего состояния в точке X наблюдается большой разброс в частотах. Наиболее близкими оказались величины, полученные нами (0.78 ТГц) и в работе [3] (0.67 ТГц). Если рассматривать поведение данного поверхностного состояния вдоль GX и XM , то лучше всего настоящие результаты согласуются с первопринципным расчетом [9]. К сожалению, частоты

Таблица 2

Частоты колебательных состояний (ТГц), найденные на поверхностях $\text{Li}(100)$ и $\text{Na}(100)$ в точках X и M

Поверхность			X				M	
$\text{Li}(100)$	Наст. расчет	Нерел.	1.38	3.92	—	6.32	4.49	—
		Рел.	1.39	3.51	5.39	6.11	4.28	—
$\text{Na}(100)$	Наст. расчет	Нерел.	0.78	1.73	—	2.93	1.99	—
		Рел.	0.72	1.47	2.32	2.78	1.87	—
	Расчет [3] ^a , нерел.		1.24	1.68	2.46	2.85	1.73	2.40
	Расчет [3] ^b , нерел.		0.67	1.68	2.49	2.88	1.64	2.40
	Расчет [21], нерел.		0.38	1.94	2.80	—	1.57	3.10

поверхностных мод в [9] не приведены. Расчет [21] дает существенно заниженное положение этой моды относительно нижнего края объемных состояний. По-видимому, это объясняется тем, что в [21] используется нереалистический потенциальный барьер со стороны вакуума. Второе поверхностное состояние в точке X в наших расчетах, как и в самосогласованном расчете [9], наблюдается вдоль всего направления XM . В точке M — это единственная обнаруженная нами поверхностная мода. По данным других работ, это поверхностное состояние существует только в окрестности точек X и M , а также в области нижней запрещенной щели. Что касается третьей частоты в точке X , то в настоящем расчете это состояние обнаружено только для релаксированной поверхности. Четвертое поверхностное состояние в точке X также хорошо согласуется с результатами, полученными в [3,9]. В [21] не удалось обнаружить эту моду как для поверхности $Na(100)$, так и для $K(100)$. Согласие с данными [3,9] получено и для второго поверхностного состояния в верхней щели. В [20] эта мода вообще отсутствует, а в расчетах [21,22] попадет в запрещенную щель как для нерелаксированной, так и для релаксированной поверхностей. В точке M нам не удалось получить второе поверхностное состояние, обнаруженное в [3,21]. Особо следует отметить вторую моду вдоль XM на границе объемных состояний. Здесь наши результаты аналогичны полученным в расчете [3], выполненном методом силовых постоянных, и в первопринципном расчете [9]. В то же время в вычислениях, использующих теорию возмущений по псевдопотенциалу [9,20-22], не удается получить это состояние. В [21] отмечается слабая локализация данного состояния, нехарактерная для истинной поверхностной моды. Настоящие расчеты показали, что до 70% состояния локализовано в двух верхних атомных слоях. Отметим, что вычисление фононных состояний на поверхности $Li(100)$ проводилось также в работе [22]. Однако этот расчет привел к появлению мнимых частот.

4) Колебательные состояния на поверхностях $Li(110)$ и $Na(110)$: На рис. 7,8 показаны рассчитанные фононные дисперсионные кривые для релаксированных тридцатислойных пленок $Li(110)$ и $Na(110)$. Расчет фононных частот для нерелаксированных поверхностей показал, что они практически не отличаются от приведенных на рис. 7,8. Наблюдается также полное подобие результатов для поверхностей $Li(110)$ и $Na(110)$.

Из этих рисунков видно, что в направлении ΓN получены четыре поверхностных состояния. Нижнее представляет собой релеевскую моду, являющуюся резонансом в окрестности точки Γ и переходящую в чисто поверхностное состояние при $k_x > (1/2)|\Gamma N|$. Следующее состояние представляет собой резонанс со сдвиговыми горизонтальными смещениями атомов первого слоя. Для третьего состояния характерна сильная локализация на поверхностном слое. Так, при $k_x \approx (1/2)|\Gamma N|$ 100% этого состояния находится в верхнем слое. Эта мода характеризуется продольными смещениями атомов. При увеличении k_x наблюдаются смещения атомов второго слоя вдоль z -направления. В окрестности $k_x \approx (1/2)|\Gamma N|$ проявляется еще одно состояние такого же типа с локализацией на первых двух слоях. Эти состояния теряют поверхностный характер при $k_x \approx 0.8|\Gamma N|$. Два состояния, обнаруженные в направлении NP , являются продолжением соответствующих состояний, распространяющихся вдоль ΓN .

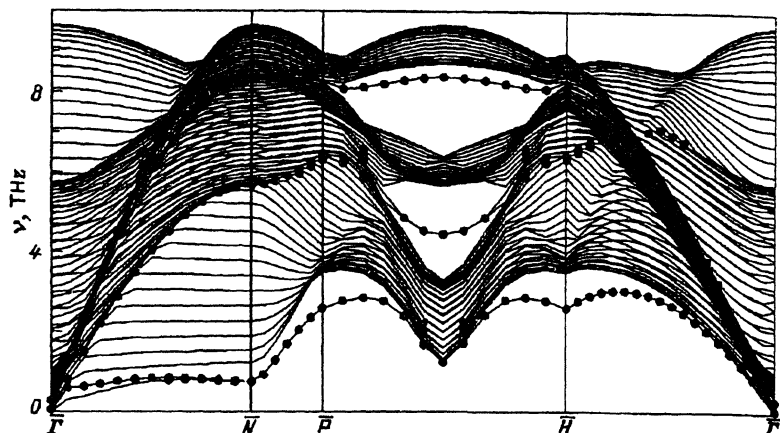


Рис. 7. Фононные дисперсионные кривые для релаксированной тридцатислойной пленки Li(110).

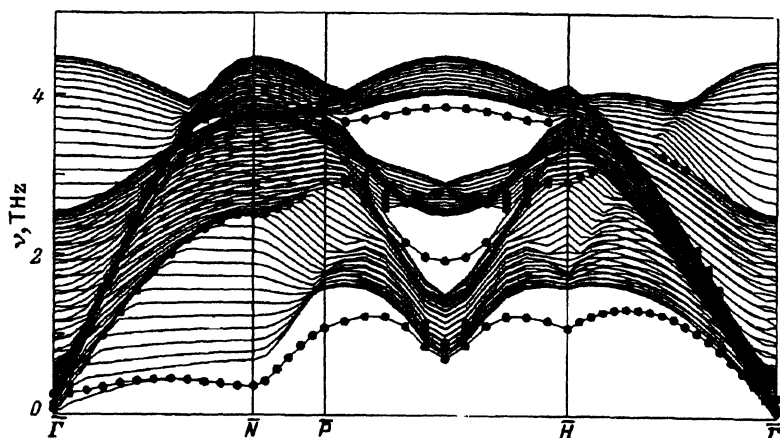


Рис. 8. Фононные дисперсионные кривые для релаксированной тридцатислойной пленки Na(110).

В направлении ΓH наблюдаются два поверхностных состояния и два небольших резонанса, один из которых с частотой $\nu \approx 7$ THz для Li(110) и ≈ 3.2 THz для Na(110) располагается в средней части направления ΓH . Этот резонанс присутствует и в случае нерелаксированной поверхности. Нижнее состояние представляет собой резонанс в окрестности точки Γ , который превращается в поверхностное состояние при $k_y \approx (1/4)|\Gamma H|$. Оно локализовано в основном на первых двух слоях, атомы которых колеблются в сагиттальной плоскости. При увеличении k_y доля z -составляющей возрастает, и в точке H это состояние представляет собой обычную рельефскую моду. Следующее состояние характеризуется преимущественно продольными смещениями атомов. В точке H оно слабо локализовано на поверхности ($\sim 24\%$) и является состоянием резонансного типа. При уменьшении волнового вектора степень локализации в поверхностном слое возрастает и достигает 40% в точках максимума данной кривой. Затем эта мода снова приобретает преимущественно резонансный характер. Слабый резонанс наблюдается вблизи точки H . Это состояние отсутствует в случае нерелаксированной поверхности.

Как и в случае поверхности (100), наиболее интересным оказывается направление, вдоль которого имеются запрещенные щели в проекции объемных состояний. Вдоль PH обнаружены три поверхностных состояния. Нижнее является продолжением релеевской моды, распространяющейся вдоль направлений NP и GH . Располагается это состояние ниже дна проекции объемных состояний, и только в средней части PH эта мода проходит по краю проекции, где она приобретает типично резонансный характер. Следующее состояние находится в нижней щели. Поляризация его определяется сдвиговыми вертикальными смещениями атомов первого слоя. Третье состояние располагается в верхней энергетической щели. При движении к центру PH усиливается его локализация на поверхности. Смещения атомов здесь происходят в плоскости XU . В окрестности верхнего края верхней запрещенной щели имеются два резонансных состояния, локализованные в значительной степени на втором атомном слое.

В табл. 3 показаны рассчитанные частоты поверхностных состояний в точках N и P . Для точек P и H частоты совпадают. Других экспериментальных и теоретических работ по поверхности (110) щелочных металлов нам обнаружить не удалось. Имеется только один первопринципный расчет [8]. К сожалению, частоты полученных поверхностных мод в этой работе не приведены. Определив силовые константы, авторы в [8] получили фононные дисперсионные кривые для релаксированной поверхности $Na(110)$ с поверхностными силовыми константами и для нерелаксированной поверхности $Na(110)$ с объемными силовыми константами. Полученные результаты значительно отличаются друг от друга, за исключением нижнего поверхностного состояния. Наилучшее согласие с нашими результатами получается для второго случая и в основном для волновых векторов вдоль PH . Главное отличие от результатов [8] в случае релаксированной поверхности связано с тем, что авторы [8] получили поверхностное состояние, которое лежит выше потолка проекции объемных состояний вдоль всех линий симметрии. Подобное состояние пока не наблюдалось ни в расчетах, ни в экспериментах для каких-либо других поверхностей.

Проведенные в настоящей работе вычисления колебательных состояний на поверхностях (100) и (110) лития и натрия показали существование ряда истинных и резонансных состояний на всех рассматриваемых поверхностях. Результаты расчета поверхности $Na(100)$ оказались в хорошем согласии с данными первопринципного расчета [9]. В

Таблица 3

Частоты колебательных состояний (ТГц), найденные на поверхностях $Li(110)$ и $Na(110)$ в точках N и P

Поверхность			P				N	
$Li(110)$	Наст. расчет	Нерел.	2.67	6.31	7.98	8.08	0.86	5.67
		Рел.	2.59	6.30	7.96	8.06	0.76	5.67
$Na(110)$	Наст. расчет	Нерел.	1.18	2.92	3.63	3.67	0.50	2.51
		Рел.	1.09	2.91	3.62	3.67	0.36	2.51

же время имеют отличие от результатов другого первопринципного расчета [8] в случае поверхности Na(110). Причины такого различия связаны с необычным поведением ряда поверхностных состояний, найденных в [8]. Результаты, представленные для поверхностей (100) и (110) лития, по-видимому, являются первым успешным расчетом колебательных состояний на этих поверхностях. Для проверки полученных результатов и разрешения противоречий в случае поверхности Na(110) желательна проведение экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Benedek G., Toennies J.P. Surf. Sci. **299/300**, 587 (1994).
- [2] Ibach H. Surf. Sci. **299/300**, 116 (1994).
- [3] Black J.E., Campbell D.A., Wallis R.F. Surf. Sci. **115**, 161 (1982).
- [4] Black J.E., Bopp P. Surf. Sci. **140**, 275 (1984).
- [5] Ho K.M., Bohnen K.P. Phys. Rev. Lett. **56**, 934 (1986).
- [6] Eguiluz A.G., Maradudin A.A., Wallis R.F. Phys. Rev. Lett. **60**, 309 (1988).
- [7] Gaspar J.A., Eguiluz A.G. Phys. Rev. **B40**, 1976 (1989).
- [8] Rodach T., Bohnen K.P., Ho K.M. Surf. Sci. **209**, 481 (1989).
- [9] Quong A.A., Maradudin A.A., Wallis R.F., Gaspar J.A., Eguiluz A.G., Alldredge G.P. Phys. Rev. Lett. **66**, 743 (1991).
- [10] Daw M.S., Baskes M.I. Phys. Rev. **B29**, 6443 (1984).
- [11] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Phys. Rev. **B33**, 7983 (1986).
- [12] Ningsheng L., Wenlan Yu., Shen S.C. Solid State Commun. **67**, 837 (1988).
- [13] Nelson J.S., Daw M.S., Sowa E.C. Phys. Rev. **B40** 1465 (1989).
- [14] Yang L., Rahman T.S. Phys. Rev. Lett. **67**, 2327 (1991).
- [15] Yang L., Rahman T.S., Daw M.S. Phys. Rev. **B44**, 13725 (1991).
- [16] Tian Z.J., Black J.E. Surf. Sci. **303**, 395 (1994).
- [17] Берч А.В., Липницкий А.Г., Чулков Е.В. Поверхность, **6**, 23 (1994).
- [18] Берч А.В., Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Складнева И.Ю., Чулков Е.В. ФТТ **36**, 10, 2935, (1994).
- [19] Ditlevsen P.D., Norskov J.K. Surf. Sci. **254**, 261 (1991).
- [20] Beatrice C., Calandra C. Phys. Rev. **B28**, 6130 (1983).
- [21] Calandra C., Catellani A., Beatrice C. Surf. Sci. **148**, 90 (1984).
- [22] Calandra C., Catellani A., Beatrice C. Surf. Sci. **152/153**, 814 (1985).
- [23] Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965).
- [24] Hedin L., Lundqvist B.I. J. Phys. **C4**, 2062 (1971).
- [25] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. N. Y. (1976).
- [26] Nash H.C., Smith C.S. J. Phys. Chem. Sol. **9**, 113 (1959).
- [27] Martinson R.H. Phys. Rev. **178**, 902 (1969).
- [28] Feder R. Phys. Rev. **B2**, 828 (1970).
- [29] Feder R., Charbnaу H.P. Phys. Rev. **149**, 464 (1966).
- [30] Smith H.G., Dolling G., Nicklow R.M., Vijayaraghavan P.R., Wilkinson M.K. Neutron inelastic scattering. (1968). V. 1. P. 149-155.
- [31] Woods A.D.B., Brockhouse B.N., March R.H., Stewart A.T. Phys. Rev. **128**, 1112 (1962).
- [32] Heine V., Weaire D. Sol. Stat. Phys. **24**, 249 (1970).
- [33] Bohnen K.P. Surf. Sci. **115**, L960 (1982).
- [34] Andersson P., Pendry J.B., Echenique P.M. Surf. Sci. **65**, 539 (1977).
- [35] Дигилов С.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. Поверхность, **1**, 13 (1987).
- [36] Allen B.C. Liquid Metals. Chemistry and Physics / Ed. S.Z. Beer. N. Y. (1972). P. 161.
- [37] Bohnen K.P., Ying S.C. Phys. Rev. **B22**, 1806 (1980).
- [38] Lang N.D., Kohn W. Phys. Rev. **B1**, 4555 (1970).
- [39] Tyson W.R., Miller W.A. Surf. Sci. **62**, 267 (1977).