

金属表面の周期ポテンシャルの大きさ

渡 辺 丕 俊

(昭和55年9月30日受理)

The periodic potential of metal surface

Hirotoishi WATANABE

(Received September 30, 1980)

緒 言

金属表面においてのイオンからの周期ポテンシャルの大きさを調べる目的で、面心立方格子の結晶表面のエネルギーを擬ポテンシャルの近似で計算した。

I 序

固体は原子や分子の結合により構成されたものであるから、その平らな表面を眺めた時も、構成している原子や分子による周期的なデコボコは依然として存在するはずである。しかしながら金属の表面においては、このデコボコは自由電子の運動によりかなりならされてしまうため非常に小さい。したがって一般的に平らな金属表面を全く二次元的なものと考えすることは間違いではない。これまでも原子の回折で金属表面の周期性を検出しようとした実験はほとんど失敗していた。ただタングステンの(112)面のように非常に一次元的な周期性が強いものだけに発見されていたのみであった。しかしながらしばらく前に G. Boato¹⁾ らは 30 K で銀の(111)面にヘリウムや水素原子のビームを当て、その回折から金属表面のデコボコを観察している。また金属表面に不活性ガスを吸着させた場合、吸着分子の構造と金属表面の構造とに決まった方向性があることも知られている。これらは、金属表面の周期的なポテンシャルの大きさが、普通原子が化学吸着する時のポテンシャルの大きさである数 eV よりはるかに小さいものであるが、測定可能なものであると良いことを示している。

これまでも固体の周期ポテンシャルを考慮した研究

はいくつかあるが²⁾、それらの理論を考慮しながらここで設定した問題を調べてみることにする。

II 金属原子からのポテンシャル

金属原子が結晶を作った時、その結晶中のポテンシャルを求めることは容易ではない。金属原子が容易にイオン化するとしても、多くのイオンのポテンシャルと、まわりを運動する電子によるポテンシャルをうまくとり入れて計算することは難しいからである。そこでここではよく知られている擬ポテンシャルの方法を使うことにする。この時周期ポテンシャルが弱い時にはかつて N. Lang と W. Kohn²⁾ が使った考え方をを用いると便利である。それによるとまず金属のイオンを全くならされた均一なものとするジェリュームモデルを考え、それによる表面でのポテンシャルを金属表面に z 軸をとり $\varphi_+(z)$ とする。次に位置が j にある金属イオンによる擬ポテンシャルからの \mathbf{R} の位置への寄与を $v_{pj}(\mathbf{R})$ とし、両者の差として、

$$\delta v(\mathbf{R}) = \sum_{j(z < 0)} v_{pj}(\mathbf{R}) - \varphi_+(z) \quad (1)$$

を定義することにする。擬ポテンシャルの具体的な形として Ashcroft³⁾ により使われたものを少し変形した

$$v_{pj}(\mathbf{R}) = \frac{Qe^{-\lambda|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|}, \quad |\mathbf{R}-\mathbf{r}_j| \geq r_c \text{ に対して,} \\ = 0 \quad |\mathbf{R}-\mathbf{r}_j| < r_c \text{ に対して,} \quad (2)$$

とすることにする。ここで r_c はコアの半径、 Q はイオンの電荷を示す。また λ は、スクリーニングのパラメーターである。イオンをまわりの電子がシールドし、電子の分布は相当変化するはずである。したがって、その分布もセルフコンシステントに決められなくてはならない

が、その影響はスクリーニングのパラメーターにより取り入れたものと考えことにする。団体表面においてのこの値はこれまではあまり知られていない。次に便宜上 δv を次のように分けて書く。

$$\delta v(\mathbf{R}) = \delta v_1(\mathbf{R}) + \delta v_2(\mathbf{R}) \quad (3)$$

ただし

$$\delta v_1(\mathbf{R}) = \sum_j \frac{Qe^{-\lambda|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|} - \varphi_+(z) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \delta v_2(\mathbf{R}) &= \sum_j \left\{ v_{pj}(\mathbf{R}) - \frac{Qe^{-\lambda|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|} \right\} \\ &= \sum_j \frac{-Qe^{-\lambda|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|} \theta(r_c - |\mathbf{R}-\mathbf{r}_j|) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで θ はステップ関数である。そしてそれぞれの項について計算することにする。

まず $\delta v_1(\mathbf{R})$ を求めるが、この時イオンの位置 j について和をとることが必要である。われわれはここでは、このポテンシャルの和をフーリエ展開した形で求めることにする。補遺 I で述べるように S. Steele⁴⁾ による逆格子ベクトル \mathbf{g} による展開を使って

$$\begin{aligned} \delta v_1(\mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{g}}(z) \\ &= w_0(z) + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{g}}(z) \end{aligned} \quad (6)$$

と書くことができる。この第一項の w_0 は、 $\mathbf{g}=0$ の成分であり z 依存性だけがあるが、これは(4)式における $\varphi_+(z)$

と関係する量であるから別個に扱うことにする。これについては補遺 II に $\lambda=0$ の時に評価を行った。また $\delta v_2(\mathbf{R})$ についても(6)式と同じ展開が可能であるが、(5)式をそのままの形で使う方が正確であるのでこの展開は行わないことにする。

III いくつかの結晶表面での計算

ここでは実際の金属として、金、銀、銅などの面心立方格子の結晶を考えることにする。立方格子、体心立方格子も全く同様に計算できるが、それらはこれからの面心立方格子による計算から類推ができる。さて前の節で述べたように $\delta v_2(\mathbf{R})$ の部分は調和級数による展開を行わずにそのまま扱うことにし、以下では主として δv_1 の計算のみを行うことにする。面心立方格子の主たる表面は(100)、(110)、(111)面であるからそれぞれについて周期的なポテンシャルを計算する。

1) 面心立方格子の(100)面 この結晶面の概略図と座標のとり方は図1のとおりである。図のように表面において層間距離の半分までをジェリウムモデルでのイオンが分布しているものとした。結晶の格子定数を a_0 とする時、(100)面の格子定数 a は $a_0/\sqrt{2}$ 、また層間の距離を c とすると $c = \frac{a_0}{2}$ である。よって逆格子ベクトルの大きさ b は $b = \frac{2\pi}{a}$ であるから、補遺 I のように逆格

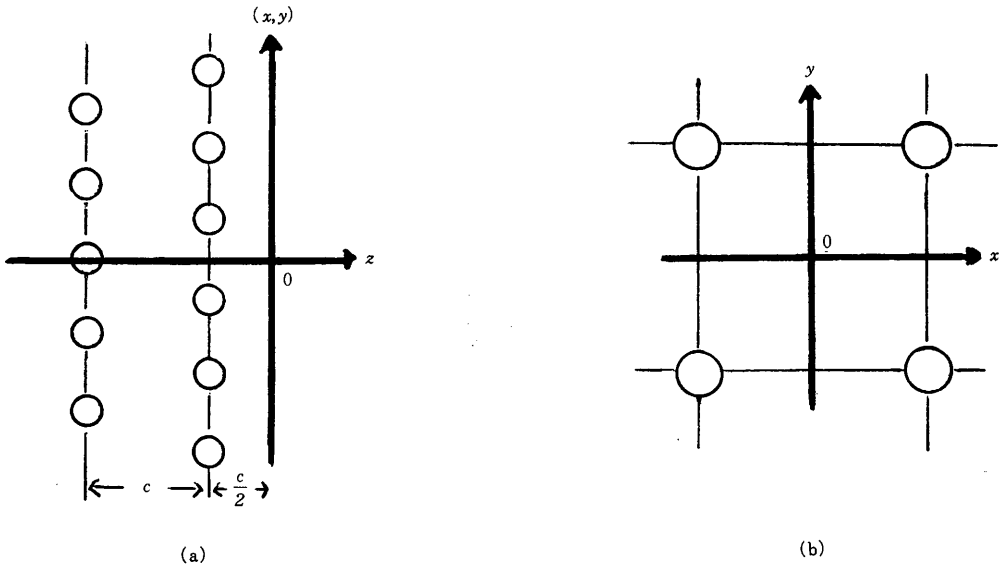


図 1 面心立方格子 (100) の表面と座標のとり方 (a)断面, (b)真上よりの略図

子のベクトル \mathbf{g} は, x, y 平面内の直交単位ベクトル \mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 を使って次のようになる.

$$\mathbf{g} = 2\pi \left[\frac{g_1}{\sqrt{2}c} \mathbf{e}_1 + \frac{g_2}{\sqrt{2}c} \mathbf{e}_2 \right]. \quad (g_1, g_2 \text{ は整数}) \quad (7)$$

また \mathbf{g} の大きさ g は

$$g = \frac{2\pi}{\sqrt{2}c} \sqrt{g_1^2 + g_2^2} \quad (8)$$

であり, 原点から見た格子のズレの大きさ s_f は

$$s_f = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad (9)$$

とする. これらを使って補遺 I の計算法にしたがうと, δv_1 に対するフーリエ成分 w_g は

$$\begin{aligned} w_g(z) = & \frac{1}{S} \sum_{m=0,1,2,\dots} \int_0^\infty J_0(gt) \frac{Qte^{-\lambda \sqrt{t^2 + \left\{ (m+3/2)c+z \right\}^2}}}{\sqrt{t^2 + \left\{ \left(2m + \frac{3}{2} \right) c + z \right\}^2}} dt \\ & + \frac{1}{S} \sum_{m=0,1,2,\dots} e^{ig \cdot s_f} \int_0^\infty J_0(gt) \frac{Qte^{-\lambda \sqrt{t^2 + \left\{ (2m+1/2)c+z \right\}^2}}}{\sqrt{t^2 + \left\{ \left(2m + \frac{1}{2} \right) c + z \right\}^2}} dt \end{aligned} \quad (10)$$

である. S は表面の単位格子の面積で, J_0 は 0 次のベッセル関数である. 積分を実行すると,

$$\begin{aligned} w_g(z) = & \frac{1}{S} \sum_{m=0,1,2,\dots} \frac{Qe^{-\left| \left(2m + \frac{3}{2} \right) c + z \right| \sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{\sqrt{g^2 + \lambda^2}} \\ & + \frac{1}{S} \sum_{m=0,1,2,\dots} e^{ig \cdot s_f} \frac{Qe^{-\left| \left(2m + \frac{1}{2} \right) c + z \right| \sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{\sqrt{g^2 + \lambda^2}} \end{aligned} \quad (11)$$

であるから, 各層の和を実行して, いま $\left(\frac{1}{2}c + z \right) > 0$ の時にだけ注目すると容易に,

$$\begin{aligned} w_g(z) = & \frac{1}{S} \frac{Q}{\sqrt{g^2 + \lambda^2}} \left\{ \frac{e^{-\frac{3}{2}c \sqrt{g^2 + \lambda^2}} + e^{-\frac{1}{2}c \sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{1 - e^{-2c \sqrt{g^2 + \lambda^2}}} \right\} \\ & \times e^{-2z \sqrt{g^2 + \lambda^2}} \end{aligned} \quad (12)$$

と求めることができる. そこで g_1 と g_2 を 0 および ± 1 までとる近似で δv_1 の調和振動する部分だけを $\widetilde{\delta v_1}$ として書き表わすと, $z > -\frac{c}{2}$ に対して $\lambda = 0$ として記述すると,

$$\begin{aligned} \widetilde{\delta v_1}(\mathbf{r}) = & -\frac{\sqrt{2}Q}{2\pi c} \left\{ e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}c}} - e^{-\frac{3\pi}{\sqrt{2}c}} \right\} e^{-\frac{2\pi z}{\sqrt{2}c}} \left\{ \cos \left(\frac{2\pi x}{\sqrt{2}c} \right) \right. \\ & + \cos \left(\frac{2\pi y}{\sqrt{2}c} \right) \left. \right\} + \frac{Q}{2\pi c} e^{-\pi} \cdot e^{-2\pi \frac{z}{c}} \left\{ \cos \frac{2\pi}{\sqrt{2}c} (x+y) \right. \\ & + \cos \left(\frac{2\pi}{\sqrt{2}c} (x-y) \right) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

と求めることができる. ここで, より高次のハーモニクスからの寄与は 10^{-1} 程度である. 第三層目以上よりの寄与は, 第一層に比べ 10^{-4} のオーダーであるので式に

表わしていない. 第二層目のそれは 10^{-2} のオーダーであるが, これは(13)式の中では一応比較のため留保しておいた. (13)式の寄与の大きさは, イメージによるポテンシャル $Q/4z$ に比較すると $z=c$ の時でその大きさは 10^{-3} のオーダーで, $z=\frac{c}{2}$ では 10^{-2} となることが分かる. またここでは $\lambda=0$ の時の計算を行ったが実際には λ は格子間隔と比べても小さい値であると考えられるので, その場合は(13)式の値は, もっとずっと小さくなる.

2) 面心立方格子の (110) 面

この面の表面の構造は (100) 面と同じであり層間の距離だけが異なる. 概略図と座標のとり方は図 1 と同じである. 層間距離 c は $c = \frac{1}{2\sqrt{2}} a_0$ である. したがって表面の逆格子の大きさ b は $b = \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{2c}$ となり, (100)

面と同様にして,

$$\mathbf{g} = \frac{2\pi}{2c} [g_1 \mathbf{e}_1 + g_2 \mathbf{e}_2] \quad (14)$$

$$S = 4c^2 = \frac{a_0^2}{2} \quad (15)$$

と求まる. 表面ポテンシャルの周期的部分のみを書くと, $\lambda=0$ の時で, $z > -\frac{c}{2}$ では, 大きい係数の項のみ残して

(13) 式と同様にして,

$$\begin{aligned} \widetilde{\delta v_1}(\mathbf{R}) = & -\frac{Q}{2\pi c} e^{-\frac{\pi}{c}} \left(e^{-\frac{z}{c}} - e^{-\frac{3z}{c}} \right) \\ & \times \left\{ \cos \left(\frac{\pi}{c} x \right) + \cos \left(\frac{\pi}{c} y \right) \right\} + \frac{Q}{2\sqrt{2}\pi c} e^{-2\sqrt{2}\pi \frac{z}{c}} e^{-\sqrt{2}\pi} \\ & \left\{ \cos \frac{\pi}{c} (x+y) + \cos \frac{\pi}{c} (x-y) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

と求まる.

3) 面心立方格子の (111) 面

この面の概略図と座標の取り方は図 2 のようである. 層間の距離は $c = \frac{1}{\sqrt{3}} a_0$ で表面の格子ベクトルの大き

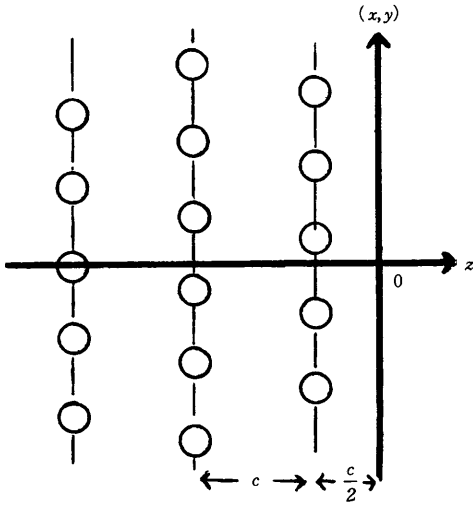
さ a は $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ となる. 格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2} a \mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} a \mathbf{e}_2 \end{aligned} \quad (17)$$

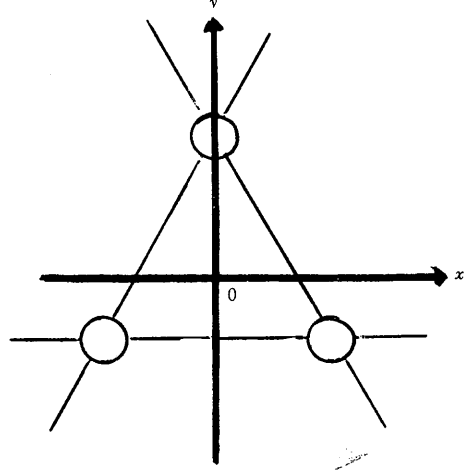
とすると逆格子ベクトルは,

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} \mathbf{e}_1 - \frac{2\sqrt{2}\pi}{3c} \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{4\sqrt{2}\pi}{3c} \mathbf{e}_2 \end{aligned} \quad (18)$$

であり



(a)



(b)

図 2 面心立方格子 (111) の表面と座標のとり方 (a)断面と, (b)真上よりの略図

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 = \frac{3\sqrt{3}}{4} c^2 \quad (19)$$

である。またこの時、

$$\mathbf{g} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} g_1 \mathbf{e}_1 + \left(-\frac{2\sqrt{2}\pi}{3c} g_1 + \frac{4\sqrt{2}\pi}{3c} g_2 \right) \mathbf{e}_2 \quad (20)$$

であり、座標の原点からの格子のズレとして

$$\mathbf{s}_f = \pm \frac{c}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_2 \quad (21)$$

のようにとった。前と同様の計算を行うと w_g は $z + \frac{1}{2}$

$\times c > 0$ に対して、

$$\begin{aligned} w_g = & \frac{4Q}{3\sqrt{3}c^2} \frac{1}{\sqrt{g^2 + \lambda^2}} e^{-z\sqrt{g^2 + \lambda^2}} \left[\frac{e^{-\frac{1}{2}c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{1 - e^{-3c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}} \right. \\ & + e^{2\pi i(-\frac{1}{3}g_1 + \frac{2}{3}g_2)} \frac{e^{-\frac{3}{2}c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{1 - e^{-3c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}} \\ & \left. + e^{2\pi i(\frac{1}{3}g_1 - \frac{2}{3}g_2)} \frac{e^{-\frac{1}{2}c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}}{1 - e^{-3c\sqrt{g^2 + \lambda^2}}} \right] \quad (22) \end{aligned}$$

と求まる。これらの項をすべて書き下してみると、第四層目以下からの寄与は第一層目に比べ 10^{-8} もの小ささであるので考慮しなくてよいことがわかる。また第三層も 10^{-5} のオーダーである。これらの数値の評価から、最低次の調和関数への寄与は第一層目と第二層目から、また、二番目に低い調和関数への寄与は、第一層目から

だけを残すことにする。 $\lambda = 0$ の時のポテンシャルは、 $z > -\frac{c}{2}$ に対して次のとおりである。

$$\begin{aligned} \tilde{v}_2(\mathbf{R}) = & -\frac{2Q}{\sqrt{6}\pi c} e^{-\frac{4\sqrt{2}\pi}{3} \frac{z}{c}} \\ & \times \left\{ e^{-\frac{2\sqrt{2}\pi}{3} \pi} \left[\cos\left(\frac{4\sqrt{2}\pi}{3c} y - \frac{\pi}{3}\right) \right. \right. \\ & + \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}}\right) - \frac{\pi}{3}\right) \\ & + \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}}\right) + \frac{\pi}{3}\right) \left. \right] \\ & + e^{-2\sqrt{2}\pi} \left[\cos\left(\frac{4\sqrt{2}\pi}{3c} y + \frac{\pi}{3}\right) \right. \\ & + \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}}\right) + \frac{\pi}{3}\right) \\ & + \cos\left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}}\right) - \frac{\pi}{3}\right) \left. \right] \left. \right\} \\ & + \frac{2Q}{3\sqrt{2}\pi c} e^{-\frac{4\sqrt{2}\pi}{3} \frac{z}{c}} e^{-\frac{2\pi}{3}\sqrt{6}} \\ & \times \left\{ \cos\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} (x - \sqrt{3}y) + \cos\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} (2x) \right. \\ & \left. + \cos\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{3}c} (x + \sqrt{3}y) \right\}. \quad (23) \end{aligned}$$

この式からと、 δv_2 よりの寄与の和により周期的なポテンシャルの大きさが求まる。具体的に実際のいくつか

表 1 いくつかの面心立方格子金属のパラメータの値

	格子定数 $a_0(\text{\AA})$	層間距離 $c(\text{\AA})$	e^2/a_0 (eV)	e^2/c (eV)	Ashcroft コア半径 (\AA)
Ag(100)	2.88	1.44	5.00	10.0	0.55
(110)		1.02		14.2	
(111)		1.66		8.67	
Au	2.88	Ag に 同じ	Ag に 同じ	Ag に 同じ	0.42
Cu(100)	2.56	1.28	5.62	11.3	0.42
(110)		0.905		13.9	
(111)		1.48		9.73	

の金属のパラメーターを参考のためにまとめると表のようになる。

実験と比較するには、表の数値の他に、これまで未定としていたスクリーニングのパラメーターを決めてやる必要がある。

IV ま と め

金属表面のポテンシャルは、自由電子のために結晶を作っている原子による周期性がほとんどならされてしまう。そのため一般にはこれを無視することが可能である。これまでは非金属原子による結晶表面の場合の周期ポテンシャルがしばしば考慮されていた。しかしながら G. Boato らの実験によるように金属表面の周期ポテンシャルが観測できることが知られた。そこでここでは非周期的なポテンシャル部分については Long と Kohn²⁾ らの計算法を使うこととして周期的ポテンシャル部分の大きさのみについてその値を評価した。最近 N. Esbjerg と J. Nørskov³⁾ はわれわれと同じ問題意識に立ち電子密度の有効近似を用いて表面の周期ポテンシャルを計算していることも注目に値する。われわれの計算においては金属イオンのポテンシャルに擬ポテンシャルを使った。実際の金属においては、この擬ポテンシャルに対してスクリーニングも働いていると考えられるが、この論文においては、その影響をパラメーターとして扱った。今後実験の発展とともにこのあたりの事情をより精密にとり入れた理論が必要となろう。

補遺 I

ここでは参考のため、平面内の格子の和をフーリエ係数により表わす S. Steele らの方法⁴⁾ を少し変形した形で述べる。いま $x-y$ 平面に広がる結晶を考え、その格子の基本格子ベクトルを \mathbf{a}_1 および \mathbf{a}_2 とする。その逆

格子ベクトルとして \mathbf{b}_1 および \mathbf{b}_2 を

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi \quad \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = 0 \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0 \quad (24)$$

により定める。したがって格子ベクトル \mathbf{l} は、

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2, \quad (l_1, l_2 \text{ は整数}) \quad (25)$$

となる。この結晶面の層からの $\mathbf{R}(x, y, z)$ へのポテンシャルの寄与を $u_f(\mathbf{R})$ とすると、結晶の併進性から $u_f(\mathbf{R}) = u_f(\mathbf{R} + \mathbf{l})$ が満たされる。ここで足につけた f は、層の番号を示す。いま座標の原点から見て、この層の z 座標の大きさを z_f として、格子点のベクトルと $x-y$ 座標の原点とのズレを \mathbf{s}_f と書くと、格子の位置座標は

$$l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{s}_f + z_f \hat{z}$$

と書ける。ここで \hat{z} とは z 方向の単位ベクトルを示す。

すると、ポテンシャルの併進性を考慮して、逆格子点のベクトル \mathbf{g} として

$$\mathbf{g} = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 \quad (g_1, g_2 \text{ は整数}) \quad (26)$$

を使って、 $(x, y) = \mathbf{r}$ と書くと、

$$u_f(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{g}} W_{\mathbf{g}}(z) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (27)$$

と書き表わすことができる。逆変換すると、

$$W_{\mathbf{g}}(z - z_f) = \frac{1}{S} \int_S e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} u_f(\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (28)$$

である。ここで S は基本格子ベクトルで作られた面の面積で、積分はこの面積内で行われるものとする。一つの格子点からのポテンシャルを V と書くと、

$$u_f(z_f - z, \mathbf{r}) = \sum_{l_1 l_2} V(z_f - z, \mathbf{r} + \mathbf{l}) \quad (29)$$

であるが、 $\mathbf{t} = \mathbf{r} + \mathbf{l} + \mathbf{s}_f$ と変数を変換してやるとただちに(28)式は、

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{g}}(z - z_f, \mathbf{s}_f) &= \frac{1}{S} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{s}_f} \int e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{t}} V(z - z_f, \mathbf{t}) d\mathbf{t} \\ &= \frac{1}{S} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{s}_f} \int_0^\infty J_0(gt) V\{(z - z_f), t\} t dt \quad (30) \end{aligned}$$

と求まる。ここで V は t の大きさである t の関数であることを使った。 J_0 は 0 次のベッセル関数である。

補遺 II

本文(6)式における $W_0(z)$ の寄与の計算を行う。ここでは簡単のためスクリーニングの大きさ λ が 0 の時を考える。すべての結晶の層からの W_0 の大きさの和を $u_0(z)$ とすると、補遺 I より

$$u_0(z) = \sum_{f,f'} W_0(z - z_f) = \sum_{f,f'} \frac{1}{S} \int V(z - z_f, \mathbf{t}) d\mathbf{t} \quad (31)$$

である。一方イオンを連続体近似で考えた時のポテンシャル $\varphi_+(z)$ は、 $z_f \leq 0$ にイオンが等しく分布しているのであるから、

$$\varphi_+(z) = \frac{1}{S} \int_{-\infty}^0 dz_f \int V(z-z_f, t) dt \quad (32)$$

参 考 文 献

とかくことができる。そこで $u_0(z) - \varphi_+(z)$ を求めることが必要となるが, Ashcroft のポテンシャルのコアの外においては, $V(R) = \frac{Q}{R}$ であるから, 電磁気学による $\text{div } D = 4\pi\rho$ より体積積分を行い次のように求まる。

$$u_0(z) - \varphi_+(z) = 2\pi n Q z^2 \quad (33)$$

ここで n は単位体積当りのイオンの密度であるから, 面心立方格子では $n = 4/a_0^3$ である。

- 1) G. Boato, P. Cantini and R. Tatarek : J. Phys. F. Metal Phys., Vol. **6**, **9** L 237 (1976)
- 2) N. D. Lang and W. Kohn : Phys. Rev. B **1**, **12** 4555 (1970)
- 3) N. W. Ashcroft : Phys. Letters **23**, **48** (1966)
- 4) W. A. Steele : "The Interaction of Gases with Solid Surfaces" (Pergamon)
- 5) N. Esbjerg and J. K. Nørskov : Phys. Rev. Lett, **45**, 807 (1980)

Summary

The periodic part of surface potential of metal with face centered cubic lattice is estimated. The contribution from ions at all lattice site is calculated by the pseudopotential approximation.