

锂的卤化物 LiX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的镜像势态

潮 晴, 王能平*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 基于局域密度近似的密度泛函理论, 运用多体摄动理论的 GW 近似, 计算了碱金属锂的卤族化合物 LiF (001)-(1X1)、 LiCl (001)-(1X1)、 LiBr (001)-(1X1)、 LiI (001)-(1X1)表面的准粒子能带结构. GW 近似改进了密度泛函理论对于电子交换关联的处理, 计算出的带隙与实验值吻合. 由 GW 近似计算得出的 LiF 、 LiCl 和 LiBr 的(001)表面能带具有负亲和能, 由于绝缘体表面外真空中电子与绝缘体表面极化电荷的相互作用, 在真空中产生了镜像势态. 利用 GW 近似研究了镜像势态波函数沿表面法线方向的分布, 并将由 GW 近似计算得到的镜像势态的单粒子势能与经典的镜像势能进行了比较. 但是, 从 GW 近似给出的表面能带结构可看出, LiI (001)表面具有正亲和能, 因而不存在镜像势态.

关键词: 碱金属锂卤化物; GW 近似; 负亲和能; 镜像势态

中图分类号: O485

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 04-0073-08

金属表面会产生一些不属于块体金属的态, 这些态可分为固有表面态和镜像势态. 固有表面态主要分布于表面的原子层附近^[1-2]. 而镜像势态则是由类似于库仑势的镜像势垒和表面排斥势垒形成的势阱所产生的. 镜像势态主要分布在金属表面外的真空区域(离镜面 0.2~5 nm), 其能量低于真空能级^[3-4]. 低能电子衍射实验^[4]、双光子光电发射实验^[5]、时间分辨双光子光电发射实验^[6]以及反光电发射实验^[7]可用来观测镜像势态. 探讨镜像势态有如下用途: 用于化学比较^[8]; 测量表面逸出功的变化^[9]; 获得原子分辨扫描隧道显微镜(STM)图像^[10]; 甚至期待作为量子计算的量子位^[11]. 近年来, 金属表面纳米结构^[12]、表面台阶或其他缺陷^[13]以及石墨烯的波纹^[14]如何影响镜像势态已成为热门课题.

与金属表面相比, 半导体表面^[15]和绝缘体表面^[16-17]的镜像势态的研究结果要少得多. 精确计算半导体表面和绝缘体表面电子态的理论更加复杂是一个重要的原因. 对于绝缘体来说, 如果导带

底高于真空能级(即表面具有负亲和能), 在表面外的真空中就存在镜像势态. 由于镜像势态是非占据的束缚态, 它与占据态间的电子-空穴相互作用将使表面的激子态能量明显低于块体的激子态能量. 所以准确计算绝缘体表面的镜像势态是理解表面吸收光谱和电子能量损失谱^[18]的关键.

局域密度近似的密度泛函理论通常被用来计算金属的能带结构, 但是它不能正确地给出镜像势态的单粒子势能在真空中远离表面的渐近特征, 因此不能用来精确地计算镜像势态的波函数^[19-20]. 一些模型势被用来改进局域密度近似的处理方法, 从而可用改进后的局域密度近似来计算金属表面镜像势态的波函数^[19-20]. White 等^[21]运用多体摄动理论的 GW 近似, 改进局域密度近似对电子交换关联的处理, 研究了 Al (111)表面的镜像势态, 计算得出的镜像势态的单粒子势能在真空区域与经典镜像势吻合, 并给出了合理的镜像势态波函数分布. Baumeier 等^[17]运用自相互作用修正的密度泛函理论(即非标准的局域密度近似的密度泛函理论)

收稿日期: 2019-03-14.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(61176081).

第一作者: 潮晴(1993-), 女, 安徽安庆人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 低维纳米材料. E-mail: chaoqing68@163.com

*通信作者: 王能平(1961-), 男, 江西九江人, 研究员, 主要研究方向: 凝聚态理论及计算物理. E-mail: wangnengping@nbu.edu.cn

研究一些绝缘体表面的镜像势态,该方法给出了合理的波函数分布,但是这种方法不能正确地计算镜像势态的单粒子势能,因而不能用来讨论镜像势能.

本文将运用多体摄动理论的 GW 近似,求解能量相关的准粒子方程,计算块体和表面的能带结构,以及电子的有效局域势和电子波函数在垂直于表面方向的分布,系统地研究碱金属锂的卤化物的镜像势态.

1 计算理论方法

1.1 Kohn-Sham 方程

在局域密度近似下,对周期性结构的系统运用密度泛函理论,可得出如下有效哈密顿本征方程,即 Kohn-Sham 方程^[22]:

$$(T + V_{ps} + V_H + V_{xc})\psi_{nk}^{LDA}(\vec{r}) = E_{nk}^{LDA}\psi_{nk}^{LDA}(\vec{r}), \quad (1)$$

式中, T 、 V_{ps} 、 V_H 和 V_{xc} 分别为动能算符、库仑势、Hartree 势和交换关联势^[23]. 本文采用非局域模守恒的 *ab initio* 库仑势^[24-25]. 自洽求解方程(1),可得出局域密度近似下密度泛函理论的能带结构以及基态总能量. 优化系统的几何结构以达到总能量最低,可确定系统的基态几何结构.

本文以高斯函数为基函数,将局域密度近似密度泛函理论的波函数表示为高斯基函数的线性组合^[26]. 对于锂的卤化合物 LiX ($X=F, Cl, Br, I$),高斯函数都包含了 s 、 p 、 d 、 s^* 这 4 个轨道. 其中 Li 的衰减常数为 0.25, 1.34, 6.0; F 的衰减常数为 0.2, 0.95, 4.5; Cl 的衰减常数为 0.2, 0.6, 1.2, 3.6; Br 的衰减常数为 0.2, 0.6, 1.8 和 3.8; I 的衰减常数为 0.15, 0.5, 1.2, 3.6. 上述高斯基函数也用于本文的 GW 自能运算中.

1.2 GW 近似

Hedin 等^[27-28]利用格林函数理论,引入自能 GW 近似,改进了局域密度近似对电子交换关联的处理. 用非局域与能量相关的自能算符 $\sum(\vec{r}, \vec{r}', E)$ 代替交换关联势,得到准粒子方程^[29-30]:

$$(T + V_{ps} + V_H)\psi_{nk}^{QP}(\vec{r}) + \int \sum(\vec{r}, \vec{r}', E_{nk}^{QP}) \cdot \psi_{nk}^{QP}(\vec{r}') d^3\vec{r}' = E_{nk}^{QP}\psi_{nk}^{QP}(\vec{r}), \quad (2)$$

式中: E_{nk}^{QP} 为准粒子的能量; $\psi_{nk}^{QP}(\vec{r})$ 为准粒子波函

数. 在 GW 近似下,自能算符可表示为^[27-28,31]:

$$\sum(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int e^{i\omega 0^+} G_1(\vec{r}, \vec{r}', E - \omega) \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', \omega) d\omega, \quad (3)$$

式中: G_1 为单粒子的格林函数; W 为屏蔽库仑势. $\sum(E) - V_{xc}$ 算符则反映了 GW 近似对局域密度近似的修正.

1.3 经典镜像势能的修正

本文计算中采用含有真空层的周期性超晶胞. 因而这种情况下的电子镜像势能与半无限大介质情况下的电子镜像势能不同.

运用经典镜像法,半无限大介质的电子镜像势能可表示为^[32]:

$$V_{im}(z) = -\frac{e^2}{4} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right) \frac{1}{z - z_0},$$

式中: ϵ 为介质相对介电常数; z 为电子在真空中的位置; z_0 为镜像面(对于半无限大介质,介质表面就是镜像面)的位置.

但对于含有真空层的周期性结构来说,真空层中的电子会“看到”2个介质表面. 设真空层的厚度为 L , 则电子受到的镜像势能可表示为:

$$\begin{aligned} V_{im}(z) &= V_{im0} + V_{corr}, \\ V_{im0} &= -\frac{e^2}{4} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right) \frac{1}{z - z_0}, \\ V_{corr} &= -\frac{e^2}{4} \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)^{2i+1} \frac{1}{z - z_0 + iL} - \\ &\quad \frac{e^2}{4} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)^{2i+1} \frac{1}{z_0 + (i+1)L - z}, \\ z_0 &< z < z_0 + L, \end{aligned} \quad (4)$$

式中: V_{im0} 是半无限大介质的镜像势能; V_{corr} 是对含真空层周期性结构电子镜像势能的修正项.

2 计算结果

本节计算具有岩盐结构的碱金属锂卤化物 (LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 和 LiI) 表面的准粒子能带结构,讨论其表面的镜像势态. 本文利用 Rohlfing^[26,29,30,33]提供的密度泛函理论运算程序和摄动理论 GW 运算软件计算局域密度近似的密度泛函理论能带结构和摄动理论 GW 近似的能带结构.

首先,运用局域密度近似的密度泛函理论,计算块体锂卤化物的基态能量,分析基态能量对晶

体结构常数的依赖关系, 确定基态能量最低时的晶格常数. 计算得出 LiF、LiCl、LiBr 和 LiI 的晶体结构常数分别为 0.393、0.503、0.535 和 0.580 nm. 与之相对应的实验测量结果^[34]分别为 0.402、0.513、0.550 和 0.600 nm. 这些计算结果与相应实验结果偏差最大不超过 3.4%.

其次, 通过自洽求解 K-S 方程, 即方程(1), 计算沿着 K 空间布里渊区高对称点的本征能量, 可得出电子本征能量与波矢的关系, 即能带结构. LiF 的价带包括 Li 的 1s 带、F 的 2s 和 2p 带. LiF 具有 Γ - Γ 直接带隙 8.30 eV. 对于 LiF, 局域密度近似的密度泛函理论结果明显低于相应的实验结果 14.20 eV^[35]. LiCl 的价带包括 Li 的 1s 带、Cl 的 3s 和 3p 带; LiBr 的价带包括 Li 的 1s 带、Br 的 4s 和 4p 带; 而 LiI 的价带则包括 Li 的 1s 带、I 的 5s 和 5p 带. LiCl、LiBr 和 LiI 均具有 Γ - Γ 直接带隙, 它们带隙的大小分别为 5.94、4.76 和 4.08 eV. 这些计算结果依次低于相对应的实验结果: 9.40^[36]、7.60^[36]和 6.20 eV^[37].

然后, 在局域密度近似的密度泛函理论结果基础上, 运用 GW 近似求解准粒子方程, 即方程(2), 计算沿着 K 空间布里渊区高对称点的本征能量, 得出准粒子能带结构. LiF、LiCl、LiBr 和 LiI 的 GW 带隙均是 Γ - Γ 直接带隙, 带隙的大小分别为 14.20、9.48、7.46 和 6.20 eV, 与对应的实验结果(14.20^[35]、9.40^[36]、7.60^[36]和 6.20 eV^[37])相符合. 下面分别研究各个锂卤化合物表面的准粒子能带结构和镜像势态.

2.1 LiF

对 LiF (001)表面运算, 采用包含 6 层原子和真空层的周期性超晶胞. 为了研究表面镜像势态, 真空层的厚度取为 4 nm, 比通常的取值要大. 运用局域密度近似的密度泛函理论, 计算表面原子受力并优化 LiF (001)-(1X1)表面的几何结构, 发现表面原子的弛豫幅度很小, Li 原子向内弛豫 0.004 nm 而 F 原子向外弛豫 0.003 nm.

对于弛豫后的 LiF (001)-(1X1)表面, 利用局域密度近似计算表面的能带结构, 结果如图 1 实曲线所示. 图 1 中的竖直实线为 LiF 块体能带对于(001)面的投影, E_0 为真空能级. 由于真空能级高于导带底, 表面具有正亲和能, 因此按局域密度近似泛函

理论的计算结果, 不能预言镜像势态的存在.

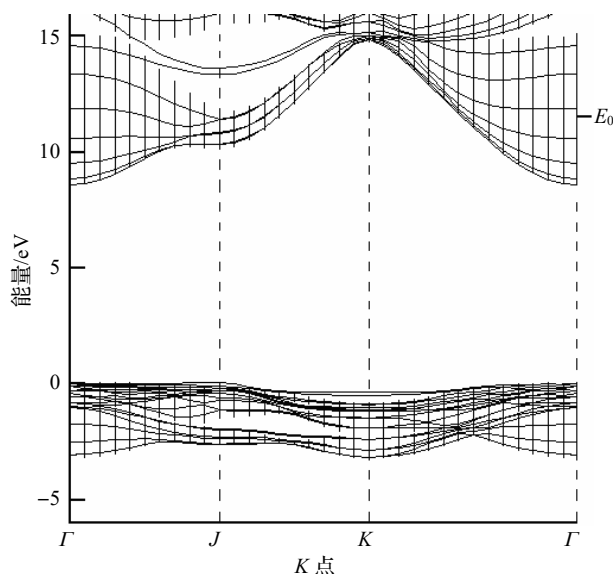


图 1 局域密度近似下的 LiF (001)-(1X1)表面能带

由于密度泛函理论的局域密度近似低估了 LiF 的带隙, 运用摄动理论的 GW 近似再次计算 LiF (001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 结果如图 2 所示. 竖直实线表示块体能带对表面的投影, E_0 为真空能级. 从图 2 可看出真空能级比块体的 GW 导带底 E_{CBM} 低 2.6 eV, 因此表面具有负亲和能. 在低于 GW 的导带底处, 存在若干个未占据态. 其中最低的未占据态的能量为 11.3 eV, 比真空能级低 0.3 eV. 这个最低的未占据态就是镜像势态.

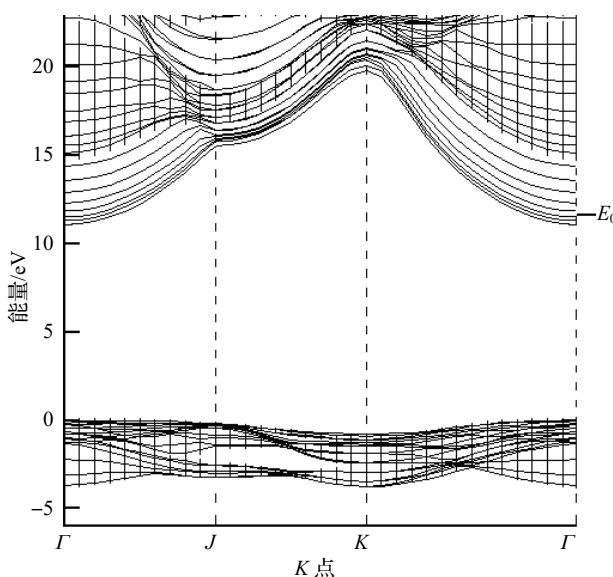


图 2 GW 近似下的 LiF (001)-(1X1)表面能带

图 3(a)展示了用局域密度近似的密度泛函理

论计算得出的 LiF (001)表面电子势能沿表面法线方向的分布, 其中表面位于 $z=0$ 处. 图 3(a)中水平线表示镜像势态的能量.

利用 GW 近似计算得到的镜像势态单粒子势能如图 3(b)中实线所示.

利用 GW 近似和无规相近似, LiF 的介电常数计算值为 $\varepsilon=1.5$. 将镜像平面位置取为 $z_0=0.08$ nm, 运用方程(4)计算出的经典镜像势能如图 3(b)中虚线所示. 对于本文所取的足够厚的真空层, 发现 1.3 节中所涉及的经典镜像势能修正(因含真空层的周期性超晶胞, 电子“看到”2 个介质表面所引起的修正)很小, 故在图 3 中未单独显示经典镜像势能修正项的大小.

为了便于比较, 用局域密度近似的密度泛函理论计算得出的 LiF (001)表面的电子势能在图 3(b)中用点划线画出. 从图 3(b)可看出, 由 GW 近似计算得到的镜像势态单粒子势能与经典镜像势能基本符合. 尚存的小偏差主要是由于表面准粒子能带计算所采用的周期性晶胞包含的原子层数有限, 与经典镜像势能所对应的半无限介质表面存在差异.

运用 GW 近似, 计算镜像势态(Γ 点最低未占据带)的波函数, 该波函数沿表面法线方向的分布如图 3(c)实线所示. 为了比较, 局域密度近似的密度泛函理论也被用来计算 Γ 点最低未占据带的波函数, 波函数沿表面法线方向的分布如图 3(c)中点划线所示. 由图 3(c)可看出, GW 波函数最大值位于离表面距离为 $z=1.2$ nm 的位置. 利用经典镜像势能, 求解垂直于表面方向的一维有效哈密顿本征方程^[3], 即

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\psi_n}{dz^2} - \frac{e^2(\varepsilon-1)}{4(z-z_0)(\varepsilon+1)} \psi_n = E_n \psi_n.$$

此方程类似于轨道量子数 $l=0$ 的“氢原子”一维哈密顿本征方程, 其原子核的有效电量为 $e(\varepsilon-1)/(4(\varepsilon+1))$. 此外, 方程中 m^* 为电子在垂直于表面方向运动的有效质量, 通常近似地取为自由电子的质量^[3]. 故可得出最低能级本征函数的最大值位置离表面距离为 $z_0 + 4a_{\text{bohr}}(\varepsilon+1)/(\varepsilon-1)$, 其中 z_0 为镜面位置, $a_{\text{bohr}}=0.0529$ nm. 取 $\varepsilon=1.5$ 和 $z_0=0.08$ nm, 得到经典镜像势能产生的波函数最大值位于离表面距离为 1.14 nm 处, 与 GW 近似

算出的波函数最大位置符合较好.

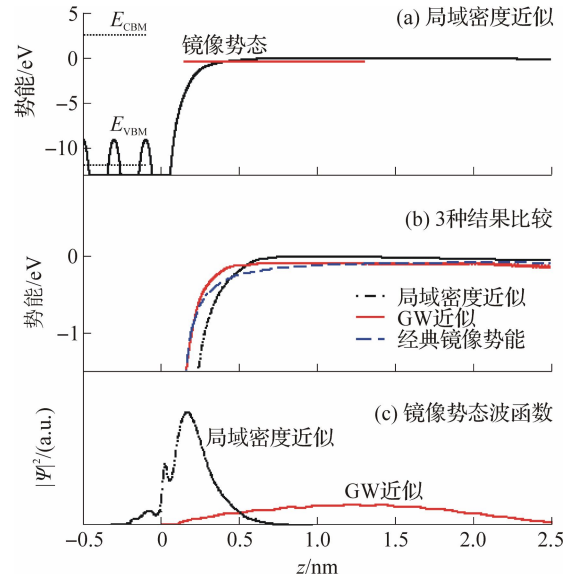


图3 LiF 表面的电子势能以及镜像势态波函数

对比图 1~3 中 GW 的计算结果和基于局域密度近似的密度泛函理论的计算结果, 发现 GW 近似能较合理地描述镜像势态, 而局域密度近似不能用来描述镜像势态^[17,19-20]. 这是由于多体摄动理论的 GW 近似利用非局域且能量相关的自能算符替代了局域密度近似的交换关联势, 明显地改进了局域密度近似对电子交换关联作用的处理, 能更精确地描述表面外真空中电子与介质表面的相互作用.

2.2 LiCl

采用包含 6 层原子和 4 nm 厚真空层的周期性超晶胞, 并运用局域密度近似的密度泛函理论计算 LiCl (001)-(1X1)表面原子受力且优化 LiCl (001)-(1X1)表面的几何结构. 表面原子的弛豫幅度很小, Li 原子向内弛豫 0.005 nm 而 Cl 原子向外弛豫 0.003 nm.

在局域密度泛函理论的基础上, 运用摄动理论的 GW 近似计算 LiCl (001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 结果如图 4 所示. 图 4 中竖直实线表示 LiCl 块体能带对(001)面的投影. LiCl 的导带底 E_{CBM} 比真空能级 E_0 高大约 0.85 eV, 故 LiCl 表面具有负亲和能. 在低于 GW 的导带底处, 存在若干个未占据态. 其中最低的未占据态的能量为 8.3 eV, 比真空能级低 0.25 eV. 这个最低的未占据态是镜像势态.

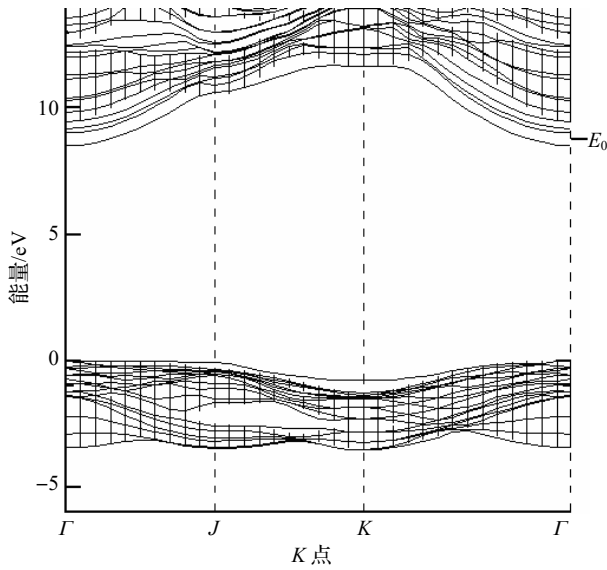


图4 GW近似下的LiCl(001)-(1X1)表面能带

用局域密度近似的密度泛函理论计算得出LiCl(001)表面的电子势能,如图5(a)所示,其中表面位于 $z=0$ 处。图5(a)中水平线所示为镜像势态的能量。利用GW近似计算得到的镜像势态单粒子势能在图5(b)中用实线表示。利用GW近似和无规相近似,得出LiCl的相对介电常数为 $\epsilon=2.42$ 。取 z_0 为0.08 nm,由方程(4)可计算电子经典镜像势能,其结果在图5(b)中用虚线表示。为便于比较,用局域密度近似的密度泛函理论计算得出的LiCl(001)表面的电子势能在图5(b)中用点划线表示。GW近似得出的镜像势态单粒子势能与电子的经典镜像势能近似符合。

运用GW近似,计算镜像势态(最低未占据带)在 Γ 点的波函数,该波函数沿表面法线方向的分布如图5(c)实线所示。由图5(c)可看出,镜像势态的GW波函数在离表面距离为 $z=0.56$ nm处取最大值。由经典的镜像势能产生的波函数最大值位置距离表面约 $z_0 + 4a_{\text{bohr}}(\epsilon+1)/(\epsilon-1)$,即位于 $z=0.59$ nm处。为便于比较,用局域密度近似的密度泛函理论来计算 Γ 点最低未占据带的波函数,其沿表面法线方向的分布如图5(c)点划线所示。可见,GW近似得出的镜像势态波函数取峰值的位置与经典镜像势能对应的波函数取峰值的位置近似符合。GW近似得出的镜像势态波函数比对应的局域密度近似密度泛函理论给出的波函数更为延展。

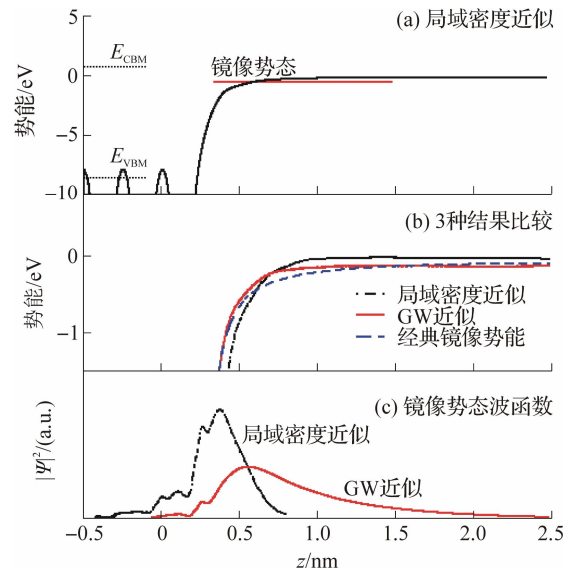


图5 LiCl表面的电子势能以及镜像势态波函数

2.3 LiBr

与LiF和LiCl表面类似,LiBr表面的超晶胞也包含6层原子和厚度为4 nm的真空层,运用局域密度近似的密度泛函理论进行几何结构优化运算,发现Li原子向内弛豫0.003 nm而Br原子向外弛豫0.008 nm。基于局域密度泛函理论的计算结果,再运用摄动理论的GW近似计算LiBr(001)-(1X1)表面的准粒子能带结构,结果如图6所示。图6中竖直实线表示LiBr块体能带对(001)面的投影。LiBr的 E_{CBM} 比 E_0 高大约0.5 eV,LiBr表面具有负亲和能。在低于GW的导带底处,存在一个未占据态。

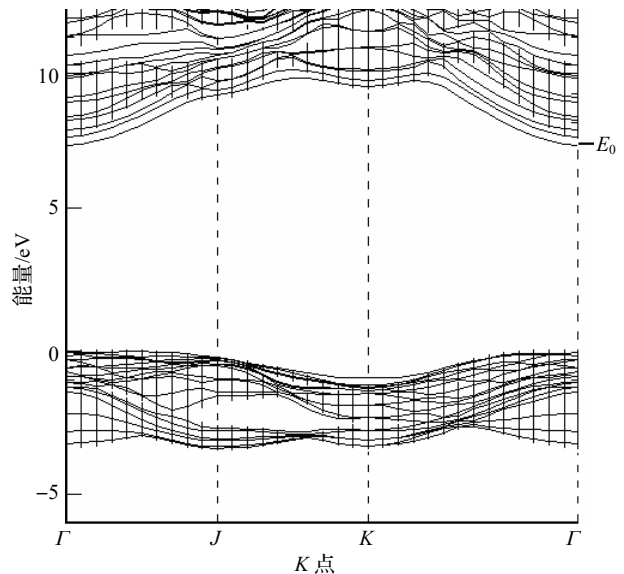


图6 GW近似下的LiBr(001)-(1X1)表面能带

这一未占据态在 Γ 点的能量为 7.3 eV, 比真空能级低 0.2 eV. 此未占据态就是镜像势态.

运用摄动理论的 GW 近似和无规相近似, 计算得出 LiBr 的相对介电常数为 2.71, 在 Γ 点镜像势态波函数取峰值时的位置与表面的距离为 $z = 0.518$ nm. 取相对介电常数为 $\epsilon = 2.71$, 并取 z_0 为 0.08 nm, 经典的镜像势能产生的波函数最大值大约位于离表面距离为 $z_0 + 4a_{\text{bohr}}(\epsilon + 1)/(\epsilon - 1)$, 即 $z = 0.539$ nm 处. 因此, GW 近似的电子势能和经典的镜像电子势能给出的波函数峰值位置大致相等.

2.4 LiI

对 LiI (001)-(1X1)表面, 也采用包含 6 层原子和 4 nm 厚真空层的超晶胞, 运用局域密度近似的密度泛函理论进行几何结构优化运算, 表面 Li 原子向内弛豫 0.001 nm 而表面 I 原子向外弛豫 0.009 nm. 运用摄动理论的 GW 近似计算 LiI (001)-(1X1)表面的准粒子能带结构, 结果如图 7 所示. 图 7 中竖直实线表示 LiI 块体能带对(001)面的投影. LiI 的导带底 E_{CBM} 比真空能级 E_0 低大约 0.6 eV, LiI (001)面具有正亲和能; 依据摄动理论的 GW 近似方法的计算结果, 可认为该表面外真空中不存在镜像势态.

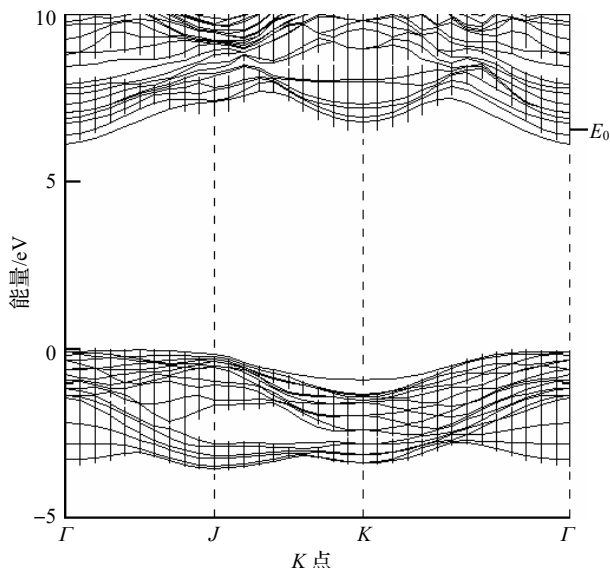


图 7 GW 近似下的 LiI (001)-(1X1)表面能带

3 总结

运用多体摄动理论的 GW 近似方法, 改进局域密度近似的密度泛函理论对电子交换关联作用

的处理, 研究了碱金属锂卤化物的准粒子能带结构和镜像势态. 首先, 利用局域密度近似的密度泛函理论计算块体材料的晶体结构常数和(001)面的弛豫结构. 在此基础上, 利用多体摄动理论的 GW 近似方法, 计算了锂卤化物的块体准粒子能带结构和(001)面的准粒子能带结构. 发现 LiF、LiCl、LiBr 的(001)面具有负亲和能, 依据 GW 近似的运算结果, 可推断在这些表面外的真空中存在镜像势态. 运用多体摄动理论的 GW 近似, 计算了镜像势态的单粒子势能和单粒子波函数沿表面法线方向的分布. GW 近似求得的镜像势态单粒子势能与经典的镜像势能较好地符合. 镜像势态的 GW 波函数沿表面法线方向分布的峰值位置与含经典镜像势能的一维有效哈密顿量本征函数的最大值位置相符合.

比较本文所考虑的锂的卤化物, 容易发现随着卤族元素原子序数的增加, 锂的卤化物晶体结构常数增加, 价电子的非局域性增加, 价电子的屏蔽效应增加, 锂的卤化物带隙减小.

通过对比这几个具有负亲和能的锂卤化物表面, 还进一步发现随着卤族元素原子序数的增加, 绝缘体的带隙减小, 介电常数增加, 其镜像势态波函数峰值位置离表面的距离减小.

然而, 分析 LiI 的块体准粒子能带结构及其(001)面的准粒子能带结构, 发现 LiI (001)面具有正亲和能, 因而 LiI (001)表面外真空中不存在镜像势态.

本文运用 GW 近似计算得到的镜像势态的电子势能与经典的镜像势能有差异(特别是在离表面较近处), 这主要是由于表面准粒子能带计算所采用的周期性晶胞包含的原子层数有限, 与经典镜像势能所对应的半无限介质表面存在差异. 通过不断增加原子层数和真空层厚度, 可获得理想的半无限介质表面的趋势. 然而, GW 运算很耗时, 在具备相应的计算条件时, 这一问题值得进一步探讨.

参考文献:

- [1] Tamm I E. A possible kind of electron binding on crystal surfaces[J]. Zeitschrift für Physik, 1932, 76:849.
- [2] Shockley W. On the surface states associated with a

- periodic potential[J]. *Physical Review*, 1939, 56:317-323.
- [3] Cole M, Cohen M H. Image-potential-induced surface bands in insulators[J]. *Physical Review Letters*, 1969, 23: 1238-1241.
- [4] Echenique P M, Pendry J B. The existence and detection of Rydberg states at surfaces[J]. *Journal of Physics C*, 1978, 11:2065-2075.
- [5] Giesen K, Hage F, Himpsel F J, et al. Two-photon photoemission via image-potential states[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55:300-303.
- [6] Höfer U, Shumay I L, Reuß C, et al. Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces[J]. *Science*, 1997, 277:1480-1482.
- [7] Smith N V. Inverse photoemission[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1988, 51:1227-1294.
- [8] Jung T, Mo Y W, Himpsel F J. Identification of metals in scanning tunneling microscopy via image states[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74:1641-1644.
- [9] Ruffieux P, Aït-Mansour K, Bendounan A, et al. Mapping the electronic surfaces potential of nanostructured surfaces[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 086807 [2017-07-13]. <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.102.086807>.
- [10] Bobrov K, Mayne A, Dujardin G. Atomic-scale imaging of insulating diamond through resonant electron injection [J]. *Nature*, 2001, 413:616-619.
- [11] Platzman P, Dykman M. Spontaneous bubble domain formation in a Layered ferromagnetic crystal[J]. *Science*, 1999, 284:1967-1969.
- [12] Schouteden K, Van Haesendonck C. Quantum confinement of hot image-potential states electrons[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2009, 103:266805 [2017-12-05]. <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.103.266805>.
- [13] Pascual J I, Corriol C, Ceballos G, et al. Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level[J/OL]. *Physical Review B*, 2007, 75: 165326 [2018-01-21]. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.75.165326>.
- [14] Zhang H, Hu H, Pan Y, et al. Graphene based quantum dots[J/OL]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22:302001 [2018-03-16]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/30/302001/pdf>.
- [15] Manghi F, Perfetti P, Reihl B. Experimental and theoretical evidence of image states at semiconductor surface: the case of GaP(110)[J]. *Solid State Communication*, 1990, 76:1371-1373.
- [16] Rohlfling M, Wang N P, Krüger P, et al. Image states at insulator surface with negative electron affinity[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2003, 91:256802 [2018-04-22]. <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.91.256802>.
- [17] Baumeier B, Krüger P, Pollmann J. Bulk and surface electronic structures of alkaline-earth metal oxides: Bound surface and image-potential states from first principles[J/OL]. *Physical Review B*, 2007, 76:205404 [2018-03-16]. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.76.205404>.
- [18] Mabuchi T, Watanabe H, Onaka R. Surface phonons of NaF and LiF films[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1987, 56:2124-2135.
- [19] Chulkov E V, Silkin V M, Echenique P M. Image potential states on lithium, copper and silver surfaces[J]. *Surface Science*, 1997, 391:L1217-L1223.
- [20] Chulkov E V, Silkin V M, Echenique P M. Image potential states on metal surfaces: Binding energies and wave functions[J]. *Surface Science*, 1999, 437:330-352.
- [21] White I D, Needs R J, Rieger M M, et al. Dynamic image potential at an Al(111) surface[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80:4265-4268.
- [22] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140:A1133-A1138.
- [23] Ceperley D M, Alder B I. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45:566-569.
- [24] Bachelet G B, Hamann D R, Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu[J]. *Physical Review B*, 1982, 26: 4199-4228.
- [25] Hamann D R. Generalized norm-conserving pseudopotential [J]. *Physical Review B*, 1989, 40:2980-2987.
- [26] Rohlfling M, Krüger P, Pollmann J. Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications[J]. *Physical Review B*, 1995, 52:1905-1917.
- [27] Hedin L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem[J]. *Physical Review*, 1965, 139:A796-A823.
- [28] Hedin L, Lundqvist S. Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids[M]//Seitz F, Turnbull D, Ehrenreich H. *Solid State Physics: Advances in Research and Application*. New York: Academic, 1969:1.
- [29] Rohlfling M, Krüger P, Pollmann J. Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using

- Gaussian-orbital basis sets[J]. Physical Review B, 1993, 48:17791-17805.
- [30] Jiang Y F, Wang N P, Rohlfing M. Electronic excitations of bulk LiCl from many-body perturbation theory[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139:214710 [2018-05-08]. <https://doi.org/10.1063/1.4835695>.
- [31] Hybertsen M S, Louie S G. Model dielectric matrices for quasiparticle self-energy calculation[J]. Physical Review B, 1988, 37:2733-2736.
- [32] Landau L D, Lifshitz E M. Electrodynamics-of-Continuous-Media[M]. London: Pergamon Press, 1960:40.
- [33] Rohlfing M. The GW calculation code[Z]. Münster: Universität Münster, 2004.
- [34] Gopikrishnan C R, Jose D, Datta A. Electronic structure, lattice energies and Born exponents for alkali halides from first principles[J/OL]. AIP Advances, 2012, 2:012131 [2018-06-14]. <https://doi.org/10.1063/1.3684608>.
- [35] Piacentini M, Lynch D W, Olson C G. Thermorefectance of LiF between 12 and 30 eV[J]. Physical Review B, 1976, 13:5530-5543.
- [36] Pemmaraju C D, Archer T, Sanvito S, et al. Atomic-orbital-based approximate self-interaction correction scheme for molecules and solids[J/OL]. Physical Review B, 2007, 75:045101 [2018-07-20]. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.75.045101>.
- [37] Aguado A, Lopez J M, Alonso T A, et al. Calculation of the band gap energy of ionic crystals[J]. Revista Mexicana de Fisica, 1998, 44:550-558.

Image potential states of lithium halides LiX (X=F, Cl, Br, I)

CHAO Qing, WANG Nengping*

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Based on density functional theory concerning the local-density approximation (LDA), the multiple-body perturbation theory regarding the GW approximation (GWA) is used to calculate the band structures for the surfaces of alkali metal halides including LiF (001)-(1X1), LiCl (001)-(1X1), LiBr (001)-(1X1) and LiI (001)-(1X1). Since the GWA improves the electronic exchange-correlation within the LDA, the obtained GWA band gaps are in good agreement with the corresponding experimental results. It is found that the surface of LiF (001)-(1X1), LiCl (001)-(1X1), and LiBr (001)-(1X1) has negative electron affinity, and the image-potential state exists in the vacuum outside the surface, which results from the electrostatic interaction between an electron outside the surface and the polarizability in the insulator. The distributions of the wave functions for the image-potential states along the directions perpendicular to the surfaces are investigated, and the calculated local potentials using the GWA are compared with the corresponding classical image potentials. It is worth noting that since LiI (001) is not a negative electron affinity surface, there is no image-potential state existing in the vacuum outside the LiI (001) surface.

Key words: alkali-metal lithium halides; GW approximation; negative electron affinity; image potential states

(责任编辑 韩 超)