

# 逸出功计算之进展

王 宁

(北京电真空研究所)

电子通过材料表面逸至真空所需之能量——逸出功是材料的一个重要特性。实际工作中往往要对材料的逸出功值提出一定要求。例如,为适应电真空器件功率加大、频率提高的趋势,希望热电子阴极的逸出功尽可能降低;为了改进光电发射体,尤其是近年广泛研究的负电子亲合阴极,也必须设法使阴极表面具有低逸出功值,但同时又不能使其热发射能力过大;在热离子发电装置中却需要寻找耐高温的、具有高逸出功值的材料,以提高装置效率。另外,由于逸出功值对材料表面状态敏感,测量较易且可靠,因此在诸如催化等表面研究中逸出功还可作为衡量表面性质的一个指标。从理论角度看,如何由微观出发,导出表征物质-真空界面特性的逸出功,也是自量子力学创立以来一直吸引着人们兴趣的一个问题。

## 一、定量计算逸出功的尝试<sup>[1-5]</sup>

迄今实用系统的逸出功主要仍靠实验测定,但早就有人想从理论上定量分析逸出功。曾经有人对逸出功与原子体积、压缩率、第一电离电位、晶格能、表面能、负电性等材料的许多其它性质之间的联系作了探讨,但未能得出有意义的结论。1927年 Sommerfeld 指出,金属的逸出功值按其大小排列的秩序同用自由电子理论计算得出的费米能级的排列秩序一样。1928年 Френкель 用托马斯-费米法把金属中的电子看作互不作用的自由电子气来进行统计处理。不过,用这种简单理论计算则所有金属的逸出功都等于零;1932年 Langmuir 提出,离化的表面吸附层的原子与基底金属镜像电荷之间形成电偶层,从而解释了钨在表面吸附了碱

金属后的逸出功下降的现象。1936年 Bardeen<sup>[6]</sup>首次用  $\Phi_{0K}$  自洽方程计算了金属钠的逸出功。他指出了电子交换-关联能的重要性。交换能的概念是从泡利不相容原理导出的。在多电子体系中,由于相同自旋电子的排斥作用,与平均电荷密度相比,在每一个电子周围的电荷分布中会产生电荷缺损区,通常称为费米空穴。由空穴分离出去的电荷正好为  $e$ 。这一空穴与电子作用即形成交换能,具有相互吸引性质。由于电子之间的相互作用不能像在 Hartree-Fock 方程中那样简单归结为一个单独电子在其它互不相干的电子有效静电场中的运动,如果同时考虑到不同自旋电子之间的相互关联,则电子相互作用项中还应附加上关联能项。把金属中的电子看成是有相互作用的电子气,则其结合能便是交换-关联能。金属的逸出功可看成是由形成电子气的电子结合能及真空与体内静电势差——即表面静电势垒两部分组成。

根据 Bardeen 的思想,可将金属的逸出功用图 1 来说明。讨论限于绝对零度。设远离表面(真空)的静电势为  $\phi(+\infty)$ , 晶体内部的平均电势为  $\phi(-\infty)$ 。另设含有  $N$  个电子的体系的基态能量为  $E(N)$ , 从体系逸出一个电子而

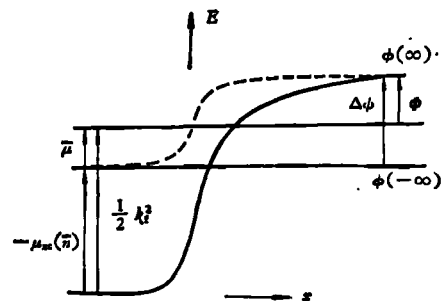


图1 金属表面附近的能级(均匀正电背景模型)  
—— $\phi(x)$ ; —— $\nu_{\text{eff}}(n; x)$

其它条件不变时体系新的基态能量为  $E(N-1)$ 。因此,体系的化学势  $\mu$  为

$$\mu = \partial E / \partial N = E(N) - E(N-1). \quad (1)$$

电子由体系内部逸至真空所引起的总能量变化即逸出功  $\Phi$  为

$$\begin{aligned} \Phi &= \phi(\infty) + E(N-1) - E(N) \\ &= \phi(\infty) - \mu. \end{aligned} \quad (2)$$

若用  $\bar{\mu}$  来表示从  $\phi(-\infty)$  能级算起的化学势(称其为固有化学势),则有

$$\Phi = \phi(\infty) - \phi(-\infty) - \bar{\mu} = \Delta\phi - \bar{\mu}. \quad (3)$$

在没有电子计算机的情况下, Bardeen 根据这一模型只计算了金属钠的逸出功值。计算中自洽也只是对静电势部分进行的,而交换-关联能项则用一个不依赖于电子密度分布的解析函数近似表达。计算结果是比较粗糙的。

随着多体理论的发展,1964年 Hohenberg 和 Kohn<sup>[7]</sup> 提出了非均匀电子气的密度泛函理论(以下简称 HK 理论)。它给改进托马斯-费米法及自洽场法提供了新的可能。由此出发, Lang<sup>[8,9]</sup>, Appelbaum<sup>[10]</sup>, Smith<sup>[11]</sup>, Bennett<sup>[12]</sup> 和 Alldredge<sup>[13]</sup> 等人利用胶体模型,板块模型,定域赝势等处理了晶体中非均匀电子气及其与晶体内离子实的相互作用,自洽或部分自洽地定量计算了纯金属表面、半导体表面及吸附系统的表面性质,计算出了这些系统的逸出功。对于碱金属之类的简单金属,计算结果已能与实验测定值较好吻合。

## 二、HK 理论简介

要点如下:

1. 对于多电子体系,证明了体系的哈密顿量,从而确认体系的动能,电子之间的相互作用能以及电子与外场的相互作用等皆为电子密度分布的单值泛函。

2. 按照 HK 理论,体系的能量可用密度泛函的形式来表示:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \phi | H | \phi \rangle \\ &= \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $F[n(\mathbf{r})]$  与外场  $v$  及粒子总数无关,称为普适泛函。

在研究固体中的电子气问题时,按一定密度分布的正离子实可看成是作用于电子气的外场,其作用势为  $\int \frac{-n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ 。如果再从电子气的相互作用中分离出经典库仑作用项,则利用变分原则  $\delta E[n(\mathbf{r})] = 0$  求体系基态能量时,由(4)式可导出

$$\int \frac{n(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta G[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu, \quad (5)$$

其中

$$\mu = \delta E[n(\mathbf{r})] / \delta n(\mathbf{r})$$

为体系化学势,  $G[n(\mathbf{r})]$  为从  $F[n(\mathbf{r})]$  分离出经典库仑项后得到的另一普适泛函。而(5)式中的第一项用  $\phi(\mathbf{r})$  表示,不难看出它是泊松方程

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi[n(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})] \quad (6)$$

之解,因此它代表体系的总静电势。

这样,只要找到泛函  $G[n(\mathbf{r})]$  的正确表达式,便能求出体系的基态能量及与其对应的电子密度。

3. 当  $n(\mathbf{r})$  的变化很小或  $n(\mathbf{r})$  变化很缓慢的时候,  $G[n(\mathbf{r})]$  可按密度的变化量或按密度的梯度展开。展式中的零阶项对应密度为  $n$  的均匀电子气。而对于均匀电子气可求出

$$G_0 = \int n[t(n) + \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n)]d\mathbf{r}, \quad (7)$$

式中  $t(n)$ ,  $\varepsilon_x(n)$  分别为 Hartree-Fock 近似下的每个粒子的平均动能及交换能,  $\varepsilon_c$  为每个粒子的平均关联能。选择使  $e = m = \hbar = 1$  的单位(以下单位均如此选择),可求出

$$t(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = 1.05/r_s(n); \quad (8)$$

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4} (3n/\pi)^{1/3} = -0.458/r_s(n). \quad (9)$$

其中  $r_s$  由式

$$4/3\pi r_s^3 = n^{-1} \quad (10)$$

求出。这是一个无量纲量,  $r_s$  越小代表电子密度越大。

相应不同金属,  $r_s$  之值在 2 到 6 之间变化,

此时可用 Wigner 式近似求  $\varepsilon_c$  值

$$\varepsilon_c(n) = -0.44/(r_s + 7.8). \quad (11)$$

4. Kohn 与 Sham<sup>[14]</sup> 利用无相互作用电子气的变分问题等价解单粒子薛定谔方程, 从 HK 理论出发, 将有相互作用的电子气变分问题化为无相互作用的电子气变分问题, 然后, 找到了替代真实体系多体问题的单粒子方程:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right\}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (12)$$

式中有有效外场势

$$v_{\text{eff}} = \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (13)$$

$\phi(\mathbf{r})$  如前所述为静电势,  $\mu_{xc}(\mathbf{r})$  则为交换关联势.

$\{\psi_i\}$  为对应  $N$  个最低能量的波函数.

$$\mathbf{r} \text{ 点上的电子密度 } n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (14)$$

### 三、HK 理论应用于逸出功的计算

#### 1. 金属的胶体模型

设界面为  $yz$  面的有界金属可作为半无限体系来处理. 胶体模型就是将分立的离子实所产生的正电荷在整个体系中抹平, 认为电子在这个均匀的正电荷背景中以电子气形式存在. 对于  $s, p$  电子键合的一些简单金属, 如碱金属, 这种模型能较好描述体系行为.

界面为  $yz$  时均匀正电荷背景的正电荷密度可表示为函数:

$$n_+(x) = \begin{cases} \bar{n} & x \leq 0 \\ 0 & x > 0. \end{cases} \quad (15)$$

电子密度的变化亦可写成  $n(x)$  的形式, 它应满足极限条件

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} n(x) = \begin{cases} \bar{n} & x \rightarrow -\infty \\ 0 & x \rightarrow \infty \end{cases}$$

以及电中性条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} [n(x) - n_+(x)] dx = 0. \quad (16)$$

与正离子实不同, 电子分布不会在界面外突然消失. 电子云将扩散至真空, 其密度呈指数形式下降. 而在远离表面的金属内部, 电子

密度则与均匀正电背景的电荷载密度相等.

#### 2. 金属的逸出功

按 (3) 式求金属逸出功时, 由于金属内部电子处于均匀电子气状态, 所以由 (1), (7), (8), (9) 式可得

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = \delta G_0[n]/\delta n = & \frac{1}{2} k_f^2 + \mu_{xc}(\bar{n}) = (3\pi^2\bar{n})^{2/3} \\ & + d\{n[\varepsilon_c(n) + \varepsilon_x(n)]\}/dn, \end{aligned} \quad (17)$$

$k_f$  与  $\mu_{xc}(\bar{n})$  分别代表无限金属体的费米动量及密度为  $\bar{n}$  的均匀电子气的交换-关联能.

在计算静电势时, 泊松方程简化为一维形式:

$$d^2\phi(x)/dx^2 = -4\pi[n(x) - n_+(x)]. \quad (18)$$

利用条件 (16), 积分 (18) 式, 得

$$\begin{aligned} \phi(x) = & -4\pi \int_x^{\infty} dx' \int_{x'}^{\infty} dx'' [n(x'') \\ & - n_+(x'')] + \phi(\infty). \end{aligned} \quad (19)$$

(3) 式中的静电势垒  $\Delta\phi$  可由 (19) 式交积分项求得:

$$\begin{aligned} \Delta\phi = & \phi(\infty) - \phi(-\infty) \\ = & 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} x[n(x) - n_+(x)] dx. \end{aligned} \quad (20)$$

由 (3), (17), (20), 基于均匀正电背景胶体模型的金属逸出功可表示为

$$\begin{aligned} \Phi = \Delta\phi - \bar{\mu} = & 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} x[n(x) - n_+(x)] dx \\ & - \frac{1}{2} k_f^2 - \mu_{xc}(\bar{n}). \end{aligned} \quad (21)$$

#### 3. 自洽计算金属逸出功

金属逸出功的计算实际上归结为自洽求解 Kohn-Sham 单粒子方程 (12). 先采用半无限金属胶体模型, 此时远离表面的解与无限金属体系相同, 应具有 Bloch 波形式. 因此, 用量子数  $k_x, k_y, k_z$  标注, 波函数可写为

$$\psi_{k_x, k_y, k_z} = \psi_k(x) \exp[i(k_y y + k_z z)]. \quad (22)$$

当  $x \rightarrow -\infty$  时,

$$\psi_k(x) = \sin[kx - \gamma(k)]. \quad (23)$$

相移  $\gamma(k)$  可由  $\gamma(0) = 0$  及  $\gamma(k)$  连续求出.

利用 (2), (3), (17), 并令  $\mu = 0$  (即能级由化学势开始算起), 可求出方程 (12) 的本征

值:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{k_x, k_y, k_z} = \frac{1}{2} (k^2 + k_x^2 + k_y^2 - k_z^2). \quad (24)$$

将波函数(22)代入方程(12), 将得到一维形式的 Kohn-Sham 方程:

$$\begin{aligned} & \{-(1/2)(d^2/dx^2) + v_{\text{eff}}[n; x]\} \phi_k(x) \\ & = (1/2)(k^2 - k_f^2) \phi_k(x). \end{aligned} \quad (25)$$

考虑了(13), (19)后, 可求出有效势为

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}} = & \Phi - 4\pi \int_x^\infty dx' \int_{x'}^\infty dx'' [n(x'') \\ & - n_+(x'')] + \mu_{xc}. \end{aligned} \quad (26)$$

由波函数可求得电子密度为

$$n(x) = 1/\pi^2 \int_0^{k_f} (k_f^2 - k^2) |\phi_k(x)|^2 dk. \quad (27)$$

按照式(21), (26), (25), (27)的秩序, 从设定一个函数  $n_1(x)$  开始, 可以得到新的  $n_2(x)$ . 反复迭代, 便可获得自洽解. 再由正确的  $n(x)$  去求逸出功以及其它我们所关心的量.

Lang 简单采用均匀电子气模型找出交换-关联势  $\mu_{xc}$  的表式 [(9), (11), (17) 式], 并利用上述自洽程序计算了对应不同  $r_s$  值时的电子密度分布  $n(x)$ . 典型分布示于图 2.

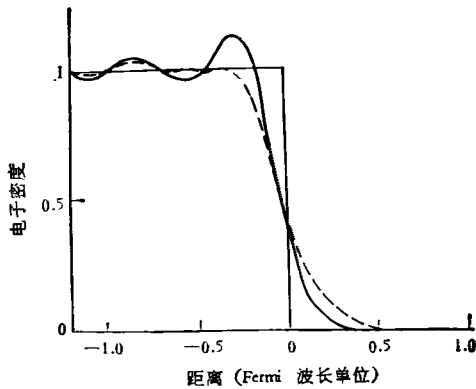


图 2 金属表面附近法线方向上电子密度分布曲线<sup>[13]</sup>  
——  $r_s = 5hr$ ; ----  $r_s = 2hr$

图 3 给出了 Lang 计算出的一系列金属逸出功值及其与实验值的比较. 可以看出, 二者可比拟, 但计算有相当误差. Lang 认为这是因均匀正背景模型没有考虑到分立的晶格结构对表面附近场的影响.

为了考虑金属中分立的正离子实的作用,

物理

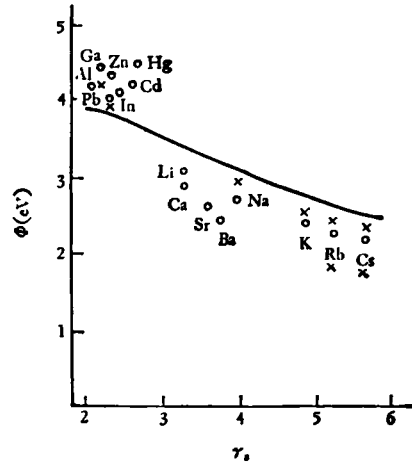


图 3 各种金属逸出功实验值与理论曲线之比较<sup>[17]</sup>  
—— 胶体模型计算曲线; O 实验值;  
x Lang 微扰计算值

有人曾提出了瓦楞形 (corrugated) 表面模型. 认为正电荷不是在整个晶体中抹平, 而只在 Wigner-Seitz 晶胞中抹平. 这样, 正电荷在晶体内部仍将是均匀分布的, 在表面却出现起伏 (如图 4 所示). 由于电子的动能很大, 电子云在表面的起伏比正电荷的起伏要小得多. 离子实在晶面上排列的愈疏松, 正电荷在表面上的起伏就愈大, 由正电荷引起的表面附加静电势垒 (与电子云所引起的  $\Delta\phi$  符号相反) 也愈大, 这情况导致逸出功越低. 也就是说晶面排列愈密集逸出功愈高, 这正是实验所观察到的现象.

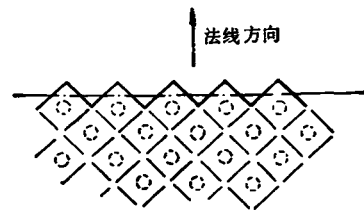


图 4 将正电荷在 Wigner-Seitz 晶胞中抹平导致<sup>[11]</sup>  
正背景产生起伏的示意  
—— 起伏的正背景 ---- 理想界面

Lang<sup>[15]</sup> 用离子实的微扰作为修正了胶体模型的计算. 修正后的金属逸出功值亦示于图 3. 对于碱金属, 此时理论与实验的差别在 5—10% 之间. 如果考虑到实验值是测量多晶表面所得, 应该说, 这种吻合已经很好了. 然而

对于贵金属, 即使用离子实势来校正理论值仍比实验值低约 30%。

Appelbaum 及 Hamann<sup>[10]</sup> 首先完成了不用微扰法直接进行的三维自洽计算。这种计算适用于所有  $s, p$  电子键合, 其离子实是能用赝势模型处理的体系, 其中包括半导体以及可与基底晶格能整合的 (commensurated) 有序吸附层。体系的逸出功等于真空与费米能级之差。后者可由固体能带理论求出。因此, 计算任务在于寻求势函数  $v(r)$ , 然后再导出远离表面(真空)的势能。

$$v(r) = v_{\text{eff}}(r) + v_{\text{ion}}(r). \quad (28)$$

式中  $v_{\text{eff}}$  与胶体模型中的有效势一样。  $v_{\text{ion}}$  表示非静电的电子-离子相互作用, 它可用赝势模型, 譬如用 Ashcroft<sup>[10]</sup> 势来描述。

现在仍然观察界面为平面的半无限体系, 设平行界面的二维方向上仍保持体内固有的周期性。在确定波函数时, 将空间划为体内、表面、真空三个区域。体内的势场与三维周期排列的晶体一致, 波函数为 Bloch 波, 同时真空中势场与坐标无关, 因此波函数将随与表面距离之增大而指数衰减。表面区中的波函数在与体内及真空的交界面上应分别与该区二区的波函数缝合。

Appelbaum 用此法计算了金属钠 (100) 面的逸出功, 比胶体模型给出的低 0.3eV, 较 Lang 微扰法的效果好。半导体, 亦可用此法计算<sup>[17,18]</sup>。

#### 4. 吸附系统的逸出功

在纯金属的基底上敷一层其它金属膜或组成 M(金属)-O(氧化物或氧原子)-M(金属)型的吸附系统, 这在实际中获得了广泛应用。另外, 材料与周围介质接触也会导致在表面上形成吸附层。实验表明, 表面吸附层引起材料的逸出功改变  $\Delta\Phi$ , 其大小可与材料固有逸出功相当。材料逸出功对吸附的敏感性早已引起人们的注意。

吸附系统的定量分析常常以分子轨道理论为基础。可用 Anderson 哈密顿模型来描述电子所受到的作用; 解相应的 Hartree-Fock 方程

求出吸附表面的状态密度。为了计算, 一般需要许多人为的假定, 并引入一些凑结果的参量, 这就降低了用模型来进行计算的价值。

用非均匀电子气理论亦可处理化学吸附问题。把带有一定电荷的吸附原子看作是作用于电子气的外场源。电子气的密度分布受此微扰发生变化。求出变化后的  $n(r)$  即可算出吸附系统的其它性质。

Lang<sup>[19,20]</sup> 计算了 Na 原子吸附于  $r_s = 2$  的金属表面时所引起的逸出功变化  $\Delta\Phi$ 。他将吸附的 Na 离子的正电荷在吸附层上抹平。其结果相当于在半无限的均匀正电荷基底上再加上一个梯形的正电荷层(图 5), 其厚度  $d_s$  假设等于 Na 金属中密集堆积晶面之间的距离, 而正电荷密度  $\bar{n}_s$  (阶梯高度) 随吸附原子的密度而变。由于存在吸附离子而引起的附加正电荷分布可写为

$$\delta\rho_{\text{ext}}(x) = \bar{n}_s[\theta(x) - \theta(x - d_s)]. \quad (29)$$

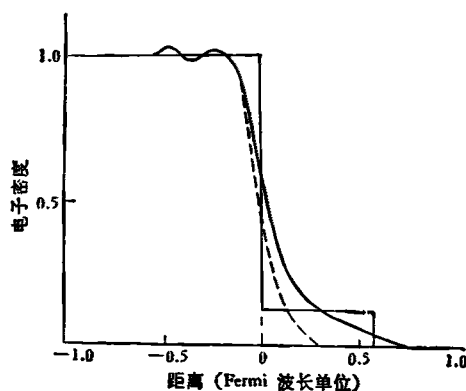


图 5 金属表面 ( $r_s = 2$ ) 有吸附(实线)及无吸附(虚线)时附近的电子密度分布

分别计算对应正电荷分布为  $n_+(x)$  (相当于裸基底) 的电子密度分布及对应正电荷分布为  $n_+(x) + \delta\rho_{\text{ext}}(x)$  的电子密度分布。二者之差  $\delta n(x)$  即为因  $\delta\rho_{\text{ext}}(x)$  存在而引起的电子密度变化。相应的逸出功变化为

$$\delta\Phi = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} x[\delta n(x) - \delta\rho_{\text{ext}}(x)] dx. \quad (30)$$

$\delta\Phi$  与吸附原子数  $R (= \bar{n}_s d_s)$  的关系如图 6 所示。在  $\delta\Phi \sim R$  曲线上有极小值, 这是实验中早已知道的事实。曲线上的第二个极值(极大

值)是由于斜率的不连续性引起的,它对应于开始形成第二层原子吸附。

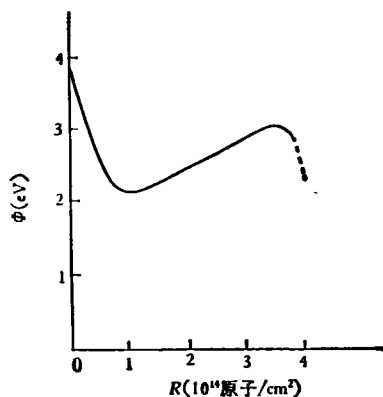


图6 金属逸出功与Na覆盖的 $\phi$ 关系

除上述方法外,近年来板块模型<sup>[13]</sup>也受到很大重视。其中心思想是对含有 $N$ 个原子层的晶体板块自洽求解薛定谔方程。在离最边缘一层原子约几个晶格常数的距离处,加上无限大的垂直势垒作为边界条件。这种边界条件对实际的表面势垒将不产生实质性的影响。波函数按一组沿垂直表面法线方向衰减并在边界处降为零的基函数展开。将哈密顿矩阵对角化,对应任一给定的 $K_{\parallel}$ 值,可以得到允许能级的分立谱。板块增厚时,大多数邻近能级之间的距离缩短。取极限(板块无限增厚),则能谱过渡为连续能带。那些仍然孤立于能带之外的态即为表面态。计算时使用非定域赝势。用这种方法计算出Li的逸出功比实验值大1eV。这一差异被认为主要是所选赝势不当所致。

板块模型的优点是体态与表面态统一处理,缺点是计算的复杂程度随板块所含原子层数目的增多而迅速增加。这就迫使人们只能处理较薄的板块。但此时又会存在尺寸及表面效应的影响。

综上所述,随着理论研究的深入及计算机技术的进展,人们终于能够对一系列金属、半导体、金属-金属吸附系统等许多材料的逸出功进行定量计算,并获得与实验值可比拟的结果。

HK 非均匀电子气密度泛函理论的出现无疑很大大地推动了这方面的研究。不过,计算与实验值符合得最好的地方仍局限于一些简单金属如碱金属。用电子气模型计算出的金属逸出功最大不超过4eV,显然与实际不符(观察到的 $\phi$ 值可达5.5eV)。多数理论在处理 $d$ 电子起重要作用的过渡金属(它们有重要实用价值)时都感到困难。已提出的计算模型能否推广到更复杂一些的实用材料系统上还有待进一步探讨。应该期望,在这些方面的研究工作将会有更进一步的发展。

### 参 考 文 献

- [1] N. D. Lang, *Solid State Physics*, **23**(1973), 225.
- [2] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Rev. Mod. Phys.*, **48**(1976), 479.
- [3] Д. А. Киржниц, Н. Е. Лозовик, Т. В. Шиа-таковский, *УФН*, **117-1** (1975), 3.
- [4] Л. А. Большов, А. П. Напергович, А. Г. Нау-мов, *УФН*, **122-1** (1977), 125.
- [5] М. Б. Паргянский, *УФН*, **128-1** (1979), 69.
- [6] J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **49**(1936), 653.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136B** (1964), 864.
- [8] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 4555.
- [9] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **133**(1971), 1215.
- [10] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **6** (1972), 1122.
- [11] J. R. Smith, *Phys. Rev.*, **181** (1969), 523.
- [12] J. Bennett and C. B. Duke, *Phys. Rev.*, **160** (1967), 541.
- [13] G. P. Aildredge, L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **10** (1974), 559.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140A** (1965), 1133.
- [15] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **7**(1973), 3541.
- [16] N. W. Ascroft and D. C. Langreth, *Phys. Rev.*, **155**(1967), 682.
- [17] J. A. Appelbaum et al., *Phys. Rev. B*, **14**(1976), 588.
- [18] G. P. Kerker et al., *Phys. Rev. B*, **17**(1978), 706.
- [19] N. D. Lang, *Phys. Rev. B*, **4**(1971), 4234.
- [20] N. D. Lang, *Solid State Commun.*, **9**(1971), 1015.