

Описание свойств электронного газа вблизи поверхности металла методом многочастичных функционалов плотности с учетом периодической структуры металла

© О.С. Еркович

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Описано применение методов теории возмущений в формализме многочастичных функционалов плотности. Рассмотрена возможность анализа пространственной структуры электронного газа вблизи поверхности металла с учетом периодической структуры кристаллической решетки. Получено аналитическое выражение для двухчастичной функции плотности электронного газа в периодическом потенциале. Результаты работы могут быть применены для расчета характеристик электронного газа в твердых телах.

Ключевые слова: метод функционалов плотности, нерелятивистские ферми-системы, собственные значения, вариационные методы.

Введение. В настоящей работе рассмотрены возможности применения теории многочастичных функционалов плотности [1–3] для описания пространственной структуры электронного газа вблизи поверхности металла. В основу теории положено описание нерелятивистских квантовых систем с помощью многочастичных функций плотности $n_m(r_1, \dots, r_m)$, представляющих собой диагональные элементы не зависящих от спина m -частичных матриц плотности, условие нормировки для которых, как и в работах [1–3], было выбрано в виде

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_m n_m(r_1, \dots, r_m) = C_N^m = \frac{N!}{(N-m)!m!},$$

где N – число частиц в системе.

Энергия E_0 основного состояния ферми-системы является однозначным функционалом $n_m(r_1, \dots, r_m)$, минимум которого реализуется на функции, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии. Для систем с парными потенциалами взаимодействия оптимальным является описание посредством двухчастичных функций плотности, тогда полная энергия основного состояния допускает представление

$$E_0 = E[n_2] = T[n_2] + \frac{1}{N-1} \int dr_1 dr_2 (V(r_1) + V(r_2)) n_2(r_1, r_2) + \int dr_1 dr_2 W(r_1, r_2) n_2(r_1, r_2). \quad (1)$$

В выражении (1) $T[n_2]$ – функционал кинетической энергии [3],

$$T[n_2] = \int d^3 r_1 d^3 r_2 t[n_2](r_1, r_2);$$

$$t[n_2](r_1, r_2) = \frac{1}{N-1} Sp \left\{ \frac{3}{10} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} n_2^{4/3}(r_1, r_2) - \right. \quad (2)$$

$$- \frac{1}{960} (C(p_d))^{-1} ((\Delta_1 + \Delta_2) n_2(r_1, r_2)) +$$

$$\left. + \frac{5}{1152} (C(p_d))^{-1} ((\nabla_1 n_2(r_1, r_2))^2 + (\nabla_2 n_2(r_1, r_2))^2) n_2^{-1}(r_1, r_2) \right\}.$$

Здесь постоянная $C(p_d)$ определена фактором вырождения p_d , равным числу возможных проекций дискретных переменных (спина, изоспина) для частиц, входящих в состав системы. В частности, для электронов $p_d = 2$, для нуклонов $p_d = 4$ и т. д.,

$$C(p_d) = \left\{ 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{j_1 \left(\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3} \right)}{\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3}} \right]^2 \right\},$$

где $j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}$ – сферическая функция Бесселя первого порядка.

Целью данной работы является исследование возможности использования методов теории возмущений в рамках метода многочастичных функционалов плотности и разработка алгоритма применения этих методов для описания электронного газа вблизи поверхности монокристаллических металлов.

Постановка задачи. В соответствии с обобщенной теоремой Хоэнберга – Кона [2] двухчастичная функция плотности $n_2(r_1, r_2)$, опи-

сывающая распределение частиц в основном состоянии системы, может быть получена путем минимизации функционала полной энергии основного состояния системы $E [n_2]$ или посредством решения уравнения Лагранжа – Эйлера:

$$\left. \frac{\delta}{\delta n_m} \left\{ E_0[n_m] - \mu_m \int d^3 r_1 \dots d^3 r_m n_m(r_1, \dots, r_m) \right\} \right|_{n_m = n_{m0}} = 0. \quad (3)$$

Второй путь технически весьма сложен при описании большинства реальных систем, так как с учетом неоднородности ферми-газа уравнение Лагранжа – Эйлера представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение относительно $n_2(r_1, r_2)$. Вариационный подход представляется более приемлемым, но требует достаточно внимательного отношения к выбору пробной двухчастичной функции плотности $n_2(r_1, r_2)$. При этом решение задачи можно получить сравнительно легко, если исследуемая ферми-система обладает выраженной симметрией, что проявляется в структуре ее гамильтониана. В то же время многим реальным системам можно поставить в соответствие гамильтониан вида

$$H = H_0 + U,$$

где H_0 – гамильтониан вида (1), характеристики которого исследуются сравнительно просто, а оператор

$$U = \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i)$$

рассматривается как слабое возмущение. В связи с этим представляет значительный интерес исследование возможности применения методов теории возмущений в многочастичном методе функционалов плотности.

Методика решения. Использовали адиабатическое приближение, в соответствии с которым электронный газ вблизи поверхности металла находится во внешнем потенциале $V(r) = V_0(r) + V_1(r)$; потенциал кристаллической решетки $V(r)$ рассматривался как сумма потенциала однородного фона $V_0(r)$, созданного равномерно распределенным положительным зарядом с плотностью

$$n_0^+(r) = \bar{n} \Theta(-z),$$

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0; \\ 1 & \text{при } x > 0, \end{cases}$$

(ось Oz направлена в вакуум по нормали к поверхности металла), и потенциала $V_1(r)$, образованного за счет периодического распределения положительного заряда с плотностью $n_1^+(r)$. Потенциал $V_1(r)$ можно рассматривать как возмущение, поскольку основные параметры электронного газа металла с хорошей точностью описываются моделью желе [2]. Взаимодействие между электронами считали чисто кулоновским: $W(r_1, r_2) = |r_1 - r_2|^{-1}$.

Подставляя в уравнение Эйлера – Лагранжа (3) разложения $E[n_2]$, $n_2(r_1, r_2)$ и постоянной Лагранжа μ_2 в ряд теории возмущений и ограничиваясь двумя первыми порядками, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N-1}(V_0(r_1) + V_0(r_2)) + W(r_1, r_2) + \left. \frac{\delta T[n_2]}{\delta n_2(r_1, r_2)} \right|_{n_2=n_2^{(0)}} = \mu_2^{(0)}; \\ & \frac{1}{N-1}(V_1(r_1) + V_1(r_2)) + \\ & + \int dr'_1 dr'_2 n_2^{(1)}(r'_1, r'_2) \left. \frac{\delta^2 T[n_2]}{\delta n_2(r_1, r_2) \delta n_2(r'_1, r'_2)} \right|_{n_2=n_2^{(0)}} = \mu_2^{(1)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\mu_2^{(1)}$, $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$ – поправки первого порядка к постоянной Лагранжа $\mu_2^{(0)}$ и двухчастичной функции плотности $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$ невозмущенной системы, для которых использовались результаты работы [2].

В случае кубической кристаллической решетки с периодом a удобно рассматривать $n_1^+(r)$ в виде

$$n_1^+(r) = A \cos kx \cos ky \cos k \left(z + \frac{a}{2} \right) \Theta(-z), \quad (5)$$

совмещая координатные оси с цепочками атомов решетки; $k = \frac{2\pi}{a}$.

Такой выбор параметризации для $n_1^+(r)$ автоматически обеспечивает соблюдение электронейтральности металла в целом, а также позволяет применять полученные результаты для описания любых кубических кристаллических решеток. При этом потенциал

$$V_1(r) = - \int d^3 r' \frac{n_1^+(r')}{|r - r'|}$$

допускает аналитическое представление

$$V_1(r) = -A \frac{\pi}{3k^2} \cos kx \cos ky \left\{ 2 \cos 2kz \exp(-k\sqrt{2}z) + \right. \\ \left. + \left\{ 4 \cos kz - 2\sqrt{2} \sin kz \right\} \Theta(-z) \right\}. \quad (6)$$

Ограничиваясь в выражении (4) первым порядком градиентного разложения (2) для пространственной плотности кинетической энергии $t[n_2](r_1, r_2)$, можно перейти к алгебраическому уравнению относительно $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$:

$$\frac{1}{N-1} (V_1(r_1) + V_1(r_2)) + \\ + \frac{1}{N-1} \frac{4}{15} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} (n_2^{(0)}(r_1, r_2))^{-2/3} n_2^{(1)}(r_1, r_2) = \mu_2^{(1)},$$

допускающему аналитическое решение относительно $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$:

$$n_2^{(1)}(r_1, r_2) = \frac{15}{4} (18\pi^4)^{-1/3} (C(p_d))^{4/3} (n_2^{(0)}(r_1, r_2))^{2/3} \left\{ \mu_2^{(1)} - (V_1(r_1) + V_1(r_2)) \right\}.$$

Условие постоянства нормировки $n_2(r_1, r_2)$ приводит к тому, что поправка $\mu_2^{(1)}$ оказывается равной нулю, и окончательно получаем

$$n_2^{(1)}(r_1, r_2) = -\frac{15}{4} (18\pi^4)^{-1/3} (C(p_d))^{4/3} (n_2^{(0)}(r_1, r_2))^{2/3} (V_1(r_1) + V_1(r_2)),$$

где потенциал $V_1(r)$ определен выражением (6), а для $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$ можно применить результаты работ [2–4]. Амплитуду A осцилляций плотности положительного заряда ионов кристаллической решетки можно оценить с использованием ее периодических потенциалов и уравнения Пуассона $\Delta V(r) = -4\pi n^+(r)$. При таком подходе

$$n_1^+(r) = -\frac{1}{4\pi} (\Delta V(r) - n_0^+(r)),$$

где $V(r)$ – периодический потенциал кристаллической решетки (потенциал Ашкрофта [5], экранированный кулоновский потенциал и т. д.).

Заключение. Полученные результаты могут быть использованы для исследования периодической пространственной структуры электронного газа в твердых телах с кубической, в том числе гранецентрированной и объемно-центрированной кристаллической решеткой, поскольку в этих случаях поправка $n_1^+(r)$ к плотности заряда фона имеет вид суммы слагаемых (5). Потенциал $V_1(r)$, линейно зависящий от $n_1^+(r)$, также представим в виде суммы вкладов (6).

Предлагаемый подход позволяет обойтись без неизбежной в одночастичных подходах замены реального гамильтониана системы модельным гамильтонианом, представляющим собой сумму одночастичных операторов, связанной с внесением в физическую модель дополнительных, не всегда оправданных положений, что имеет особое значение для описания электронного газа в металлах [5, 6]. Результаты также могут быть использованы для описания пространственной структуры электронного газа вблизи поверхности металла, в том числе при проведении вычислительных экспериментов, целью которых является изучение энергетических характеристик наноразмерных структур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Еркович О.С. Теорема вириала и масштабные соотношения в методе многочастичных функционалов плотности. *Вестник МГУ. Сер. 3. Физ., Астрон.*, 1996, № 6, т. 37. с. 96–98.
- [2] Еркович О.С. Формулировка вариационного принципа в методе многочастичных функционалов плотности. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2000, № 1(4), с. 84–96.
- [3] Еркович О.С. Метод многочастичных функционалов плотности: вид функционала кинетической энергии. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2000, № 2(5), с. 73–79.
- [4] Ergovitch O.S., Komarov V.V., Popova A.M., Neumann H. Absorption Model of Hydrogenium Atoms and Ions by Metal Surfaces, *Z. Naturforsch*, 1995, vol. 50A. pp. 961–964.
- [5] Martin R.M. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004, 642 p.
- [6] Лундквист С., Марч Н. ред. *Теория неоднородного электронного газа*. Москва, Мир, 1987. 400 с.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Еркович О.С. Описание свойств электронного газа вблизи поверхности металла методом многочастичных функционалов плотности с учетом периодической структуры металла. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/864.html>

Еркович Ольга Станиславовна родилась в 1962 г., окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1984 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области нерелятивистской квантовой механики. e-mail: erkovic@bmstu.ru