

УДК 539.2

Изучение распределения электронной плотности в металлической нанотрубке в модели «желе»

Л.А. Сёмина

Студент, кафедра «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

*Научный руководитель: Ерквич О.С., к. ф-м.н., доцент
кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия*

МГТУ им. Н.Э. Баумана

erkovitch@mail.ru

ljuba-semina@mail.ru

Основные уравнения и методика расчетов

Метод функционала электронной плотности (МФЭП) является одним из наиболее эффективных квантово-статистических методов в изучении поверхностных свойств металлов и сплавов и находит все более широкое применение в исследовательской практике. Главная идея метода функционала плотности - это заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью.

В соответствии с подходом, предложенным Хоэнбергом и Коном в работе [1], предлагается рассматривать основное состояние электронного газа в неоднородном внешнем поле с потенциалом $V(r)$. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = T + V + U, \quad (1)$$

где T , V и U описывают соответственно кинетическую энергию электронов, их взаимодействие с внешним полем и кулоновское взаимодействие электронов друг с другом. Содержание основной теоремы Хоэнберга-Кона [1] состоит в том, что существует универсальный функционал плотности $G[n(\vec{r})]$ такой, что плотность электронов в основном состоянии системы, соответствующая любому внешнему потенциалу $V(\vec{r})$, должна минимизировать функционал энергии основного состояния системы

$$E[n] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})(d\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} (d\vec{r})(d\vec{r}') + G[n] . \quad (2)$$

Это утверждение представляет собой вариационный принцип Хоэнберга-Кона [3] для взаимодействующих электронов. Функционал $G[n]$ определяется выражением

$$G[n] = T[n] + E_{ex}[n], \quad (3)$$

где $T[n]$ – функционал кинетической энергии, $E_{ex}[n]$ – функционал обменно-корреляционной энергии.

Вводя множитель Лагранжа η , можно записать условие экстремума функционала энергии основного состояния $E[n]$, следующее из теоремы Хоэнберга-Кона, в виде

$$\delta[E[n] - \eta \int n(\vec{r})(d\vec{r})] = 0. \quad (4)$$

Из последнего соотношения следует результат, представляющий собой уравнение, решением которого является функция электронной плотности $n(\vec{r})$:

$$\eta = \frac{\delta E[n]}{\delta n}. \quad (5)$$

В используемой модели металлическая нанотрубка рассматривалась как бесконечный цилиндр радиуса R , граничащий с вакуумом. Заряд ионов металла рассматривался как равномерно распределенный по объему цилиндра. Для описания электронного газа использовался метод функционалов плотности [2]. При расчете поверхностных свойств определяющей является функция распределения электронной плотности $n(r)$ вблизи поверхности. Она должна удовлетворять требованию экспоненциального затухания вне металла, стремиться к объемному значению электронной плотности $\bar{n}$ внутри металла и удовлетворять условию электронейтральности металла в целом. Последнее условие является условием нормировки, накладываемым на функцию $n(\vec{r})$.

Функционал полной энергии основного состояния системы, таким образом, может быть записан в виде, предложенном в работе Хоэнберга и Кона [1]

$$E[n] = V[n] + W[n] + G[n], \quad (6)$$

где $G[n]$ определяется исходя из выражения (3) а $W[n]$ представляет собой функционал классической энергии электростатического взаимодействия электронов между собой:

$$W[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r'.$$

Вариационная производная функционала полной энергии $E[n]$ может быть представлена в виде

$$\frac{\delta E}{\delta n} = V[n] + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + \frac{\delta G[n]}{\delta n}, \quad (7)$$

Из соотношения (3) мы знаем, что функция $G[n]$ представляет собой сумму двух слагаемых, описывающих кинетическую энергию однородного электронного газа и обменно-корреляционный вклад в полную энергию системы. Если рассматривать электронный газ как однородный, то для описания кинетической энергии можно ограничиться приближением Томаса-Ферми. Функционал кинетической энергии в этом приближении имеет вид

$$T[n] = c_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d^3r ; \quad c_k = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (8)$$

а функционал обменной энергии в приближении локальной плотности равен

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (9)$$

Он может быть представлен в виде суммы дираковского обменного вклада [4]

$$E_x[n] = c_x \int [n(\vec{r})]^{4/3} d^3r ; \quad c_x = -e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

и корреляционного вклада, который может быть представлен в форме Вигнера [5]

$$E_c = - \int \frac{0,88}{r_s[n(\vec{r})] + 7,8} n(\vec{r}) d^3r.$$

Вариационные производные функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергии, в соответствии с (8) и (10), имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\delta T}{\delta n} &= \frac{5}{3} c_k [n(\vec{r})]^{2/3} \\ \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} &= \frac{4}{3} c_x (n(\vec{r}))^{1/3} \end{aligned}$$

Таким образом, выражение (7) может быть записано в виде

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta n} + V[n] + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n}, \quad (11)$$

где

$$U(\vec{r}) = V[n] + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r, \quad (12)$$

потенциал, который создаваемый положительным зарядом ионов и электронным газом.

С учетом (5) уравнение (11) может быть приведено к виду

$$U(\vec{r}) = - \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} \right) + \eta, \quad (13)$$

Потенциал $U(\vec{r})$, определенный выражением (12), может быть связан с плотностью электрического заряда в системе уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi(n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})), \quad (14)$$

Заметим, что поставленную задачу можно решить несколькими способами. Система дифференциальных уравнений (13)-(14) может быть сведена к дифференциальному уравнению относительно одной из неизвестных функций - электронной плотности $n(\vec{r})$ или потенциала нити $U(\vec{r})$, связанного с распределение плотности заряда выражением

$$U(\vec{r}) = - \int \frac{(-n(\vec{r}') + n_+(\vec{r}))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'. \quad (15)$$

Подставив в уравнение Пуассона (14) выражение (13), мы получим уравнение относительно функции плотности $n(\vec{r})$

$$-4\pi(n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})) = -\nabla^2 \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} \right). \quad (16)$$

Заметим, что описываемая система характеризуется осевой симметрией, вследствие чего можно считать, что функция электронной плотности $n(\vec{r}) = n(r)$, где r - расстояние от оси системы. В первом приближении в уравнении (16) можно учесть только вклад кинетической энергии. Используя выражение для оператора Лапласа в цилиндрических координатах, получим

$$-4\pi(n(r) - n_+(r)) = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d}{dr} \left(\frac{5}{3} c_k [n(r)]^{2/3} \right) \right). \quad (17)$$

Плотность положительного заряда ионов описывается функцией

$$n_+(r) = \bar{n} \Theta(R - r), \text{ где } \Theta(x) - \text{функция Хевисайда.}$$

Для того, чтобы расширить границы применимости получаемых результатов, целесообразно осуществить в уравнении (17) такую замену переменных, чтобы сделать его коэффициенты (как и аргументы функции $n(r)$) безразмерными, после чего будет возможно решить данное дифференциальное уравнение аналитически или численными методами.

Введем безразмерную величину ζ , равную отношению расстояния к электронному радиусу Вигнера-Зейтца

$$\zeta = \frac{r}{r_s}. \quad (18)$$

Тем самым мы избавились от размерности в уравнении (17) и получили следующий вид дифференциального уравнения

$$A \left(f(\zeta) - f_+(\zeta) \right) = \frac{1}{\zeta} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta \frac{df(\zeta)}{d\zeta} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (19)$$

где $n(\zeta) = \bar{n}f(\zeta)$ и $n_+(\zeta) = \bar{n}\theta\left(\frac{R}{r_s} - \zeta\right) = \bar{n}f_+(\zeta)$, параметр A – это характеризующая систему константа, равная

$$A = \frac{3}{5c_k} 4\pi\bar{n}^{\frac{1}{3}}r_s^2. \quad (20)$$

Дифференциальное уравнение (19) целесообразно решить численными методами используя программные пакеты. Рассмотрим один из методов решения данной краевой задачи на примере метода пристрелки. Метод пристрелки — численный метод, заключающийся в сведении краевой задачи к некоторой задаче Коши. Суть метода заключается в многократном решении задачи Коши для приближенного нахождения решения краевой задачи.

Граничные условия данной задачи вытекают из физического смысла рассматриваемой системы, а именно: $f_+(\infty) = f(\infty) = 0$ и $\int_0^\infty f(r)2\pi r dr = \int_0^\infty f_+(r)2\pi r dr$ из условия электронейтральности цилиндра. На границе цилиндра $r = R$ искомая функция непрерывна. Решение дифференциального уравнения следует искать на интервалах $[0; R]$ и $[R; \infty)$, а затем сшивать полученные результаты.

Для решения поставленной задачи можно использовать иной подход. Выражение (5) с учетом выражений для функциональной производной

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta n} + U(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}, \quad (21)$$

и явного вида производной функционала кинетической энергии

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n} = \frac{5}{3} c_k [n(\vec{r})]^{2/3}$$

в пренебрежении обменно-корреляционным вкладом E_{xc} приводит к выражению

$$U(\vec{r}) - \lambda = -\frac{5}{3} c_k (n(\vec{r}))^{\frac{2}{3}}, \quad (22)$$

Описываемая система характеризуется осевой симметрией, вследствие чего можно считать, что функция электронной плотности $n(\vec{r}) = n(r)$ и потенциал нити $U(\vec{r}) = U(r)$, где r - расстояние от оси системы. Выражение (22) может быть преобразовано к виду

$$n(r) = \left(\frac{3}{5C_k}\right)^{\frac{3}{2}}(\lambda - U(r))^{\frac{3}{2}}, \quad (23)$$

Подставив получившийся результат в выражение (14) для потенциала $U(\vec{r})$, определенного выражением (15), который может быть связан с плотностью электрического заряда в системе уравнением Пуассона, получим

$$\nabla^2(\lambda - U(r)) = 4\pi \left\{ \left(\frac{3}{5C_k}\right)^{\frac{3}{2}}(\lambda - U(r))^{\frac{3}{2}} - n_+(r) \right\}. \quad (24)$$

Учитывая, что $n_+(\zeta) = \bar{n}\theta(R - r)$, уравнение (24) может быть преобразовано к виду

$$\nabla^2(\lambda - U(r)) = 4\pi\bar{n} \left\{ \frac{\left(\frac{3}{5}C_k\right)^{\frac{3}{2}}}{\bar{n}}(\lambda - U(r))^{\frac{3}{2}} - \theta(R - r) \right\} \quad (25)$$

Исходя из (15) можно сделать вывод, что потенциал нити в атомной системе единиц размерность обратной длины.

По тем же причинам, что и в первом подходе, для того чтобы расширить границы применимости получаемых результатов, целесообразно осуществить в уравнении (25) такую замену переменных, чтобы сделать его коэффициенты безразмерными.

Введем безразмерную величину ζ (равную отношению (18) расстояния к электронному радиусу Вигнера-Зейтца) и безразмерную функцию $\varphi(\zeta) = (\lambda - U(r))r_s$, получим

$$\lambda - U(r) = \frac{\varphi(\zeta)}{r_s}. \quad (26)$$

Преобразуем оператор Лапласа с использованием введенных безразмерных переменных

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{\zeta r_s} \cdot \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) = \frac{1}{r_s^2} \cdot \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \right). \quad (27)$$

После подстановки (26) и (27) в уравнение (25) и получим дифференциальное уравнение относительно безразмерной функции $\varphi(\zeta)$

$$\frac{1}{r_s^3} \cdot \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \varphi(\zeta) \right) = 4\pi\bar{n} \left\{ \frac{\left(\frac{3}{5}C_k\right)^{\frac{3}{2}}}{\bar{n}r_s^{\frac{3}{2}}} \cdot (\varphi(\zeta))^{\frac{3}{2}} - \theta\left(\frac{R}{r_s} - \zeta\right) \right\}. \quad (28)$$

Дифференциальное уравнение (28) можно представить в более удобном для нас виде, воспользовавшись выражением для радиуса Вигнера-Зейтца, и выразить из него

$$\frac{1}{r_s^3} = \frac{4}{3}\pi\bar{n}. \quad \text{Преобразовав } \bar{n}r_s^{\frac{3}{2}} = \bar{n}\left(\frac{3}{4\pi\bar{n}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3\bar{n}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ и подставив в уравнение (28),}$$

получим дифференциальное уравнение, зависящее лишь от двух параметров, характеризующих плотность электрического заряда фона и размер нити:

$$\frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \frac{\partial \varphi(\zeta)}{\partial \zeta} \right) = 3 \left\{ \frac{\left(\frac{3}{5C_k} \right)^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}} (\varphi(\zeta))^{\frac{3}{2}} - \theta \left(\frac{R}{r_s} - \zeta \right) \right\}, \quad (29)$$

где параметры равны

$$A = \frac{\left(\frac{3}{5C_k} \right)^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{3\bar{n}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (30)$$

и $B = \frac{R}{r_s}$.

Полученное дифференциальное уравнение можно также решать методом пристрелки, описанном в первом подходе. Граничные условия можно получить исходя из электронейтральности нити

$$U(r) \rightarrow 0, \text{ при } r \rightarrow \infty;$$

$$\frac{\partial U}{\partial r} = -E_\rho \rightarrow 0, \text{ при } r \rightarrow \infty;$$

где E_ρ – проекция вектора напряженности на ось r в цилиндрической системе координат; функция $E_\rho(r)$ является непрерывной и во всех точках области распределения, в силу ограниченности, гладкости и непрерывности функции электронной плотности $n(r)$.

Заключение

В рамках метода функционала плотности была рассмотрена модель бесконечной цилиндрической нанопроволоки. Ставилась задача найти уравнение, которое позволяло бы рассчитать электронную плотность данной модели. Исходя из вариационного принципа Хюэнберга-Кона, была записана полная энергия системы основного состояния. В первом приближении в функциональную производную полной энергии вносит вклад его кинетическая компонента, с учетом уравнения Пуассона были получены дифференциальные уравнения двумя разными способами. Полученные результаты могут быть использованы для оценки проводимости металлов, состоящих из нанопроволок, также для анализа композитных материалов, включающих нанопроволоки, и для теоретического решения задач микро и наноэлектроники.

Список литературы

1. Цише П., Леман Г. Достижения электронной теории металлов. – Москва: Изд-во «Мир». - 1984. – 662 с.

2. Kieron Burke and friends The ABC of DFT. Department of Chemistry, Rutgers University, 610 Taylor Rd, Piscataway, NJ 08854. 2003. 117 p.
3. Hohenberg P., Khon W. Inhomogeneous electron gas. Phys.Rev. – 1964. – V.136: B864-B871.
4. Еркович О.С : Формулировка вариационного принципа в методе многочастичных функционалов плотности // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. «Естественные науки». – 2000. – N 1(4). – С. 84-96.
5. Теория неоднородного электронного газа. / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. – М.: Мир, 1987. – 400 с.