

УДК 539.2

Распределение электронной плотности в металлической нанонити

*Сёмина Л.А., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»*

*Научный руководитель: Еркович О.С., к. ф-м.н., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана
bauman@bmstu.ru*

Введение

В последние годы большой интерес представляет исследование низкоразмерных систем, в частности, металлических нитей, диаметр которых не превышает 100 а.е. Для исследования таких систем требуется разработка специальных методов и моделей. Свойства простых металлов достаточно хорошо могут быть описаны в рамках модели «желе», в которой дискретный заряд ионных остовов решетки равномерно распределен по всему объему системы. В настоящей работе приведено описание используемой модели, получено дифференциальное уравнение для плотности электронного газа, решение которого было использовано для исследования потенциала электростатического поля нити на примере ряда простых металлов. Проведено сравнение полученных результатов с результатами, полученными в модели «желе» для плоской поверхности металла.

Методика расчета

В используемой модели металлическая нанонить 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. Метод функционала плотности, широко используемый в настоящее время в квантовомеханическом описании многочастичных ферми-систем, позволяет описывать наблюдаемые характеристики таких систем как функционалы электронной плотности $n(\vec{r})$, исключая из рассмотрения задачу построения многочастичной волновой функции. Функционал полной энергии основного состояния системы может быть записан в виде, предложенном в работе Хоэнберга и Кона [2]

$$E[n] = V[n] + W[n] + G[n] \quad (1)$$

где $G[n]$ - универсальный функционал, определяемый выражением

$$G[n] = T[n] + E_{ex}[n]. \quad (2)$$

Здесь $T[n]$ – функционал кинетической энергии, $E_{ex}[n]$ – функционал обменно-корреляционной энергии, а $W[n]$ представляет собой функционал классической энергии электростатического взаимодействия электронов между собой:

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

При расчете поверхностных свойств определяющей является функция распределения электронной плотности $n(\vec{r})$ 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 $n(\vec{r})$.

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

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

а функционал обменной энергии в приближении локальной плотности может быть представлен в виде суммы дираковского обменного вклада [3]

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

и корреляционного вклада, который может быть представлен в форме Вигнера [4]

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

Вариационные производные функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергии имеют вид

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

$$\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \frac{4}{3} c_x (n(\vec{r}))$$

Таким образом, вариационная производная функционала полной энергии основного состояния может быть записана в виде

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta n} + V[n] + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n}, \quad (4)$$

где $U(\vec{r}) = V[n] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ – потенциал, создаваемый положительным зарядом ионов и электронным газом.

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

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

Потенциал может быть приведено к виду

$$U(\vec{r}) = - \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} \right) + \eta \quad (5)$$

а так же может быть связан с плотностью электрического заряда в системе уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi (n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})), \quad (6)$$

Заметим, что поставленную задачу можно решить несколькими способами. Система дифференциальных уравнений (5)-(6) может быть сведена к дифференциальному

уравнению относительно одной из неизвестных функций - электронной плотности $n(\vec{r})$ или потенциала нити $U(\vec{r})$, связанного с распределением плотности заряда выражением

$$U(\vec{r}) = - \int \frac{\left(-n(\vec{r}') + n_+(\vec{r}')\right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (7)$$

Подставив в уравнение Пуассона (5) выражение (4), мы получим уравнение относительно функции плотности $n(\vec{r})$

$$-4\pi(n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})) = -\nabla^2 \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_c[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} \right). \quad (8)$$

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 (8) можно учесть только вклад кинетической энергии. Используя выражение для оператора Лапласа в цилиндрических координатах, получим

$$-4\pi(n(r) - n_+(r)) = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d}{dr} \left(\frac{5}{3} c_k [n(r)]^{2/3} \right) \right), \quad (9)$$

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

Для того, чтобы расширить границы применимости получаемых результатов, целесообразно осуществить в уравнении (9) 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

$$\zeta = \frac{r}{r_s}. \quad (10)$$

Осуществив замену переменных, мы получили дифференциальное уравнение для безразмерной функции $f(\zeta) = \frac{n(\zeta)}{\bar{n}}$

$$A(f(\zeta) - f_+(\zeta)) = \frac{1}{\zeta} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta \frac{df(\zeta)^{2/3}}{d\zeta} \right), \quad (11)$$

где $\zeta = \frac{r}{r_s}$, $n_+(\zeta) = \bar{n}\theta\left(\frac{R}{r_s} - \zeta\right) = \bar{n}f_+(\zeta)$, параметр A – характеризующая систему константа, равная $A = \frac{3}{5c_k} 4\pi\bar{n}^{\frac{1}{3}}r_s^2$.

Результаты решения дифференциального уравнения

В данном разделе представлены результаты, полученные с помощью решения дифференциального уравнения, вывод которого описывается в главе (11). На рис.2 представлены электронная плотность для нити-«желе» с $r_s=3.97$ а.е. (что соответствует плотности валентных электронов Na) и радиусом $R=10$ а.е., находящегося в вакууме. Обращает на себя внимание характерная особенность, присущая всем поверхностным задачам (полуограниченные кристаллы, пленки, нити, кластеры), распределение электронной плотности не имеет резкого края, т.е. электроны проникают за пределы положительного фона ($r > R$), поэтому эффективный радиус нити оказывается больше радиуса положительного фона $R_{eff} = R + \delta(R)$.

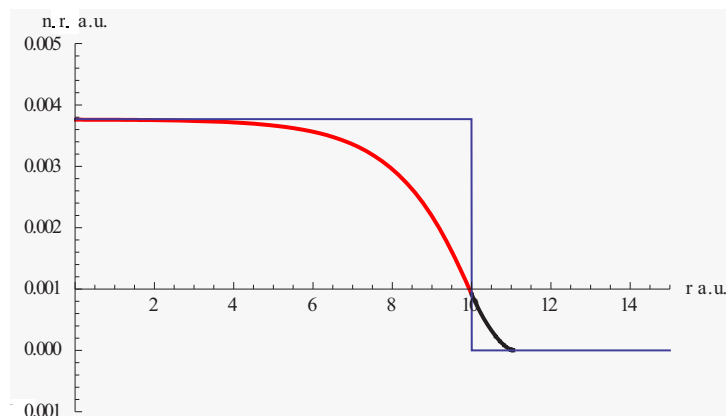


Рис. 2. Распределение электронной плотности Na.

Были получены результаты для других одновалентных щелочных металлов, таких как: Rb, K, Li, Ag, Au, Cu. На рис. 3 представлены распределения электронных плотностей для вышеупомянутых элементов соответственно, радиус нанонитей $R=10$ а.е.

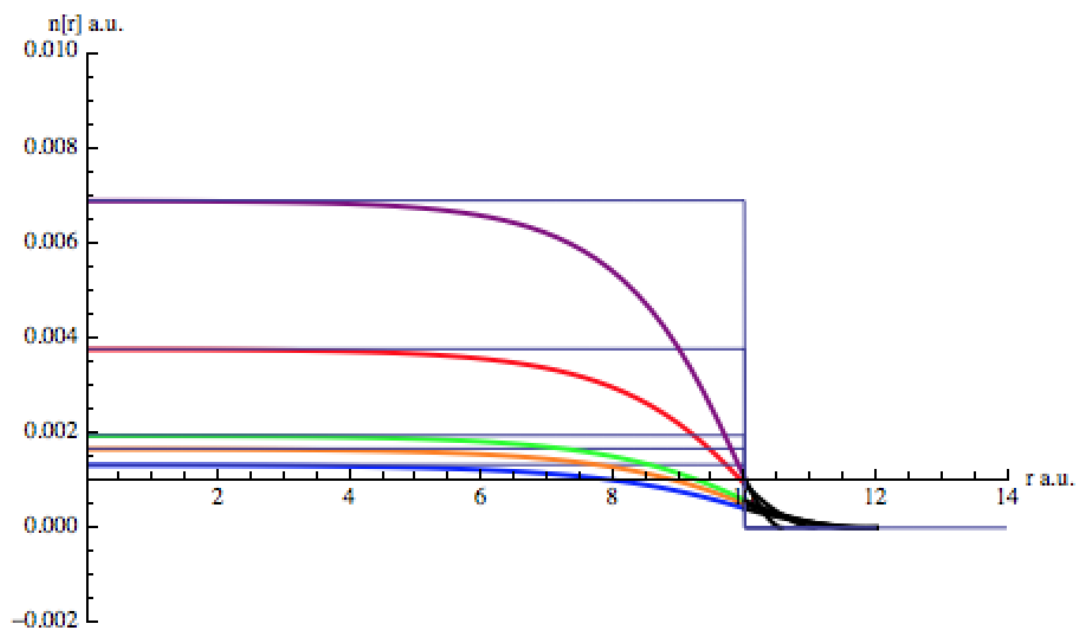


Рис. 3. Распределение электронной плотности для металлов:

Li, Na, K, Rb, Cs (сверху-вниз)

Распределение электронной плотности, как можно заметить, убывает на границе и выходит наружу, приводя к снижению кинетической энергии электронов. Размытие электронной плотности ограничено сопутствующим возрастанием потенциальной энергии. В результате вблизи границы фона образуется двойной заряженный слой атомных размеров. На рис. 4 представлено распределение электронной плотности на горизонтальной проекции цилиндрической нанонити Na.

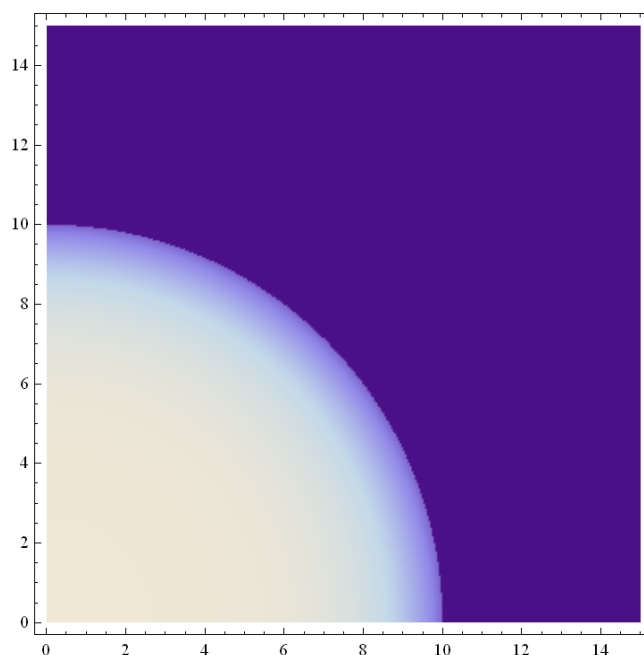


Рис. 4. Распределение электронной плотности Na в цилиндрической нанонити диаметром 10 а.е.

На рис. 7 представлено распределение потенциала для простых одновалентных металлов Li, Na, K, Rb, Cs. Вследствие туннелирования электронов за пределы металлической поверхности возникает дипольный электрический слой, заряды которого препятствуют дальнейшей «утечке» электронов. В результате потенциал такого дипольного электрического слоя V_D можно рассматривать как составную часть кулоновского потенциала электронов. Величина такого дипольного потенциала изменяется вследствие того, что ионы внешних атомных плоскостей смещаются из своих равновесных положений.

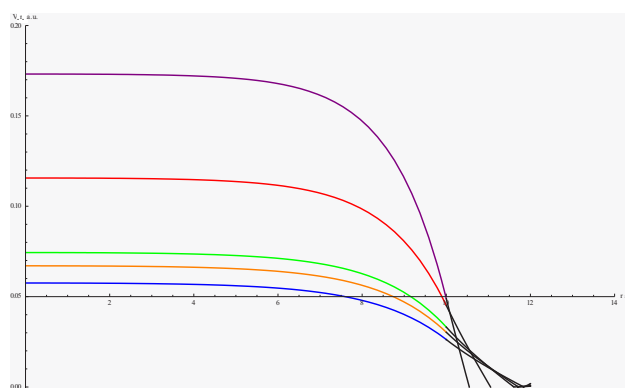


Рис. 7. Распределение потенциала для одновалентных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs
(сверху-вниз)

В таблице представлены результаты анализа полученных результатов и их сравнение с более ранними работами для исследования плоской поверхности полубесконечного простого металла.

Металл	n_a	R, a.u.	$n_+ (10^{-3} \text{ a.u.})$	E_f , eV	ϕ_e , eV	D, eV	DI, eV	ϕ_e , eV [4]	D, eV [4]	DI, eV [4]	DI, eV [3]
Na	1	10	3.77	1.30	1.85	3.15	1.25	2.93	6.04	0.799	0.511
Cs	1	10	1.33	0.67	0.88	1.55	0.71	2.64	4.22	0.256	-0.07
Rb	1	10	1.67	0.78	1.04	1.81	0.82	2.71	4.54	0.326	0.107
K	1	10	1.95	0.92	1.11	2.02	0.93	2.76	4.79	0.383	0.202
Li	1	10	6.92	1.30	3.41	4.71	1.39	3.11	7.84	1.54	1.02
Ag	1	10	8.73	1.31	4.21	5.52	1.20	3.19	8.70	1.97	2.02
Au	1	10	8.80	2.07	3.47	5.55	1.98	3.19	8.74	1.99	-
Cu	1	10	12.5	1.51	5.53	7.05	1.55	3.32	10.4	2.85	3.15
Ca	2	10	6.90	1.30	3.41	4.72	1.42	3.11	7.82	1.53	1.02
Zn	2	10	19.5	3.80	5.62	9.43	3.75	3.50	12.9	4.48	-
In	3	10	17.0	2.94	5.66	8.60	3.13	3.44	12.0	4.76	-
Ga	3	10	22.3	3.55	6.76	10.31	3.73	3.56	13.9	5.04	3.26
Al	3	8	26.9	3.17	8.51	11.68	2.91	3.64	15.3	5.98	3.78
Pb	4	10	19.4	2.83	6.57	9.40	3.05	3.50	12.9	4.46	0.33
Nb	5	8	41.6	5.21	10.4	15.62	5.01	3.81	19.5	8.82	-
W	6	8	56.2	3.34	15.7	19.1	3.24	3.91	23.0	11.37	5.00
Pd	8	10	12.9	2.40	4.76	7.16	2.56	-	-	-	-

Анализируя полученные результаты можно заметить, что полученные данные хорошо согласуются с более ранними результатами, рассчитанными для плоских поверхностей, которые могут рассматриваться как предельный случай нити бесконечного радиуса, что позволяет нам сделать вывод о том, что предложенный подход для нахождения распределения электронной плотности простых металлов применим для расчета характеристик поверхности металлических нанонитей.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что метод функционала плотности и модель однородного фона вполне применимы для рассмотрения электронной плотности наноразмерных нитей простых металлов. Полученные при решении выведенного дифференциального уравнения значения плотности $n(r)$ согласуются с результатами, полученными при вариационном расчете для полубесконечного кристалла.

Расчет высоты потенциального барьера проводился путем построения потенциала по полученному распределению электронной плотности, где высота ступеньки и есть потенциальный барьер. Сложность нахождения работы выхода заключалась в правильном выборе энергии Ферми. Решение рассчитывать энергию Ферми локально на границе металл-вакуум позволило получить хорошие качественные результаты для работы выхода электронов.

Наиболее существенной на данный момент остается проблема корректного учета обменно-корреляционного вклада в полную энергию основного состояния. Даже представленные в данной работе весьма грубые оценки показывают, что обменно-корреляционный вклад вносит хоть и незначительный вклад в энергию основного состояния, но позволяет учесть осцилляции плотности на границе, рассчитать более точно основные характеристики материала: высоту потенциального барьера, энергию ферми и работу выхода.

Список литературы

1. Сёмина Л.А. Изучение распределения электронной плотности в металлической нанотрубке в модели «желе» // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2013. №1. Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/authors/565887.html> (дата обращения 01.01.2013).
2. Hohenberg P., Khon W. Inhomogeneous electron gas // Physical review. 1964. V.136: B864-B871.
3. Цише П., Леман Г. Достижения электронной теории металлов. М.: Мир. 1984. 662 с.
4. Richard M. Martin. Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods. Cambridge: University Press. 2004. 624 p.
5. Smith J.R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals // Physical review. 1969. Vol. 181. № 2. P. 522.