

УДК 539.19+539.2

УЧЕТ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА ПРИ ОПИСАНИИ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ В МЕТОДЕ МНОГЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ

О. С. Еркович, А. М. Попова

(НИИЯФ)

Рассмотрена возможность анализа пространственного распределения электронного газа вблизи поверхности металла с учетом периодической структуры кристаллической решетки. В рамках формализма многочастичных функционалов плотности 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.

В настоящей работе рассматриваются возможности применения теории многочастичных функционалов плотности [1–3] для описания пространственной структуры электронного газа 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

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

(N — число частиц в системе). Энергия 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

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

где $T[n_2]$ — функционал кинетической энергии [3]:

$$\begin{aligned} T[n_2] &= \int d^3r_1 d^3r_2 t[n_2](r_1, r_2), \\ t[n_2](r_1, r_2) &= \\ &= \frac{1}{N-1} \text{Sp}_{\sigma\tau} \left\{ \frac{3}{10} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} n_2^{4/3}(r_1, r_2) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{960} (C(p_d))^{-1} ((\Delta_1 + \Delta_2) n_2(r_1, r_2)) + \\ &\quad + \frac{5}{1152} (C(p_d))^{-1} ((\nabla_1 n_2(r_1, r_2))^2 + \\ &\quad \left. + (\nabla_2 n_2(r_1, r_2))^2) n_2^{-1}(r_1, r_2) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

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.;

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

Здесь $j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$ — сферическая функция Бесселя первого порядка.

Было использовано адиабатическое приближение, предполагающее, что электронный газ 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

$$\begin{aligned} n_0^+(r) &= n\Theta(-z), \\ \Theta(x) &= \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0, \\ 1 & \text{при } x > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

(ось Oz направлена в вакуум по нормали к поверхности металла), и потенциала $V_1(r)$, созданного периодическим распределением 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 считалось чисто кулоновским: $W(r_1, r_2) = |r_1 - r_2|^{-1}$.

Подставляя в уравнение Эйлера–Лагранжа

$$\frac{\delta}{\delta n_2(r_1, r_2)} \left(E[n_2] - \mu_2 \int dr_1 dr_2 n_2(r_1, r_2) \right) = 0 \quad (3)$$

разложения $E[n_2]$, $n_2(r_1, r_2)$ и постоянной Лагранжа μ_2 в ряд теории возмущений и ограничиваясь двумя

первыми порядками, получим

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

где $\mu_2^{(1)}$ и $n_2^{(1)}(r_1, r_2)$ представляют собой 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 решетки с периодом a удобно рассматривать $n_1^+(r)$ в виде

$$n_1^+(r) = A \cos kx \cdot \cos ky \cdot \cos k(z + a/2) \Theta(-z) \quad (k = 2\pi/a), \quad (5)$$

совмещая координатные оси с цепочками атомов решетки. Такой выбор параметризации для $n_1^+(r)$ автоматически обеспечивает соблюдение электронейтральности металла в целом, а также приводит к удобству применения полученных результатов для описания любых кубических кристаллических решеток. При этом потенциал $V_1(r)$, определенный выражением

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

допускает аналитическое представление

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

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

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N-1}(V_1(r_1) + V_1(r_2)) + \frac{1}{N-1} \cdot \frac{2}{5} (18\pi^4)^{1/3} \times \\ & \times (C(p_d))^{-4/3} \left(n_2^{(0)}(r_1, r_2) \right)^{-2/3} n_2^{(1)}(r_1, r_2) = \mu_2^{(1)}, \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} n_2^{(1)}(r_1, r_2) = & \frac{5}{2} (18\pi^4)^{-1/3} (C(p_d))^{4/3} \left(n_2^{(0)}(r_1, r_2) \right)^{2/3} \times \\ & \times \left\{ \mu_2^{(1)} - (V_1(r_1) + V_1(r_2)) \right\}. \end{aligned}$$

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

$$n_2^{(1)}(r_1, r_2) = -\frac{5}{2} (18\pi^4)^{-1/3} (C(p_d))^{4/3} \left(n_2^{(0)}(r_1, r_2) \right)^{2/3} \times (V_1(r_1) + V_1(r_2)),$$

где потенциал $V_1(r)$ определен выражением (6), а для $n_2^{(0)}(r_1, r_2)$ могут использоваться результаты [2–4]. Амплитуда A осцилляций плотности положительного заряда ионов решетки может быть оценена с использованием периодических потенциалов кристаллической решетки, хорошо зарекомендовавших себя в теории рассеяния, 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.).

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 может быть представлена в виде суммы слагаемых вида (5). Потенциал $V_1(r)$, линейно зависящий от $n_1^+(r)$, также будет представим в виде суммы вкладов вида (6).

Предлагаемый подход позволяет обойтись без неизбежной в одночастичных подходах замены реального гамильтониана системы модельным, представляющим собой сумму одночастичных операторов. Такая замена, как правило, связана с внесением в физическую модель дополнительных, не всегда оправданных положений. Таким образом, рассмотренный в работе подход имеет особое значение для описания электронного газа в металлах [5, 6].

Литература

1. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М., Борзилов В.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. № 2. С. 33 (Moscow University Phys. Bull. 1994. No. 2. P. 31.).
2. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М. и др. // Там же. 1991. № 4. С. 42 (Ibid. 1991. No. 4. P. 39).
3. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М. // Там же. 1995. № 4. С. 33 (Ibid. 1995. No. 4. P. 29.).
4. Еркович О.С., Комаров В.В., Попова А.М. и др. // Там же. 1996. № 4. С. 77 (Ibid. 1996. N 4.).
5. Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. 1971. **B3**, No. 4. P. 1215.
6. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М., 1987.

Поступила в редакцию
07.05.97