

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ

В.Ю. Федорова

fedorovavyu@gmail.com

SPIN-код: 7367-5967

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Представлен выбор пробной функции электронной плотности в рамках теории функционала плотности для модели «желе», описывающей систему, состоящую из сферически симметричных наночастиц алюминия. Учитывается эффект, возникающий вблизи границы металл — среда, связанный с осцилляциями Фриделя. Поставлены условия для возможности использования заданной функции для дальнейших расчетов поверхностной энергии, работы выхода и других характеристик нанопорошка заданного металла. В рамках вариационного метода приведены численные расчеты необходимых коэффициентов и вариационных параметров для разных радиусов наночастиц с учетом средней электронной плотности алюминия, используемых для последующих расчетов энергетических характеристик.

Ключевые слова

Метод функционала плотности, нанопорошок, модель «желе», электронная плотность, вариационный метод, осцилляции Фриделя, уравнение Шредингера, потенциальная яма

Поступила в редакцию 23.05.2018

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Введение. Исследование характеристик нанопорошков является актуальным научным направлением, имеющим широкое практическое применение в области медицины, техники, энергетики и т. д. Анализ таких параметров системы, как поверхностная энергия, теплоемкость, работа выхода электронов требует знания функции распределения электронной плотности заданной системы и особенно ее поведения вблизи поверхности раздела металл — вакуум. Для решения поставленной задачи применен метод функционала плотности, хорошо зарекомендовавший себя для исследования свойств поверхности металлов в макроскопических образцах.

При описании многочастичных систем исследование распределения электронов путем решения уравнения Шредингера «из первых принципов» оказывается технически невозможным, требуя замены многочастичного гамильтониана системы взаимодействующих частиц модельным, представляющим собой сумму одночастичных слагаемых [1, с. 339], что требует введения в модель дополнительных предположений и ограничений, что может оказаться не вполне корректным в случае наночастиц, для которых электронный газ характеризуется значительной неоднородностью [2]. В качестве альтернативного подхода при описании системы можно применять метод функционалов плотности [1], явля-

ющийся обобщением метода Томаса — Ферми [3]. В основе этого метода лежит представление о том, что все наблюдаемые характеристики многоэлектронной системы могут быть представлены в виде функционалов электронной плотности (функции распределения электронов) $n(r)$:

$$n(r) = N \int \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N. \quad (1)$$

Функция плотности может быть получена исходя из вариационного принципа [1], который состоит в том, что функционал полной энергии основного состояния многоэлектронной системы минимизируется функцией плотности, соответствующей распределению электронов в основном состоянии системы. Таким образом, функция плотности для основного состояния системы может быть получена путем реализации вариационного расчета.

Для решения вариационной задачи необходимо осуществить выбор представления для функционала $E[n]$, учитывающего необходимость учета неоднородности электронного газа в приповерхностном слое, а также сконструировать класс пробных функций, на котором будет осуществлена вариационная процедура. Для решения последней задачи следует изучить критерии, которым должна удовлетворять функция электронной плотности для сферически симметричной металлической наночастицы.

Функционал полной энергии основного состояния системы может быть записан в виде [7]

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] + V_{xc}[n], \quad (2)$$

где $T[n]$ — функционал кинетической энергии системы; $U[n]$ — функционал энергии взаимодействия электрон — электрон; $V[n]$ — функционал энергии взаимодействия между электронами и ионами; $V_{xc}[n]$ — функционал обменно-корреляционная энергии.

Зная вид этих функционалов, можно сконструировать функционал $E[n]$ и осуществить вариационный расчет, для чего необходимо исследовать критерии, которым должна удовлетворять пробная функция электронной плотности, минимизирующая функционал энергии, т. е. описывающая основное состояние системы:

$$\min E[n] \rightarrow E_{gs}. \quad (3)$$

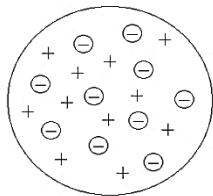


Рис. 1. Модель «желе»

Выбор пробной функции осуществляли для сферически симметричной наночастицы алюминия. Для описания наночастицы использовали модель «желе», хорошо описывающую свойства поверхностного слоя алюминия в макроскопических образцах. В рамках этой модели частицу рассматривали как сферу радиусом R , заполненную равномерно распределенным положительным зарядом, в поле которого находится электронный газ (рис. 1).

При выборе пробной функции должны быть, в первую очередь, учтены требования, вытекающие из определения функции электронной плотности (1):

1) непрерывность:

$$n_{in}(R) = n_{ex}(R);$$

2) гладкость:

$$\left. \frac{dn_{in}}{dr} \right|_{r \rightarrow R} = \left. \frac{dn_{ex}}{dr} \right|_{r \rightarrow R};$$

3) условие нормировки, обеспечивающее электронейтральность частицы:

$$\int_0^{\infty} n(r) d^3r = \frac{4}{3} \pi R^3 \bar{n},$$

где \bar{n} — средняя плотность положительного зарядового фона для данной частицы.

С учетом соображений симметрии можно утверждать, что функцию плотности $n(r)$ можно рассматривать как сферически симметричную и зависящую только от переменной r (расстояния от центра наночастицы).

На границе раздела металл — среда функция распределения положительного заряда скачкообразно изменяется, что, в соответствии с уравнением Пуассона, приводит к изменению второй производной от потенциала, в котором находится электронный газ. Следовательно, при конструировании пробной функции целесообразно рассматривать ее в виде

$$n(r) = \begin{cases} n_{in}, & r < R; \\ n_{ex}, & r > R. \end{cases}$$

Внутри системы электронная плотность $n_{in} \neq \bar{n}$. С учетом результатов, полученных при описании поверхностного слоя полубесконечного металла [8], а также с учетом асимптотического поведения решений уравнения Шредингера вблизи границы сферически симметричной потенциальной ямы конечной глубины можно считать, что $n_{in}(r) \sim b\{1 - \exp[-\lambda(R-r)]\}$. Учитывая результаты, полученные при численном моделировании распределения электронов вблизи границы потенциальной ямы методами самосогласованного поля [6, 9], приводящие к появлению вблизи границы ямы колебаний плотности, при конструировании пробной функции можно учесть этот эффект путем введения в функцию распределения множителя $\frac{\sin[\beta(R-r)]}{R-r}$. Колебания электронной плотности вблизи границ потенциальной ямы носят название осцилляций Фриделя [2, 3, 10] и могут оказать существенное влияние на характеристики поверхности металла, такие как работа выхода, высота потенциального барьера, поверхностная энергия и др. [3]. С учетом этих соображений простейший класс пробных функций, при-

годных для использования в рамках вариационного подхода в методе функционалов плотности, будет иметь вид

$$n_{in}(r) = b\{1 - \alpha \exp[-\lambda(R-r)]\} \frac{\sin[\beta(R-r)]}{R-r}. \quad (3)$$

Вне системы электронная плотность с учетом граничных условий

$$n_{ex}(r) = a \exp[-\lambda(r-R)] \frac{\sin[\beta(r-R)]}{r-R}. \quad (4)$$

Таким образом, функция электронной плотности для сферически симметричной металлической наночастицы может быть выбрана в виде

$$n(r) = \begin{cases} b\{1 - \alpha \exp[-\lambda(R-r)]\} \frac{\sin[\beta(R-r)]}{R-r}, & r < R; \\ a \exp[-\lambda(r-R)] \frac{\sin[\beta(r-R)]}{r-R}, & r > R, \end{cases} \quad (5)$$

где R — радиус частицы (системы); коэффициенты λ и β — вариационные параметры, минимизирующие функционал полной энергии. Связь между коэффициентами a , b и вариационными параметрами λ и β может быть найдена из условий (1)–(3). Численные расчеты вариационных параметров представлены в таблице.

Значения коэффициентов a и b и вариационных параметров λ и β
(коэффициент $\alpha = 1/2$, $\bar{n} = 26,9 \cdot 10^{-3}$ а.е.)

R , а. е.	a , а. е. ⁻³	b , а. е. ⁻³	λ , а. е. ⁻¹	$\beta \cdot 10^{-4}$, а. е. ⁻¹
188,97	0,99	1,97	2,79	9,45
377,95	1,04	2,08	2,13	8,24
566,92	1,10	2,19	4,87	4,96
755,89	1,27	2,54	3,88	7,17
944,86	1,37	2,73	2,56	3,81
1133,84	1,39	2,78	1,97	7,12
1322,81	1,41	2,83	3,06	7,57
1511,78	1,37	2,74	3,12	5,23
1700,75	1,47	2,95	1,56	8,73
1889,73	1,49	2,99	3,28	8,15

На рис. 2 представлены графики пробной функции электронной плотности для радиусов частиц от 10 до 100 нм, функция плотности представлена в масштабах атомных единиц. Графики построены в программной среде Spyder (Python 2.7).

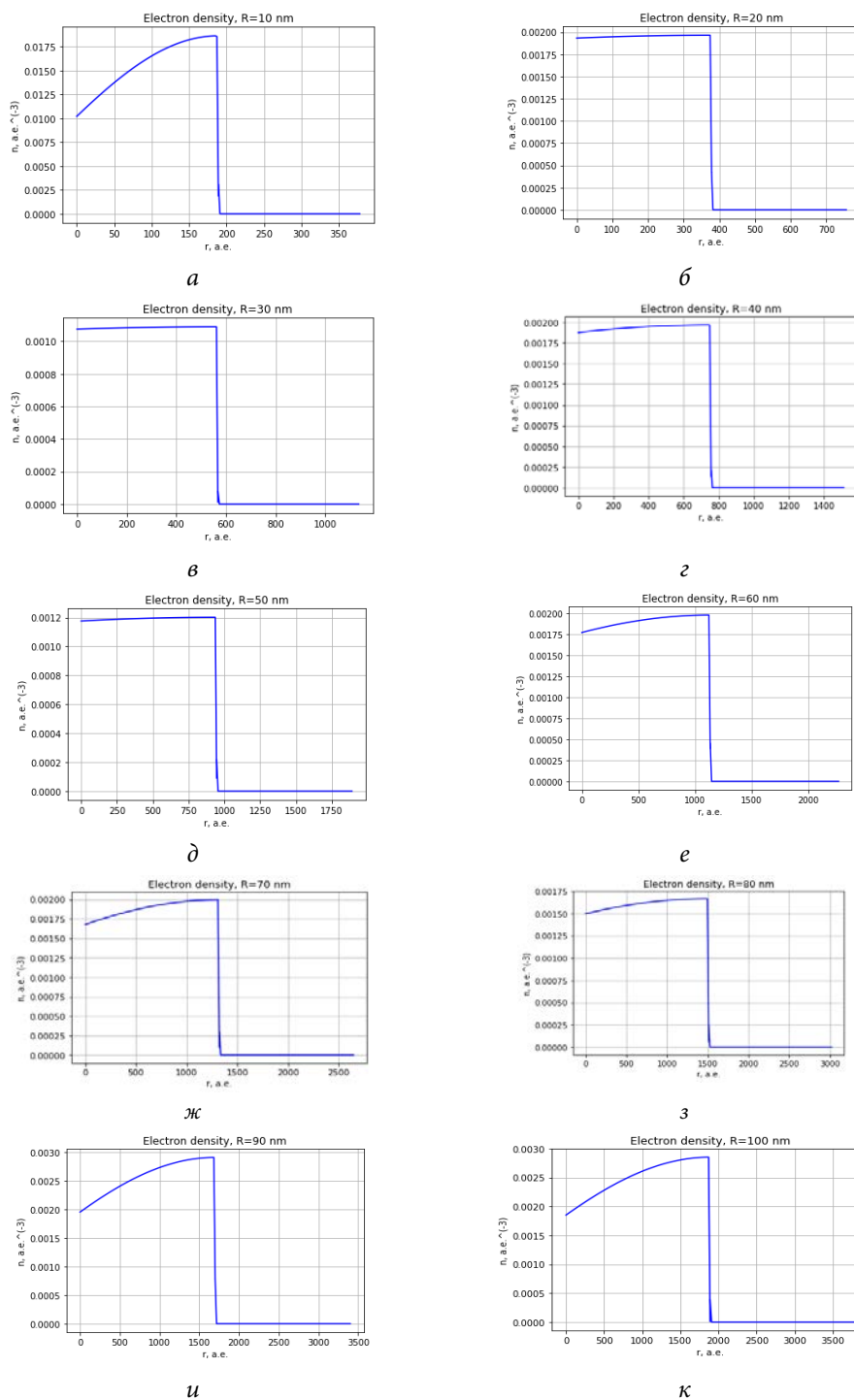


Рис. 2. Графики функции электронной плотности в модели желе для сферически симметричных частиц алюминия радиусом R :

a — $R = 10$ нм; $б$ — $R = 20$ нм; $в$ — $R = 30$ нм; $г$ — $R = 40$ нм; $д$ — $R = 50$ нм; $е$ — $R = 60$ нм;
 $ж$ — $R = 70$ нм; $з$ — $R = 80$ нм; $и$ — $R = 90$ нм; $к$ — $R = 100$ нм

Выводы. Проведено исследование критериев, которым должна удовлетворять пробная функция электронной плотности, используемая в вариационном расчете методом функционалов плотности и описывающая распределение электронов в сферически симметричной металлической наночастице в приближении модели «желе». Данную функцию можно использовать при расчетах полной энергии системы, поверхностной энергии и других наблюдаемых величин, характеризующих металлическую наночастицу.

Литература

- [1] Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. *УФН*, 2002, т. 172, № 3, с. 336–348.
- [2] Партенский М.Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности. *УФН*, 1979, т. 128, № 5, с. 69–106.
- [3] Сатанин А.М. *Введение в теорию функционала плотности*. Нижний Новгород, НГУ, 2009, 64 с.
- [4] Smith J.R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Physical Review*, 1969, vol. 181, no. 2, pp. 522–529.
- [5] Kiejna A., Wojciechowski K.F. *Metal surface electron physics*. Pergamon, 1996, 312 p.
- [6] Саркисов П.Д., Байков Ю.А., Мешалкин В.П. Метод самосогласованного поля в приближении Хартри двухэлектронных систем для различных электронных конфигураций. *Доклады академии наук*, 2008, т. 423, № 3, с. 331–335.
- [7] Mayer I. *Simple theorems, proofs and derivations in quantum chemistry*. Springer, 2003, 337 p.
- [8] Глушков В.Л., Еркович О.С. Характеристики поверхности щелочных металлов с учетом дискретности кристаллической решетки и фриделевских осцилляций электронной плотности. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2017, № 4, с. 75–89.
- [9] Мамонова М.В., Бартышева М.А. Учет осцилляций Фриделя при расчете распределения электронной плотности и поверхностной энергии металлов. *Вестник Омского университета*, 2010, № 2, с. 39–43.
- [10] Chaplik A.V., Kovalev V.M., Magarill L.I., Vitlina R.Z. Electrostatic screening and Friedel oscillations in nanostructures. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 2012, vol. 25, no. 3, pp. 699–709.

Федорова Валентина Юрьевна — студентка кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — Еркович Ольга Станиславовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION FUNCTION FOR METALLIC NANOPARTICLES WITHIN THE FRAMEWORK OF THE THEORY OF DENSITY FUNCTIONALS

V.Yu. Fedorova

fedorovavyu@gmail.com

SPIN-code: 7367-5967

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper presents the choice of the trial electron density function in the framework of the density functional theory for the jelly model describing a system consisting of spherically symmetric aluminum nanoparticles. The effect that occurs near the metal-environment boundary associated with Friedel oscillations is taken into account. The conditions for the possibility of using a given function for further calculations of the surface energy, work function, and other characteristics of the nanopowder of a given metal are set. Within the framework of the variational method, numerical calculations of the necessary coefficients and variational parameters for different radii of nanoparticles are given, taking into account the average electron density of aluminum used for subsequent calculations of energy characteristics.

Keywords

Density functional method, nanopowder, jelly model, electron density, variational method, Friedel oscillations, Schrödinger equation, potential well

Received 23.05.2018

© Bauman Moscow State Technical University, 2018

References

- [1] Kohn V. Electron material structure – wave functions and density functional. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336–348.
- [2] Partenskiy M.B. Self-consistent electron theory of a metallic surface. *UFN*, 1979, vol. 128, no. 5, pp. 69–106. (Eng. version: *Sov. Phys. Usp.*, 1979, vol. 22, no. 3, pp. 330–351.)
- [3] Satanin A.M. Vvedenie v teoriyu funktsionala plotnosti [Introduction to density functional theory]. Nizhniy Novgorod, UNN publ., 2009, 64 p.
- [4] Smith J.R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Physical Review*, 1969, vol. 181, no. 2, pp. 522–529.
- [5] Kiejna A., Wojciechowski K.F. Metal surface electron physics. Pergamon, 1996, 312 p.
- [6] Sarkisov P.D., Baykov Yu.A., Meshalkin V.P. Self-consistent field method in Hartree approximation of two-electron systems for different electron configurations. *Doklady akademii nauk*, 2008, vol. 423, no. 3, pp. 331–335.
- [7] Mayer I. Simple theorems, proofs and derivations in quantum chemistry. Springer, 2003, 337 p.
- [8] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Surface characteristics of alkali metals with the discrete lattice and Friedel oscillations of the electron density. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 4, pp. 75–89.

- [9] Mamonova M.V., Bartyшева M.A. Description of the influence of the Friedel oscillations in the calculation of the distribution of electron density and the surface energy of metals. *Vestnik Omskogo universiteta* [Herald of Omsk University], 2010, no. 2, pp. 39–43.
- [10] Chaplik A.V., Kovalev V.M., Magarill L.I., Vitlina R.Z. Electrostatic screening and Friedel oscillations in nanostructures. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 2012, vol. 25, no. 3, pp. 699–709.

Fedorova V.Yu. — Master's Degree student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — O.S. Erkovich, Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.