

БІНАРНА ФУНКЦІЯ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОНІВ НАПІВ ОБМЕЖЕНОГО МЕТАЛУ У МОДЕЛІ "ЖЕЛЕ"

Розраховано бінарну функцію розподілу електронів напівобмеженого металу при моделюванні іонної підсистеми однорідним фоном, який обмежений площиною. Досліджено зміну форми бінарної функції при наближенні одного з електронів до потенціального бар'єру, яким моделюється поверхневий потенціал.

The two-particle electron distribution function of semiconfined metal is calculated, where the ion subsystem is modeled by homogeneous positive background, confined by a surface plane. The change of the two-particle function is investigated when one of the electrons approaches the potential barrier modeling the surface potential.

Метод функціоналу густини у наближенні локальної густини та його різноманітні градієнтні форми [1-5] широко використовуються для дослідження властивостей поверхні твердого тіла. Проте швидка зміна електронної густини поблизу поверхні робить некоректним використання локальних або квазілокальних апроксимацій. Зокрема відомо, що ці наближення дають неточний опис обмінно-кореляційної дірки, коректно не враховують сили зображення. Крім того, вже довгий час ведуться дискусії щодо точності врахування обмінно-кореляційних ефектів при розрахунках поверхневої енергії в рамках таких наближень, оскільки обмінно-кореляційна частина поверхневої енергії є дуже чутливою щодо багато-частинкових ефектів [6].

У даній роботі на основі методу функціонального інтегрування розглядається задача розрахунку функцій розподілу електронів для моделі просторово-обмеженої системи, яка складається із електронів та однорідного додатного фону з плоскою поверхнею розділу. Проведено чисельні розрахунки унарної та бінарної функцій розподілу у випадку моделювання поверхневого потенціалу потенціальним бар'єром. Досліджено вплив потенціального бар'єру на форму бінарної функції розподілу електронів.

Гамільтоніан системи

Розглядаємо систему N електронів в об'ємі $V=SL$ у полі додатного неоднорідно розподіленого заряду із густиною

$$\rho(R) = \frac{2N}{SL} e\theta(-Z) + \Delta\rho(Z), \quad e>0, \quad (1)$$

де e – заряд електрона, $\Delta\rho(Z)$ – відхилення гус-

тини додатного заряду від однорідної. Зрозуміло, що таке відхилення зосереджене поблизу площини $z=0$ і фактично формус одночастинковий потенціал для електронів, який будемо називати поверхневим і моделювати його потенціальним бар'єром. Тобто поверхневий потенціал має такий вигляд:

$$V(z) = e \int d\vec{R} \frac{\Delta\rho(Z)}{|\vec{R}-\vec{r}|}. \quad (2)$$

Хвильову функцію електрона у полі поверхневого потенціалу $V(z)$ можна представити як добуток плоскої хвилі, яка відповідає за рух електрона, паралельний до площини xOy , і функції $\phi_\alpha(z)$, яка відповідає за перпендикулярний до площини xOy рух електрона, тобто

$$\Psi_{p,\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\vec{p}\vec{r}_\parallel) \phi_\alpha(z). \quad (3)$$

Ця хвильова функція задовольняє рівняння Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \Delta + V(z) \right] \Psi_{p,\alpha}(\vec{r}) = E_\alpha(\vec{p}) \Psi_{p,\alpha}(\vec{r}), \quad (4)$$

де $V(z)$ – поверхневий потенціал, $\hbar\vec{p}$ – імпульс електрона у площині xOy , $E_\alpha(\vec{p})$ – енергія електрона, m – його маса.

Оскільки поверхневий потенціал є невідомим, то будемо його моделювати потенціальним бар'єром скінченної висоти W :

$$V(z) = W\theta(z). \quad (5)$$

Гамільтоніан розглядуваної системи у представленні вторинного квантування, побудованому на функціях (3), має такий вигляд:

$$H = H_0 + \frac{1}{2SL} \sum_{\vec{q}, k} v_k(\vec{q}) \rho_k(\vec{q}) \rho_{-k}(-\vec{q}) - \frac{N}{2S} \sum_{\vec{q}} \frac{2\pi e^2}{q}, \quad (6)$$

де $H_0 = \sum_{\vec{p}, \alpha} E_{\alpha}(\vec{p}) a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{p}) a_{\alpha}(\vec{p})$ – гамільтоніан системи без врахування кулонівської взаємодії між електронами, $a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{p})$ та $a_{\alpha}(\vec{p})$ – оператори народження та знищення електрона у стані (\vec{p}, α) , $v_k(\vec{q}) = 4\pi e^2 / (q^2 + k^2)$ – Фур'є-образ кулонівської взаємодії, $\vec{q} = (q_x, q_y)$, $q_{x,y} = 2\pi m_{x,y} / \sqrt{S}$, $m_{x,y} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $k = 2\pi n / L$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\rho_k(q) = \sum_{p, \alpha, \alpha'} \langle \alpha | \exp(-ikz) | \alpha' \rangle a_{\alpha}^{\dagger}(p) a_{\alpha'}(p - q)$ – змішане Фур'є-представлення локальної густини електронів, крім того, використано стандартне позначення:

$$\langle \alpha | \dots | \alpha' \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \phi_{\alpha}^*(z) \dots \phi_{\alpha'}(z). \quad (7)$$

Штрих біля суми означає відсутність доданків із $q=0$ за рахунок умови електронейтральності.

Функції розподілу електронів

Розрахуємо унарну та бінарну функції розподілу електронів. Для цього скористаємося боголюбівським означенням s -частинкової функції розподілу $F_s(r_1, \dots, r_s)$ [7]:

$$F_s(r_1, \dots, r_s) = V^s \frac{Sp_{1, \dots, s} \cdot e^{-\beta(H - \mu N)}}{Sp \cdot e^{-\beta(H - \mu N)}}, \quad (8)$$

де r_i – радіус вектор i -го електрона, μ – хімічний потенціал, $\beta = 1/\theta$, θ – термодинамічна температура.

Операція $Sp_{1, \dots, s}$ для довільного оператора $A(r_1, \dots, r_s)$ означає таке:

$$Sp_{1, \dots, s} \{A\} = \int dr_{s+1} \dots \int dr_N \sum_f \phi_f^*(r_1, \dots, r_N) \times \times A(r_1, \dots, r_N) \phi_f(r_1, \dots, r_N), \quad (9)$$

де $\{\phi_f(r_1, \dots, r_N)\}$ – функції довільного повного набору.

У праці [8] отримано для s -частинкової функції розподілу $F_s(r_1, \dots, r_s)$ електронів такий вираз:

$$F_s(r_1, \dots, r_s) = CF_s^0(r_1, \dots, r_s) \times \times \exp \left[\frac{\beta}{2S} \sum_{x, k_1, k_2} \Delta M_{k_1, k_2}^{(s)}(x, -x) g_{k_1, k_2}(x) \right], \quad (10)$$

$$x = (q, \nu), \quad \nu = \frac{2\pi}{\beta} n', \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

$$F_s^0(r_1, \dots, r_s) = V^s \frac{Sp_{1, \dots, s} \cdot \exp[-\beta(H_0 - \mu N)]}{Sp \cdot \exp[-\beta(H_0 - \mu N)]}$$

s -частинкова функція розподілу без врахування кулонівської взаємодії між електронами, C – константа нормування, $g_{k_1, k_2}(x)$ – ефективний потенціал взаємодії між електронами, який визначається так:

$$\left(\frac{\beta}{S} \hat{g}(x) \right)_{k_1, k_2}^{-1} = \left(\frac{\beta}{SL} v_{k_1}(q) \right)^{-1} \delta_{k_1 + k_2, 0} - M_{k_1, k_2}(x, -x), \quad (11)$$

де $\hat{g}(x) = \|g_{k_1, k_2}(x)\|$, а $M_{k_1, k_2}(x, -x) = i^2 \langle T \rho_{k_1}(x) \rho_{k_2}(-x) \rangle_c$ – кумулянтне середнє [8], операція $\langle \dots \rangle$ означає:

$$\langle \dots \rangle = \frac{Sp \cdot (\exp[-\beta(H - \mu N)] \dots)}{Sp \cdot \exp[-\beta(H - \mu N)]}, \quad (12)$$

причому усереднення в (12) відбувається по гамільтоніану усієї системи. Розрахунки середнього $M_{k_1, k_2}(x, -x)$ проведено у праці [9]. $\Delta M_{k_1, k_2}^{(s)}(x, -x)$ означене так:

$$\Delta M_{k_1, k_2}^{(s)}(x, -x) = i^2 \langle T g_{k_1}(x) g_{k_2}(-x) \rangle_0^{(s)} - i^2 \langle T g_{k_1}(x) g_{k_2}(-x) \rangle_0, \quad (13)$$

$$\text{де } \langle \dots \rangle_0^{(s)} = \frac{Sp_{1, \dots, s} (\exp[-\beta(H_0 - \mu N)] \dots)}{Sp_{1, \dots, s} \exp[-\beta(H_0 - \mu N)]}, \quad (14)$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{Sp (\exp[-\beta(H_0 - \mu N)] \dots)}{Sp \exp[-\beta(H_0 - \mu N)]}. \quad (15)$$

$$g_k(x) = \frac{1}{\beta} \int d\beta' e^{i\nu\beta'} g_k(q; \beta'), \quad (16)$$

$$g_k(q; \beta') = e^{\beta' H_0'} g_k(q) e^{-\beta' H_0'}$$

У праці [8] показано, що унарна ($s=1$) функція розподілу електронів має вигляд ($\theta \rightarrow 0, \nu=0$):

$$F_1(z) = CF_1^0(z) \exp \left[- \frac{\partial F_1^0(z) / \partial \mu}{F_1^0(z)} \times \times \frac{1}{S} \sum_q g(q, \nu=0; z, z) \right], \quad (17)$$

а бінарна ($s=2$) – такий:

$$F_2(r_1, z_1, z_2) = F_1(z_1) F_1(z_2) \frac{F_2^0(r_1, z_1, z_2)}{F_1^0(z_1) F_1^0(z_2)} \times \times \exp \left[- \frac{\partial (F_1^0(z_1)) F_1^0(z_2) / \partial \mu}{2F_2^0(r_1, z_1, z_2)} \times \right]$$

$$\times \frac{1}{S} \sum_q e^{iqz} g(q, v=0 | z_1, z_2) \Big], \quad (18)$$

де $g(q, v=0 | z_1, z_2)$ – екранований потенціал між-електронної взаємодії в (q, z) -представленні:

$$g(q, v=0 | z_1, z_2) = \sum_{k_1, k_2} e^{ik_1 z_1 + ik_2 z_2} g_{k_1, k_2}(q | v=0). \quad (19)$$

Розрахунок екранованого потенціалу міжелектронної взаємодії проведено у праці [9].

Результати розрахунків та обговорення

На рис.1, 2 представлено наші розрахунки бінарної функції розподілу електронів при моделюванні поверхневого потенціалу потенціальною сходиною висоти $W=2\mu_0$, де μ_0 – хімічний потенціал системи електронів без врахування кулонівської взаємодії. З рис.1 видно, що бінарна функція має мінімум при $r_{\parallel} \rightarrow 0, z_1 \rightarrow z_2$, що є наслідком кулонівського відштовхування між електронами та неможливістю перебування двох електронів в одній точці. Спадання функції $F_2(r_{\parallel}, z_1, z_2)$ в цій області є більш швидким, ніж у випадку врахування лише обмінних ефектів [10]. При наближенні одного з електронів до потенціального бар'єру (площина $z_1=0$) бінарна функція розподілу електронів в області

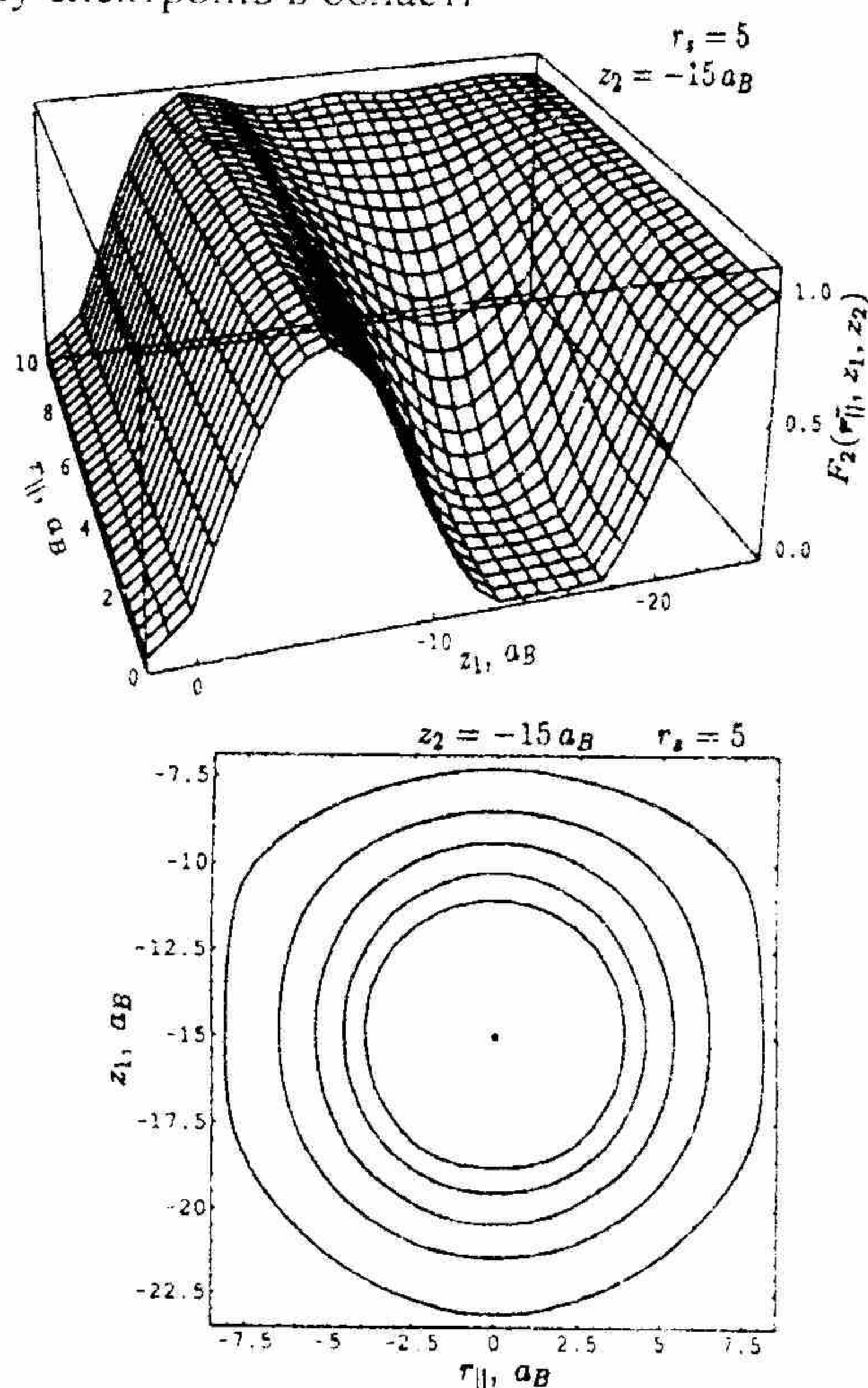


Рис.1. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{\parallel}, z_1, z_2 = -15 a_B)$ при $r_s = 5$.

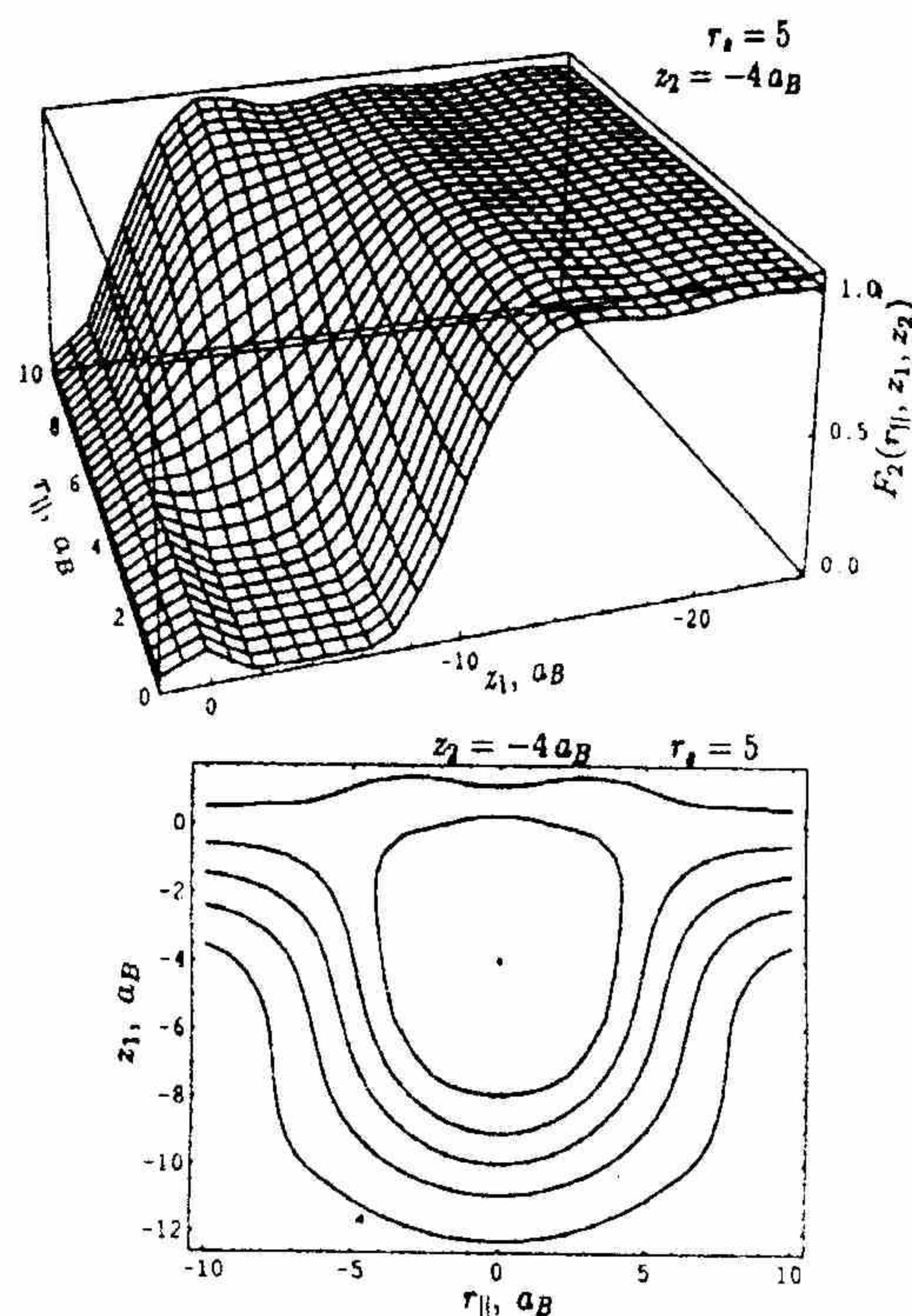


Рис. 2. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{\parallel}, z_1, z_2 = -4 a_B)$ при $r_s = 5$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys.Rev. – 1964. – **136**, No.3B. – P.B864-B871.
2. Kohn W., Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys.Rev. – 1965. – **140**, No.4A. – P.A1133- A1138.
3. Lang N.D., Kohn W. Theory of metal surfaces: charge density and surface energy // Phys.Rev. B. – 1970. – **1**, No.1. – P.4555- 4567.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys Rev. Lett. – 1996. – **77**, No.18. – P.3865- 3868.
5. Perdew J.P., Kurth S., Zupan A., Blaha P. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation // Phys Rev.Lett. – 1996. – **82**, No.12. – P.2544- 2547.
6. Nekovee M., Pitarke J.M. Recent progress in the computational many-body theory of metal surfaces. – 2000. – (Preprint cond-mat: №0012116).
7. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. – Киев: Наукова думка, 1970. – Т.2.
8. Костробій П.П., Маркович Б.М. – Львів, 2002. – (Препр. / ІФКС НАН України: ISMP-02-03U). Подано в Журн. Фіз. Досл.
9. Костробій П.П., Маркович Б.М. – Львів, 2002. – (Препр. / ІФКС НАН України: ISMP-02-02U). Подано в Журн. Фіз. Досл.
10. Moore I.D., March N.H. Density matrices and exchange hole for metal surfaces // Ann.Phys. (N.Y) – 1976. – **97**. – P.136-159.