

На правах рукописи

Глушков Владимир Леонидович

**Расчет поверхностных характеристик металлов
методом функционалов плотности**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Еркович Ольга Станиславовна

Официальные оппоненты: **Кондаков Олег Викторович**
доктор физико-математических наук,
доцент, ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», профессор кафедры физики

Чаусов Денис Николаевич
кандидат физико-математических наук,
доцент, ГОУВО МО «Московский государственный областной университет», заведующий учебно-научной лабораторией теоретической и прикладной нанотехнологии

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита диссертации состоится «19» декабря 2018 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>

Автореферат разослан «___» 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Лоскутов С. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка теоретических подходов описания и изучения физической природы свойств материалов является актуальным научным направлением. В число первоочередных задач в физике на ближайшие годы непременно входит изучение свойств поверхностей твердых тел и жидкостей. Задачи изучения поверхностных свойств диктуются не только логикой развития теоретических и экспериментальных методов, но главным образом потребностями практики, поскольку значительная часть различных технологических процессов определяется элементарными явлениями на поверхности. Увеличение интереса к данной области исследования также вызвано широким развитием количественных методов исследования структуры поверхностного слоя, созданием и длительным сохранением атомарно-чистой поверхности, построением разнообразных моделей и методов количественной интерпретации экспериментальных данных, расширением и большой значимостью приложений поверхностных исследований, и главным образом, технологий обработки материалов.

Решение фундаментальной задачи определения функции плотности электронного газа вблизи поверхности раздела «металл-вакуум» позволяет предсказать количественные характеристики металла, наблюдаемые в результате эксперимента, что, в свою очередь, позволяет оценить состояние поверхности и осуществлять планирование экспериментов, из которых наибольшей практической значимостью обладают исследования в области микро- и наноэлектроники.

Расхождение теоретически рассчитанных значений поверхностных характеристик и их экспериментальных оценок для металлов с высокой плотностью электронного газа требует усовершенствования методов расчета этих характеристик, поскольку именно эти металлы представляют наибольший практический интерес.

Практическая ценность результатов численного моделирования свойств поверхности металла требует оптимизации расчетных методов исходя из необходимости использования полученных результатов для решения прикладных задач физики конденсированного состояния.

Теоретическое описание поверхностей твердых тел является непростой задачей по причине резкой неоднородности переходного слоя: внутри объема металла распределение атомов приводит к плавному изменению плотности электронов, тогда как рядом с границей плотность спадает от объемного значения до нуля на расстояниях порядка размеров атома, трансляционная симметрия кристалла нарушается в направлении, нормальном к поверхности. Несмотря на успешное описание поверхности ряда простых металлов и модельных систем, значения поверхностных характеристик, полученных данным методом, и их экспериментальные оценки зачастую сильно расходятся между собой. В связи с этим представляется актуальной задачей разработка методов расчета электронной структуры поверхности металла для определения параметров, характеризующих ее свойства.

К настоящему моменту разработаны разные подходы описания поверхности. Одним из наиболее плодотворных методов описания сильно неоднородных электронных систем выступает метод функционала плотности. Причиной такого широкого применения выступает весьма успешный баланс между точностью вычислений и вычислительными затратами, проведенными для систем состоящих из большого числа частиц. Использование формализма данного метода позволило значительно упростить математические вычисления путем перехода от нахождения волновой функции к работе с функциями плотности.

В методе функционала плотности центральную роль занимает определение пространственного распределения электронной плотности. Для поверхности металла вид функции распределения плотности, который основан на решении самосогласованных уравнений, но в то же время принимающий простую аналитическую форму, допускающую поиск вариационных коэффициентов из минимизации функционала энергии системы, находящейся в основном состоянии, можно считать оптимальным видом распределения электронной плотности. Аналитический вид функции распределения электронной плотности открывает широкие возможности ее использования для теоретического исследования взаимодействия различных видов излучения и высокотемпературной плазмы с поверхностью металла.

Целью работы является теоретическое исследование электронной структуры и поверхностных свойств металлов в рамках метода функционалов плотности, с учетом дискретного вклада кристаллической решетки и градиентных вкладов в функционал поверхностной энергии системы, получение критериев выбора функции электронной плотности и вида функционала поверхностной энергии, используемых для расчета наблюдаемых характеристик поверхности металла.

В качестве конкретных целей данной работы были сформулированы следующие задачи:

- выявление новых типов пробных функций распределения электронной плотности на границе раздела «металл-вакуум» и определение оптимального вида этой функции в рамках метода функционалов плотности;
- выполнение расчета поверхностных характеристик металла, соответствующих функции электронной плотности, учитывающей осцилляции Фриделя, на примере щелочных металлов;
- определение влияния дискретности ионного остова на распределение электронной плотности, поверхностную энергию, работу выхода и высоту потенциального барьера;
- расчет вариационных коэффициентов оптимальной пробной функции распределения электронной плотности с учетом градиентных вкладов

в функционал поверхностной энергии системы, находящейся в основном состоянии;

- определение поверхностной энергии металла, работы выхода и высоты потенциального барьера следующих металлов: K, Na, Li, Pb, Al, Cu, с учетом дискретности кристаллической решетки и градиентных вкладов в функционал поверхностной энергии.

Научная новизна заключается в том, что в ней **впервые**

- проведен расчет электростатического, кинетического, обменного и корреляционного вкладов в функционал поверхностной энергии металла для пробной функции плотности, учитывающей осцилляции Фриделя;
- предложена оптимальная пробная функция распределения электронной плотности вблизи поверхности раздела «металл – вакуум» и рассчитаны соответствующие вариационные коэффициенты для следующих металлов: K, Na, Li, Pb, Al, Cu;
- получены значения поверхностной энергии, работы выхода электрона и высоты потенциального барьера для электронов для функции плотности с осцилляциями Фриделя;
- найден вклад ориентации кристаллической решетки и градиентных поправок в поверхностные характеристики для оптимальной функции распределения электронной плотности вблизи поверхности металла.

Теоретическая и практическая значимость. В рамках метода функционала плотности проведено исследование влияния вида пробных функций плотности, на поверхностные характеристики. На основании полученных критериев осуществлен выбор оптимального распределения электронной плотности, являющейся комбинацией самосогласованного и вариационного расчета пробной функции. Установлено, что колебания плотности у поверхности металла оказывают существенное влияние на значения поверхностных характеристик. Рассчитаны значения поверхностных характеристик для оптимальной функции плотности, а также их зависимость от ориентации кристаллической решетки и учета градиентных вкладов разных порядков в функционал поверхностной энергии системы, находящейся в основном состоянии. Практическая значимость исследования состоит в определении значений поверхностных характеристик, которые могут быть найдены в рамках метода функционалов плотности с использованием оптимальной функции распределения электронной плотности, и исследовании процессов, протекающих на свободной поверхности металлов и упорядоченных сплавов. Полученные результаты, в том числе функция распределения электронной плотности, могут быть использованы при исследовании процессов взаимодействия излучения с веществом, в частности, при описании элементарных процессов, происходящих на границе раздела металл-плазма, а

также при описании воздействия электромагнитного излучения высокой мощности на поверхность металла.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты расчета и анализ поверхностных характеристик металлов при использовании новых пробных функций распределения электронной плотности на границе раздела «металл-вакуум»;
- результаты определения вида функции плотности, учитывающей осцилляции Фриделя и вычисление соответствующих ей поверхностных характеристик, на основе которых делается выбор оптимальной функции распределения;
- результаты расчета значений поверхностной энергии и других характеристик поверхности для выбранной пробной функции, с учетом дискретности кристаллической решетки, вклад которой оказывает значимое влияние на поверхностное распределение электронов;
- результаты расчета поверхностной энергии металлов, показывающие, что учет градиентных вкладов в функционал поверхностной энергии системы является существенным для определения пробной функции плотности и позволяет значительно улучшить согласие расчетных значений поверхностных характеристик с экспериментальными данными.

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью и эффективностью теоретических методов, положенных в основу теории функционала плотности, подтверждается хорошим согласием вычисленных значений поверхностных характеристик металлов с доступными экспериментальными и расчетными данными других авторов.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались: на шестой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2011); на «Международной конференции–конкурсе молодых физиков 2012»; на Всероссийской научно методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах» (Санкт-Петербург, 2012.); на седьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2013); на восьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2015), на восьмой Международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в журналах, включённых в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 1 статья в электронном издании, 6 публикаций в сборниках материалов всероссийских

научных конференций. В опубликованных работах достаточно широко представлены материалы диссертации. Список статей приводится в конце авторефера.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в постановке задач, поиске и разработке оптимальных методов решения, анализе и интерпретации результатов, написании статей, представлении результатов работы на всероссийских конференциях. Постановка задач и обсуждение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы по теме диссертационного исследования. Общий объем составляет 122 страницы, включая 45 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 127 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели, дана краткая характеристика глав диссертации, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна полученных выводов.

Первая глава диссертации носит обзорный характер. В ней представлен обзор общих теоретических методов решения многоэлектронной задачи, в основе которых лежит метод функционала плотности. Основным объектом рассмотрения в данном разделе являются однокомпонентные не зависящие от ориентации спина электронные системы в основном состоянии, для которых проанализированы методы исследования обменно-корреляционных эффектов, а также методы нахождения функции электронной плотности системы большого числа взаимодействующих частиц. В обзоре также представлены способы описания поверхности металла. Последовательно представлено развитие методов вычисления электронной структуры на границе раздела «металл-вакуум».

Вторая глава посвящена применению метода функционалов плотности к поверхности металла. В методе функционала плотности энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц во внешнем поле можно представить в виде однозначного функционала плотности $n(\vec{r})$. Основываясь на теореме Хоэнберга-Кона и минимизируя функционал энергии, можно определить истинное распределение частиц в системе. Использование такого подхода позволяет определить основные характеристики системы, не прибегая к исследованию ее точной волновой функции, что значительно упрощает численные расчеты.

Вид профиля электронной плотности на поверхности металла играет важную роль в описании поверхностных характеристик металлов. Для определения распределения электронной плотности можно использовать метод пробных функций. Суть метода состоит в том, что электронная плотность аппроксимируется или представляется в виде известной простой функции с набором вариационных параметров $n(x, \beta_i)$, которые находят с помощью метода функционала плотности. Используя метод пробных функций, поверхностные характеристики металлов можно выразить непосредственно через вариационные параметры, что полезно при определении их значений.

При рассмотрении поверхности в рамках модели однородного фона, исходя из симметрии задачи, пробная функция должна быть одномерной, непрерывной вместе со своими производными на всей области определения. Профиль электронной плотности также должен удовлетворять асимптотическим условиям $\lim_{x \rightarrow -\infty} n(x) = n_0$ и $\lim_{x \rightarrow +\infty} n(x) = 0$. Важным условием, которому обязаны удовлетворять пробные функции электронной плотности, является условие электронейтральности $\int_{-\infty}^{\infty} (n(x, \beta_i) - n_{ion}(x)) dx = 0$. Наиболее

часто используемой функцией распределения выступает экспоненциальная функция распределения (значение электронной плотности изменяются по экспоненциальному закону в зависимости от расстояния до границы раздела металл-вакуум).

В качестве пробных функций распределения электронной плотности у поверхности металла были выбраны следующие функции:

$$n_1(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} \frac{1}{(1-x)^{a_1}} \right) \theta(-x) + \frac{1}{2} \frac{1}{(1+x)^{a_1}} \theta(x) \right], \quad (1)$$

$$n_2(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{a_{2L}}{(b_{2L}x-1)^2} \right) \theta(-x) + (1-a_{2L}) e^{-a_{2R}x} \theta(x) \right], \quad (2)$$

$$n_3(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{a_{3L} \cos(b_{3L}x - c_{3L})}{(b_{3L}x-1)^2 \cos(c_{3L})} \right) \theta(-x) + (1-a_{3L}) e^{-a_{3R}x} \theta(x) \right]. \quad (3)$$

Выбор функции, основанной на решении самосогласованных уравнений – $n_3(x)$. Она имеет колебания плотности, затухающие вглубь металла (осцилляции Фриделя) и экспоненциальным уменьшением $n(x)$ в вакууме. Вид функции $n_2(x)$ совпадает с видом функции $n_3(x)$, за исключением осцилляций, исследование такой зависимости связано с необходимостью оценки влияния колебаний электронной плотности вблизи поверхности металла.

Параметризованная пробная функция плотности $n(x, \beta_i)$ может быть найдена в рамках метода функционала плотности путем минимизации основной

энергии системы $E[n(x, \beta_i)]$ неоднородного электронного газа. Поскольку полная энергия полубесконечного кристалла оказывается бесконечной, вариационная процедура может быть осуществлена для поверхностной энергии σ , минимум которой достигается при тех же условиях, что и минимум функционала полной энергии основного состояния системы. Поверхностная энергия, также как и полная энергия системы, может быть представлена в виде суммы электростатического, кинетического и обменно-корреляционного вкладов

$$\sigma_0[n] = \sigma_{es}[n] + \sigma_{kin}[n] + \sigma_x[n] + \sigma_c[n]. \quad (4)$$

В рамках модели однородного фона вклад электростатической энергии

$$\sigma_{es} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(x) (n_i(x) - n_{ion}(x)) dx, \quad (5)$$

где $\varphi_i(x)$ - электростатический потенциал, создаваемый выбранной функцией распределения электронов и фоном положительного заряда.

Вклад кинетической энергии для пробных функций распределения рассчитывался в виде суммы кинетической части поверхностной энергии однородного электронного газа и поправки на неоднородность электронного газа

$$\sigma_{kin} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(n_i(x)^{\frac{5}{3}} - n_{ion}(x)^{\frac{5}{3}} \right) dx + \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\nabla n_i(x)|^2}{n_i(x)} dx \quad (6)$$

Обменная и корреляционная энергии рассчитаны в приближении локальной плотности

$$\sigma_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(n_i(x)^{\frac{4}{3}} - n_{ion}(x)^{\frac{4}{3}} \right) dx, \quad (7)$$

$$\sigma_c = 0.056 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{n_i(x)^{\frac{4}{3}}}{0.079 + n_i(x)^{\frac{1}{3}}} - \frac{n_{ion}(x)^{\frac{4}{3}}}{0.079 + n_{ion}(x)^{\frac{1}{3}}} \right) dx \quad (8)$$

Расчет проводился для ряда щелочных металлов (малая концентрация свободных электронов), диапазон изменения электронной плотности от $n_0=0.00133$ до $n_0=0.00692$ в атомной системе единиц (а.с.е.). Полученные результаты расчетов составляющих поверхностной энергии щелочных металлов (Таблица 1) демонстрируют, что при высоких электронных плотностях доминирующим вкладом является кинетическая энергия; в случае невысоких плотностей основной вклад дает обменный и корреляционный функционал. Электростатическая энергия дает относительно небольшое вложение по сравнению с остальными составляющими энергии поверхности металла. Вклад кинетической энергии в поверхностную энергию оказывается

отрицательным из-за влияния выхода электронов за пределы кристаллической решетки. Однако для металлов с высокой плотностью ($r_s < 2,3$) преобладает вклад кинетической энергии, что приводит к нефизической отрицательной поверхностной энергии, которая соответствует случаю самопроизвольного раскалывания металла. Из данного факта следует, что модель однородного фона нуждается в существенной корректировке, состоящей в первую очередь в переходе от непрерывного распределения заряда ионов к учету дискретного распределения ионов в кристаллической решетке.

Таблица 1.

Значения поверхностной энергии щелочных металлов (а. е.)
для пробных функций плотности (σ_p - экспериментальное значение).

Значение электронной плотности	Поверхностная энергия				
	$\sigma_{exp} \cdot 10^{-5}$	$\sigma_1 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_2 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_3 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_p \cdot 10^{-5}$
Cs $n_0=0.00133$	3,17	4,00	4,19	3,00	6,10
Rb $n_0=0.00167$	3,87	4,94	5,19	3,67	7,51
K $n_0=0.00195$	4,42	5,68	6,06	4,30	9,31
Na $n_0=0.00377$	7,09	9,77	11,40	6,86	16,76
Li $n_0=0.00692$	8,42	13,94	20,64	8,31	33,53

Найденные распределения электронной плотности позволяют рассчитать поверхностные характеристики металла, такие как работа выхода, высота потенциального барьера, электростатический барьер и другие. Поверхностные характеристики зависят от вариационной производной $\delta\sigma[n]/\delta n$ функционала поверхностной энергии $\sigma[n]$, а не от значения $\sigma[n]$. Этим объясняется тот факт, что полученная поверхностная энергия только по порядку величины совпадает с ее экспериментальным значением, в то время как работа выхода и высота потенциального барьера существенно лучше соответствуют результатам эксперимента. На Рисунке 1 и Рисунке 2 представлены зависимость работы выхода и высоты потенциального барьера от радиуса Вигнера-Зейтца для пробных функций распределения электронной плотности. Треугольными точками на графике обозначены экспериментальные значения работы выхода для щелочных металлов.

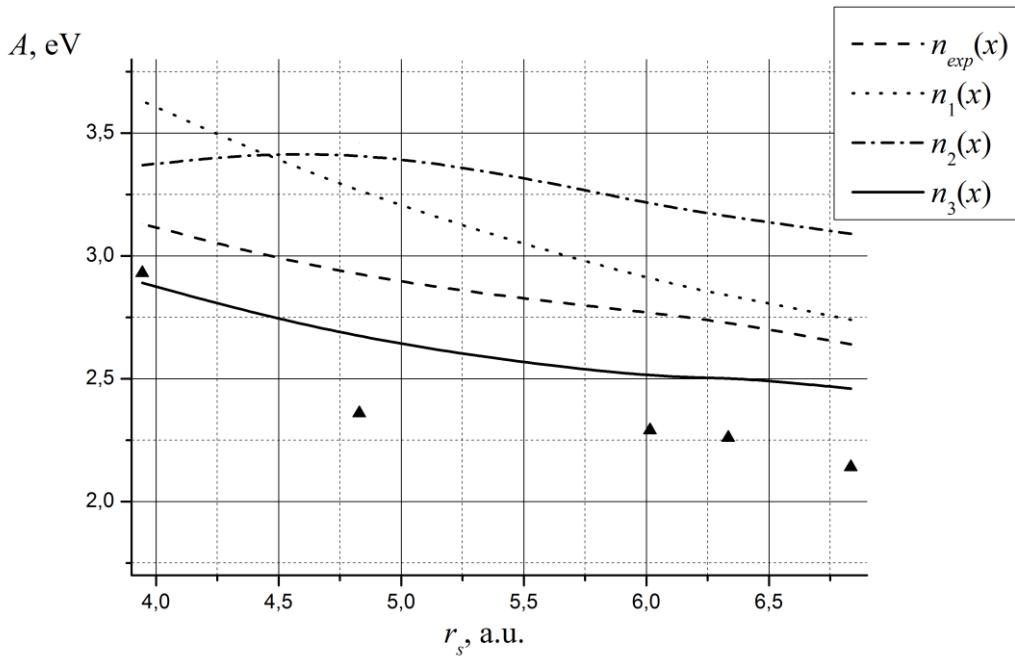


Рисунок 1. Зависимость работы выхода от радиуса Вигнера-Зейтца для пробных функций распределения электронной плотности

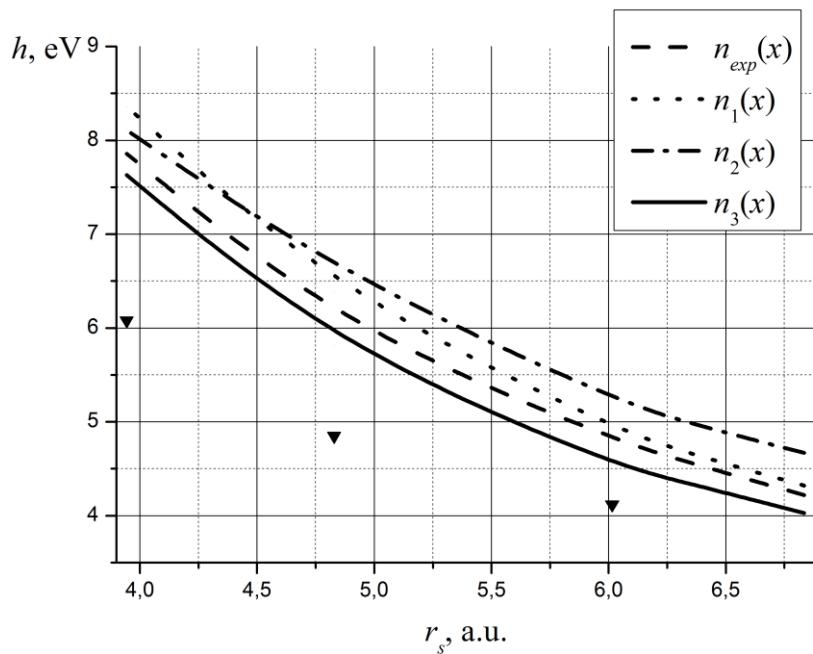


Рисунок 2. Зависимость высоты потенциального барьера от радиуса Вигнера-Зейтца для пробных функций распределения электронной

Из расчета работы выхода в рамках модели однородного фона следует, что по мере уменьшения параметра плотности r_s уменьшаются значения работы выхода. Наиболее близкие к экспериментальным данным значения обеспечивают экспоненциальная функция и пробная функция распределения $n_3(x)$. Стоит учитывать, что данная модель полностью игнорирует эффекты, связанные с наличием дискретной ионной решетки, хотя они весьма

существенны. Даже в тех случаях, когда работа выхода, полученная в данной модели, согласуется с экспериментальными данными, значение поверхностной энергии в этой же модели сильно отличается от измеренных значений. Данное положение можно исправить, вводя дополнительное возмущение, обусловленное дискретным потенциалом решетки, а также учетом градиентного вклада в кинетическую и обменно-корреляционную энергию.

В третьей главе метод теории функционала плотности применяется к расчету поверхностной энергии характеристик поверхности металла с учетом градиентных вкладов, описывающих неоднородность электронного газа в приповерхностной области, для кинетической энергии и обменно-корреляционной энергии. Подобрана оптимальная пробная функция электронной плотности, обеспечивающей наилучшее согласие расчетных характеристик металлической поверхности с их экспериментальными значениями.

Отрицательные значения поверхностной энергии металлов с электронной плотности $r_s < 2,3$, получающиеся при использовании модели однородного фона, свидетельствуют о необходимости учета дискретности кристаллической решетки в рамках теории функционала плотности. Данный учет был проделан для ряда простых и переходных металлов, путем использования метода псевдопотенциалов. В качестве псевдопотенциала, используемого для описания электрон-ионного взаимодействия, был взят псевдопотенциал Ашкрофта. Данный псевдопотенциал обладает одним подгоночным параметром, который можно определить для каждого конкретного металла, зная параметры кристаллической решетки.

Основываясь на результатах расчета поверхностных характеристик, выполненных для пробных функций распределения электронной плотности, можно сделать выбор оптимальной функции, учитывающей осцилляции Фриделя. Наиболее точные значения наблюдаемых характеристик поверхности дает использование пробной функции электронной плотности $n_3(x)$, которая с учетом гладкости на границе раздела металл-вакуум принимает вид

$$n_4(x) = n_0 \left(\left(1 - \frac{a_{4L} \cos(b_{4L}(x + x_{sm}) - c_{4L})}{(b_{4L}(x + x_{sm}) - 1)^2 \cos(c_{4L})} \right) \theta(-x + x_{sm}) + (1 - a_{4L}) e^{-a_{4R}(x + x_{sm})} \theta(x + x_{sm}) \right). \quad (9)$$

Учет дискретности кристаллической решетки проводился в рамках теории возмущений. Поверхностная энергия металла в этом случае может быть представлена в виде

$$\sigma[n(z)] = \sigma_0[n(z)] + \sigma_{ei}[n(z)] + \sigma_{ii}[n(z)], \quad (10)$$

где $\sigma_0[n(z)]$ – поверхностная энергия, в рамках модели однородного фона, $\sigma_{ei}[n(z)]$ – вклад от разницы между электростатическим взаимодействием электронов с дискретной решеткой и с однородным фоном, $\sigma_{ii}[n(z)]$ – вклад в

сдвиг поверхностной энергии, обусловленный электростатической энергией конфигурации положительных зарядов.

При описании эффектов ионной решетки потенциал однородного фона был заменен суммой ионных потенциалов. В случае, когда данная разность мала, поправку $\sigma_{ei}[n(x)]$ в рамках теории возмущений можно определить следующим образом

$$\sigma_{ei}[n(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(x) [n(x) - n_{ion}(x)] dx. \quad (11)$$

Здесь $\delta V(x)$ – усредненная по кристаллографическим плоскостям сумма ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала полубесконечного однородного фона. В качестве ионного псевдопотенциала был выбран широко применяемый в физике металлов потенциал.

Учет вклада от дискретности кристаллической решетки позволяет успешно применить модель однородного фона к металлам со значением электронной плотности $n_0 > 0.007$. Нахождение составляющих полной поверхностной энергии $\sigma_{ii}[n(x)]$ и $\sigma_{ei}[n(x)]$ дает возможность проанализировать зависимость поверхностной энергии от параметров и типа кристаллической решетки. Вариационные параметры и поверхностные характеристики металла приобретают зависимость не только от значения электронной плотности в глубине металла, но и от электронных свойств кристалла и ориентации поверхностной грани.

Переход от модели однородного фона к учету ионной решетки приводит к небольшим изменениям поверхностной энергии для металлов с низкой электронной плотностью. Для более плотных металлов с различия между моделями становятся все более и более высокими, и в то время, когда модель однородного фона на определенных плотностях терпит неудачу (поверхностная энергия становится отрицательной), модель, учитывающая дискретность, хорошо следует экспериментальным тенденциям. Для щелочных металлов с ОЦК решеткой выполняется соотношение $\sigma_{110} < \sigma_{100} < \sigma_{111}$, в то же время для металлов с ГЦК решеткой получено $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{110}$. Данные соотношения выполняются для экспоненциальной и для пробной функции $n_4(x)$, что может служить еще одним критерием в правильности выбора оптимальной аппроксимирующей функции электронной плотности. Таким образом, значение поверхностной энергии тем меньше, чем более плотно упакованной является поверхность грань.

Экспериментальные значения работы выхода и высоты потенциального барьера для реальных металлов также зависят от ориентации граней кристаллической решетки. Поправка на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов может быть найдена в первом порядке теории возмущений. В Таблице 2 представлено сопоставление результатов расчета работы выхода, высоты потенциального барьера и экспериментальных значений для оптимальной и экспоненциальной пробной функций распределения.

Таблица 2.

Значения работы выхода и высоты потенциального барьера (эВ)
при учете дискретности кристаллической решетки

Элемент	Грань	Функция $n_{\text{exp}}(x)$				Функция $n_4(x)$				Экспериментальные значения	
		A_{exp}	A'_{exp}	h_{exp}	h'_{exp}	A_4	A'_4	h_4	h'_4	A_p	h_p
K	110	2,82	2,76	4,80	4,87	2,64	2,70	4,68	4,74	2,29	4,12
	100	3,12	3,10	5,16	5,14		2,58		4,62		
	111	3,10					2,70		4,74		
Na	110	3,03		6,19		2,75	2,72	5,91	5,87	2,36	4,85
	100	3,48	2,93	6,64	6,09		2,64		5,79		
	111	3,56		6,72			3,06		6,22		
Li	110	3,07		7,80		2,51	2,53	7,24	7,26	2,93	6,08
	100	3,73	3,10	8,46	7,84		2,81		7,55		
	111	3,96		8,96			2,57		7,31		
Cu	110	5,11		16,32		2,47	5,16	13,68	16,37	4,76	11,40
	100	3,35	3,64	14,55	14,86		3,95		15,16		
	111	2,14		13,35			2,53		13,73		
Al	110	6,23		17,94		3,89	5,83	15,60	17,55	4,25	16,05
	100	3,81	3,62	14,52	15,32		4,40		16,11		
	111	2,10		13,81			3,83		15,53		
Pb	110	6,99		16,40		4,77	4,96	14,19	14,38	4,00	13,78
	100	4,69	3,53	14,10	12,94		4,69		14,10		
	111	2,55		11,97			4,87		14,29		

Для щелочных металлов результаты расчета A , полученные в модели однородного фона, превышают экспериментальные значения, учет дискретности кристаллической решетки смещает работу выхода в сторону увеличения на небольшую величину, порядка 5% от A . Сам вклад δA уменьшается от 0 до отрицательных значений порядка $-0.4A$ по мере увеличения значения плотности грани. В случае металлов с $n_0 > 0.007$, учет дискретности имеет следующую зависимость от ориентации грани: $\delta A_{111} < \delta A_{100} < \delta A_{110}$.

В приповерхностном слое имеет место сильное пространственное изменение электронной плотности, поэтому важно рассмотреть влияние градиентных вкладов в результаты расчета поверхностных характеристик. Для улучшения количественного согласия значений поверхностной энергии металлов, проведен учет влияния градиентных вкладов в кинетическую и обменно-корреляционную части поверхностной энергии. Объемная плотность кинетической энергии дополнялась слагаемым четвертого порядка по степеням градиента $n(x)$, для обменно-корреляционной энергии разложение проводилось до второго порядка.

Результаты расчета поверхностной энергии металлов демонстрируют, что учет градиентных вкладов слабо влияет на поверхностные характеристики металлов. При увеличении электронной плотности влияние градиентных вкладов улучшает согласие расчетных и экспериментальных данных. Несмотря

на смещение результатов расчета σ металлов с $n_0 > 0.007$ в сторону улучшения, согласие значений поверхностной энергии и результатов, полученных опытным путем, может сильно разниться. Из результатов расчета видно, что использование градиентных вкладов целесообразно применять при нахождении электронной плотности металлов с $n_0 > 0.007$. В случае щелочных металлов достаточным будет учет слагаемых градиентного разложения кинетической энергии до второго порядка включительно. Зависимость поверхностной энергии от радиуса Вигнера-Зейтца для функции $n_4(x)$ представлена на Рисунке 6 и Рисунке 7. Сплошная линия соответствует модели без учета дискретности, а прерывистые – различным ориентациям кристаллической решетки. Точками обозначены экспериментальные значения. Как видно из графиков, учет градиентных вкладов не изменяет соотношения между значениями поверхностной энергии $\sigma_{110} < \sigma_{100} < \sigma_{111}$ для щелочных металлов с ОЦК решеткой. Для металлов с ГЦК решеткой также получено $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{110}$.

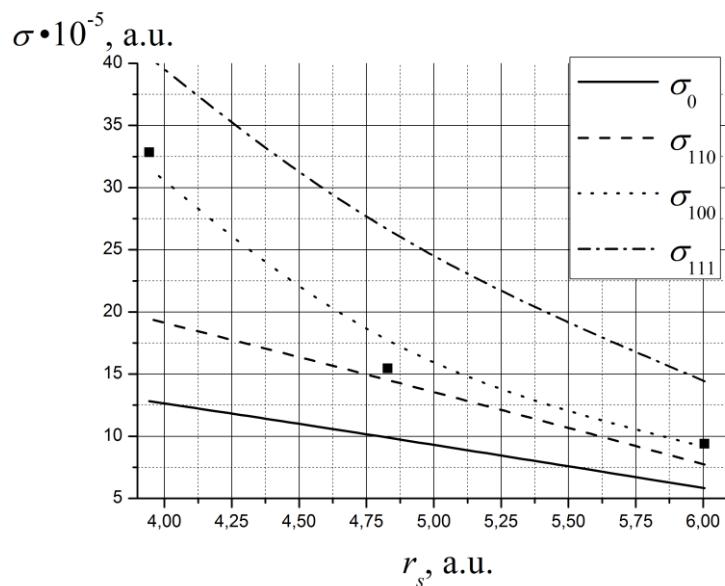


Рисунок 6. Поверхностная энергия металлов с $n_0 < 0.007$ для пробной функции $n_4(x)$ при учете градиентных вкладов (ОЦК решетка)

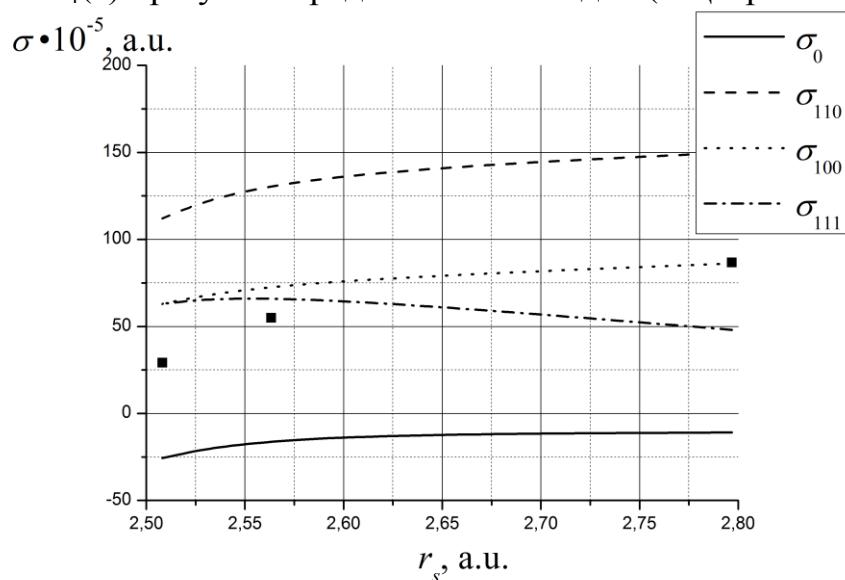


Рисунок 7. Поверхностная энергия металлов с $n_0 > 0.007$ для пробной функции $n_4(x)$ при учете градиентных вкладов (ГЦК решетка)

Наличие градиентного вклада меняет значения вариационных коэффициентов и посредством этого влияет на вычисление величины работы выхода, высоты потенциального барьера и другие поверхностные характеристики. Рассчитанные работа выхода и высота потенциального барьера лучше соответствуют результатам эксперимента в случае применения градиентных поправок высокого порядка для Cu, Al, Pb и незначительно ухудшают совпадение для K, Li, Na.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертации:

1. предложены новые варианты пробных функций распределения электронной плотности на границе раздела «металл-вакуум», для которых определены вариационные коэффициенты; с использованием полученных результатов определены соответствующие пробным функциям характеристики поверхности щелочных металлов, такие как поверхностная энергия, работа выхода и высота потенциального барьера. Рассчитаны значения вкладов кинетической, электростатической, обменной и корреляционной энергий в функционал поверхностной энергии;
2. получены значения поверхностных характеристик металлов, соответствующих функции электронной плотности, учитывающей осцилляции Фриделя. Показано, что учет влияния осцилляций электронной плотности у поверхности металла оказывает значительное влияние на величины поверхностной энергии и работы выхода электрона с поверхности, благодаря чему вычисленные значения работы выхода стали ближе к экспериментальным данным в среднем на 8% для щелочных металлов. Установлено, что отличные от экспоненциальной пробные функции распределения дают приемлемые результаты, но наиболее хорошо согласуется с экспериментальными данными функция, учитывающая осцилляции Фриделя;
3. найден вид пробной функции электронной плотности, основанный на решении самосогласованных уравнений, и в то же время, принимающий простую аналитическую форму, допускающую поиск вариационных коэффициентов из минимизации функционала основной энергии системы. Результаты расчета электронной плотности на поверхности металла, полученные при использовании оптимальной функции распределения электронной плотности, дают наиболее хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных для работы выхода и высоты потенциального барьера. Построены эффективные потенциалы выбранных металлов;
4. исследовано влияние дискретности ионного остова и ориентации кристаллической решетки на распределение электронной плотности на границе раздела «металл-вакуум». Установлено, что применение оптимальной пробной функции плотности в модели однородного фона с

поправкой на дискретность кристаллической решетки дает хорошее согласие расчетных значений с имеющимися в литературе экспериментальными данными для следующих металлов: K, Na, Li, Pb, Al, Cu. Рассчитан вклад взаимодействия электронов с дискретной кристаллической решеткой в поверхностную энергию и работу выхода электрона с поверхности металла;

5. выполнен расчет градиентных вкладов в кинетические и обменно-корреляционные составляющие функционала поверхностной энергии системы, находящейся в основном состоянии. Показано, что учет градиентных вкладов четвертого порядка для экспоненциальной функции распределения электронной плотности приводит к незначительному улучшению результатов расчета поверхностных характеристик, по сравнению с экспериментальными значениями. Для пробной оптимальной функции электронной плотности, учитывающей осцилляции Фриделя, вклад градиентных поправок высокого порядка является существенным и позволяет значительно улучшить согласие расчетных значений поверхностных характеристик с экспериментальными данными.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Глушков В.Л., Еркович О.С. Учет влияния градиентных поправок кинетической энергии при расчете поверхностных характеристик металлов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. №1. С. 8-18. (1,7 п.л. / 1,1 п.л.).
2. 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. Т. 73. №4. С. 75-89. (1,7 п.л. / 1,1 п.л.).
3. Глушков В.Л., Еркович О.С. Энергетические характеристики поверхностей щелочных металлов с учетом фриделевских осцилляций электронной плотности // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. Физико-математические науки. 2014. Т. 206. №4. С. 9-18. (1,5 п.л. / 1,0 п.л.).
4. Глушков В.Л., Еркович О.С. Метод многочастичных функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2011. Т. 40. №1. С. 33-38. (1,4 п.л. / 0,9 п.л.).

Публикации в других научных изданиях:

5. Глушков В.Л. Влияние градиентных поправок к функционалу кинетической энергии при вычислении поверхностной энергии металлов // Химическая термодинамика и кинетика: Докл. междунар. конф. г. Тверь. 2018. С. 102-103. (0,2 п.л. / 0,2 п.л.).
6. Глушков В.Л., Еркович О.С. Энергетические характеристики поверхности щелочных металлов с учетом фриделевских осцилляций электронной плотности // Необратимые процессы в природе и технике: Тез. докл. Всерос. конф. Москва. 2015. С. 222–225. (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).
7. Глушков В.Л. Применение метода многочастичных функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем // Физическое образование в ВУЗах. 2012. Т. 18. № 1. С. 14–15.(0,2 п.л. / 0,2 п.л.).
8. Глушков В.Л. Применение метода многочастичных функционалов плотности в описании поверхности металла // Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах. 2012. Т. 1. С. 14–17.(0,3 п.л. / 0,3 п.л.).
9. Глушков В.Л., Применение метода многочастичных функционалов плотности к изучению электронной структуры металлических поверхностей // Необратимые процессы в природе и технике: Тез. докл. Всерос. конф. Москва. 2013. С. 226–228. (0,2 п.л. / 0,2 п.л.).
10. Глушков В.Л. Применение метода многочастичных функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. №4. С. 45. (1,4 п.л. / 1,4 п.л.).
11. Глушков В.Л., Еркович О.С. Применение метода многочастичных функционалов плотности к описанию двухкомпонентных систем // Необратимые процессы в природе и технике: Тез. докл. Всерос. конф. Москва. 2011. С. 263–264. (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

Пописано в печать 10.10.2018

Объем: 1 усл.п.л.

Тираж: 100 экз. Заказ № ____

Отпечатано в типографии «Реглет»

105005, г. Москва, ул. Фридриха Энгельса, д. 3-5, стр. 2

(495) 973-24-10 www.reglet.ru