

## ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ЖЕЛЕ

*Р.Е.Васьков, Е.Н.Моос*

Рязанская государственная радиотехническая академия  
(Поступила в Редакцию 12 мая 1994 г.)

Предполагается модификация модели желе, основанная на размытии геометрической границы твердого тела в связи с атомными колебаниями поверхности. Далее математическое и физическое обоснования предлагаемой аппроксимации плотности ионного распределения в модифицированной модели желе. Показано, что учет колебаний поверхности приводит к уменьшению наружной составляющей работы выхода, зависящей от кристаллографических направлений, абсолютной и дебаевской температур.

Интерес к одной из популярных моделей твердого тела (ТТ) — модели желе (МЖ) — обусловлен в последнее время успехами при описании эмиссионных свойств поверхностной энергии и их температурных коэффициентов [1-4]. Этому способствует также развитие туннельной микроскопии [5] и выявление новых особенностей в спектральном распределении термо- и автоэлектронов [1,3,6]. Результаты автоэлектронной микроскопии микрокристаллов и кластеров [7] позволяют по новому взглянуть на проблемы ТТ. Применимость МЖ для описания металлических кластеров и их свойства всесторонне рассмотрена в [8].

Становление МЖ оказалось продуктивным благодаря развитию теории функционала плотности Хоэмбергом, Коном и Шэмом и полно представлено в обзорных работах [9-11] на период их написания, включая многочисленные прикладные аспекты для ТТ.

Классическая МЖ базируется на континуальном представлении среды и имеет непрерывную симметрию. Но ряд задач ТТ требует уточнения ее структуры и параметра порядка в объеме и на поверхности. Обнаруживаемая, например, экспериментально зависимость температуры Дебая и среднеквадратичного отклонения атома в решетке от кристаллической ориентации не поддается описанию в МЖ. Оказалось невозможным также объяснить различие указанных параметров в объеме и на поверхности и связать их с закономерным изменением работы выхода (РВ) электрона по кристаллографическим направлениям. Известны также проблемы анизотропии поверхностного натяжения кристаллов и РВ электронов, релаксация и реконструкция приповерхностных слоев ТТ [12].

В данной работе показаны возможности модифицированной МЖ (ММЖ), основанной на концепции размытия геометрической границы ТТ.

# 1. Аппроксимация ионного фона в МЖ и ММЖ

Подобно простой модели атома Томсона, МЖ предполагает заполнение электронным газом положительного остова решетки, представленного равномерно заряженным размазанным фоном. При этом выполнено условие электронейтральности.

Функция, описывающая плотность положительного фона в МЖ, *a priori* ступенчатая функция Хевисайда [11], не имеет строгого математического обоснования и не определяет граничные условия в данной модели. Доказательство в рамках классического подхода, моделирующего плотность ионов ступенчатой функцией, одновременно указывает на возможность иных аппроксимаций.

Плотность положительного фона в МЖ [10] равна

$$n_+(x) = \bar{n}\theta(-x),$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

Здесь  $\bar{n}$  — средняя по объему плотность фона, которая может быть выражена через радиус Вигнера-Зейтца  $r_s$ . Для типичных металлов (в атомных единицах)  $2 \leq r_s \leq 5$  [13].

Попытаемся математически обосновать МЖ и определить, когда она дает хорошее приближение и дискретная решетка может представляться непрерывным распределением плотности. Рассмотрим одномерный случай. Для полупространства ТТ, представленного точечной системой зарядов  $Ze$ , выразим линейную плотность ионных остовов через сумму  $\delta$ -функций Дирака  $\delta(x + x_i)$

$$n_+(x) = \sum_i \frac{Ze}{\Delta x_i} \delta(x + x_i) \Delta x_i,$$

где  $\Delta x_i = a$  — постоянная решетки,  $Ze/\Delta x_i$  — усредненная по ячейке ионная плотность. Требование непрерывной симметрии для МЖ в пределе  $\Delta x_i \rightarrow 0$  приводит к однородному континууму ТТ с плотностью

$$n_+(x) = \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i \bar{n} \delta(x + x_i) \Delta x_i = \int_0^{+\infty} \bar{n} \delta(x + x') dx' = \bar{n} \theta(-x). \quad (1)$$

Следовательно, представление распределения плотности иона  $\delta$ -функцией приводит к описанию границы ТТ в МЖ ступенчатой функцией Хевисайда (это справедливо, если узлы пространственной решетки являются системой неподвижных точек). Следовательно, должно выполняться и условие  $\Delta x_i \rightarrow \varepsilon \rightarrow 0$  ( $\varepsilon$  — бесконечно малая величина, соответствующая области сосредоточения ионного остова).

Однако даже в самых плотных кристаллических структурах такой случай не реализуется. Введем параметр дискретности  $q$  через отношение объема ионного остова к объему ячейки  $q = V_i/V_0$ . Чем ближе  $q$

к единице, тем лучше будет выполняться аппроксимация равномерного положительного фона МЖ для реальных металлов. В порядке уменьшения параметра  $q$  они расположатся следующим образом (данные  $V_i$  и  $V_0$  заимствованы из [14]): Au, Ag, Cu, Ra, Ba, Cs, Tl, Zn, Fr, K, Rb, Li, Sr, Ca, Ni, Sc, Na, Fe, Zr, Cr, Mo, W, Mg, Ti, Al, Mn, Be.

С точки зрения МЖ в «лучшую» сторону по параметру  $q$  выделяются Au, Ag и Cu, а в «худшую» — Mg, Ti, Al и Be, у которых  $q$  почти на порядок меньше. Это верно прежде всего для объема ГТ. Иное распределение ионного фона в МЖ можно получить, если основываться на том предположении, что ионные остовы в кристаллической решетке не имеют абсолютно жесткой фиксации в ее узлах (существование степеней свободы). Тогда вероятность обнаружить ион на расстоянии  $x \div x + dx$  от равновесного положения равна

$$dW(x) = p(x)dx,$$

где

$$p(x) = |\Psi_{\text{core}}(x)|^2,$$

$$\Psi_{\text{core}}(x) = c \exp(-ME x^2 / \hbar^2)$$

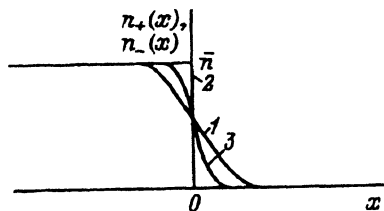
— остовная волновая функция в первом приближении,  $E$  — энергия, соответствующая данному колебательному состоянию,  $M$  — масса осциллирующего остова. Константу  $c$  получим нормированием  $\Psi_{\text{core}}$  на весь объем кристалла

$$c^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{u}^2}},$$

где  $\bar{u}^2$  — среднеквадратичное отклонение атома в решетке. Плотность ионного фона представим в виде суммы

$$\begin{aligned} n_+(x) &= \sum_i |\Psi_{\text{core}}(x)|^2 = \sum_i \frac{\bar{n}}{\sqrt{2\pi\bar{u}^2}} e^{-\frac{(x+x_i)^2}{2\bar{u}^2}} \Delta x_i, \\ n_+(x) &= \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i \frac{\bar{n}}{\sqrt{2\pi\bar{u}^2}} e^{-\frac{(x+x_i)^2}{2\bar{u}^2}} \Delta x_i = \\ &= \frac{\bar{n}}{\sqrt{2\pi\bar{u}^2}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(x+x')^2}{2\bar{u}^2}} dx' = \frac{\bar{n}}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{2\bar{u}^2}} \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\bar{n}$  — средняя по объему плотность ионов,  $\operatorname{erf}(x/\sqrt{2\bar{u}^2})$  — функция ошибок (см. рисунок). Как и следует ожидать, при  $\bar{u}^2 \rightarrow 0$  полученная аппроксимация для плотности ионов в ММЖ (2) переходит в ступенчатую функцию (1).



Плотности электронного и ионного распределений на границе ГТ-вакуум.

1 — электронного газа в МЖ, 2 — ионного фона в классической МЖ, 3 — ионного фона в ММЖ.

## 2. Следствия различных аппроксимационных подходов при анализе свойств ТТ

При нулевой температуре связь между плотностью упаковки грани  $n_{hkl}$  и среднеквадратичным отклонением атома от положения равновесия может быть найдены, если воспользоваться следующим равенством:

$$\bar{u}^2 = \frac{\hbar^2}{4ME}; \quad E = \frac{\hbar\omega}{2}; \quad \omega = \left( \frac{4\pi n}{M} \right)^{1/2},$$

где  $\omega$  — ионная плазменная частота колебаний [15]. Из них получаем зависимость

$$\bar{u}_{hkl}^2 = \frac{\hbar}{4} (\pi n_{hkl} M)^{-1/2},$$

где  $\bar{u}_{hkl}^2$  — среднеквадратичное отклонение иона в направлении, перпендикулярном поверхности грани ( $hkl$ ).

Развитие ионного фона изменит наружную составляющую РВ. Для оценки этого влияния воспользуемся выражением

$$e\varphi = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} n_D(x) x dx,$$

где

$$n_D(x) = n_-(x) - n_+(x).$$

Для плотности распределения электронов примем в расчетах модельную функцию Смита [16]

$$n_-(x) = \bar{n} \left[ 1 - \frac{1}{2} e^{\beta x} \right] \theta(-x) + \frac{\bar{n}}{2} e^{-\beta x} \theta(x).$$

Найдем наружную РВ в традиционной МЖ однородного фона (с плотностью положительно заряженного фона в виде ступеньки).

$$e\varphi_{\text{homog}} = 4\pi \frac{\bar{n}}{\beta^2}.$$

Здесь  $\beta$  — параметр, определяющий степень растекания электронного фона. Для ММЖ с плотностью ионов, моделируемой функцией ошибки, получим следующее выражение, зависящее от кристаллографических направлений (при тех же предположениях о распределении электронов):

$$e\varphi_{hkl} = 4\pi \frac{\bar{n}}{\beta^2} - 2\pi \bar{n} \bar{u}_{hkl}^2.$$

Следовательно, размытие ионного фона с учетом колебательных мод дает уменьшение РВ (уже при  $T = 0$  К)

$$e\varphi_{hkl} = e\varphi_{\text{homog}} + \Delta e\varphi_{hkl} = e\varphi_{\text{homog}} - 2\pi \bar{n} \bar{u}_{hkl}^2.$$

Для температур больше дебаевской [17] имеем

$$\bar{u}_{hkl}^2 = \frac{3\hbar^2 T}{Mk\theta_{hkl}^2},$$

где  $\theta_{hkl}$  — температура Дебая на грани ( $hkl$ ),  $k$  — постоянная Больцмана. Можно предположить, что в ММЖ может быть получена температурная зависимость

$$e\varphi_{hkl}(T) = e\varphi_{\text{homog}}(0) + \Delta e\varphi_{hkl}(T) = e\varphi_{\text{homog}} - 6\pi\bar{n} \frac{\hbar^2 T}{Mk\theta_{hkl}^2}.$$

Таким образом, РВ оказывается зависящей от структуры поверхности и энергии связи атомов, что невозможно показать в рамках традиционного подхода.

Авторы благодарны Г.Н.Шуппе за постоянный интерес к работе.

### Список литературы

- [1] Модинос А. Авто- и вторично-электронная спектроскопия / Пер. с англ. М.: Наука, 1990. 320 с.
- [2] Mohammed A.E., Chaly A.Y., Frege O.M. // Nuovo Cimento. D. 1991. V. 13. N 12. P. 1439-1447.
- [3] Кухаренко Л.В., Мягков К.Г., Солонович В.К., Якушин М.Н. // Зарубеж. радиоэлектроника. 1992. № 12. С. 151-158.
- [4] Дигилов Р.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность. 1987. № 1. С. 13-18.
- [5] Raiser W.Y., Yaklevic R.C. // Surf. Sci. 1987. V. 181. P. 55-68.
- [6] Анисимов А.Н., Духовный О.Ю., Моос Е.Н., Тумарева Т.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 552-556.
- [7] Тумарева Т.А., Иванов В.А., Кирсанова Т.С., Васильева Н.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 12-18.
- [8] Membrado M., Pacheco A.F. // Solid State Commun. 1991. V. 77. N 11. P. 887-889.
- [9] Цише П., Леманн Г., Эшри П. // Достижения электронной теории металлов / Пер. с нем.; Под ред. П.Цише и Г.Леманна. М.: Мир, 1984. Т. 1. 284 с.
- [10] Партенский М.Б. // УФН. 1979. Т. 128. № 1. С. 69-106.
- [11] Теория неоднородного электронного газа Пер. с англ. / Под ред. С.Лундквиста и Н.Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [12] Lagally M.G. // Surface Physics of Materials / Ed. M.G.Blakely. 1975. P. 419-471.
- [13] Марч Н., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 320 с.
- [14] Резник А.И. Канд. дис. Алма-Ата: КГУ, 1979. 211 с.
- [15] Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 574 с.
- [16] Партенский М.Б. / Поверхность. 1982. № 10. С. 15.
- [17] Одуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 280 с.