

УДК 539.211

О ХИМИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЭЛЕКТРОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

В. В. Погосов

В рамках метода функционала плотности неоднородного электронного газа для поверхностной энергии металла и электростатического потенциала получены правила сумм в произвольном порядке разложения по степеням обратного радиуса сферической частицы. Эти правила являются критериями точности расчетов распределения электронной плотности и потенциала. В градиентном разложении энергетического функционала получено выражение для первой поправки на кривизну поверхности к химическому потенциалу электронов. Показано, что ее вычисление сводится к решению гораздо более простой задачи — для плоской поверхности. Расчетные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Экспериментально наблюдаемые в ультрадисперсных средах и насыщенных парах металлов размерные эффекты обычно связывают с величиной составляющих систему конденсированных частиц [1, 2]. Размерная зависимость работы выхода электрона, покидающего частицу, имеет электростатическое происхождение и определяется формулой

$$I(R) \simeq W + a/R, \quad (1)$$

где $I(R)$ — потенциал ионизации частицы радиуса R ; W — работа выхода из полугораниченного металла. Вопрос о величине a часто обсуждается (см., например, [3-5]). В результате фотоионизации щелочных кластеров в [2] построена зависимость $I(R) - W$ в координатах $1/R$. Оказалось, что эта зависимость более крутая для натрия, чем для рубидия. Так как $a = \text{const}$, то это может быть объяснено наличием в (1) еще одного члена, зависящего от плотности вещества и пропорционального $1/R$. В рамках метода функционала плотности [6, 7] для неоднородного электронного газа в данной работе показано, что этот эффект находит объяснение в зависимости химического потенциала электронов от кривизны поверхности частицы.

Рассматривается уединенная металлическая частица, ионная подсистема которой моделируется однородным положительным фоном. Электронный газ находится в поле сферически-симметричного желе радиуса R . Распределение ионов $n_i(r)$ жестко задано

$$n_i(r) = n^+ \theta(R - r),$$

где n^+ — концентрация ионов в однородном металле ($e = \hbar = m = 1$). Профиль электронного распределения $n_e(r)$ не является ступенчатой функцией вблизи поверхности, а соответствует равновесному состоянию частицы, т. е. минимизирует полную энергию $E[n_e(r)]$ системы при фиксированном числе электронов N_e . Предполагается, что радиус частицы много больше толщины ее пограничного слоя. Тогда возможно разложение всех характеристик электронной подсистемы по степеням $1/R$ [8]

$$Y = \sum_{k=0}^{\infty} Y^k / (R)^k. \quad (2)$$

Члены нулевого порядка Y^0 разложения являются характеристиками плоской поверхности. Используя (2) и формальное разложение

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{r-R}{R} \right)^k,$$

уравнение Пуассона, которому удовлетворяет электростатический потенциал $\varphi(r)$, можно представить в виде бесконечной серии уравнений. Первые два порядка имеют вид

$$d^2\varphi^0/dr^2 = -4\pi(n_0^+ - n_0^-), \quad \varphi^0(+\infty) = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{d^2\varphi^1}{dr^2} + 2\frac{d\varphi^0}{dr} = -4\pi(n_1^+ - n_1^-), \quad \varphi^1(+\infty) = 0. \quad (3б)$$

Интегрированием уравнений (3) нетрудно показать, что

$$\varphi^{k+1}(0) = 0, \quad d\varphi^{k+1}/dr|_{r=0} = 0, \quad k = 0, 1, \dots$$

Здесь и в дальнейшем основной вклад в интегрирование дает область вблизи поверхности, что позволяет использовать замену переменных $z \rightarrow r-R$ и интегрировать в бесконечных пределах. Это равносильно переходу к пределу $R \rightarrow \infty$ в каждом порядке разложения по степеням $1/R$.

Обсудим вопрос о линейном отклике электронного газа на деформацию желе, связанную с увеличением его радиуса на δR , другими словами, будем говорить о возмущении плотности желе

$$\delta n_i(r) = \begin{cases} -\delta n^+, & 0 < r < R, \\ n^+ - \delta n^+, & R < r < R + \delta R, \end{cases} \quad (4)$$

где $\delta R = R\delta n^+ / 3(n^+ - \delta n^+)$ определяется из условия $\int \delta n_i d^3r = 0$. При этом изменение энергии электронного газа записывается как

$$\delta E = -4\pi \int_0^{R+\delta R} \varphi(r) \delta n_i(r) r^2 dr. \quad (5)$$

Для металлических частиц, в которых доля поверхностных атомов относительно невелика, энергию $E[n_e]$ можно представить в виде

$$E = N_e \epsilon^+ + 4\pi R^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^k}{(R)^k}, \quad (6)$$

где ϵ^+ — средняя энергия, приходящаяся на один электрон; σ^0 — удельная поверхностная энергия плоской поверхности; σ^1/R — первая поправка к ней на кривизну поверхности и т. д. Проварьируем это выражение и приравняем его к (5), используя (2), (4), получим правила сумм в произвольном порядке разложения по $1/R$

$$n^+ \frac{d\epsilon^+}{dn^+} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{(2-k)\sigma^k}{n^+} - 3 \frac{d\sigma^k}{dn^+} \right] / (R)^{k+1} + \frac{\varphi^k(0)}{(R)^k} - \varphi^0(-\infty) - 3 \int_{-\infty}^0 \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\varphi^k(z)}{(R)^{k+1}} - \frac{\varphi^0(-\infty)}{R} \right] \left(1 + \frac{z}{R}\right)^2 dz. \quad (7)$$

Здесь предполагалось, что $\varphi^k(z)$ вблизи поверхности ведут себя быстрее $1/z$, а $\varphi^k(-R)$ стремятся к $\varphi^k(-\infty)$ быстрее $1/R$. Первые два порядка в (7) имеют вид

$$n^+ \frac{d\epsilon^+}{dn^+} = \varphi^0(0) - \varphi^0(-\infty), \quad (8)$$

$$3 \frac{d\sigma^0}{dn^+} - 2 \frac{\sigma^0}{n^+} = -3 \int_{-\infty}^0 dz [\varphi^0(z) - \varphi^0(-\infty)] + \varphi^1(0). \quad (9)$$

Эти выражения известны как «объемная» и «поверхностная» теоремы [9-11]. Но в отличие от [9-11] используемый в данной работе метод [8] позволил в явном виде выделить $\varphi^1(0)$, а также получить точные соотношения в остальных порядках разложения по степеням $1/R$. Появление электростатического члена $\varphi^1(0)$ в «поверхностной» теореме является следствием кулоновского взаимодействия в системе. В дальнейшем соотношения (8) и (9) позволяют вычислить μ_a^0 , μ_e^1/R — химический потенциал электронов плоской поверхности и его первую поправку.

Сделаем предположения о конкретном виде функционала $E[n_e]$. Ограничиваясь лишь первыми членами градиентного разложения, можно записать

$$E = \int \left\{ g(n_e) + \frac{1}{2} \varphi(n_e - n_i) + \Phi |\nabla n_e|^2 \right\} d^3r, \quad (10)$$

где $g(n_e)$ — объемная плотность энергии, $g(n_e) = n_e \varepsilon(n_e)$, а $\Phi = \Phi(n_e)$. Как уже упоминалось выше, распределение концентрации $n_e(r)$ определяется из условия $\delta E / \delta n_a = \mu_a$, $a = e, i$. Первые два порядка разложения уравнения Эйлера—Лагранжа имеют вид

$$\mu_e^0 = \varphi^0 + \frac{\partial g^0}{\partial n_e^0} - \frac{\partial \Phi^0}{\partial n_e^0} \left(\frac{dn_e^0}{dr} \right)^2 - 2\Phi^0 \frac{d^2 n_e^0}{dr^2}, \quad (11a)$$

$$\mu_i^0 = -\varphi^0, \quad (11b)$$

$$\begin{aligned} \mu_e^1 = \varphi^1 + \frac{\partial^2 g^0}{\partial (n_e^0)^2} n_e^1 - 2 \frac{\partial \Phi^0}{\partial n_e^0} \left(\frac{dn_e^0}{dr} \frac{dn_e^1}{dr} + \frac{d^2 n_e^0}{dr^2} n_e^1 \right) - \frac{\partial^2 \Phi^0}{\partial (n_e^0)^2} n_e^1 \left(\frac{dn_e^0}{dr} \right)^2 - \\ - 2\Phi^0 \left(\frac{d^2 n_e^1}{dr^2} + 2 \frac{dn_e^0}{dr} \frac{dn_e^1}{dr} \right), \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\mu_i^1 = -\varphi^1. \quad (12b)$$

Все коэффициенты, входящие в (11) и (12), зависят только от $n_e^0(r)$, а само уравнение (11a), как и (3a), полностью совпадает с соответствующим уравнением для плоской поверхности. После довольно громоздких преобразований получены следующие выражения:

$$\mu_e^0 = \varepsilon^+ + \varphi^0(0), \quad \varphi^0(0) \equiv \varphi^0(z=0), \quad (13)$$

$$\mu_e^1 = \frac{2\sigma^0}{n^+} + \varphi^1(0), \quad \varphi^1(0) \equiv \varphi^1(z=0). \quad (14)$$

Здесь использовано определение поверхностной энергии, сформулированной в [3].

Выражение (13) хорошо известно [5, 12, 13]. Учитывая (9), формула (14) сводится к

$$\mu_e^1 = 3 \frac{d\sigma^0}{dn^+} + 3 \int_{-\infty}^0 [\varphi^0(z) - \varphi^0(-\infty)] dz. \quad (15)$$

В таком виде поправка μ_e^1 может быть вычислена в результате решения задачи для плоской, а не сферической поверхности.

Решение системы уравнений (3a) и (11a) тем не менее представляет известные трудности. Для конкретных расчетов используем хорошо известный вид функционала $E[n_e(r)]$ и прямой вариационный метод, зарекомендовавший себя при вычислении работы выхода электронов $W = -\mu_e^0$ и потенциала ионизации частицы I [5]. Квазигомогенная часть функционала $g(n_e)$ включает кинетическую, обменно-корреляционную энергию электронов, а $\Phi^0 = 1/72 n_e^0$. Электронная плотность моделируется пробной функцией

$$n_e^0(z) = n^+ / [1 + \exp(az)],$$

значения σ^0 , $\varphi^0(z)$, μ_e^1 вычислены исходя из условия $d\sigma^0/da=0$, значения $\mu_e^1 \cdot 10^2 = 5.63, 7.27, 8.45, 8.62, 8.83$ а. е. для Li, Na, K, Rb и Cs соответственно. Учитывая расчетную зависимость $\mu_e^1(n^+)$, можно увидеть, что $I(R) - W = (\alpha - \mu_e^1)/R$ для Na более крутая, чем для Rb, что находит качественное согласие с измерениями в [2]. Напомним, что рассматривались частицы достаточно больших размеров, для которых размерные эффекты являются классическими.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Морохов И. Д., Петиное В. И., Трусое Л. И., Петрунин В. Ф.* УФН, 1981, т. 133, с. 653—692.
- [2] *Kappes M. M., Schar M., Radi P., Schumacher E. J.* Chem. Phys., 1986, vol. 84, N 1, p. 1863—1875.
- [3] *Smith J. M.* IAAJ, 1965, vol. 3, p. 648—652.
- [4] *Wood D. M.* Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, N 11, p. 749.
- [5] *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Podlybny L. I., Pogosov V. V.* Sol. St. Commun., 1985, vol. 53, N 4, p. 427—430.
- [6] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [7] *Партенский М. Б.* УФН, 1979, т. 125, № 1, с. 69—107.
- [8] *Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V. V., Trigger S. A.* Sol. St. Commun., 1986, vol. 60, N 3, p. 377—380.
- [9] *Budd H. F., Vannimenus J.* Phys. Rev. Lett., 1973, vol. 31, N 19, p. 1218—1221.
- [10] *Vannimenus J., Budd H. F.* Sol. St. Commun., 1974, vol. 15, N 11/12, p. 1739—1742.
- [11] *Ziesche P., Lehman D. J.* Phys. C., 1982, vol. 15, N 10, p. 4807—4820.
- [12] *Mahan G. D., Schaich W. L.* Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 6, p. 2647—2651.
- [13] *Budd H. F., Vannimenus J.* Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, N 2, p. 854—855.

Запорожский машиностроительный
институт им. В. Я. Чубаря
Запорожье

Поступило в Редакцию
14 января 1988 г.