

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ДИСКРЕТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ФРИДЕЛЕВСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

В.Л. Глушков

glushkov-vl@bmstu.ru

О.С. Еркович

erkovic@bmstu.ru

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

---

### Аннотация

Проведен расчет влияния дискретности кристаллической решетки на характеристики поверхности щелочных металлов в рамках метода функционалов плотности. Электронная плотность в приповерхностной области смоделирована пробными функциями распределения, которые учитывают фриделевские осцилляции. Проведен самосогласованный расчет поверхностной энергии с учетом градиентных поправок на неоднородность электронного газа для кинетической энергии. Определены поверхностные характеристики — работа выхода и высота потенциального барьера. Построены эффективные потенциалы для выбранных металлов. Учет дискретности кристаллической решетки выполнен в рамках теории возмущений. Реальные потенциалы ионов аппроксимированы псевдопотенциалом Ашкрофта. Для анализа учета дискретности все характеристики поверхности металла получены в двух вариантах: с учетом и без учета вклада кристаллической решетки

### Ключевые слова

*Метод функционалов плотности, электронная плотность, дискретность кристаллической решетки, работа выхода, фриделевские осцилляции*

Поступила в редакцию 26.04.2016

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

---

**Введение.** Исследование характеристик поверхности металлов является актуальным научным направлением, которое имеет большое практическое значение при рассмотрении вопросов эмиссионной электроники, вакуумной технологии, оптики и др. Для понимания процессов и явлений, происходящих на поверхности металлов, необходима информация о таких характеристиках, как распределение электронной плотности вблизи поверхности, поверхностная энергия единицы площади поверхности материала, работа выхода электрона и пр. Трудность расчета перечисленных характеристик заключается в том, что электронная плотность вблизи поверхности металла уменьшается от объемного значения до нуля на расстояниях порядка атомных размеров, что создает серьезные трудности при сопоставлении экспериментальных и теоретических результатов. Одним из перспективных направлений в описании сильно неоднородных электронных систем является самосогласованная теория неоднородного электронного газа — метод функционалов плотности (МФП).

*Цель настоящей работы* — нахождение характеристик поверхности металла (работы выхода, потенциального барьера, поверхностной энергии) с использованием МФП в рамках модели однородного фона для поверхности металла и расчет характеристик поверхности с учетом дискретности кристаллической решетки в рамках теории возмущений, выполненный для разных типов пробных функций распределения электронной плотности.

Использованный в работе подход позволяет представить основные характеристики многочастичных систем в виде однозначных функционалов плотности частиц. Полная энергия основного состояния многочастичной нерелятивистской квантовой системы с фиксированным числом частиц  $N$  представляет собой однозначный функционал функции плотности  $n_m(r_1, \dots, r_m)$ ,  $m < N$ , минимум которого реализуется на функции  $n_{m0}(r_1, \dots, r_m)$ , соответствующей распределению частиц в основном состоянии системы [1–5]. Использование такого подхода позволяет определить основные характеристики поверхности металлов, не прибегая к поиску ее точной волновой функции, что упрощает применение численных методов. Кроме того, плотность частиц  $n_1(r)$  можно наблюдать экспериментально [6–8].

В качестве пробных функций распределения были выбраны функции, предложенные в работе [9]. При этом критерием корректности той или иной модели описания поверхности и прогнозируемых ею результатов может служить сопоставление рассчитанных и измеренных значений различных наблюдаемых характеристик металлов.

**Методика расчета поверхностных характеристик и электронной плотности у поверхности металла.** Для изучения поверхностных характеристик вблизи поверхности металлов часто используют упрощенную модель, в которой решетка заменяется однородным положительным фоном (модель однородного фона или модель «желе» [10, 11]).

В этой модели плотность положительного заряда для кристалла, занимающего полупространство  $z < 0$ , имеет вид

$$n_{ion}(z) = n_0\theta(-z), \quad (1)$$

где  $\theta(z) = \begin{cases} 1, & z > 0; \\ 0, & z < 0 \end{cases}$  — функция Хевисайда.

Ввиду одномерности плотности  $n_{ion}(z)$  электронная плотность также зависит только от координаты  $z$ . Кроме того, она должна удовлетворять условиям

$$\lim_{|z| \rightarrow +\infty} n(z) = n_{ion}(z), \quad (2)$$

и для электронейтрального кристалла имеет вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [n(z) - n_{ion}(z)] dz = 0. \quad (3)$$

Определение электронного распределения вблизи поверхности металла может быть получено путем решения вариационной задачи о нахождении ми-

нимума функционала  $E[n]$  полной энергии неоднородной системы электронов в основном состоянии [11, 12]. При этом в рассмотрение вводятся два семейства пробных функций:  $n = n(\alpha_i, z)$  — электронная плотность и  $\varphi = \varphi(\alpha_i, z)$  — электростатический потенциал. Эти семейства функций связаны между собой уравнением Пуассона, обеспечивающим самосогласование для кулоновского потенциала. Выбранные пробные функции должны удовлетворять условиям (2) и (1), быть непрерывными на границе металл–среда, приводя к условию непрерывности нормальной составляющей электростатической индукции.

В качестве пробной функции электронной плотности вблизи поверхности раздела металл–вакуум часто используют функцию, представленную без обсуждения и обоснования в работе [11] Смитом

$$n_0(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) \theta(-z) + \frac{1}{2} e^{-\beta z} \theta(z) \right], \quad (4)$$

где  $n_0$  — объемная электронная плотность;  $\beta$  — вариационный параметр.

Полная энергия электронного газа полуограниченной системы бесконечна, поэтому для поиска вариационного параметра рассматривают эквивалентную задачу о минимизации функционала поверхностной энергии системы. Поверхностная энергия в рамках модели «желе» рассчитывается как разность полной энергии системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией (4), и полной энергии системы, когда их распределение задано функцией (1):

$$\sigma_0[n(z)] = \sigma_k[n(z)] + \sigma_{xc}[n(z)] + \sigma_{es}[n(z)]. \quad (5)$$

Первое слагаемое в уравнении (5) представляет собой кинетическую часть поверхностной энергии электронного газа:

$$\sigma_k[n(z)] = \sigma_k^0[n(z)] + \sigma_k^1[n(z)],$$

где  $\sigma_k^0[n(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(z)^{\frac{5}{3}} dz$  — плотность кинетической энергии электронного газа плотностью  $n$  в приближении Томаса — Ферми [11–14] (для упрощения вида формул использована атомная система единиц,  $e = m_e = \hbar = 1$ );

$\sigma_k^1(n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\nabla n(z)^2}{72n(z)} dz$  — поправка на неоднородность электронного газа для плотности кинетической энергии (формула Вейцеккера — Киржница [15, 16]).

Второе слагаемое в уравнении (5) является обменно-корреляционным вкладом в поверхностную энергию [17–20]:

$$\sigma_{xc}(n) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(z)^{\frac{4}{3}} dz - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{0,056n(z)^{\frac{4}{3}}}{0,079 + n(z)^{\frac{1}{3}}} dz.$$

Третье слагаемое в уравнении (5) представляет собой вклад электростатической энергии

$$\sigma_{es}(n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \varphi(z) n(z) dz,$$

где  $\varphi(z)$  — потенциал, создаваемый распределением электронов и фоном положительного заряда (возможен учет потенциала внешнего поля).

Проводя численное интегрирование, получаем значение вариационного параметра  $\beta$  и значения характеристик поверхности металла, которые могут быть сопоставлены с результатами эксперимента [6, 11]. В настоящей работе подобные расчеты были выполнены для следующих пробных функций плотности:

$$n_1(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{(1-z)^{a_1}} \right) \theta(-z) + \frac{1}{2} \frac{1}{(1+z)^{a_1}} \theta(z) \right]; \quad (6)$$

$$n_2(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{a_{2L}}{(b_{2L}z - 1)^2} \right) \theta(-z) + (1 - a_{2L}) e^{-a_{2R}z} \theta(z) \right]; \quad (7)$$

$$n_3(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{a_{3L} \cos(b_{3L}z - c_{3L})}{(b_{3L}z - 1)^2 \cos(c_{3L})} \right) \theta(-z) + (1 - a_{3L}) e^{-a_{3R}z} \theta(z) \right]. \quad (8)$$

Здесь  $a_1, a_{2L}, a_{3L}, c_{3L}$  — вариационные коэффициенты; коэффициенты  $a_{2R}, a_{3R}$  находятся из условия электронейтральности (3) электронной плотности на границе раздела металл–вакуум; коэффициент  $b_{2L} = b_{3L} = 2k_F$  [16].

Как уже было отмечено выше, обоснование подобного выбора пробных функций представлено в работе [9]. Значения поверхностных характеристик, таких как поверхностная энергия, работа выхода и высота потенциального барьера, рассчитанных для пробных функций плотности (6)–(8), будут сопоставляться со значениями тех же характеристик, полученных для функции (4).

Учет дискретности кристаллической решетки проведен в рамках теории возмущений. Реальные потенциалы ионов аппроксимировались псевдопотенциалами [12, 18]. В этом случае поверхностная энергия металла может быть представлена в виде

$$\sigma[n(z)] = \sigma_0[n(z)] + \sigma_{ei}[n(z)] + \sigma_{ii}[n(z)], \quad (9)$$

где  $\sigma[n(z)]$  — поверхностная энергия (5), в рамках модели «желе»;  $\sigma_{ei}[n(z)]$  — вклад от разности электростатических взаимодействий электронов с дискретной решеткой и с однородным фоном (1);  $\sigma_{ii}[n(z)]$  — вклад в сдвиг поверхностной энергии, обусловленный электростатической энергией конфигурации положительных зарядов [13].

Для вычисления вклада  $\sigma_{ii}[n(z)]$  было использовано выражение, полученное в работе [16]:

$$\sigma_{ii}[n(z)] = \alpha Z n_0,$$

где  $\alpha$  — безразмерная константа, зависящая от структуры кристаллической решетки и ориентации кристаллографической плоскости по отношению к поверхности металла;  $Z$  — валентность металла.

При расчете вклада от электрон-ионного взаимодействия  $\sigma_{ei}[n(z)]$  использован подход, представленный в работах [13, 21]:

$$\sigma_{ei}[n(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \delta v(z)[n(z) - n_{ion}(z)].$$

Здесь  $\delta v(z)$  — усредненная по кристаллографическим плоскостям сумма ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала полубесконечного однородного фона  $\varphi_+(z)$ ,

$$\delta v(z) = \left\langle \sum_i v_i(\vec{r}) \right\rangle - \varphi_+(z). \quad (10)$$

В качестве потенциала, описывающего электростатическое поле отдельного иона в металле, был выбран псевдопотенциал Ашкрофта

$$v_i(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |\vec{r} - \vec{r}_i| < r_c; \\ \frac{-Z}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, & |\vec{r} - \vec{r}_i| < r_c, \end{cases} \quad (11)$$

где  $r_c$  — параметр обрезания, который рассчитывается путем минимизации объемной энергии электронного газа в металле [12].

Для расчета  $\delta v(z)$  выражение (10) удобно разбить на два слагаемых:

$$\delta v(z) = \delta v_1(z) + \delta v_2(z) = \sum_i \left\langle v_i(\vec{r}) + \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right\rangle + \sum_i \left\langle \frac{-Z}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right\rangle - \varphi_+(z).$$

Вычисление  $\delta v_1(z)$  и  $\delta v_2(z)$  представляет собой несложную электростатическую задачу [16]. Выражение для  $\delta v_1(z)$  с использованием псевдопотенциала (11) имеет вид

$$\delta v_1(z) = \begin{cases} 0, & z \geq 0; \\ u_1(z + md), & -(m+1)d \leq z \leq -md, \end{cases}$$

где  $u_1(z) = -2\pi n_0 \left( z + d \theta \left( -z - \frac{d}{2} \right) \right)^2$ ;  $m = 0, 1, 2, \dots$  — номера плоскостей, отсчитываемых от поверхности металла.

В случае  $r_c \leq d/2$  вклад  $\delta v_2(z)$  может быть записан в виде

$$\delta v_2(z) = \begin{cases} 0, & z \geq 0; \\ u_2(z + md), & -(m+1)d \leq z \leq -md. \end{cases}$$

Здесь  $u_2(z) = -2\pi n_0 d \left( r_c - \left| x + \frac{d}{2} \right| \right) \theta \left( r_c - \left| x + \frac{d}{2} \right| \right)$ ;  $m = 0, 1, 2, \dots$  — номера плоскостей, отсчитываемых от поверхности металла.

Если  $d / 2 \leq r_c \leq 3 / 2d$ , то для  $\delta v_2(z)$  получается выражение

$$\delta v_2(z) = \begin{cases} 0, & z \geq \left(r_c - \frac{d}{2}\right); \\ u_2(z) + u_2(z+d), & -d \leq z \leq \left(r_c - \frac{d}{2}\right); \\ u_2(z+md) + u_2(z+(m-1)d) + u_2(z+(m+1)d), & -(m+1)d \leq z \leq md. \end{cases}$$

Работа выхода электрона с металлической поверхности является одной из основных наблюдаемых характеристик поверхности металла. Большое количество экспериментальных данных по значениям работы выхода обуславливает выбор этого параметра в качестве критерия применимости пробных функций при расчете поверхностных характеристик [22–25]. Работа выхода  $A_0$  определяется как минимальная работа, которую необходимо совершить для удаления электрона из металла при  $T = 0$ . Для ее расчета в рамках модели «желе» можно использовать подход [11, 12]

$$A = \Delta\varphi - \mu_{\text{ср}}, \quad (12)$$

где  $\Delta\varphi$  — высота электростатического барьера;  $\Delta\varphi = \varphi(\infty) - \bar{\varphi}$ ;  $\mu_{\text{ср}}$  — объемный химический потенциал, отсчитываемый от среднего электростатического потенциала, усредненный по объему металла,  $\mu_{\text{ср}} = \frac{d\varepsilon(n)}{dn}$ .

В соответствии с (12) выражение для работы выхода может быть записано как

$$A_0 = -\varphi(-\infty) - \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2} n_0^{\frac{2}{3}} + \frac{0,056n_0^{\frac{2}{3}} + 0,0059n_0^{\frac{1}{3}}}{\left(0,079 + n_0^{\frac{1}{3}}\right)^2} + \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n_0^{\frac{1}{3}}. \quad (13)$$

Внутри металла каждый электрон понижает свою энергию за счет образования обменно-корреляционной «дырки». Поэтому в значение полного эффективного потенциала внутри металла кроме кулоновского барьера вводят поправки на обменную и корреляционную энергии [10]:

$$v_{\text{ef}}(z) = \varphi(z) - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(z)^{\frac{1}{3}} - \frac{0,056n(z)^{\frac{2}{3}} + 0,0059n(z)^{\frac{1}{3}}}{\left(0,079 + n(z)^{\frac{1}{3}}\right)^2}.$$

Эффективная высота потенциального барьера определена по выражению

$$h_0 = v_{\text{ef}}(\infty) - v_{\text{ef}}(-\infty). \quad (14)$$

Экспериментальные значения работы выхода для реальных металлов зависят от ориентации граней кристаллической решетки [22, 23]. Поэтому при расчете работы выхода (13) и высоты потенциального барьера (14) необходимо ввести поправки на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов. Согласно работам [13, 23], данная поправка может быть представлена в виде

$$\delta A = - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta v(z) n_{\sigma}(z) dz}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{\sigma}(z) dz},$$

где  $n_{\sigma}(z) = \frac{dn(z)}{dz}$ .

Учитывая выражение (13), получаем окончательные формулы для работы выхода и высоты потенциального барьера:

$$A = A_0 + \delta A; \quad h = h_0 + \delta A.$$

**Результаты расчетов.** Значения вариационных параметров, минимизирующих функционал  $\sigma[n(z)]$  и  $\sigma_0[n(z)]$ , были получены путем численных расчетов. Значения исходных параметров, используемых для расчета поверхностных характеристик, приведены в табл. 1. Численное интегрирование выражений (5) и (9) позволило определить значения вариационных параметров для пробных функций всех трех типов (6)–(8).

Таблица 1

**Значения исходных параметров, используемых для расчета поверхностных характеристик**

Металл	Грань	Средняя плотность $n_0$ , а. е.	Межплоскостное расстояние $d$ , а. е.	Константа $\alpha$ , отвечающая за ориентацию кристаллической решетки	Радиус обрезания $r_c$ , а. е.
К	110	0,00196	7,13	0,00563	2,311
	100		5,04	0,03100	
	111		2,91	0,06295	
Na	110	0,00377	5,72	0,00563	1,736
	100		4,05	0,03100	
	111		2,34	0,06295	
Li	110	0,00692	4,66	0,00563	1,299
	100		3,30	0,03100	
	111		1,90	0,06295	

Значения полученных вариационных коэффициентов представлены в табл. 2 и 3. Коэффициенты со штрихом рассчитаны с учетом дискретности кристаллической решетки, а коэффициенты без штриха — в рамках модели «желе» и представлены в таблицах для оценки влияния дискретности. Для выполнения условия гладкости функции  $n_3(z)$ , проводилось сглаживание этой функции в области  $z = 0$ .

Таблица 2

Значения вариационных коэффициентов функций  $n_1(z)$  и  $n_2(z)$ 

Элемент	Грань	Коэффициенты $n_1(z)$		Коэффициенты $n_2(z)$			
		$a_1$	$a'_1$	$a_{2L}$	$a'_{2L}$	$a_{2R}$	$a'_{2R}$
К	110	2,54	2,41	0,37	0,38	1,43	1,37
	100		1,98		0,43		1,11
	111		1,82		0,50		0,84
Na	110	2,52	2,48	0,40	0,40	1,54	1,54
	100		2,10		0,43		1,36
	111		1,95		0,49		1,07
Li	110	2,50	2,56	0,41	0,41	1,79	1,79
	100		2,23		0,47		1,40
	111		2,08		0,47		1,40

Таблица 3

Значения вариационных коэффициентов функций  $n_0(z)$  и  $n_3(z)$ 

Элемент	Грань	Коэффициенты $n_0(z)$		Коэффициенты $n_3(z)$					
		$\beta$	$\beta'$	$a_{3L}$	$a'_{3L}$	$c_{3L}$	$c'_{3L}$	$a_{3R}$	$a'_{3R}$
К	110	1,32	1,23	0,56	0,41	-0,30	-1,00	1,27	1,23
	100		0,76		0,36		-1,30		0,86
	111		0,67		0,38		-1,30		0,79
Na	110	1,28	1,24	0,57	0,44	-0,50	-1,00	1,27	1,33
	100		0,86		0,44		-1,20		0,96
	111		0,76		0,47		-1,20		0,85
Li	110	1,24	1,31	0,51	0,54	-1,10	-0,90	1,08	1,24
	100		0,97		0,46		-1,20		1,10
	111		0,86		0,51		-1,20		0,90

Результаты расчетов поверхностной энергии в рамках модели однородного фона с учетом дискретности кристаллической решетки, а также сравнение полученных результатов с экспериментальными значениями приведены в табл. 4. Этот расчет проводился только для трех щелочных металлов, так как модель «желе» хорошо зарекомендовала себя для описания поверхностной энергии металлов с достаточно малой концентрацией свободных электронов ( $n < 0,008$ ) [10].

Таблица 4

## Значения поверхностной энергии

Элемент	Грань	$\sigma_0 \cdot 10^5$	$\sigma'_0 \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^5$	$\sigma'_1 \cdot 10^5$	$\sigma_2 \cdot 10^5$	$\sigma'_2 \cdot 10^5$	$\sigma_3 \cdot 10^5$	$\sigma'_3 \cdot 10^5$	$\sigma_{exp} \cdot 10^5$
К	110	4,44	5,64	5,70	6,67	6,08	6,70	4,20	6,01	9,66
	100		7,68		9,83		9,27		7,00	
	111		12,49		14,78		14,32		12,39	
Na	110	7,11	9,74	9,78	12,03	11,42	13,42	6,77	10,28	15,46
	100		13,77		17,85		18,64		13,05	
	111		21,56		26,52		27,62		21,72	
Li	110	8,50	14,88	14,13	19,70	20,65	26,19	8,33	15,51	32,86
	100		22,10		29,98		36,11		21,77	
	111		34,55		44,44		51,52		35,09	

Как было отмечено в работе [10], работа выхода и другие наблюдаемые характеристики поверхности металла 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. Учет дискретности кристаллической решетки значительно улучшает результаты расчета поверхностной энергии. Результаты расчета значений работы выхода и высоты потенциального барьера, а также сравнение их с экспериментальными значениями представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

**Значения работы выхода и высоты потенциального барьера  
для функций  $n_1(z)$  и  $n_2(z)$**

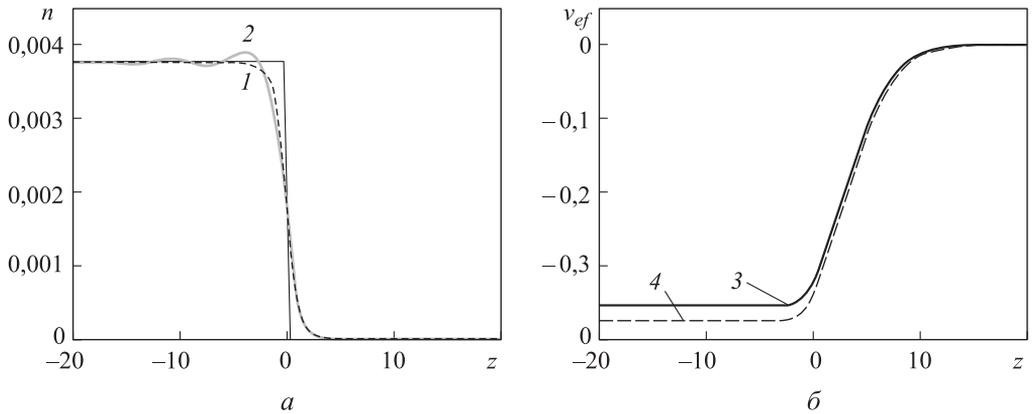
Элемент	Грань	Функция $n_1(z)$				Функция $n_2(z)$				Экспериментальные значения	
		$A_1$	$A'_1$	$h_1$	$h'_1$	$A_2$	$A'_2$	$h_2$	$h'_2$	$A_{exp}$	$h_{exp}$
K	110		3,03		5,07		3,26		5,31	2,22	4,12
	100	2,91	3,39	4,95	5,44	3,24	3,18	5,29	5,23		
	111		3,28		5,32		3,03		5,08		
Na	110		3,31		6,46		3,48		6,64	2,35	4,85
	100	3,21	3,91	6,37	7,06	3,46	3,37	6,61	6,52		
	111		3,92		7,07		3,18		6,33		
Li	110		3,50		8,24		3,45		8,19	2,38	6,08
	100	3,57	4,35	8,31	9,09	3,37	3,36	8,11	8,29		
	111		4,59		9,32		3,05		7,78		

Таблица 6

**Значения работы выхода и значения высоты потенциального барьера  
для функций  $n_0(z)$  и  $n_3(z)$**

Элемент	Грань	Функция $n_0(z)$				Функция $n_3(z)$				Экспериментальные значения	
		$A_0$	$A'_0$	$h_0$	$h'_0$	$A_3$	$A'_3$	$h_3$	$h'_3$	$A_{exp}$	$h_{exp}$
K	110		2,83		4,87		2,64		4,69	2,22	4,12
	100	2,76	3,12	4,80	5,16	2,53	2,67	4,58	4,71		
	111		3,10		5,14		2,62		4,66		
Na	110		3,03		6,19		2,78		5,94	2,35	4,85
	100	2,93	3,48	6,09	6,64	2,62	2,75	5,78	5,90		
	111		3,56		6,72		2,68		5,82		
Li	110		3,07		7,80		2,58		7,31	2,38	6,08
	100	3,10	3,73	7,84	8,46	2,89	2,53	7,63	7,27		
	111		3,96		8,69		2,58		7,31		

Значения поверхностных характеристик, рассчитанные для функций  $n_0(z)$  и  $n_3(z)$ , наиболее точно соответствуют экспериментальным значениям. Распределения электронной плотности функций  $n_0(z)$  и  $n_3(z)$  при  $n_0 = 0,00377$  (Na) для грани 110 изображены на части *a* рисунка, эффективный потенциал, полученный с использованием соответствующих функций, — на части *б* рисунка.



Распределение электронной плотности (*a*) и эффективного потенциала (*б*):

1 — функция  $n_0(z)$ ; 2 — функция  $n_3(z)$ ; 3 — функция  $n_0(z)$ ; 4 — функция  $n_3(z)$

**Заключение.** Исследована возможность применения МФП в рамках модели «желе» с учетом дискретности кристаллической решетки с использованием новых пробных функций распределения к описанию характеристик поверхности ряда щелочных металлов. Проведен самосогласованный расчет поверхностной энергии с учетом градиентных поправок на неоднородность электронного газа в приповерхностной области для кинетической энергии. Установлен оптимальный вид этих функций, рассчитаны характеризующие их параметры. Получены значения характеристик поверхности раздела металл–вакуум — работа выхода и высота потенциального барьера для различных граней монокристаллов щелочных металлов. Построены эффективные потенциалы для выбранных металлов. Показано, что в отличие от экспоненциальной пробные функции распределения дают приемлемые результаты, но наиболее хорошо согласие расчетных характеристик с экспериментальными значениями обеспечивает функция, учитывающая фриделевские осцилляции.

Проведенные расчеты поверхностных характеристик показали, что учет дискретности кристаллической решетки позволяет получить хорошее согласие расчетных значений с имеющимися в литературе экспериментальными данными для щелочных металлов. Представленный метод расчета влияния кристаллической решетки дает оптимальные результаты для функции плотности, учитывающей фриделевские осцилляции.

Результаты настоящей работы могут быть использованы при описании как чистой поверхности металлов, так и процессов взаимодействия излучения с ве-

ществом, в частности, при описании элементарных процессов, происходящих на границе раздела металл–плазма, а также при описании воздействия электромагнитного излучения высокой мощности на поверхность металла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kvaal S., Helgaker T.* Ground-state densities from the Rayleigh — Ritz variation principle and from density-functional theory // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 143. No. 18. DOI: 10.1063/1.4934797 URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4934797>
2. *Burke K.* Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. No. 15. P. 10. DOI: 10.1063/1.4704546 URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4704546>
3. *Kryachko E.S., Ludena E.V.* Density functional theory: Foundation reviewed // *Phys. Rep. — Sect. Phys. Lett.* 2014. Vol. 544. No. 2. P. 123–239.
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. № 1. С. 33–39.
5. *Еркович О.С.* Описание свойств электронного газа вблизи поверхности металла методом многочастичных функционалов плотности с учетом периодической структуры металла // *Инженерный журнал: Наука и инновации.* 2013. Вып. 8. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-8-864 URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/864.html>
6. *Saravanan R., Rani M.P.* Metal and alloy bonding: An experimental analysis. Charge density in metals and alloys. London: Springer, 2012. 151 p.
7. *Suryanarayana C.* Experimental techniques in materials and mechanics. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. 430 p.
8. *Stalke D.* Meaningful structural descriptors from charge density // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. No. 34. P. 9264–9278. DOI: 10.1002/chem.201100615 URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201100615/full>
9. *Глушков В.Л., Еркович О.С.* Энергетические характеристики поверхностей щелочных металлов с учетом фриделевских осцилляций электронной плотности // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки.* 2014. Вып. 4. С. 9–18.
10. *Партенский М.Б.* Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *УФН.* 1979. Т. 128. № 1. С. 69–106. DOI: 10.3367/UFN.0128.197905c.0069
11. *Smith J.R.* Self-consistent theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 181. No. 2. P. 522–529. DOI: 10.1103/PhysRev.181.522 URL: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.181.522>
12. *Вакилов А.Н., Мамонова М.В., Матвеев В.В., Прудников В.В.* Теоретические модели и методы в физике поверхности. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 212 с.
13. *Kiejna A., Wojciechowski K.F.* Metal surface electron physics. Oxford: Alden Press, 1996. 303 p.
14. *Zhao Y., Truhlar D.G.* Density functionals with broad applicability in chemistry // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41. No. 2. P. 157–167. DOI: 10.1021/ar700111a URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar700111a>

15. *Jacob C.R., Neugebauer J.* Subsystem density-functional theory // WIREs: Computational Molecular Science. 2014. Vol. 4. No. 4. P. 325–326. DOI: 10.1002/wcms.1175  
URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1175/full>
16. *Lang N.D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. No. 12. P. 4555–4568. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.4555  
URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.1.4555>
17. *Giustino F.* Materials modelling using density functional theory: Properties and predictions. Oxford University Press, 2014. 303 p.
18. *Sholl D., Steckel J.A.* Density functional theory: A practical introduction. Wiley, 2009. 252 p.
19. *Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W.T.* Challenges for density functional theory // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. No. 1. P. 289–320. DOI: 10.1021/cr200107z  
URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr200107z>
20. *Pevarati R., Truhlar D.G.* M11-L: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics // J. Phys. Chem. Lett. 2012. Vol. 3. No. 1. P. 117–124. DOI: 10.1021/jz201525m  
URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz201525m>
21. *Lang N.D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: Work function // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. No. 4. P. 1215–1223. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1215  
URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.3.1215>
22. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. No. 46. P. 10757–10816.  
DOI: 10.1039/b907148b
23. *Мамвеев А.В.* Обобщенная модель поверхностной сегрегации с учетом диэлектрических свойств среды: щелочные металлы и сплавы // Вестник Омского университета. 2013. № 4. С. 91–101.
24. *Konig T., Simon G.H., Rust H.P., Heyde M.* Work function measurements of thin oxide films on metals-MgO on Ag(001) // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. No. 26. P. 11301–11305.  
DOI: 10.1021/jp901226q URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp901226q>
25. *Schimka L., Gaudoin R., Klimes J., Marsman M., Kresse G.* Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: Random phase approximation and density functional theory results // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. No. 21. P. 214102-1–214102-8.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.214102  
URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.214102>

**Глушков Владимир Леонидович** — ассистент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Еркович Ольга Станиславовна** — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

#### **Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

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. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-75-89

## SURFACE CHARACTERISTICS OF ALKALI METALS WITH THE DISCRETE LATTICE AND FRIEDEL OSCILLATIONS OF THE ELECTRON DENSITY

V.L. Glushkov  
O.S. Erkovich

glushkov-vl@bmstu.ru  
erkovic@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

---

### Abstract

The study makes an attempt to describe the effect of the crystal lattice on the surface characteristics of alkali metals in the framework of the density functional method. In the first approximation the real potential of the crystal lattice has been replaced by the potential of a homogeneous positive background (the jellium model). We calculated the difference between the discrete-ions potential and the potential of jellium in the framework of the perturbation theory. To calculate the impact of electron-ion interaction on the energy characteristics of the surface, the real potentials of ions were approximated by Ashcroft pseudopotential. The electron density in the inhomogeneous electron gas near the surface was approximated by trial distribution functions which take into account Friedel oscillations and lattice effects. Furthermore, we carried out self-consistent calculation of the surface energy taking into account the gradient expansion for the kinetic energy. In this paper, we defined surface characteristics, such as the work function and the potential barrier height and constructed effective potentials for alkaly metals. All the characteristics of the metal surface were calculated within the density functional method

### Keywords

*Density functional method, electron density, discrete crystal lattice, work function, Friedel oscillations*

---

### REFERENCES

- [1] Kvaal S., Helgaker T. Ground-state densities from the Rayleigh — Ritz variation principle and from density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2015, vol. 143, no. 18. DOI: 10.1063/1.4934797 Available at: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4934797>
- [2] Burke K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, no. 15. DOI: 10.1063/1.4704546 Available at: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4704546>
- [3] Kryachko E.S., Ludena E.V. Density functional theory: Foundation reviewed. *Phys. Rep. — Sect. Phys. Lett.*, 2014, vol. 544, no. 2, pp. 123–239.
- [4] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Method of many-particle density functionals for description of two-component system. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2011, no. 1, pp. 33–39 (in Russ.).
- [5] Erkovich O.S. Application of the multi-particle density functional approach to the properties description of the electron gas of the metal surface with consideration of the periodic structure of metal. *Inzhenernyy zhurnal: Nauka i innovatsii* [Engineering Journal: Science and Innovation], 2013, no. 8 (in Russ.). DOI: 10.18698/2308-6033-2013-8-864 Available at: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/864.html>

- [6] Saravanan R., Rani M.P. Metal and alloy bonding: An experimental analysis. Charge density in metals and alloys. London, Springer, 2012. 151 p.
- [7] Suryanarayana C. Experimental techniques in materials and mechanics. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. 430 p.
- [8] Stalke D. Meaningful structural descriptors from charge density. *Chem. Eur. J.*, 2011, vol. 17, no. 34, pp. 9264–9278. DOI: 10.1002/chem.201100615  
Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201100615/full>
- [9] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Energy response of alkaline metals surfaces taking into account Friedel oscillation of electron density. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki*, 2014, no. 4, pp. 9–18 (in Russ.).
- [10] Partenskiy M.B. Self-consistent electron theory of a metallic surface. *Sov. Phys. Usp.*, 1979, vol. 22, no. 5, pp. 330–351. DOI: 10.1070/PU1979v022n05ABEH005498  
Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/PU1979v022n05ABEH005498/meta>
- [11] Smith J.R. Self-consistent theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Phys. Rev.*, 1969, vol. 181, no. 2, pp. 522–529.  
DOI: 10.1103/PhysRev.181.522  
Available at: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.181.522>
- [12] Vakilov A.N., Mamonova M.V., Matveev V.V., Prudnikov V.V. Teoreticheskie modeli i metody v fizike poverkhnosti [Theoretical models and methods in surface physics]. Omsk, OmSU Publ., 2005. 212 p.
- [13] Kiejna A., Wojciechowski K.F. Metal surface electron physics. Oxford, Alden Press, 1996. 303 p.
- [14] Zhao Y., Truhlar D.G. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 2008, vol. 41, no. 2, pp. 157–167. DOI: 10.1021/ar700111a  
Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar700111a>
- [15] Jacob C.R., Neugebauer J. Subsystem density-functional theory. *WIREs: Computational Molecular Science*, 2014, vol. 4, no. 4, pp. 325–326. DOI: 10.1002/wcms.1175  
Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1175/full>
- [16] Lang N.D., Kohn W. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy. *Phys. Rev. B*, 1970, vol. 1, no. 12, pp. 4555–4568. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.4555  
Available at: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.1.4555>
- [17] Giustino F. Materials modelling using density functional theory: Properties and predictions. Oxford University Press, 2014. 303 p.
- [18] Sholl D., Steckel J.A. Density functional theory: A practical introduction. Wiley, 2009. 252 p.
- [19] Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W.T. Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, no. 1, pp. 289–320. DOI: 10.1021/cr200107z  
Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr200107z>
- [20] Pevarati R., Truhlar D.G. M11-L: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 117–124. DOI: 10.1021/jz201525m  
Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz201525m>
- [21] Lang N.D., Kohn W. Theory of metal surfaces: Work function. *Phys. Rev. B*, 1971, vol. 3, no. 4, pp. 1215–1223. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1215  
Available at: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.3.1215>

[22] Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, no. 46, pp. 10757–10816.

DOI: 10.1039/b907148b

[23] Matveev A.V. Generalized model of the surface segregation with inclusion of dielectric properties of the medium: Alkali metals and alloys. *Vestnik Omskogo universiteta* [Herald of Omsk University], 2013, no. 4, pp. 91–101 (in Russ.).

[24] Konig T., Simon G.H., Rust H.P., Heyde M. Work function measurements of thin oxide films on metals-MgO on Ag(001). *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 113, no. 26, pp. 11301–11305.

DOI: 10.1021/jp901226q Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp901226q>

[25] Schimka L., Gaudoin R., Klimes J., Marsman M., Kresse G. Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: Random phase approximation and density functional theory results. *Phys. Rev. B.*, 2013, vol. 87, no. 21, pp. 214102-1–214102-8.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.214102

Available at: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.214102>

**Glushkov V.L.** — Assistant of Physics Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Erkovich O.S.** — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor of Physics Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

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.

DOI: 10.18698/1812-3368-2017-4-75-89