

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПОПРАВОК ПРИ РАСЧЕТЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В.Л. Глушков

glushkov-vl@bmstu.ru

О.С. Еркович

erkovic@bmstu.ru

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

Аннотация

Приведены результаты исследования влияния градиентных поправок к функционалу кинетической и обменно-корреляционной энергий при расчете поверхностной энергии металлической поверхности, расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности. Профиль распределения электронной плотности вблизи поверхности металла рассчитан вариационным методом для двух пробных функций, отличающихся учетом осцилляций электронной плотности. Точный вид функционала кинетической и обменно-корреляционной энергии неизвестен, поэтому для вычисления поверхностной энергии выбранных металлов применяют различные градиентные поправки на неоднородность электронного газа второго и четвертого порядка. Учет влияния дискретности ионной решетки и ориентации кристаллографических плоскостей на пространственное распределение электронного газа выполнен в рамках теории возмущений. В качестве псевдопотенциала, используемого для описания электрон-ионного взаимодействия, взят псевдопотенциал Ашкрофта. Использование градиентной поправки четвертого порядка для обменно-корреляционной и кинетической энергий слабо влияет на рассчитанные значения поверхностной энергии щелочных металлов. Результаты расчета не всегда хорошо соответствуют экспериментальным значениям выбранных металлов. Это может быть связано с отсутствием учета релаксации металлической поверхности и большой погрешностью при получении экспериментальных значений поверхностной энергии

Ключевые слова

Метод функционалов плотности, электронная плотность, градиентные поправки, поверхностная энергия, обменно-корреляционная энергия, кинетическая энергия

Поступила 12.11.2019

Принята 02.12.2019

© Автор(ы), 2020

Введение. Теория функционала плотности широко применяется для описания реалистичных материалов и систем. В последние годы достигнуты большие успехи в расчетах электронных структур, таких как углеродные нанотрубки, наноструктурные материалы и полупроводники, полевые транзисторы и т. д. [1–4]. Описание свойств сложных систем требует детального рассмотрения составляющих элементарных блоков, при изучении которых особо важное значение приобретает задача расчета свойств чистой поверхности металлов. Характеристики поверхности — работа выхода электрона, поверхностная энергия и величина релаксации поверхностного слоя — имеют решающее значение для определения межфазных явлений [5].

В формализме теории функционала плотности основное состояние взаимодействующего электронного газа во внешнем потенциале записывается как функционал электронной плотности. Основная трудность такого подхода заключается в представлении функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергий; точный вид функционалов неизвестен и для их записи используют различные градиентные приближения [6, 7]. Градиентные разложения функционалов обменно-корреляционной и кинетической энергий хорошо зарекомендовали себя при описании свойств объемных металлов, но такие приближения, применяющиеся для описания поверхности металла, не всегда позволяют получить приемлемый результат [8–10]. В связи с этим детальное изучение свойств чистых металлических поверхностей и расчет характеристик на границе раздела, представляющих практический интерес, является актуальной научной задачей.

Приведены результаты расчета поверхностной энергии и профиля пробной функции распределения электронной плотности на границе раздела металл–вакуум некоторых простых металлов в рамках модели однородного фона с учетом дискретности кристаллической решетки для различных ориентаций кристаллографических плоскостей. Энергию, необходимую для расщепления бесконечного кристалла на две части, непросто определить экспериментально, поскольку обычно требуется измерение поверхностного натяжения при температуре плавления металла [11]. Теоретическое определение этой величины является относительно простым и особенно полезным при изучении относительной устойчивости различных поверхностных граней. Расчет проведен для хорошо зарекомендовавшей себя экспоненциальной функции распределения электронной плотности [10–13] и учитывающей осцилляции Фриделя функции плотности, которая показывает схожие результаты при вычислении поверхностной энергии [14]. Вид градиентного разложения обменно-корреляционного и кинетического функционала выполнен согласно методике, приведенной в [8, 9].

Представлен расчет поверхностной энергии при учете градиентных поправок второго и четвертого порядка, целесообразность использования градиентных поправок высоких порядков проводится на основании сравнения расчетных значений поверхностной энергии и ее экспериментального значения для выбранных металлов.

Методика расчета поверхностной энергии. Распределения электронной плотности вблизи поверхности металла проводятся путем минимизации функционала поверхностной энергии неоднородной системы электронов в основном состоянии [15]. В модели однородного фона распределение заряда ионов заменяется однородным положительным фоном $n_i(x) = n_0\theta(-x)$, где n_0 — среднее значение плотности валентных электронов внутри металла; x — расстояние от границы раздела. Таким образом, эффекты, связанные с трехмерностью металла, не учитываются, а распределение электронной плотности n у поверхности раздела металл–вакуум можно полагать только функцией координаты x . Функционал поверхностной энергии с учетом дискретности кристаллической решетки может быть представлен в виде

$$\sigma[n(x)] = \sigma_k[n(x)] + \sigma_{xc}[n(x)] + \sigma_{es}[n(x)] + \sigma_{ei}[n(x)] + \sigma_{ii}[n(x)]. \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) — кинетический вклад в поверхностную энергию неоднородного электронного газа, который может быть записан в виде градиентного разложения:

$$\sigma_k[n(x)] = \sigma_{k1}[n(x)] + \sigma_{k2}[n(x)] + \sigma_{k3}[n(x)],$$

где

$$\sigma_{k1}[n(x)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int (n(x)^{5/3} - n_0^{5/3}) dx$$

— кинетическая энергия однородного электронного газа [10];

$$\begin{aligned} \sigma_{k2}[n(x)] &= \frac{1}{72} \int \frac{1}{n(x)} \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)^2 dx; \\ \sigma_{k3}[n(x)] &= \frac{1}{(3\pi^2)^{2/3} 540} \int n(x)^{1/3} \left(\frac{d^2n(x)}{dx^2} \right)^2 - \\ &\quad - \frac{9}{8} \frac{1}{n(x)^3} \left(\frac{d^2n(x)}{dx^2} \right) \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{1}{n(x)^4} \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)^4 dx \end{aligned} \quad (2)$$

— градиентные поправки на неоднородность электронного газа второго и четвертого порядка соответственно [9].

Второе слагаемое в (1) — обменно-корреляционный вклад в поверхностную энергию, который может быть записан как сумма обменно-корреляционных вкладов в приближении локальной плотности и градиентных поправок:

$$\sigma_{xc} [n(x)] = \sigma_{xc1} [n(x)] + \sigma_{xc2} [n(x)] + \sigma_{xc3} [n(x)].$$

Здесь

$$\sigma_{xc1} [n(x)] = \sigma_x [n(x)] + \sigma_c [n(x)]$$

— сумма обменной энергии взаимодействия в приближении локальной плотности и интерполяционной составляющей корреляционной энергии [10];

$$\sigma_{xc2} [n(x)] = \frac{5\pi}{72(3\pi^2)^{\frac{4}{3}}} \int \frac{1}{n(x)^{\frac{4}{3}}} \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)^2 dx; \quad (3)$$

$$\sigma_{xc3} [n(x)] = \frac{73}{64800\pi^3} \int \left(\frac{1}{n(x)} \frac{d^2n(x)}{dx^2} \right)^2 dx$$

— градиентные поправки к обменно-корреляционной энергии второго и четвертого порядка, учитывающие неоднородность электронного газа [16].

Третье слагаемое в (1) — поверхностная электростатическая энергия, которая вычислена по методике, приведенной в [12, 14]. Последние два слагаемых есть результат учета вклада дискретности кристаллической решетки. Величина вклада электрон-ионного взаимодействия $\sigma_{ei} [n(x)]$ получена в рамках теории возмущений и базируется на подходе, представленном в [10, 15]:

$$\sigma_{ei} [n(x)] = \int \delta v(x) [n(x) - n_i(x)] dx,$$

где $\delta v(x)$ — разность усредненной по кристаллографическим плоскостям суммы ионных псевдопотенциалов и потенциала полубесконечного однородного фона. В качестве потенциала, описывающего электростатическое поле отдельного иона в металле, выбран псевдопотенциал Ашкрофта [10].

Вклад ион-ионного взаимодействия в поверхностную энергию $\sigma_{ii} [n(x)]$ не зависит от профиля электронной плотности, для его вычисления использовано выражение, полученное в [15]:

$$\sigma_{ii} [n(x)] = \alpha Z n_0 - \pi n_0^2 d \left(r_c - \frac{d}{2} \right)^2 \theta \left(r_c - \frac{d}{2} \right). \quad (4)$$

Здесь α — безразмерная константа, зависящая от структуры кристаллической решетки и ориентации кристаллографической плоскости по отношению к поверхности металла; Z — число валентных электронов; r_c — радиус обрезания модельного потенциала; d — межплоскостное расстояние. Второе слагаемое в (4) учитывается только у тех граней кристалла, для которых радиус r_c больше, чем половина межплоскостного расстояния.

Вид профиля электронной плотности на поверхности играет важную роль в описании поверхностных свойств металлов. Численные самосогласованные расчеты электронной плотности часто используют для вычисления характеристик поверхности. Во многих случаях удобно использовать аналитический вид распределения $n(x)$. В связи с этим для практических целей профиль электронной плотности аппроксимируют или заменяют простой функцией, которую применяют в дальнейших вычислениях. В качестве пробной функции распределения электронной плотности широко используется экспоненциальная функция

$$n_1(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta x} \right) \theta(-x) + \frac{1}{2} e^{-\beta x} \theta(x) \right]. \quad (5)$$

Для экспоненциальной пробной функции распределения электронной плотности составляющие функционала (1) могут быть получены в аналитической форме [12], что значительно упрощает вычисление поверхностных характеристик. Самосогласованные расчеты, приведенные в [17, 18], характеризуются наличием осцилляций Фриделя, возникающих на поверхности. Осцилляции электронной плотности возникают в областях с быстро меняющейся плотностью, особенно ярко проявляются на границе металла и могут наблюдаться экспериментально [19, 20]. Основываясь на результатах расчета поверхностных характеристик металлов из [21, 22], можно записать аналитический вид пробной функции распределения электронной плотности, учитывающей осцилляции Фриделя:

$$n_2(x) = n_0 \left(\left(1 - \frac{a \cos(b(x + x_{sm}) - c)}{(b(x + x_{sm}) - 1)^2 \cos c} \right) \theta(-x + x_{sm}) + (1 - a) e^{-\gamma(x + x_{sm})} \theta(x + x_{sm}) \right). \quad (6)$$

Здесь a , c — независимые вариационные коэффициенты, $b = 2k_F$, k_F — импульс Ферми, значение b следует из решения задачи об электронной плотности на границе раздела металл–вакуум в рамках метода самосогласованного поля; x_{sm} — коэффициент смещения, введенный для выполне-

ния условия электронейтральности; γ — параметр, который находится из условия непрерывности первой производной в точке $x = 0$ и выражается через независимые вариационные переменные следующим образом:

$$\gamma = \frac{ab(2 \cos c + \sin c)}{(a-1) \cos c}.$$

Пробные функции электронной плотности (5) и (6) удовлетворяют условию электронейтральности, являются гладкими и непрерывными, а также имеют схожее асимптотическое поведение. Критерием корректности той или иной модели описания поверхности и прогнозируемых результатов будет выступать сопоставление расчетных и измеренных значений различных наблюдаемых поверхностных характеристик металлов.

Результаты расчетов. Теория функционала плотности хорошо зарекомендовала себя в описании поверхностных характеристик щелочных металлов. Рассчитанные в рамках модели однородного фона с использованием пробных функций характеристики поверхности металлов с более высокой электронной плотностью заметно отличаются от экспериментальных оценок. Для оценки влияния градиентных поправок четвертого порядка на поверхностную энергию и проверки целесообразности их использования для пробных функций распределения плотности (5) и (6) выбраны щелочные металлы (K, Na, Li, Rb) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой и два металла подгруппы меди (Cu, Ag) с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Критерием выбора элементов, обладающих высокой по сравнению с щелочными металлами электронной плотностью, является отличие значений электронной плотности и валентности, а также наличие экспериментальных данных для поверхностных характеристик выбранных металлов. Значения независимых вариационных параметров получены в результате численных расчетов, минимизирующих функционал $\sigma[n(x)]$. Нормированный вид распределения электронной плотности при учете градиентных поправок четвертого порядка для двух типов пробных функций представлен на рис. 1.

Расчеты поверхностной энергии выполнены для трех ориентаций кристаллографической плоскости и двух типов пробных функций распределения (5) σ_1 и (6) σ_2 . Рассчитанные значения поверхностной энергии (в атомной системе единиц) с учетом градиентных поправок к функционалу кинетической и обменно-корреляционной энергий второго и четвертого порядка приведены в таблице. Применение градиентных поправок (2) и (3) слабо влияет на значение полученной поверхностной энергии щелочных металлов, отклоняя расчетное значение в среднем

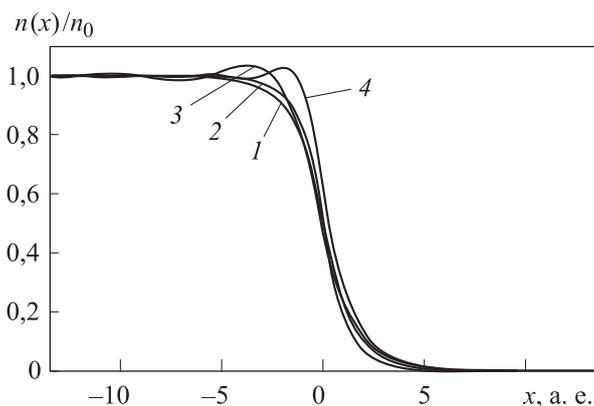


Рис. 1. Нормированный вид распределения электронной плотности для экспоненциальной функции (1, 2) и функции плотности с учетом электронных осцилляций Фриделя (3, 4):

1, 3 — Na; 2, 4 — Cu

на 4...6 % в зависимости от ориентации грани. При использовании градиентных поправок второго порядка более близкие к экспериментальным оценкам поверхностной энергии дает экспоненциальная функция распределения электронной плотности, при градиентных поправках четвертого порядка лучше проявляет себя функция распределения, учитывающая осцилляции электронной плотности.

Значения исходных параметров для расчета поверхностных характеристик

Металл	Грань	Поверхностная энергия, $\cdot 10^{-5}$				
		Градиентные поправки второго порядка		Градиентные поправки четвертого порядка		Экспериментальное значение
		σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	
К	110	9,70	9,96	10,90	10,80	9,31
	100	10,83	10,87	11,55	11,30	
	111	12,65	12,72	13,24	13,08	
Na	110	16,72	16,78	19,00	18,24	16,76
	100	19,11	19,19	20,51	20,02	
	111	23,13	23,20	24,26	23,48	
Li	110	26,51	26,18	30,89	29,01	33,53
	100	31,31	31,85	34,17	33,65	
	111	39,51	39,96	41,86	41,51	
Cu	110	148,18	158,42	153,94	162,37	117,21
	100	77,57	84,49	87,43	92,18	
	111	51,95	41,28	65,80	50,82	

Металл	Грань	Поверхностная энергия, $\cdot 10^{-5}$				
		Градиентные поправки второго порядка		Градиентные поправки второго порядка		Экспериментальное значение
		σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	
Rb	110	8,08	8,28	9,05	8,94	7,51
	100	8,97	8,94	9,55	9,28	
	111	10,40	10,40	10,87	10,68	
Ag	110	113,62	120,29	117,98	122,85	80,28
	100	65,98	73,56	73,05	78,85	
	111	48,38	45,22	58,69	53,11	

Металлы Cu и Ag обладают более высокой по сравнению с щелочными электронной плотностью, поэтому различия значений вычисленной поверхностной энергии в зависимости от ориентации кристаллографической плоскости выражены более явно. Результаты расчета поверхностной энергии для металлов с ГЦК-решеткой не позволяют сделать однозначного вывода о полезности использования градиентных поправок четвертого порядка. Для выяснения целесообразности использования градиентных поправок в функционале поверхностной энергии необходимо знать экспериментальные значения чистой поверхностной энергии для каждой ориентации грани кристалла. Усредненные значения σ для экспоненциальной функции распределения лучше соответствуют результатам эксперимента при использовании градиентных поправок четвертого порядка, а для функции (6) более лучшие результаты достигаются градиентными поправками второго порядка.

Зависимость расчетных значений поверхностной энергии щелочных металлов для пробной функции распределения электронной плотности (6) от радиуса Вигнера — Зейтца r_s с учетом градиентных поправок четвертого порядка приведена на рис. 2. Полученные значения поверхностной энергии уменьшаются по мере увеличения радиуса r_s , причем для всех рассмотренных металлов с ОЦК-решеткой наблюдается закономерность $\sigma_{110} < \sigma_{100} < \sigma_{111}$, для металлов с ГЦК-решеткой — $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{110}$. Эти соотношения выполняются независимо от выбора пробной функции и порядка градиентной поправки в функционале поверхностной энергии. Таким образом, значение поверхностной энергии тем меньше, чем более плотно упакованной является поверхностная грань.

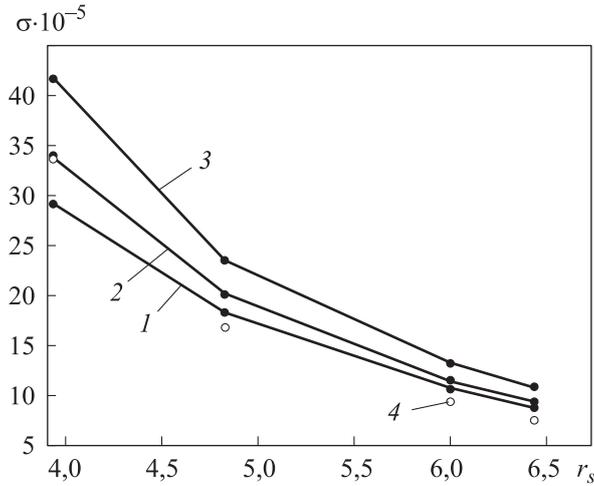


Рис. 2. Зависимость расчетных значений поверхностной энергии щелочных металлов для пробной функции распределения электронной плотности (6) от радиуса Вигнера — Зейтца r_s :

1 — σ_{110} ; 2 — σ_{100} ; 3 — σ_{111} ; 4 — экспериментальные значения

Результаты расчета поверхностной энергии металлов с высокой электронной плотностью (Cu, Ag) меньше соответствуют результатам эксперимента, возможным решением указанного расхождения будет учет решеточной релаксации поверхности [10]. Вычисление электронной плотности на поверхности металла позволяет определить такие характеристики поверхности, как работа выхода электрона, высота потенциального барьера и др. Большое число экспериментальных данных по величине работы выхода металлов может стать определяющим в качестве критерия использования типа пробной функции при расчете поверхностных характеристик.

Заключение. В рамках метода функционалов плотности рассчитан вклад градиентных поправок четвертого порядка в функционал кинетической и обменно-корреляционной энергий для поверхностной энергии некоторых металлов. Получены значения вариационных параметров пробных функций распределения электронной плотности на поверхности металла с учетом градиентной поправки второго и четвертого порядка.

Использование градиентных поправок высокого порядка в функционале поверхностной энергии с учетом дискретности кристаллической решетки показало, что для щелочных металлов увеличивается расхождение расчетных и экспериментальных значений поверхностной энергии. Расчетные значения поверхностной энергии металлов с высокой электронной плотностью сильно зависят от ориентации кристаллической решетки, поэтому вы-

вод об использовании градиентных поправок четвертого порядка можно сделать, зная точные экспериментальные значения чистой поверхности металла с различной ориентацией кристаллографических плоскостей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pari S., Cuéllar A., Wong B.M. Structural and electronic properties of graphdiyne carbon nanotubes from large-scale DFT calculations. *J. Chem. Phys. C*, 2016, vol. 120, iss. 33, pp. 18871–18877. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05265>
- [2] Marana N.L., Albuquerque A.R., La Porta F.A., et al. Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes. *J. Solid State Chem. C*, 2016, vol. 237, pp. 36–47. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.017>
- [3] Cortese R., Schimmenti R., Prestianni A., et al. DFT calculations on subnanometric metal catalysts: a short review on new supported materials. *Theor. Chem. Acc.*, 2018, vol. 137, art. no. 59. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-018-2236-x>
- [4] Еркович О.С., Ивлиев П.А. Кинетическая индуктивность однослойных углеродных нанотрубок металлического типа. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2017, № 6 (75), с. 56–64. DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-6-56-64>
- [5] Lazar P., Otyepka M. Accurate surface energies from first principles. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, iss. 11, art. 115402. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115402>
- [6] Caldeweyher E., Brandenburg J.G. Simplified DFT methods for consistent structures and energies of large systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2018, vol. 30, no. 21, art. 213001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabcfb>
- [7] Constantin L.A., Fabiano E., Pitarke J.M., et al. Semilocal density functional theory with correct surface asymptotics. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, iss. 11, art. 115127. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115127>
- [8] Ma C.Q., Sahni V. Study of the density gradient expansion for the kinetic energy. *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 16, iss. 10, pp. 4249–4255. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4249>
- [9] Sahni V., Gruenebaum J., Perdew J.P. Study of the density gradient expansion for exchange energy. *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 26, iss. 8, pp. 4371–4377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4371>
- [10] Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М., ФИЗМАТЛИТ, 2011.
- [11] Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci.*, 1977, vol. 62, iss. 1, pp. 267–276. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90442-3](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3)
- [12] Smith J.R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Phys. Rev.*, 1969, vol. 181, iss. 2, pp. 522–529. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.181.522>

- [13] Прудникова И.А., Мамонова М.В., Стогова М.О. Влияние ориентации поверхностной грани на энергетические и магнитные характеристики активированной адсорбции монослойной пленки железа. *Вестник Омского государственного аграрного университета*, 2015, № 2, с. 60–70.
- [14] 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 (73), с. 75–89.
DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-4-75-89>
- [15] Kiejna A., Wojciechowski K.F. *Metal surface electron physics*. Elsevier, 1996.
- [16] Engel E., Vosko S.H. Wave-vector dependence of the exchange contribution to the electron-gas response functions: an analytic derivation. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 42, iss. 8, pp. 4940–4953. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4940>
- [17] Seki K. Jellium edge and size effect of chemical potential and surface energy in metal slabs. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2018, vol. 87, art. 124707.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.87.124707>
- [18] Lee J.-Y., Punkkinen M.P.J., Schönecker S., et al. The surface energy and stress of metals. *Surf. Sci.*, 2018, vol. 674, pp. 51–68.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.008>
- [19] Riechers K., Hueck K., Luick N., et al. Detecting Friedel oscillations in ultracold Fermi gases. *Eur. Phys. J. D*, 2017, vol. 71, no. 9, art. 232.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2017-80275-6>
- [20] Brun C., Brazovskii S., Wang Z.-Z., et al. Direct observation of single-electron solitons and Friedel oscillations in a quasi-one dimensional material with incommensurate charge-density waves. *Physica B Condens. Matter*, 2015, vol. 460, pp. 88–92.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.046>
- [21] 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, № 4, с. 9–18.
- [22] Глушков В.Л., Еркович О.С. Учет влияния градиентных поправок кинетической энергии при расчете поверхностных характеристик металлов. *Наноматериалы и наноструктуры — XXI век*, 2018, № 1, с. 8–18.

Глушков Владимир Леонидович — канд. физ.-мат. наук, 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. Влияние градиентных поправок при расчете энергии электронного газа на поверхности металлов. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 5 (92), с. 14–27.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-14-27>

**THE EFFECT OF GRADIENT CORRECTIONS IN CALCULATING
THE ENERGY OF ELECTRON GAS ON METAL SURFACE**

V.L. Glushkov

glushkov-vl@bmstu.ru

O.S. Erkovich

erkovic@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper describes the results of studying the effect of gradient corrections to the kinetic and exchange-correlation energy functional in calculating the surface energy of a metal surface; the calculations are performed within the framework of the density functional theory. The electron density distribution profile near the metal surface was calculated by the variational method for two test functions, which differ by taking into account the electron density oscillations. The exact form of the kinetic and exchange-correlation energy functional is unknown; therefore, to calculate the surface energy of the selected metals, various gradient corrections for the second and fourth order electron gas inhomogeneity are used. The effect of the discreteness of the ionic lattice and the orientation of the crystallographic planes on the spatial distribution of the electron gas is taken into account within the framework of perturbation theory; the Ashcroft pseudopotential is taken as the one to describe the electron-ion interaction. The use of a fourth-order gradient correction for the exchange-correlation and kinetic energies has little effect on the calculated values of the surface energy of alkali metals. The calculation results do not always agree well with the experimental values of the selected metals. This may be due to the fact that the relaxation of the metal surface is not taken into consideration and because of the large error in obtaining the experimental values of the surface energy

Keywords

*Density functional method,
electron density, gradient
corrections, surface energy,
exchange-correlation energy,
kinetic energy*

Received 12.11.2019

Accepted 02.12.2019

© Author(s), 2020

REFERENCES

- [1] Pari S., Cuéllar A., Wong B.M. Structural and electronic properties of graphdiyne carbon nanotubes from large-scale DFT calculations. *J. Chem. Phys. C*, 2016, vol. 120, iss. 33, pp. 18871–18877. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05265>
- [2] Marana N.L., Albuquerque A.R., La Porta F.A., et al. Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes. *J. Solid State Chem. C*, 2016, vol. 237, pp. 36–47. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.017>
- [3] Cortese R., Schimmenti R., Prestianni A., et al. DFT calculations on subnanometric metal catalysts: a short review on new supported materials. *Theor. Chem. Acc.*, 2018, vol. 137, art. no. 59. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-018-2236-x>
- [4] Erkovich O.S., Ivliev P.A. Kinetic inductance of a single-walled carbon nanotube of metallic type. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2017, no. 6 (75), pp. 56–64 (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-6-56-64>
- [5] Lazar P., Otyepka M. Accurate surface energies from first principles. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, iss. 11, art. 115402. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115402>
- [6] Caldeweyher E., Brandenburg J.G. Simplified DFT methods for consistent structures and energies of large systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2018, vol. 30, no. 21, art. 213001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabcfb>
- [7] Constantin L.A., Fabiano E., Pitarke J.M., et al. Semilocal density functional theory with correct surface asymptotics. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, iss. 11, art. 115127. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115127>
- [8] Ma C.Q., Sahni V. Study of the density gradient expansion for the kinetic energy. *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 16, iss. 10, pp. 4249–4255. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4249>
- [9] Sahni V., Gruenebaum J., Perdew J.P. Study of the density gradient expansion for exchange energy. *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 26, iss. 8, pp. 4371–4377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4371>
- [10] Mamonova M.V., Prudnikov V.V., Prudnikova I.A. *Fizika poverkhnosti. Teoreticheskie modeli i eksperimental'nye metody* [Surface physics: theoretical models and experimental methods]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2011.
- [11] Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci.*, 1977, vol. 62, iss. 1, pp. 267–276. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90442-3](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3)
- [12] Smith J.R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Phys. Rev.*, 1969, vol. 181, iss. 2, pp. 522–529. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.181.522>
- [13] Prudnikova I.A., Mamonova M.V., Stogova M.O. Influence of surface orientation on the energy and magnetic characteristics of substitutional adsorption of the monolayer iron film. *Vestnik Omskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2015, no. 2, pp. 60–70 (in Russ.).

- [14] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Surface characteristics of alkali metals with the discrete lattice and Friedel oscillations of the electron density. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2017, no. 4 (73), pp. 75–89 (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2017-4-75-89>
- [15] Kiejna A., Wojciechowski K.F. Metal surface electron physics. Elsevier, 1996.
- [16] Engel E., Vosko S.H. Wave-vector dependence of the exchange contribution to the electron-gas response functions: an analytic derivation. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 42, iss. 8, pp. 4940–4953. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4940>
- [17] Seki K. Jellium edge and size effect of chemical potential and surface energy in metal slabs. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2018, vol. 87, art. 124707. DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.87.124707>
- [18] Lee J.-Y., Punkkinen M.P.J., Schönecker S., et al. The surface energy and stress of metals. *Surf. Sci.*, 2018, vol. 674, pp. 51–68. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.008>
- [19] Riechers K., Hueck K., Luick N., et al. Detecting Friedel oscillations in ultracold Fermi gases. *Eur. Phys. J. D*, 2017, vol. 71, no. 9, art. 232. DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2017-80275-6>
- [20] Brun C., Brazovskii S., Wang Z.-Z., et al. Direct observation of single-electron solitons and Friedel oscillations in a quasi-one dimensional material with incommensurate charge-density waves. *Physica B Condens. Matter*, 2015, vol. 460, pp. 88–92. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.046>
- [21] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Energy characteristics of the surfaces of alkali metals with consideration for the Friedel oscillations of the electron density. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki* [St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics], 2014, no. 4, pp. 9–18 (in Russ.).
- [22] Glushkov V.L., Erkovich O.S. Influence of gradient amendments of kinetic energy in computation of surface characteristics of metals. *Nanomaterialy i nanostruktury — XXI vek* [Nanomaterials and Nanostructures — XXI Century], 2018, no. 1, pp. 8–18 (in Russ.).

Glushkov V.L. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assist. Lecturer, Department of Physics, 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, Department of Physics, 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. The effect of gradient corrections in calculating the energy of electron gas on metal surface. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2020, no. 5 (92), pp. 14–27 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-14-27>