

Квазиклассический расчет распределения электронной плотности в некоторых электрон-ионных системах

Карпов В.Я. (karpov@imamod.ru), Шпатаковская Г.В.

Институт математического моделирования РАН

Реализован единый метод расчета распределения электронной плотности, потенциала и энергии в сферически симметричных электрон-ионных системах: свободный атом, металлический кластер, сферический фуллерен. Эти объекты представляют собой нейтральные комплексы электронов и ядра, или электронов и ионов. Последние рассматриваются как бесструктурные частицы с заданным распределением плотности и являются источником внешнего поля.

Настоящая работа является продолжением серии работ [1-5], в которых на основе модельных потенциалов исследовались электронные спектры и оболочечные эффекты в атоме и кластере при нулевой и конечной температуре. Использование реального самосогласованного потенциала вместо модельного в перечисленных объектах позволит описывать их свойства более адекватно.

Метод расчета основан на квазиклассическом приближении в теории функционала плотности – усовершенствованной модели Томаса-Ферми (УТФ). В этой модели функционал энергии электронов при нулевой температуре для системы N_e электронов в объеме V во внешнем поле $U_{ext}(\bar{r})$ записывается в виде суммы кинетического $T[n]$, потенциальных и обменно-корреляционного $E_{xc}[n]$ членов (в атомных единицах):

$$E_e[n] = \int d\bar{r} \left\{ t(n) + n(\bar{r})U_{ext}(\bar{r}) + \frac{1}{2} n(\bar{r}) \int d\bar{r}' \frac{n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} + e_{ex}(n(\bar{r})) + e_{corr}(n(\bar{r})) \right\} \quad (1)$$

Здесь в плотности кинетической энергии учтена квантовая поправка к модели Томаса-Ферми (ТФ) второго порядка [6]:

$$t(n) = t_{TF}(n) + \delta_2 t(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} - \frac{1}{72} \frac{(\nabla n)^2}{n}, \quad (2)$$

а плотности обменной и корреляционной [7] энергии и соответствующие потенциалы равны:

$$e_{ex}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}, \quad U_{ex} = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3},$$

$$e_{corr}(n) = -0.033 \cdot n \left[(1 + X^3) \ln(1 + X^{-1}) + \frac{1}{2} X - X^2 - \frac{1}{3} \right], \quad U_{corr} = -0.033 \ln(1 + X^{-1}), \quad (3)$$

$$X = r_s / 11.4, \quad r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$$

Условие экстремума функционала $E[n]$ при сохранении числа частиц $\int d\bar{r} n(\bar{r}) = N_e$ приводит к уравнению для плотности:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} - \frac{1}{72} \frac{(\nabla n)^2}{n^2} - \frac{1}{36} \frac{\Delta n}{n} + U - \mu = 0, \quad (4)$$

в котором множитель Лагранжа μ есть химический потенциал системы, а эффективный потенциал $U(\bar{r})$ складывается из внешнего, электростатического, обменного и корреляционного членов:

$$U(\bar{r}) = U_{ext}(\bar{r}) + U_e(\bar{r}) + U_{ex}(\bar{r}) + U_{corr}(\bar{r}), \quad U_e(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \frac{n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}$$

В описанном приближении никак не учитывается дискретность спектра электронов, поэтому модель УТФ воспроизводит только плавные, усредненные характеристики системы без оболочечных эффектов.

Учитывая сферическую симметрию, переходя от радиуса к безразмерной переменной $x = r/R$ и от плотности к функции $v = x\sqrt{n}$, получаем для определения последней и химического потенциала нелинейное интегро-дифференциальное уравнение:

$$\frac{1}{18R^2} \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} x^{-4/3} v^{7/3} + (\mu - U)v = 0, \quad v(0) = v(L) = 0 \quad (5)$$

$$N_e = 4\pi R^2 \int_0^L dx v^2(x), \quad U_e(x) = \frac{4\pi R^2}{x} \left(N_e[v] - \int_x^L dx' (1 - x/x') v^2(x') \right),$$

которое решалось в области $0 \leq x \leq L \gg 1$ в конечных разностях методом Ньютона.

Программная реализация этого алгоритма позволяет отключать различные члены в уравнении (5) и таким образом анализировать их вклад в интересующие нас локальные и интегральные характеристики рассматриваемых объектов.

В атоме внешнее поле создает ядро: $U_{ext} = U_{nucl}(\bar{r}) = -Z/r$, $Z = N_e$, в кластере и фуллерене – это поля ионов. В модели желе однородное распределение ионов по шаровому объему радиуса R в кластере и по сферической поверхности в полном кластере (фуллерене) создают соответственно потенциалы:

$$U_{ext} = U_i(r) = \begin{cases} -\frac{N_e}{2R} \left[3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], & r \leq R \\ -\frac{N_e}{r}, & r > R \end{cases}, \quad U_{ext} = U_i(r) = \begin{cases} -\frac{N_e}{R}, & r \leq R \\ -\frac{N_e}{r}, & r > R \end{cases}.$$

Впервые подобный квазиклассический подход был использован для расчета энергии электронной оболочки в свободном атоме в работе [8]. При этом минимизация функционала энергии осуществлялась на классе пробных функций, и не учитывалось корреляционное взаимодействие. Развивая этот подход, авторы работ [9] реализовали кванто-

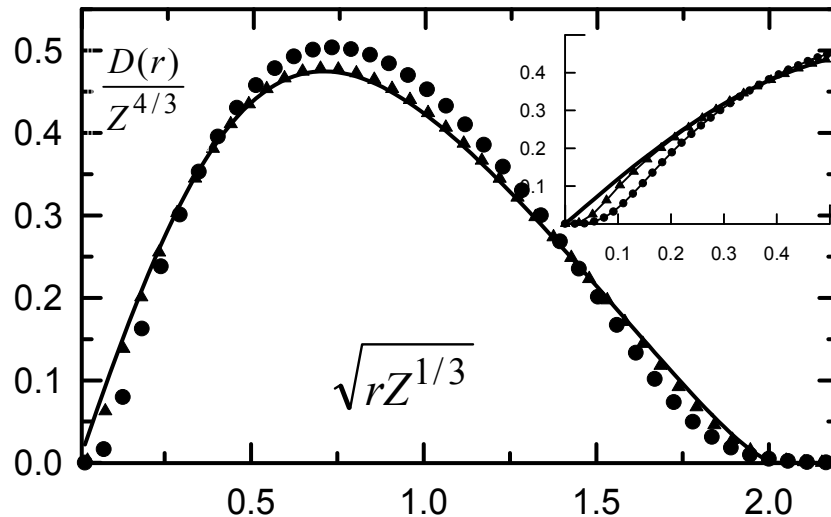


Рисунок 1. Распределение радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi r^2 n(r)$ в свободном атоме. Линия – модель ТФ, значки – модель УТФ: кружки – $Z = 10$, треугольники – $Z = 80$.

во-статистическую модель, в которой на основе решения уравнения (4) было вычислено распределение электронной плотности и рассчитано уравнение состояния вещества в широком диапазоне плотностей для нулевой температуры. Обобщение на ненулевые температуры с учетом корреляционного взаимодействия представлены в работах [10].

Результаты наших вычислений распределения радиальной электронной плотности в атоме приводятся на Рис.1 для неона и ртути в сравнении с моделью ТФ. В последней, как известно, плотность в нуле расходится: $n(r) \sim r^{-3/2}$, соответственно радиальная плотность имеет корневую зависимость: $D(r) \sim \sqrt{r}$ (на графике она выглядит, как линейная, так как по оси абсцисс отложен корень из радиуса). В модели УТФ, самосогласованно учитывающей эффекты второго порядка по параметру квазиклассичности [6], плотность в нуле, в согласии с результатами работ [9], равна константе и радиальная плотность имеет квадратичную зависимость: $D(r) \sim r^2$. В приведенных на рисунке единицах распределение плотности по модели ТФ универсально для всех Z . При этом видно, что с увеличением атомного номера Z результаты модели УТФ приближаются к этой универсальной кривой (сохраняя, однако, правильное поведение в нуле, ясно различимое на увеличенной части графика.), что хорошо иллюстрирует условие применимости квазиклассического описания: $Z^{-1/3} \ll 1$.

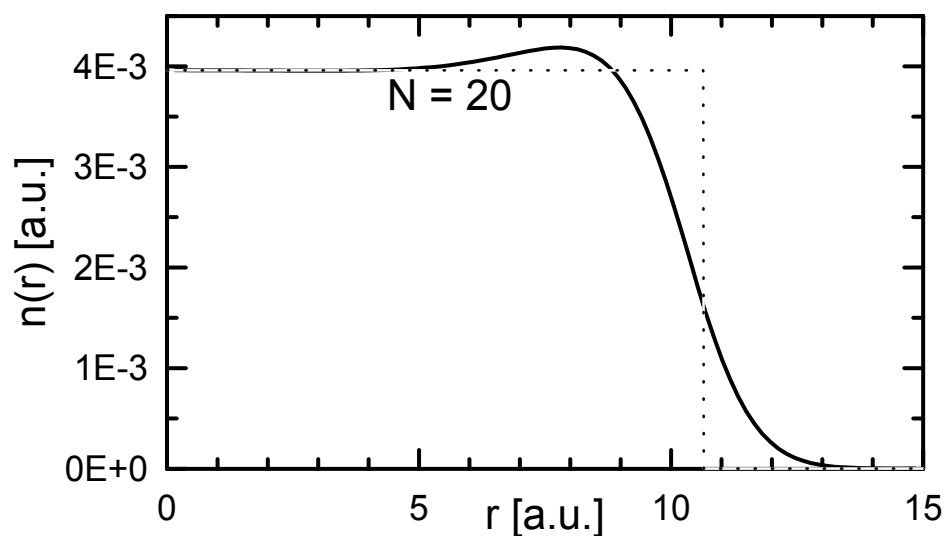


Рисунок 2а. Распределение электронной плотности в кластере Na_{20} по модели УТФ (пунктир – распределение ионов).

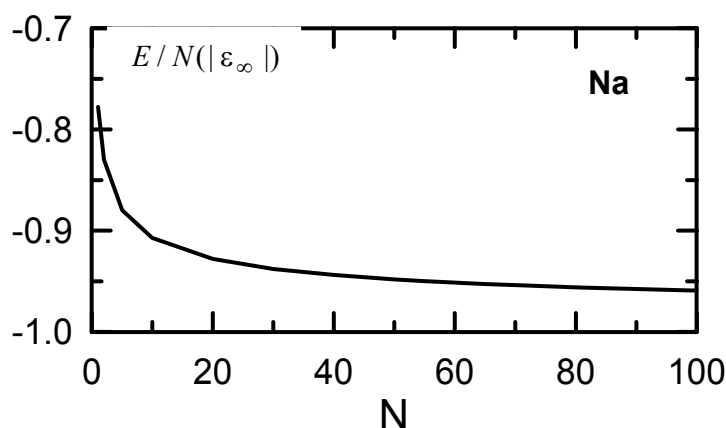


Рисунок 2б. Зависимость полной энергии на атом в нейтральных кластерах натрия (в единицах абсолютной величины энергии на атом в металле, $|\epsilon_\infty| = 2.252$ eV) от числа атомов N в кластере.

Применение похожего подхода к кластерам в работах [11],[12] осуществлялась путем минимизация функционала энергии на классе пробных функций, т.е. без решения уравнения (4). В работе [11] вместо (3) в формуле (1) использовалась Вигнеровская корреляционная энергия, в [12] – в выражении для кинетической энергии дополнительно учитывалась поправка четвертого порядка по градиентам.

Результаты наших квазиклассических расчетов для кластеров натрия в модели желе демонстрируют Рис.2а и Рис.2б. Радиус кластера связан с числом электронов в нем соотношением: $R = r_s N_e^{1/3}$, $r_s = 3.92$ – электронный радиус в металлическом натрии. На Рис.2а приводится расчетное распределение электронов в кластере натрия из 20 атомов при заданном однородном распределении ионов.

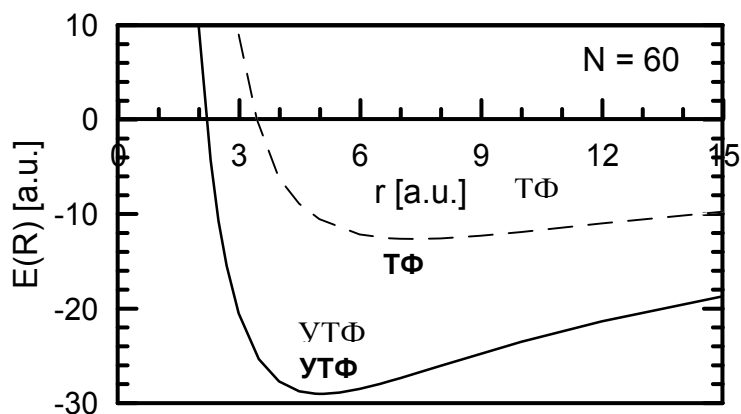


Рисунок 3а. Зависимость полной энергии фуллерена C_{60} от его радиуса

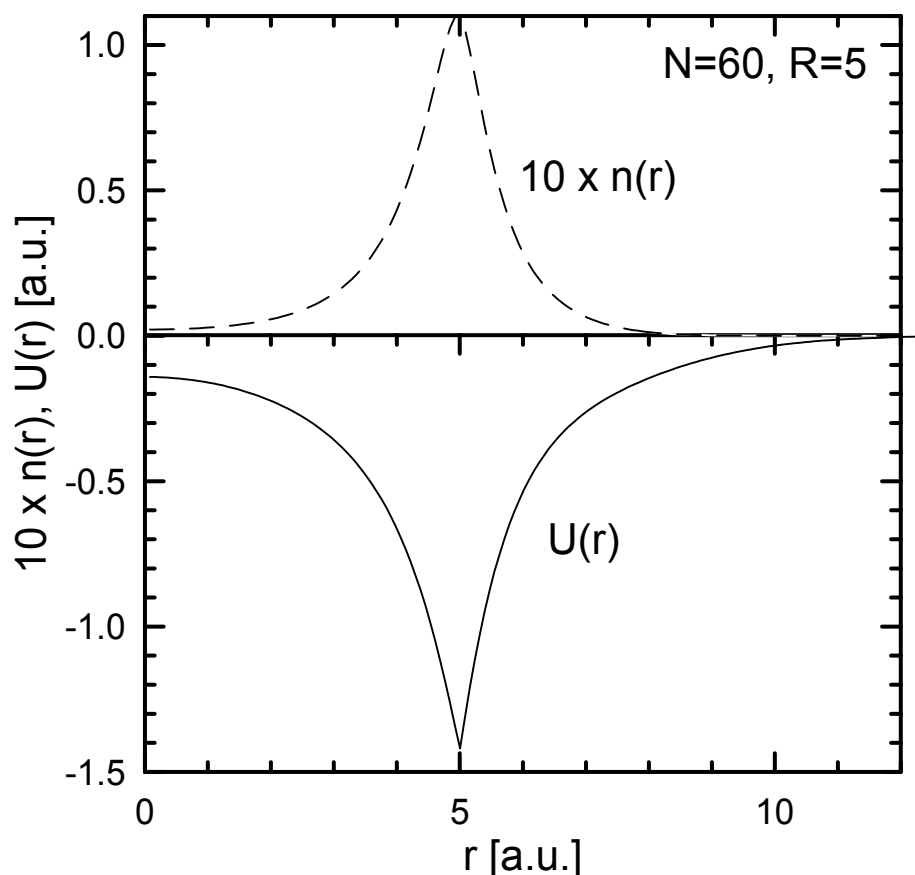


Рисунок 3б. Распределение электронной плотности и эффективный потенциал в сферической модели фуллерена C_{60}

На Рис.2б по оси ординат отложена полная энергия кластера $E = E_e + E_i$, деленная на число атомов в кластере в сравнении с аналогичной величиной в объемном металле ϵ_∞ . Энергия ионов при однородном распределении по шаровому объему радиуса R равна $E_i = 0.6 N_e^2 / R$. Наши расчеты энергии показывают хорошее согласие с результатами квазиклассической модели из работы [12].

Квазиклассическое описание фуллерена, как полого сферического кластера было осуществлено в работе [13] на основе модели ТФ. На Рис.3а мы приводим результаты сравнения наших расчетов с этой моделью. На этом рисунке построена зависимость полной энергии $E_{tot} = E_e + E_i$ сферического фуллерена C_{60} от радиуса по моделям ТФ и УТФ. На Рис.3б эффективный потенциал и распределение электронной плотности по модели УТФ приведены для равновесного значения радиуса.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что реализованный нами единый квазиклассический метод расчета усредненных характеристик различных электрон-ионных систем может служить надежным основанием для описания влияния оболочечных, температурных и иных эффектов на различные свойства этих систем.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-15-96616, № 02-01-00185)

Список литературы

1. Г.В.Шпатаковская // Письма в ЖЭТФ, 1999, т. 70, №5, с. 333; cond-mat/0001116
2. Г. В. Шпатаковская // ЖЭТФ, 2000, т. 118, №1(7), с. 87

3. Г.В.Шпатаковская // Письма в ЖЭТФ, 2000, т. 72, №5, с. 394-400; cond-mat/0011393
4. Г.В.Шпатаковская // Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 73, №6, с. 306-309
5. Г.В.Шпатаковская // Сб. Физика экстремальных состояний вещества–2002, с. 9-11, Черноголовка, 2002
6. Д. А. Киржниц, Ю.Е.Лозовик, Г.В.Шпатаковская // УФН, 1975, т. 111, №1, с. 3
7. L.Hedin and V.I.Lundqvist // J.Phys.C, 1971, Vol. 4, p. 2064
8. Д. А. Киржниц // ЖЭТФ, 1957, т. 32, №1, с. 115
9. Н.Н.Калиткин, Л.В.Кузьмина // Препринт ИПМ АН СССР им. М.В.Келдыша, Москва, 1969, № 55; ФТТ, 1971, т.13, № 8, с. 2314
10. А.Я.Полищук // Препринт ИВТ АН СССР, Москва, 1986, № 1-197; Solid State Commun., 1987, Vol. 61, No. 3, p. 193
11. M.Membrado, A.F.Pacheco, and J.Sanudo // Phys.Rev. B, 1990, Vol. 41, p. 5643.
12. C. Yannouleas and Uzi Landman // Phys.Rev.B, 1993, Vol. 48, p. 8376
13. D.P.Clougherty and X.Zhu // Phys. Rev. A, 1997, Vol. 56, p. 632; chem- ph/9607001