

محاسبه خواص سطوح فلزات ساده در الگوی ژله ای

پیامی شبستر، محمود^۱؛ محمودی، طاهره^{۱ و ۲}

^۱ بخش فیزیک نظری و ریاضیات، مرکز تحقیقات هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

^۳ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

چکیده

در این مقاله، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، معادلات خود سازگار لنگ-کوهن را در الگوی ژله ای برای سطوح فلزات ساده آلومینیوم، لیتیوم، سدیم، پتاسیم، و سزیم حل کرده و چگالی حالت پایه الکترونی، تابع کار و اندازه سد دوقطبی را برای آنها محاسبه کرده ایم. نتایج محاسبات ما توافق بسیار خوبی با نتایج محاسبات لنگ-کوهن دارد.

Calculation of the properties of simple metal surfaces in jellium model

Payami Shabestar, Mahmoud¹; Mahmoodi, Tahereh^{1,2,3}

¹Center for Theoretical Physics and Mathematics, Atomic Energy Organization of Iran, P. O. Box 11365-8486, Tehran

²Physics Department, Islamic Azad University, Branch of Sciences and Research, Tehran

³Physics Department, Faculty of Sciences, Islamic Azad University, Branch of Mash'had

Abstract

In this work, employing the density functional theory, we have solved the self-consistent Lang-Kohn equations in the context of jellium model for simple metal surfaces of Aluminum, Lithium, Sodium, Potassium, and Cesium and obtained the ground state electron density, work function, and dipole barrier. Our results are in good agreement with those of Lang-Kohn.

PACS No.: 7100

اتمها در آرایه های منظم (به جز نزدیکی $x=0$) اشغال کرده اند و ناحیه $x>0$ خالی از اتم است. در چنین سیستمی، در راستاهای y و z تقارن انتقالی وجود دارد در حالی که در راستای x به دلیل وجود سطح این تقارن وجود ندارد. برای بررسی این سیستم از نظریه تابعی چگالی [۳] و حل معادلات کوهن-شم [۴] استفاده می کنیم. می دانیم که خواص فلزات ساده عمدتاً توسط الکترونها و الونس که غیر متمرکز هستند تعیین می شود. در این فلزات، به دلیل اینکه طول موج فرمی الکترونها و الونس خیلی بزرگتر از ثابت شبکه است، اگر به جای یونها از بار زمینه یکنواخت مثبت استفاده کنیم تاثیر چندانی در ساختار الکترونی نخواهد داشت. به این تقریب الگوی ژله ای می گویند.

مقدمه

مطالعه خواص سطوح جامدات دارای اهمیت زیادی است زیرا، یک جسم جامد همیشه در تماس با محیط اطرافش (بخار، مایع، ...) بوده و این تماس از طریق سطح جامد صورت می گیرد. بنابراین، فیزیک سطح جایگاه ویژه ای در بسیاری از فناوری ها از قبیل کاتالیست های ناهمگن، میکروالکترونیک، الکتروشیمی، خوردگی و غیره دارد. اهمیت سطح به ویژه موقعی نمایان تر می شود که ابعاد سیستم کوچک شود (در حد نانومتری) به طوری که تعداد اتمهای روی سطح سیستم از تعداد اتمهای داخل حجم بیشتر شود [۱ و ۲]. ما در اینجا می خواهیم یک سیستم نیمه-پهنای را بررسی کنیم. در این سیستم، تمام ناحیه $x \leq 0$ را

که با قرار دادن آن در معادله کوهن-شم سه بعدی به معادله زیر می رسیم که به آن معادله لنگ-کوهن می گویند:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{eff}[n; x] - \frac{1}{2}(k^2 - k_F^2) \right\} \psi_k(x) = 0. \quad (6)$$

پتانسیل موثر عبارت است از:

$$v_{eff}[n; x] = \Phi[n] - 4\pi \int_x^{\infty} dx' \int_{x'}^{\infty} dx'' \times [n(x'') - n_+(x'')] + \mu_{xc}(n(x)), \quad (7)$$

که در آن تابع کار، $\Phi[n]$ ، توسط روابط

$$\Phi[n] = \Delta\phi[n] - \bar{\mu},$$

$$\Delta\phi[n] = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dx x [n(x) - n_+(x)],$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} k_F^2 + \mu_{xc}(\bar{n}), \quad (8)$$

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d}{dn} [n \varepsilon_{xc}(n)],$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 \bar{n}.$$

داده می شود. معادلات لنگ-کوهن با شرایط مرزی

$$\begin{cases} \psi_k(x) \rightarrow \sin[kx - \gamma(k)] & x \rightarrow -\infty \\ \psi_k(x) \rightarrow 0 & x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (9)$$

حل شده و چگالی الکترونی از رابطه زیر به دست می آید:

$$n(x) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) [\psi_k(x)]^2. \quad (10)$$

نتایج محاسبات

پس از حل خودسازگار معادلات لنگ-کوهن برای فلزات Al, Li, Na, K, Cs و چگالی حالت پایه و با استفاده از آن کمیات مختلف را محاسبه نموده ایم. در شکل ۱ نمودار پتانسیل الکترو استاتیک، ϕ ، به صورت تابعی از x برای فلزات مختلف نشان داده شده است.

چگالی بار زمینه برابر متوسط چگالی الکترون والانس در سیستم بالک، $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$ ، گرفته می شود. مقادیر r_s برای فلزات Al, Li, Na, K و Cs به ترتیب برابر ۰.۷، ۲.۸، ۳.۹۳، ۴.۹۶ و ۵.۶۳ بوهر در نظر می گیریم. ما با استفاده از الگوی ژله ای، معادلات کوهن-شم را به صورت خودسازگار برای سیستم نیمه-بینهایت حل کرده و چگالی حالت پایه را به دست می آوریم. با داشتن چگالی الکترونی، مقدار سد دوقطبی الکترو استاتیک و تابع کار فلزات را به دست می آوریم.

روشهای محاسباتی

در الگوی ژله ای تابعی انرژی به صورت زیر نوشته می

شود:

$$E[n, n_+] = T_s[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (1)$$

که در آن

$$v(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2)$$

انرژی پتانسیل برهمکنش الکترون با بار زمینه است و برای چگالی بار زمینه داریم:

$$n_+(\vec{r}) = \begin{cases} \bar{n}, & x \leq 0 \\ 0, & x > 0. \end{cases} \quad (3)$$

در رابطه (۱)، T_s انرژی جنبشی سیستم بدون برهمکنش، $n(\vec{r})$ چگالی بار الکترونی، و E_{xc} تابعی تبادلی-همبستگی است که تمام آثار بس-ذره ای کوانتمی در آن نهفته است و برای آن از تقریب چگالی موضعی با درونبایی ویگنر برای همبستگی استفاده می کنیم:

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})), \quad (4)$$

$$\varepsilon_{xc}(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8},$$

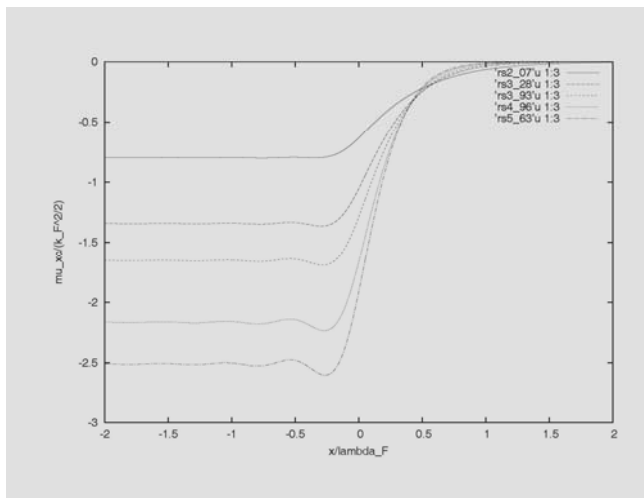
که در آن $n = 3/4\pi r_s^3(n)^3$ می باشد. چون در راستای y و z تقارن انتقالی داریم، اوربیتالهای کوهن-شم را می توان به صورت زیر در نظر گرفت [۵]:

$$\Psi_{k, k_y, k_z} = \psi_k(x) \cdot \exp[i(k_y y + k_z z)] \quad (5)$$

جدول ۱: سد دوقطبی الکترواستاتیک و تابع کار برای فلزات مختلف. مقادیر تجربی از مرجع [۶]

اتم	r_s	$\Delta\phi(eV)$	$\Phi(eV)$	تجربی $\Phi(eV)$
Al	2.07	6.26	3.89	4.24 متوسط روی (۱۰۰)،(۱۱۰)،(۱۱۱)
Li	3.28	1.79	3.39	2.90 بس بلور
Na	3.93	0.99	3.11	2.75 بس بلور
K	4.96	0.36	2.73	2.30 بس بلور
Cs	5.63	0.14	2.53	2.14 بس بلور

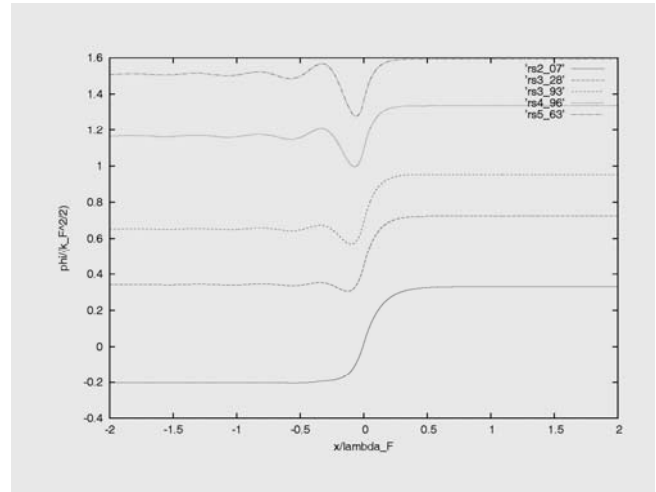
چنانکه از جدول ۱ ملاحظه می شود، تابع کار آلومینیوم بزرگتر از همه است. یعنی اینکه برای کندن یک الکترون از آلومینیوم باید انرژی بیشتری صرف کرد. همچنین، در r_s های بزرگ، مقادیر محاسبه شده بزرگتر از مقادیر تجربی می باشد ولی در چگالیهای بالا موضوع برعکس می شود.



شکل ۲: پتانسیل تبدلی-همبستگی μ_{xc} به صورت تابعی از مکان. از بالا به پایین به ترتیب برای آلومینیوم، لیتیوم، سدیم، پتاسیم و سزیم.

نتیجه گیری

در این کار، ما با استفاده از الگوی ژله ای معادلات لنگ-کوهن را به طور خودسازگار حل کرده و چگالی الکترونی را به دست آورده ایم. با داشتن چگالی خودسازگار، مقدار سد دوقطبی



شکل ۱: پتانسیل الکترواستاتیک ϕ به صورت تابعی از مکان. از پایین به بالا به ترتیب برای آلومینیوم، لیتیوم، سدیم، پتاسیم و سزیم.

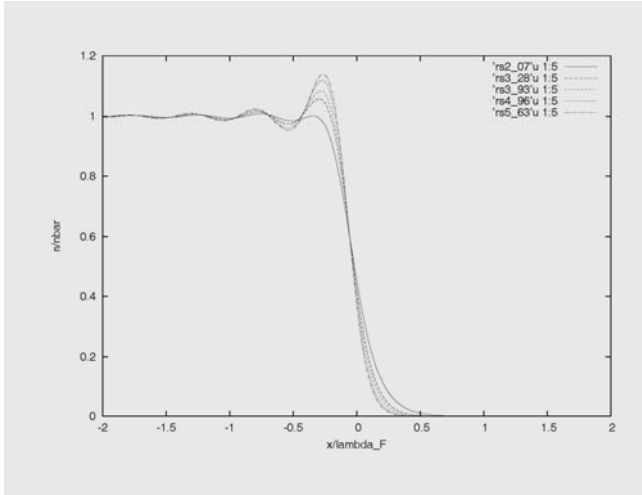
در شکل ۲، پتانسیل تبدلی-همبستگی برای فلزات مختلف رسم شده است. برای فلزات با چگالی الکترونی کمتر، دامنه نوسانات بلندتر است.

در شکل ۳، پتانسیل موثر v_{eff} برای فلزات مختلف با هم مقایسه شده است. چنانکه ملاحظه می شود، دامنه نوسانات برای سزیم از همه بلندتر است و این منجر می شود به اینکه دامنه نوسانات اوربیتالهای کوهن-شم مربوطه و در نتیجه چگالی الکترونی بلندتر شود.

برای اینکه رفتارهای مجانبی پتانسیلهای مختلف را مقایسه کنیم، در شکل ۴ پتانسیل الکترواستاتیک ϕ و پتانسیل تبدلی-همبستگی μ_{xc} و پتانسیل موثر v_{eff} را با هم در یک نمودار نشان داده ایم. صفر انرژی به گونه ای گرفته شده است که پتانسیل شیمیایی سیستم صفر شود و به همین دلیل پتانسیل الکترواستاتیک در حدهای مجانبی غیر صفر است.

در شکل ۵، چگالی مقیاس بندی شده برای فلزات مختلف با هم مقایسه شده است.

با داشتن چگالی خودسازگار الکترونی، می توان با استفاده از رابطه (۸) مقدار سد دوقطبی الکترواستاتیک و تابع کار Φ را محاسبه نمود. نتیجه این محاسبات در جدول ۱ درج شده است.

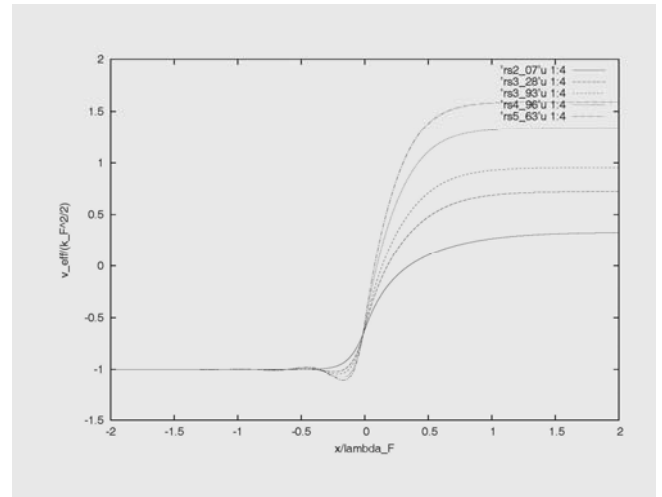


شکل ۵: چگالی الکترونی نسبت به چگالی بالک به صورت تابعی از مکان. چنانکه ملاحظه می شود دامنه نوسانات برای چگالیهای کمتر، بزرگتر است.

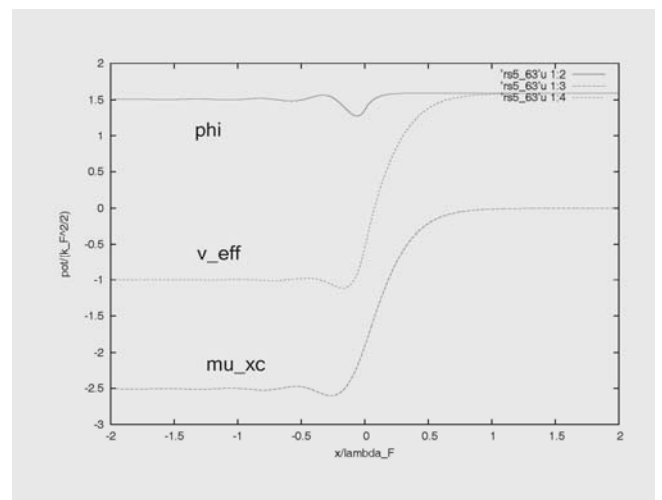
مرجع ها

- [1]- M. Payami, Can. J. Phys. **82**, 239 (2004).
- [2]- M. Payami, Phys. Rev. B **73**, 113106 (2006).
- [3]- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [4]- W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5]- N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
- [6]- J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, John Wiley, 2001.

الکترواستاتیک و تابع کار را برای آلومینیوم، لیتیم، سدیم، پتاسیم و سزیم را محاسبه کرده ایم. نتایج به دست آمده از الگوی ژله ای با مقادیر تجربی [۶] مقایسه شده است. با اینکه بین مقادیر محاسبه شده و تجربی اختلاف وجود دارد ولی نتایج محاسبات، سمت و سوی درستی را نشان می دهد.



شکل ۳: پتانسیل موثر v_{eff} به صورت تابعی از مکان. از پایین به بالا به ترتیب برای آلومینیوم، لیتیم، سدیم، پتاسیم و سزیم.



شکل ۴: پتانسیل موثر v_{eff} و اجزای تشکیل دهنده آن μ_{xc} و ϕ برای سزیم.