

3.9.4. Электронная плотность и потенциал у поверхности

Можно ожидать



- Электронное облако простирается за границу положительного фона.
- Уменьшение концентрации n происходит быстро, экспоненциально.

Смит

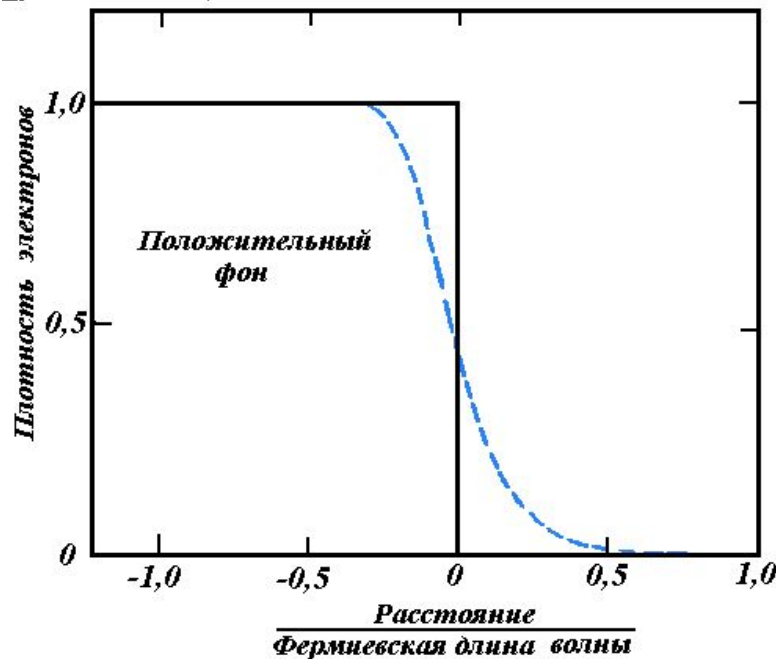


Вариационный метод

$$n = \begin{cases} n_0 \left(1 - \frac{1}{2} e^{\gamma z} \right); & z < 0 \\ \frac{n_0}{2} e^{-\gamma z}; & z > 0 \end{cases}$$

γ - коэффициент, зависящий от электронной плотности металла

γ порядка одной (ат.ед.)⁻¹



Металл (элек/а том)	$n_0 \cdot 10^3,$ ат.ед	γ, A^{-1}
Cs(1)	1.33	1.33
Na(1)	3.77	1.27
Ca(2)	6.90	1.24
Cu(1)	12.6	1.23
Pb(4)	19.4	1.22
Al(3)	26.9	1.24
W(6)	56.2	1.30

Быстро затухают при удалении от поверхности

Аппельбаум и Хаманн использовали близкое выражение

$$n = \frac{n_0}{2}(1 - th\gamma z)$$

Более точно Лэнг и Коэн



Усовершенствованный метод Хартри

Важная особенность

Осцилляции

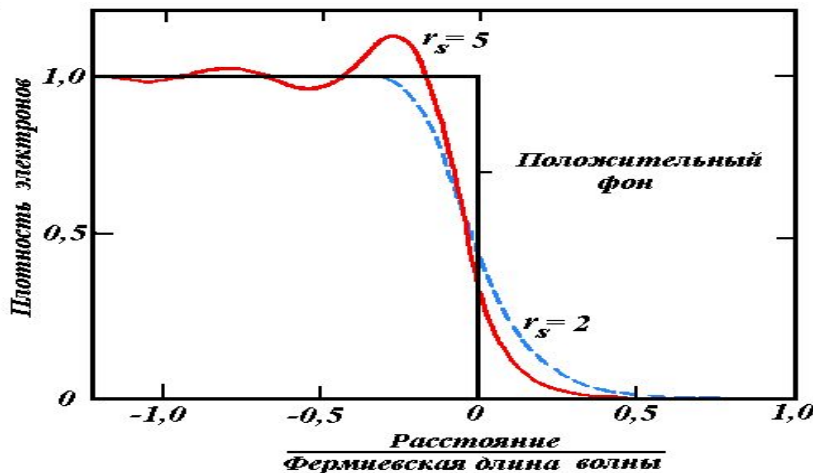
Особенно ярко выражены у металлов с малой плотностью

Амплитуда может достигать 12% ($r_s=5$)

Быстро затухают при удалении от поверхности

$$n(z) = n_0 \left[1 + A \frac{\cos(2k_F z + \alpha(k_F))}{z^2} \right] + O\left(\frac{1}{z^3}\right)$$

Их наличие не сказывается существенно на энергетике поверхностного слоя. Поэтому оказывается возможным использование приближенного описания



Какова толщина слоя, определяющего ход $n(r)$ и, следовательно, v_{eff} ?

Какова толщина слоя, определяющего ход $n(r)$ и, следовательно, v_{eff} ?

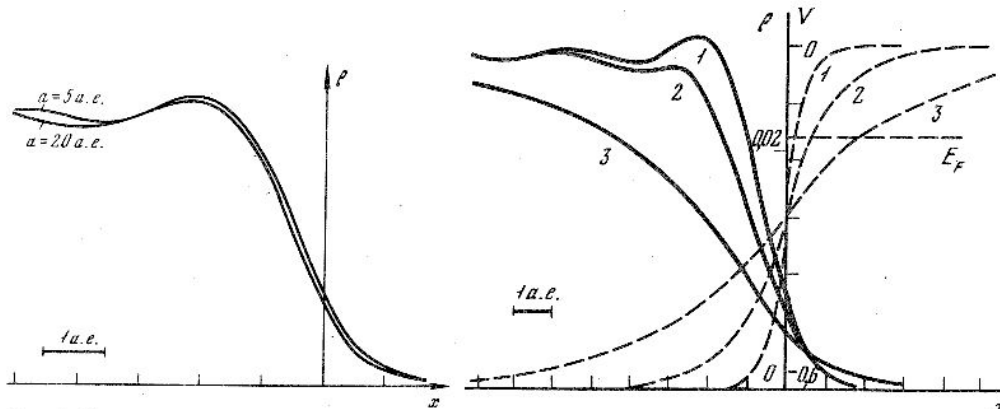


Рис. 1. Распределение электронной плотности у края прямоугольной потенциальной ямы полушириной 5 а.е. и 20 а.е.

Рис. 2. Зависимость распределения электронной плотности от формы края потенциальной ямы; штриховые линии – соответствующий потенциал

При $d/2 > 10 \text{ \AA}$ нет зависимости от толщины пленки

Рассмотрен крайний случай

Наличие второй границы пленки с вакуумом вносит наибольшее возмущение

Единственный параметр - r_s
или концентрация электронного газа

Особенно у d -металлов

Выбор неоднозначен.

Часть на локализованных связях

Часть можно считать свободными

Две более или менее обоснованные возможности.

Две более или менее обоснованные возможности.



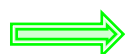
- Учитывать все валентные электроны, независимо от их происхождения, свободными, т.е. считать, что их число равно номеру группы
- Учитывать только те, которые участвуют в химической связи.

Например, железо образует окисел Fe_2O_3 , в котором Fe имеет валентность 3.



Считать $n = 3$ электрона / атом

Неоднозначно



В разных соединениях атомы могут проявлять разную валентность.



CuO и CuO_2

V_{eff}



Коррелирует с плотностью электронного газа



Эффективный потенциал тем больше, чем больше n .

Большая часть поверхностного барьера обусловлена многочастичными эффектами

Мал в случае щелочных металлов

Дипольный барьер



У d -металлов может быть больше 1/2 полного барьера

Важно при рассмотрении контакта двух материалов

Металл (элек/а том)	$n_0 \cdot 10^3,$ ат .ед	γ, A^{-1}	$V_{\text{eff}} \text{ эВ}$	$\Delta\phi, \text{ эВ}$
Cs(1)	1.33	1.33	4.22	0.26
Na(1)	3.77	1.27	6.04	0.79
Ca(2)	6.90	1.24	7.82	1.55
Cu(1)	12.6	1.23	10.4	2.91
Pb(4)	19.4	1.22	12.9	4.43
Al(3)	26.9	1.24	15.3	6.0
W(6)	56.2	1.30	23.0	11.4

3.9.5. Работа выхода

Работа выхода - энергия, необходимая для удаления электрона из твердого тела на большое расстояние от поверхности

$$\varphi = E(N-1) + \phi(+\infty) - E(N)$$

Электрохимический потенциал μ - изменение энергии системы при изменении числа частиц на единицу

$$\mu = E(N) - E(N-1) \quad \Longrightarrow \quad \varphi = \phi(+\infty) - \mu$$

Трансформируем



$$\varphi = \phi(+\infty) - \phi(-\infty) - (\mu - \phi(+\infty))$$

$$\Delta\phi = \phi(+\infty) - \phi(-\infty)$$

$$\bar{\mu} = \mu - \phi(-\infty)$$

$$\varphi = \Delta\phi - \bar{\mu}$$

Смысл второго слагаемого

Изменение электростатической энергии на поверхности

$$\Delta\phi = \int_{-\infty}^{+\infty} 4\pi [n(z) - n_0] dz$$



$$\delta(E[n(r)] - \mu N) = 0$$

$$\int d\tau \delta n \left\{ \phi(r) + \frac{\delta G[n]}{\delta n} - \mu \right\} = 0$$

$$\mu - \phi(r) = \frac{\delta G[n]}{\delta n}$$

При

$$\mu - \phi(r) = \frac{\delta G[n]}{\delta n}$$

При $z \rightarrow -\infty \implies \phi \rightarrow \phi(-\infty) \implies \bar{\mu} = \frac{\delta T}{\delta n} + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}$

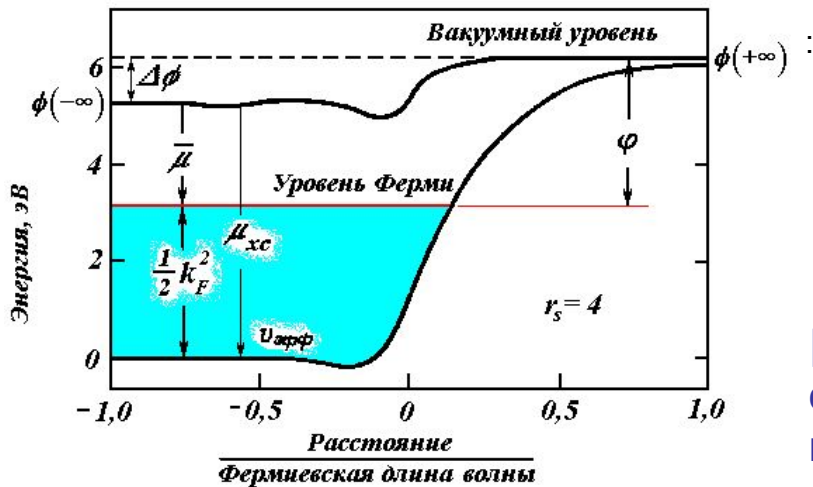
Изменение числа частиц приводит к появлению электрона на уровне Ферми

$$\implies \frac{\delta T}{\delta n} = \frac{1}{2} k_F^2$$

Второе слагаемое - часть химического потенциала, связанная с обменом и корреляцией

$$\implies \frac{\delta E^{xc}}{\delta n} = \mu_{xc}$$

$$\phi = \Delta\phi - \left(\frac{1}{2} k_F^2 + \mu_{xc} \right)$$



$\Delta\phi$ зависит только от распределения электронов на поверхности.

μ_{xc} , напротив, определяется исключительно объемными свойствами, совершенно не зависит от состояния поверхности

Положение $E_F \implies$ Вниз на $|\mu_{xc}| \implies$ Вверх на $\frac{1}{2} k_F^2$

Металл (элек/а том)	$n_0 \cdot 10^3,$ ат.ед	γ, A^{-1}	$V_{\text{эфф}}$ эВ	$\Delta\phi,$ эВ	φ_{th} эВ	φ_{exp} эВ
Cs(1)	1.33	1.33	4.22	0.26	2.64	1.81
Na(1)	3.77	1.27	6.04	0.79	2.93	2.35
Ca(2)	6.90	1.24	7.82	1.55	3.11	2.80
Cu(1)	12.6	1.23	10.4	2.91	3.32	4.4
Pb(4)	19.4	1.22	12.9	4.43	3.50	4.0
Al(3)	26.9	1.24	15.3	6.0	3.64	4.25
W(6)	56.2	1.30	23.0	11.4	3.91	4.5

Согласие ϕ с экспериментальными можно считать неплохим.
Обнадеживает правильная последовательность изменения ϕ при переходе от одного металла к другому

Согласие ϕ с экспериментальными можно считать неплохим.
Обнадеживает правильная последовательность изменения ϕ при переходе от одного металла к другому

Но - для сравнения обычно используются данные, полученные для поликристаллических поверхностей

Более оправдано было бы использование для этих целей ϕ наиболее плотноупакованных поверхностей, поскольку именно в этом случае лучше подходит желе-модель.

3.9.6. Поверхностная энергия

Поверхностная энергия



Работа, необходимая для образования поверхности единичной площади.

$$E^{surf} = \frac{1}{2S} \left[2E\left(\frac{1}{2}N\right) - E(N) \right]$$

$$E^{surf} > 0$$

$$E^{surf} = \sigma_t + \sigma_{xc} + \sigma_{coul}$$

σ_t - изменение кинетической энергии, приходящееся на единицу площади

σ_{xc} - изменение обменно-корреляционной энергии

σ_{coul} изменение электростатической энергии

$$\sigma_t < 0$$



Электроны могут занимать большее пространство

Чем в большем объеме располагается электронный газ, тем меньше его кинетическая энергия.

Поэтому



Большое значение имеет правильный учет σ_{xc} и σ_{coul}

Нерасширенный метод Томаса-Ферми (не учитывает обмен и корреляцию), неусовершенствованный метод Хартри (игнорирует корреляцию) не могут привести к удовлетворительным результатам.

Приближение локальной плотности дает разумные величины для суммы обменной и корреляционной энергий.

При $r_s < 2,5$ ат.ед. – результаты противоречат физическому смыслу

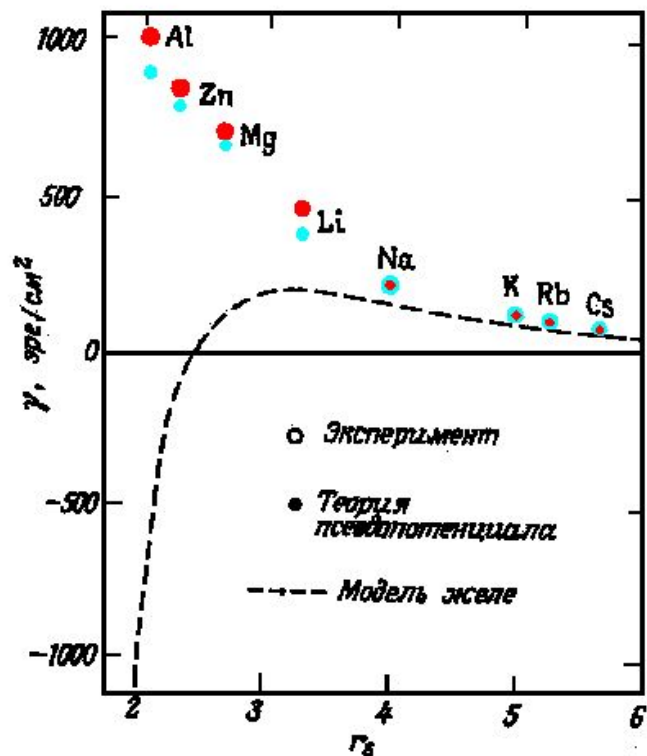
Две причины

Первая - неверное описание обменно-корреляционной энергии, в первую очередь – использование локального приближения.

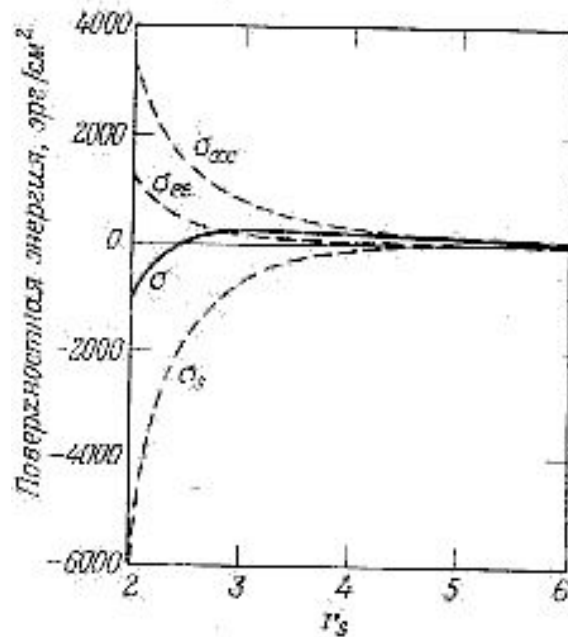
Тщательные расчеты показали

Приближение локальной плотности дает разумные величины для суммы обменной и корреляционной энергий.

Но каждая по отдельности вычисляется с ошибками, которые компенсируют друг друга.



Вторая причина - использование модели желе



Вторая причина - использование модели желе

3.9.7. Учет атомной структуры поверхности

Возмущающий потенциал



$$\Delta v(\vec{r}) = \sum v_{ps}(\vec{r}) - v_g(\vec{r})$$

$v_g(r)$ - потенциал, создаваемый желеобразным положительным фоном,
 v_{ps} - псевдопотенциал атомов

Увеличивается энергия электростатического взаимодействия



$$\Delta \sigma_{coul} = \int \Delta v(\vec{r}) [n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})] d\tau$$

Упрощают, игнорируя атомную структуру вдоль поверхности, но сохраняя ее вдоль нормали.



Слоистая система - положительный заряд концентрируется на плоскостях, параллельных поверхности

Главные эффекты

1. Уменьшается изменение μ на поверхности ($z=a/2$)



Электронная плотность сконцентрирована на слое и спадает при удалении от него.

Уменьшение электростатического вклада в потенциал, т.е. уменьшение дипольного момента на поверхности.

2. Увеличивается глубина изменения электронной плотности

2. Увеличивается глубина изменения электронной плотности

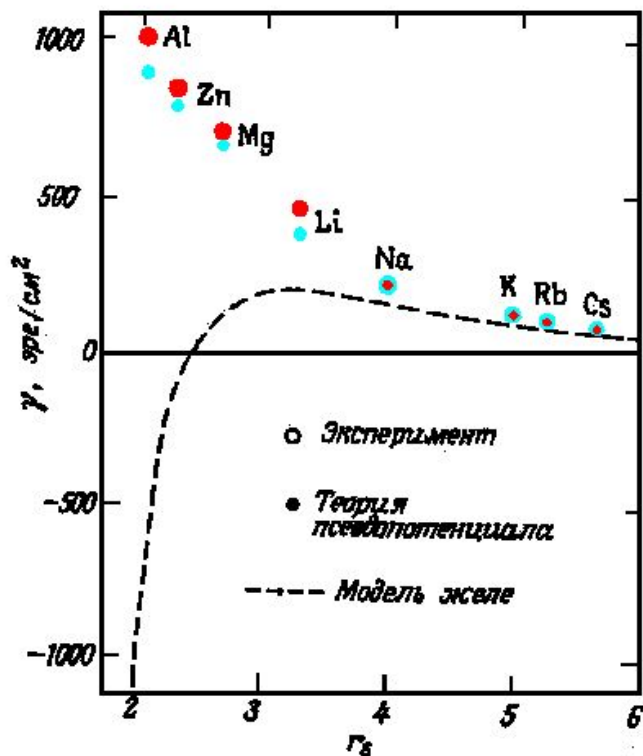


Увеличение дипольного момента

3. Вклад в электростатическую энергию, обусловленный дискретностью решетки большой, может даже превосходить σ_{coul}

4. Части σ , связанные с кинетической и обменно-корреляционной энергиями, практически не изменяются

Расчеты неплохо согласуются с экспериментом



Расчеты электронной структуры различных граней металлов

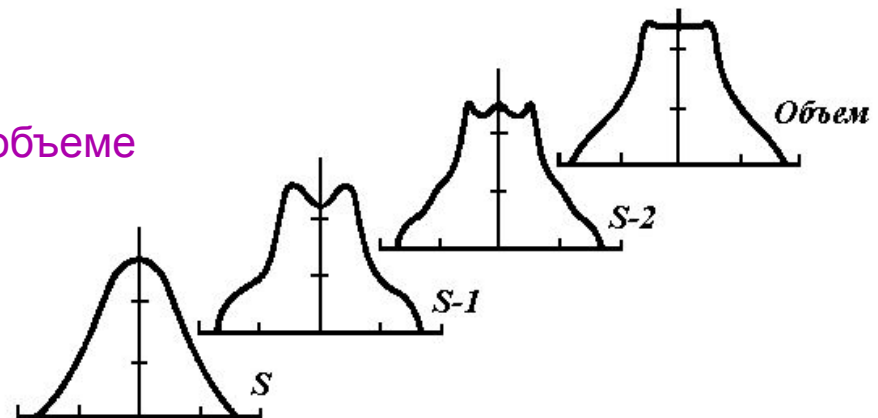
Для характеристики пространственного распределения удобно ввести понятие локальной плотности состояний (ЛПС), которое определяют как количество состояний, имеющих заданную энергию в данной точке пространства

$$n(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$$

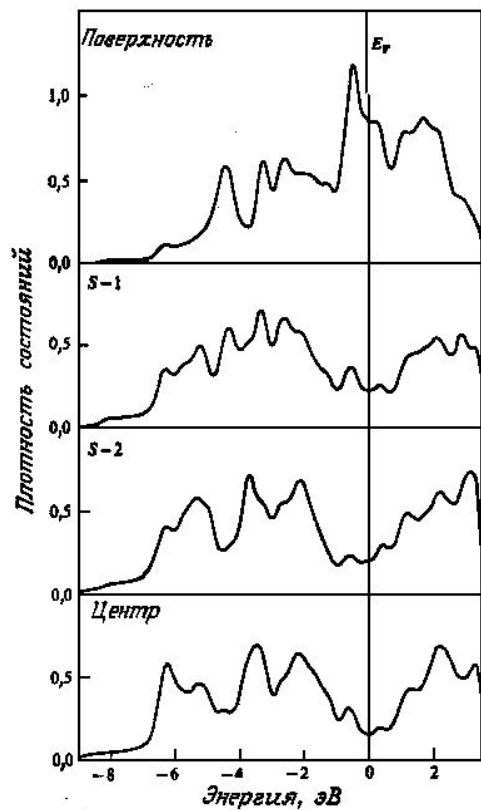
$$n_A(\varepsilon) = \int_{\text{объематома}} n(\vec{r}, \varepsilon) d\vec{r}$$

Аналогично - плотность состояний, соответствующая слою, параллельному поверхности

Распределение быстро становится не отличающимся от распределения в объеме



Сужение энергетического интервала, в котором существуют разрешенные состояния



результаты расчета локальной плотности состояний
слоистой структуры. Поверхностные состояния «за-
емную ЛПС [435].

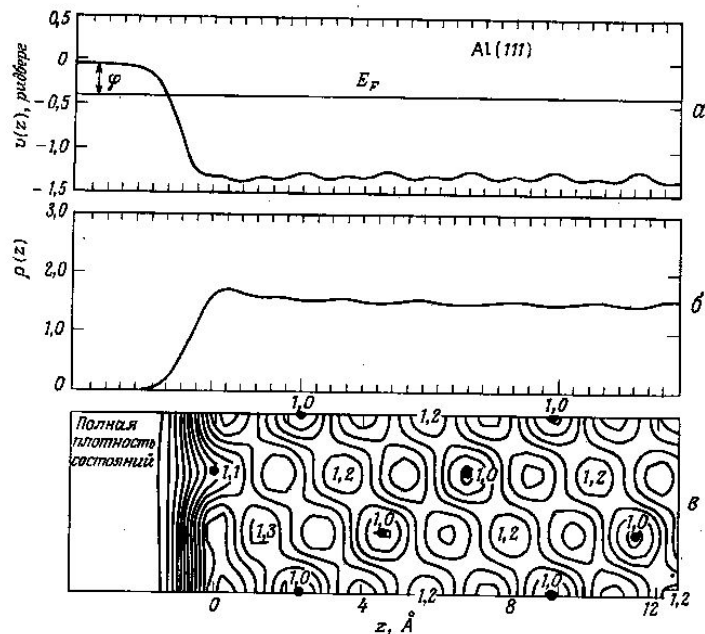
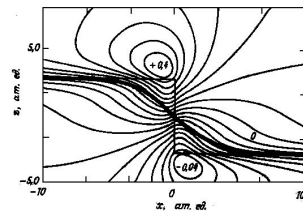


Рис. 4.23. Электронные свойства поверхности Al (111): а — эффективный потенциал; б — профиль электронной плотности; в — контуры полной плотности заряда [109].



44. Электростатический потенциал вблизи ступенки в моделе

3.8.8. Взаимодействие заряда с поверхностью

Важная проблема

Адсорбция, эмиссионные процессы, взаимодействие с пучками заряженных частиц и т.д.

При больших расстояниях



$$E_{in} = -\frac{q^2}{4d}$$

Предполагается

Наведенный заряд находится в плоскости поверхности

Справедливо при $d \gg a$

При малых d соотношение должно нарушаться

- Сингулярность $E_{in} \rightarrow -\infty$ при $d \rightarrow 0$
- Поверхностный заряд располагается в области конечной ширины
- Реакция металла должна зависеть от знака внешнего заряда.

Экспериментально



Поверхностная ионизация в сильных электрических полях, десорбция полем

Результат - допустимо использование классического выражения до 2-3 Å.

Приближение линейного отклика (ЛО).

Расчеты



Приближение линейного отклика (ЛО).

Линейная зависимость между изменением концентрации электронной плотности и потенциалом, создаваемым внешним зарядом:

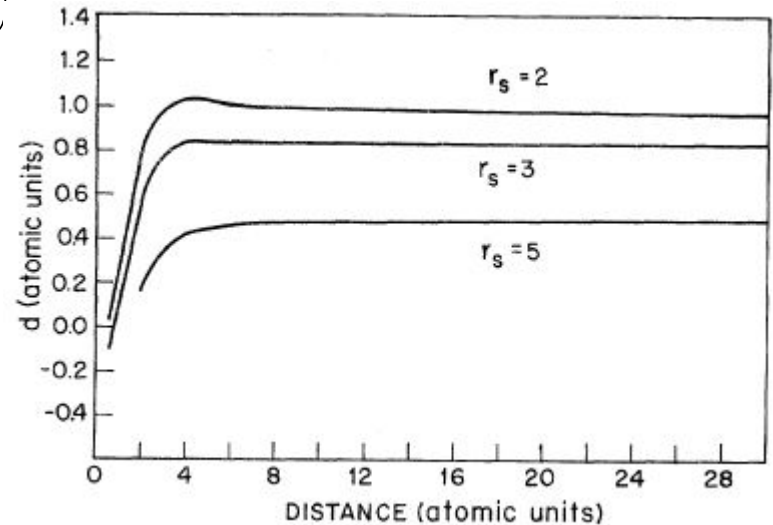
$$\Delta n(\vec{r}) = \int F(\vec{r} - \vec{r}') \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'$$

Условие электронейтральности $\implies \int \Delta n(\vec{r}) d\tau = -q$

$$E_{in} = \int \frac{\Delta n(\vec{r})}{|\vec{r} - d|} d\tau \quad E_{in} = -\frac{q^2}{4(d - d_0)} + 0 \left(\frac{1}{(d - d_0)^3} \right)$$

d_0 - величина, зависящая от плотности электронного газа

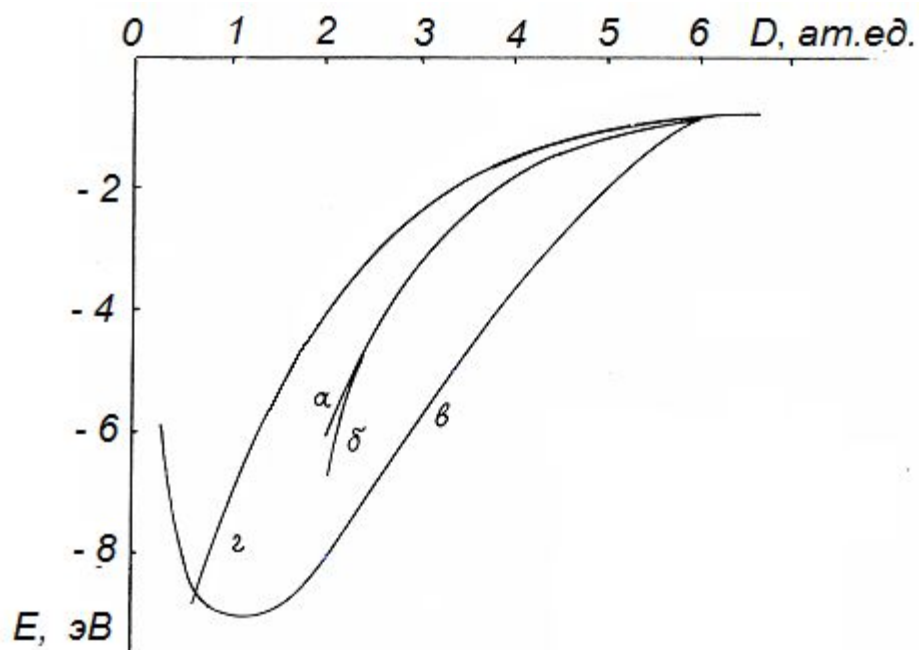
- ЗСЗИ хорошо выполняется вплоть до $d=5-6 \text{ ат.ед.}$
- $d_0 > 0$, т.е. плоскость зеркального изображения смещена в сторону вакуума



Вне линейного отклика (ЛО)

Вне линейного отклика
(ЛО)

При малых $d E_{in}$ зависит от знака
возмущающего заряда



3.8.9. Влияние внешнего электрического поля

Классические представления



Появление поверхностного заряда

$$\sigma = \frac{F}{4\pi}$$

F - напряженность электрического поля

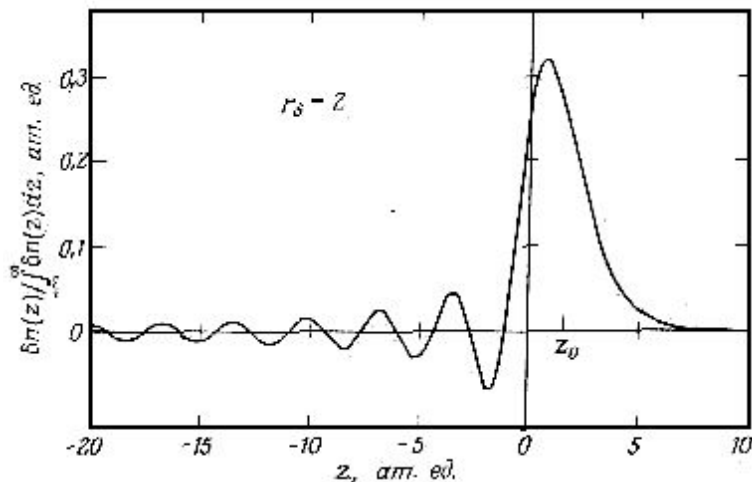
Заряд располагается в плоскости поверхности

С микроскопической точки зрения такого описания не достаточно

Приближение слабого внешнего поля.

$$\Delta n_F(z) = n_F(z) - n_{F=0}(z),$$

Основные изменения вне фона положительного заряда ($z > 0$)



Центр тяжести наведенного заряда:



$$d_0 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z \Delta n_F dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n_F dz}$$



$\sim 0.3 \text{ \AA}$ от $z=0$

d_0 совпадает с положением зеркальной плоскости
в случае взаимодействия заряда с поверхностью

$$U(z) = F[z - d_0(z)]$$



d_0 совпадает с положением зеркальной плоскости
в случае взаимодействия заряда с поверхностью

Внешнее поле



Последовательное размещение элементов заряда
на большом расстоянии от поверхности

Другая особенность $\Delta n_F(z)$

Наличие осцилляций

Более выражены, чем осцилляции у поверхности

В сильных полях

Изменяется скорость изменения электронной плотности.

γ увеличивается в случае положительных полей (+ на металле),
уменьшается в случае отрицательных.

Смещение центра тяжести наведенного заряда

Только при крайне сильных полях, почти не достижимых в нормальных
экспериментальных условиях, центр тяжести может располагаться на
поверхности металла