

УДК 539.2

*В.Л. Глушков, О.С. Еркович*

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ФРИДЕЛЕВСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ**

Данная работа изучает возможности метода функционалов плотности в рамках модели «желе» для описания поверхностных характеристик некоторых щелочных металлов. Основная задача исследования – построить оптимальный вид новых пробных функций распределения, которые бы учитывали осцилляции Фриделя, и рассчитать вариационные параметры этих функций. Решение задачи включало самосогласованный расчет поверхностной энергии ряда щелочных металлов; в нем учитывались градиентные поправки на неоднородность электронного газа в их приповерхностной области для кинетической энергии. Определены поверхностные характеристики объектов исследования, в частности работа выхода и высота потенциального барьера. Построены эффективные потенциалы для выбранных металлов.

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ, ОСЦИЛЛЯЦИЯ ФРИДЕЛЯ, ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ, ПРОБНАЯ ФУНКЦИЯ ПЛОТНОСТИ.

### **Введение**

Исследование физических процессов и явлений на поверхностях металлов имеет большое практическое значение в таких областях, как микроэлектроника, оптика, материаловедение. Поверхность представляет значительный интерес и с фундаментальной точки зрения, так как может рассматриваться как особый род дефекта твердого тела. Свойства объемных кристаллов в основном рассматриваются на основе предположения об идеальной периодичности их атомной структуры в трех измерениях. Наличие поверхности разрушает периодичность в одном из направлений, что приводит к структурным изменениям в поверхностном слое. Резкая неоднородность переходного слоя, когда вблизи границы плотность спадает от объемного значения до нуля на расстояниях порядка атомных размеров, создает основную проблему при построении теории, описывающей поверх-

ность всего ряда металлов [1].

Для предсказания свойств и поиска материалов с нужными свойствами широко используются расчеты из первых принципов, поскольку именно они обладают высокой предсказательной способностью. Использование квантовомеханических расчетов позволяет предсказать и объяснить многие особенности и свойства материалов и тем самым существенно сузить круг поиска новых, ранее неизвестных, материалов с заданными свойствами. Это, в свою очередь, позволяет минимизировать затраты на эксперименты. Особую роль здесь играют теоретические исследования структурных, электронных и адсорбционных свойств поверхностей наноматериалов. При этом критерием правильности той или иной модели описания поверхности и предсказываемых ею значений соответствующих параметров может служить сопоставление различных рассчитанных и измеренных характеристик металлов.

Цели данной работы состоят в следующем:

найти поверхностные характеристики щелочного металла – работу выхода, потенциальный барьер, поверхностную энергию (с использованием метода функционала плотности);

построить распределение электронной плотности объекта и его потенциала для различных пробных функций;

изучить влияние вида пробных функций, которые учитывают осцилляции Фриделя, затухающие в глубь металла, на поверхностные характеристики.

#### Методика расчета поверхностных характеристик и электронной плотности у поверхности металла

Одним из перспективных направлений в описании многочастичных систем является метод функционалов плотности, который позволяет представить основные характеристики многочастичных систем в виде однозначных функционалов плотности частиц в системе. В основе этого подхода лежит теорема Хоэнберга – Кона [2 – 7].

Использование такого подхода позволяет определить основные характеристики системы, не прибегая к исследованию ее точной волновой функции, что значительно упрощает численные расчеты. Кроме того, плотность частиц  $n(r)$  можно наблюдать экспериментально [8 – 10]. Благодаря использованию функции  $n(r)$  исключается огромное количество избыточной информации, которое содержится в волновой функции.

Рассмотрим электронный газ (состоит из  $N$  частиц) в неоднородном внешнем поле с потенциалом  $v(r)$ , который описывается гамильтонианом вида

$$H = T + V + U, \quad (1)$$

где  $T$ ,  $V$  и  $U$  описывают соответственно кинетическую энергию, кулоновское взаимодействие электронов друг с другом и их взаимодействие с внешним полем.

Пусть  $\psi$  – вектор основного состояния системы частиц в заданном поле;  $n(r)$  – соответствующая электронная плотность, удовлетворяющая условию

$$\int n(r)dr = N. \quad (2)$$

Согласно теореме Хоэнберга – Кона [2 – 7], существует универсальный функционал плотности  $G[n(r)]$  такой, что плотность, соответствующая любому внешнему потенциалу  $v(r)$ , должна минимизировать функционал полной энергии основного состояния системы

$$E_v[n] = -\int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n], \quad (3)$$

при дополнительном условии (2).

Функционал  $G[n]$  определяется соотношением

$$G[n] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr'. \quad (4)$$

Введем множитель Лагранжа  $\mu$ ; тогда можно записать условие экстремума, следующее из теоремы Хоэнберга – Кона, в виде

$$\delta [E_v[n] - \mu \int n(r)dr] = 0, \quad (5)$$

из которого следует, что

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n}.$$

При  $N \gg 1$  множитель Лагранжа  $\mu$  совпадает с химическим потенциалом системы [1].

Для изучения поверхностных характеристик вблизи поверхности металлов часто используют упрощенную модель, в которой решетка заменяется однородным положительным фоном (модель однородного фона, или модель «желе» [1, 11]).

Плотность положительного заряда для кристалла, занимающего полупространство  $z < 0$ , в этой модели имеет вид

$$n_{ion}(z) = n_0 \theta(-z), \quad (6)$$

где

$$\theta(z) = \begin{cases} 1, & z > 0; \\ 0, & z < 0 \end{cases}$$

– функция Хевисайда.

Ввиду одномерности функции  $n_{ion}(z)$ , электронная плотность также зависит толь-

ко от координаты  $z$ . Кроме того, она должна удовлетворять условиям

$$\lim_{|z| \rightarrow +\infty} n(z) = n_{ion}(z) \quad (7)$$

и (для электронейтрального кристалла)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [n(z) - n_{ion}(z)] dz = 0. \quad (8)$$

Функционал полной энергии  $E[n]$  основного состояния системы электронов можно представить в виде градиентного разложения [1], если использовать атомную систему единиц ( $e = m_e = \hbar = 1$ ) и ограничиться двумя первыми порядками разложения:

$$E[n(z)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \omega_0[n(z)] + \omega_2[n(z), |\nabla n|^2] \} dz, \quad (9)$$

где  $\omega_0[n(z)]$  – плотность энергии однородного электронного газа;

$$\omega_0[n(z)] = \omega_{kul}(z) + \omega_{kin}(z) + \omega_x(z) + \omega_c(z); \quad (10)$$

при этом  $\omega_{kul}(z)$  – плотность электростатической энергии электронов;

$$\omega_{kul}(z) = \frac{1}{2} \varphi(z) n(z) \quad (11)$$

( $\varphi(z)$  – потенциал, создаваемый распределением электронов и фоном положительного заряда (возможен учет потенциала внешнего поля));  $\omega_{kin}(z)$  – плотность кинетической энергии электронного газа плотности  $n$  в приближении Томаса – Ферми [12];

$$\omega_{kin}(z) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(z)^{\frac{5}{3}}; \quad (12)$$

$\omega_x(z)$  – плотность электростатической энергии электронного газа, обусловленная обменным взаимодействием электронов (в приближении Хартри – Фока [13, 14]);

$$\omega_x(z) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(z)^{\frac{4}{3}}; \quad (13)$$

$\omega_c(z)$  – плотность корреляционной энергии (интерполяционная формула Вигнера [15, 16]);

$$\omega_c(z) = \frac{-0,056 n(z)^{\frac{4}{3}}}{0,079 + n(z)^{\frac{1}{3}}}. \quad (14)$$

В формуле (9)  $\omega_2(z)$  – поправка на не-

однородность электронного газа для плотности кинетической энергии (формула Вейцзеккера – Киржница [18, 19]), она выражается как

$$\omega_2[n(z), |\nabla n|^2] = \frac{\nabla n(z)^2}{72n(z)}. \quad (15)$$

Для определения электронного распределения вблизи поверхности металла мы использовали метод пробных функций [11]. Суть метода состоит в рассмотрении двух семейств пробных функций  $n = n(\alpha_i, z)$  и  $\varphi = \varphi(\alpha_i, z)$ , связанных между собой уравнением Пуассона; последнее обеспечивает самосогласование для кулоновского потенциала. Значения параметров  $\alpha_i$  находят из условия минимума полной энергии системы. Подставляя вводимые таким образом  $n(z)$  и  $\varphi(z)$  в выражение (9), находим полную энергию основного состояния системы. Выбранные пробные функции должны удовлетворять условиям (6) и (7), быть непрерывными на границе металл – среда, приводя к условию непрерывности нормальной составляющей электростатической индукции [17].

В работе [11] Дж. Смит представил пробную функцию  $n(z)$  без обсуждения и обоснования в виде

$$n_0(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) \theta(-z) + \frac{1}{2} e^{-\beta z} \theta(z) \right], \quad (16)$$

где  $n_0$  – объемная электронная плотность,  $\beta$  – вариационный параметр.

Для устранения неясности в характере пробных функций решалась упрощенная задача: в функционале полной энергии системы учитывались только слагаемые кинетической энергии (12) и электростатической энергии электронов (11) (приближение Томаса – Ферми). Однако при углубленном рассмотрении по-прежнему использовалась пробная функция (16), так как, во-первых, она, будучи экспоненциально затухающей вне металла, больше соответствует решению квантовомеханической задачи для электронной плотности, чем степенное решение уравнения Томаса – Ферми [10], а во-вторых, несмотря на простоту модели, обеспечивает разумное согласие с экспериментом для большинства простых металлов [8, 9, 11, 19].

К недостаткам пробной функции (16) и степенных пробных функций, полученных из решения уравнения Томаса – Ферми, следует отнести отсутствие осцилляций Фриделя, затухающих от поверхности в глубь металла [17, 19].

Для нахождения вариационного параметра необходимо минимизировать функционал (9), но данный интеграл расходится, так как полная энергия электронного газа полуограниченной системы бесконечна. С целью устранения этого препятствия вместо указанной задачи минимизации

$$\frac{dE[n(z)]}{d\beta} = 0$$

решается эквивалентная задача на минимизацию поверхностной энергии, а именно

$$\frac{d\sigma}{d\beta} = 0, \quad (17)$$

где

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega[n(z)] - \omega[n_0\theta(-z)])dz; \quad (18)$$

при этом

$$\omega[n(z)] = \omega_0[n(z)] + \omega_2[n(z), |\nabla n|^2]. \quad (19)$$

Проводя численное интегрирование, получаем значение вариационного параметра  $\beta$  и значения характеристик поверхности металла, которые могут быть сопоставлены с результатами эксперимента [8, 9, 11, 19].

Подобные расчеты были выполнены для следующих пробных функций плотности:

$$n_1(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{(1-z)^{a_1}} \right) \theta(-z) + \frac{1}{2} \frac{1}{(1+z)^{a_1}} \theta(z) \right], \quad (20)$$

$$n_2(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{a_{2L}}{(b_{2L}z - 1)^2} \right) \theta(-z) + (1 - a_{2L})e^{-a_{2R}z} \theta(z) \right], \quad (21)$$

$$n_3(z) = n_0 \left[ \left( 1 - \frac{a_{3L} \cos(b_{3L}z - c_{3L})}{(b_{3L}z - 1)^2 \cos(c_{3L})} \right) \theta(-z) + \right. \quad (22)$$

$$\left. + (1 - a_{3L})e^{-a_{3R}z} \theta(z) \right], \quad (22)$$

где  $a_1, a_{2L}, a_{3L}, c_{3L}$  – вариационные коэффициенты; коэффициенты  $a_{2R}, a_{3R}$  находятся из условия электронейтральности (8) электронной плотности на границе раздела металл – вакуум; коэффициент  $b_{2L} = b_{3L} = 2k_F$  [12, 19].

Как уже отмечалось выше, в качестве пробной функции плотности в ряде работ (см., например, [11, 17]) использовалась функция (16). Возможность использования пробной функции электронной плотности на границе раздела металл – вакуум, которая имеет вид, отличный от экспоненциального (16), отражена в формуле для  $n_1(z)$ . Данная функция является однопараметрической, аналогично функции (16).

Выбор функции, которая учитывает осцилляции Фриделя у границы металл – вакуум, а именно –  $n_3(z)$ , основан на результатах работы [19]. Она имеет колебания плотности, затухающие в глубь металла, и экспоненциальное уменьшение  $n(z)$  в вакууме. Применение экспоненциального затухания правых частей функций (21) и (22) связано с тем, что характеристики поверхности металла, получаемые при использовании пробной функции (16), лучше совпадают с результатами эксперимента, чем при использовании степенной пробной функции (19). Вид функции  $n_2(z)$  совпадает с таковым для  $n_3(z)$ , за исключением осцилляций. Такую зависимость необходимо исследовать с тем, чтобы оценить влияние колебаний электронной плотности вблизи поверхности металла на соответствие экспериментальным данным.

### Расчет поверхностных характеристик металла

Выбор работы выхода  $A$  для расчетов связан с тем, что это одна из основных характеристик поверхности металла; для нее существует большое количество экспериментальных данных (см., например, публикации [7, 15]). Работа выхода есть минимальная работа, которую необходимо совершить для удаления электрона из металла при абсолютной температуре  $T = 0$ .

Для ее расчета можно использовать следующее выражение [1]:

$$A = \Delta\varphi - \bar{\mu}, \quad (23)$$

где

$$\bar{\mu} = \mu - \bar{\varphi}(r) = \left\langle \frac{\delta G[n]}{\delta n} \right\rangle \quad (24)$$

– объемный химический потенциал, который отсчитывается от среднего электростатического потенциала  $\bar{\varphi}$  и усредняется по объему металла;

$$\Delta\varphi = \varphi(\infty) - \bar{\varphi} \quad (25)$$

– разность потенциалов внутри и вне металла (кулоновский барьер).

Функционал  $G[n]$  с учетом величин плотности энергий (12) – (14), в пренебрежении градиентной поправкой (15), имеет вид

$$G[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(z)^{\frac{5}{3}} dz - \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(z)^{\frac{4}{3}} dz - \int \frac{0,056n(z)^{\frac{4}{3}}}{0,079 + n(z)^{\frac{1}{3}}} dz. \quad (26)$$

В соответствии с формулами (24) и (26) выражение для работы выхода можно записать в виде

$$A = -\varphi(-\infty) - \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2} n_0^{\frac{2}{3}} + \quad (27)$$

$$+ \frac{0,056n_0^{\frac{2}{3}} + 0,0059n_0^{\frac{1}{3}}}{\left(0,079 + n_0^{\frac{1}{3}}\right)^2} + \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n_0^{\frac{1}{3}}. \quad (27)$$

Внутри металла каждый электрон понижает свою энергию за счет образования обменно-корреляционной «дырки». Поэтому в выражение для полного эффективного потенциала внутри металла, помимо кулоновского барьера, вводят поправки на обменную и корреляционную энергии:

$$v_{ef}(z) = \varphi(z) - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(z)^{\frac{1}{3}} - \frac{0,056n(z)^{\frac{2}{3}} + 0,0059n(z)^{\frac{1}{3}}}{\left(0,079 + n(z)^{\frac{1}{3}}\right)^2}. \quad (28)$$

Высота потенциального барьера определяется выражением

$$h = v_{ef}(\infty) - v_{ef}(-\infty). \quad (29)$$

### Результаты расчетов

Значения вариационных параметров, минимизирующих функционал  $\sigma_{0,l}[n]$ , были получены путем численных расчетов (табл. 1). Численное интегрирование выражения (18) позволило определить их значения для пробных функций всех трех типов

Таблица 1

Результаты расчета вариационных коэффициентов, минимизирующих поверхностную энергию щелочных металлов для различных пробных функций  $n_i(z)$

Металл	Коэффициент						
	$n_0(z)$	$n_1(z)$	$n_2(z)$		$n_3(z)$		
	$\beta$	$a_1$	$a_{2L}$	$b_{2L}$	$a_{3L}$	$b_{3L}$	$c_{3L}$
Cs	1,34	2,55	0,36	0,68	0,53	0,68	-0,10
Rb	1,29			0,73		0,73	-0,30
K				0,77		0,77	-0,50
Na	1,31	2,50	0,40	0,96	0,51	0,96	-0,70
Li	1,23	2,48	0,41	1,18		1,18	-1,10

Примечание. Коэффициенты  $b_{2L} = b_{3L} = 2k_F$  ( $k_F$  – импульс Ферми), значение коэффициента  $\beta$  получены в работе [11].

Таблица 2

Сравнение с экспериментом рассчитанных значений поверхностной энергии  $\sigma_i$  щелочных металлов для различных пробных функций  $n_i(z)$

Металл	Поверхностная энергия, $10^5$ а.с.е.				
	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_{exp}$ [11]
К	4,42	5,68	6,06	4,30	9,41
Na	7,09	9,77	11,40	6,86	15,46
Li	8,42	13,94	20,64	8,31	32,86

(см. формулы (19) – (21)). Данный расчет выполнен только для ряда щелочных металлов, так как модель «желе» хорошо зарекомендовала себя для описания поверхностной энергии металлов с достаточно малой концентрацией свободных электронов ( $n < 0,008$ ) [1, 11].

Результаты расчета поверхностной энергии и их сравнение с экспериментальными значениями представлены в табл. 2.

Как было отмечено в статье [11], работа выхода и другие поверхностные характеристики зависят от вариационной производной  $\delta\sigma[n]/\delta n$  функционала поверхностной

энергии, 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. Результаты расчета работы выхода и высоты потенциального барьера, а также их сравнение с экспериментальными данными представлены в табл. 3.

Распределения электронной плотности функций  $n_0(z)$  и  $n_3(z)$  при  $n_0 = 0,00377$  (для натрия) приведены на рис. 1. Эффектив-

Таблица 3

Сравнение с экспериментом рассчитанных характеристик поверхностей щелочных металлов с использованием различных пробных функций

Пробная функция и эксперимент	Величина	Значение величины, эВ				
		Cs	Rb	K	Na	Li
$n_0(z)$	$A_0$	2,64	2,73	2,77	2,90	3,13
	$h_0$	4,22	4,57	4,81	6,05	7,86
$n_1(z)$	$A_1$	2,74	2,84	2,90	3,24	3,63
	$h_1$	4,32	4,67	4,93	6,39	8,36
$n_2(z)$	$A_2$	3,09	3,16	3,21	3,46	3,37
	$h_2$	4,67	4,99	5,24	6,61	8,11
$n_3(z)$	$A_3$	2,46	2,51	2,50	2,65	2,89
	$h_3$	4,03	4,35	4,54	5,81	7,63
Эксперимент [11]	$A_{exp}$	1,81	2,16	2,22	2,35	2,38
	$h_{exp}$	—	—	4,12	4,85	6,08

Обозначения:  $A_i$ ,  $A_{exp}$  – работа выхода электронов с поверхности;  $h_i$ ,  $h_{exp}$  – высота потенциального барьера.

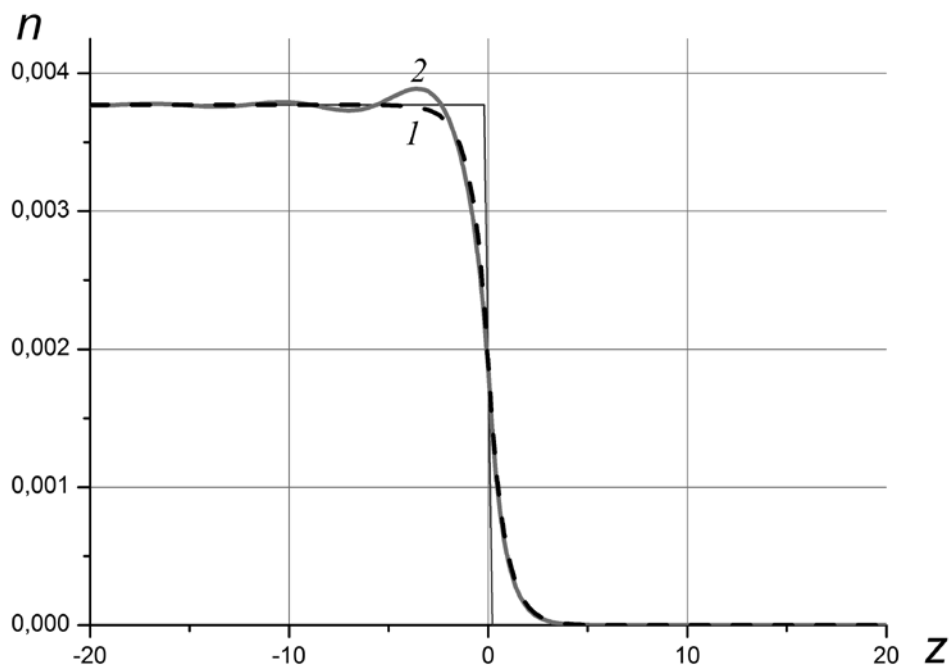


Рис. 1. Распределения электронной плотности с использованием пробных функций  $n_0(z)$  (1) и  $n_3(z)$  (2) при  $n_0 = 0,00377$  для натрия

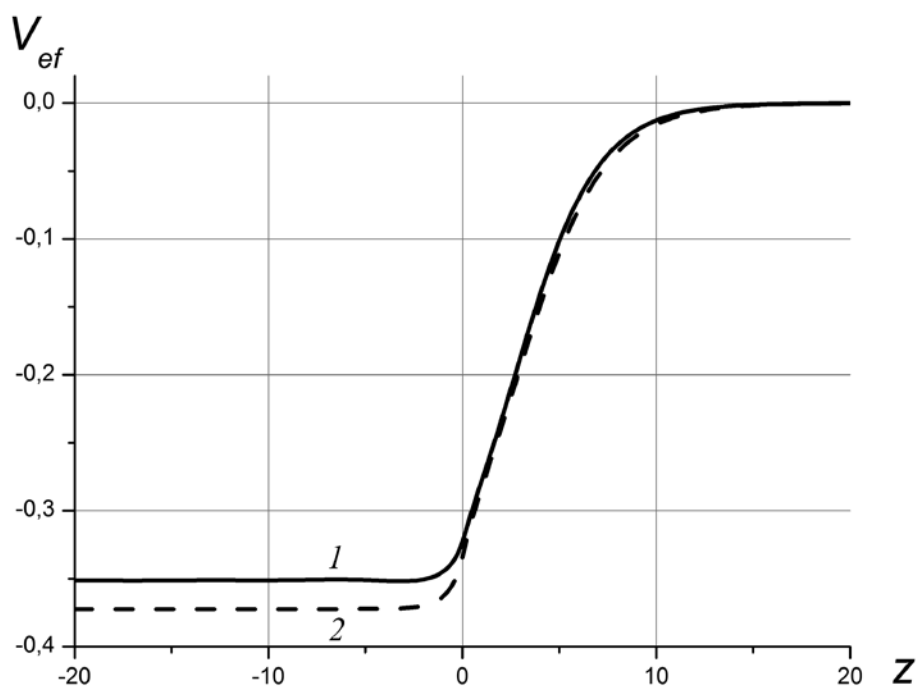


Рис. 2. Расчетные зависимости эффективного потенциала  $V_{ef}$  от расстояния  $z$  по нормали к поверхности, полученные с использованием пробных функций  $n_0(z)$  (1) и  $n_3(z)$  (2) при  $n_0 = 0,00377$  для натрия

ный потенциал, полученный с использованием соответствующих функций, представлен на рис. 2.

### Заключение

Данная работа ставила своей целью изучить возможности применения метода функционалов плотности в рамках модели «желе», причем с использованием новых пробных функций распределения для описания поверхностных характеристик ряда щелочных металлов. Проведен самосогласованный расчет поверхностной энергии щелочных металлов с учетом градиентных поправок для кинетической энергии на неоднородность электронного газа в их приповерхностной области. Был найден оптимальный вид этих функций, рассчитаны вариационные параметры и такие поверхностные характеристики, как рабо-

та выхода и высота потенциального барьера. Построены эффективные потенциалы для выбранных металлов. Показано, что пробные функции распределения, отличные от экспоненциальных, дают приемлемые результаты, но ближе всех остальных совпадает с экспериментальными данными функция, учитывающая осцилляции Фриделя.

Результаты данной работы могут быть использованы при описании как чистой поверхности металлов, так и процессов взаимодействия излучения с веществом, в частности элементарных процессов, происходящих на границе раздела металл – плазма. Кроме того, метод функционала плотности в рамках модели «желе» применим для описания воздействия электромагнитного излучения высокой мощности на поверхность металла [20].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Партенский М.Б.** Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 1. С. 69–106.
2. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, pp. 864–871.
3. **Levy M., Freed K.** Direct first principles algorithm for the electron density functional. *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 77, pp. 396–398.
4. **Koch W., Holthausen M.C.** A chemist's guide to density functional theory. Weinheim. Wiley-VCH, 2000. 294 p.
5. **Глушков В.Л., Еркович О.С.** Метод многочастичных функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. № 1. С. 33–39.
6. **Еркович О.С.** Формулировка вариационного принципа в методе функционалов плотности // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки. 2000. № 1(4). С. 84–96.
7. **Сатанин А.М.** Введение в теорию функционала плотности. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: НГУ им. Лобачевского, 2009. 64 с.
8. **Saravanan R., Rani M.P.** Metal and alloy bonding: An experimental analysis. Charge density in metals and alloys. London: Springer, 2012. 151 p.
9. **Suryanarayana C.** Experimental techniques in materials and mechanics. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. 430 p.
10. **Цирельсон В.Г.** Функция электронной плотности в кристаллохимии: методы определения и интерпретация // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. Т. 20. Электронная кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986. С. 3–123.
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.
12. Теория неоднородного электронного газа. Под ред. С. Лундквиста, Н.М. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
13. **Martin R.M.** Electronic structure. Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, 2004. 624 p.
14. **Parr R.G., Yang W.** Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
15. **Balbas L.C., Martins J.L., Soler J.M.** Evaluation of exchange-correlation energy, potential and stress. Режим доступа: arXiv:condmat/01047171, 10 Apr. 2001. P. 1–4.
16. **Dreizler R.M., Gross E.K.U.** Density functional theory. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 303 p.
17. **Киржниц Д.А.** Полевые методы теории многих частиц. М.: Госатомиздат, 1963. 344 с.
18. **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.
19. **Еркович О.С., Курочкин А.В., Яковлев М.А.**





Построение физической модели распределения приповерхностного электронного слоя при импульсном лазерном воздействии на металлическую мишень // Труды 6-й Всерос. конф. Необратимые процессы в науке и технике. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. С. 235–238.

20. Вакилов А.Н., Мамонова М.В., Матвеев В.В., Прудников В.В. Теоретические модели и методы в физике поверхности. Учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 212 с.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ГЛУШКОВ Владимир Леонидович** – ассистент Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана.

105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5  
vladimirglushkov@yandex.ru

**ЕРКОВИЧ Ольга Станиславовна** – кандидат физико-математических наук, доцент Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана.

105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5  
erkovitch@mail.ru

#### *Glushkov V.L., Erkovitch O.S.* ENERGY CHARACTERISTICS OF THE SURFACES OF ALKALI METALS WITH CONSIDERATION FOR THE FRIEDEL OSCILLATIONS OF THE ELECTRON DENSITY.

The present work studies possibilities for description of surface characteristics of alkali series in terms of the density functional theory. The metal surface is considered in the model of a metal in which the positive charges are replaced by a uniform charge background of density. The main objective was to build the optimal type of new trial functions for electron number density distribution, which would take into account the Friedel oscillations, and to calculate the variational parameters of those functions. Self-consistent calculation of the surface energy of alkali metals was carried out taking into account the gradient corrections for inhomogeneity of electron gas in the surface region for the kinetic energy. In this paper, we determined surface characteristics, such as the work of exit and the potential barrier height. The effective potentials for selected alkali metals were constructed.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY, SURFACE CHARACTERISTICS, FRIEDEL OSCILLATION, ALKALI METAL, TRIAL FUNCTION.

#### REFERENCES

1. Partenskij M.B. Samosoglasovannaya elektronnaya teoriya metallicheskoj poverkhnosti. *UFN*, 1979, No. 128, Iss.1, pp. 69-106. (rus)
2. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 1964, Vol. 136, pp. 864-871.
3. Levy M., Freed K. Direct first principles algorithm for the electron density functional. *J. Chem. Phys.*, 1982, Vol. 77, pp. 396-398.
4. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim. WILEY-VCH, 2000. 294 p.
5. Glushkov V.L., Erkovich O.S. Metod mnogochastichnykh funktsionalov plotnosti v opisani dvukhkomponentnykh sistem. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennye Nauki*. Moscow, MGTU im. N.E. Baumana, 2011, No.1, pp. 33-39. (rus)
6. Erkovich O.S. Formulirovka variatsionnogo printsipa v metode funktsionalov plotnosti. *Vestnik MGTU im. Baumana. Ser. Estestvennye nauki*, 2000, No. 1(4), pp. 84-96. (rus)
7. Satanin A.M. *Vvedenie v teoriyu funktsionala plotnosti. Uchebno-metodicheskoe posobie*. Nizhnij Novgorod, NGU im. Lobachevskogo, 2009. 64 p. (rus)
8. Saravanan R., Rani M.P. *Metal and Alloy Bonding: An Experimental Analysis. Charge Density in Metals and Alloys*. London: Springer, 2012. 151 p.
9. Suryanarayana C. *Experimental Techniques in Materials and Mechanics*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011, 430 p.
10. Tsirel'son V.G. Funktsiya elektronnoj plotnosti v kristallokhemii. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Kristallokhemiya*, Vol. 20. Moscow, VINITI, 1986, pp. 3-123. (rus)
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.
12. *Teoriya neodnorodnogo elektronnogo gaza*.

Pod red. Lundkvista C., Marcha N. Moscow, Mir, 1987. 400 p. (rus)

13. **Martin R.M.**. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. 624 p.

14. **Parr R.G., Yang W.** *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.

15. **Balbas L.C., Martins J.L., Soler J.M.** Evaluation of exchange-correlation energy, potential and stress. Available at: arXiv:cond-mat/01047171, 10 Apr, 2001, pp. 1-4.

16. **Dreizler R.M., Gross E.K.U.** *Density Functional Theory*. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 303 p.

17. **Kirzhnits D.A.** *Polevyie metody teorii mnogikh*

*chastits*. Moscow, Gosatomizdat, 1963. 344 p. (rus)

18. **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.

19. **Erkovich O.S., Kurochkin A.V., Yakovlev M.A.** Postroenie fizicheskoy modeli raspredeleniya pripoverkhnostnogo elektronnoy sloya pri impul'snom lazernom vozdeystvii na metallicheskiy mishen'. *Trudy 6-j Vseros. konf. Neobratimye protsessy v nauke i tekhnike*. Moscow, MGTU im. N.E. Baumana, 2011, pp. 235-238. (rus)

20. **Vakilov A.N., Mamonova M.V., Matveev V.V., Prudnikov V.V.** *Teoreticheskie modeli i metody v fizike poverkhnosti. Uchebnoe posobie*. Omsk: Izdvo OmGU, 2005. 212 p. (rus)

#### THE AUTHORS

##### **GLUSHKOV VLADIMIR L.**

*Bauman Moscow State Technical University*  
2-nd Baumanskaya St., 5, 105005, Moscow, Russia  
vladimirglushkov@yandex.ru

##### **ERKOVITCH Olga S.**

*Bauman Moscow State Technical University*  
2-nd Baumanskaya St., 5, 105005, Moscow, Russia  
erkovitch@mail.ru