

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-17-01U

П.П. Костробій*, Б.М. Маркович*

ВПЛИВ КУЛОНІВСЬКОЇ ВЗАЄМОДІЇ
НА ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ

*Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, Львів

УДК: 530.145

PACS: 73.20.-r, 71.10.-w, 71.45.-d

Вплив кулонівської взаємодії на хімічний потенціал металевої плівки

П.П. Костробій, Б.М. Маркович

Анотація. Розраховано хімічний потенціал металевої плівки у межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами. Поверхневий потенціал змодельовано прямокутною безмежно глибокою потенціальною ямою. Досліджено поведінку хімічного потенціалу як функції товщини плівки, виявлено квантово-розмірний ефект для цієї величини. Показано, що врахування кулонівської взаємодії приводить до значного зменшення хімічного потенціалу та посилення ефекту квантово-розмірного квантування.

Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metallic slab

P.P. Kostrobij, B.M. Markovych

Abstract. Chemical potential of metallic slab within the jellium model taking into account the Coulomb interaction between electrons is calculated. Surface potential is modeled by the infinite rectangular potential well. The behavior of the chemical potential as a function of film thickness is studied, the quantum-size effect for this quantity is discovered. It is shown that taking into account the Coulomb interaction leads to a significant decrease in chemical potential and increase of the quantum-size effect.

Подається в Phys. Rev. B
Submitted to Phys. Rev. B

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Зміст

1. Вступ	2
2. Модель	3
3. Рівняння для хімічного потенціалу	5
4. Результати чисельних розрахунків та їх обговорення	8
5. Висновки	16
A. Розрахунок інтегралів з ефективним потенціалом міжелектронної взаємодії	17

Петро Петрович Костробій
Богдан Михайлович Маркович

ВПЛИВ КУЛОНІВСЬКОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ
МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ

Роботу отримано 8 лютого 2017 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії м'якої речовини

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Бурхливий розвиток нанотехнологій за участю процесів осадження металів на різних підкладках потребує теоретичного аналізу та розуміння електронних ефектів в нанокластерних та наноплівкових структурах. Якщо розмір наноструктури співмірний з відповідною довжиною хвилі Фермі електронів в цій наноструктурі, то різні фізичні властивості можуть сильно залежати від розміру цієї наноструктури. Таке явище називається «квантово-розмірний ефект» [1–6] і є характерним для багатьох фізичних характеристик металевих наноплівочок, наприклад, для термодинамічної стійкості, електричного опору, роботи виходу, поверхневої енергії і т.д. Внаслідок можливих відмінностей властивостей металевої наноструктури від об'ємних властивостей макроскопічного зразка цього ж металу, дослідження таких властивостей становить значний теоретичний та експериментальний інтерес.

Перші теоретичні розрахунки хімічного потенціалу металевої плівки без врахування кулонівської взаємодії між електронами у межах моделі «желе» проведені у працях [7–9]. Проте, як показано у працях [10, 11], у цих розрахунках не враховано умову електронейтральності і внаслідок цього розраховані значення хімічного потенціалу є неправильними. Відносно нещодавно з'явилася праця [12], автор якої претендує на те, що він вперше знайшов залежність енергії Фермі від товщини плівки для такої ж моделі металевої плівки. Проте насправді це є повторенням результатів праці [7] без посилання на неї.

Вперше квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу металевої плівки у межах моделі «желе» був досліджений Шульте [13] за допомогою методу функціоналу густини з використанням наближення локальної густини. Пізніше він порівняв ці результати для хімічного потенціалу з розрахованими ним ж значеннями хімічного потенціалу для плівки в межах моделі «желе» без врахування кулонівської взаємодії між електронами [11] та виявив добре узгодження. Проте у своїх розрахунках [11] Шульте для віддалі між площиною плівки та потенціальною стінкою використовував результат з праці [14], який справджується для моделі напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [14–17]). Він же був використаний і у значно пізніших працях [18, 19], де також проведено порівняння між розрахунками за допомогою методу функціоналу густини та розрахунками без врахування кулонівської взаємодії у межах моделі «желе», у праці [19] виявлено добре узгодження для певних плівок. Правильний вираз для цієї віддалі був отриманий у праці [20], де проведено

аналітичні розрахунки для різних моделей потенціального бар'єру у межах моделі «желе» без врахування кулонівської взаємодії між електронами. У праці [21] досліджувалась стабільність металевих плівок та проведено розрахунок хімічного потенціалу в межах моделі «желе» без врахування кулонівської взаємодії між електронами, проте, як і у працях [7–9, 12], не враховано умову електронейтральності.

У представленій роботі за допомогою методу функціонального інтегрування [16, 17] досліджується металева плівка у межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами. Поверхневий потенціал змодельовано прямокутною потенціальною безмежно глибокою ямою. У граничному випадку низьких температур проведено розрахунки хімічного потенціалу та віддалі між площиною плівки і потенціальною стінкою безмежної висоти для різних значень радіуса Вігнера-Зейтца (r_s). Хімічний потенціал знайдено як розв'язок нелінійного рівняння, яке отримане у працях [16, 17] за допомогою методу функціонального інтегрування, що добре себе зарекомендував при дослідженні моделі напівобмеженого «желе» [16, 17, 22]. Досліджено залежність розрахованих величин від товщини плівки, показано, що врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до значного зменшення хімічного потенціалу та збільшення віддалі між площиною плівки та потенціальною стінкою безмежної висоти, а також до збільшення амплітуд їх осциляцій, тобто до посилення ефекту квантово-розмірного ефекту. Показано, що зі зростанням товщини плівки хімічний потенціал прямує до хімічного потенціалу необмеженого металу в моделі «желе», а ця віддаль прямує до значення, яке отримане у працях [16, 17] для напівобмеженого «желе».

2. Модель

Нехай є металева плівка, яка розташована у просторі так, що дві паралельні безмежні грані є паралельними до площини xOy . Товщина плівки відкладається вздовж осі z та дорівнює l_{slab} . Одна грань плівки розташована у точці $z = d$, а інша, паралельна до неї, — у точці $z = l_{\text{slab}} + d$ (див. рис. 1).

Плівку розглядаємо у межах моделі «желе», тобто іонна підсистема замінена

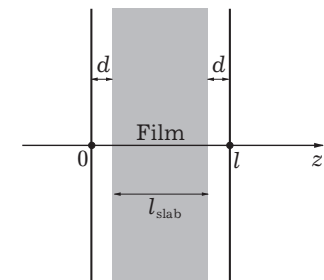


Рис. 1.

додатним зарядом з таким розподілом:

$$\begin{aligned} \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) &\equiv \varrho_{\text{jell}}(z) = \varrho_0 \theta(z-d) \theta(l_{\text{slab}} + d - z) = \\ &= \begin{cases} \varrho_0, & z \in [d, l_{\text{slab}} + d], \\ 0, & z \notin [d, l_{\text{slab}} + d], \end{cases} \end{aligned}$$

де $\theta(x)$ — функція Хевісайда, $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$, $x, y \in (-\sqrt{S}/2, +\sqrt{S}/2)$, $z \in (-\infty, +\infty)$, S — площа грані півки ($S \rightarrow \infty$). Причому має місце умова електронейтральності

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \int_S d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = eN, \quad e > 0 \quad (2.1)$$

та термодинамічна границя

$$\lim_{N, S \rightarrow \infty} \frac{eN}{Sl_{\text{slab}}} = \varrho_0,$$

де N — кількість електронів, які знаходяться у полі додатного заряду.

Внаслідок просторової симетрії такої півки у площині xOy рух електрона є вільним, а вздовж осі z визначається поверхневим потенціалом $V_{\text{surf}}(z)$, який змодельовано прямокутною потенціальною ямою з безмежно високими стінками, тобто

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} \infty, & z \leq 0, \quad z \geq l, \\ 0, & 0 < z < l. \end{cases} \quad (2.2)$$

Цей модельний потенціал дозволяє аналітично розв'язати стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{surf}}(z) \right] \Psi_a(\mathbf{r}) = E_a \Psi_a(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (2.3)$$

з такими крайовими умовами (умовами Діріхле):

$$\Psi_a(\mathbf{r})|_{z=0} = \Psi_a(\mathbf{r})|_{z=l} = 0,$$

де m — маса електрона, $a = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$, \mathbf{k}_{\parallel} — двовимірний хвильовий вектор електрона у площині xOy , $\alpha = \pi n/l$, $n = 1, 2, \dots$, тобто знайти хвильові функції $\Psi_a(\mathbf{r})$ та відповідні енергетичні рівні E_a електрона у стані $a = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$:

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{\alpha}(z), \quad E_a = \frac{\hbar^2(k_{\parallel}^2 + \alpha^2)}{2m},$$

$$\varphi_{\alpha}(z) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\alpha z) \theta(z) \theta(l - z) = \quad (2.4)$$

$$= \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\alpha z), & 0 < z < l, \\ 0, & z \leq 0, \quad z \geq l. \end{cases} \quad (2.5)$$

Як видно з рис. 1, між параметром модельного потенціалу l та товщиною півки l_{slab} існує зв'язок

$$l = l_{\text{slab}} + 2d, \quad (2.6)$$

де параметр d згідно з [20]:

$$d = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_{\text{F}}} + \frac{\pi^2}{8\mathcal{K}_{\text{F}}^2 l}, \quad (2.7)$$

$\mathcal{K}_{\text{F}} = \sqrt{2m\mu}/\hbar$ — величина хвильового вектора Фермі, μ — хімічний потенціал.

З (2.7) та (2.6) знаходимо параметр l безмежної прямокутної потенціальної ями як функції \mathcal{K}_{F}

$$l(\mathcal{K}_{\text{F}}) = \frac{l_{\text{slab}}}{2} + \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_{\text{F}}} + \frac{\sqrt{16\mathcal{K}_{\text{F}}^2 l_{\text{slab}}^2 + 24\pi\mathcal{K}_{\text{F}} l_{\text{slab}} + 25\pi^2}}{8\mathcal{K}_{\text{F}}}.$$

Зауважимо, що з прямуванням l до безмежності параметр d прямує до відомого значення $d_{\infty} = 3\pi/(8\mathcal{K}_{\text{F}})$, яке є віддалю від краю додатного заряду до безмежно високої потенціальної стінки для моделі напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [14–17]).

3. Рівняння для хімічного потенціалу

У працях [16, 17] за допомогою методу функціонального інтегрування отримано загальний вираз для середнього від оператора кількості електронів, який у випадку нашої задачі має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \langle N \rangle_0 - \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel})}{\partial \mu} \int_0^l dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 (g(\mathbf{q}, z, z) - \nu(\mathbf{q}, 0)) + \\ &+ \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{\parallel}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} \times \\ &\times \int_0^l dz_1 \int_0^l dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g(\mathbf{q}, z_1, z_2), \quad (3.1) \end{aligned}$$

де

$$\langle N \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) \quad (3.2)$$

— середнє від оператора кількості електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними,

$$n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \frac{1}{e^{\beta(E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) - \mu)} + 1}$$

— функція розподілу Фермі-Дірака, β — обернена термодинамічна температура, μ — хімічний потенціал, $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ — двовимірний вектор з компонентами $q_{x,y} = 2\pi n_{x,y}/\sqrt{S}$, $n_{x,y} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\nu(\mathbf{q}, 0) = 2\pi e^2/q$, $g(\mathbf{q}, z_1, z_2)$ — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії в (\mathbf{q}, z) -представленні, аналітичний вираз для якого з використанням наближень, що використовувалися в [16, 17, 22], отримано у [23].

У граничному випадку низьких температур

$$n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \theta(\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - k_{||}^2 - \alpha^2).$$

Підсумовування за двовимірним вектором $\mathbf{k}_{||}$ у виразі (3.1) можна виконати аналітично, перейшовши від підсумовування до інтегрування за правилом [16, 17, 22]

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} \dots = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{||} \dots,$$

де враховано дві можливі орієнтації спіна електрона. У результаті отримуємо, що

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \frac{S}{2\pi} (\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \alpha^2) \theta(\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \alpha^2), \quad (3.3)$$

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} = \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \theta(\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \alpha^2). \quad (3.4)$$

У працях [16, 17] показано, що

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} = \frac{2S}{(2\pi)^2} \frac{4m}{\hbar^2} I(q, \alpha_1, \alpha_2), \quad (3.5)$$

де

$$I(q, \alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} \left\{ \begin{array}{l} 0, & 0 \leq q \leq c_1 - c_2, \\ \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1 q}, & c_1 - c_2 < q \leq c_1 + c_2, \end{array} \right\}, & c_1 > c_2, \\ \left\{ \begin{array}{l} 0, & c_1 + c_2 < q < \infty, \\ \pi, & 0 \leq q \leq c_2 - c_1, \\ \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1 q}, & c_2 - c_1 < q \leq c_1 + c_2, \end{array} \right\}, & c_2 \geq c_1, \\ \left\{ \begin{array}{l} 0, & c_1 + c_2 < q < \infty, \end{array} \right\} \end{cases}$$

$$c_1 = \sqrt{\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \alpha_1^2}, \quad c_2 = \sqrt{\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \alpha_2^2}, \quad \alpha_{1,2} \leq \mathcal{K}_{\text{F}}.$$

Підсумовування за квантовим числом α можна подати так:

$$\sum_{\alpha} \dots = \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} \dots,$$

де n_{max} є цілою частиною від $l\mathcal{K}_{\text{F}}/\pi$.

Як показано у праці [7], обчислити середнє від оператора кількості електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними (3.2) можна виконати аналітично, у результаті чого отримуємо:

$$\langle N \rangle_0 = \frac{S}{2\pi} n_{\text{max}} \left(\mathcal{K}_{\text{F}}^2 - \frac{\pi^2}{6l^2} (n_{\text{max}} + 1)(2n_{\text{max}} + 1) \right). \quad (3.6)$$

З умови електронейтральності (2.1) випливає, що $e\langle N \rangle = \varrho_0 S l_{\text{slab}}$, тобто $\varrho_0 = e\langle N \rangle / (S l_{\text{slab}})$. Поклавши $\varrho_0/e = 3/(4\pi r_s^3)$, маємо

$$\frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{\langle N \rangle}{S l_{\text{slab}}}, \quad (3.7)$$

де r_s — радіус Вігнера-Зейтца. Домноживши рівняння (3.1) на $2\pi/(S l_{\text{slab}})$ та враховуючи співвідношення (3.7), отримуємо для величини хвильового вектора Фермі \mathcal{K}_{F} , яка пов'язана з хімічним потенціалом μ ($\mu = \hbar^2 \mathcal{K}_{\text{F}}^2 / (2m)$), нелінійне рівняння (розрахунок інтегралів з ефективним потенціалом міжелектронної взаємодії виконано у

додатку А):

$$\begin{aligned} \frac{3}{2r_s^3} = & \frac{n_{\max}}{l_{\text{slab}}} \left(\mathcal{K}_F^2 - \frac{\pi^2}{6l_0^2} (n_{\max} + 1)(2n_{\max} + 1) \right) - \\ & - \frac{a_B^2}{l_{\text{slab}}} \sum_{n=1}^{n_{\max}} \int_0^\infty dq \left[\frac{q}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \right. \\ & \times \left. \left(1 + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} + \frac{4\alpha^2}{Ql} \frac{Q-q}{Q+q} \frac{1 - e^{-2Ql}}{4\alpha^2 + Q^2} \right) - 1 \right] + \\ & + \frac{8}{\pi} \frac{a_B^4}{l_{\text{slab}} l^2} \sum_{n_1=1}^{n_{\max}} \sum_{n_2=1}^{n_{\max}} \int_0^\infty dq \frac{q}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \\ & \times \left[I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} I_1(-Q, \alpha_1, \alpha_2) + \right. \\ & \left. + \frac{Q-q}{Q+q} (I_2^2(Q, \alpha_1, \alpha_2) + e^{-2Ql} I_2^2(-Q, \alpha_1, \alpha_2)) \right], \quad (3.8) \end{aligned}$$

де a_B — радіус Бора, вирази для Q , функцій I_1 та I_2 наведено у додатку А, (див. формули (А.2), (А.4) та (А.5) відповідно).

Зауважимо, що у разі відсутності кулонівської взаємодії між електронами, тобто для ідеального електронного газу, нелінійне рівняння (3.8) значно спрощується

$$\frac{3}{2r_s^3} = \frac{n_{\max}}{l_{\text{slab}}} \left((\mathcal{K}_F^0)^2 - \frac{\pi^2}{6l_0^2} (n_{\max} + 1)(2n_{\max} + 1) \right), \quad (3.9)$$

де \mathcal{K}_F^0 — величина хвильового вектора Фермі ідеального електронного газу, $l_0 = l(\mathcal{K}_F^0)$. Розв'язавши це рівняння, отримуємо хімічний потенціал $\mu^0 = \hbar^2 (\mathcal{K}_F^0)^2 / (2m)$ невзаємодіючого електронного газу.

4. Результати чисельних розрахунків та їх обговорення

На рис. 2–6 подано результати розрахунку хімічного потенціалу як функції товщини плівки. Суцільною лінією зображено хімічний потенціал з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, тобто знайдений з нелінійного рівняння (3.8), штриховою — без врахування цієї взаємодії, тобто знайдений з нелінійного рівняння (3.9).

Крім того, на цих рисунках штриховими горизонтальними прямими зображено об'ємні значення хімічного потенціалу [16, 17] з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами μ_{bulk} та без врахування цієї взаємодії μ_{bulk}^0 відповідно.

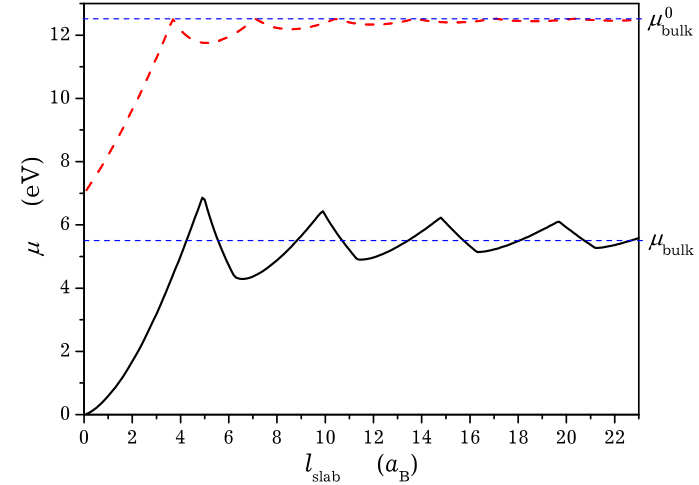


Рис. 2. Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки для $r_s = 2a_B$.

З цих рисунків видно, що залежність хімічного потенціалу від товщини плівки немонотонна, є чергування піків, тобто спостерігається квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу металевої плівки. Це є наслідком квантування енергетичних рівнів електронів, рух яких у перпендикулярному напрямку до плівки є обмеженим. Зі збільшенням товщини плівки цей квантово-розмірний ефект зникає, значення хімічного потенціалу наближаються до об'ємних значень. Врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до значного зменшення хімічного потенціалу, що відомо, наприклад, з праці [16, 17], а також до посилення квантово-розмірного ефекту: піки стають вищими, а ями — глибшими, період чергування піків та ям збільшується. Як відзначив Шульте у праці [13], віддаль між сусідніми піками хімічного потенціалу без врахування кулонівської взаємодії між електронами становить приблизно $\lambda_F^0/2$, де $\lambda_F^0 = 2\pi/\mathcal{K}_F^0$ — довжина хвилі Фермі для ідеального електронного газу. Виявляється, що і у разі врахування кулонівської взаємодії між електронами віддаль між сусідніми піками хімічного потенціалу також становить

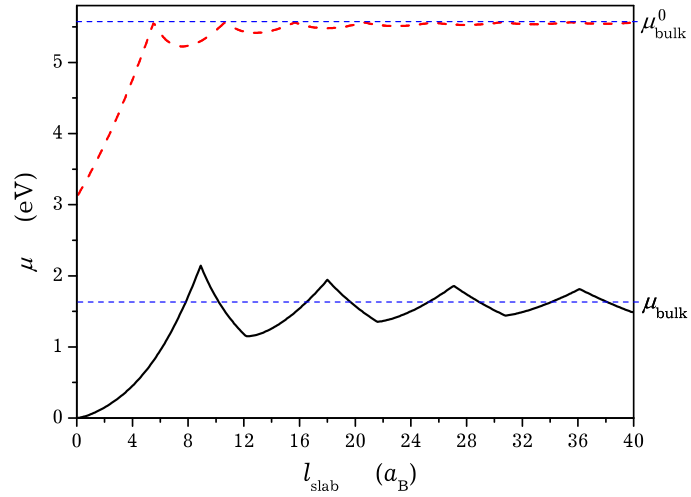


Рис. 3. Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки для $r_s = 3a_B$.

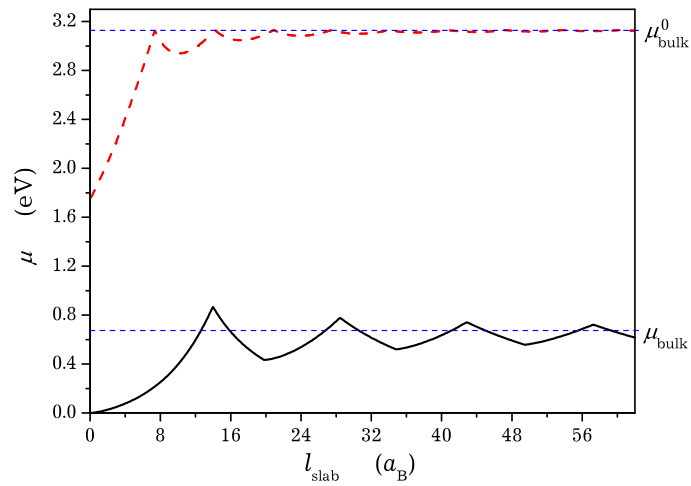


Рис. 4. Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки для $r_s = 4a_B$.

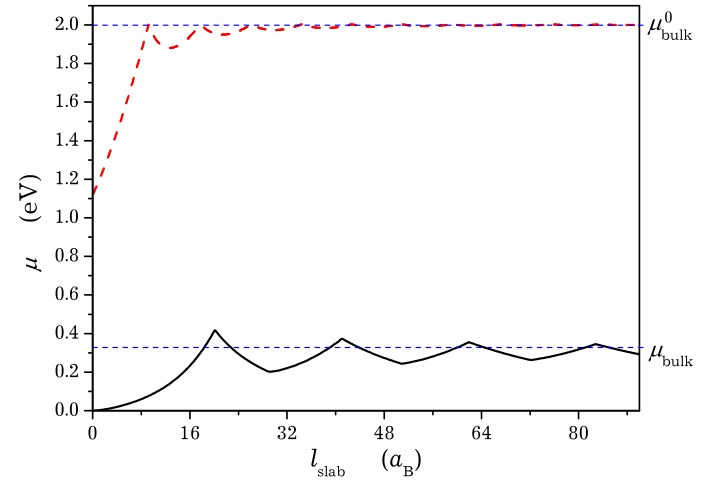


Рис. 5. Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки для $r_s = 5a_B$.

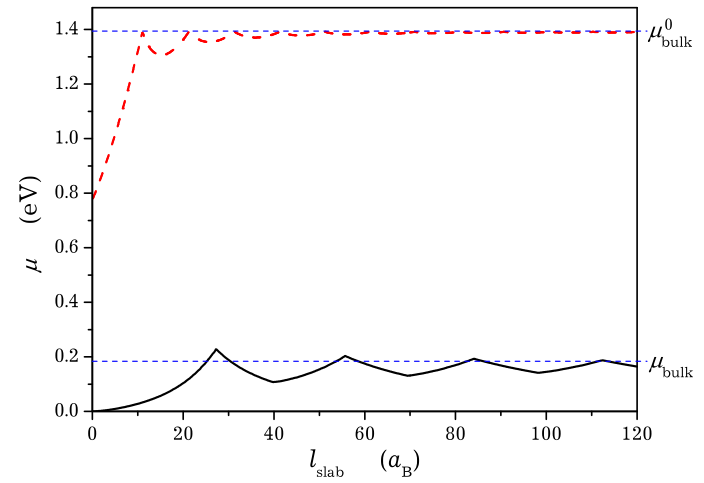


Рис. 6. Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки для $r_s = 6a_B$.

$\lambda_F/2$, проте тут $\lambda_F = 2\pi/\mathcal{K}_F$ — довжина хвилі Фермі для взаємодіючого електронного газу.

Як вже зауважено раніше, автори праць [7, 8, 12, 21, 24], розраховуючи хімічний потенціал металевієї плівки без врахування кулонівської взаємодії між електронами, не враховували параметр d , тобто вважали, що положення потенціальної стінки та краю додатного заряду співпадають. Внаслідок цього розраховані ними значення хімічного потенціала є сильно завищеними та не виходять на об'ємне значення хімічного потенціала. Вперше хімічний потенціал металевієї плівки без врахування кулонівської взаємодії між електронами, але з врахуванням параметра d був розрахований Шульте у праці [11]. Проте для параметра d , який визначається формулою (2.7), він взяв значення $d_\infty^0 = 3\pi/(8\mathcal{K}_F^0)$, тобто таке як для напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [14–17]). Таке ж наближення було зроблено і у значно пізнішій праці [19]. Це призвело до дуже доброго узгодження цих результатів, які отримані без врахування кулонівської взаємодії між електронами, з результатами для хімічного потенціалу, які він отримав раніше [13] за допомогою методу функціоналу густини у наближенні локальної густини. Таке узгодження є дивним, бо як показують представлені розрахунки, а також результати наших попередніх праць [16, 17], кулонівська взаємодія між електронами приводить до значного зменшення хімічного потенціалу.

Як видно з аналізу результатів для хімічного потенціалу, коректний розрахунок параметра d є дуже важливим. На рис. 7–11 подано залежності цього параметра від товщини плівки. Суцільною лінією зображено параметр d з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штриховою — без врахування цієї взаємодії. Крім того, на цих рисунках штриховими горизонтальними прямими зображено значення параметра d для напівобмеженого металу, тобто у границі $l_{\text{slab}} \rightarrow \infty$, з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами d_∞ та без врахування цієї взаємодії d_∞^0 відповідно.

З цих рисунків видно, що залежність параметра d від товщини плівки є немонотонною, є чергування піків, тобто і тут спостерігається квантово-розмірний ефект для параметра d . Зі збільшенням товщини плівки цей квантово-розмірний ефект зникає. Врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до значного збільшення параметра d , що відомо, з праць [16, 17], а також до посилення квантово-розмірного ефекту: локальні максимуми стають вищими, а локальні мінімуми — глибшими, період чергування локальних максимумів та мінімумів збільшується. Як і для хімічного потенціала, період чергування становить приблизно $\lambda_F^0/2$ у разі

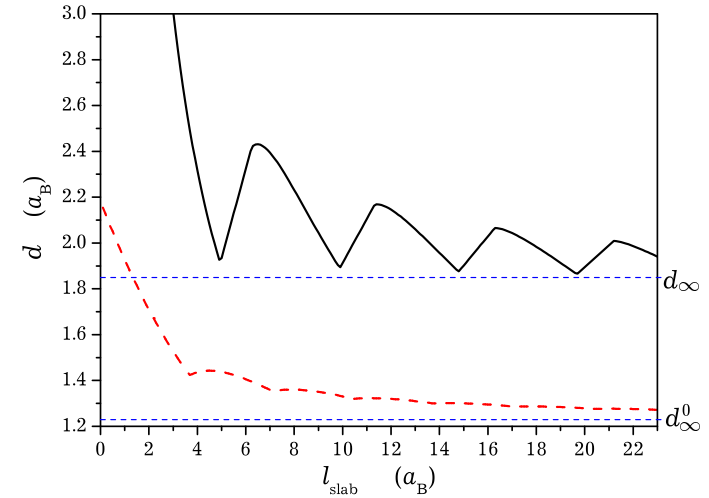


Рис. 7. Залежність параметра d від товщини плівки для $r_s = 2a_B$.

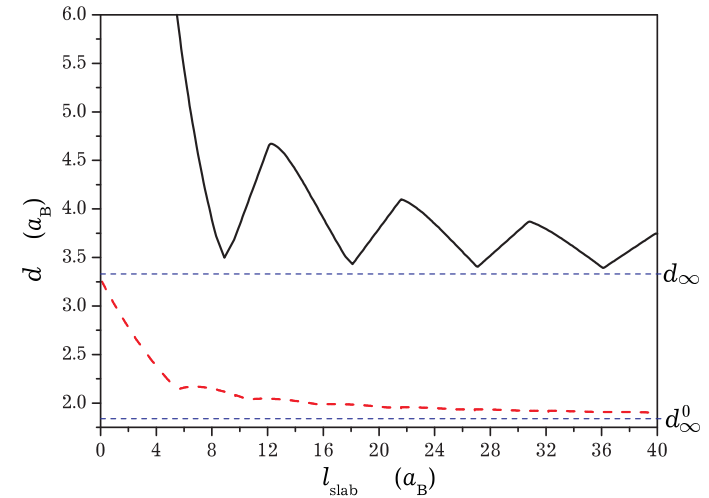


Рис. 8. Залежність параметра d від товщини плівки для $r_s = 3a_B$.

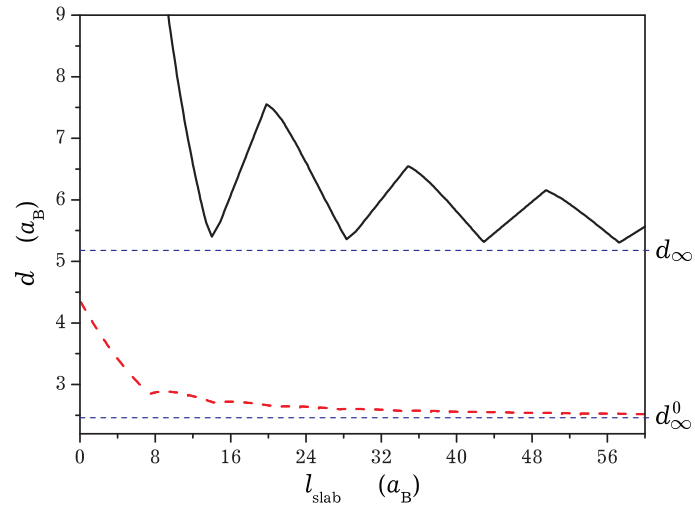


Рис. 9. Залежність параметра d від товщини плівки для $r_s = 4a_B$.

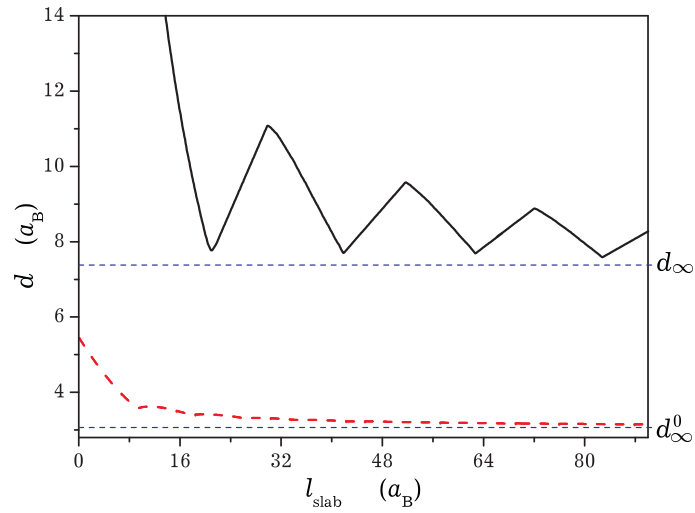


Рис. 10. Залежність параметра d від товщини плівки для $r_s = 5a_B$.

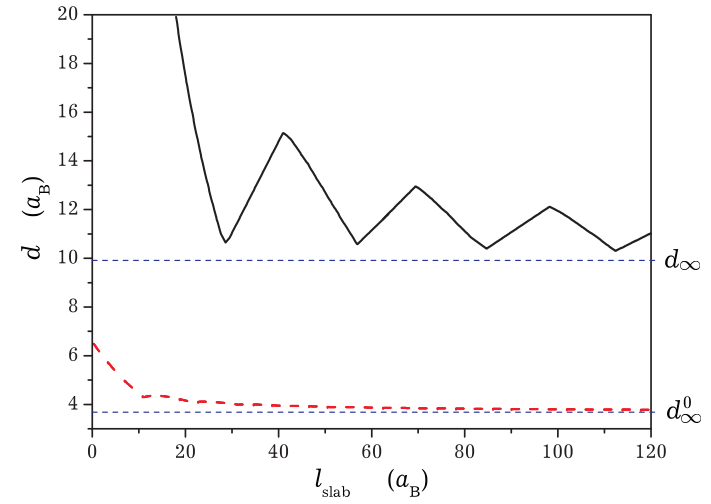


Рис. 11. Залежність параметра d від товщини плівки для $r_s = 6a_B$.

відсутності кулонівської взаємодії між електронами та $\lambda_F/2$ у разі врахування кулонівської взаємодії між електронами.

5. Висновки

У граничному випадку низьких температур проведено розрахунок хімічного потенціалу металеві півки, яка розглянута у межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, шляхом розв'язування нелінійного рівняння. Виявлено, що залежність хімічного потенціалу від товщини півки є немонотонною, тобто спостерігається квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу металеві півки, віддалі між сусідніми максимумами становить приблизно пів довжини хвилі Фермі. Зі зростанням товщини півки квантово-розмірний ефект зникає, хімічний потенціал прямує до об'ємного значення. Крім того, врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до підсилення квантово-розмірного ефекту та до значного зменшення хімічного потенціалу.

У цих самих наближеннях проведено розрахунок параметра d , який є віддалю від площини півки до потенціальної стінки, як функції від товщини півки. Виявлено, що і ця залежність від товщини півки є немонотонною, спостерігається квантово-розмірний ефект для параметра d . Зі збільшенням товщини півки цей квантово-розмірний ефект зникає. Врахування кулонівської взаємодії між електронами приводить до значного збільшення параметра d , а також до посилення квантово-розмірного ефекту. Віддалі між сусідніми максимумами становить також приблизно пів довжини хвилі Фермі.

A. Розрахунок інтегралів з ефективним потенціалом міжелектронної взаємодії

Вираз для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії $g(\mathbf{q}, z_1, z_2)$ в (\mathbf{q}, z) -представленні отримано у праці [23]. В області $0 \leq z_1, z_2 \leq l$ він має такий вигляд:

$$g(q|z_1, z_2) = \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \left[e^{-Q|z_1-z_2|} + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-Q(2l-|z_1-z_2|)} + \frac{Q-q}{Q+q} \left(e^{-Q(z_1+z_2)} + e^{-Q(2l-z_1-z_2)} \right) \right], \quad (\text{A.1})$$

де

$$Q = \sqrt{q^2 + \varkappa^2}, \quad (\text{A.2})$$

$$\varkappa^2(q) = \frac{4}{la_B} \sum_{\alpha} \left[1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2}} \theta \left(1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2} \right) \right] \theta(\mathcal{K}_F - \alpha),$$

a_B — борівський радіус.

Інтеграли від добутків хвильових функцій (2.5) та ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії у виразі (3.1) обчислюються аналітично і у результаті отримуємо, що

$$\int_0^l dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 g(\mathbf{q}, z, z) = \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \left[1 + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} + \frac{4\alpha^2}{Ql} \frac{Q-q}{Q+q} \frac{1 - e^{-2Ql}}{4\alpha^2 + Q^2} \right], \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^l dz_1 \int_0^l dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g(\mathbf{q}, z_1, z_2) = \\
& = \frac{4}{l^2} \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2} e^{-2Ql} \left[I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) + \right. \\
& \quad + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} I_1(-Q, \alpha_1, \alpha_2) + \\
& \quad \left. + \frac{Q-q}{Q+q} (I_2^2(Q, \alpha_1, \alpha_2) + e^{-2Ql} I_2^2(-Q, \alpha_1, \alpha_2)) \right],
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) &= \frac{8Q^2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 (e^{-Ql} \cos(\alpha_1 l) \cos(\alpha_2 l) - 1)}{\left[(Q^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2 \right]^2} + \\
& \quad + \frac{l \alpha_1^2 \delta_{\alpha_1, \alpha_2}}{Q(8\alpha_1^2 + 2Q^2)}, \tag{A.4}
\end{aligned}$$

$$I_2(Q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2Q \alpha_1 \alpha_2 (1 - e^{-Ql} \cos(\alpha_1 l) \cos(\alpha_2 l))}{(Q^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2}. \tag{A.5}$$

Література

1. *Cohen, M. L.* The Physics of Metal Clusters / M. L. Cohen, W. D. Knight // *Phys. Today.* — 1990. — Vol. 43, no. 12. — Pp. 42–50.
2. *de Heer, W. A.* The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W. A. de Heer // *Rev. Mod. Phys.* — 1993. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 611–676.
3. *Brack, M.* The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches / M. Brack // *Rev. Mod. Phys.* — 1993. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 677–732.
4. *Chiang, T.-C.* Photoemission studies of quantum well states in thin films / T.-C. Chiang // *Surface Science Reports.* — 2000. — Vol. 39, no. 7–8. — Pp. 181–235.
5. *Milun, M.* Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality? / M. Milun, P. Pervan, D. P. Woodruff // *Reports on Progress in Physics.* — 2002. — Vol. 65, no. 2. — Pp. 99–141.
6. *Tringides, M. C.* Quantum Size Effects in Metallic Nanostructures / M. C. Tringides, M. Jałochowski, E. Bauer // *Phys. Today.* — 2007. — Vol. 60, no. 4. — Pp. 50–54.
7. *Thompson, C.* Shape resonances in superconductors – II simplified theory / C. Thompson, J. Blatt // *Physics Letters.* — 1963. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 6–9.
8. *Smith, B.* A size effect in nearly free electron metals / B. Smith // *Physics Letters.* — 1965. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 210–211.
9. *Paskin, A.* Boundary Conditions and Quantum Effects in Thin Superconducting Films / A. Paskin, A. D. Singh // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, no. 6A. — Pp. A1965–A1967.
10. *Stratton, R.* Disproof of a predicted “...size effect in nearly free electron metals” / R. Stratton // *Physics Letters.* — 1965. — Vol. 19, no. 7. — Pp. 556–558.
11. *Schulte, F. K.* Energies and fermi level of electrons in thin size-quantized metal films / F. K. Schulte // *Physica Status Solidi (b).* — 1977. — Vol. 79, no. 1. — Pp. 149–153.
12. *Dymnikov, V. D.* Fermi energy of electrons in a thin metallic plate / V. D. Dymnikov // *Physics of the Solid State.* — 2011. — Vol. 53, no. 5. — Pp. 901–907.
13. *Schulte, F.* A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function / F. Schulte // *Surface Science.* — 1976. — Vol. 55, no. 2. — Pp. 427–444.
14. *Bardeen, J.* Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer / J. Bardeen // *Phys. Rev.* — 1936. — Vol. 49, no. 9. — Pp. 653–663.
15. *Huntington, H. B.* Calculations of Surface Energy for a Free-Electron Metal / H. B. Huntington // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 81, no. 6. — Pp. 1035–1039.
16. *Костробій, П. П.* Напівобмежене «желе»: термодинамічний потенціал, хімічний потенціал, поверхнева енергія / П. П. Костробій, Б. М. Маркович. — Львів, 2014. — 37 с. — Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-02U).
17. *Kostrobij, P. P.* Semi-infinite jellium: Thermodynamic potential, chemical potential, and surface energy / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 92, no. 7. — P. 075441.
18. *Pitarke, J. M.* Jellium surface energy beyond the local-density approximation: Self-consistent-field calculations / J. M. Pitarke, A. G. Eguiluz // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, no. 4. — P. 045116.
19. *Han, Y.* Quantum size effects in metal nanofilms: Comparison of

- an electron-gas model and density functional theory calculations / Y. Han, D.-J. Liu // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, no. 15. — P. 155404.
20. *van Himbergen, J. E.* Exact solution of metal surface properties in square barrier and linear one-electron potential models / J. E. van Himbergen, R. Silbey // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol. 18, no. 6. — Pp. 2674–2682.
21. *Wu, B.* Stability of metallic thin films studied with a free electron model / B. Wu, Z. Zhang // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 035410.
22. *Kostrobij, P. P.* Semi-infinite jellium: Step potential model / P. P. Kostrobij, B. M. Markovych // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155401.
23. *Kostrobij, P.* Effective inter-electron interaction for metallic slab / P. Kostrobij, B. Markovych // *Mathematical Modeling and Computing.* — 2016. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 51–58.
24. *Atkinson, W. A.* A free-electron calculation for quantum size effects in the properties of metallic islands on surfaces / W. A. Atkinson, A. J. Slavin // *American Journal of Physics.* — 2008. — Vol. 76, no. 12. — Pp. 1099–1101.

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; “Referatyvnyj Zhurnal”; “Dzherelo”.

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>