



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • [Электронная библиотека](#)

[Препринты ИПМ](#) • [Препринт № 21 за 2021 г.](#)



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

**[Б.Г. Фрейнкман](#), [С.В. Поляков](#),
[И.О. Толстов](#)**

Расчет основного состояния
электрона в неоднородном
поле экранированного иона
углерода

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Фрейнкман Б.Г., Поляков С.В., Толстов И.О. Расчет основного состояния электрона в неоднородном поле экранированного иона углерода // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2021. № 21. 12 с.
<https://doi.org/10.20948/prepr-2021-21>
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2021-21>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

Б.Г. Фрейнкман, С.В. Поляков, И.О. Толстов

**Расчет основного состояния электрона
в неоднородном поле
экранированного иона углерода**

Москва — 2021

Фрейнкман Б.Г., Поляков С.В, Толстов И.О.

Расчет основного состояния электрона в неоднородном поле экранированного иона углерода

Данное исследование связано с разработкой математических методов и численных алгоритмов для моделирования локального квантового состояния поверхности графена в масштабах шага решетки. Ранее для решения этой задачи была предложена модель структуры графена в виде решетки водородоподобных атомов с экранированными ионами. Однако экранирующее поле было однородным. В данной работе предполагается, что экранирующее поле иона неоднородно по радиусу. Основным направлением исследований были расчеты энергии основного состояния электрона в неоднородном поле.

Ключевые слова: математическое моделирование, решетка графена, водородоподобный атом, основное состояние атома, самосогласованное решение уравнения Шредингера.

Freinkman B.G., Polyakov S.V., Tolstov I.O.

Calculation of the ground state of an electron in an inhomogeneous field of a screened carbon ion

This study is related to the development of mathematical methods and numerical algorithms for modeling the local quantum state of the graphene surface on the scale of the lattice spacing. Earlier, to solve this problem, a model of the graphene structure in the form of a lattice of hydrogen-like atoms with screened ions was proposed. However, the screening field was uniform. In this work, it is assumed that the screening field of the ion is inhomogeneous along the radius. The main direction of research was the calculation of the energy of the ground state of an electron in an inhomogeneous field.

Key words: mathematical modeling, graphene lattice, hydrogen-like atom, ground state of atom, self-consistent solution of Schrodinger equation.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-07-00790-а.

Введение

Данная работа является продолжением исследований эмиссионного спектра эмиссии углеродных нанотрубок [1, 2], начатых в [3, 4]. Выполненные в них расчеты потенциального барьера на основе макроскопических граничных условий на поверхности трубки показали, что вычисления подобного рода в нанометровом диапазоне размеров требуют применения новых подходов, позволяющих получить разрешение поля на поверхности в масштабах шага решетки. Для решения этой проблемы была предложена модель графена в виде решетки водородоподобных атомов с экранирующим ионом. В этой модели предполагалось, что в экранирующую оболочку иона входят все валентные электроны, кроме одного, не участвующего в образовании связи с ближайшими атомами. Также в ней использовались распределение электронов экранирования, предложенное Брандтом и Китагавой [5] на основе теории Томаса-Ферми [8, 9], и методы классической электродинамики [10]. Численные эксперименты по определению энергии основного состояния электрона с использованием этой модели водородоподобного атома [6, 7] приводили к значительным погрешностям решения. Как показал анализ, это было связано с неоднородностью радиального распределения электронов экранирования иона в модели Брандта-Китагавы [5]. В данной работе для определения энергии основного состояния электрона в рассматриваемой модели водородоподобного атома предложено использовать оператор полной энергии электрона при финитном движении в неоднородном центральном поле. В качестве параметра экранирования используются значения, приведенные в [5].

Распределения электронов в модели водородоподобного атома с экранированным ионом

Модель водородоподобного атома углерода с экранированным ионом [4] предполагает, что три валентных электрона связи атома с решеткой

принадлежат иону водородоподобного атома. Оставшийся 4-й слабо связанный или условно свободный электрон движется по внешней орбите атома относительно свободно. При этом предполагается, что радиальное распределение всех электронов, экранирующих заряд ядра, определяется зависимостью, использованной в работе [5] в решении задачи торможения атомов и ионов в электронном газе. В этой модели распределение N электронов экранирующей оболочки иона с зарядом Z определяется соотношением.

$$\rho_{ei} = \frac{N}{4\pi\lambda_N^3} \frac{\lambda_N}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_N}\right), \quad \lambda_N = 0.48 \frac{(N/Z)^{2/3}}{1 - N/7Z} \cdot \frac{a_0}{(Z)^{1/3}}. \quad (1)$$

Таким образом, распределение поля в нашей модели водородоподобного атома углерода ($Z=6$, $N=1$, $\lambda_0 \approx 0.2655a_0$, a_0 – радиус Бора) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{Z}{r} - (Z-1) \left[\frac{1}{r} \int_0^r \rho(r) r^2 dr + \int_r^\infty \rho(r) r dr \right] = \\ &= \frac{Z}{r} - \frac{Z-1}{r} \left[1 - \left(1 + \frac{r}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) + \frac{r}{\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \right], \\ U(r) &= \frac{1}{r} + \frac{Z-1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \end{aligned} \quad (2)$$

Нетрудно показать, что это поле не удовлетворяет условию неоднородности, так как $\frac{\partial}{\partial r} U_i(r) \neq -\frac{U_i(r)}{r}$. В этом случае, согласно теореме вириала в неоднородном поле [7], полная энергия финитного движения электрона будет определяться соотношением

$$\hat{E}(r) = \frac{r}{2} \frac{\partial}{\partial r} U_i(r) + U_i(r). \quad (3)$$

С помощью (2) это соотношение можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \hat{E}(r) &= \frac{U_i(r)}{2} + T(r), \\ U_i(r) &= \frac{1}{r} + \frac{Z-1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad T(r) = \frac{Z-1}{2\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что энергия связи электрона в нашей модели водородоподобного атома больше, чем средняя энергия в однородном поле. С этим можно связать значительные относительные погрешности решений в [6, 7].

Для иллюстрации сказанного на рис. 1 приведены распределения полной энергии электрона с учетом и без учета однородности поля. Как видно из рисунка, неоднородность поля в наибольшей степени проявляется вблизи ядра. Поэтому с учетом распределения плотности вероятности в s и p состояниях влияние неоднородности поля на энергию связи электрон с ионом будет больше для электрона в s состоянии, чем в p состоянии.

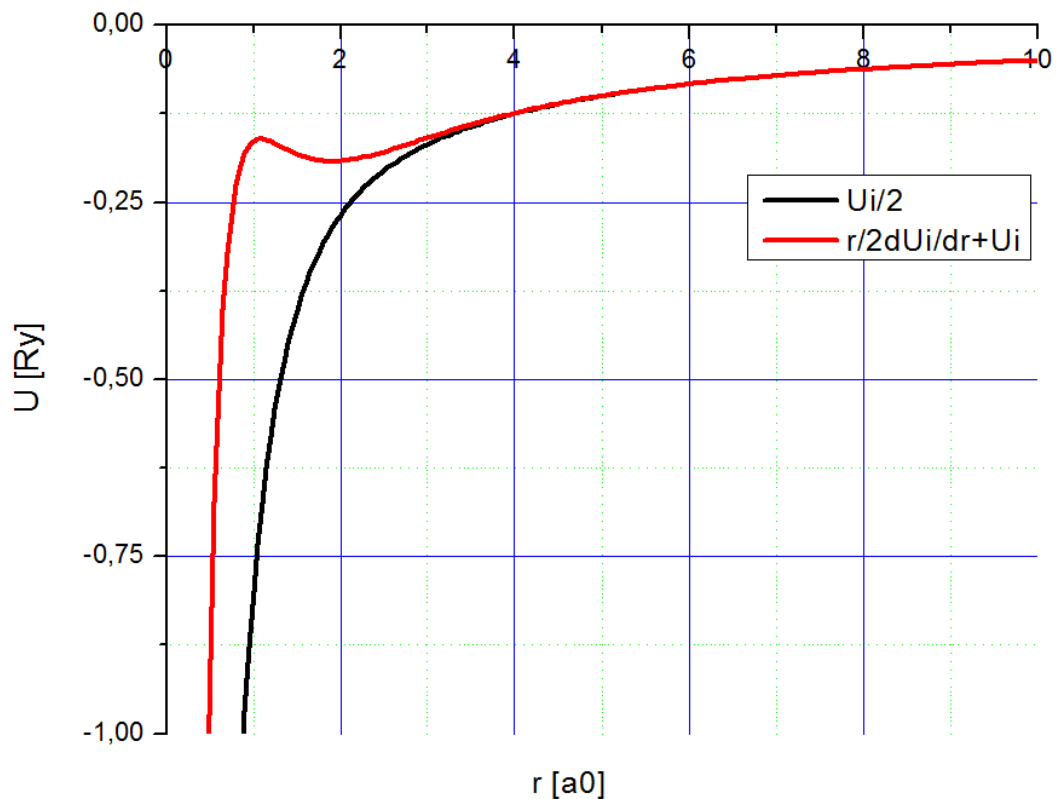


Рис. 1 – Распределение полной энергии электрона с учетом (черная кривая) и без учета (красная кривая) однородности поля. Здесь и далее энергия приводится в единицах Ридберга.

На рис. 2 приведены распределения потенциала экранированного иона U , половины этого потенциала и энергии слабо связанного электрона при различных значениях параметра экранирования: $\lambda / a_0 = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$. Из

Рис. 2 можно сделать вывод, что неоднородность поля иона в модели Брандта-Китагавы связана со сжатием экранирующей оболочки полем внешнего окружения. В [5] это поле электронного газа, а в нашем случае – это поле атомов в ближайших узлах решетки. Таким образом, движение решетки будет определять деформацию оболочки и, как следствие этого, энергию слабосвязанного электрона.

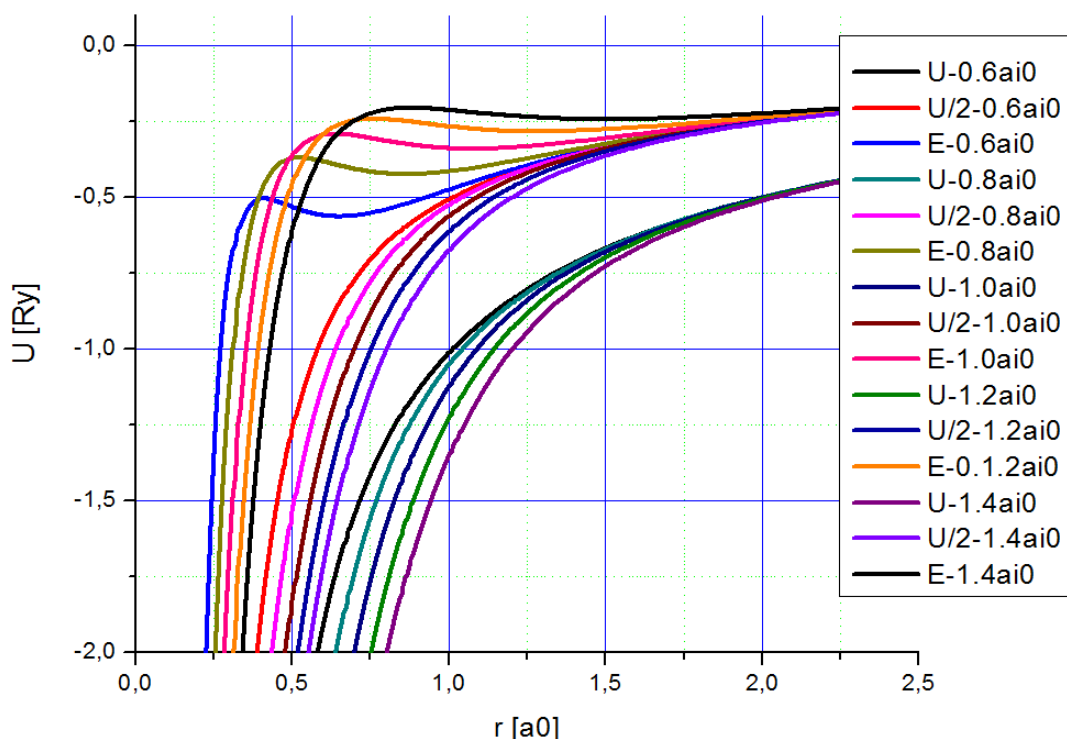


Рис. 2 – Распределение по радиусу потенциала, полной энергии в однородном и неоднородном поле экранированного иона в зависимости от параметра экранирования λ .

Определение энергии электрона из решения уравнения Шредингера методом возмущения

Запишем полную энергию электрона в виде суммы энергий двух потенциалов, один из которых не зависит от параметра экранирования λ :

$$\bar{E} = \frac{1}{2} [\bar{U}_0(r) + \bar{U}_1(r, \lambda)],$$

$$\bar{U}_0(r) = \frac{1}{r} \quad U_1(r, \lambda) = \frac{Z-1}{r} \left(1 - \frac{r}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \quad (5)$$

Так как шаг решетки графена ($s \approx 1.42a_0$) много больше параметра экранировки иона $\lambda_0 \approx 0.2655a_0$, то второй член в выражении оператора полной энергии (5) можно рассматривать как возмущение. Тогда в нулевом приближении энергия слабосвязанного электрона атома углерода ($n=2$) в поле экранированного иона будет равна

$$\left[\Delta - \frac{1}{r} \right] \psi = E_0 \psi, \quad E_0 = -\frac{1}{8}. \quad (6)$$

Поправка, зависящая от параметра экранировки иона λ , будет определяться соотношением

$$E_{nl}(\lambda) = \int_0^{\infty} \psi^2(r) V(r, \lambda) r^2 dr. \quad (7)$$

Для двух нормированных независимых радиальных функций основного состояния s и p эти интегралы примут вид

$$E_{1v} = \int_0^{\infty} R_v^2(\xi) \left(1 - \frac{\xi}{\lambda} \right) \exp\left(-\frac{\xi}{\lambda} \right) \xi d\xi, \quad \xi = \frac{2r}{n}, \quad \bar{\lambda} = \frac{2\lambda}{n}, \quad (8)$$

$$R_{2s}^2(\xi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi}{2} \right)^2 \exp(-\xi), \quad R_{2p}^2(\xi) = \frac{1}{24} \xi^2 \exp(-\xi).$$

Аналитическое вычисление этих интегралов дает следующие выражения для полных энергий этих состояний углерода:

$$E_{2s} = \frac{1}{8} - \frac{Z-1}{2\chi^5} \left[\chi^3 + 6\chi^2 - \frac{3}{4}\chi + 6 \right], \quad (9)$$

$$E_{2p} = \frac{1}{8} + \frac{Z-1}{\chi^5} (5\chi + 1), \quad \chi = 1 + \frac{1}{\lambda}.$$

С учетом заряда ядра углерода ($Z=6$) и параметра экранирования иона $\lambda_0 \approx 0.2655a_0$ получим:

$$q = 1, \quad E_{2s} = -0,12898Ry, \quad E_{2p} = -0,12552Ry, \quad E_{2sp} = -0,12725Ry.$$

Вариационное определение энергии электрона

Вариационное решение задачи по определению энергии электрона в заданном поле $U(r)$ обычно сводится к нахождению эффективного заряда

иона $-q$ из минимизации разности энергии взаимодействия в заданном поле и пробном поле вида

$$V(r) = -\frac{q}{r} + A. \quad (10)$$

Такая постановка задачи возможна, когда неоднородностью поля можно пренебречь. В нашем случае, как видно из Рис. 1-2, неоднородность локализована в области наиболее вероятного положения электрона в основном состоянии. В этом случае вариационный параметр будем искать из минимизации полной энергии финитного движения в заданном поле,

$$\frac{\partial}{\partial q} \left[\int_0^{\infty} \psi^2(\xi) \frac{\hat{U}(r, \lambda)}{2} \xi^2 d\xi - \frac{q^2}{2n^2} \right] = 0, \quad \xi = \frac{2q}{n}, \quad (11)$$

$$\hat{U}(r, \lambda) = \frac{1}{r} + \frac{Z-1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right),$$

а потенциал экранирования иона, в данном случае внутреннего экранирования, определим средним значением оператора неоднородности:

$$A_{nl} = \int_0^{\infty} \psi_{nl}^2(\xi) \hat{T}(r, \lambda) \xi^2 d\xi, \quad \xi = \frac{2q}{n}, \quad (12)$$

$$\hat{T}(r, \lambda) = \frac{Z-1}{2\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right).$$

Таким образом, энергия основного состояния электрона будет равна

$$E_{nl} = \frac{q^2}{2n^2} + A_{nl}(\lambda). \quad (13)$$

Результаты численного решения вариационного уравнения (11) с учетом (12) по определению зависимости потенциальной энергии взаимодействия свободного электрона с атомом решетки графена от величины эффективного заряда иона q в случае s , p и эффективного вырожденного (sp) состояний представлены на Рис. 3.

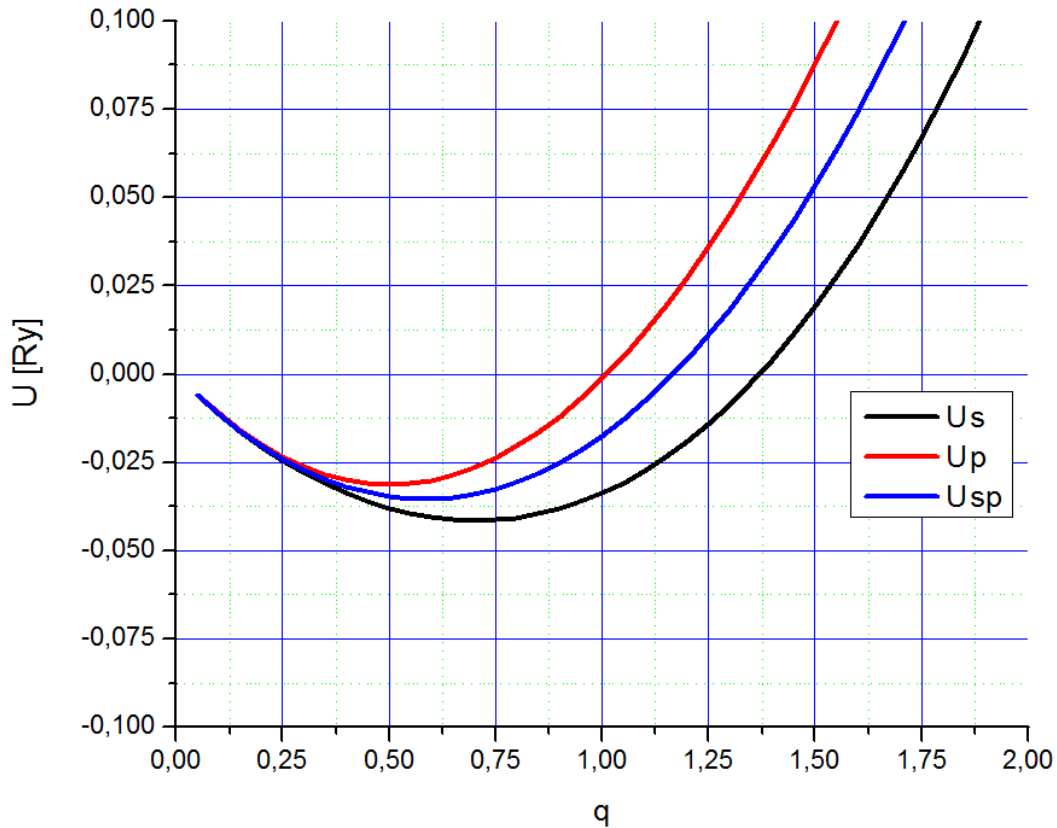


Рис. 3 – Зависимости потенциальной энергии взаимодействия свободного электрона с атомом решетки графена от величины эффективного заряда иона q для s , p и эффективного вырожденного (sp) состояния.

Результаты решения вариационной задачи при параметре экранирования иона $\lambda_0 \approx 0.2655a_0$ дают следующие значения:

$$\begin{aligned}
 q_s &= 0,70572, & E_{2s} &= -0,04Ry; \\
 q_p &= 0,5022, & E_{2p} &= -0,03131Ry; \\
 q_{sp} &= 0,58409, & E_{2sp} &= -0,0277Ry.
 \end{aligned}$$

Анализ полученных результатов

Из сопоставления результатов расчета энергии основного состояния методом возмущений и вариационным методом можно сделать следующий вывод. Сильное различие энергии основного состояния при применении выше рассмотренных методов расчета связано с различием значения эффективного заряда иона, использованных в этих методах. В первом случае мы его

постулируем на основе теоретических оценок и/или экспериментальных данных, а во втором – определяем в рамках численной процедуры. Следует также учесть, что параметр экранирования иона, использованный в расчете, был получен в [5] для атома в электронном газе в условиях, сильно отличающихся от атома в решетке. Кроме этого, нельзя исключать и взаимную зависимость параметра экранирования λ и эффективного заряда ион q . Все это требует учета поля атомов ближайших узлов решетки на основное состояние рассматриваемой атома.

Заключение

Рассмотрена проблема численного расчета локального квантового состояния поверхности графена в масштабах шага решетки. Ранее для решения этой задачи была предложена модель структуры графена в виде решетки водородоподобных атомов с экранированными ионами с учетом однородности поля. В данной работе экранирующее поле иона считалось неоднородным по радиусу. Основным направлением исследований были расчеты энергии основного состояния электрона в неоднородном поле. В результате выполненных исследований были представлены два численных алгоритма, которые позволяют решить задачу на основе различных допущений. И тот и другой подход могут быть использованы для практических приложений.

Список литературы

- [1] Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. - М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011.
- [2] Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН, 2010, Т.180, вып. 9, с. 897.
- [3] Фрейнкман Б.Г., Поляков С.В. Полевая эмиссия острейшего эмиттера с учетом кривизны его вершины // Прикладная физика, 2010, № 3, с. 61-67.

- [4] Фрейнкман Б.Г. Модель псевдопотенциала атома углерода в решетке графена // Математическое моделирование, 2015, Т. 27, № 7, с. 122-128.
- [5] Brandt W., Kitagawa M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter // Phys. Rev., 1982, V. B25, № 9, p. 5631-5637.
- [6] Tolstov I., Freinkman B., Polyakov S. Variation solution of the Shrodinger eqiation in an inhomogeneous central field as applied to emission problems / Математическое моделирование и вычислительная физика (ММСР'2017): Тезисы докладов международной конференции (Дубна, 3-7 июля 2017 г.). – Дубна: ОИЯИ, 2017. - С. 54.
- [7] Freinkman B., Polyakov S., Tolstov I. A variational solution of the Schrodinger equations in an inhomogeneous coulomb field / Proceedings of International Scientific Conference "Mathematical modeling", (Borovets, Bulgaria 2017), YEAR I, ISSUE 1 (2017), p. 44-46.
- [8] Фок В.А. Начала квантовой механики. - М.: URSS, 2017
- [9] Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применение. - М.: ИЛ, 1951.
- [10] Jackson J.D. Classical Electrodynamics, third ed. – NY: John Wiley&Sons, Inc., 1999.

Оглавление

Введение	3
Распределения электронов в модели водородоподобного атоме с экранированным ионом.....	3
Определение энергии электрона из решения уравнения Шредингера методом возмущения.....	6
Вариационное определение энергии электрона	7
Анализ полученных результатов.....	9
Заключение	10
Список литературы.....	10