

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ПОЛОС И ПОВЕРХНОСТЕЙ ФЕРМИ *)

В. Хейне

За последние годы выполнено несколько довольно подробных расчетов зонных структур как для обычных, так и для переходных металлов. Некоторые из полученных результатов мы рассмотрим в следующем разделе. При этих расчетах уравнение Шредингера в периодической структуре решалось точно, поэтому слабость расчетов связана лишь с некоторым произволом в выборе потенциала, подставляемого в уравнение.

В это же время для непериодических металлов развит новый подход с двумя важными особенностями (см. разделы «Псевдопотенциал» и «Ферми-величины»). Он, во-первых, предусматривает значительно более тщательную процедуру подбора потенциала, который делается самосогласованным и включает в себя с хорошим приближением обменные и корреляционные эффекты. Во-вторых, теория при этом оперирует с фурье-компонентами псевдопотенциала $v(q)$, которые определяют не только зонную структуру, но и все другие свойства, зависящие от электрон-ионного взаимодействия, такие, как фононный спектр, сопротивление расплавленного металла, температура перехода в сверхпроводящее состояние. Поэтому информацию о $v(q)$, получаемую из одного круга экспериментальных данных, можно использовать для интерпретации других свойств.

«ГРУБАЯ СИЛА»

При расчете электронных энергетических полос в твердых телах всегда возникали две более или менее различные проблемы: во-первых, как решить уравнение Шредингера в периодической структуре, и, во-вторых, как определить, для какого потенциала его решать. Постановка этих вопросов в указанном порядке может показаться нелогичной, однако именно в таком порядке был достигнут успех при их разрешении. До сих пор зонные структуры рассчитываются численно с точностью до 0,001 ридберга и даже до 0,0001 ридберга (1 ридберг = 13,6 эв). Однако фактическая точность результатов из-за неопределенности используемого потенциала не превышает 0,01 ридберга, а чаще составляет 0,1 ридберга или меньше, в зависимости от обстоятельств. В этом можно убедиться, сравнивая расчеты с различными потенциалами для таких типичных случаев, как щелочные металлы (Хэм¹⁹, Хейне и Абаренков²⁴), кремний (Клейман и Филлипс²⁶) и переходный металл (Маттисс³¹). С другой стороны, как подчеркивает большинство авторов, на эти расчеты вполне можно полагаться в отношении получения общего вида зонной структуры, и в этом смысле

*) V. Heine, Calculation of Band Structures and Fermi Surfaces. Low Temperature Physics LT 9, part B, Plenum press, New York, 1964, стр. 698. Перевод А. И. Головашкина.

они исключительно полезны. Например, в переходных металлах форма d -полос, по-видимому, не слишком чувствительна к потенциалу, но относительное расположение s - и d -полос существенно зависит от него и поэтому должно подбираться эмпирически.

Трудность решения уравнения Шредингера в твердом теле связана с тем, что одновременно должны выполняться два существенно различных условия. Внутри атомного остатка потенциал должен быть практически сферически симметричным, а волновая функция ψ_k должна быстро осциллировать и обладать угловой зависимостью атомной волновой функции. В области же между атомами потенциал отражает структуру кристалла, волновая функция там медленно меняется наподобие плоской волны, плавно переходя из ячейки в ячейку. Такое разделение на две области лежит в основе успеха метода Кона — Ростокера (КР, известного также как вариационного метода или метода функций Грина) и метода присоединенной плоской волны (ППВ) (Коллэвей¹⁶). Оба метода в течение нескольких последних лет были значительно усовершенствованы и тщательно проверены (см., например, Сегалл⁴² и Бурдик¹²). Во всех случаях использовался «обрезанный» потенциал («muffin tin» potential). При этом вокруг атомов описывается система соприкасающихся сфер, внутри которых волновое уравнение интегрируется аналогично тому, как это делается в атоме. Между сферами потенциал считается постоянным, а волновая функция — переходящей в плоские волны. Обе части связываются вместе с помощью громоздкого секулярного уравнения. То, что потенциал между сферами выбирается постоянным, не является столь грубым приближением, как это может показаться, если за величину постоянной правильно взять среднее значение истинного потенциала в этом районе. Во всяком случае, при желании можно учесть изменение потенциала около среднего значения, хотя сделать это труднее в методе Кона — Ростокера, чем в методе присоединенных плоских волн.

Метод ортогонализованной плоской волны (ОПВ) остается значительно более простым, чем любой из двух методов, рассмотренных выше. Если разумно выбрать внутренние атомные функции, использующиеся в данном методе, то сходимость секулярного уравнения будет достаточно хорошей, но не столь блестящей, как в методах Кона — Ростокера и присоединенной плоской волны. Например, в кремнии энергия уровня $\Gamma'_{25'}$ у вершины валентной зоны при переходе от секулярного уравнения порядка 6×6 , включающего 65 плоских волн, к уравнению с 469 плоскими волнами падает на 0,009 ридберга (Клейнман и Филлипс²⁷). Сходимость для s -уровней более быстрая, а для всех p -уровней примерно такая же, поэтому можно сделать разумную экстраполяцию и уменьшить расчетные ошибки ниже неопределенностей, возникающих из-за потенциала.

Что касается других методов, то Шлоссер и Маркус³⁹ развили вариант метода присоединенной плоской волны и нашли, что он дает хорошие результаты, когда его применяли с потенциалом, для которого уже точно была известна структура полос. Альтманн¹⁻³ воскресил метод ячеек, к которому не проявлялся интерес в течение нескольких лет из-за трудностей со сходимостью и граничными условиями (см. Рейтз³⁷ и Коллэвей¹⁶). Очевидно, эти трудности полностью все еще не преодолены. Для некоторых из семи подробно рассмотренных им энергетических уровней (Альтманн¹) уменьшение энергии достигало 0,008 ридберга при переходе от разложения с шестью членами к разложению с восемью членами, а в двух случаях энергия фактически выросла на 0,016 и 0,007 ридберга. Результаты, относящиеся к разным граничным условиям, расходились на величины до 0,05 ридберга при подгонках в девяти и шестнадцати точках и до 0,03 ридберга при двух разных подгонках в 16 точках.

Этим, не считая работы, описанной в следующем разделе, завершается список достаточно точных методов расчета структуры энергетических зон, получивших признание в последние годы. Сводка металлов и некоторых других элементов, для которых сделаны расчеты, приведена в табл. 1 с указанием метода и ссылки. Кроме того, Маттисс ³² выполнил

Таблица I

Расчеты энергетических полос элементов, выполненные в последнее время

Элементы	Метод	Ссылка	Элементы	Метод	Ссылка
Щелочные металлы	ОПВ	Коллэвей ^{13, 15}	Sn	ОПВ	Беззани и Лью ⁹
	КР + квантовый дефект	Хэм ¹⁹		Псевдопотенциал	Миазек ³³
Be	Специальный Модельный потенциал ОПВ	Шлоссер и Маркус ³⁹ Хейне и Абренков ²⁴ Лоукс ²⁹ Лоукс и Катлер ³⁰	Cu	КР	Сегалл ⁴² Бурдик ¹²
			Ag, Au Fe Ni	ППВ КР ППВ КР	Сегалл ⁴⁰ Вуд ⁵⁰ Ямашита и др. ⁵²
Mg Zn	ОПВ Псевдопотенциал	Фаликов ¹⁸ Гаррисон ²¹	Ti	Ячеек	Альтманн и Коган ³
Ca и другие	Псевдопотенциал	Гаррисон ²²	Ag, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	} ППВ	Маттисс ³¹
Al	КР	Сегалл ⁴¹	Переходные элементы группы Fe		Ячеек
Ca	ППВ	Вуд ⁵¹	Zr	Ячеек	Альтманн ¹ Маттисс ³²
Tl	ОПВ	Совен ⁴⁶	W	ППВ	
C	ОПВ	Клейнман и Филлипс ²⁶			
Si	ОПВ	Клейнман и Филлипс ²⁷			

Болеe ранние расчеты, включая расчеты для соединений, см. в обзорах Германа ²⁵ и Коллэвей ^{14, 16}.

расчеты для семи металлических сплавов типа V_3X ($X = Ga, Ge, As$ и т. д.) и ряда полупроводниковых соединений. Эти расчеты не относятся к исследованиям, связанным с поверхностью Ферми. Потенциалы обычно определяются из потенциалов свободного атома или иона в подходящей форме. (В этой связи наибольший интерес представляют новые неопубликованные расчеты Германа, использовавшего приближение Хартри — Фока — Слэтера, и Майерса, применявшего метод Хартри — Фока, проведенные для тяжелых атомов.) Таким образом, видно, что авторы по-разному продвигались через множество проблем обмена, корреляции, самосогласованности и угловой зависимости потенциала. По-видимому, с оговоркой о пригодности потенциала расчет структуры полос становится просто вопросом расчетного и машинного времени. Некоторые порядки величин таковы: чтобы из наброска создать программу ППВ, необходимо два года, чтобы научиться использовать готовую программу и приспособить ее — шесть месяцев. Последний расчет объемноцентрированного кубического вольфрама в 1024 точках зоны Бриллюэна (55 различных точек в $\frac{1}{48}$ части зоны) занял две недели работы и полтора часа счетного времени машины типа 7094 по 650 долларов за час (Маттисс, частное сообщение). Время в КР методе обычно такое же, причем наиболее важным фак-

тором является предварительный расчет структурных постоянных для требуемой кристаллической структуры (Хэм и Сегалл²⁰, Хэм¹⁹). Расчет методом ОПВ с самого начала может сделать аспирант на скромной счетной машине за два года. Это время еще можно уменьшить, используя модельный потенциал, описанный в следующем разделе. Кроме того, как мы увидим, нетрудно рассчитать с большими подробностями форму поверхности Ферми для непреходных металлов, зная энергии вблизи симметричных точек зоны. Таким образом, расчеты структуры полос становятся ежедневным инструментом исследования, призванным помочь в общих чертах понять, что происходит в твердом теле, хотя требующееся время расчета и необходимое профессиональное теоретическое руководство могут быть еще недоступны каждой лаборатории. Трудно, например, поверить, что из некоторых последних данных о поверхности Ферми вольфрама можно многое извлечь, не имея теоретического расчета структуры полос (Уолш и др.⁴⁹). Между прочим, эти замечания относятся не только к элементам, но также и к диэлектрическим и магнитным соединениям, как было недавно показано на соединениях типа V_3X и $SrTiO_3$ методом ППВ (Маттисс³²).

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Еще важнее, чем успех в расчетах структуры полос на основе указанных выше методов, был настоящий поток радикальных идей, относящихся к электронной структуре веществ. Основное внимание уделялось вопросу: влияние какого эффективного атомного потенциала испытывает движущийся в металле электрон, представляемый более или менее плоской волной. Совсем не очевидно, что такое понятие имеет какой-нибудь смысл, что можно найти этот потенциал в идеальном твердом теле и в расплавленном металле, вокруг дислокации или в фононной волне, выразив его через основной потенциал атома. И совершенно не ясно, могут ли волновые функции электронов напоминать плоские волны. Однако если отбросить в данный момент все оговорки и ограничения, которые мы должны будем делать, то оказывается, что это фактически в о з м о ж н о, по крайней мере в непреходных металлах, которыми мы ограничимся в дальнейшем. Интересно посмотреть, как это случается, какова математическая формулировка этого факта и как при этом проводить расчет. Такой подход Займан⁵³ назвал «методом нейтральных псевдоатомов». Значение этого метода выходит далеко за пределы расчетов структур полос или поверхностей Ферми. Основным фактором, определяющим электронную структуру и свойства вещества, является взаимодействие электрона с атомом. Оно позволяет единым образом сформулировать все эти свойства, начиная от структуры полос твердого тела до термоэлектродвижущей силы расплавленного металла, от энергии дефекта до электрон-фононного увеличения эффективной массы. Здесь решающую роль играет экспериментальное изучение поверхностей Ферми. Так как структура полосы $E(\mathbf{k})$ является одноэлектронным свойством и периодичность решетки определяет векторы обратной решетки, то форма поверхности Ферми дает некоторую прямую экспериментальную информацию о потенциале. Эту информацию затем можно применить, чтобы разобраться в других свойствах, которые зависят от потенциала более запутанным образом.

Уже отмечалось, что появилась масса работ, относящихся к электронной структуре веществ. Поэтому ради связности мы не будем рассматривать всего, что было сделано, а остановимся лишь на основных проблемах, делая упор главным образом на работы, выполненные в Кембридже.

Мы начнем с рассмотрения того факта, что газ свободных электронов является в некотором смысле более хорошим приближением для алмаза, чем, например, для меди и лития. Нет необходимости подчеркивать, что все (непереходные) металлы можно рассматривать на основе теории возмущений, исходя из модели почти свободных электронов. Как свидетельствует ряд аннотаций работ настоящей конференции, сейчас стало общим правилом анализировать эксперименты, связанные с поверхностями Ферми, исходя из небольших искажений сферы свободных электронов. Под «небольшими» искажениями мы понимаем такие искажения, которые могут приводить к значительным изменениям в связности и форме поверхности Ферми, но не изменяют до неузнаваемости общие формы полос. Поучительно, с этой точки зрения, посмотреть на вещество типа алмаза, который законно можно отнести к особому случаю. Один взгляд на

его энергетические полосы и соответствующие полосы, полученные в приближении свободных электронов, доказывает их подобие (Клейнман и Филлипс²³, Герман²⁵). Коэффициенты Фурье $V(\mathbf{K})$, которые в приближении почти свободных электронов образуют энергетические щели, у алмаза порядка 0,5 ридберга, а энергия Ферми E_F , соответствующая свободным электронам, 2,2 ридберга. Таким образом, для алмаза отношение $V(\mathbf{K})/E_F$ равно 0,2 по сравнению с 0,3 для лития и меди. Энергетические щели в алмазе вполне можно описать как «небольшие» в нашем смысле. Более того, как уже отмечали Мотт и Джонс, плоскости (220) обратной решетки являются первыми плоскостями с максимальным структурным фактором 2. Они образуют зону Джонса почти сферической формы, содержащую точно четыре электрона на атом. Сфера Ферми несколько искажается, чтобы попасть внутрь зоны. Результирующее понижение энергии дает существенный вклад в энергию связи алмаза, которая с такой точки зрения может, по крайней мере отчасти, объяснить, почему алмаз принимает ковалентную структуру тетраэдра (Андерсон¹, стр. 44). Конечно, для алмаза приближение свободных электронов нельзя понимать слишком буквально. Сильное вырождение состояний плоских волн вблизи энергии Ферми и большие компоненты Фурье V_{111} приводят к сильному смешиванию этих состояний. В результате получается связанное образование и весьма неоднородная плотность заряда (Клейнман и Филлипс²⁸). Дело в том, что все же гибридизация и потенциал слишком сильны, чтобы с достаточной точностью можно было пользоваться теорией возмущений. Систематическое и количественное описание такой системы можно провести на основе анализа с помощью плоских волн. Недавно Беннеманн¹⁰ применил этот подход к расчету наряду с другими свойствами энергий образования и миграции вакансий и внедрений в алмазе, кремнии и германии.

Как упоминалось в разделе «Грубая сила», когда мы говорим о представлении электронов проводимости в виде плоских волн, это относится лишь к части их волновой функции в пространстве между ионными остатками. В хорошем металле это пространство может занимать $7/8$ общего объема, так как радиус иона обычно составляет половину атомного радиуса. Вид блоховской функции $\psi_{\mathbf{k}}$ для натрия показан на рис. 1. Осцилляции внутри ионного остатка напоминают осцилляции в атоме. Можно, однако,

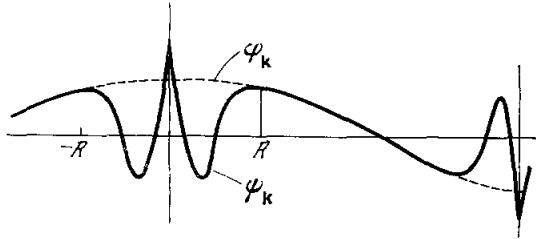


Рис. 1 Истинная волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}$ и псевдоволновая функция $\phi_{\mathbf{k}}$ для натрия. Расстояние R немного превышает радиус ионного остатка.

с помощью экстраполяции распространить плоско-волновую часть внутри-остатка, образуя гладкую псевдоволновую функцию ψ_k , также показанную на рисунке. Именно к функциям ψ должен применяться анализ по плоским волнам и именно для фиктивных функций ψ атом представляется точно так же фиктивным слабым псевдопотенциалом. Слабый псевдопотенциал образуется автоматически при устранении «атомоподобных» осцилляций ψ_k . Реальная потенциальная энергия V для электрона внутри атома очень велика и отрицательна из-за притяжения ядра. Следовательно, электрон обладает внутри атома огромной кинетической энергией, равной $E - V(\mathbf{r})$, которая, согласно соотношению де Бройля, соответствует осцилляциям ψ_k с короткой длиной волны (см. рис. 1). Наоборот, гладкая псевдоволновая функция ψ_k должна относиться к псевдопотенциалу, который слишком слаб, чтобы образовать на ней какие-либо узлы.

Существует несколько различных способов перехода от ψ к φ . Можно, например, сделать математическое преобразование уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (1)$$

к уравнению для φ с тем же самым собственным значением E :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps} \right) \varphi = E\varphi. \quad (2)$$

Здесь V_{ps} — псевдопотенциал (Филлипс и Клейнман ³⁶, Кохен и Хейне ¹⁷, Остин и др. ⁷). Фактически существует много разных форм для V_{ps} , причем все они приводят к несколько различным функциям φ , но одной и той же энергии. Одна из форм для V_{ps} определяется уравнением

$$V_{ps}\varphi = V\varphi - \sum_c (\psi_c, V\varphi) \psi_c, \quad (3)$$

где скобки обозначают матричный элемент ψ_c с $V\varphi$. Суммирование проводится по всем атомным состояниям ψ_c внутри ионного остатка (с соответствующими предосторожностями; см. Хейне ²³). Если функция φ относится к состоянию s -типа, она приблизительно постоянна в пределах иона (см. рис. 1) и уравнение (3) тогда примет вид

$$V_{ps} \approx V - \sum_c (\psi_c, V) \psi_c. \quad (4)$$

Здесь второй член представляет разложение V по функциям ψ_c . Если бы они образовывали бесконечную полную систему функций, разложение было бы тождественно равно V и V_{ps} оказался бы равным нулю. Та же самая аргументация могла бы относиться к уравнению (3), но в нем тогда необходимо выделить V в явном виде. Функции ψ_c , однако, образуют лишь конечную систему атомных функций, так что выражения (3) и (4) не обращаются в нуль, но все же эти функции представляют собой весьма полную систему для разложения в пределах радиуса ионного остатка. Поэтому мы имеем

$$\left. \begin{aligned} V_{ps} &\approx 0 && \text{(внутри ионного остатка),} \\ V_{ps} &\approx V && \text{(вне ионного остатка).} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

На рис. 2 приведены величины Z и Z_{ps} , связанные с потенциалом V и псевдопотенциалом V_{ps} соотношениями $V = 2Z/r$ и $V_{ps} = 2Z_{ps}/r$ (V в ридбергах, r — в атомных единицах). Видно, что центр V будет подниматься, что приведет к эффективно слабому V_{ps} . Резкий спад, остающийся в начале координат, в данном случае не имеет значения.

Совершенно иной путь рассмотрения псевдопотенциала через сдвиги фаз. Как хорошо известно (Шифф³⁸, стр. 105), рассеяние плоских волн на короткодействующем потенциале может быть целиком описано через δ_l , независимо от особенностей потенциала. Более того, рассеяние полностью определяется величиной $\exp(2i\delta_l)$, так что сдвиги фаз, отличающиеся целыми кратными π , дают одинаковый эффект. На рис. 1 реальный потенциал достаточно силен, чтобы привести к сдвигу фазы около 2π , соответствующему двум узлам в ψ_k при малых r . Если мы запишем для $l=0$

$$\delta_0 = 2\pi + \Delta_0, \quad (6)$$

то Δ_0 для натрия будет совсем малым. Мы вычтем 2π и определим псевдопотенциал как слабый потенциал, приводящий в случае $l=0$ к небольшому сдвигу фазы Δ_0 без всяких узлов в волновой функции; та же самая процедура применяется и для больших значений l .

Подобный подход для расчета структуры полос—это подход метода квантового дефекта. Если мы интегрируем уравнение Шредингера, начиная от центра атома, то граничное условие, выражающееся в конечности ψ при $r=0$, означает, что существует лишь одно решение (для каждого l) с данным E . Таким образом, если мы предполагаем, что при расчете структуры полос точно определили некоторое блоховское состояние ψ_k и его энергию E , то оно должно иметь некоторую определенную форму внутри атома. В частности, оно должно обладать правильной радиальной производной ψ'/ψ ($\psi' \equiv \partial\psi/\partial r$) при некотором значении радиуса R , слегка превосходящим радиус ионного остатка. Таким образом, если бы мы знали требующуюся ψ'/ψ при R , проблема расчета структуры полос свелась бы к нахождению решения для ψ в области между сферами радиуса R , которое удовлетворяет правильному граничному условию для ψ'/ψ при $r=R$. При этом нет какой-либо необходимости учитывать потенциал или волновую функцию внутри сфер, а требующаяся ψ'/ψ при R в этом методе выводится из наблюдаемых значений спектроскопических термов свободного атома без всякого расчета потенциала. Мы можем также заключить, что атомный псевдопотенциал V_{ps} , приводящий к псевдволновой функции ϕ , будет определять точно ту же самую структуру полос твердого тела, что и реальный потенциал V , поскольку V_{ps} и V идентичны для $r > R$ и приводят к идентичным радиальным производным при R , как показано для ψ и ϕ на рис. 1. Внутри сфер ψ и ϕ могут различаться, и, в частности, V_{ps} может быть выбран так, что ϕ там будет гладкой без узлов.

Предшествующие результаты можно суммировать в трех пунктах. Во-первых, использование псевдопотенциала не является качественной или эмпирической «спекуляцией». Он вводится в результате строгого математического преобразования реального уравнения Шредингера с V и ψ в уравнение с V_{ps} и ϕ . Кроме того, при выборе псевдопотенциалов допускается значительный произвол. Во-вторых, с помощью определения псевдволновых функций ϕ из них были устранены все «атомоподобные» узлы внутри ионных остатков. Следовательно, функции ϕ в твердом теле можно представить в виде небольшого числа плоских волн. Наряду с этим

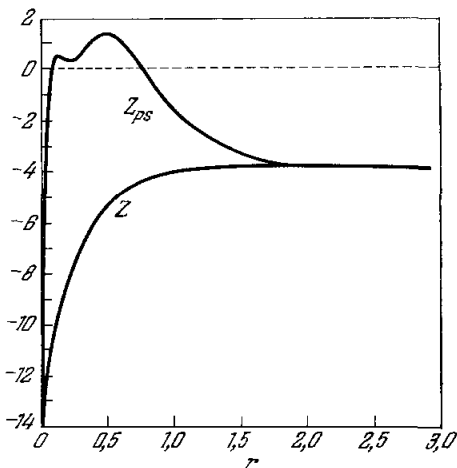


Рис. 2. Зависимость Z и Z_{ps} от r для Si^{4+} .

V_{ps} является слабым. Если компенсация в выражениях (3) и (4) хорошая, он может оказаться настолько слабым, что будет применима простая теория возмущений; но это особый вопрос, и это не всегда справедливо. И наконец, псевдопотенциал позволяет правильно определять лишь энергии и амплитуды рассеяния, но, конечно, не волновую функцию внутри ионного остатка или что-нибудь похожее на плотность заряда электрона проводимости, зависящую от нее. Функция ψ должна быть определена из ф.

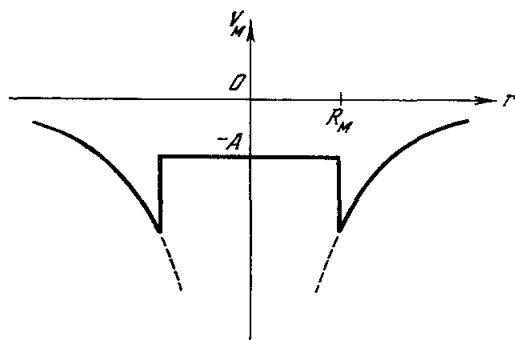


Рис. 3. Модельный потенциал.

С очень хорошим приближением для этого можно воспользоваться выражением

$$\psi \approx \varphi - \sum_c (\psi_c, \varphi) \psi_c. \quad (7)$$

Внутренние максимумы и минимумы всех $1s, 2s, 3s$ и т. д. волновых функций одного атома расположены приблизительно при одних и тех же радиусах, поэтому можно использовать состояния ионного остатка ψ_c таким образом, чтобы

получить прекрасное приближение к ψ . Коэффициенты выбираются подходящим образом, чтобы сделать ψ ортогональной к ψ_c , как это должно быть.

Форма псевдопотенциала, полученная в Кембридже, учитывает большинство из изложенных выше замечаний. Фактически мы называем этот потенциал «модельным потенциалом» V_M по историческим причинам. На данной стадии мы рассматриваем еще «голый» ион, например, Al^{++} . Потенциал от электронов проводимости мы учтем позднее. Выберем радиус R_M несколько превышающим радиус ионного остатка и, принимая во внимание уравнение (5), положим

$$V_M(r) = -A \quad \text{для} \quad r < R_M, \quad (8a)$$

$$V_M(r) = -Z/r \quad \text{для} \quad r > R_M, \quad (8b)$$

как показано на рис. 3 (Хейне и Абаренков²⁴). Постоянная A определяется с помощью добавления одного дополнительного электрона и подгонки A к наблюдаемым значениям спектроскопических термов свободного атома или, в нашем примере, иона Al^{++} . Это совсем просто. Вне R_M потенциал чисто кулоновский, для которого волновые функции протабулированы. Таблица дает радиальную производную ψ'/ψ при R_M . Волновая функция при $r < R_M$ может быть записана точно через синусы и косинусы, а A подобрана так, чтобы сравнять производные при R_M . Фактически A будет зависеть от l и слегка от энергии. Поэтому более точная формулировка уравнения (8a) будет

$$V_M = - \sum_l A_l(E) P_l \quad \text{для} \quad r < R_M, \quad (8a')$$

где P_l — проекционный оператор, который выбирает l -ю компоненту волновой функции. Так как мы использовали экспериментальные значения термов, наш псевдопотенциал т о ч н о представляет ионный остаток, включая все обменные и корреляционные эффекты. Развит также формализм, включающий спин-орбитальное взаимодействие.

ФЕРМИ-ВЕЛИЧИНЫ

Теперь все готово для того, чтобы определить потенциал в металле. Мы начнем с представления электронов проводимости в виде однородного отрицательного желе, в которое помещены «голые» положительные ионы в произвольных положениях R_j . Потенциал системы может быть представлен в виде разложения Фурье

$$(\text{const}) - \sum' C(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (9)$$

где \sum' означает, что из суммирования исключен член с $\mathbf{q} = 0$. Так как плотность электронов однородна, они не дают вклада в компоненты плотности заряда с $\mathbf{q} \neq 0$, а следовательно, согласно уравнению Пуассона, также и в компоненты потенциала. Фактически мы имеем

$$C(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) \cdot V_{\text{ion}}(q), \quad (10)$$

где

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{q}R_j) \quad (11)$$

является структурным фактором, а

$$V_{\text{ion}} = (1/\Omega) \cdot \int V_{\text{ps}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) dv \quad (12)$$

зависят лишь от псевдопотенциала «голого» иона. Символ N обозначает общее число атомов, а Ω — объем, приходящийся на один атом.

Теперь мы можем рассчитать, что же происходит с электронами проводимости. В принципе, мы должны были бы рассчитывать все занятые блоховские состояния и суммировать их плотности зарядов. Но мы значительно проще можем получить результат, который является прекрасным приближением для всех приложений, обсуждаемых здесь, и который в таких случаях, как алмаз, служит исходной точкой для расчетов более высокого порядка (Беннеманн¹⁰). Так как мы используем псевдопотенциал, электроны проводимости можно рассматривать как газ свободных электронов. Если на систему оказывает возмущающее действие внешний потенциал

$$C(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (13)$$

электроны будут перестраиваться так, чтобы экранировать его. В результате общий самосогласованный потенциал будет

$$\frac{C(\mathbf{q})}{\epsilon(q)} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (14)$$

где $\epsilon(q)$ — некоторый фактор экранирования или «диэлектрическая постоянная». Величину $\epsilon(q)$ легко рассчитать с помощью теории возмущений в приближении Хартри (Бардин⁸). Шэм показал, как включить экранированный обмен, в том числе обмен с экранирующим электронным газом (Шэм и Займан⁴⁴, Шэм⁴³). Анималу⁵ также обобщил расчет, чтобы учесть нелокальную l -зависимость псевдопотенциала. Еще одна коррекция учитывает тот факт, что осцилляции ψ в ионе приводят там к некоторому дефициту заряда; вносились и другие поправки (Хейне и Абаренков²¹).

Во всех приложениях, рассматриваемых нами, $C(\mathbf{q})$ малó. В твердом желе для векторов обратной решетки $V_{\text{ion}}(q)$ малó, а в жидком металле при малых q , где $V_{\text{ion}}(q)$ велико, $S(\mathbf{q})$ малó. Таким образом, линейное приближение в формуле (14) оправдано, поэтому оправдана и суперпозиция таких членов, когда каждое $C(\mathbf{q})$ в выражении (9) экранируется по отдель-

ности. Поэтому мы получаем самосогласованный экранированный псевдопотенциал

$$U(\mathbf{r}) = (\text{const}) + \sum_{\mathbf{q}}' \frac{S(\mathbf{q}) \cdot V_{\text{ion}}(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (15)$$

Положим

$$v(\mathbf{q}) = \frac{\Gamma_{\text{ion}}(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})},$$

так что окончательно потенциал будет

$$U = \sum_{\mathbf{q}}' S(\mathbf{q}) \cdot v(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (16)$$

Мы называем этот метод определения потенциала методом «экранированного иона». В твердом теле, конечно, $S(\mathbf{q})$ не равно нулю лишь для векторов обратной решетки \mathbf{g}_n . Потенциал в таком случае будет

$$U = \sum_n' v(\mathbf{g}_n) \cdot \exp(i\mathbf{g}_n\mathbf{r}). \quad (17)$$

Здесь мы должны остановиться на двух вопросах. Во-первых, необходимо преобразовать уравнение (16) обратно в реальное пространство

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \\ v(\mathbf{r}) &= (1/N) \cdot \sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Тем самым мы доказали, что в нашем приближении U можно записать в виде суперпозиции нейтральных псевдопотенциалов $v(\mathbf{r})$, причем каждый из них представляет ион, экранированный электронами проводимости. Фактически псевдопотенциалы являются нелокальными операторами, а не простыми функциями r , как записано здесь, так что необходимо проявлять известную осторожность при всех таких фурье-преобразованиях, но это не составляет труда для профессионалов. Практически, это означает, что $v(\mathbf{q})$, соответствующий некоторому искажению поверхности Ферми, не равен точно половине энергетической щели, а также не совсем равен потенциалу, определяющему частоту фонона с волновым числом q .

Второй вопрос заключается в том, что плотность заряда и кинетическую энергию электронного газа можно рассчитать одновременно с расчетом самосогласованного потенциала в выражении (14), а следовательно, можно выписать выражение для полной энергии всей системы через положения R_j .

Мы переходим, наконец, к настоящим приложениям. Прежде всего, конечно, можно использовать уравнение (17) как основу для анализа структуры полос и поверхностей Ферми с помощью модели возмущенных свободных электронов. Это уже очень хорошо известно, поэтому мы отметим лишь два выдающихся примера: работу Бруста¹¹, устанавливающую корреляцию всех данных, относящихся к кремнию и германию, и подгонку Ашкрофтом⁶ поверхности Ферми алюминия. Ашкрофт сумел преодолеть неопределенности в данных, используя тот факт, что структура полос должна достаточно близко соответствовать модели почти свободных электронов. Он смог дать однозначную и самосогласованную интерпретацию всех наблюдений. Полученные им значения фурье-компонент v (111) и

$v(200)$ приведены в табл. II. Точнее, поскольку он использовал вблизи энергии Ферми секулярное уравнение порядка 4×4 , его значения соответствуют не точно $v(g_n)$, а равны

$$\bar{v}(g_n) = v(g_n) - \sum_m'' \frac{\langle \mathbf{k}_F + \mathbf{g}_n | U | \mathbf{k}_F + \mathbf{g}_m \rangle \langle \mathbf{k}_F + \mathbf{g}_m | U | \mathbf{k}_F \rangle}{E - E(\mathbf{k}_F + \mathbf{g}_m)}, \quad (19)$$

где второй член справа представляет влияние компонент более высокого порядка и из суммирования исключены четыре вектора обратной решетки, включенные в первоначальное секулярное уравнение.

В качестве второго приложения псевдопотенциала можно рассчитать структуру полос с самого начала. В табл. II включены значения $\bar{v}(\mathbf{q})$, полученные Анималу⁵ с помощью модельного потенциала экранированного иона. Согласно действительно весьма хорошее. Типичные электронные энергии в алюминии порядка 1 ридберга, а значения \bar{v} малы из-за большой компенсации. Сомнительно, чтобы можно было надеяться на точность лучшую, чем несколько тысячных ридберга, без тщательно проведенного анализа многих второстепенных эффектов. Такая ошибка соответствует приблизительно удвоенной толщине линии на рис. 4, где показана зависимость $v(q)$. Поэтому полученное согласие является количественным подтверждением всей построенной нами структуры. В табл. III

Таблица II
Фурье-компоненты
псевдопотенциала для алюминия
(в ридбергах)

	$\bar{v}(111)$	$\bar{v}(200)$
Из эксперимента (Ашкрофт ⁶)	0,0179	0,0562
Расчитанные (Анималу ⁵)	0,012	0,045

многих второстепенных эффектов. Такая ошибка соответствует приблизительно удвоенной толщине линии на рис. 4, где показана зависимость $v(q)$. Поэтому полученное согласие является количественным подтверждением всей построенной нами структуры. В табл. III

Таблица III
Распространение поверхности Ферми в направлении (110)
за сферу свободных электронов (%)

	Li	Na	K	Rb	Cs
Расчитано из модельного потенциала экранированного иона ²⁴	2,7—8	0,10—0,45	0—0,18	0,25—0,75	1,0—2,0
Расчитано из потенциала Вигнера — Зейтца — Хэма ¹⁹	2,3	0,00	0,7	1,8	8,0
Из эксперимента	~3 ⁴⁷	0 ¹⁵	0,11 ⁴⁵	0,6 ³⁵ 0,95 ⁴⁵	3,35, 48

приведены результаты некоторых расчетов искажения поверхностей Ферми щелочных металлов вместе с экспериментальными результатами и расчетами Хэма¹⁹. Для этих металлов расчеты на основе модельного потенциала экранированного иона были сделаны совсем не так тщательно, как в указанной выше работе по алюминию, но несколько лучшее согласие с экспериментом по сравнению с расчетом Хэма, возможно, указывает на превосходство метода экранированного иона над методом, использующим потенциал Вигнера — Зейтца с учетом корреляции и обменной «дырки». Очередная задача заключается в том, чтобы сделать расчеты для более сложных поливалентных металлов, где теоретические результаты могут

оказать существенную помощь при интерпретации данных. Если имеются значения атомных термов, то с модельным потенциалом, определяемым уравнением (8), мы можем рассматривать тяжелый атом типа висмута так же легко, как с простым потенциалом натрия. Во всяком случае, количественное подтверждение модельного потенциала экранированного иона результатами, полученными при изучении поверхностей Ферми алюминия

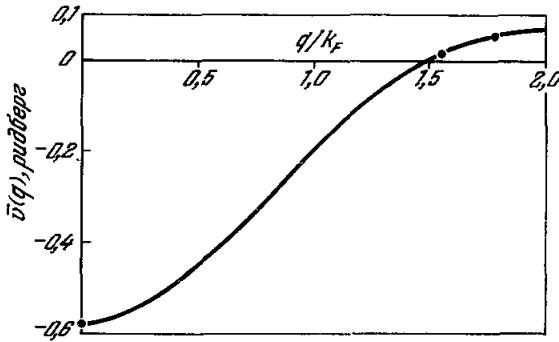


Рис. 4. Экранированный псевдопотенциал в металлическом алюминии.

и щелочных металлов, является важным шагом по направлению к его более широкому использованию для расчета других свойств.

В качестве третьего примера мы обратимся к изучению других свойств алюминия. Необходимо определить $\bar{v}(q)$ для целого интервала значений q , по крайней мере вплоть до $2k_F$. Анализ поверхности Ферми дает значения v для $g(111)$ и $g(200)$, а при $q=0$ он равен $-n/n(E_F)$, где n — плотность электронов, а $n(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, включающая обменные и корреляционные поправки, но не учитывающая электрон-фононного вклада в эффективную массу. Остальную часть кривой можно получить интерполяцией, взяв расчетную кривую и слегка смещая ее, чтобы она прошла через найденные точки (рис. 4). Между прочим, различие между \bar{v} и v такое же, как и различие между истинной матрицей рассеяния и первым борновским приближением в теории рассеяния, и мы хотим получить именно \bar{v} . Заметим также, что матричные элементы у Ашкрофта относятся к рассеянию на поверхности Ферми, т. е. $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | v(E) | \mathbf{k} \rangle$ с $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{g}| = k_F$. Это как раз то, что требуется для расчета сопротивления жидкого алюминия, используя теорию Займана⁵⁵ и Брэдли и др.⁵⁶ Результат такого расчета расходится с экспериментальной цифрой на несколько процентов (Ашкрофт, частное сообщение). Это важный момент, потому что это является первой эмпирической проверкой теории Займана и рассеивает сомнения, выраженные в работе Брэдли и др. В то же время, по-видимому, имелось серьезное и систематическое расхождение, когда были сделаны грубые оценки: значения $|\bar{v}|^2$, полученные ими, возможно, понижены, так как они представляют среднее $|\bar{v}(q)|^2$ в районе, который включает точку, где $\bar{v}(q)$ проходит через нуль (рис. 4). Ашкрофт и Уилкинс (частное сообщение) используют сейчас экспериментально подобранную зависимость $\bar{v}(q)$ для алюминия, чтобы рассчитать температуру перехода в сверхпроводящее состояние и электрон-фононное увеличение эффективной массы при низкой температуре. Их результаты для указанного увеличения массы приведены в табл. IV.

и щелочных металлов, является важным шагом по направлению к его более широкому использованию для расчета других свойств.

В качестве третьего примера мы обратимся к изучению других свойств алюминия. Необходимо определить $\bar{v}(q)$ для целого интервала значений q , по крайней мере вплоть до $2k_F$. Анализ поверхности Ферми дает значения v для $g(111)$ и $g(200)$, а при $q=0$ он равен $-n/n(E_F)$, где n — плотность электронов, а $n(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, включающая обменные и корреляционные поправки, но не учитывающая электрон-фононного вклада в эффективную массу. Остальную часть кривой можно получить интерполяцией, взяв расчетную кривую и слегка смещая ее, чтобы она прошла через найденные точки (рис. 4).

Таблица IV

Электрон-фононное увеличение плотности состояний при E_F , выраженное как эффективная масса

	m^*
Расчет	1,47
Эксперимент (теплоемкость)	1,46
Эксперимент (циклотронный резонанс)	1,49

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Altmann, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A244, 141, 153 (1958).
2. S. L. Altmann (неопубликованное сообщение).
3. S. L. Altmann and N. V. Cohen, Proc. Phys. Soc. (London) 71, 383 (1958).
4. P. W. Anderson, Concepts in Solids, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
5. A. E. O. Animalu, Phil. Mag. 11, 379 (1965).
6. N. W. Ashcroft, Phil. Mag. 8, 2055 (1963).
7. B. J. Austin, V. Heine and L. J. Sham, Phys. Rev. 127, 276 (1962).
8. J. Bardeen, Phys. Rev. 52, 688 (1937).
9. F. Bassani and L. Liu, Phys. Rev. 132, 2047 (1963).
10. K. H. Bennemann, Phys. Rev. 133, A1045 (1964); Phys. Rev. 137, A1497 (1965).
11. D. Brust, Phys. Rev. 134, A1337 (1964).
12. G. A. Burdick, Phys. Rev. 129, 138 (1963).
13. J. Callaway, Phys. Rev. 112, 322 (1958).
14. J. Callaway, в сб. Solid State Physics, vol. 7, Academic Press, Inc., New York, 1958, стр. 99.
15. J. Callaway, Phys. Rev. 124, 1824 (1961).
16. J. Callaway, Energy Band Theory, Academic Press, 1964.
17. M. H. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961).
18. L. M. Falicov, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), N. Y., A255, 55 (1962).
19. F. S. Ham, Phys. Rev. 128, 82, 2524 (1962).
20. F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
21. W. A. Harrison, Phys. Rev. 126, 497 (1962).
22. W. A. Harrison, Phys. Rev. 131, 2433 (1963).
23. V. Heine, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A240, 354 (1957).
24. V. Heine and I. Abarenkov, Phil. Mag. 9, 451 (1964).
25. F. Herman, Rev. Mod. Phys. 30, 402 (1958).
26. L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 116, 880 (1959).
27. L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 118, 1153 (1960).
28. L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 125, 819 (1962).
29. T. L. Loucks, Phys. Rev. 134, A1618 (1964).
30. T. L. Loucks and P. H. Cutler, Phys. Rev. 133, A819 (1964).
31. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. 133, A1399 (1964); 134, A970 (1964).
32. L. F. Mattheiss (в печати).
33. M. Miasek, Phys. Rev. 130, 11 (1963).
34. N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon Press, Oxford, 1936.
35. K. Okumura and I. M. Templeton, Phil. Mag. 7, 1239 (1963); 8, 889 (1963).
36. J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
37. L. R. Reitz, in «Solid State Physics», vol. 1, Academic Press, N. Y., 1955, стр. 1.
38. L. I. Schiff, Quantum Mechanics, second edition, McGraw-Hill, N. Y., 1955.
39. H. Schlosser and P. M. Marcus, Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
40. B. Segall, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 145 (1961); частное сообщение.
41. B. Segall, Phys. Rev. 124, 1797 (1961).
42. B. Segall, Phys. Rev. 125, 109 (1962).
43. L. J. Sham, Диссертация, Кембриджский университет (в виде микрофильма в Micromethods Ltd., East Ardsley, Wakefield, Yorkshire, England).
44. L. J. Sham and J. M. Ziman, в сб. «Solid State Physics», vol. 15, Academic Press, Inc., New York, 1963, стр. 221.
45. D. S. Shoenberg and P. J. Stiles, Proc. Roy. Soc. A281, 62 (1964).
46. P. Soven, Phys. Rev. 137, A1717 (1965).
47. A. T. Stewart, в сб. «Low Temperature Physics LT 9», part B, Plenum press, New York, 1964, стр. 835.
48. I. M. Templeton, K. Okumura, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 239 (1964).
49. W. M. Walsh, C. C. Grimes, G. Adams and L. W. Rupp, в сб. «Low Temperature Physics LT 9», part B, Plenum press, New York, 1964, стр. 765.
50. J. H. Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962).
51. J. H. Wood, Bull. Amer. Phys. Soc. 8, 221 (1963).
52. J. Yamashita, M. Fukuchi and S. Wakoh, J. Phys. Soc. Japan 18, 999 (1963).
53. J. M. Ziman, Advan. Phys. 13, 89 (1964).
54. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1964. (Имеется русский перевод: Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, М., «Мир», 1966.)
55. J. M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1960); C. C. Bradley, T. E. Faber, E. G. Wilson and J. M. Ziman, Phil. Mag. 7, 865 (1962).

Дополнение переводчика

К таблице 1

Элемент	Метод	Литература *)
Pb	ОПВ ППВ	Андерсон и Голд ¹⁰ Лоукс ¹¹
Cr, Mo, W, Lu Th, As, Y	ППВ	Лоукс ¹² , Лоукс и Китон ¹³
As	Псевдопотенциал	Фаликов и Го- лин ¹⁴
Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te	Модельный	Анималу и Хей- не ⁷
K, Rb	Псевдопотенциал	Ашкрофт ¹⁷

*) См. дополнительную литературу.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, Некоторые вопросы электронной теории металлов, УФН **69**, 419 (1959); **78**, 411 (1962); **87**, 389 (1965).
- Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
- A. Nussbaum, Crystal Symmetry, Group Theory and Band Structure Calculations, в сб. «Solid State Physics», vol. 18, Academic Press, New York, 1966, стр. 165.
- С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Электронная теория переходных металлов, УФН **77**, 377 (1962); **78**, 3 (1962).
- N. F. Mott, Electrons in Transition Metals, Advan. Phys. **13**, 325 (1964).
- Сб. «The Fermi Surfaces», ed. W. A. Harrison, M. B. Webb, 1960.
- A. O. E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 1249 (1965).
- Р. Т. Мина, М. С. Хайкин, ЖЭТФ **51**, 62 (1966); Р. Т. Мина, Тезисы докладов ЛТ 10, Москва, 1966, стр. 254.
- А. И. Головашкин, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич, А. А. Шубин, ЖЭТФ **51**, 1622 (1966).
- J. R. Anderson, A. V. Gold, Phys. Rev. **A139**, 1459 (1965).
- T. L. Loucks, Phys. Rev. Letts **14**, 1072 (1965).
- T. L. Loucks, Phys. Rev. Letts **14**, 693 (1965); Phys. Rev. **A139**, 1181 (1965); **143**, 506 (1966); **144**, 504 (1966).
- S. C. Keeton, T. L. Loucks, Phys. Rev. **146**, 429 (1966).
- L. M. Falicov, S. Golin, Phys. Rev. **A137**, 871 (1965).
- I. V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 529 (1965).
- A. E. O. Animalu, Phil. Mag. **13**, 53 (1966).
- N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **A140**, 935 (1965).
- W. A. Harrison, Phys. Rev. **A139**, 179 (1965).
- T. L. Loucks, Phys. Rev. **A139**, 1333 (1965).
- N. W. Ashcroft, Тезисы докладов ЛТ 10, Москва, 1966, стр. 326.
- V. Heine, в сб. «Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys», под ред. F. Abelès, Amsterdam, 1966, стр. 16.
- W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, Inc., New York, 1966.