

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ *)

(Введение в теорию поверхностей Ферми)

Дж. Займан

Часть III. ДИНАМИКА БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ
И РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ПОЛОС

1. НЕОБХОДИМОСТЬ «ТЕОРИИ»

В этой части статьи мы рассмотрим две проблемы, поставленные нами в части I и не решенные в части II: 1) Как оказывается возможным, что носители тока в металлах иногда ведут себя так, как будто они заряжены положительно? 2) Как практически приступить к расчету формы поверхности Ферми? На первый вопрос сравнительно легко дать ответ на основе формального рассмотрения: взаимодействие электронов с решеткой может оказывать существенное влияние на динамические свойства электронов. Ответ на второй вопрос требует предварительного изложения специальной процедуры, которую обычно принято называть «расчетом структуры полос». На первый взгляд может показаться, что это сугубо математический прием, представляющий интерес разве что для профессионалов — специалистов по теоретической физике. Вплоть до недавнего времени так и думали. Но последние результаты, достигнутые именно в этом направлении, оказались чрезвычайно интересными, так как позволили нам с физической точки зрения заглянуть в то, «что происходит» в металле. Мне представляется сейчас, что сложные математические формулы стали достаточно прозрачными и с их помощью мы можем интуитивно понять, почему электроны не рассеиваются ионной решеткой металла значительно более сильно и также почему практически взаимодействие между электронами сравнительно несущественно.

Необходимо упомянуть также, что теория в значительной степени содействовала установлению экспериментальных методов изучения поверхностей Ферми. Эти эксперименты отнюдь не просто поддаются интерпретации и направляющая роль теории здесь особенно важна. Наиболее плодотворная деятельность в этой области (также как и в большинстве других отраслей физики) возникает в тесном содружестве между теоретиками и экспериментаторами, между теоретической и экспериментальной физикой.

*) J. M. Ziman, Electrons in Metals: A Short Guide to the Fermi Surface. Part III, Contemporary Physics 3, 401 (1962). Перевод В. А. Угарова. Часть I и литературу см. УФН 78(2), 291 (1962), часть II — УФН 78(4), 679 (1962). Как выяснилось, правильная транскрипция фамилии автора — Займан; поэтому сделано соответствующее изменение транскрипции по сравнению с I и II частями.

2. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОВ

Для расчета электрической проводимости нам необходимо знать скорость электронов на поверхности Ферми. В случае свободного электронного газа это не вызывает затруднений; скорость пропорциональна импульсу, т. е.

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \mathbf{p} = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}. \quad (1)$$

Наличие брэгговских отражений затрудняет поступательное движение частицы, так что в среднем ее скорость значительно меньше чем та, какая получается по формуле (1). Существует очень простая формула, учитывающая этот эффект. В квантовой механике волновая функция не является постоянной, а включает в себя множитель, зависящий от времени. Предполагается, что электрон в состоянии с энергией $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ обладает «частотой»

$$v(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \mathcal{E}(\mathbf{k}). \quad (2)$$

Таким образом, это «состояние» представляет собой бегущую волну, простирающуюся по всему кристаллу. Но для того, чтобы говорить о «скорости» электрона, мы должны его хотя бы частично локализовать и уже затем посмотреть, как он движется. Чтобы это сделать, необходимо построить волновой пакет, составленный из волновых функций различных состояний, находящихся вблизи \mathbf{k} (т. е. несколько отличающихся от \mathbf{k} по длине волны); затем мы уже будем следить за движением этого волнового пакета.

Дело свелось к известной задаче теории дифракции. Формула (2) определяет закон дисперсии, устанавливая зависимость частоты волны от ее волнового числа k . Хорошо известно, что групповая скорость в такой среде определяется из соотношения

$$v = \frac{\partial v(k)}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k}. \quad (3)$$

Это справедливо во всяком случае для изотропной среды, которая чаще всего рассматривается в акустике, гидродинамике и оптике. Однако в общем случае следует предусмотреть возможность появления анизотропной среды, в которой групповая скорость оказывается своей для каждого из трех координатных направлений. В этом случае каждое направление следует рассматривать самостоятельно и писать так:

$$(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial k_x}, \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial k_y}, \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial k_z} \right), \quad (4)$$

определенная тем самым каждую компоненту скорости как производную по соответствующей компоненте волнового вектора. Другими словами, мы рассматриваем $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ как непрерывную функцию точки в \mathbf{k} -пространстве. Скорость электрона в состоянии \mathbf{k} представляет собой просто градиент функции $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ в этом \mathbf{k} -пространстве:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k}). \quad (5)$$

Это очень важный и очень интересный результат. Если бы нам удалось каким-либо способом рассчитать или определить зависимость $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, то скорость электрона получалась бы простым дифференцированием. Все влияние кристаллической решетки содержалось бы в функции $\mathcal{E}(\mathbf{k})$; тогда мы были бы избавлены от необходимости возвращаться к вопросу о подлинном виде волновой функции вновь. Более того, скорость электрона всегда нормальна к той поверхности энергии, на которой она лежит. Зная форму поверх-

ности Ферми, можно найти направление скорости электрона в каждой ее точке. Для свободных электронов, у которых поверхностью Ферми служит сфера, параллельность скорости и импульса во всех случаях не вызывает сомнений. Для «блоховских электронов», т. е. для электронов проводимости в металлах, где на распространении электронов в сильнейшей степени сказывается кристаллическая решетка, сферическая поверхность может быть значительно искажена и направление скорости v отнюдь не совпадает с направлением вектора k (рис. 22).

Для подсчета ускорения электрона (т. е. волнового пакета, о котором шла речь выше) требуется значительно более тщательное рассмотрение. Мы приведем готовый результат: сила F , такая, например, как сила электрического поля, изменяет состояние электрона таким образом, что

$$\hbar \dot{k} = F. \quad (6)$$

Это выражение представляет собой закон Ньютона — сила приравнена скорости изменения кристаллического импульса *). Это утверждение звучит весьма правдоподобно, поскольку мы твердо уверены в том, что $\hbar k$ действительно представляет собой аналог импульса для электрона, находящегося в блоховском состоянии. Однако чтобы строго доказать это утверждение, потребовался немалый труд. В настоящее время считается, что этот результат верен, за исключением тех случаев, когда внешние поля столь велики, что могут конкурировать с локальными полями в окрестности любого металлического иона.

Согласно классической электродинамике сила, действующая на электрон, движущийся в электрическом и магнитном полях, определяется формулой Лоренца

$$F = e \left(E + \frac{1}{c} [v, H] \right). \quad (7)$$

Мы принимаем, что на блоховский электрон также действует сила Лоренца, и поэтому пишем

$$\hbar \dot{k} = eE + \frac{e}{c} [v, H]. \quad (8)$$

Доказательство справедливости этой формулы в случае наличия периодического потенциала — важная проблема квантовой теории; она была разрешена лишь недавно. К счастью, имеется более чем достаточно экспериментальных данных, из которых непосредственно вытекает, что это соотношение справедливо во всех полях нормальной величины с большой степенью точности.

3. «ЭЛЕКТРОНЫ» И «ДЫРКИ»

Формулы, приведенные в предыдущем разделе, ведут к довольно странным следствиям. Рассмотрим одномерный кристалл, для которого $E(k)$ в какой-то одной полосе имеет вид, приведенный на рис. 23, а. Приложим к кристаллу электрическое поле такое, что свободные электроны

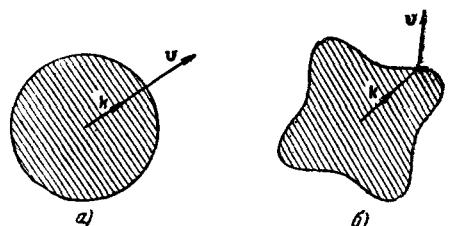


Рис. 22. а) Сферическая поверхность Ферми. Скорость электрона совпадает по направлению с импульсом электрона; б) для несферической поверхности Ферми скорость электрона вовсе не всегда параллельна волновому вектору.

*). У нас величину $\hbar k$ чаще называют квазимпульсом. (Прим. перев.)

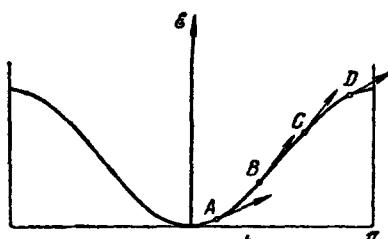
ускоряются вправо. Для электронов, находящихся около дна полосы, все выглядит очень просто. С течением времени величина k возрастает, и электрон переходит из состояния типа A в состояние типа B , причем его скорость увеличивается. Можно написать формулу, определяющую «истинное» ускорение, т. е. скорость изменения скорости, комбинируя соотношения (3) и (8):

$$\dot{v} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k} \right) = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k} \right) \frac{\partial k}{\partial t} = eE \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k^2}. \quad (9)$$

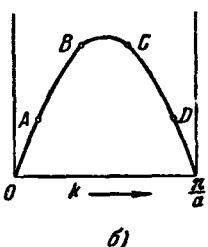
Такое ускорение приобрел бы электрон в поле E , если бы он обладал массой m^* , равной

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k^2}. \quad (10)$$

Однако около верхней части полосы ситуация совсем иная. Электрон, «ускоряемый», скажем, от C к D , в конце процесса ускорения обладает меньшей скоростью, чем тогда, когда электрического поля вовсе не было (рис. 23, б). Возрастание k привело этот электрон ближе к границе зоны, приблизило его к брэгговским отражениям и тем самым замедлило его. Хотя формулы (9) и (10) остаются формально правильными, кривизна кривой $\mathcal{E}(k)$ становится теперь отрицательной, так что «эффективная масса» m^* становится отрицательной.



а)



б)

Рис. 23. а) Зависимость энергии \mathcal{E} от k в одномерном кристалле; б) скорость электрона в одномерном кристалле.

лишенное массы электрона, это состояние. Если кривизна кривой $\mathcal{E}(k)$ отрицательна, такая «дырка» в целиком заполненной полосе будет вести себя как обычная ньютонаанская частица, обладающая положительной массой. Но это состояние будет также лишено заряда электрона, который должен был бы его заполнять. Так что электрические свойства этого состояния будут такие, как если бы это была положительно заряженная частица.

Эти рассуждения настолько сходны с теперь уже общеизвестными рассуждениями дираковской теории позитрона, что едва ли есть необхо-

*) На самом деле это куда серьезнее, чем просто трюк: наиболее компактные волновые пакеты в верхней части полосы фактически и представляют собой вводимые нами «дарочные» состояния.

димость останавливаться на них подробнее. В согласии с предыдущими утверждениями следует считать «энергию дырки» отрицательной, другими словами, отсчитывать ее вниз от верхней части полосы. Можно говорить о «полосе почти заполненной электронами» с равным правом как о полосе, содержащей небольшое число «дырок», уровни Ферми которых, скорости и т. д. группируются около края зоны (рис. 24). Можно

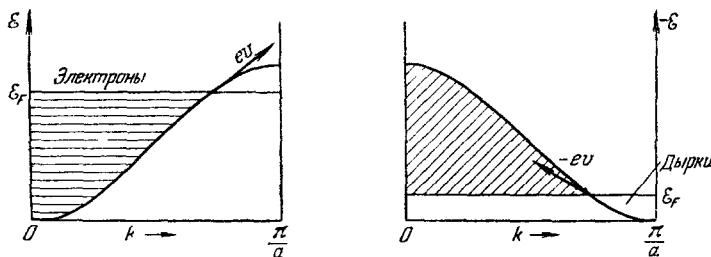


Рис. 24. Полоса, почти заполненная «электронами», может также рассматриваться как полоса, содержащая небольшое число «дырок».

представлять себе «дырку» в виде ионизованного атома — другими словами, атома потерявшего один валентный электрон — в кристаллической решетке твердого тела; подразумевается, что все остальные узлы заняты простыми нейтральными атомами (рис. 25). У электрона соседнего атома есть тенденция перейти к заряженному иону. Но тогда покинутый им атом становится ионизированным. Следовательно, «состояние ионизации» может

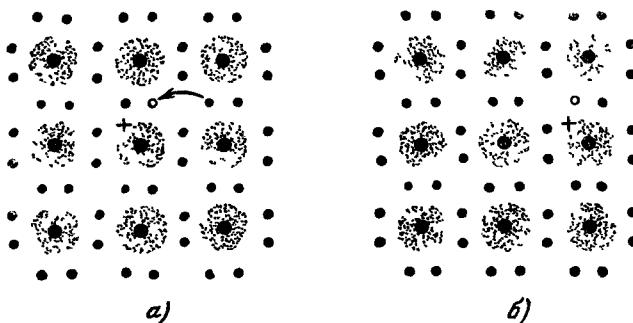


Рис. 25. Движение электрона, заполняющего вакантную орбиту, эквивалентно движению «дырки», обладающей положительным зарядом.

передвигаться по решетке как положительный заряд. Такое перемещение обладает определенной кинетической энергией и в общем ведет себя как настоящая частица. Там, где в полосе находится лишь небольшое число «дырок», такое описание значительно более экономно, чем то, в котором рассматривается передвижение всех электронов из различных узлов в другие.

Вот теперь мы уже можем истолковать некоторые «аномальные» свойства металлов, которые не поддаются объяснению в рамках модели свободных электронов. Возьмем, например, эффект Холла. Как мы указывали в ч. I, § 5, направление возникающего электрического поля в этом эффекте зависит от знака носителей заряда. Дырки, обладающие положительным зарядом, могут быть обнаружены по их полю Холла, имеющему направление, противоположное полю Холла обычных электронов. Это

явление хорошо известно для полупроводников, где дырки в верхней части валентной полосы играют очень важную роль в качестве носителей заряда у материалов «*p*-типа».

Однако тот же самый эффект может быть обнаружен в двухвалентных металлах, у которых зоны почти полностью заполнены, за исключением областей, прилегающих к углам и перекрывающихся на границах зоны (см. рис. 20, ч. II). Те части поверхности Ферми, которые попадают в область перекрытия, будут соответствовать поведению электронов, потому

что в этом случае $\mathcal{E}(k)$ находится вблизи своего локального минимума и, следовательно, в этой окрестности обладает положительной кривизной. Кусочки фермиповерхности в углах, напротив, лучше описываются с помощью дырок, так как $\mathcal{E}(k)$ в каждом углу имеет максимум и, следовательно, отрицательную кривизну (т. е. отрицательную эффективную массу). В этом случае существует столько же дырок, сколько и электронов, так что такой металл может иметь как положительный,

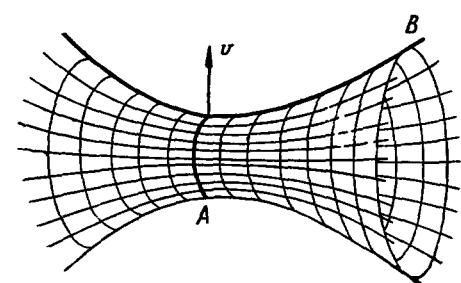


Рис. 26. Состояние, описываемое скоростью v , будет вести себя как «электрон» в плоскости A и как «дырка» в плоскости B .

так и отрицательный коэффициент Холла, в зависимости от того, чей вклад в электрический ток больше — электронов или дырок. Произвести необходимый расчет в деталях — дело непростое, но в принципе мы можем вполне определенно объяснить, почему в Be, Zn и Cd постоянная Холла положительна и почему у Sn и Pb она очень мала.

В общих чертах те же самые аргументы годятся и в применении к термоэлектрическому эффекту. Ток, обусловленный дырками, ведет к возникновению положительной термо-э.д.с.; именно такая термо-э.д.с. наблюдается в некоторых металлах. Но здесь все обстоит значительно сложнее и из того факта, что термо-э.д.с. имеет положительный знак, вовсе не следует, что в создании проводимости основную роль играют «дырки». Мы вернемся вкратце к этому вопросу в ч. IV статьи.

Не следует думать, что разделение на электроны и дырки однозначно и абсолютно. Вполне возможно, что на поверхности $\mathcal{E}(k)$ окажутся «седловые точки», являющиеся стационарными, но не являющиеся ни точками максимума, ни точками минимума (рис. 26). В окрестности седловой точки кривизна поверхности может быть положительной в одном направлении и отрицательной в другом. Весьма заманчиво рассчитать закон рассеяния такого объекта в центральном силовом поле!

4. ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ ПОЛОС

Мы уже уделили достаточно внимания вопросу о том, как в принципе можно объяснить столь аномальное поведение сравнительно простых металлов, выражющееся в появлении положительного коэффициента Холла. Теперь мы намерены приступить к детальному количественному исследованию каждого интересующего нас металла с тем, чтобы получить числовые характеристики наблюдаемых электрических свойств. Нам необходимо знать структуру полос, или, выражаясь точнее, функцию $\mathcal{E}(k)$, которая определяет форму соответствующей поверхности Ферми, скорости электронов и т. д. Мы расскажем в следующих частях статьи (IV и V) о том, какие экспериментальные методы позволяют детально определить

форму поверхности Ферми, однако мы никогда не сможем быть удовлетворенными, пока не сможем находить форму этой поверхности прямыми вычислениями, исходя из заданной кристаллической структуры и определенного потенциала каждого атома или иона. Практически всегда очень важно иметь из теоретических соображений, хотя бы самое общее представление о форме поверхности Ферми, для того чтобы увереннее распутывать прочную нить данных, которую можно вытянуть с помощью таких явлений, как эффект де-Гааза—ван-Альфена и магнитное сопротивление в сильных полях.

В одномерной модели мы нашли решение без особого труда, рассмотрев влияние брэгговских отражений от периодической структуры решетки. Это решение зависело лишь от одного коэффициента Фурье потенциала решетки. Однако это была лишь некоторая аппроксимация; она состояла в том, что предполагалось, что волновая функция может быть записана в форме

$$\psi_k = \alpha \exp(ikx) + \beta \exp[i(k-g)x]. \quad (11)$$

В действительности волновая функция должна быть значительно сложнее. Поскольку вблизи ядра потенциал иона чрезвычайно велик, кинетическая энергия электрона в этой области также должна быть очень велика, ибо иначе электрон будет захвачен ядром. Поэтому волновая функция электрона в решетке должна быть сходной с волновой функцией валентного электрона в свободном атоме, обладая, скажем, двумя-тремя узлами внутри замкнутых электронных оболочек иона (рис. 27). Волновая функция, приведенная в выражении (11), скомбинированная из двух волн, у которых длина волны превышает период решетки, совершенно непригодна для того, чтобы описывать столь быстрые колебания. Полученное нами простейшее решение нельзя обобщить так, чтобы получить практически пригодное решение проблемы. Это примитивное решение годится лишь тогда, когда влияние решетки может рассматриваться как малое возмущение; действительное поле ионов является слишком сильным, чтобы это можно было бы допустить.

5. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ И МЕТОД ЯЧЕЕК

Давайте попробуем воспользоваться предположением о том, что внутри каждого иона волновая функция должна быть сходной с волновой функцией электрона в свободном атоме. Можно, например, построить целую серию таких функций $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p\dots$ и т. д. около каждого иона решетки. Затем можно составить линейную комбинацию этих функций с подходящими волновыми коэффициентами и выяснить, удовлетворяется ли ими уравнение Шредингера, куда введен потенциал ионов. С формальной точки зрения это очень несложно, а физически это означает, что мы исходим из квантовомеханической аналогии наших исходных рассуждений для свободных электронов. Мы просто ставим задачу, предполагая, что электрон «блуждает» от иона к иону и что он может принадлежать одновременно всем ионам кристалла.

Этот метод называется приближением сильной связи, поскольку его исходное предположение состоит в том, что каждый

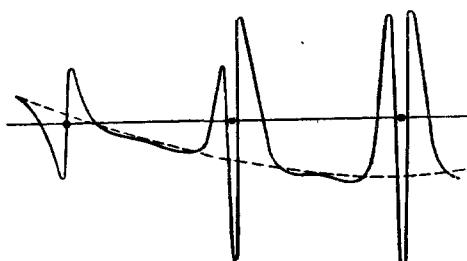


Рис. 27. Типичная волновая функция электрона в металле.

электрон прочно привязан к своему атому; затем принимается, что происходит ослабление связей за счет взаимодействия с ближайшими соседями. Мы можем упрощенно представить себе, как это происходит, если будем постепенно сближать атомы, находящиеся в пространственно правильном расположении так, что вначале они находятся на значительном удалении друг от друга; по мере сближения атомов взаимодействие между соседними атомами возрастает. Мы обнаружим (рис. 28), что каждый дискретный уровень свободного атома расщепляется в целую полосу состояний; ширина этой полосы возрастает по мере того, как атомы сближаются и взаимодействуют все сильнее и сильнее. Состояние $3s$ в каждом из N атомов

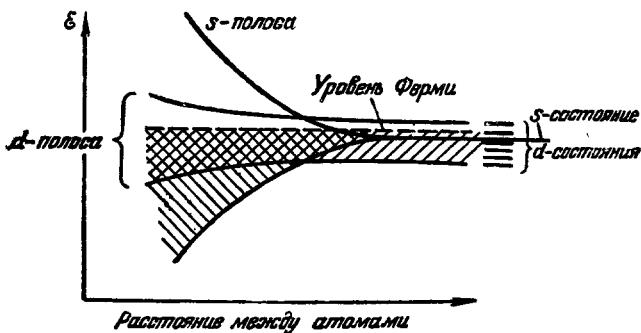


Рис. 28. Состояния свободного атома, комбинируясь между собой, образуют полосы.

является дважды вырожденным из-за наличия спина. Когда атомы собираются в решетку, эти уровни комбинируются и по своей энергии располагаются особняком, образуя полосу, которую естественно назвать $3s$ -полосой. Таким образом, оказывается возможным различать энергетические полосы в металлах с помощью атомных уровней, из которых они образовались.

Хорошим примером могут служить переходные металлы. Электроны d -уровней объединяются в « d -полосу», которая более или менее четко отличается по своим свойствам от полосы, образованной внешними s -электронами (хотя эти полосы энергетически могут перекрываться). Если упомянутая d -полоса не целиком заполнена, то она будет сказываться в электрических свойствах металла, но совсем не так, как будет проявлять себя s -полоса, где электроны ведут себя так, как если бы они были почти свободными. Волновые функции d -состояний располагаются довольно компактно около каждого атома, так что они не взаимодействуют заметным образом с волновыми функциями соседних атомов. Следовательно, d -полосы являются сравнительно узкими и тем не менее плотность электронов в них может быть достаточно высокой. Скорость d -электронов может быть лишь очень незначительной, так что их роль в создании электрического тока невелика и т. д. Но именно здесь мы вступаем в довольно сомнительную область. Дело в том, что электрическая структура и свойства переходных металлов до конца еще не разъяснены.

К сожалению, приближение сильной связи не может служить практическим методом для расчета структуры полос. Хотя в и у т р и сердцевины иона (т. е. внутри замкнутых оболочек) волновая функция имеет очень хорошее представление, однако этот метод не годится для рассмотрения значительной части объема металла, а именно пространства междудо ионами. В этих промежуточных областях потенциал почти постоянен, кинетическая энергия электронов относительно мала (речь идет об энер-

тии Ферми) и волновая функция довольно плавная. Атомные орбитальные волновые функции убывают вне атомов по экспоненциальному закону; это никуда не годится.

До известной степени можно выйти из положения, построив волновые функции ячейки. Мы представляем себе единичную ячейку около каждого атома, затем решаем уравнение Шредингера с новыми граничными условиями — например, считаем, что волновая функция в каждой ячейке должна плавно переходить в волновую функцию соседней ячейки; практически волновая функция при переходе в другую ячейку не меняется, а к ней лишь добавляется фазовый множитель. Такие граничные условия могут быть аккуратно выписаны, и задача может быть корректно поставлена и строго решена. Можно получить практически вполне подходящие решения, но проблема в целом является «переопределенной» — условия плавности перехода функции по всей плоскости раздела двух соседних ячеек дают бесконечный ряд, из которого трудно отобрать разумное число наиболее существенных связей, позволяющих определить коэффициенты в линейной комбинации решений. Расчетные трудности подчеркивают слабость принципиальных основ всего метода. Мы вводим искусственные границы в области, где потенциал фактически почти постоянен.

6. ЕЩЕ ОДИН ПОТЕНЦИАЛ (MUFFIN-TIN POTENTIALS). МЕТОДЫ ППВ И ОПВ

Мы подойдем значительно ближе к тому, что имеет место в реальном кристалле, если вместо того, чтобы образовывать искусственные границы между ячейками кристалла, будем просто считать, что область между ионами представляет собой пустое пространство; в этом пространстве распространение электронов описывается простой плоской волной. Около каждого иона нужно тогда провести сферу как можно меньшего радиуса, внутри которой потенциал считается сферически симметричным и близким к потенциалу в свободном атоме. В промежуточной области потенциал принимается постоянным. Вид потенциальной карты для этого случая приведен на рис. 29, где в центре окружностей располагаются ионы.

Существуют различные способы нахождения волновых функций для такой системы. В методе присоединенной плоской волны (ППВ) спивают бегущие плоские волны в промежуточной области с рядом сферических гармоник и радиальных функций, удовлетворяющих уравнению Шредингера внутри каждой атомной сферы. Условия «спивания» функций на границах определяются здесь для сферической поверхности, и они выглядят значительно проще, чем для единичной ячейки в форме многогранника. В методе Корринги, а также в методе Конна и Ростокера каждая сфера, изображающая ион, рассматривается как центр рассеяния плоских волн, распространяю-

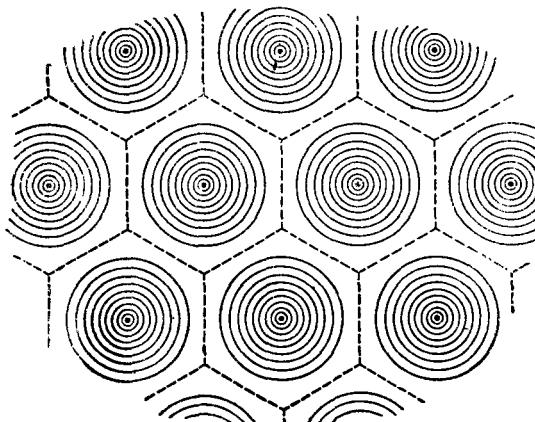


Рис. 29. Карта потенциала (muffin-tin potentials).

шихся в промежуточном пространстве; затем ищется такая комбинация этих волн, которая остается устойчивой и самосогласованной относительно этого рассеяния. «Лучшая» комбинация плоских волн выбирается с помощью вариационных методов.

В руках специалистов оба эти метода дали удовлетворительные результаты, вполне соглашающиеся как между собой, так и с экспериментальными данными. Математический формализм этих методов достаточно сложен, но разбиение объема кристалла на две области, с подбором подходящей волновой функции в каждой из них, с физической точки зрения очень удачно. Это очень похоже на то, что осуществляется в природе.

Но есть еще один чрезвычайно элегантный метод, который, с одной стороны, более удобен в обращении, и, с другой — более ясен с принципиальной точки зрения. Этот метод более тонкий, чем методы, о которых мы уже рассказали, и потребует более подробного объяснения. Мы должны здесь напомнить одну из основных теорем квантовой механики, согласно которой различные решения уравнения Шредингера ортогональны *) друг к другу.

Рассматриваемые нами электроны проводимости должны находиться в состояниях, которые ортогональны ко всем состояниям электронов в замкнутых оболочках ионов, так как иначе не будет удовлетворен принцип запрета Паули.

Рис. 30. Построение ортогонализованной плоской волны (ОПВ).

Еще в 1940 г. Херринг указал на то, что с самого начала, даже до того, как начинают подбирать функции, удовлетворяющие уравнению Шредингера, следует убедиться, что предлагаемые функции обладают этим свойством. Ему же принадлежит остроумный технический прием для такой проверки. Берется плоская волна с определенным волновым вектором k , именно $\exp(ikr)$; эту волну сочетают с подходящей комбинацией волноподобных состояний, построенных из волновых функций «сердцевины» иона. Эта комбинация составляется так, чтобы она была строго ортогональна к использованным волновым функциям «сердцевины» иона. Полученная таким образом новая функция носит название ортогонали-

*) Это свойство есть математическое определение слова «различный», или «невзаимный», в применении к волновым функциям электронов. Если ψ_1 и ψ_2 являются действительно различными решениями уравнения Шредингера, причем каждому такому решению соответствует состояние, в котором может находиться электрон, то интеграл от произведения $\psi_1 \psi_2$ по всему пространству обращается в нуль. Практически это означает, что различные волновые функции должны обладать различными квантовыми числами или различным расположением узлов.

зованной плоской волны (ОПВ). Затем мы выбираем некоторый потенциал для решетки (в основном похожий на потенциал, изображенный на рис. 29) и вычисляем, какая комбинация ортогонализованных плоских волн (соответствующих различным значениям \mathbf{k}) наилучшим образом удовлетворяет уравнению Шредингера.

Все это выглядит в высшей степени искусственным, но оказывается, что нужно совсем немного различных ОПВ, чтобы довольно близко подойти к удовлетворительному решению. Это объясняется просто тем, что каждая из ОПВ дает очень хорошее представление тех волновых функций, которые электроны должны иметь в металле. Волновые функции «сердцевины» ионов представляют собой довольно компактные функции — они довольно быстро обращаются в нуль вне замкнутых электронных оболочек иона.

Таким образом, в промежуточной области ОПВ выглядит почти что как простая плоская волна. Однако в сердцевине иона ОПВ должна быстро осциллировать и иметь достаточное количество узлов, чтобы быть сходной с волновой функцией первого атомного состояния, следующего за замкнутыми оболочками (рис. 30).

7. ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Но даже если отвлечься от результатов всех вычислений, мы пришли к очень интересному выводу. В конце концов электроны проводимости оказываются куда более свободными, чем это можно было предполагать, когда мы только приступали к решению проблемы. Потенциал ионов является весьма сильным локальным потенциалом, обладающим около ядра особенностью типа Ze^2/r . Компонента Фурье такого потенциала, соответствующая длине волны, равной периоду решетки, должна составлять много электрон-вольт, так что мы можем ожидать очень большие энергетические щели и сильно искаженные поверхности Ферми. Все двухвалентные металлы, как это ясно из предыдущего, должны быть полупроводниками.

Все же во многих случаях, когда удается вычислить поверхности равной энергии, они не слишком отличаются от сфер, а энергетические щели составляют только один-два вольта. Для алюминия, например, Гейне показал, что одна-единственная ОПВ, с энергией весьма близкой к энергии волны свободного электрона с тем же самым \mathbf{k} -вектором, является очень хорошим представлением решения уравнения Шредингера, за исключением точек, непосредственно прилегающих к границе зоны. С энегетической точки зрения модель свободных электронов оказывается практически значительно лучшей, чем это представлялось с первого взгляда.

Теперь мы уже в состоянии понять причину, обеспечивающую это счастливое обстоятельство. Расчет структуры полос состоит не в том, что ищется просто какое-либо решение для волновой функции электрона в периодической решетке. Существует огромное множество таких решений, соответствующих связанным состояниям в сердцевине ионов. Но эти низшие состояния полностью заполнены. Мы ищем «следующую» полосу состояний над этими состояниями. Эти «проводящие» состояния должны быть ортогональными ко всем состояниям в «сердцевине», и это обстоятельство в значительной степени определяет вид волновой функции. Их ортогональность означает, что волновая функция электронов проводимости должна быстро осциллировать внутри сердцевины, и, следовательно, электроны должны обладать там сравнительно высокой кинетической энергией. Эта кинетическая энергия достаточно высока для того, чтобы

сравняться с потенциальной энергией в большей части сердцевины, так что фактически для электронов не существует никаких заметных барьеров, препятствующих их входу в каждую атомную сферу или выходу из нее. Это и означает, что каждый из ионов рассеивает электроны проводимости не слишком сильно и что рассеивающая способность атомных плоскостей относительно невелика.

Этому рассуждению можно придать более или менее количественную форму. В методе ОПВ окончательное решение строится в виде комбинации ОПВ, каждая из которых представляет собой плоскую волну, ортогонализованную с функциями сердцевины иона. Условия, определяющие построение каждой ОПВ, включают в себя разнообразные интегралы от волновых функций в сердцевине иона и т. д. Но все эти условия можно так

преобразовать, что в конечном счете их влияние будет тождественно введению некоторого дополнительного члена в выражение энергии, входящее в обычное уравнение Шредингера. И тогда поставленная задача сводится к построению решения полученного уравнения Шредингера; это решение можно будет искать уже в виде простых плоских волн.

Было бы желательно сформулировать условия ортогональности так, чтобы они выглядели бы в форме потенциала. Электрон отвечает на такой потенциал значительной кинетической энергией, которую он должен приобрести, чтобы проникнуть в сердцевину; следовательно, этот потенциал, очевидно, отрицателен. Однако обычный потенциал иона действует так, что притягивает электроны; следовательно, возникающие поля имеют некоторую тенденцию к взаимной компенсации. Результирующий эффективный потенциал таким образом невелик, он составляет всего несколько электрон-вольт. С учетом столь слабого потенциала решение видоизмененного уравнения Шредингера очень несложно; метод почти свободных электронов (см. ч. II, § 3) вполне может служить в качестве первого приближения.

Приведенное рассуждение не является строгим и, может быть, совсем не определяет наилучшую формальную процедуру для точного расчета структуры полос. Однако оно со всей наглядностью показывает, почему модель свободных электронов служит великолепным первым приближением.

Мы вовсе не настаиваем на том, что волновая функция электронов проводимости непременно должна быть плоской волной. Если бы мы считали так, то глубокие потенциальные ямы вблизи ядра каждого из ионов оказывали бы чрезвычайно сильное влияние на энергию электронов. Нам приходится допустить, что когда электрон попадает в такую потенциальную яму, его волновая функция начинает быстро осциллировать, так что становится возможным почти совсем скомпенсировать локальный отрицательный потенциал большим положительным значением кинетической энергии. Эта компенсация может происходить настолько точно, что энергия электрона в решетке с большой степенью точности такая же, как если бы эти электроны были совершенно свободными. Остается лишь когерентное рассеяние кристаллическими плоскостями, которое можно рассматривать как относительно малое возмущение.

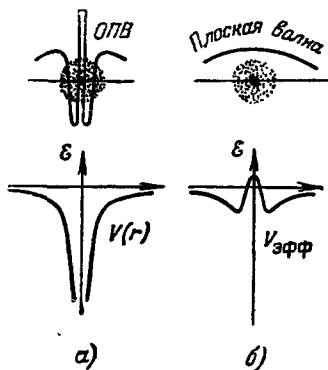


Рис. 31. ОПВ в поле действительного потенциала (a) может быть заменена простой плоской волной в поле эффективного потенциала (b).

8. ЭКРАНИРОВАНИЕ

Остается еще одна общая проблема формального характера. Какой атомный потенциал следует использовать при расчете структуры полос? Как следует учесть то обстоятельство, что ионная решетка омывается электронным газом высокой плотности, причем электроны, входящие в этот газ, сильнейшим образом взаимодействуют между собой и с решеткой? Но такая задача представляет собой уже проблему многих тел, потому что все электроны — все 10^{23} электронов — тождественны между собой и должны рассматриваться совместно. Такая задача — прямой вызов природы теоретикам; ее полного решения пока не получено. Однако нужно думать, что мы все же понимаем основные явления, происходящие в газе свободных электронов (находящемся, разумеется, в «желе»), даже если нам и не удалось «ввестись» такой газ в реальную решетку металлических ионов.

К счастью, наши интуитивные представления вполне подтвердились. Идея рассмотрения поверхности Ферми с классификацией состояний с помощью \mathbf{k} -векторов сохранила свою силу. Низкоэнергетические возбуждения системы в целом могут описываться схемой, эквивалентной утверждению типа: «изменение энергии, когда один из электронов удаляется из состояния \mathbf{k} снизу от поверхности Ферми и мы переводим его в состояние \mathbf{k}' выше поверхности Ферми» (рис. 32), и определяются выражением

$$\delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}(\mathbf{k}). \quad (12)$$

Можно сказать иначе: «изменение импульса всего газа при этом переходе равно в точности $\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k}$ ». Или еще иначе: «скорость соответствующего возбуждения $v(\mathbf{k})$ определяется формулой $v(\mathbf{k}) = (1/\hbar) \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})$ ».

Тем самым мы продолжаем рассматривать электроны как почти независимые частицы, обладающие зарядом e . Единственным эффектом, вызываемым сильным кулоновским взаимодействием между ними, будет изменение вида $\mathcal{E}(\mathbf{k})$; теперь $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ уже не будет равно $\hbar^2 k^2 / 2m$.

Возможность такого объяснения обусловлена тем, что электронный газ сам по себе действует как очень эффективный электрический экран. Поместим точечный заряд в электронный газ; допустим, что это будет отрицательный заряд, $-Z|e|$ (рис. 33). Такой заряд будет отталкивать электроны. Но поскольку они движутся мимо заряда с большими скоростями (вспомните об энергии Ферми), они будут от него отклоняться.

Но вокруг электронного газа находится «желе» положительного заряда. В области вокруг внесенного постороннего заряда электронный газ не обладает теперь уже достаточной плотностью, чтобы нейтрализовать «желе» положительных ионов. Действительно, поскольку наша система должна быть в целом нейтральной, Z электронов удаляются из рассматриваемой области и в окрестности заряда $-Z|e|$ полный избыток положительного заряда «желе» будет равен $Z|e|$. Если рассматривать все, что здесь происходит, издали, то поле внесенного заряда почти полностью скомпенсируется положительно заряженной полостью, образованной в электронном газе.

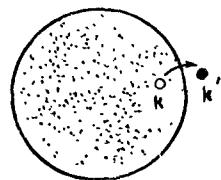


Рис. 32. Возбуждение ферми-газа.

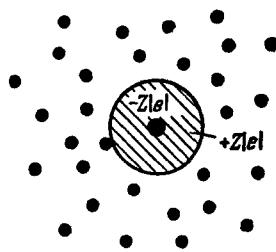


Рис. 33. Отрицательный заряд, экранируемый электронным газом.

Однако детальный расчет этого явления непротиворечивым образом вовсе не прост. Можно показать, однако, что поле внесенного заряда становится пренебрежимо малым на расстояниях порядка нескольких периодов решетки. Вместо потенциала $-Z|e|/r$ мы обнаружим потенциал, довольно близкий к потенциальному типа

$$-\frac{Z|e|}{r} \exp\left(-\frac{r}{l}\right), \quad (13)$$

где l — так называемый радиус экранирования, равный по порядку величины межатомному расстоянию.

Эта аргументация справедлива для любого заряда, внесенного в электронный газ. Ее можно применить и к ионам кристаллической решетки; отсюда следует, что мощное кулоновское поле каждого иона экранируется газом проводящих электронов. Потенциал, «ощущаемый» каждым отдельным электроном, движущимся через решетку, поэтому вовсе не столь велик, как это получилось бы при расчете, где рассматриваются одни «голые» ионы. В этом состоит другая причина, по которой фактическое влияние решетки на отдельные ионы — энергетические щели и т.д. — значительно меньше, чем это сначала предполагалось.

С таким же основанием можно применить тот же самый анализ и к каждому электрону проводимости, рассматривая его так же, как внесенный извне заряд, в сильнейшей степени экранированный электронным газом, в котором он оказался. Каждый электрон окружен прозрачной «теневой» сферой, внутрь которой довольно трудно проникнуть другим электронам. Положительный заряд «желе» ионов в этой сфере равен заряду «внешнего» электрона, так что все это образование в целом выглядит электрически нейтральным. Оно движется по объему металла почти с такой же кинетической энергией, как и «голый» электрон. Правда, нужно внести небольшую поправку в формулу, относящуюся к свободным электронам, в силу того, что когда рассматриваемый нами электрон быстро движется, довольно трудно удерживать «другие» электроны вне упомянутой теневой области. Взаимодействие между двумя такими образованиями теперь уже совсем незначительно. Оно представляется остаточным электростатическим полем, подобным полю (13), действующим только на расстоянии порядка радиуса экранирования l . Могучее дальнодействующее кулоновское взаимодействие обрезано так, что оно свелось к сугубо локальному взаимодействию, которое легко может быть учтено методами теории возмущений, да и вообще имеет не очень большое значение.

И тем не менее даже после всего сказанного выбор атомного потенциала остается еще весьма неоднозначным. Мы совсем не затронули обменных эффектов, возникающих как особое взаимодействие между электронами одинакового спина. Все методы вычисления структуры полос, при всей их математической изощренности, даже при колоссальном использовании машинного времени, не смогли дать нам сведений a priori об электронной структуре металлов. Каждый раз, когда мне приходилось говорить о том, что метод дает хорошие результаты, я подразумевал, что результаты, полученные этим методом, оказываются в хорошем согласии с уже известными экспериментальными определениями формы поверхности Ферми. Такие экспериментальные методы определения формы поверхности Ферми будут рассмотрены нами в двух следующих статьях (ч. IV и V).