

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

530.145

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ВЕЩЕСТВА *)**М. Л. Коэн, Ф. Хейне, Дж. К. Филлипс**

Структурные свойства твердых тел могут быть предсказаны теорией, согласно которой электроны ведут себя как световые лучи в ящике с перегородками из полупрозрачных зеркал. Возможно, вскоре станет осуществимым проектирование материалов, исходя из основных принципов.

Свойства веществ, в конечном счете, определяются законами, которые управляют взаимодействиями электронов и атомных ядер. Эти частицы входят в состав всех обычных веществ. Их взаимодействия полностью описываются законами квантовой механики, которым подчиняются известные силы электростатического притяжения и отталкивания и которые накладывают определенные ограничения на движение этих частиц. Однако до недавнего прошлого, идея, что свойства совокупности частиц могут быть предсказаны, исходя из таких фундаментальных законов, была немногим более, чем признанием того факта, что эти законы действительно фундаментальны. Кроме как для нескольких систем электронов и атомных ядер, таких, как атом водорода, свойства совокупности частиц редко удавалось вывести из основных принципов. Поэтому применение основных законов физики в дисциплинах, которые описывают более сложные состояния вещества, таких, как химия, биохимия, металлургия и керамическое производство, было довольно ограничено.

В последние 25 лет ученые, занимающиеся квантовой теорией твердого тела, начали сокращать разрыв между основными принципами и практикой. Они развили новые квантовомеханические методы предсказания конфигураций валентных электронов в атоме или системе многих атомов для области энергий возбуждения, в которой между этими атомами образуются связи. Валентные электроны атомов — это внешние, наименее сильно связанные электроны, которые образуют химические связи с другими атомами. Таким образом, теория, предсказывающая конфигурацию валентных электронов, может многое сказать о тех свойствах вещества, которые зависят от межатомных связей. Эти свойства включают электромагнитные (такие, как электропроводность и отражательная способность),

*) Cohen M. L., Heine V., Phillips J. C. The Quantum Mechanics of Materials.— Scientific American, June 1982, v. 246, No. 6, pp. 66—78.— Перевод В. Г. Терзиева.

М. Л. Коэн — профессор Калифорнийского университета в Беркли (США), Ф. Хейне — профессор Кембриджского университета (Англия), Дж. К. Филлипс — сотрудник лабораторий «Белл» (США).

химические (такие, как способность поглощать различные вещества), тепловые (такие, как теплоемкость) и механические (такие, как твердость, ковкость и эластичность).

В атоме водорода конфигурация орбиты единственного электрона, который является валентным, может быть вычислена из его потенциальной энергии. В случае более сложных атомов для каждого валентного электрона также можно записать некое математическое выражение, с помощью которого удастся определить конфигурацию орбиты, такое выражение является чем-то вроде обобщенной потенциальной энергии. Но ученые, занимающиеся квантовой теорией, пришли к выводу, что математически нерационально рассматривать выражения для истинной потенциальной энергии валентных электронов в случае атомов, имеющих в общей сложности более двух электронов. Истинная потенциальная энергия валентного электрона должна учитывать его взаимодействие с более крепко связанными электронами атомного остова; эти взаимодействия, в свою очередь, определяются истинной потенциальной энергией каждого из электронов остова. Теперь найден выход из этого тупика. Оказывается, если необходимо получить хорошую аппроксимацию конфигурации валентных электронов, то не обязательно рассматривать истинную потенциальную энергию всех электронов; взаимодействия валентных электронов с электронами атомного остова практически не играют роли вне этого остова. Поэтому новый метод рассматривает электроны атомного остова и атомное ядро как некую единую частицу без внутренней структуры. Этот метод называется теорией псевдопотенциалов.

Число валентных электронов определяет положение элемента в периодической таблице. Химики уже сравнительно давно поняли, что пространственные конфигурации, образуемые валентными электронами на различных энергетических уровнях, определяют тип химической связи, а вместе с этим и свойства молекулы или жесткой решетки атомов. К сожалению, искажения траекторий валентных электронов, вызванные взаимодействием с соседними валентными электронами и атомными остовами, могут быть значительными. По этой причине общее квантовомеханическое предсказание свойств вещества на основе аддитивных свойств отдельных химических связей пока неосуществимо для молекул, в том числе и для небольших.

Но существуют объекты, для которых предсказания такого рода возможны — это кристаллические тела. Упорядоченность решетки, которую образуют атомы кристалла, позволяет вычислить свойства макроскопического твердого тела, составленного, например, из 10^{23} атомов. Другими словами, многие свойства одноэлементного твердого тела, такого, как свинец, или простого твердого тела, состоящего из двух элементов, как, например, арсенид галлия, могут быть теперь получены исключительно из энергетических соображений: на основе знания свойств составляющих тело атомов и внешних условий (температуры, давления, магнитного поля). Эти достижения в теоретическом понимании имеют широкое практическое применение в области проектирования материалов, чьи свойства, такие, как сверхпроводимость или оптическая отражательная способность, могут быть точно заданы заранее.

ПЕРВЫЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Легко понять, почему законы квантовой механики трудно применять к описанию тех веществ, которые широко используются в химии, биологии и других науках, изучающих окружающий нас мир. Трудности возникают, в частности, из-за того, что электронная структура системы из 10^{23} частиц, даже если она упорядочена, невероятно сложна. Тем не менее на первом этапе изучения квантовой механики считали, что успешное предсказание

свойств твердых тел будет зависеть от квантовомеханического описания изолированных атомов, составляющих твердое тело. Естественным следствием этой идеи явилось предположение о том, что конфигурации валентных электронов в твердом теле могут быть определены в первом приближении суперпозицией конфигураций валентных электронов изолированных атомов. Затем можно ввести поправки, учитывающие искажения электронных орбит за счет соседних атомов.

Обрисованный выше метод аналогичен предсказанию движения метеороида в Солнечной системе. Траектория метеороида полностью определяется законом всемирного тяготения Ньютона. Было бы легко определить путь, по которому будет двигаться метеороид, если бы единственной существенной гравитационной силой была сила, действующая между ним и Солнцем. Но движение метеороида слегка возмущено взаимодействием с планетами, так что на его траекторию влияют несколько сил, которые постоянно изменяются, так как и метеороид, и планеты движутся.

Стандартный метод вычисления орбиты такого метеороида состоит в том, что сначала вычисляют, какой была бы траектория, если бы действовало только притяжение Солнца, а затем определяют, как искажается эта траектория за короткие промежутки времени планет (при этом, конечно, учитывается положение планет в данный момент). Возмущенное положение метеороида можно затем рассматривать как точку новой орбиты, и в свою очередь вычислить отклонения этой новой орбиты. Путем такого итерационного метода истинная орбита может быть вычислена с любой заданной точностью; приближения сходятся к истинной траектории. Но этот метод хорош, только если первое приближение достаточно точное. Это требование отражает интуитивно ясное преобладание притяжения Солнца по сравнению со всеми остальными эффектами, влияющими на орбиту.

В 30-х годах многие исследователи верили, что такой метод вычислений быстро позволит применить квантовую теорию к большим совокупностям частиц. Эта теория уже успешно объяснила узкие линии в спектре излучения атомарного газа; линии образуются при переходе электронов между дискретными энергетическими состояниями. Создание волновой механики Эрвином Шредингером и Вернером Гейзенбергом позволило предсказывать свойства простых атомов, таких, как атом водорода, и простейших молекул, таких, как двухатомная молекула водорода (H_2).

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЛНЫ

Вскоре после этих успехов Эрих Хеккель из Марбургского университета и Роберт Милликен из Чикагского университета обнаружили, что метод суперпозиции электронных конфигураций, вычисленных для изолированных атомов, дает приемлемое описание конфигураций в некоторых молекулах. Например, они применили этот метод к двухатомным молекулам элементов тяжелее водорода и к углеводородам с большим молекулярным весом. Многие ученые решили, что скоро последуют успешные предсказания свойств твердых тел, основанные на квантовой теории. Но по мере углубления понимания на смену таким надеждам пришел широко распространенный пессимизм.

В квантовой механике движение электрона задается орбиталью, точно так же как движение метеороида определяется орбитой. Но орбиталь — не траектория, а скорее вероятностное распределение. Предсказывая свойства упорядоченных совокупностей электронов и атомных ядер, можно в лучшем случае определить вероятность того, что электроны занимают различные области пространства. Вероятность можно рассматривать как относительную плотность электронного заряда.

Вычисляя вероятностное распределение или плотность заряда для данного электрона, удобнее рассматривать электрон как суперпозицию волн, а не как частицу. Плотность заряда в любой точке равна квадрату модуля комплексного числа, значение которого меняется при переходе от одной точки пространства к другой. (Комплексное число имеет как действительную, так и мнимую часть, т. е. число, умноженное на квадратный корень из -1 . Если комплексное число изображать в виде точки на плос-

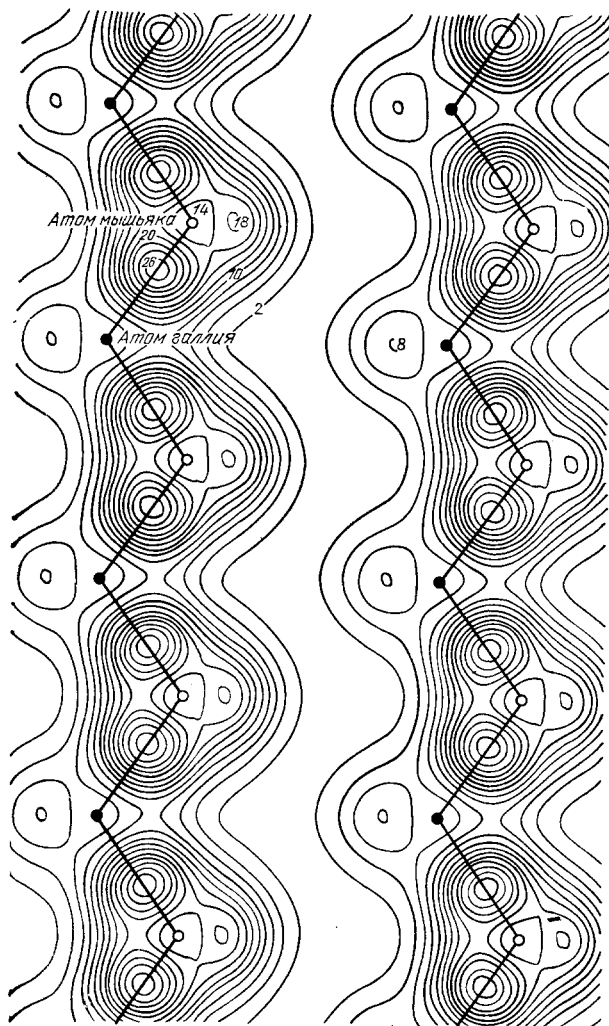


Рис. 1. Схема распределения плотности заряда валентных электронов по сечению кристаллического арсенида галлия с невиданной точностью показывает распределение электронов.

Валентные электроны — это внешние электроны атома, участвующие в образовании химических связей. Кривые линии являются линиями одинаковой плотности электронного заряда, выраженной в произвольных единицах; вдоль каждой линии вероятность обнаружения электрона постоянна. Каждый атом галлия находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы мышьяка, а каждый атом мышьяка находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы галлия. (Трехмерная структура показана на рис. 10.) Сечение проходит через центры некоторых атомов; другие атомы, с которыми они связаны, находятся вне плоскости схемы. Межатомные связи, лежащие в плоскости схемы, обозначены прямыми линиями. Вдоль связей плотность заряда увеличивается. Эта схема, созданная при помощи ЭВМ, является результатом сложных вычислений, которые стали осуществимы лишь недавно в связи с развитием теории псевдопотенциалов — метода, позволяющего применять принципы квантовой механики к описанию валентных электронов в твердых телах. Детальное представление о таких веществах, как арсенид галлия, имеет как научное, так и техническое значение: этот материал широко применяется при производстве электронных устройств.

кости, так что по оси x отсчитывается действительная часть, а значение мнимой части отсчитывается по оси y , то модуль комплексного числа — это расстояние от начала координат до точки на плоскости.) Уравнение, задающее интересующее нас комплексное число, имеет тот же вид, что и уравнение, определяющее амплитуду волны. Так как амплитуда электронной волны зависит от выбранной точки пространства, то математическое выражение, характеризующее амплитуду электронной волны в пространстве, называется волновой функцией электрона.

Волновая функция — это абстрактное математическое выражение, ее нельзя непосредственно измерить. Но некоторые свойства, например

плотность заряда, могут быть вычислены из волновой функции и изучены эмпирически. Например, когда две волны, дающие вклад в электронную волновую функцию, пересекаются в пространстве, их амплитуды складываются алгебраически и плотность электронного заряда в данной точке равна квадрату суммарной амплитуды. Алгебраическое сложение амплитуд волн называется интерференцией. Если две волновые функции взаимно усиливаются, то получается конструктивная интерференция, если они подавляют друг друга, то имеет место деструктивная интерференция.

СТОЯЧИЕ ВОЛНЫ

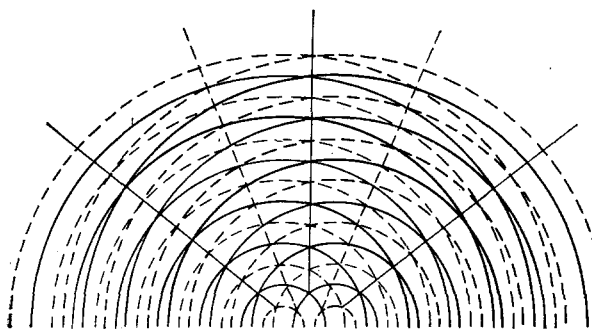
Электронная волна рассеивается, т. е. отражается во все стороны при падении на атомное ядро, точно так же как волна, бегущая по поверхности воды, разбивается о выступающий из воды камень. Рассеянная волна интерферирует с падающей волной как в направлении распространения последней, так и в других направлениях. Интерференция создает характерную картину, состоящую из узлов, где волны гасят друг друга, перемежающихся с областями, где волны взаимно усиливаются. В некоторых случаях возникает стоячая волна, похожая на стоячую волну, образующуюся на струне. Если электронная волна падает на два или большее число ядер, то она рассеивается каждым из ядер и результирующая интерференционная картина определяется алгебраической суммой амплитуд падающей и всех рассеянных волн в каждой точке пространства.

В общем случае, при наличии большого количества произвольно расположенных ядер, интерференционная картина электронной волны может напоминать хаотическую поверхность бурного моря. Но некоторые простые геометрические расстановки атомов могут привести к появлению простых интерференционных картин. Например, когда плоская электронная волна, у которой гребни и впадины помещаются на параллельных линиях, рассеивается на атомах, расположенных в одной плоскости, интерференционная картина образуется двумя плоскими волнами: одна волна проходит через плоскость атомов в направлении начального распространения, а другая отражается от плоскости точно так же, как луч света отражается от зеркала. Во всех остальных направлениях интерференция рассеянных волн приводит к их взаимному уничтожению и суммарная амплитуда равна нулю. В кристаллической решетке, где упорядоченная расстановка атомных ядер создает плоскости атомов в нескольких направлениях, электронная волна проходит и отражается, как если бы она была световым лучом в коробке, наполненной полупрозрачными зеркалами. На границе кристалла, который электронный заряд не может покинуть, плоскость атомов, образующая эту границу, действует как обыкновенное зеркало, отражая всю волну обратно в кристалл.

Электронная волновая функция — это стационарная, устойчивая интерференционная картина, которая создается данной совокупностью атомов в результате всех процессов рассеяния, отражения и прохождения электронной волны.

Волновая функция зависит также от энергии электрона: грубо говоря, чем больше его энергия, тем больше число осцилляций в единицу времени. Если в той же области пространства присутствует второй электрон, то и он создает картину из стоячих волн.

Каждая устойчивая интерференционная картина определяет, как изменяется плотность заряда отдельного электрона в некоторой области пространства. Суммарная плотность заряда в данной области равняется сумме плотностей зарядов всех электронов. Первая задача квантовомеханического анализа состоит в нахождении для данного расположения атомных ядер устойчивой интерференционной картины с минимальной энергией, которая получается в результате взаимодействия каждого электрона



конструктивная (сплошные прямые). Там же, где гребни совпадают с впадинами, интерференция деструктивная (штриховые прямые). Основные свойства твердого тела можно предсказать, исходя из образующейся стоячей волны.

Рис. 2. Решениями волнового уравнения, описывающего движение электронов в твердом теле, могут быть стоячие волны, т. е. волновые картины, неизменные во времени.

При любом расчете картины стоячих волн необходимо принимать во внимание эффект волновой интерференции. На двумерной поверхности без границ, от которых отражались бы волны, круговые волны, излучаемые двумя точечными источниками, создают показанную на рисунке интерференционную картину. Там, где гребни волн совпадают с гребнями (сплошные дуги) и впадины совпадают с впадинами (штриховые дуги) интерференция

с окружающими его атомными ядрами и со всеми остальными электронами. Такое описание системы электронов и ядер дается решением математического соотношения, называемого уравнением Шредингера.

ПРОБЛЕМЫ РАННИХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Если решается волновое уравнение для физической системы, состоящей из более чем одного атома или одного электрона, то интерференция электронных волн обычно приводит к тому, что выразить волновые функции в простой математической форме невозможно. Обычно оказывается, что амплитуды, полученные простым методом суперпозиции волновых функций изолированных атомов, являются плохим приближением к истинной картине. Когда попытались использовать это приближение в качестве первого шага при вычислениях методом теории возмущений (аналогичным методу, позволяющему определить орбиту метеороида), то часто обнаруживали, что в твердых телах последовательные итерации сходятся слишком медленно, из-за чего этот метод дает только качественные оценки. Поэтому первые попытки понять свойства вещества с помощью решений волнового уравнения не имели успеха, если не считать работу Хеккеля и Милликена, посвященную отдельным избранным молекулам.

Решение начать с изолированных атомов, основанное на убеждении, что электронные волновые функции в твердом теле или молекуле могут быть вычислены методами теории возмущений, было лишь одним из многих препятствий на пути к прогрессу. Другая трудность состояла в том, что электроны в атоме традиционно рассматривались, начиная от самой внутренней оболочки и кончая внешней. Сперва вычисляли волновые функции внутренних электронов, обладающих наименьшей энергией. Волновые функции электронов с большей энергией и, в конечном счете, валентных электронов вычисляли, учитывая интерференционные эффекты всех электронов с меньшими энергиями, волновые функции которых были уже известны. Точность полученных таким образом волновых функций электронов с большой энергией сильно зависит от точности ранее определенных волновых функций. Поэтому любые ошибки или незначительные приближения в описании внутренних электронов могут привести к большому разбросу в предсказанных конфигурациях валентных электронов. Например, для атома свинца, содержащего 82 электрона, опасность накопления ошибок из-за приближенности таких вычислений весьма значительна.

На первом этапе наиболее настойчивые поиски решения этих вопросов проводил Дуглас Хартри из Кэмбриджа. При помощи настольного арифмометра он рассчитал численные значения сложных электронных волновых функций для изолированных атомов первых 29 элементов периодической

таблицы. По мере накопления результатов Хартри понял, что вычисление волновой функции в каждой точке пространства составляло менее сложную часть его задачи. Более важным оказалось нахождение способа представления численных результатов в таком виде, который мог подчеркнуть их значимость с физической точки зрения. Даже когда такие трудоемкие вычисления достаточно точны и свободны от ошибок, необходимо выделить информацию, относящуюся к межатомным связям, среди много большего количества информации об атомном остове, не имеющей отношения к типу образующейся связи. Эта проблема, которую можно назвать проблемой числового шума, приобретает ужасающие размеры при вычислениях, производимых на современных ЭВМ. Таким образом, сколь это ни парадоксально, ЭВМ, по мере увеличения ее возможностей, требует от нас лучшего понимания физических процессов.

Итак, можно выделить три источника трудностей при вычислениях, проводившихся на ранних этапах изучения квантовой механики твердого тела: излишнее внимание к изолированному атому, вычисление волновых функций электронов, начиная с внутренних и кончая внешними, и проблема выделения физически важных процессов из числового шума. Эти проблемы усугублялись и подчеркивались очевидной неспособностью ранней квантовой механики объяснить некоторые важные открытия структурной химии.

Одним из недостатков изначально использованных в квантовой механике методов была неспособность правильно предсказать протяженность химических связей, т. е. расстояние между двумя соседними атомами в молекуле или твердом теле. Л. Паулинг из Калифорнийского Технологического института и другие ученые, занимавшиеся структурной химией, показали, что, хотя длина связей в разных веществах примерно одинакова, все же довольно малые ее изменения могут явиться причиной значительных различий в химической структуре.

Длина связи между двумя атомами углерода в алмазе — материале, целиком состоящем из углерода, такая же, как и в этане ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$); в обоих веществах каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами, по одному в каждой вершине тетраэдра. Но в этилене ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) расстояние между атомами углерода ощутимо меньше, по-видимому, потому, что каждый атом углерода связан лишь с тремя другими атомами. (В этилене между двумя атомами углерода существует так называемая двойная связь.) Более того, в графите, другом материале, состоящем целиком из углерода, расстояние между атомами другое, хотя, как и в этилене, каждый атом углерода связан со своими тремя ближайшими соседями. Все эти отличительные особенности возникают из-за взаимодействий электронных волновых функций и из-за их стремления образовать интерференционную картину, отвечающую минимальной энергии и находящуюся в согласии с законами квантовой механики.

Структурные различия между веществами, образованными из одних и тех же атомов, такими, как алмаз и графит, называются фазовыми различиями. Они могут соответствовать несколько различным полным энергиям твердого тела. Изучение фазовых диаграмм многих материалов показало, что конкурирующие структуры твердого тела часто разнятся по энергии лишь на величину порядка 0,1 эВ на валентный электрон. Для сравнения, квантовомеханические вычисления обычно приводят к отличию в энергиях порядка десятой части энергии связи электрона в атоме водорода, т. е. около 1 эВ.

Хотя различия в энергиях конкурирующих твердотельных фаз малы, разные фазы обычно соответствуют разным межатомным структурам. Структурные различия определяют некоторые из важнейших свойств твердых тел, например, проводит ли тело электрический ток или же оно является полупроводником или диэлектриком.

Первые вычисления, проведенные в рамках квантовой теории, зачастую не позволяли указать, каким из этих свойств обладает твердое тело в данной фазе. Их точности едва хватало для предсказания того, при каких условиях группа атомов в газе будет стремиться объединиться и образовать твердотельное состояние. Любые два решения волнового уравнения, полные энергии которых отличались менее, чем на половину электронвольта на валентный электрон, не различались с точки зрения методов, использовавшихся на первых порах развития квантовой механики. Неспособность этих методов почувствовать те различия в энергии, которые приводили к важнейшим фазовым переходам в твердых телах, делала перспективы развития квантовой теории твердого тела довольно безрадостными.

ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Как при помощи квантовомеханических вычислений различить конкурирующие структуры, которые определяют химические свойства? Это возможно, если проводить эти вычисления так, чтобы они были наиболее чувствительными именно к исследуемому диапазону разниц в энергии и химических взаимодействиях. Поступая таким образом, иногда приходится отказаться от наглядности, которой можно добиться при утомительных вычислениях «в лоб». Приходится выбирать между наглядным общим видом, в котором нельзя разглядеть мелкие детали и детальным рассмотрением, при котором утрачивается наглядность.

Один из рецептов улучшения точности квантовомеханических вычислений разностей энергии, представляющий интерес при изучении свойств вещества, состоит в том, чтобы при расчетах руководствоваться периодической таблицей элементов. Теоретики, работавшие на заре развития квантовой механики, решая волновое уравнение для изолированного атома, рассматривали каждый элемент отдельно. Но, согласно периодической таблице, для легких атомов химические свойства элемента с атомным номером A похожи на свойства элемента с атомным номером $A + 8$. (Для тяжелых атомов существуют похожие, но более сложные периодичности.) Причина такой схожести состоит в том, что число валентных электронов в двух таких атомах одинаково, а химические свойства почти полностью определяются числом валентных электронов. Внутренние электроны настолько крепко связаны с ядром, что их можно рассматривать, как часть «замороженного» атомного остова. Более того, отрицательно заряженные электроны атомного остова частично нейтрализуют положительный заряд атомного ядра. Для того, чтобы квантовомеханические вычисления были максимально чувствительны к энергетическим уровням, представляющим интерес с точки зрения химии, подобные факты должны учитываться в вычислительном методе с самого начала.

В 1939 г. У. К. Херринг, работавший в то время в Принстонском университете, показал, как можно свести к минимуму влияние атомного остова. Херринг обнаружил, что волновая функция валентного электрона должна иметь на один узел, или нулевое значение, больше, чем волновая функция внешнего электрона атомного остова. Дополнительный узел расположен вблизи области, в которой волновая функция внешнего электрона остова достигает своего максимального значения. Другими словами, амплитуда волновой функции валентного электрона приблизительно равна нулю на поверхности остова, и поэтому квадрат амплитуды, т. е. вероятность нахождения электрона в данной области, также приблизительно равен нулю. Следовательно, валентный электрон избегает поверхности атомного остова.

Т а б л и ц а

Представлена часть периодической таблицы элементов, показывающая структуру атомного остова и валентных электронов для элементов, обладающих простейшими повторяющимися химическими свойствами. Частично заполненные энергетические уровни валентных электронов показаны штрих-пунктирными линиями; заполненные энергетические уровни валентных электронов показаны штриховыми линиями, и энергетические уровни электронов остова изображены сплошными линиями. Число электронов на каждом энергетическом уровне указано над каждой линией; обозначения слева от каждой линии — это традиционные названия атомных орбиталей, т. е. энергетических уровней. Цифра в верхнем правом углу каждой клетки — это атомный номер элемента, а в верхнем левом углу приведен химический символ элемента. Так как элементы одного столбца таблицы имеют похожие конфигурации валентных электронов, то они имеют и похожие химические свойства. Это сходство определяло направление развития теории псевдопотенциалов

	Ia	IIa	Ib	IIb	III	IV	V	VI	VII										
2 период	Литий		Бериллий		Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор										
	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9					
	2s	1	2s	2	2p	1	2p	2	2p	3	2p	4	2p	5					
	Остов	2	Остов	2	2s	2	2s	2	2s	2	2s	2	2s	2					
				Остов	2	Остов	2	Остов	2	Остов	2	Остов	2	Остов	2				
3 период	Натрий		Магний		Алюминий	Кремний	Фосфор	Сера	Хлор										
	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17					
	3s	1	3s	2	3p	1	3p	2	3p	3	3p	4	3p	5					
	Остов	10	Остов	10	3s	2	3s	2	3s	2	3s	2	3s	2					
				Остов	10	Остов	10	Остов	10	Остов	10	Остов	10	Остов	10				
4 период	Калий		Кальций		Медь	Цинк	Галлий	Германий	Мышьяк	Селен	Бром								
	K	19	Ca	20	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	
	4s	1	4s	2	4s	1	4s	2	4p	1	4p	2	4p	3	4p	4	4p	5	
	Остов	18	Остов	18	Остов	28	Остов	28	4s	2	4s	2	4s	2	4s	2	4s	2	
				Остов	28	Остов	28	Остов	28	Остов	28	Остов	28	Остов	28	Остов	28	Остов	28
5 период	Рубидий		Стронций		Серебро	Кадмий	Индий	Олово	Сурьма	Теллур	Иод								
	Rb	37	Sr	38	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	
	5s	1	5s	2	5s	1	5s	2	5p	1	5p	2	5p	3	5p	4	5p	5	
	Остов	36	Остов	36	Остов	46	Остов	46	5s	2	5s	2	5s	2	5s	2	5s	2	
				Остов	46	Остов	46	Остов	46	Остов	46	Остов	46	Остов	46	Остов	46	Остов	46
6 период	Цезий		Барий		Золото	Ртуть	Таллий	Свинец	Висмут	Полоний	Астат								
	Cs	55	Ba	56	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	
	6s	1	6s	2	6s	1	6s	2	6p	1	6p	2	6p	3	6p	4	6p	5	
	Остов	54	Остов	54	Остов	78	Остов	78	6s	2	6s	2	6s	2	6s	2	6s	2	
				Остов	78	Остов	78	Остов	78	Остов	78	Остов	78	Остов	78	Остов	78	Остов	78

ЭНЕРГИЯ ВНУТРИ АТОМНОГО ОСТОВА

А как изменение волновой функции валентного электрона внутри атомного остова влияет на энергетическое состояние этого электрона? Ответ на этот вопрос основывается на важной идее, выдвинутой Херрингом.

Исходя из своих численных расчетов, он сделал вывод о том, что дополнительная осцилляция волновой функции валентного электрона, связанная с добавочным узлом, приводит к появлению у валентного электрона добавочной кинетической энергии в те периоды времени, когда он находится внутри атомного остова. Он установил, что эта добавочная кинетическая энергия (которая всегда положительна) почти в точности компенсируется большой отрицательной потенциальной энергией, приобретаемой электроном при приближении к ядру, когда он попадает в область остова. Следовательно, размер остова слабо влияет на энергию валентного электрона вне остова, так как полная энергия электрона внутри остова всегда приблизительно равна нулю.

В 1939 г. Херрингу удалось объяснить, почему твердый бериллий, имеющий в общей сложности четыре электрона (в том числе два валентных), является плотноупакованным металлом. Спустя девять лет Херринг и Фрэнк Герман из Колумбийского университета изучили структуру алмаза, решив волновое уравнение; вычисления проводились при помощи ранней модели электронной цифровой вычислительной машины. С другой стороны, при более поздних попытках применить метод Херринга, он оказался неспособным объяснить измеренные различия в энергии электронов, которые отличают углерод от кремния и германия — более тяжелых элементов, занимающих ту же колонку периодической таблицы.

С современных позиций легко понять, что эти трудности связаны с методом решения волнового уравнения для изолированного атома, начиная от внутренних электронов. Для тяжелых элементов такой подход не позволяет воспользоваться простотой периодической таблицы. Но с 1957 по 1966 г. интернациональная группа ученых, занимающихся теоретической физикой твердого тела, развила новые методы, которые включали в себя идеи Херринга о компенсации энергии валентного электрона, но обошли многие трудности теоретического и вычислительного плана. Эти методы составили теорию псевдопотенциалов. В группу входили Д. Ф. Бассани из Римского университета, М. Х. Коэн из Чикагского университета, В. А. Харрисон из Стэнфордского университета, Дж. М. Займан из Бристольского университета, мы сами и многие другие.

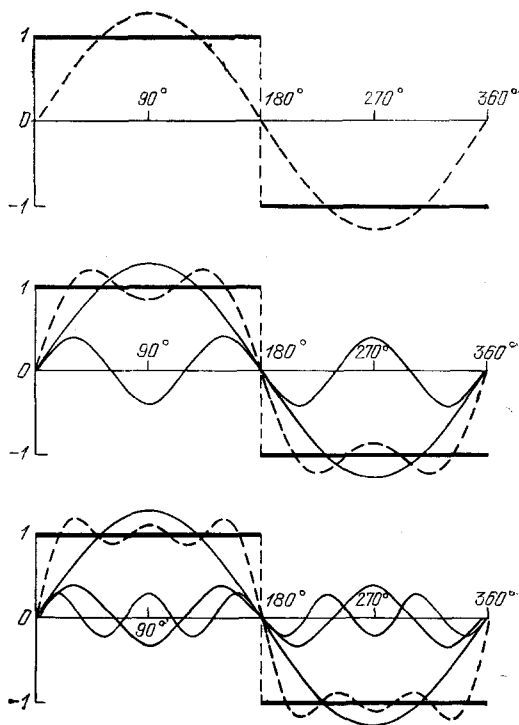
Вместо того, чтобы защищать свои методы чисто теоретически, новое поколение исследователей сосредоточило свои усилия на сравнении предсказаний их теории с экспериментальными данными в максимально возможном масштабе. Такие сравнения часто настолько сложны, что вначале группа надеялась лишь на скромный успех. К своему удивлению мы столкнулись с ситуацией, встречающейся в научной работе довольно редко: новая теория достигала успеха за успехом почти без труда. Новый метод позволил решить давно поставленные задачи, которые были не по силам прежним теориям, и предсказал некоторые особенности квантовой структуры твердых тел задолго до того, как они были обнаружены экспериментально. Экспериментальные подтверждения этой теории сыграли решающую роль в устранении различий в методологии, которые не могли быть ликвидированы другими путями. К 1970 г. теория псевдопотенциалов завоевала почти всеобщее признание и сегодня она является практически единственной квантовой теорией строения твердых тел.

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Ученые, входящие в состав новой группы, одними из первых начали проводить свои вычисления таким образом, чтобы в максимальной степени использовать все достоинства ЭВМ. Их вычислительные методы были нацелены на то, чтобы непосредственно оперировать с волновыми функциями валентных электронов, в то же время систематически и последовательно отбрасывая атомные остовы. Эти ученые поняли, что выводы Херринга

Рис. 3. С помощью фурье-анализа можно создать сколь угодно точное приближение формы волны путем наложения синусоидальных и косинусоидальных волн с определенными амплитудами и частотами.

В теории псевдопотенциалов электронные волны представляются их фурье-компонентами (синусоидальными и косинусоидальными волнами) из-за простоты, с которой можно оперировать фурье-разложениями волн при работе на ЭВМ. На рисунках прямоугольная волна, которую нужно аппроксимировать, представлена жирной линией; тонкие линии на двух нижних рисунках изображают фурье-компоненты, которые образуют данное приближение. Штриховые линии получены сложением фурье-компонент в каждой точке; три рисунка показывают, как три первых этапа аппроксимации по методу Фурье сходятся к форме прямоугольной волны. (Штриховая волна на верхнем рисунке — это единственная фурье-компонента приближения первого порядка.) На практике для описания электронной волны использовались от 4 до 1000 синусоидальных и косинусоидальных волн.



о компенсации энергии в области остова атома можно использовать лучшим образом, если их принять во внимание с самого начала, а не применять последовательно при вычислении волновых функций электронов атомного остова. Новый метод рассматривает движение валентного электрона под действием «атома», называемого псевдоатомом, который обладает положительным зарядом, небольшим по сравнению с зарядом ядра. Заряд псевдоатома равняется остатку от заряда ядра после частичной компенсации его зарядом электронов остова.

С математической точки зрения, особенно при работе с ЭВМ, удобно определять волновую функцию электрона, рассматривая изменение импульса электронной волны при рассеянии ее псевдоатомом. В классической физике импульс частицы равен произведению ее массы на скорость. Мысль о том, что подобную величину можно определить и для волны, может показаться странной. Тем не менее, в волновой механике импульс волны определяется направлением распространения волны и волновым числом, т. е. числом колебаний, приходящимся на единицу длины.

На практике рассеяние электрона описывается через рассеяние каждой из составляющих его волн, или фурье-компонент. Согласно теореме, впервые доказанной французским математиком Ж. Б. Фурье, почти любая периодическая функция задается суперпозицией простых синусоидальных и косинусоидальных волн с различными амплитудами и частотами, интер-

ферирующих друг с другом (рис. 3). И наоборот, волну сложной формы можно разложить на синусоидальные и косинусоидальные компоненты. Затем с ними можно выполнить математические операции, и из вновь образованных компонент можно составить новую волну. Во многих случаях форму полученной волны трудно выразить математически каким-либо другим образом.

За исключением случая, когда данная фурье-компонента целиком рассеивается в одном направлении, закон сохранения заряда требует, чтобы амплитуда любой рассеянной волны была меньше, чем амплитуда падающей волны. Отношение амплитуд рассеянной и падающей волн называется степенью рассеяния. Физики, изучающие квантовую теорию, при решении волнового уравнения теперь используют величину, являющуюся мерой степени рассеяния отдельной фурье-компоненты волны валентного электрона одним атомным остовом. Эта величина называется псевдопотенциалом электрона.

ИМПУЛЬС ФЕРМИ

Может показаться, что степень рассеяния и, следовательно, псевдопотенциал, должны зависеть от импульса как падающей, так и рассеянной волн. Если бы волны были классическими, а не квантовомеханическими, или если бы энергия электрона была велика, дело обстоит бы именно так. Но квантовая природа системы и относительно небольшая величина электронного возбуждения в твердых телах резко уменьшают количество информации, необходимой для описания рассеяния валентных электронов псевдоатомами.

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга положение и импульс частицы нельзя определить одновременно с неограниченной точностью. Чем точнее мы знаем положение частицы, тем с большей неопределенностью известен ее импульс, и наоборот. Когда валентные электроны заключены в конечном объеме, как, например, в твердых телах, можно вычислить их среднюю плотность и, следовательно, объем пространства, приходящийся в среднем на один электрон. Поэтому, исходя из принципа неопределенности, можно оценить неопределенность в задании импульса любого электрона в твердом теле: величина импульса ограничена с одной стороны нулем, а с другой — максимальным значением, известным, как импульс Ферми (названным по имени Энрико Ферми).

Электронные волны подчиняются также квантовомеханическому ограничению, называемому принципом Паули. Принцип Паули утверждает, что в любой системе только два электрона могут обладать одним и тем же импульсом. Более того, импульс электрона квантуется: он может принимать лишь отдельные дискретные значения. Поэтому, когда электроны заключены в некотором заданном объеме, их импульсы должны быть распределены между всеми возможными дискретными состояниями от низшего, или основного, состояния до состояния, соответствующего импульсу Ферми. В общем случае нельзя установить, какое из состояний занято данным электроном. Если бы состояние электрона было точно известно, то неопределенность его положения была бы максимальна: он мог бы находиться где угодно.

Но даже не зная состояний отдельных электронов, можно показать, что рассеяние электронной волны псевдоатомом — это относительно редкое событие. Предположим, что валентные электроны заключены в коробке тех же размеров, что и твердое тело, но псевдоатомы из коробки удалены. Импульсы электронов тогда были бы распределены между всеми возможными значениями от основного состояния до импульса Ферми, но электронные волны не рассеивались бы атомами.

КВАНТОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСА

Теперь предположим, что псевдоатомы вновь внесены в коробку. Электронные волны рассеиваются псевдоатомами и стоячие волны образуются таким образом, чтобы энергия системы с новой конфигурацией была минимальна. Но при рассеянии изменяется направление распространения электронной волны и, таким образом, изменяется импульс электрона. Так как состояния со всеми возможными значениями импульса между основным состоянием и импульсом Ферми полностью заняты, то единственный способ, при котором может измениться импульс электронной волны, заключается в переходе из одного занятого состояния с импульсом меньшим, чем импульс Ферми, в свободное состояние выше уровня Ферми.

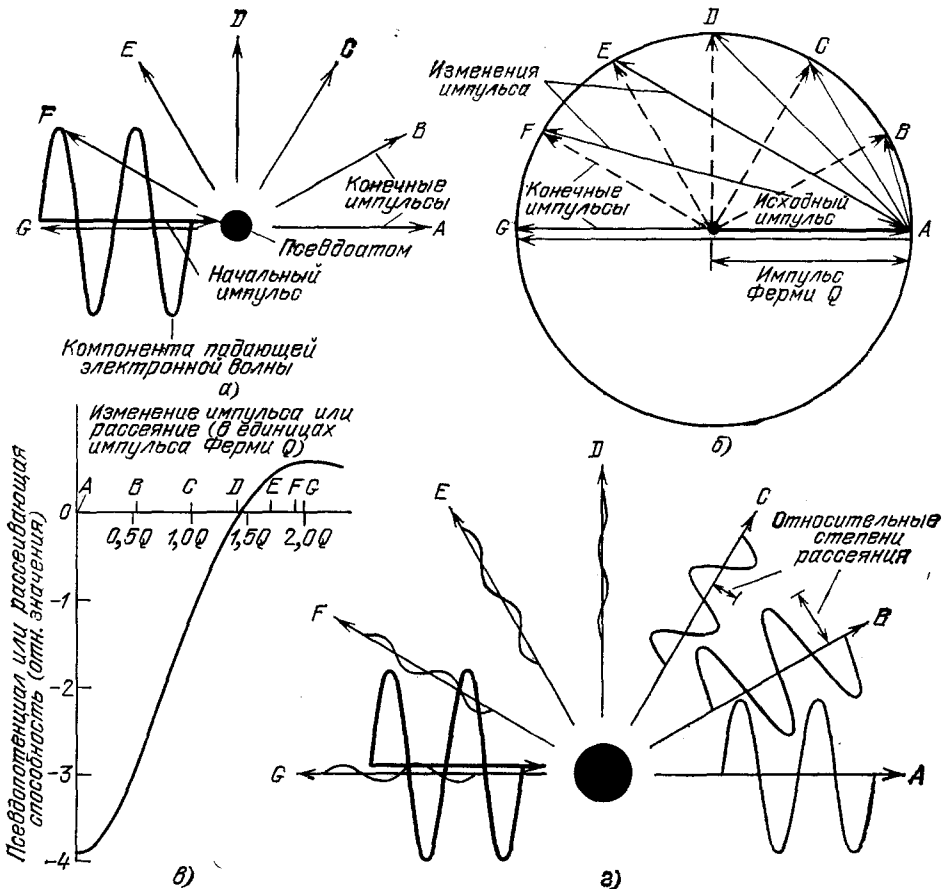


Рис. 4. Псевдопотенциал можно понимать как общую рассеивающую способность атома в кристалле.

Псевдопотенциалом определяется эффективность, с которой атом преобразует импульс отдельной фурье-компоненты электронной волны в некоторый заданный конечный импульс. Импульс волны в квантовой механике задается направлением ее распространения и числом осцилляций волны, приходящихся на единицу длины. При низкой энергии существенны лишь изменения импульса электронной волны, связанные с изменением направления распространения волны (а). Из-за квантово-механических ограничений, накладываемых на допустимые значения импульса электрона, начальный и конечный импульсы рассеиваемых волн приблизительно равны по величине (но не по направлению) импульсу Ферми твердого тела. Если импульсы падающей волны (сплошная жирная линия) и рассеянной волны (штриховые линии) представить в виде векторов с общим началом (б), то изменение импульса, вызванное рассеянием, может быть представлено векторной разностью векторов импульса падающей и отраженной волн (сплошные тонкие линии). Псевдопотенциал зависит только от изменения импульса компоненты электронной волны; поэтому его можно изобразить графически как функцию длины тонких линий. График рис. в) показывает вид псевдопотенциала, или рассеивающей способности, атомов алюминия в твердом теле. Рассеивающая способность — это отношение амплитуды рассеянной волны к амплитуде падающей волны. Поэтому относительные величины амплитуд рассеянных компонент электронных волн в алюминии могут быть определены из графика и представлены в виде волн, рассеянных в различных направлениях (г).

В твердом теле величина импульса электрона в результате рассеяния может изменяться лишь незначительно: вне остова псевдоатома направление распространения электронной волны может существенно варьироваться, но количество колебаний на единицу длины меняется мало. Таким образом, значительную роль при рассеянии вне остова играют лишь малые изменения импульса, связанные с изменением направления распространения волны, заключающиеся в возбуждении электронной волны из состояния с импульсом, несколько меньшим импульса Ферми, в состояние с импульсом, немного превышающим импульс Ферми. Действительно, оказывается, что рассеивающая способность отдельного псевдоатома вовсе не должна зависеть от начального и конечного направлений распространения волны. Вместо этого, она прежде всего зависит от разности углов между этими двумя направлениями. Зависимость лишь от одной величины, а не от двух, может сильно упростить вычисления.

Как начальный, так и конечный импульсы электронной волны можно представить в виде векторов, т. е. величин, характеризующихся как численным значением, так и направлением. Каждый вектор имеет величину, почти равную импульсу Ферми, а различие в их направлениях может меняться от нуля до 180° . Изменение импульса электронной волны при ее рассеянии также можно представить в виде вектора. Его величина меняется от нуля до удвоенного импульса Ферми (рис. 4). Поэтому степень рассеяния вне псевдоатома должна быть определена лишь для значений импульса между нулем и удвоенным импульсом Ферми. Опять мы добиваемся большого упрощения вычислений. Изменение степени рассеяния при изменении импульса является удобным математическим средством представления формы псевдоатома в пространстве.

Какова связь между изменением импульса электронной волны и рассеивающей способностью псевдоатома внутри атомного остова? Из-за принципа Паули валентные электроны не могут находиться в энергетических состояниях, занятых электронами остова. Соответственно в местах, где плотность зарядов электронов остова максимальна, волновая функция валентного электрона имеет узлы. Таким образом, волновая функция валентного электрона осциллирует в области остова с большей частотой, что указывает на возрастание импульса электрона. В области остова импульс волны значительно изменяется. Но с другой стороны энергия валентного электрона, находящегося внутри остова, приблизительно равна нулю. Это может быть отражено в псевдопотенциале плавной экстраполяцией к нулю энергии для тех изменений импульса, которые соответствуют области внутри псевдоатома. Физически это эквивалентно предположению, что как бы сильно ни изменялась падающая волна в области остова, амплитуда рассеянной волны вне остова равняется нулю: волна валентного электрона слабо рассеивается в результате взаимодействия с атомным остовом.

РАССЕЯНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

Псевдопотенциал особенно удобен для описания структуры простых кристаллических твердых тел, таких, как простейшие металлы и полупроводники. Действительно, иногда проще определить псевдопотенциал для кристалла, чем для изолированного атома. Рассеяние электронных волн в кристалле чрезвычайно чувствительно к углу между падающей и рассеянной волнами. Как мы отмечали выше, атомы, лежащие в одной плоскости, рассеивают падающую волну подобно полупрозрачному зеркалу. В кристалле упорядоченное расположение атомов создает параллельные плоскости в определенных направлениях.

При попадании волнового фронта на плоскость, образованную атомами, часть волны отражается, а часть проходит к следующей плоскости.

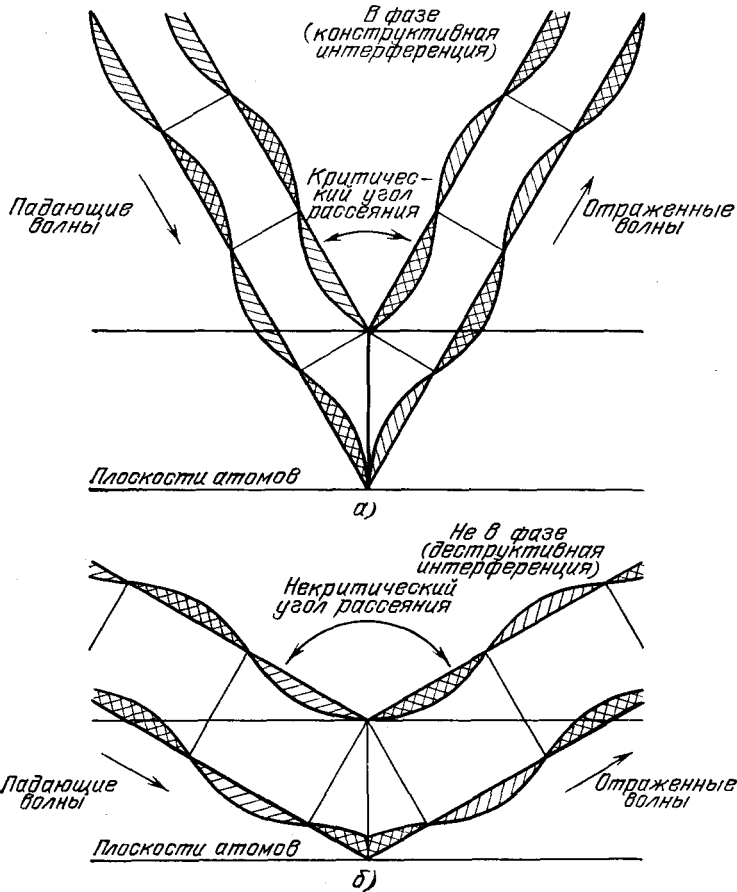


Рис. 5. Брэгговская дифракция — это рассеяние волн параллельными плоскостями атомов в кристалле.

Когда электронная волна пересекает одну из плоскостей атомов, часть волны отражается, а часть проходит дальше. Поэтому волна, падающая на ряд параллельных плоскостей атомов, может быть отражена не только вдоль одного направления. Если направление распространения, длина падающей волны и расстояние между атомными плоскостями таковы, что разность хода кратна длине волны, то отраженные от различных плоскостей волны оказываются в фазе и интерferируют конструктивно (а). Для других углов падения интерференция деструктивна и амплитуды волн, отраженных от разных плоскостей, взаимно уничтожаются (б). Таким образом, рассеяние электронных волн кристаллом проще, чем рассеяние волн отдельным атомом, который рассеивает волны во всех направлениях. Псевдопотенциал необходимо вычислить лишь для критических углов рассеяния.

После этого часть прошедшей волны отражается от второй плоскости и проходит обратно через первую плоскость, где она интерферирует с первой отраженной волной (рис. 5). Если длина волны, расстояние между двумя плоскостями и угол между плоскостями и падающей волной таковы, что разность пройденных двумя волнами путей равна целому числу длин волн, то интерференция конструктивная. Когда множество плоскостей расположены параллельно друг другу, углы между падающей волной и плоскостями, необходимые для усиливающей интерференции, определены очень жестко; при любых других углах интерференция деструктивная.

Это явление называется брэгговской дифракцией, в честь английского физика сэра Вильяма Генри Брэгга и его сына Вильяма Лоренса Брэгга, исследовавших рассеяние рентгеновских лучей кристаллами. Критические углы брэгговской дифракции соответствуют критическим значениям изменения импульса при рассеянии электронной волны. Такие критические рассеяния, зависящие лишь от взаимной ориентации различных наборов

параллельных атомных плоскостей, являются единственными процессами рассеяния, имеющими какое-либо значение для определения волновой функции в кристалле. В историческом контексте это упрощение сыграло

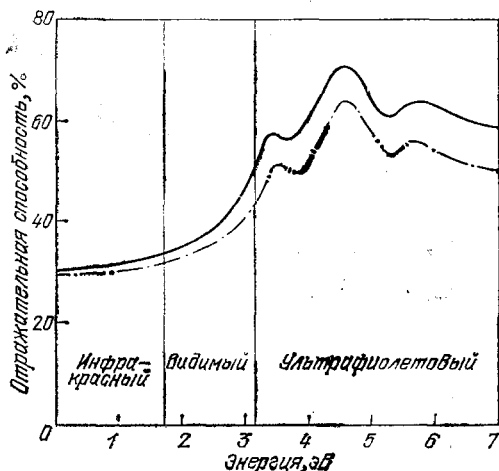


Рис. 6. Оптическая отражательная способность — это мера реакции вещества на падающее на него излучение, это — часть полной энергии излучения с данной длиной волны, которая отражается веществом.

На графике представлены экспериментальные значения отражательной способности кристаллического кремния для широкого диапазона длин волн, или энергий, падающего излучения (сплошная кривая). Значения отражательной способности, предсказанные теорией псевдопотенциалов, изображены в той же системе координат (пунктирная кривая). Хотя согласие между двумя кривыми поразительно, масштаб недостаточно мал для того, чтобы передать десятки тонких деталей отражательной способности и других оптических свойств, которые были впервые предсказаны на основе подобных вычислений, а затем обнаружены экспериментально.

важную роль. Например, в случае алюминия необходимо знать лишь две величины критического рассеяния для описания волновой функции 10^{23} валентных электронов. Этот результат существенно проще, чем то множество страниц цифр, которые понадобились Хартри для публикации результатов, полученных им для электронов отдельного атома алюминия.

Псевдопотенциалы, или рассеивающие способности, соответствующие критическим рассеяниям, могут быть выражены как разности электронных энергий. Эти энергии могут быть определены экспериментально, точно так же, как они определяются для газов при пропускании света через тонкий срез кристалла и наблюдении спектральных полос, или цветов, пропущенного света. Подобную информацию можно получить и отражая свет от толстых пластин кристаллов. Таким образом, значения псевдопотенциала экспериментально определяются для всех критических рассеяний, для которых изменение импульса меньше или приблизительно равно удвоенному импульсу Ферми. После этого можно причислить волновые функции валентных электронов кристалла. Полученные этим методом волновые функции достаточно точны, чтобы служить основой для вычислений методом теории возмущений. При этом результаты быстро сходятся к решениям волнового уравнения для многих структурных фаз, в которых может находиться твердое тело.

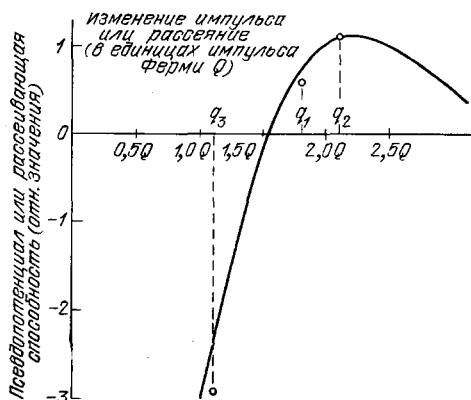
ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

В металле, подобном алюминию, имеются два критических изменения импульса, вызванных рассеянием; они обозначаются, как q_1 и q_2 . Волновые функции, вычисленные из этих процессов, указывают на то, что состояние с минимальной энергией для атомов алюминия соответствует плотной упаковке, при которой каждый атом имеет 12 ближайших соседей. С другой стороны, в полупроводнике, таком как кремний, каждый атом находится в центре тетраэдра и имеет лишь 4 ближайших соседа. Меньшая плотность тетраэдрической структуры приводит к возникновению третьего набора параллельных атомных плоскостей и, таким образом, к возникновению третьего критического рассеяния q_3 . Псевдопотенциал, соответствующий q_3 , в кремнии сравнительно велик и сильно влияет на окончательное рассеяние электронов. Получающееся в результате изменение

волновой функции электронов стремится сконцентрировать электронный заряд вдоль тетраэдрических связей. Традиционно считается, что каждый атом в такой связи вместе с соседним атомом обладает двумя валентными электронами, и поэтому связь называется ковалентной.

Рис. 7. Рассеивающая способность изолированных атомов кремния в газе (сплошная линия) сравнивается с их рассеивающей способностью в случае, когда они упорядочены в твердом теле (кружки).

Изменение импульса q_1 , q_2 и q_3 — это изменение, вызванное брэгговской дифракцией электронных волн тремя системами параллельных плоскостей атомов в кристалле. Причина различий между рассеивающей способностью в газе и рассеивающей способностью в твердом теле заключается в основном в перераспределении валентного заряда, происходящем, когда атомы связываются вместе в твердое тело.



Сравнение относительных величин псевдопотенциалов для q_1 и q_3 в данном веществе позволяет точно предсказать тип связи, которая установится в этом веществе. Это сравнение может быть более наглядным, чем объяснение различных возможных связей, которое дает структурная химия. Элементы с четырьмя валентными электронами, расположенные в одном столбце периодической таблицы, образуют кристаллы, которые являются либо полупроводниками с тетраэдрической структурой, либо плотноупакованными металлами. И углерод, и кремний, и германий имеют тетраэдрическую структуру и являются полупроводниками; свинец же — это металл с плотной упаковкой атомов. Олово имеет две стабильные формы: оно является белым металлом при высокой температуре и полупроводником серого цвета с тетраэдрической структурой при низкой температуре. Существование двух кристаллических форм олова было особенно трудно объяснить в рамках понятий структурной химии. Но эта задача легко решается на языке псевдопотенциалов.

Большая часть связующих сил в кристаллах с тетраэдрической структурой обусловлена величиной критического рассеяния q_1 . Но из-за геометрических соотношений между параллельными плоскостями, на которых происходит рассеяние q_1 , и плоскостями, на которых происходит рассеяние q_3 , два последовательных рассеяния q_3 приводят к тому же эффекту, что и рассеяние q_1 (рис. 8). Таким образом сила связи определяется суммой величины рассеяния q_1 и квадрата величины рассеяния q_3 . Если суммарное рассеяние достаточно велико, то атомы вещества образуют ковалентную связь.

В углероде, кремнии и германии псевдопотенциалы, соответствующие как рассеянию q_1 , так и квадрату рассеяния q_3 , положительны, и, поэтому, суммарная величина рассеяния достаточно большая для образования ковалентной связи. В свинце же эти две компоненты псевдопотенциала имеют противоположные знаки и стремятся компенсировать друг друга. Величина рассеяния недостаточна для образования ковалентной связи, и, поэтому, свинец является металлом. В олове псевдопотенциал, соответствующий q_1 , приблизительно равняется нулю. Поэтому величина рассеяния настолько близка к точному значению критического рассеяния, необходимого для образования ковалентной связи, что изменение температуры может привести к изменению кристаллической структуры вещества.

Простота, с которой теория псевдопотенциалов объяснила различие структур серого и белого олова, характерна. Так же просто с ее помощью объясняются многие другие явления. Псевдопотенциалы и связанные с ними элементарные математические выражения доказали как свою

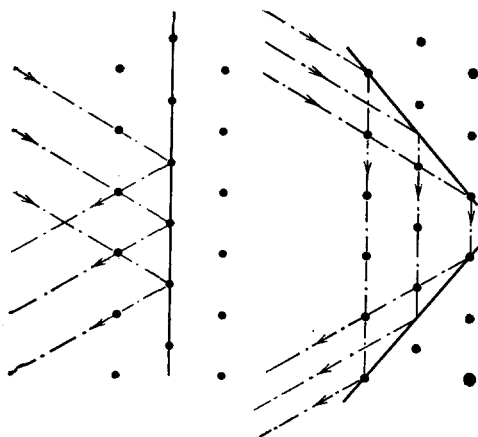


Рис. 8. Упорядоченно расположенные в кристалле атомы рассеивают электронные волны так, как будто волны отражаются от плоскостей, проходящих через атомы.

При определенных конфигурациях атомов комбинационное рассеяние на двух или нескольких плоскостях может усиливать рассеяние на одной отдельной плоскости. Среди элементов, атомы которых расположены в вершинах тетраэдров, таких, как кремний, усиление рассеяния типа q_1 , показанного на рисунке слева, рассеянием типа q_2 , показанным справа, может приводить к образованию сильной ковалентной связи между атомами. Такие связи не дают электронам по всему объему вещества, подобно тому, как это могут делать электроны в металлах — электрических проводниках. Именно поэтому кремний — полупроводник, а не металл.

простоту, так и способность давать правильные количественные предсказания. По этой причине теория псевдопотенциалов превратилась в новый язык для теоретиков, работающих в области физики твердого тела. Диапазон свойств веществ, описываемых на языке псевдопотенциалов, к настоящему времени стал столь широким, что этот язык, вероятно, единственный, который подходит для квантовомеханического описания поведения электронов в веществе.

БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сейчас псевдопотенциалы получены для большинства элементов периодической таблицы. Они одинаково хорошо описывают химическую связь в сплавах и в твердых бинарных соединениях. В таком соединении атомы различных элементов притягивают валентные электроны с различной силой, и поэтому зарядовая плотность валентных электронов больше вблизи атомов одного из элементов. В этом случае связь образуется частично за счет электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами. Доля такой связи в общей химической связи в соединении называется степенью ионизации вещества. Остальная энергия связи по своей природе может быть обусловлена или металлической, или ковалентной связями. Они вызваны, так же как и связь между атомами одного элемента, предпочтительностью такого распределения зарядовой плотности, при котором общая энергия твердого тела минимальна.

Степень ионизации химической связи в кристалле может быть выражена через разности псевдопотенциалов двух атомов, вычисленные при определенных критических изменениях импульса, вызванных рассеянием на плоскостях решетки. (Для проверки данного положения можно рассмотреть, как образуется связь между двумя атомами одного и того же элемента. В этом случае легко видеть, что когда разность псевдопотенциалов двух атомов равна нулю, степень ионизации связи также равняется нулю: сдвиг валентных электронов невозможен.) Сила ковалентной или металлической связи может быть выражена через сумму псевдопотенциалов двух атомов.

Вычисления волновых функций электронов в частично ионных, частично ковалентных телах через псевдопотенциалы показывают, что максимальная плотность заряда валентных электронов расположена вдоль

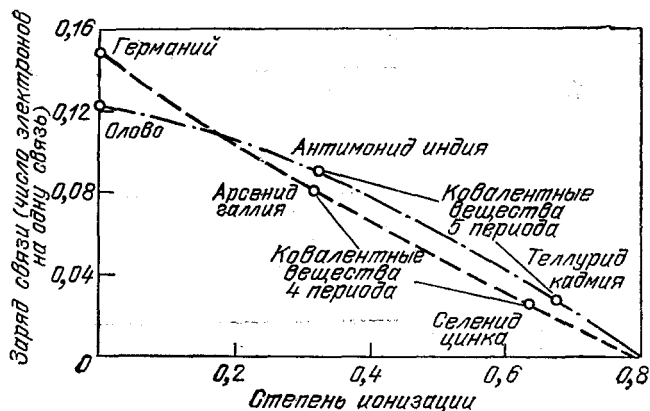


Рис. 9. Степень ионизации химической связи определяется долей энергии ионной связи в общей энергии связи.

Теория псевдопотенциалов позволяет вычислить заряд связи, т. е. электронный заряд, избыточный по сравнению с «фоновым» зарядом, присутствующим между двумя ковалентно связанными атомами. На рисунке заряд связи отражен в зависимости от степени ионизации связи для шести ковалентных веществ. В одноэлементных твердых телах германии и олове нет смещения заряда, так как два идентичных атома одинаково притягивают валентные электроны. Поэтому степень ионизации связи равняется нулю, а заряд связи максимален. При образовании бинарных соединений из элементов, расположенных слева и справа от германия и олова в периодической таблице элементов, степень ионизации возрастает, а заряд связи уменьшается. Если экстраполировать к нулевому значению заряд связи для ковалентных соединений, составленных из элементов одного и того же периода таблицы, то соответствующее значение степени ионизации будет равняться примерно 0,79. Это значение хорошо согласуется с критической величиной степени ионизации вдоль прямой линии, проведенной на рис. 12. Таким образом, теория псевдопотенциалов предсказывает интуитивно ясный переход от ковалентной к ионной связи при равном нулю заряде связи.

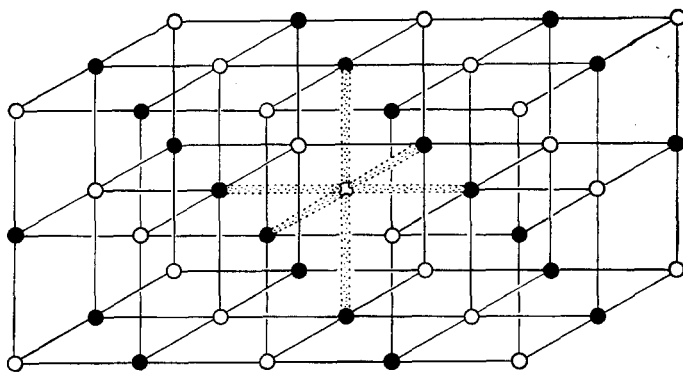


Рис. 10. Шестикратная координация — это конфигурация решетки бинарных соединений, таких, как хлорид натрия (поваренная соль), в которых связи между атомами обусловлены переносом электронного заряда от одного атома к другому.

Смещение заряда приводит к возникновению притяжения между двумя противоположно заряженными ионами. Каждый атом в кристалле связан с шестью ближайшими соседями. Связи называются ионными связями.

направления связи между двумя атомами, а не вблизи одного из них. Таким образом, можно определить заряд, называемый зарядом связи: это величина заряда в области между связанными атомами, избыточная по сравнению с величиной заряда, полученной суперпозицией плотностей зарядов изолированных атомов тех же элементов.

Оказывается, что всегда, когда заряд связи, предсказанный теорией псевдопотенциалов, больше нуля, бинарный состав, имеющий в среднем по четыре валентных электрона на атом, образует ковалентные связи с тетраэдрической структурой алмаза или кремния. Но как только вычисленный с помощью теории псевдопотенциалов заряд связи обращается

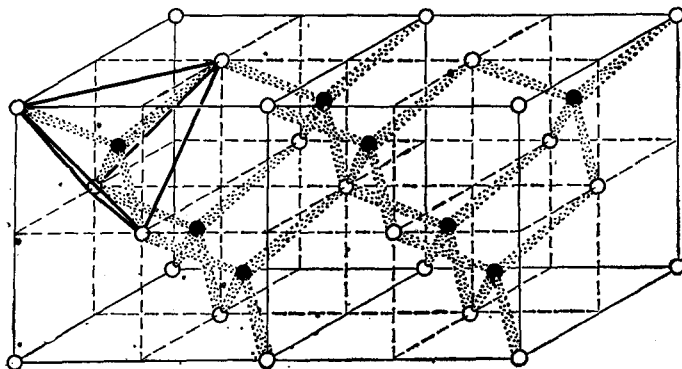


Рис. 11. Четырехкратная, или тетраэдрическая, координация — это конфигурация решетки бинарных соединений, таких, как арсенид галлия, образующих ковалентные связи.

При ковалентной связи смещение электронного заряда между двумя атомами недостаточно для образования ионной связи, и вместо этого заряд скапливается в пространстве между атомами. Каждый атом в кристалле, обозначенный темным кружком (соответствующий одному из элементов в соединении), находится в центре тетраэдра и связан с четырьмя другими атомами, обозначенными светлыми кружками (соответствующими второму элементу в соединении), расположенными в вершинах тетраэдра. Один такой тетраэдр выделен жирными линиями. Аналогично каждый «белый» атом расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся четыре «черных» атома. Структура может быть описана как кубическая решетка: «белые» атомы находятся в вершинах и в серединах сторон кубов, обозначенных тонкими линиями, в то время, как «черные» атомы расположены в центрах половины тех кубов (обозначенных штриховыми линиями), на которые делятся большие кубы.

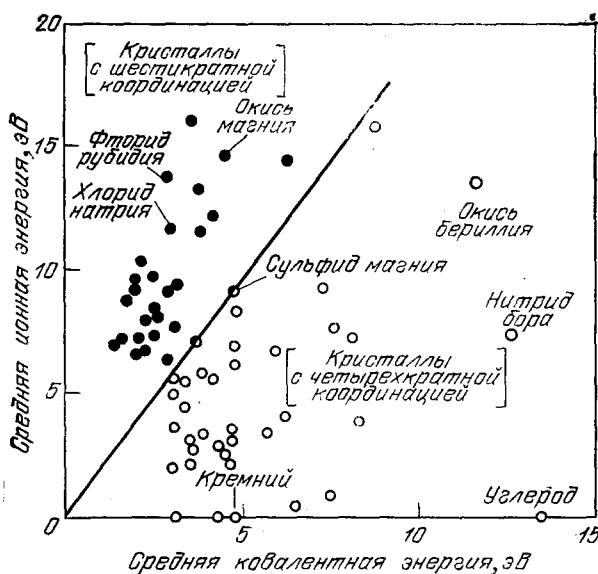


Рис. 12. Октетные твердые тела — это вещества, в которых на каждую пару атомов приходится по восемь валентных электронов, ответственных за образование химических связей.

Положение каждой точки на графике, соответствующей определенному октетному составу, определяется величинами ковалентной и ионной энергий, которые могут быть определены для каждой химической связи из атомных псевдопотенциалов. Ионные твердые тела с шестикратной координацией изображены темными кружками; ковалентные соединения, имеющие тетраэдрическую структуру с четырехкратной координацией, изображены светлыми кружками. Два вещества, которые могут иметь любую из этих структур, изображены наполовину закрашенными кружками. Согласно теории псевдопотенциалов, когда отношение величины ионной энергии к величине ковалентной энергии связи больше, чем отношение, определяемое наклоном линии, конфигурация атомов в кристалле изменяется от структуры с четырехкратной координацией к структуре с шестикратной координацией. Из графика видно, что теория псевдопотенциалов предсказывает атомные конфигурации более чем 60 октетных твердых тел.

в нуль, тетраэдрическая структура больше не образуется. Вместо нее возникает ионная решетка, в которой каждый атом имеет шесть ближайших соседей вместо четырех (рис. 9). Структуры более чем 60 бинарных соединений типа $A^N B^{8-N}$ (индексы указывают на число валентных электронов) были правильно предсказаны, исходя из теории псевдопотенциалов. Для этого вычислялись энергии ковалентной и ионной связи.

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ТЕОРИИ

Пожалуй, самая замечательная черта теории псевдопотенциалов — это возможность ее непрерывного развития с возраставшим физической и математической сложности. Такое развитие позволило теоретикам, специалистам в области псевдопотенциалов, при описании квантовой структуры вещества не упускать из виду ни технических деталей, ни основополагающих физических проблем. Обращая особое внимание на упрощение описания основных понятий, теория оказалась впереди и при быстром развитии численного анализа, связанного с развитием ЭВМ. Мы можем упомянуть лишь о некоторых из последних достижений теории.

Она была главным теоретическим методом исследования свойств поверхностей твердых тел. На поверхностях и границах упорядоченная картина связей существенно нарушается, и возникающее в результате этого перераспределение плотности электронного заряда может оказывать влияние на связи между атомами на глубине в несколько атомных слоев внутри вещества. Дж. А. Аппельбаум и Д. Р. Хамман из лабораторий Белла, Дж. Р. Челиковски, С. Г. Лоуи и М. Шлютер из Калифорнийского университета в Беркли и К. Пандий из исследовательского центра имени Томаса Дж. Ватсона корпорации ИБМ описали структуры состояний с нарушенными связями и других электронных состояний на поверхностях веществ. Ими также были теоретически объяснены свойства границ между металлами и полупроводниками и между двумя полупроводниками. Понимание свойств таких границ важно для создания многих электронных устройств.

В течение последних двух лет Минг Танг Ин и один из нас (Коэн) в Беркли, а также другие физики вычислили общую энергию полупроводников с точностью около 0,02 эВ на атом для различных плотностей или объемов. Эти вычисления позволили лучше понять такие явления, как нестабильность структуры серого и белого олова. При проведении аналогичных вычислений для других веществ можно изучать подобные фазовые превращения при экстремальных температурах и давлениях. Например, кремний при комнатной температуре и нормальном давлении имеет тетраэдрическую структуру, а при давлениях, сравнимых с давлениями в мантии Земли, он приобретает более плотную металлическую структуру. Вычисленное давление, при котором происходит фазовый переход, довольно хорошо согласуется с экспериментально определенным значением. Псевдоатомный подход позволил теоретикам вычислять свойства как легких, так и тяжелых элементов, а также ковалентных, ионных и металлических соединений во всей периодической таблице намного точнее, быстрее и увереннее, нежели они могли это делать при расчетах свойств какого-нибудь легкого элемента 25 лет назад. Пятьдесят лет назад считалось, что атомная физика — это единственная область науки, где достаточно хорошо поняты квантовые взаимодействия. Изучение квантовой механики вещества сегодня, как с точки зрения концепций, так и практически, проще, чем изучение электронной структуры атомов, имеющих более чем одну возможную конфигурацию валентных электронов. Благодаря всемирному сотрудничеству в работах над теорией псевдопотенциала, алхимия, бывшая ранее черной магией науки о веществе, уверенно встает на путь превращения в одну из наиболее хорошо развитых областей человеческого познания.

ЛИТЕРАТУРА

- Harrison W. A. Pseudopotentials in the Theory of Metals. — W. A. Benjamin, 1966.
Heine W. — Sol. State Phys., 1970, v. 24, p. 1.
Phillips J. C. — Phys. Today, 1970, v. 23, No. 2, p. 23; Bonds and Bands in Semiconductors. — N. Y.: Academic Press, 1973.
Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. — N. Y.: J. Wiley and Sons, 1976.
Cohen M. L. — Phys. Today, 1979, v. 32, No. 7, p. 40.

