

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Амурский государственный университет»**

Кафедра ФИЗИКИ

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Основной образовательной программы по направлению подготовки
010900.68 – Прикладные математика и физика

Благовещенск 2012

УМКД разработан профессором кафедры ФИЗИКИ Ваниной Еленой Александровной

Рассмотрен и рекомендован на заседании кафедры ФИЗИКИ

Протокол заседания кафедры от «__» _____ 2012 г. № _____

И.о.зав. кафедрой _____ / _____ /
(подпись) (И.О. Фамилия)

УТВЕРЖДЕН

Протокол заседания УМС направления подготовки 010900.68 – «Прикладные математика и физика»

от «__» _____ 201__ г. № _____

Председатель УМСМ _____ / Е.А. Ванина/
(подпись) (И.О. Фамилия)

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель освоения дисциплины «Прикладные математика и физика»- изучение теоретических основ физики металлов, полупроводников и диэлектриков.

Задачи дисциплины:

- 1) изучение основных принципов и законов физики металлов, полупроводников и диэлектриков и их математического выражения;
- 2) знакомство с основными физическими явлениями, методами их наблюдения и экспериментального исследования в физике металлов, полупроводников и диэлектриков.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП ВПО:

Дисциплина «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков» в структуре рабочей программы ООП ВПО находится в цикле М.2.В.ДВ.3.1 профессионального цикла, дисциплины по выбору.

Для освоения дисциплины необходимо знать:

- 1) общую физику;
- 2) статистическую физику;
- 3) математический анализ;
- 4) дифференциальные уравнения;
- 5) квантовую теорию;
- 6) тензорный и векторный анализ.

3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате освоения дисциплины «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков» студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать:

основные понятия, закономерности физики металлов, полупроводников и диэлектриков;

применимость физических моделей и гипотез в физике металлов, полупроводников и диэлектриков.

2) Уметь:

пользоваться основными физическими приборами, ставить и решать простейшие экспериментальные задачи, обрабатывать, анализировать и оценивать полученные результаты;

строить и использовать для изучения этих моделей доступный ему математический аппарат, включая методы вычислительной математики.

3) Владеть:

методами количественного формулирования и решения задач в физике металлов, полупроводников и диэлектриков.

В процессе освоения данной дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие общекультурные и профессиональные компетенции:

способность использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области математики и естественных наук (ОК-1);

способность формулировать устно и письменно свою точку зрения, владеть навыками ведения научной и общекультурной дискуссий на русском и английском языках (ОК-4);

способность применять в своей профессиональной деятельности углубленные знания, полученные в соответствии с профильной направленностью (ПК-1);

способность самостоятельно осваивать новые дисциплины и методы исследований (ПК-3);

способность определять вместе с коллективом исполнителей направления собственной научной, технической или инновационной деятельности, выбирать подходы к решению конкретных исследовательских и (или) инновационных задач (ПК-7).

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков» составляет 108 часа, из них 36 аудиторных (18 часов лекционных, 18 часов лабораторных занятий), 36 часов самостоятельной работы, 36 часов для подготовки к экзамену.

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы			Формы текущего контроля
		Лекции (час.)	Лабораторные занятия (час.)	СРС (час.)	
1	Электропроводность диэлектриков	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
2	Поляризация диэлектриков Диэлектрические потери	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
3	Электропроводность металлов	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
4	Теплопроводность и теплоемкость металлов	2	2	4	Контроль посещаемости занятий. Контрольная работа по теме «Диэлектрики, металлы».
5	Статистика электронов и дырок в полупроводниках	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
6	Генерация и рекомбинация электронов и дырок Кинетические явления в полупроводниках	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
7	Контактные явления в полупроводниках	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
8	Рассеяние электронов и дырок в полупроводниках	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.
9	Оптические и фотоэлектрические явления в полу-	2	2	4	Контроль посещаемости занятий.

	проводниках				Контрольная работа по теме «Полупроводники»
	Итого	18	18	36	

5. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ И ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

5.1 Лекции

1. Электропроводность диэлектриков.

Объемное сопротивление участков изоляции различной конфигурации. Электропроводность кристаллических диэлектриков. Ионная и молионная электропроводность диэлектриков. Определение природы носителей заряда в твердых диэлектриках. Электропроводность оксидных пленок на вентильных металлах. Электропроводность газов. Зависимость удельного сопротивления диэлектриков от различных факторов. Поверхностная электропроводность диэлектриков.

2. Поляризация диэлектриков. Диэлектрические потери.

Диэлектрическая проницаемость. Поляризованность. Диэлектрическая восприимчивость. Полярные и неполярные диэлектрики. Электронная, дипольная, ионная поляризация. Молярная поляризация диэлектрика. Молярная рефракция. Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов (от влажности, температуры, давления, напряжения). Диэлектрическая проницаемость смесей.

Угол диэлектрических потерь. Комплексная диэлектрическая проницаемость. Зависимость $\tan\delta$ от различных факторов. Диэлектрические потери при несинусоидальном напряжении. Пробой диэлектриков. Пробой газообразных диэлектриков. Пробой жидких диэлектриков. Пробой твердых диэлектриков. Электротепловой пробой.

3. Электропроводность металлов.

Общие понятия, лежащие в основе теории металлов. Концепция модели свободных электронов, длина свободного пробега. Предположения теории Друде. Статическая электропроводность металла. Высокочастотная проводимость.

Квазиклассическая модель динамики электронов. Уравнения движения в электрическом и магнитном полях. Эффективная масса. Кинетическое уравнение. Интеграл столкновений. Приближение времени релаксации. Проводимость в постоянном электрическом поле. Сдвиг поверхности Ферми.

4. Теплопроводность и теплоемкость металлов

Теплопроводность металлов. Закон Видемана-Франца. Термодинамические свойства свободного электронного газа. Основное состояние.

Применение распределения Ферми-Дирака. Теплоемкость электронного газа. Зоммерфельдовская теория проводимости в металлах. Нормальные моды и фононы. Теплоемкость решетки. Модели Дебая и Эйнштейна. Тепловое расширение металлов.

5. Статистика электронов и дырок в полупроводниках.

Статистика электронов и дырок в полупроводниках. Концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике. Температурная зависимость уровня Ферми. Статистика примесных состояний в полупроводниках. Концентрация электронов и температурная зависимость уровня Ферми в полупроводниках с одним типом примеси. Температурная зависимость концентрации носителей заряда и уровня Ферми в реальных полупроводниках. Вырожденные примесные полупроводники.

6. Генерация и рекомбинация электронов и дырок. Кинетические явления в полупроводниках.

Характеристики неравновесного состояния электронов и дырок в полупроводниках. Основные механизмы рекомбинации носителей заряда в полупроводниках. Основные механизмы генерации неравновесных носителей заряда в полупроводниках. Максвеллово

время релаксации. Уравнение непрерывности для полупроводников. Статистика рекомбинации Холла-Шокли-Рида. Зависимость времени жизни от положения уровня Ферми. Температурная зависимость времени жизни носителей заряда. Определение энергетического положения рекомбинационных уровней.

Электрические токи дрейфа и диффузии носителей заряда в полупроводниках. Соотношение Эйнштейна. Движение неравновесных носителей заряда в слабых электрических полях. Совместное движение электронов и дырок.

7. Контактные явления в полупроводниках.

Контактные явления на границе металл-полупроводник. Выпрямляющие свойства контакта. Электронно-дырочный переход в полупроводниках. Вольт-амперная характеристика p-n перехода. Поверхностные состояния и влияние на контактные явления.

8. Рассеяние электронов и дырок в полупроводниках.

Рассеяние электронов в кристаллах. Механизмы рассеяния. Эффективное сечение рассеяния. Тепловые колебания атомов решетки. Рассеяние носителей заряда на фононах. Рассеяние на атомах примеси и дислокациях. Другие виды рассеяния носителей в полупроводниках. Температурная зависимость подвижности.

9. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках.

Оптические коэффициенты и их связь с диэлектрической проницаемостью кристалла. Основные механизмы поглощения света в кристаллах. Коэффициент поглощения для межзонных переходов. Особые точки Ван-Хова. Форма края собственного поглощения в полупроводниках. Определение ширины запрещенной зоны по краю собственного поглощения. Экситонное поглощение. Оптическое поглощение с участием примесей. Примесное и межпримесное поглощение. Плазменный резонанс в спектрах отражения вырожденных полупроводников. Фононное поглощение и поглощение локальными колебаниями примесных атомов. Дифференциальные методы исследования оптических свойств полупроводников.

Рекомбинационное излучение в полупроводниках. Фотопроводимость. Фотовольтаические эффекты в полупроводниках. Магнетооптические явления в полупроводниках.

5.2 Лабораторные занятия

1. Электропроводность диэлектриков (2 часа)
2. Поляризация диэлектриков. Диэлектрические потери (2 часа)
3. Электропроводность металлов (2 часа)
4. Теплопроводность и теплоемкость металлов (2 часа)
5. Статистика электронов и дырок в полупроводниках (2 часа)
6. Кинетические явления в полупроводниках (2 часа)
7. Контактные явления в полупроводниках (2 часа)
8. Рассеяние электронов и дырок в полупроводниках (2 часа)
9. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках (2 часа)

6. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

№	Тема	Форма самостоятельной работы	Трудоемкость в часах
1	2	3	4
1	Электропроводность диэлектриков	Изучение материалов лекций. Составление конспектов по темам самостоя-	4

1	2	3	4
		тельной работы.	
2	Поляризация диэлектриков. Диэлектрические потери	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
3	Электропроводность металлов	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе. Подготовка к контрольной работе по теме «Диэлектрики»	4
4	Теплопроводность и теплоемкость металлов	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
5	Статистика электронов и дырок в полупроводниках	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
6	Генерация и рекомбинация электронов и дырок Кинетические явления в полупроводниках	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
7	Контактные явления в полупроводниках	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
8	Рассеяние электронов и дырок в полупроводниках	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе.	4
9	Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках	Изучение лекционных материалов. Подготовка к практическим занятиям. Составление конспектов по самостоятельной работе. Подготовка к контрольной работе по теме «Полупроводники»	4

7. МАТРИЦА КОМПЕТЕНЦИЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Таблица компетенций

Темы, разделы дисциплины	Компетенции					Общее количество компетенций
	ОК-1	ОК-4	ПК-1	ПК-3	ПК-7	
Электропроводность диэлектриков	+	+	+	+	+	5

Поляризация диэлектриков. Диэлектрические потери	+	+	+	+	+	5
Электропроводность металлов	+	+	+	+	+	5
Теплопроводность и теплоемкость металлов	+	+	+	+	+	5
Статистика электронов и дырок в полупроводниках	+	+	+	+	+	5
Генерация и рекомбинация электронов и дырок Кинетические явления в полупроводниках	+	+	+	+	+	5
Контактные явления в полупроводниках	+	+	+	+	+	5
Рассеяние электронов и дырок в полупроводниках	+	+	+	+	+	5
Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках	+	+	+	+	+	5
Итого						45

7. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

При изучении дисциплины «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков» применяются следующие информационные технологии: интерактивное обучение (моделирующие компьютерные программы, виртуальные учебные комплексы), мультимедийное обучение (презентации, моделирование и симуляция процессов и объектов).

Для усвоения дисциплины используются электронные базы учебно-методических ресурсов, электронные библиотеки.

8. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ, ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ИТОГАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

8.1 Контрольная работа

Контрольная работа выполняется дважды в семестре по всем пройденным темам. Контрольная работа направлена на проверку умений студентов применять полученные теоретические знания в отношении определенной задачи.

8.2 Экзамен

8.2.1 Критерии экзаменационной оценки

При определении оценки знаний студентов во время экзамена преподаватели руководствуются следующими критериями:

К сдаче экзамена допускаются студенты, посетившие лекционные и практические занятия данного курса, успешно написавшие две контрольные работы. При наличии пропусков темы пропущенных занятий должны быть отработаны. Программные вопросы к экзамену доводятся до сведения студентов в начале семестра.

При определении итоговой оценки знаний студента учитывается активность и текущая успеваемость студента в течение семестра по данному предмету.

Безупречным считается ответ, в котором правильно, ясно и подробно изложен теоретический материал по теоретическим вопросам.

Ответ оценивается на «отлично»

при безупречном выполнении заданий билета;

при правильных ответах на теоретические вопросы билета и дополнительные вопросы.

Ответ оценивается на «хорошо»

при полном выполнении заданий билета;

при правильных ответах на теоретические вопросы с незначительными неточностями, исправленными в устной беседе.

Ответ оценивается на «удовлетворительно»

при выполнении заданий билета, при кратких пояснениях каждого пункта билета;

при правильных ответах на теоретические вопросы,

возможны неоднократные неточности в ответах, которые исправляются при дополнительной беседе с уточняющими вопросами.

Ответ оценивается на «неудовлетворительно»

при невыполнении заданий билета

или при кратких пояснениях каждого пункта билета со значительными ошибками.

8.2.2. Экзаменационные вопросы

1. Ионная и молекулярная электропроводность диэлектриков.

2. Метод Тубандта.

3. Электропроводность оксидных пленок на вентильных металлах. Электропроводность газов.

4. Зависимость удельного сопротивления диэлектриков от различных факторов. Поверхностная электропроводность диэлектриков.

5. Поляризация диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость. Поляризованность. Диэлектрическая восприимчивость.

6. Электронная, дипольная, ионная поляризация. Молярная поляризация диэлектрика. Молярная рефракция. Теории Онсагера, Керквуда, Ансельма.

7. Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов (от влажности, температуры, давления, напряжения).

8. Диэлектрическая проницаемость смесей. Формулы Беера, Лорентца-Лоренца, Винера.

9. Электрострикция. Эффекты Ионсена-Рабека и Эвершеда.

10. Диэлектрические потери. Угол диэлектрических потерь. Комплексная диэлектрическая проницаемость. Зависимость $\tan \delta$ от различных факторов.

11. Диэлектрические потери при несинусоидальном напряжении.

12. Пробой газообразных диэлектриков. Пробой жидких диэлектриков.

13. Пробой твердых диэлектриков. Электротепловой пробой. Теория Фока - Семенова.

14. Общие понятия, лежащие в основе теории металлов. Концепция модели свободных электронов, длина свободного пробега. Предположения теории Друде.

15. Статическая электропроводность металла. Высокочастотная проводимость.

16. Квазиклассическая модель динамики электронов. Уравнения движения в элек-

трическом и магнитном полях.

17. Эффективная масса. Кинетическое уравнение.
18. Интеграл столкновений. Приближение времени релаксации.
19. Проводимость в постоянном электрическом поле. Сдвиг поверхности Ферми.
20. Теплопроводность металлов. Закон Видемана-Франца. Термодинамические свойства свободного электронного газа. Основное состояние.
21. Применение распределения Ферми-Дирака. Теплоемкость электронного газа. Зоммерфельдовская теория проводимости в металлах. Нормальные моды и фононы. Теплоемкость решетки. Модели Дебая и Эйнштейна. Тепловое расширение металлов.
22. Статистика электронов и дырок в полупроводниках.
23. Статистика примесных состояний в полупроводниках.
24. Концентрация электронов и температурная зависимость уровня Ферми в полупроводниках с одним типом примеси и в реальных полупроводниках.
25. Характеристики неравновесного состояния электронов и дырок в полупроводниках.
26. Основные механизмы рекомбинации и генерации неравновесных носителей заряда в полупроводниках.
27. Статистика рекомбинации Холла - Шокли - Рида.
28. Определение энергетического положения рекомбинационных уровней.
25. Электрические токи дрейфа и диффузии носителей заряда в полупроводниках. Соотношение Эйнштейна.
26. Движение неравновесных носителей заряда в слабых и сильных электрических полях. Совместное движение электронов и дырок.
27. Контактные явления на границе металл-полупроводник. Выпрямляющие свойства контакта. Электронно-дырочный переход в полупроводниках.
28. Вольт-амперная характеристика p-n перехода. Поверхностные состояния и влияния на контактные явления.
29. Рассеяние электронов в кристаллах. Механизмы рассеяния. Эффективное сечение рассеяния.
30. Рассеяние носителей заряда на фононах. Рассеяние на атомах примеси и дислокациях. Другие виды рассеяния носителей в полупроводниках.
31. Явления переноса в полупроводниках.
32. Оптические коэффициенты и их связь с диэлектрической проницаемостью кристалла. Основные механизмы поглощения света в кристаллах.
33. Коэффициент поглощения для межзонных переходов. Особые точки Ван- Хофа.
34. Определение ширины запрещенной зоны по краю собственного поглощения.
35. Экситонное поглощение. Оптическое поглощение с участием примесей. Примесное и межпримесное поглощение.
36. Плазменный резонанс в спектрах отражения вырожденных полупроводников. Фононное поглощение и поглощение локальными колебаниями примесных атомов.
37. Дифференциальные методы исследования оптических свойств полупроводников.
38. Рекомбинационное излучение в полупроводниках.
39. Фотопроводимость полупроводников.
40. Фотовольтаические эффекты в полупроводниках.
41. Магнетооптические явления в полупроводниках.

9. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков»

а) основная литература:

1. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников: учеб. пособие: рек. НМС / А.И. Ансельм. – СПб.: Лань, 2008. – 619 с. (ЭБС изд-во «Лань»)
2. Пасынков В.В. Полупроводниковые приборы: учеб. пособие: доп. Мин. обр. РФ / В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин. – СПб.: Лань, 2009. – 480 с.

б) дополнительная литература:

1. Старосельский В.И. Физика полупроводниковых приборов микроэлектроники: учеб. пособие: рек. УМО / В.И. Старосельский. – М.: Юрайт: Высшее образование, 2009. – 464 с.
2. Физика металлов, полупроводников и диэлектриков: учеб.-метод. комплекс для спец. 010701 – Физика / АмГУ, ИФФ; сост. Е.А. Ванина. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2007. – 123 с.
3. Физика металлов, полупроводников и диэлектриков: учеб. пособие для спец. 010701 – Физика / АмГУ, ИФФ; сост. Е.А. Ванина, В.С. Темников, И.Б. Копылова. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2007. – 57 с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников: учеб. / К.В. Шалимова, 2010. – 400 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

№	Наименование ресурса	Краткая характеристика
1	http://e.lanbook.com/	Электронная библиотечная система «Лань» обеспечивает доступом к научной и учебной литературе.
2	http://www.icdd.com/	Программа для обучения работе с базой данных PDF-2 ICDD
3	http://www.iqlib.ru	Интернет-библиотека образовательных изданий, в который собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия. Удобный поиск по ключевым словам, отдельным темам и отраслям знания.
4	http://window.edu.ru/	Единое окно доступа к образовательным ресурсам/ каталог/ профессиональное образование
5	http://www.biblioclub.ru	Электронная библиотечная система «Университетская библиотека - online»: специализируется на учебных материалах для ВУЗов по научно-гуманитарной тематике, а также содержит материалы по точным естественным наукам

г) периодические издания:

1. Доклады Академии Наук
2. Физика. Сводный том
3. Физика и техника полупроводников

10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

№ п/п	Наименование лабораторий, ауд.	Основное оборудование
1	Корпус № 1, ауд. 407 (лекционная)	Комплект ТСО Интерактивная доска Оверхед –проектор Gaha 240/3 02г. Видеопроектор Epson Мультимедийный проектор-03г.

	Ноутбук Пентиум 100-03г.
--	--------------------------

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МАТЕРИАЛА

1. Классификация твердых тел

Металлы - наиболее распространенный класс материалов. Они составляют более 3/4 всех элементов. Что отличает металлы от других материалов: полупроводников, изоляторов? Мы говорим - внешний вид, а именно, металлический блеск, и, стало быть, оптические свойства. Мы говорим, электрические свойства - большая электропроводность: при комнатной температуре в чистом состоянии $\rho = \sigma^{-1} = 1.55$ (Cu) - ~ 116 (Bi, редкоземельные) мком см, в то время как для полупроводников (п/п), например, $\sim 4.6 \cdot 10^{-3}$ (Ge), $2.3 \cdot 10^5$ (Si) ом см, кварц $\sim 1 \cdot 10^{19}$ ом см. Различие в температурной зависимости $\rho(T)$. Различие в физических свойствах обусловлено электронным строением (наличие электронов проводимости, образующих "газ" свободных или почти свободных электронов).

Если обратиться к периодической таблице Менделеева (псМ), то можно сказать, что металлические свойства становятся (в среднем) все менее выраженными при продвижении слева направо и снизу вверх. Таким образом, металлы располагаются преимущественно в левой нижней части таблицы. Это можно отнести за счет того, что потенциал ионизации атомов данного ряда растет слева направо и поэтому отрыв металлического электрона требует большей энергии. С другой стороны, возможность образования металлической связи возрастает с ростом главного квантового числа. В грубом приближении, сила связи валентного электрона с атомным остовом (для свободного атома) равна $F = re^2/r^2$, где r - номер группы псМ, а r - ат. радиус. Этим объясняется тот факт, что потенциал ионизации падает при продвижении по псМ справа налево и сверху вниз.

Однако, резкую границу же между металлами и неметаллами в псМ провести невозможно. Если все элементы первых трех групп, за исключением H и B, а также все элементы переходных групп, безусловно являются металлами, а все галогены и благородные газы - неметаллами, то в IV-VI группах имеются как неметаллические элементы - диэлектрики (C в алмазной модификации, N, P, As, O, S), так и элементы по свойствам промежуточные между металлами и неметаллами (Si, Ge, α -Sn, Se, Te, Sb, Bi), и, наконец, несомненно металлические элементы (β -Sn и, особенно, Pb). Многие из неметаллических элементов, переходят в металлы при высоком давлении.

Мы различаем щелочные металлы (Na и другие элементы 1-й группы), благородные металлы (Cu, Ag, Au) и переходные металлы. Переходные металлы разбиваются на несколько групп: 1-я группа (3d-металлы) переходных металлов начинается с Sc до Ni. 2-я группа (4d-металлы) - с Y до Pd. 3-я группа (5d) - от Hf до Pt. Особая переходная группа - редкие земли (4f-металлы) от Ce до Lu, заполняется 4f-оболочка. Actinoids - (6d), заполняется 6d и 5f-оболочки. Все actinoids радиоактивны.

Структура металлических элементов. Валентные эл-ны в металле принадлежат всему кристаллу. Это приводит к отсутствию ярко выраженных направленных связей, типа ковалентных в структуре алмаза, например, и определяет близкую к сферической симметрию силовых полей в металлических кристаллах, высокую симметрию и компактность структур большинства металлических элементов. Наиболее распространены среди металлов гпу и гцк решетки с координационным числом (к.ч.) 12 и оцк решетка с к.ч. = 8 (для ковалентных кристаллов - к.ч. $z = 8 - r$, где r - число валентных электронов = номеру группы).

Периодический з-н проявляется и в строении металлов. Все щелочные металлы имеют оцк решетку (в норм. усл.), благородные металлы (Cu, Ag, Au) - гцк. Металлы II группы с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn, Cd) имеют гпу решетку. У Hg, наиболее тяжелого элемента II-й группы с заполненными внутренними оболочками, простая ромбоэдрическая решетка с к.ч. = 6. Два из металлов 2-й группы, у которых внутренняя оболочка не заполнена, - Ca и Sr - имеют гцк решетку, но Ca при $T = 450^\circ\text{C}$ превращается в β -модификацию с гпу решеткой, а в присутствии некоторых примесей имеет оцк решетку.

Области образования определенных структур расположены в псМ практически вертикально, т.е. определенная кристаллическая структура соответствует примерно одинаковому числу $s+d$ -

электронов/атом. В конце первой переходной группы (Mn, Fe, Co) это правило не соблюдается (видимо, в связи с антиферромагнетизмом и магнетизмом этих элементов).

Прочность связи металлических структур. Мерой связи атомов в решетке можно считать упругие константы, теплоту сублимации, температуру плавления. Если рассматривать нормальные металлы, то в пределах одной группы псМ с увеличением ат.номера все характеристики прочности связи уменьшаются. Но при приближении к переходной группе четкой картины уже нет. В V-й группе и далее все характеристики уже растут с увеличением ат. номера. В группе благородных металлов характеристики практически неизменны, но в группе 2Б (Zn, Cd, Hg) х-ки уменьшаются с ростом ат. радиуса.

Итак, в пределах группы псМ прочность связи у нормальных металлов уменьшается с ростом Z и $R_{ат}$, а у переходных металлов, начиная с V-группы прочность связи возрастает с увеличением Z , несмотря на увеличение $R_{ат}$. Это опять же связано с участием d-электронов в межатомном взаимодействии.

2. Модель свободных электронов (МСЭ)

МСЭ - теория свободных электронов, т.е. электронов не взаимодействующих с ионными остатками. Это крайняя идеализация - взаимодействие с ионами всегда присутствует: движение электронов ограничено размерами образца именно за счет этого взаимодействия. Тем не менее, МСЭ дает удивительно хорошее описание для многих процессов. Считается также, что электроны не взаимодействуют друг с другом (модель независимых электронов). Основные теории МСЭ связаны с именами Друде и Зоммерфельда.

Теория металлов Друде (1900г.) - теория свободных электронов в рамках *классической* физики. Точнее - почти свободных электронов - электроны испытывают столкновения с ионами.

Основные предположения:

1) Газ независимых электронов. В интервалах между столкновениями не учитывается взаимодействие электронов с другими электронами и ионами. В отсутствие электромагнитных внешних полей электрон движется по прямой с постоянной скоростью до очередного столкновения. В присутствии внешних полей, электрон движется в соответствии с воздействием только этих полей, пренебрегая сложными дополнительными полями, порождаемыми другими электронами и ионами.

2) Столкновения - мгновенные события, внезапно меняющие скорость электронов. Позже будет показано, что при этом рассеяние на электронах *не* является важным! Достаточно предположить существование *какого-то* механизма рассеяния не вдаваясь в подробности. (Друде предполагал отталкивание от сердцевин непроницаемых ионов).

3) В единицу времени электрон испытывает столкновение с вероятностью $W \sim 1/\tau$. За время dt - $W \sim dt/\tau$.

τ - время релаксации, не зависит от пространственного положения электрона и его скорости.

4) Электрон приходит в состояние теплового равновесия со своим окружением исключительно благодаря столкновениям. Столкновения поддерживают локальное термодинамическое равновесие чрезвычайно простым способом: скорость электрона после столкновения не зависит от скорости до того, направлена случайным образом, соответствует температуре в данной локальной области.

Что дает теория Друде?

Энергия связи. Схема расчетов Эвальда: гауссовы шапки положительных и отрицательных зарядов, отрицательный заряд усредняется (см., например, соответствующую главу в ААК). Элек-

тростатическая энергия.

$$U_{es} = 1/2 Z^{*2} e^2 / r_0 \alpha, \quad (1.1)$$

где r_0 - радиус сферы атомного объема, $\alpha = -(1.6 - 1.8)$ - постоянная Маделунга.

Для Na и K: $U_{es} = -6.195$ и -5.014 эВ/атом ($Z^* = 1$, $r_0(\text{Na}) = 2.08$ А, $r_0(\text{K}) = 2.57$ А, для энергии связи (должны вычесть энергию ионизации) ($U_{es} - U_1$) = -1.05 и -0.67 эВ/атом.

Т.е. имеется для некоторых металлов количественное согласие оценок энергии связи с экспериментальными данными, однако, это количественное согласие не очень надежно, поскольку не учитывается потенциал отталкивания.

Статическая электропроводность металлов. Теория Друде позволяет объяснить закон Ома - пропорциональность тока через проводник и падения напряжения вдоль проводника: $V = IR$ и оценить величину сопротивления. Устраняя зависимость сопротивления проводника от формы, вводят удельное сопротивление ρ (или удельную проводимость $\sigma = 1/\rho$), являющееся коэффициентом пропорциональности между напряженностью э. поля E в некоторой точке металла и соответствующей плотностью тока j . Плотность тока - это к-во заряда в ед. времени через ед. площади. Т.е. $j = -nev$, получаемое электроном ускорение $dv/dt = -eE/m$, средняя скорость $v_{cp} = -eE\tau/m$, плотность электронов n , следовательно,

$$j = \sigma E; \quad \sigma = ne^2 \tau / m \quad (1.2)$$

где τ - время релаксации (величина, трудно поддающаяся теоретической оценке!). Зная ρ , τ можно оценить из эксперимента:

$$\tau = m / \rho n e^2. \quad (1.3)$$

Через длину свободного пробега: $\lambda = v_{cp} \tau$, $v_{cp} = (3k_B T / m)^{1/2} \sim 10^7$ см/с - в соответствии с законами классической статистики. Тогда:

$$\sigma = \rho^{-1} = ne^2 \lambda / (m v_{cp}) = ne^2 \lambda / [2(3k_B T m)^{1/2}]. \quad (1.4)$$

Оценки.

Плотность электронов: $6.022 \cdot 10^{23}$ атомов на 1 моль. ρ_m / A - молей на 1 см^3 . Z -число валентных электронов. Тогда

$$n = 6.022 \cdot 10^{23} Z \rho_m / A. \quad (1.5)$$

В таблице 1.1 приведены рассчитанные по модели Друде плотности электронов. Также там приведены величины r_s , радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости. Т.е. $4 \pi r_s^3 / 3 = 1/n$ или

$$r_s = (3/4 \pi n)^{1/3}. \quad (1.6)$$

Если удельное сопротивление выражать в единицах мкОм·см, то формулу для времени релаксации можно привести к виду, удобному для оценок

$\tau = (0.22 / \rho, \text{ мкОм} \cdot \text{см}) (r_s / a_0)^3 \cdot 10^{-14}$ с, где $a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ см - боровский радиус.

Согласно оценкам по этой формуле, $\tau = 10^{-14} - 10^{-15}$ с, а длина свободного пробега $\lambda = 1 - 10$ А ($v_{cp} = 10^7$ см/с). Впоследствии выяснилось, что для очень чистых металлов величина λ может составлять порядка 1 см - это было непонятно с точки зрения теории Друде.

Таблица 1.1. Электронные плотности и удельные сопротивления (в мкОм см) некоторых металлических элементов

Эл-т	Z	n, 10^{22} см ⁻³	r_s , А	r_s/a_0	ρ , 77К	ρ , 273К
Al	3	18.1	1.1	2.07	0.3	2.45
Cu	1	8.47	1.41	2.67	0.2	1.56
Fe	2	17.0	1.12	2.12	0.66	8.9
Ag	1	5.86	1.6	3.02	0.3	1.51
Au	1	5.9	1.59	3.01	0.5	2.04

Закон Видемана-Франца (1853). Теплопроводность металлов.

Наиболее впечатляющим успехом модели Друде явилось объяснение эмпирического закона Видемана и Франца (1853г.). Этот закон утверждает, что отношение теплопроводности к электропроводности, κ/σ , для большинства металлов прямо пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности с достаточной точностью одинаков для всех металлов. Эта закономерность видна из таблицы 1.2, где наряду с теплопроводностью приведены экспериментальные значения чисел Лоренца $\kappa/\sigma T$.

Таблица 1.2. Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности и числа Лоренца

Эл-т	κ , Вт/смК, 273К	$\kappa/\sigma T$, 10^{-8} ВтОм/К ² , 273К	κ , Вт/смК, 373К	$\kappa/\sigma T$, 10^{-8} ВтОм/К ² , 373К
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36

В модели Друде предполагается, что основная часть теплового потока в металле переносится электронами проводимости (металлы проводят тепло лучше, чем диэлектрики!). В соответствии с законом Фурье поток тепла пропорционален (и противоположно направлен) градиенту температуры

$$J_q = - \kappa \nabla T. \quad (1.7)$$

Коэффициент пропорциональности κ называют коэффициентом теплопроводности. Рассматривая одномерный случай с ниспадающим, для определенности, вдоль x распределением температуры получаем поток тепла

$$J_q = (1/2)nv_x[E(T[x-v\tau]) - E(T[x+v\tau])],$$

где $E(x)$ - средняя энергия электронов в точке x .

Если изменение температуры на расстоянии длины свободного пробега $\lambda = v\tau$ очень мало, то

$$J_q = nv_x^2\tau dE/dT[-dT/dx].$$

Поскольку $\langle v_x^2 \rangle = 1/3 v^2$ и $ndE/dT = (N/V)dE/dT = (dU/dT)/V = C_v$, где U - свободная энергия, C_v - электронная удельная теплоемкость, то имеем

$$J_q = 1/3 v^2 \tau C_v (-\nabla T) \quad (1.8)$$

или

$$\kappa = 1/3 v^2 \tau C_v = 1/3 \lambda v C_v. \quad (1.9)$$

Поделив на выражение для электропроводности, получаем

$$\kappa/\sigma = 1/3 C_v m v^2 / (ne^2). \quad (1.10)$$

В рамках классического идеального газа Друдде полагал $1/2 m v^2 = 3/2 k_B T$ и $c_v = 3/2 nk_B$. Это дает

$$\kappa/\sigma = 3/2 (k_B/e^2)^2 T. \quad (1.11)$$

Т.е., $\kappa/\sigma T$ зависит только от фундаментальных постоянных в полном соответствии с законом В-Ф. Величина $\kappa/(\sigma T) \sim 1 \cdot 10^{-8}$ Вт Ом/К² в двое меньше экспериментальных значений. [История: в первоначальном варианте Друдде ошибся в два раза в электропроводности, поэтому найденное им значение $\kappa/(\sigma T) \sim 2.22 \cdot 10^{-8}$ Вт Ом/К², оказалось в превосходном согласии с экспериментом. Взаимная компенсация ошибок в c_v и v^2 примерно в 100 раз каждая.]

Эффект Холла.

Одной из характеристик металла, не зависящей от времени релаксации τ , является коэффициент Холла. (См. схему эксперимента по исследованию эффекта Холла, например, в ААК). К проводнику, расположенному, например, вдоль оси x , приложено эл. поле E_x , вызывающее эл. ток j_x , а вдоль оси z - магнитное поле H , отклоняющее электроны в отрицательном направлении y за счет силы Лоренца $F_L = -e/c[\mathbf{vH}]$.

Скапливаясь на границе проводника в направлении y электроны будут создавать электрическое поле, противодействующее накоплению заряда. В равновесии это поле должно скомпенсировать силу Лоренца, поэтому

$$-neE_y = j_x H/c \text{ или } E_y = R_H j_x H, \quad (1.) \quad (1.12)$$

где

$$R_H = E_y / H j_x = -1/nec. \quad (1.13)$$

Т.е., коэффициент Холла должен быть отрицательным и не зависеть от каких-либо параметров, за исключением концентрации носителей.

Проведенные измерения (особо чистые вещества, низкие температуры) показали, что найденные из эксперимента величины n для щелочных (одновалентных) металлов близки к n_0 , соответствующей 1-му электрону на атом; у благородных металлов (также одновалентных) к $n/n_0 = 1.3-1.5$; у двухвалентных Be и Mg $-(0.2-0.4)$ (т.е. R_H - имеет положительное значение!). Кроме того, такие измерения выявили для ряда металлов зависимость R_H от величины магнитного поля. Например, у трехвалентных Al и In R_H - меняет знак так, что при достаточно сильных магнитных полях $n/n_0 = -0.3$.

Т.о., измерения показали, что модель Друде не объясняет для ряда металлов отличие измеренного значения n от n_0 , соответствующему валентности, положительного знака R_H для некоторых металлов (в этой модели положительного знака вообще не может быть!), не согласуется с обнаруженной зависимостью R_H от H .

Теплоемкость в модели Друде

Согласно классической статистике, которой должен подчиняться газ свободных электронов, на каждую степень свободы должна приходиться энергия $k_B T/2$. Это означает, что теплоемкость как производная энергии по температуре, должна быть равна

$$C = \delta U / \delta T = 3/2 k_B . \quad (1.14)$$

Экспериментальные данные существенно расходятся с предсказаниями модели. Теплоемкость электронной подсистемы оказалась зависящей от температуры (пропорционально T), причем ее величина, например, при комнатной температуре была меньше предсказываемой на два порядка.

Резюме

Модель свободных электронов Друде, несмотря на явную упрощенность, оказалась в состоянии качественно объяснить некоторые экспериментальные данные по энергии связи (модель базируется в этом случае на схеме расчетов Эвальда, см. ААК, с.39), электропроводности (щелочных металлов), теплопроводности, закон Видемана-Франца, и т.д. Однако, при сопоставлении с экспериментальными данными выявились и существенные расхождения: положительный знак коэффициента Холла, зависимость магнитосопротивления от величины магнитного поля, температурные зависимости характеристик и т.д.

Теория металлов Зоммерфельда (1928г) - квантовая модель газа свободных и независимых электронов Ферми.

Вместо Максвелл-Больцмановского распределения по скоростям электронов

$$f_B(\mathbf{v}) = n(m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-mv^2/2k_B T) \quad (1.15)$$

используется распределение Ферми-Дирака:

$$f(\mathbf{v}) = (m/\hbar)^2 / (4\pi^3) \{ \exp[(mv^2/2 - k_B T_0)/k_B T] + 1 \}^{-1}. \quad (1.16)$$

Здесь T_0 выбирают из условия нормировки $n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})$ и составляет обычно десятки тысяч градусов. В другой записи,

$$f(E) = 1 / \{ \exp[(E - \mu) / k_B T] + 1 \}. \quad (1.17)$$

где μ - химический потенциал, величина, зависящая от энергии (очень слабо!) и определяется из условия, чтобы полное число частиц = N . При абсолютном нуле ($T = 0$) $\mu = E_F$ - энергии Ферми, т.е. энергии наиболее высокого заполненного уровня. При всех температурах $f(E) = 1/2$ при $E = \mu$. При $E - \mu \gg k_B T$ распределение Ферми переходит в больцмановское или максвелловское распределение $f(E) = \exp[(\mu - E) / k_B T]$.

Уравнение Шредингера для свободных электронов. Граничное условие Борна-Кармана.

В отсутствие взаимодействия одноэлектронная волновая функция, соответствующая энергии E , удовлетворяющая уравнению Шредингера

$$-(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 \Psi = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

и периодическими граничным условиям Борна-Кармана

$$\Psi(x, y, z+L) = \Psi(x, y, z); \quad \Psi(x, y+L, z) = \Psi(x, y, z); \quad \Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y, z); \quad (1.19)$$

Решение волнового уравнения называют *орбиталями*. Оно имеет вид плоской волны

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1/V)^{1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}); \quad (1.20)$$

при этом энергия электронов

$$E(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2 / 2m, \quad (1.21)$$

где \mathbf{k} - любой вектор, не зависящий от пространственных координат, так что $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = \hbar\mathbf{k}/m$. Соответственно, энергия электрона может быть записана в привычном классическом виде

$$E = p^2 / 2m = mv^2 / 2. \quad (1.22)$$

Величину \mathbf{k} можно интерпретировать как волновой вектор плоской волны, поскольку плоская волна $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ имеет постоянное значение на любой плоскости переменной \mathbf{k} и является периодической функцией в направлениях параллельных \mathbf{k} . Соответствующая $\lambda = 2\pi/k$ - длина волны де Бройля. Собственные значения \mathbf{k} : $k_i = 2\pi n_i / L$, где $i = x, y, z$ и n_i = целые числа. Плотность уровней в \mathbf{k} -пространстве: $1/(2\pi/L)^2$ или $V/(2\pi)^3$. В основном (с $T = 0$) состоянии система из N электронов заполняет сферу в \mathbf{k} -пространстве радиусом k_F (сфера Ферми, если не сфера, то - не наименьшее состояние!)

$$4/3 \pi k_F^3 = N/2 (2\pi/L)^3$$

Откуда для волнового вектора Ферми получаем

$$k_F = (3 \pi^2 N/V)^{1/3} = (3 \pi^2 / \Omega)^{1/3} = (3 \pi^2 n)^{1/3}, \quad (1.23)$$

где $\Omega = 1/n = L^3/N = V/N$ -объем, приходящийся на один электрон. Нередко этот объем представляют в виде сферы радиуса $r_s = (3 \Omega / (4 \pi))^{1/3} = (3 / (4 \pi n))^{1/3}$ и тогда

$$k_F = (3 \pi^2 / (4/3 \pi r_s^3))^{1/3} = 1/r_s (9 \pi / 4)^{1/3} = 1.92/r_s = 3.63/(r_s/a_0) 1/\text{А}, \quad (1.24)$$

где $a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ см - боровский радиус.

$$v_F = (\hbar k_F / m) = (\hbar / m) (3 \pi^2 / \Omega)^{1/3} = (\hbar / m) (3 \pi^2 n)^{1/3} = 4.20 \cdot 10^8 / (r_s / a_0) \text{ см/с}. \quad (1.25)$$

Учитывая, что $a_0 = \hbar^2 / m e^2$, энергию Ферми часто записывают в виде

$$E_F = (\hbar k_F)^2 / 2m = (e^2 / 2a_0) (k_F a_0)^2 = R\Psi (k_F a_0)^2, \quad (1.26)$$

где $R\Psi = e^2 / 2a_0 = 13.6$ эВ - постоянная Ридберга, представляет собой энергию связи основного состояния атома водорода. Поскольку $k_F a_0 \sim$ единицы, то эн. Ферми по порядку величины соответствует энергии связи в атоме. Для практических оценок:

$$E_F = 50.1 \text{ эВ} / (r_s / a_0)^2. \quad (1.27)$$

Поскольку $E_F = (\hbar^2 / 2m) (3 \pi^2 N/V)^{2/3}$ то полное число орбиталей с энергиями $< E$:

$$N = (V / 3 \pi^2) (2mE / \hbar^2)^{3/2}. \quad (1.28)$$

Отсюда плотность состояний (число одноэлектронных орбиталей на единичный интервал энергии в единице объема):

$$g(E) = dn/dE = (1/2 \pi^2) (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1.29)$$

Или по другому,

$$\ln (n=N/V) = 3/2 \ln E + \text{const}; \quad dN/N = 3/2 dE/E.$$

Следовательно,

$$g(E) = dn/dE = 3/2 n/E. \quad (1.30)$$

Чаще всего интересует плотность уровней на границе Ферми, как и другие характеристики электронов в этой области. Из предыдущего видно, что в пределах фактора порядка единицы, плотность орбиталей в области энергии Ферми = полному числу фермиевских электронов, деленному на энергию Ферми.

Чтобы рассчитать энергию, приходящуюся на один фермиевский электрон, для полной энергии ф. электронов в некотором объеме V запишем

$$U = 2 \sum_{\mathbf{k} < k_F} (\hbar^2/2m) k^2. \quad (1.31)$$

Поскольку объем k-пространства, приходящийся на одно разрешенное значение \mathbf{k} , $\Delta \mathbf{k} = 8 \pi^3/V$, то умножая обе части ур-я на $\Delta \mathbf{k}$ и переходя к интегрированию, получаем

$$U 8 \pi^3/V = 2 \hbar^2/2m \int_{\mathbf{k} < k_F} dk k^2 = 8 \pi \hbar^2/2m k_F^5/5, \quad (1.32)$$

т.е. $U/V = (1/\pi^2) \hbar^2 k_F^5/10m$. Чтобы найти U/N , т.е. энергию основного состояния в расчете на один электрон, необходимо поделить на $N/V = k_F^3/3 \pi^2$, что дает

$$U/N = 3/10 \hbar^2 k_F^2/m = 3/5 E_F. \quad (1.33)$$

Этот результат можно записать как

$$U/N = 3/5 k_B T_F, \quad (1.34)$$

где T_F - температура Ферми определяется соотношением

$$T_F = E_F/k_B = 58.2/(r_s/a_0)^2 10^4 \text{ К}. \quad (1.35)$$

Т.о., температура основного состояния $\sim 10^4$ - 10^5 К, а не нуль как это следовало бы из теории классического газа!!!

Характеристики фермиевских электронов для стандартного металла Пиппарда.

Стандартный металл Пиппарда - одновалентный металл с плотностью электронов $6.0 \cdot 10^{22}$ в 1 см^3 . Отсюда,

$$\begin{aligned} k_F &= (3 \pi^2/n)^{1/3} = (3 \pi^2 \cdot 6.0 \cdot 10^{22})^{1/3} = 1.21 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}, \\ v_F &= (\hbar k_F/m) = (\hbar/m) k_F = (\hbar c^2/mc^2)(3 \pi^2 n)^{1/3} = [6.6 \cdot 10^{-16} \text{ эВ с } (3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 / 0.511 \cdot 10^6 \text{ эВ}] k_F = \\ &= 1.16 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} k_F = 1.40 \cdot 10^8 \text{ см/с}, \text{ (заметим, что } v_F > 0.1 \text{ с при } T=0 \text{ !)}, \\ p_F &= \hbar k_F = 12.75 \cdot 10^{-20} \text{ дин с}, \\ E_F &= (\hbar k_F)^2/2m = (\hbar^2/2m) k_F^2 = (\hbar c)^2/(2mc^2) k_F^2 = \\ &= [(6.6 \cdot 10^{-16} \text{ эВ с } 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 / (2 \cdot 0.511 \cdot 10^6 \text{ эВ})] k_F^2 = 3.836 \cdot 10^{-16} \text{ эВ см}^2 k_F^2 = 5.62 \text{ эВ}, \end{aligned}$$

Температура Ферми

$$T_F = E_F/k_B = 64 \text{ 700 К}.$$

Что дала теория Зоммерфельда?

Использование статистики Ферми-Дирака влияет лишь на те предсказания модели Друде, для получения которых необходимо знать распределение электронов по скоростям.

-Термодинамические свойства электронного газа. В частности, теория Зоммерфельда дает линейную зависимость теплоемкости от температуры (вклад электронной подсистемы)

$$C_v = (\delta u / \delta T)_n = \pi^2 / 3 k_B^2 T g(E_F), \quad (1.36)$$

где $g(E_F) = 3/2 n/E_F$ - плотность состояний в области уровней Ферми. Это соответствует экспериментальной зависимости

$$C_v = \Upsilon T + AT^3 \quad (1.37)$$

в области низких температур (несколько К). Теория Зоммерфельда позволяет оценить величину Υ

$$\Upsilon = 1/2 \pi^2 R Z^* / T_F = 0.169 Z(r_s/a_0)^2 10^{-4} \text{ кал моль}^{-1} \text{ K}^{-2}. \quad (1.38)$$

Оценка хороша для щелочных и благородных металлов, для остальных - большой разброс отклонений.

-Средняя длина пробега. Величина $1/\tau$, частота столкновений электрона, не зависит от энергии, но длина свободного пробега

$$\lambda = v_F \tau = (r_s/a_0)^2 / \rho \mu 92 \text{ \AA}, \quad (1.39)$$

где $v_F = 4.20 \cdot 10^8 / (r_s/a_0)$ см/с, $\tau = (0.22/\rho, \text{ мкОм см}) (r_s/a_0)^3 10^{-14}$ с, $\rho \mu = \rho$, мкОм см. Поскольку $\rho \mu$ = от 1 до 100 мкОм см, r_s/a_0 = от 2 до 6, то даже при комнатной температуре длина свободного пробега может быть порядка сотни ангстрем.

Теплопроводность. Для оценки теплопроводности воспользуемся классической оценкой

$$\kappa = 1/3 v^2 \tau C_v, \quad (1.40)$$



взяв, вместо среднего квадрата классической тепловой скорости $\sim k_B T$, значение $v_F^2 = 2E_F/m$. Получаем

$$\kappa / \sigma T = \pi^2 / 3 (k_B / e)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт Ом/К}^2. \quad (1.42)$$

Это соотношение оказывается довольно точным.

Недостатки модели свободных электронов

Помимо того, что МСЭ не объясняет положительного знака коэффициента Холла, зависимости характеристик от температуры, зависимости величин, частности, R_H от величин магнитных и электрических полей и от ориентации образцов, она не объясняет: оптических свойств (цвет металлов), величину кубического члена в теплоемкости. Имеется и ряд принципиальных трудностей: чем определяется число электронов проводимости? Почему некоторые элементы не являются металлами?

Уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале

В 1-й лекции мы рассматривали систему невзаимодействующих электронов, взаимодействие которых с атомами/ионами кристалла сводилось к столкновениям со средней частотой $\sim 1/\tau$. Электроны не ощущали периодического потенциала решетки. Такую систему мы называли газом свободных электронов.

В этой лекции мы начнем рассмотрение электронов в идеальном кристалле, где атомы расположены в строгом порядке, определяемом решеткой Браве. Следовательно, потенциал взаимодействия также обладает периодичностью решетки Браве:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{R} - любой из векторов решетки Браве.

Уравнение Шредингера для электрона в периодической решетке

$$\hat{H}\psi = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 \psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где потенциал обладает свойством (2.1).

Одним из основных следствий периодичности потенциала является теорема Блоха.

Теорема Блоха (1928г.):

Собственные волновые функции ψ одноэлектронного гамильтониана

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r}),$$

где $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$, при всех \mathbf{R} , принадлежащих решетке Браве, могут быть выбраны в форме плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве, т.е.

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

где

$$u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

для всех \mathbf{R} , принадлежащих решетке Браве. Здесь n - номер зоны, появление которого связано с тем, что для данного \mathbf{k} имеется множество решений.

В иной записи теорема Блоха имеет вид

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

что вытекает из (2.3) и (2.4).

Обобщенное граничное условие Борна-Кармана для периодического потенциала.

Вместо макроскопического “ящика” с размерами L для периодических граничных условий Борна-Кармана в теории Зоммерфельда, выбираем “ящик” соразмерный элементарной ячейке соответствующей решетке Браве. Такое граничное условие является естественным обобщением граничных условий Борна-Кармана для периодического потенциала. Запишем его в виде

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.6)$$

Здесь \mathbf{a}_i - тройка основных векторов, а все N_i - целые числа достигающие величин порядка $N^{1/3}$, где $N = N_1 N_2 N_3$ - полное число элементарных ячеек в кристалле. Как и в теории Зоммерфельда, мы предполагаем, что объемные свойства кристалла не зависят от выбора граничных условий, которые поэтому могут быть выбраны из соображений удобства вычислений.

Применяя к граничным условиям теорему Блоха, находим

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \exp(iN_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i) \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.7)$$

Соотношение (2.7) для произвольных N_i может выполняться только при условии

$$\exp(iN_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i) = 1, \quad \text{где } i = 1, 2, 3, \text{ т.е. } N_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i = 2\pi \mathbf{m}_i, \quad (2.8)$$

где m_i - целые числа.

Представим \mathbf{k} в виде разложения по базису векторов \mathbf{b}_j обратной решетки

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1,2,3} x_j \mathbf{b}_j, \quad (2.9)$$

где x_j - действительные числа, $b_j a_j = 2\pi d_{ij}$.

Тогда из (2.8) и (2.9) получим $x_j = m_j/N_j$ и разрешенный блоховский волновой вектор должен иметь следующий общий вид

$$k = \sum_{j=1,2,3} (m_j/N_j) b_j. \quad (2.10)$$

Из (2.10) следует, что объем k в k -пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение k , равен объему параллелепипеда с ребрами b_j/N_j :

$$\Delta k = b_1/N_1 [(b_2/N_2) \times (b_3/N_3)] = (1/N) b_1 (b_2 \times b_3). \quad (2.11)$$

Следовательно, $N = b_1 (b_2 \times b_3)/\Delta k$ есть число разрешенных волновых векторов в 1-й элементарной ячейке обратной решетки, т.е. в 1-й зоне Бриллюэна.

Поскольку $b_1 (b_2 \times b_3)$ есть объем элементарной ячейки обратной решетки, ф-ла (2.11) означает, что *число разрешенных волновых векторов, содержащихся в одной элементарной ячейке обратной решетки, равно числу ячеек в кристалле.*

Объем элементарной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/v$, где $v = V/N$ - объем элементарной ячейки прямой решетки. Следовательно, формулу (2.11) можно записать в виде:

$$\Delta k = (2\pi)^3/V. \quad (2.12)$$

Это совпадает с результатом, полученным в теории Зоммерфельда.

Доказательство теоремы Блоха

Любую функцию, подчиняющуюся граничным условиям Борна -Кармана, можно разложить по базису плоских волн, удовлетворяющим этому условию, и поэтому имеющих волновые векторы типа

$$q = \sum_{j=1}^3 (m_j/N_j) b_j; \\ \psi(r) = \sum_q c_q \exp(iqr) \quad (2.13)$$

Поскольку потенциал $U(r)$ имеет периодичность решетки, в его разложении по плоским волнам будут входить только плоские волны с периодичностью решетки, поэтому их волн.векторы являются векторами обратной решетки.

$$U(r) = \sum_G U_G \exp(iGr) \quad (2.14)$$

Суммирование по всем векторам G обратной решетки.

$$\text{Коэффициенты Фурье } U_G \text{ связаны с } U(r) \text{ соотношением} \\ U_G = 1/v \int_{(\text{по ячейке})} dr \exp(iGr) U(r) \quad (2.15)$$

Аддитивную постоянную выберем так, что

$$U_0 = 1/v \int_{(\text{по ячейке})} dr U(r) = 0 \quad (2.16)$$

Поскольку $U(r)$ действителен, то $U_G^* = U_{-G}$. Пусть кристалл обладает центром инверсии.

Тогда при выборе начала координат в центре инверсии

$$U_{-G} = U_G = U_G^*.$$

Подставляя в уравнение Шредингера. $(-\hbar^2/2m\nabla^2 \psi + U(r)\psi = E\psi)$, получаем

$$\alpha_q \hbar^2/2m q^2 c_q \exp(iqr) + (\alpha_G U_G \exp(iGr)) (\alpha_q c_q \exp(iqr)) = \\ E \alpha_q c_q \exp(iqr) \quad (2.17)$$

$$\alpha_q \exp(iqr) [(\hbar^2/2m q^2 - E) c_q + \alpha_G U_G c_{q-G}] = 0$$

{Пояснение: $\alpha_{G,q} U_G c_q \exp(i(G-q)r) = \alpha_{G,q} U_G c_{q-G} \exp(iq'r) = (q' \rightarrow q) = \alpha_{G,q} U_G c_{q-G} \exp(iq'r)$ }

Поскольку плоские волны, удовлетворяющие граничному условию Борна-Кармана, образуют ортогональный набор, коэффициенты при каждом слагаемом в (2.17) должны быть равны нулю, поэтому для всех разрешенных волновых векторов q получаем

$$(\hbar^2/2m q^2 - E) c_q + \alpha_G U_G c_{q-G} = 0. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) можно переписать в другом виде, представив вектор q в форме $q = k - G$, где вектор обратной решетки G выбран так, чтобы вектор k лежал в первой зоне Бриллюэна, и заменив $G' \rightarrow G' - G$. А именно,

$$[\hbar^2/2m (k-G)^2 - E] c_{k-G} + \alpha_{G'} U_{G'-G} c_{k-G'} = 0. \quad (2.19)$$

свободных электронов. Поэтому вектор k называют не волновым, а квазиволновым вектором. Поскольку вектор k определен с точностью до векторов обратной решетки, то обычно за "начальный" вектор принимают вектор находящийся ближе других к началу координат k -пространства. Область $-b_i/2 < k < b_i/2$ называют 1-й зоной Бриллюэна (или просто зоной Бриллюэна – з.Б.). В качестве примера на рис. 2.1. приведена 1-я з.Б. для гцк решетки. Легко видеть, что по построению з.Б. является ячейкой Вигнера-Зейтца для обратной решетки. Область между границей 1-й з.Б. и многогранником, определяемым плоскостями, рассекающими пополам радиус-векторы узлов обратной решетки, следующего порядка близости к началу координат в k -пространстве, называется 2-й з.Б. и т.д.

Соответственно разделению k -пространства на зоны Бриллюэна, энергетический спектр электронов разделен на энергетические зоны: 1-й з.Б. соответствует 1-й энергетической зоне, и т.д. Т.е., о зонах Бриллюэна говорим, когда имеем дело с k -пространством, об энергетических зонах, когда анализируем $E(k)$.

Некоторые особые точки в k -пространстве. 1-я з.Б. играет особую роль в физике тв. тела, поскольку все состояния электронов могут быть описаны векторами k в этой зоне. По этой причине теоретические расчеты проводятся обычно для точек k в этой зоне. Некоторым из высокосимметричных точек присвоены буквенные обозначения. Так для всех 3х структур, п.к., оцк и гцк, Γ - центр зоны, в гцк W - вершины граней, L и X – центры соответственно шестиугольных и квадратных граней, K - середина двух касающихся шестиугольных граней, U - середина ребра, по которому касаются шестиугольные и квадратные грани и т.д. В приведенной схеме энергетических зон, центральная точка зоны Бриллюэна обычно обозначается буквой Γ . Для гцк-решетки Бравэ (рис. 2.1а.) точкой L обозначают центр шестиугольной грани усеченного октаэдра 1-й зоны Бриллюэна, соответствующей оцк-решетке в k -пространстве, точкой X - центр квадратной грани. Некоторые другие точки показаны на рис. 2.1а.

Энергетические зоны в "пустой" решетке.

Для описания общего вида зонной структуры вещества часто бывает вполне достаточно воспользоваться приближением "пустой" решетки, т.е. решетки потенциал взаимодействия в которой пренебрежимо мал, $U(r) = 0$. При этом сам факт присутствия периодичности решетки приводит к образованию зонной структуры в энергетическом спектре электронов.

Уравнение Шредингера для электрона в "пустой" периодической решетке из (2.2)

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi = E\psi(r), \quad (2.22)$$

Решением этого уравнения, очевидно, являются плоские волны, волновой вектор которых может быть представлен в виде суммы вектора обратной решетки G и вектора k , лежащего в первой зоне Бриллюэна. Волновая функция может быть записана в блоховской форме (2.3)

$$\psi_{nk}(r) = u_{nk}(r)\exp(ikr), \quad (2.23)$$

где $u_{nk}(r) = \exp(iGr)$. Вектор G играет здесь роль индекса зоны n . Собственное значение энергии выражается формулой

$$E_n(k) = (\hbar^2/2m) (k + G)^2. \quad (2.24a)$$

Из (2.22) также видно, что это же решение будет справедливо в случае постоянного потенциала U_0 . Энергия электронов в этом случае будет

$$E_n(k) = U_0 + (\hbar^2/2m) (k + G)^2. \quad (2.24b)$$

Рассмотрим зонную структуру г.ц.к. решетки в приближении "пустой" решетки. Обратной решеткой для г.ц.к. решетки Бравэ является о.ц.к. решетка, ячейка Вигнера-Зейтца, т.е. зона Бриллюэна, которой является "усеченный октаэдр" (рис. 2.1а). Энергия $E_n(k)$ наименьшей зоны соответствует $G = 0$ в центре з.Б. - точка $\Gamma = (0,0,0)$. Это состояние, как и вся 1-я з.Б., невырождено. Учитывая структуру векторов G обратной решетки, для г.ц.к. решетки, легко увидеть, что второй энергетический уровень при $k = 0$ равен $\hbar^2 G^2/2m$, причем $G = (2\pi/a)(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. Этот уровень вырожден восьмикратно, т.е. восемь плоских волн

$$\psi_{nk}(x,y,z) = \exp[2\pi i/a(\pm x \pm y \pm z)] \quad (2.25)$$

имеют одинаковую энергию.

Приближение слабого периодического потенциала.

В приближении слабого периодического потенциала (СПП) состояние электронов, описываемое ур. Ш., подвержено лишь слабому возмущающему воздействию со стороны ионов. Приближение (СПП) дает достаточно хорошее описание, в частности, зонной структуры металлов с внешними s- и р-оболочками (металлы I-IV групп). Эти элементы называют металлами с почти свободными электронами. Два фактора лежат в основе СПП:

1. Электроны проводимости не могут скапливаться в области достаточно сильного потенциала остовов вследствие *принципа Паули*.
2. Электроны проводимости оказывают *дополнительную* (к электронам остова) *экранировку* взаимодействия.

Итак, мы должны решить уравнение Шредингера, например, в форме (2.19),
 $[\hbar^2/2m (k-G)^2 - E]c_{k-G} + \sum_{G'} U_{G'-G} c_{k-G'} = 0,$ (2.26)

где компоненты разложения потенциала $U_{G'-G}$ достаточно малы (позже мы уточним, что значит "достаточно"). Решение этого уравнения представим в виде разложения по плоским волнам (2.20) (являющихся решением ур.(2.19) для $U(r) = 0$)

$$\psi_k(r) = \exp(ikr) \sum_G c_{k-G} \exp(-iGr), \quad (2.27)$$

где сумма берется по всем векторам обратной решетки. Множество (бесконечное) решений для заданного k нумеруется значениями числа n - номера зоны. Чтобы не считать один и тот же уровень много раз, мы будем считать, что вектор k лежит в одной зоне, скажем в 1-й зоне Бриллюэна.

Энергетические уровни вблизи одной из брэгговских плоскостей. Энергетическая щель.

Рассмотрим простейший пример, когда два уровня свободных электронов расположены близко друг к другу (по сравнению с U), но далеко от остальных уровней (также по сравнению с U). Т.е. при данном k имеются векторы обратной решетки G_1 и G_2 , для которых $|E_{k-G_1}^0 - E_{k-G_2}^0| \sim U$, тогда как $|E_{k-G_{1,2}}^0 - E_{k-G}^0| \gg U$, для всех $G \neq G_{1,2}$. Уравнения (2.29) в этом случае сводятся к 2-м:

$$\begin{aligned} (E - E_{k-G_1}^0) c_{k-G_1} &= U_{G_2-G_1} c_{k-G_2}, \\ (E - E_{k-G_2}^0) c_{k-G_2} &= U_{G_1-G_2} c_{k-G_1}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Введем

$$q = k - G_1 \text{ и } G = G_2 - G_1 \quad (2.31)$$

Тогда (2.30) запишем в виде

$$\begin{aligned} (E - E_q^0) c_q &= U_G c_{q-G} \\ (E - E_{q-G}^0) c_{q-G} &= U_{-G} c_q = U_G c_q \end{aligned} \quad (2.32)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$E_q^0 \approx E_{q-G}^0, \quad |E_q^0 - E_{q-G'}^0| \gg U \text{ при } G' \neq G, 0 \quad (2.33)$$

Энергии $E_q^0 \approx E_{q-G}^0$ лишь при условии $|q| = |q - G|$. Это означает, что точка q должна лежать на плоскости, которая перпендикулярна отрезку, соединяющему начальную точку в k -пространстве с точкой G обратной решетки, и делит этот отрезок пополам. Эта плоскость называется брэгговской по аналогии с рассеянием рентгеновских лучей. Одновременно, из условия (2.33) $|E_q^0 - E_{q-G'}^0| \gg U$ при $G' \neq G, 0$ следует, что вектор q должен лежать далеко от места пересечения 2-х и более плоскостей. Следовательно, случай 2-х почти вырожденных уровней соответствует электрону, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию однократного брэгговского рассеяния. Соответственно, общий случай большого числа вырожденных уровней применим к исследованию такого уровня свободного электрона, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию одновременного существования многих брэгговских отражений. Поскольку слабый периодиче-

ский потенциал сильнее всего влияет на почти вырожденные уровни, можно сделать вывод, что *главное воздействие слабый периодический потенциал оказывает лишь на те уровни свободного электрона, волновые векторы которых близки к векторам, допускающим брэгговское отражение.*

Поверхность Ферми.

Построение поверхности Ферми. В модели свободных электронов Зоммерфельда энергия Ферми дается (1.26) $E_F = (\hbar k_F)^2 / 2m$, где согласно (1.23)

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} = (3\pi^2 / \Omega_0)^{1/3}, \quad (2.41)$$

где Ω_0 - объем, приходящийся на один атом. В этом случае поверхность Ферми - сфера. В блоховском кристалле - поверхность Ферми отличается от сферы. Многие свойства кристалла зависят от соотношения размеров Ферми-поверхности и 1-й зоны Бриллюэна. Поверхность Ферми может быть полностью вмещаться в ней не касаясь стенок, касаться и переходить в зоны более высокого порядка.

Рассмотрим построение зонной структуры на примере кристалла Pb с гцк структурой. Вычисляем радиус Ферми-сферы по (2.31), содержащей $z = 4$ электрона на атом в этом случае $\Omega_0 = a^3/4$ и $k_F = (12\pi^2 4/a^3)^{1/3} = 1.241 (2\pi/a)$. Как видно, полученное значение k_F больше радиуса сферы, вписанной в соответствующую данному случаю зону Бриллюэна с радиусом $k_{\text{Вил.}} = (2\pi/a)$. Это приводит к тому, что поверхность Ферми имеет сложную конфигурацию, проникая во 2-ю и 3-ю зоны Бриллюэна. Построив сферы радиусом $k_{\text{Вил.}}$ с центром в каждом из соседних узлов обратной решетки, как это сделано на рис. 2.4 для двух сечений (100) (а) (110) (б) з.Б., можно представить заполнение 2-й з.Б. в схеме приведенных зон как перекрытие з.Б. соседней сферой Ферми, 3-й з.Б. двумя соседними сферами Ферми

Методы расчета зонной структуры

Приближение сильной связи (tight binding approximation)

Приближение сильной связи применимо к тем случаям, когда перекрытие атомных волновых функций достаточно велико, чтобы приводить к необходимости введения поправок в представление об изолированных атомах, но в то же время не столь существенно, чтобы сделать атомное описание совершенно неправомочным. Этот метод имеет еще другое название - метод линейной комбинации атомных орбиталей - ЛКАО или в английской терминологии - linear combination of atomic orbitals (LCAO) method. Это приближение наиболее полезно для описания энергетических зон, возникающих из частично заполненных d-оболочек атомов переходных металлов, а также для описания электронной структуры диэлектриков.

Представим себе 2 сближающихся атома водорода А и В, рис.3.1. При сближении их волновые функции начинают перекрываться, образуя две комбинации $\Psi_A + \Psi_B$ (рис.3.1б) и $\Psi_A - \Psi_B$ (рис.3.1в). Каждая из комбинаций $\Psi_A \pm \Psi_B$ делит один электрон между двумя протонами, но электрон в состоянии $\Psi_A + \Psi_B$ будет иметь несколько *меньшую* энергию, чем в случае $\Psi_A - \Psi_B$ (из-за деструктивной интерференции электрон-атомное взаимодействие ослаблено). Таким образом, каждое состояние 2х сближающихся атомов будет расщепляться на два состояния, каждый энергетический уровень - на два уровня. Соответственно, при сближении N-атомов каждая атомная орбиталь расщепляется на N орбиталей, образуя полосы в кристалле. Ширина полосы пропорциональна силе взаимодействия (интегралу перекрытия) между соседними атомами.

Гамильтониан. В соответствии с изложенным атомный гамильтониан H_{at} , собственными значениями и собственными волновыми функциями которого являются, соответственно, атомные E_n и Ψ_n , удовлетворяющие уравнению Шредингера

$$H_{at} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (3.1)$$

должен быть модифицирован, так что

$$H\Psi(\mathbf{r}) = (H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

где $\Delta U(\mathbf{r})$ содержит поправки на периодическое межатомное взаимодействие. Функция $\Psi_n(\mathbf{r})$ становится малой, когда $r > r_c \sim a$, где a - период решетки. С учетом этого, если $\Psi_n(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению (3.1) для атомного потенциала, то оно удовлетворяет также ур. (3.2) при условии $\Delta U(\mathbf{r}) = 0$, в области, где $\Psi_n(\mathbf{r}) \neq 0$, и $\Psi_n(\mathbf{r}) = 0$ там, где $\Delta U(\mathbf{r}) \neq 0$. В этом случае, каждый атомный уровень $\Psi_n(\mathbf{r})$ дает N-уровней с волновыми функциями $\Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, где $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j$ - узлы решетки, по одному уровню на каждый узел решетки. Представим волновую функцию, удовлетворяющую уравнению (3.2) в виде N-линейных комбинаций атомных орбиталей

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad (3.3)$$

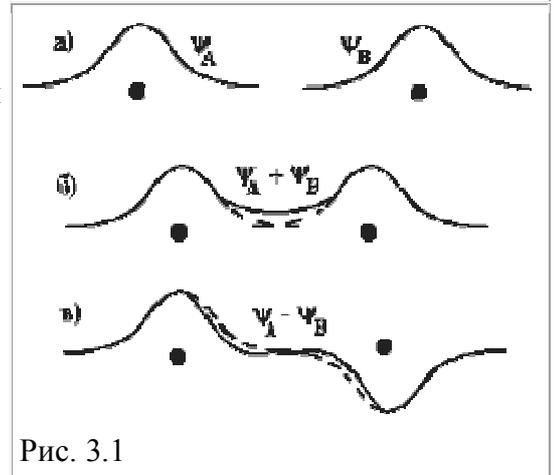


Рис. 3.1



Рис.3.2. Расщепление атомных уровней при сближении атомов

где \mathbf{k} принимает N значений в 1-й зоне Бриллюэна. Легко видеть, что при таком представлении удовлетворяется условие Блоха (2.5)

$$\begin{aligned} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}) \\ \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'} \Psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{R}') = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \Psi_n(\mathbf{r}-(\mathbf{R}-\mathbf{R}')) = \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}''} \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Т.о. волновая функция (3.3) удовлетворяет условию Блоха и сохраняет свойства атомных волновых функций. Однако, энергетические зоны, полученные с помощью волновых функций (3.3) оказываются неинтересными, поскольку совпадают с энергиями атомных уровней E_n и не зависят от \mathbf{k} . Следовательно, необходимо сделать следующий шаг: полагаем, что в области $\Delta U(\mathbf{r}) \neq 0$ волновая функция, удовлетворяющая уравнению (3.2) хотя и мала, но *не равна нулю*. Мы ищем собственные функции уравнения (3.2) в общем виде (3.3),

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

но считаем, что $\Phi(\mathbf{r})$ не совпадает с атомными функциями, и должна быть определена в ходе рассмотрения.

Функции Ванье. Любая блоховская функция может быть представлена в виде разложения (3.5) по узлам решетки. При этом функцию $\Phi(\mathbf{r})$ называют *функцией Ванье*.

Если произведение $\Delta U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ хотя и отлично от нуля, но мало, то следует ожидать, что $\Phi(\mathbf{r}) \approx \psi_n(\mathbf{r})$. Поэтому, будем искать, функцию Ванье $\Phi(\mathbf{r})$ в виде разложения по относительно малому числу локальных атомных волновых функций (отсюда название метода ЛКАО):

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Умножая уравнение Шредингера для кристалла (3.2) на комплексно сопряженную волновую функцию атомного состояния $\Psi_m^*(\mathbf{r})$, проинтегрировав по всем \mathbf{r} , $\int \Psi_m^* H_{at} \Psi d\mathbf{r} + \int \Psi_m^* \Delta U \Psi d\mathbf{r} = E \int \Psi_m^* \Psi d\mathbf{r}$, получаем:

$$(E-E_m) \int \Psi_m^* \Psi d\mathbf{r} = \int \Psi_m^* \Delta U \Psi d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

Подставляя разложение (3.5), получаем, соответственно для левой и правой частей:

$$(E-E_m) \int \Psi_m^* \Psi d\mathbf{r} = (E-E_m) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int \Psi_m^* (\sum_n b_n \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})) d\mathbf{r} = (E-E_m) b_m + (E-E_m) \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \Psi_m^* \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

$$\int \Psi_m^* \Delta U \Psi d\mathbf{r} = \int d\mathbf{r} \Psi_m^* \Delta U \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_n b_n \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sum_n b_n [\int d\mathbf{r} \Psi_m^* \Delta U \Psi_n(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \Psi_m^* \Delta U \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})]$$

Приравнивая, получаем

$$(E-E_m) b_m = A + B + C \quad (3.8a)$$

$$A = -(E-E_m) \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \Psi_m^* \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (3.8б)$$

$$B = \sum_n b_n \int d\mathbf{r} \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.8в)$$

$$C = \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^* \Delta U(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d\mathbf{r} \quad (3.8\Gamma)$$

Слагаемое A содержит *интегралы перекрытия* $\int d\mathbf{r} \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. В приближении сильной связи интегралы перекрытия малы. Слагаемое C также мало, т.к. интегрирование производится к волновым функциям относящимся к разным узлам. Слагаемое B также мало ввиду малости произведения $\Delta U(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r})$. Поэтому правая, и соответственно, левая части уравнения (3.8а) малы. Это возможно, если разность $(E-E_m)$ всюду мала, где не мала величина $\Delta U(\mathbf{r})$, и наоборот. Т.о., энергия E должна быть близка к какой-либо энергии E_0 атомного уровня, а все коэффициенты b_m , кроме соответствующего данному уровню и уровням, имеющим равную с ним (или близкую) энергию, обязаны быть малы:

$$b_m \neq 0 \text{ при } E(\mathbf{k}) \approx E_0 \text{ и } b_m \approx 0 \text{ при } E(\mathbf{k}) \neq E_0 \quad (3.9)$$

Ограничение метода ЛКАО. При разложении (3.6) мы учитывали только стационарные атомные состояния $\Psi_n(\mathbf{r})$, не учитывали состояния ионизованных атомов. Поэтому метод не применим к тем состояниям, которые хорошо описываются приближением почти свободных электронов.

Другие методы расчета зонной структуры.

Метод Вигнера-Зейца (1933). В этом методе уравнение Шредингера

$$(-\hbar^2/2m) \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

решается в одной элементарной ячейке C_0 , затем обобщаются. В качестве ячейки берется элементарная ячейка Вигнера - Зейца. В 1-м приближении периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ заменяется сферически симметричным потенциалом $V(r)$. Тогда полный набор решений уравнения Шредингера имеет вид

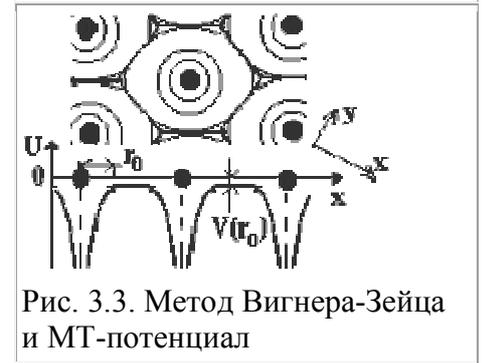


Рис. 3.3. Метод Вигнера-Зейца и МТ-потенциал

$$\Psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r), \quad (3.11)$$

где Y_{lm} - сферические функции, а $\chi_l(r)$ удовлетворяет уравнению:

$$\chi_l''(r) + (2/r)\chi_l'(r) + (2m/\hbar^2) \{E - V(r) - (\hbar^2/2m)[l(l+1)/r^2]\} \chi_l(r) = 0 \quad (3.12)$$

при этом орбитальный момент l не является хорошим квантовым числом. Решение в общем виде:

$$\Psi(\mathbf{r}, E) = \sum_{l,m} A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_{l,E}(r), \quad (3.13)$$

где $A_{l,m}$ находят из граничных условий на поверхности ячейки.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \quad (3.14a)$$

$$\text{и } \mathbf{n}(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) = - \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \mathbf{n}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \nabla \Psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \quad (3.14б)$$

МТ-потенциал (muffin-tin potential). Для устранения особенностей на границе ячейки вводят МТ-потенциал, в котором чисто атомный потенциал действует в сфере с центром в узле решетки и с радиусом r_0 , а вне этой сферы потенциал постоянен (рис.3.3):

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}) &= V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|) \text{ при } |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0, \\ U(\mathbf{r}) &= V(r_0) \text{ при } |\mathbf{r}-\mathbf{R}| > r_0, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $r_0 < 1/2$ (наименьшее расстояние между атомами). МТ-потенциал используется во многих теоретических методах.

Метод присоединенных плоских волн (ППВ). (Slater J.C., 1937) Метод основан на том, что в области между узлами, где потенциал постоянен (используется МТ-потенциал), функцию $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ записывают в виде суперпозиции конечного числа плоских волн, а в атомных областях требуют, чтобы она имела более осциллирующий "атомный" характер. Это достигается путем разложения $\Psi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ по набору *присоединенных плоских волн* $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$:

$$\Psi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G},E}(\mathbf{r}), \quad (3.16)$$

где суммирование ведется по векторам \mathbf{G} обратной решетки. ППВ $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ определяются следующим образом:

1. Вблизи атомов, $|\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0$, $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ - удовлетворяет уравнению Шредингера для атома:

$$-(\hbar^2 k^2 / 2m) \nabla^2 \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|) \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) = E \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

2. Между атомами, $|\mathbf{r}-\mathbf{R}| > r_0$, $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ - плоская волна

$$\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (3.18)$$

но связь E и \mathbf{k} , например типа $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, отсутствует. Следует отметить, что между атомами $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению для свободного электрона

$$\nabla^2 \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}) = -(\hbar^2 k^2 / 2m) \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r}), \text{ а не (3.17).}$$

3. $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ - непрерывна на границе.

Заметим, что производная от $\phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ на границе $r = r_0$, в общем случае имеет разрыв, поэтому $\nabla^2 \phi_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r})$ обладает там особенностями δ -функции.

Вариационный принцип. Поскольку всякая ППВ имеет разрыв производной на границе между атомной и междоузельной областями, лучше использовать не уравнение Шредингера, а эквивалентный ему вариационный принцип.

Для любой заданной дифференцируемой (но не обязательно дважды дифференцируемой) функции $\psi(\mathbf{r})$ определим функционал энергии

$$E[\psi] = \int ((\hbar^2 / 2m) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2) d\mathbf{r} / \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

Можно показать, что решение уравнения Шредингера (3.2), удовлетворяющее условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} и энергией $E(\mathbf{k})$ отвечает экстремуму функционала (3.19) на классе дифференцируемых функций $\Psi(\mathbf{r})$, которые удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} . Значение есть энергия $E(\mathbf{k})$ уровня, отвечающего волновой функции $\Psi_{\mathbf{k}}$.

Вариационный принцип используют, чтобы с помощью разложения по ППВ (3.16) рассчитать $E[\Psi_{\mathbf{k}}]$. При этом мы получим приближенное выражение для $E(\mathbf{k}) = E[\Psi_{\mathbf{k}}]$, зависящее от коэффициентов C_G . Требование стационарности $E[\Psi_{\mathbf{k}}]$ приводит к условиям $\partial E[\Psi_{\mathbf{k}}] / \partial C_G$ дающим систему однородных уравнений для C_G . Коэффициенты этой системы зависят от искомой энергии $E(\mathbf{k})$ как из-за зависимости от $E(\mathbf{k})$, содержащейся в ППВ, так и из-за того, что значение $E[\Psi_{\mathbf{k}}]$ в стационарной точке есть $E(\mathbf{k})$. Приравнивая к нулю детерминант, составленный из коэффициентов C_G , получаем уравнение, корни которого определяют $E(\mathbf{k})$.

Как и в методе ячеек Вигнера-Зейца, удобнее работать с ППВ, отвечающими определенной энергии, и искать значения \mathbf{k} , для которых детерминант = 0, получая в результате карту поверхностей постоянных энергий в \mathbf{k} -пространстве. Примеры зонных структур Fe, Cu, Zn, Ti, рассчитанных с использованием метода ППВ, приведены, например, а АМ (АМ, рис. 11.7, 11.8).

Метод гриновских функций Корринги, Кона, Ростокера (ККР) [Korringa J. - 1947; Kohn W., Rostoker N., - 1954].

В применении к уравнению Шредингера функция Грина (см. Д-4), $G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$, определяет решение в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (3.20)$$

В (3.20) функция Грина соответствует оператору $K = E - (\hbar^2 k^2 / 2m) \nabla^2$ и, аналогично (д4.5), удовлетворяет уравнению

$$K G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \quad (3.21)$$

а функция Ψ_0 в (д4.5) удовлетворяет уравнению

$$K \Psi_0 = 0, \quad (3.22)$$

решением которого являются плоские волны $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Аналогично тому, как это делается в теории запаздывающих потенциалов (см., например, В.Г. Левич, Курс теоретической физики, т.1, ч1. § 24) и в теории рассеяния (см., например, В.Г. Левич, Курс теоретической физики, т. II, ч5. § 84) можно получить

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = - (1/4\pi) \int [\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \exp(i\mathbf{g}|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|)] d\mathbf{r}'' / (|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) \quad (3.23)$$

интегрируя по всему пространству, получим

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = - (1/4\pi) \exp(i\mathbf{g}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) / (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.24)$$

$$\text{где } g = \begin{cases} (2mE/\hbar^2)^{1/2}, & \text{при } E > 0 \\ (2m(-E)/\hbar^2)^{1/2}, & \text{при } E < 0 \end{cases} \quad (3.25)$$

Заменяя интегрирование по всему пространству суммированием интегралов по ячейкам, подстав-

ляя МТ-потенциал (3.15) в (3.20) и используя конвенцию $V=0$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0$, производя замену $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{R}$ в каждом слагаемом получающейся суммы, можно переписать (3.20) в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}'' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}''-\mathbf{R}) V(\mathbf{r}'') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}''+\mathbf{R}) \quad (3.26)$$

Из условия Блоха $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'+\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$, следовательно, заменив \mathbf{r}'' на \mathbf{r}' уравнение (3.26) можно записать в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}' \tilde{G}_{\mathbf{k},E(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (3.27)$$

$$\text{где } \tilde{G}_{\mathbf{k},E(\mathbf{k})} = \sum_{\mathbf{R}} G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (3.28)$$

Вся зависимость от волнового вектора \mathbf{k} и от структуры кристалла содержится в функции $\tilde{G}_{\mathbf{k},E(\mathbf{k})}$, а ее можно рассчитать раз и навсегда для разных кристаллических структур при заданном значении E и \mathbf{k} .

Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) [Herring C., 1940]. Для проведения расчетов по методу ОПВ не нужно применять МТ-потенциал, поэтому метод особенно ценен, когда желательно использовать немодифицированный потенциал.

Ортогонализированная плоская волна = комбинация плоской волны, описывающей валентные электроны и атомных волн, описывающих основные электроны:

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{c}} b_{\mathbf{c}} \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}), \quad (3.29)$$

где суммирование ведется по всем уровням остова с блоховским вектором \mathbf{k} . Волновые функции остова предполагаются известными. Обычно их можно считать комбинациями атомных волновых функций, полученных в методе сильной связи. Постоянные коэффициенты $b_{\mathbf{c}}$ определяются из требования ортогональности функций $\Phi_{\mathbf{k}}$ к каждому из состояний остова:

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.30)$$

откуда следует, что

$$b_{\mathbf{c}} = - \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

Поскольку и плоская волна $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, и волновая ф-я остова $\Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r})$ удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} , ему также удовлетворяет ОПВ $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Поэтому можно, как и в методе ППВ, искать разложение реальных электронных собственных состояний для уравнения Шредингера в виде суперпозиции ОПВ

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (3.32)$$

Как и в методе ППВ, мы можем определить коэффициенты $C_{\mathbf{G}}$ в (3.33) и энергию $E(\mathbf{k})$, подставив разложение (3.33) в функционал (3.19) и потребовав, чтобы производные получающегося выражения по всем $C_{\mathbf{G}}$ были = 0 (требование стационарности функционала $E[\Psi]$), получим систему однородных уравнений для $C_{\mathbf{G}}$, приравнявая к нулю детерминант, составленный из коэффициентов $C_{\mathbf{G}}$,

получаем уравнение, корни которого определяют $E(\mathbf{k})$.

Кристаллический потенциал $U(\mathbf{r})$ входит в получающуюся задачу на собственные значения только через его матричные элементы по ОПВ:

$$\int \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^*(\mathbf{r})U(\mathbf{r})\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.33)$$

Эффективность метода ОПВ связана с тем, что матричные элементы потенциала U по ОПВ оказываются малыми (в отличие от матричных элементов по плоским волнам), поэтому разложение по ОПВ быстро сходится.

Метод псевдопотенциала.(E. Antonchik, 1959; J.C. Phillips, L. Kleinman, 1959)

Метод псевдопотенциала (ПП) возник как обобщение метода ОПВ. Предположим, что точная волн. функция записана в виде линейных комбинаций ОПВ, подобно (3.32). Пусть $\Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}$ есть часть этого разложения, в которое входят только плоские волны (описывающие валентные электроны):

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp [i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (3.34)$$

Тогда мы можем переписать разложение (3.32) и (3.29) следующим образом.

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{c}} \left[\int d\mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}') \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}') \right] \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Поскольку $\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r})$ - точная волновая функция валентного уровня, она удовлетворяет уравнению Шредингера с собственным значением $E_{\mathbf{k}}^{\nu}$:

$$H\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu} = E_{\mathbf{k}}^{\nu} \Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}. \quad (3.36)$$

Подстановка (3.35) в (3.36) дает

$$H - \sum_{\mathbf{c}} \left[\int d\mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}') \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}') \right] H \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}^{\nu} \left\{ \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{c}} \left[\int d\mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}') \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}') \right] \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \right\} \quad (3.37)$$

Замечая, что $H\Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}} = E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}} \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}$ для точных уравнений остова, мы можем переписать (3.38) в виде

$$(H+V^{\mathbf{R}})\Phi_{\mathbf{k}}^{\nu} = E_{\mathbf{k}}^{\nu} \Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}, \quad (3.38)$$

где более громоздкие члены отнесены в оператор $V^{\mathbf{R}}$, определяемый в соответствии с соотношением:

$$V^{\mathbf{R}}\Psi = \sum_{\mathbf{c}} (E_{\mathbf{k}}^{\nu} - E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}) \left[\int d\mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}*}(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \right] \Psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}. \quad (3.39)$$

В результате мы получили эффективное уравнение Шредингера (3.38), которому удовлетворяет плавная (не осциллирующая) составляющая $\Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}$ блоховской функции.

$\Phi_{\mathbf{k}}^{\nu}$ может быть приближенно представлена в виде линейной комбинации малого числа плоских волн. Естественно предположить поэтому, что для определения уровней валентных электронов для гамильтониана $H+V^{\mathbf{R}}$ применима теория почти свободных электронов. Это важнейшее свойство

этого метода.

Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала $U(\mathbf{r})$ и V^R :

$$V^{\text{psevd}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + V^R(\mathbf{r}). \quad (3.40)$$

Свойства псевдопотенциала. а) *Нелокальность* вытекает из (3.39). Действие V^R на волновую функцию, а следовательно, и V^{psevd} не сводится к умножению ее на какую-либо функцию от \mathbf{r} . б) Псевдопотенциал зависит от E_k^v искомого уровня, поэтому многие из фундаментальных теорем, например, об ортогональности собственных функций, принадлежащим различным собственным состояниям, уже *не применимы* для V^{psevd} . Более полное обсуждение свойств псевдопотенциала можно найти в АМ, Гл.11.

Теорема компенсации потенциалов. Реальный потенциал $U(\mathbf{r})$ в области кора всегда имеет притягивающий характер и поэтому матричный элемент $\langle \psi | U | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_k^c(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ отрицателен. Соответствующий матричный элемент потенциала $V^R(\mathbf{r})$, согласно (3.39) равен

$$\langle \psi | V^R | \psi \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) \int d\mathbf{r} \psi_k^c(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})^2. \quad (3.41)$$

Поскольку энергия валентных электронов всегда выше энергий уровня остова, последняя величина всегда положительна. Поэтому суммирование V^R и U приводит к их, хотя бы частичной, компенсации. Это дает основание для утверждения, что псевдопотенциал во многих случаях будет достаточно мал, чтобы для расчетов *псевдоволновых функций* ψ_k^v можно было бы использовать приближение почти свободных электронов и рассматривать псевдопотенциал V^R как *малое возмущение*.
