

УДК 539.18

© 1993

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

В. В. Ласуков

Предлагается метод расчета зонной структуры, обладающий достоинствами общего метода.

Существует мнение, высказанное Д. Займаном, что при расчете зонной структуры твердого тела на основе формализма S -матрицы рассеяния тщетна любая попытка построить общее выражение, описывающее энергетический спектр электронов, как ниже нулевого энергетического уровня реального потенциала кристаллической решетки (где собственные функции уравнения Шрёдингера отвечают связанным состояниям), так и выше его (где собственные функции уравнения Шрёдингера отвечают делокализованным состояниям) [1].

В этой связи в работе показано, что для описания энергетического спектра нет надобности в поиске формулы, одновременно справедливой в областях как выше нулевого уровня реального потенциала, так и ниже его. Достаточно рассмотреть спектр положительных энергий. Затем с помощью преобразования, основанного на принципе аналитического продолжения [2], дисперсионное уравнение, описывающее эту часть спектра, может быть распространено в область энергий, лежащих ниже нуля потенциала. Принцип аналитического продолжения является следствием теоремы о единственности определения аналитической функции, которая позволяет строить аналитическое продолжение не только функций $f_1(x) \dots f_n(x)$ действительной переменной x , но и аналитически продолжать в комплексную область z соотношения

$$F \{f_1(x), \dots, f_n(x)\} = 0$$

при условии аналитичности функций $f_n(z)$ в области, содержащей соответствующий отрезок действительной оси x .

В отличие от всех известных методов расчета зонной структуры твердого тела в статье разработан новый метод, в рамках которого удастся провести расчет в аналитическом виде. Метод является обобщением метода ячеек путем дополнения его «граничным условием рассеяния». При этом он обладает достоинствами общего метода в смысле его математического единства с другими известными методами расчета зонной структуры: почти свободных электронов (ПСЭ), линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), ортогонализированных плоских волн (ОПВ), присоединенных плоских волн (ППВ), методом функций Грина (ККР) и псевдопотенциала [3].

Метод позволяет проводить быстрые вычисления в упрощенных случаях.

1 Обобщенный метод ячеек

Считается, что метод ячеек в традиционном виде отслужил свой век. Ниже будет показано, что дополненный «граничными условиями рассеяния» он приобре-

тает достоинства общего метода. Будем рассматривать реальный потенциал на интервале периодичности как «черный ящик», отложив до конца расчета решение вопроса об аппроксимации реального потенциала внутри отдельной ячейки каким-либо модельным потенциалом.

Известно, что теорему Блоха и условие непрерывности можно рассматривать как граничные условия, которым должна удовлетворять функция Блоха $\psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x})$ на гранях элементарной ячейки решетки, т. е.

$$\psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x}),$$

$$\nabla_{\mathbf{x}} \psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}) \nabla_{\mathbf{x}} \psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x}). \quad (1)$$

Тогда решение уравнения Шрёдингера внутри ячейки, удовлетворяющее условиям (1) во всех точках ячейки на гранях, будет блоховской функцией, отвечающей энергии $\epsilon(k_1)$ и квазиимпульсу k_1 .

Так как уравнение Шрёдингера является дифференциальным уравнением второго порядка, то общее решение его будет суперпозицией двух линейно-независимых решений ψ_1 и ψ_2 , т. е.

$$\psi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{x}) = \alpha \psi_1(\mathbf{x}) + \beta \psi_2(\mathbf{x}). \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим систему линейных уравнений относительно коэффициентов α и β , которая имеет нетривиальное решение тогда, когда обращается в нуль ее детерминант, следствием чего является условие существования собственных значений $\epsilon(k_1)$

$$(\chi_1 + \chi_2) \cos k_1 a + i(\chi_1 - \chi_2) \sin k_1 a = \chi_3 - \chi_4,$$

$$\chi_1 = \psi_2(\mathbf{x}) \psi_1'(\mathbf{x}) - \psi_1(\mathbf{x}) \psi_2'(\mathbf{x}),$$

$$\chi_2 = \psi_2(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \psi_1'(\mathbf{x} + \mathbf{a}) - \psi_1(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \psi_2'(\mathbf{x} + \mathbf{a}),$$

$$\chi_3 \equiv \psi_2(\mathbf{x}) \psi_1'(\mathbf{x} + \mathbf{a}) + \psi_2(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \psi_1'(\mathbf{x}),$$

$$\chi_4 \equiv \psi_1(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \psi_2'(\mathbf{x}) + \psi_1(\mathbf{x}) \psi_2'(\mathbf{x} + \mathbf{a}). \quad (3)$$

Так как обычно кривые для энергии приводятся для прямых, соединяющих начальную точку в k -пространстве с точками, указанными на поверхности зоны Бриллюэна, то нет надобности добиваться удовлетворения условий Блоха во всех точках на границе элементарной ячейки сразу. Достаточно удовлетворить этим условиям для произвольного, но фиксированного в x -пространстве направления, соединяющего начальную точку с произвольной точкой на поверхности $x = -a/2$. При необходимости результат можно обобщить путем суммирования по всем векторам решетки Бравэ, что будет продемонстрировано на примере расчета зон сильной связи. Поскольку потенциал в междоузельном пространстве является почти постоянным или слегка волнистым, то естественно считать, что составляющие точной функции Блоха ψ_1 и ψ_2 должны в междоузельном пространстве иметь асимптотический вид

$$\psi_1(x) = \begin{cases} \exp(ikx) + \frac{A'}{x} \exp(-ikx), & x \leq -\frac{a}{2}, \\ \exp(ikx) + \frac{A}{x} \exp(ikx), & x \geq \frac{a}{2}, \end{cases}$$

$$\psi_2(x) = \begin{cases} \exp(-ikx) + \frac{A}{x} \exp(-ikx), & x \leq -\frac{a}{2}, \\ \exp(-ikx) + \frac{A'}{x} \exp(ikx), & x \geq \frac{a}{2}, \end{cases} \quad (4)$$

где $A(\vartheta)$ — амплитуда рассеяния отдельным атомом (или амплитуда когерентного рассеяния). В твердых телах, не обладающих монокристаллической решеткой Браве $A(\vartheta)$ является амплитудой рассеяния на молекуле (или молекулах)

$$A' = A(\vartheta - \pi).$$

Используя «граничное условие рассеяния» (4), из (3) получим, что

$$B \cos(k_1 a - \varphi) = D \frac{\cos(ka + \delta)}{|t|}, \quad (5)$$

где

$$B = |t|^{-1} \left\{ \left[|t| - \frac{|r| \cos(\delta_1 - \delta) \sin ka}{ka} + \left(\frac{|t|}{ka} - \frac{|r|}{ka} \cos(\delta_1 - \delta) \cos ka \right)^{2,1/2} \right] \right\},$$

$$D = \left\{ 1 - \frac{|t| \sin \delta}{\sin(ka + \delta)} - \frac{|t| |r| \sin(\delta_1 - \delta)}{ka \sin(ka + \delta)} \sin(ka + k_1 a) - \frac{|t| \sin ka + \frac{1}{2} \sin(ka - \delta)}{\sin(ka + \delta)} + \frac{|t| \cos ka + \frac{1}{2} \cos(ka - \delta)}{\cos(ka + \delta)} + \frac{|r|^2 \sin 2(\delta_1 - \delta)}{\sin 2(ka + \delta)} \right\},$$

$$|t| \equiv \frac{2|A|}{a}, \quad |r| \equiv \frac{2|A'|}{a},$$

$$A = |A| \exp(i\delta), \quad A' = |A'| \exp(i\delta_1),$$

$$\cos \varphi = \left[|t| + \cos \delta - \frac{|r|}{ka} \cos(\delta_1 - \delta) \sin ka \right] \times$$

$$\times \left\{ \left(|t| - \frac{|r|}{ka} \cos(\delta_1 - \delta) \sin ka + \cos \delta \right)^2 + \left(\frac{|t|}{ka} - \frac{|r|}{ka} \cos(\delta_1 - \delta) \cos ka \right)^2 \right\}^{-1/2},$$

$\hbar k_1$ — квазиимпульс; k — обычный волновой вектор и $\varepsilon \equiv \hbar^2 k^2 / 2m$, где k находится из уравнения (5).

Выражение (5) выдерживает проверку на случай пустой решетки. Действительно, для пустой решетки, когда $\delta \rightarrow 0$ и $|t|, |r| \rightarrow 0$, $A = 1$, $D = 1$, $\varphi = 0$ и уравнение (5) принимает тривиальный вид

$$\cos k_1 a = \cos ka,$$

так что

$$\varepsilon = \frac{\hbar k_1^2}{2m}.$$

Дальнейшее рассмотрение в аналитическом виде без задания потенциала в отдельной ячейке невозможно, так что задача согласования расчета зонной структуры с экспериментальными данными сводится к проблеме подбора исходного потенциала и точность любого метода определяется точностью, с которой можно определить потенциал на интервале периодичности.

Предположим, что он является центрально-симметричным. Тогда амплитуда упругого рассеяния [4]

$$A = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l P_l(\cos \vartheta), \quad (6)$$

где парциальные амплитуды рассеяния

$$f_l = \frac{1}{2ik} (S_l - 1), \quad S_l = \exp(2i\delta_l).$$

Используя (6), можно получить, что

$$A = |A| \exp(i\delta), \quad A' = |A'| \exp(i\delta_1), \quad (7)$$

где

$$|A| = k^{-1} \{ (\sum (2l+1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l)^2 + (\sum (2l+1) P_l \sin^2 \delta_l)^2 \}^{1/2},$$

$$\begin{aligned} \cos \delta = & \sum (2l+1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l \{ (\sum (2l+1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l)^2 + \\ & + (\sum (2l+1) P_l \sin^2 \delta_l \sin^2 \delta_l)^2 \}^{-1/2}, \end{aligned}$$

$$|A'| = k^{-1} \{ (\sum (2l+1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l)^2 + (\sum (2l+1) P_l \cos^2 \delta_l)^2 \}^{1/2},$$

$$\sin \delta_1 = (\sum (2l+1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l) \times$$

$$\times \{(\Sigma (2l + 1) P_l \sin \delta_l \cos \delta_l)^2 + (\Sigma (2l + 1) P_l \cos^2 \delta_l)^2\}^{-1/2}.$$

Учитывая, что

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) P_l (\cos \vartheta) = 4\delta (1 - \cos \vartheta) = 0$$

(при $v \neq 0$), из выражений (7) получим, что

$$\delta - \delta_1 = \frac{\pi}{2}.$$

В этом случае в уравнении (5)

$$B = |t|^{-1} \sqrt{(|t| + \cos \delta)^2 + |t|^2 / (ka)^2},$$

$$\cos \varphi = \frac{|t| + \cos \delta}{\sqrt{(|t| + \cos \delta)^2 + |t|^2 / (ka)^2}},$$

$$D = \left\{ 1 - |t| \left[\frac{\sin \delta + \frac{|r|}{ka} \sin (ka + k_1 a)}{\sin (ka + \delta)} \right] + \right.$$

$$\left. + 2 \sin \delta \left[\frac{\cos \delta + |t|}{\sin 2(ka + \delta)} \right] \right\}. \quad (8)$$

Рассмотрим два крайних случая $|t| \gg 1$ и $|t| \ll 1$.
В первом случае, когда $|t| \gg 1$ и $\delta \ll 1$,

$$B \cos (k_1 a - \varphi) = \frac{\cos (ka + \delta)}{|t|},$$

$$B = \sqrt{1 + 1/(ka)^2},$$

$$\cos \varphi = [1 + 1/(ka)^2]^{-1/2}. \quad (9)$$

Во втором случае, когда $|t| \ll 1$ и $\delta \ll 1$,

$$\cos (k_1 a) = \cos ka + \frac{\sin 2\delta}{2 \sin (ka + \delta)}. \quad (10)$$

В уравнении (10)

$$\frac{\sin \delta}{\sin ka} \approx \frac{\sin \delta_0}{ka} = \frac{|f_0|}{a},$$

где

$$|f_0| = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left| \int V(r) \exp(-ikr) dr \right| \quad (11)$$

— амплитуда рассеяния в борновском приближении. Окончательно получим, что

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = k^2 + \frac{4\pi}{V_a} f(\vartheta), \quad (12)$$

где V_a — объем элементарной ячейки. Соотношение (12) выражает связь рассматриваемого метода с методом ПСЭ (см. (16.4)—(16.7) в [1]).

Уравнение (9) позволяет описать резонансные зоны и зоны «сильной связи», лежащие ниже нуля потенциала, поскольку квазидискретные уровни энергий, как и дискретные уровни, являются полюсами амплитуды рассеяния.

Подставляя

$$|t| = (-1)^{l+1} \frac{\hbar^2 A_0^2 (2l+1) P_l(\cos \vartheta)}{2m(E + |E_0|)}$$

и $k \rightarrow ik$ в (9), получим (например, при $l=0$), что

$$E = |E_0| + \gamma \cos k_1 a, \quad (13)$$

где $|E_0|$ — энергия атомного уровня,

$$\gamma = \frac{\hbar^2 \kappa}{2ma} \frac{1}{\operatorname{ch} \kappa a} \approx \frac{\hbar^2 \kappa}{ma} \exp(-\kappa a)$$

— интеграл перекрытия атомных орбиталей. Из выражения (13) для произвольного направления получим, что

$$E = |E_0| + \sum_{\mathbf{a}} \gamma \cos k_1 a.$$

С другой стороны (см. (10.15) в [3]), в случае сильной связи

$$E = |E_0| + \sum_{\mathbf{a}} \gamma \exp(ik_1 a).$$

Из-за симметрии решетки Бравэ относительно инверсии $\gamma(-\mathbf{a}) = \gamma(\mathbf{a})$ и

$$E = |E_0| + \sum_{\mathbf{a}} \gamma \cos k_1 a.$$

Следовательно, выражение (13) полностью совпадает с соответствующим расчетом s -зон по методу ЛКАО [3] и тем самым устанавливает связь предлагаемого метода с методом ЛКАО. Ранее не удавалось установить такую связь метода ячеек и метода (ЛКАО) [1].

Амплитуда упругого рассеяния частицы с энергией $\varepsilon > 0$, близкой к некоторому квазидискретному уровню, равна [4]

$$A(\vartheta) = A^{(0)}(\vartheta) - \frac{(2l+1)\Gamma \exp(2i\delta^{(0)}) P_l(\cos \vartheta)}{2k \left(E - E_0 + \frac{i\Gamma}{2} \right)}, \quad (14)$$

где $A^{(0)}(\vartheta)$ — амплитуда рассеяния вдали от резонанса (амплитуда потенциального рассеяния).

Для медленных частиц ($ka < 1$) вблизи резонанса ($|E - E_0| \sim \Gamma$)

$$A(\vartheta) = - \frac{\Gamma}{2k \left(E - E_0 + \frac{i\Gamma}{2} \right)}. \quad (15)$$

Когда квазидискретный уровень расположен в окрестности точки $\varepsilon = 0$, то в (15) $\Gamma = 2\sqrt{\varepsilon}\gamma$, так что при $\varepsilon \rightarrow 0$, как и следует ожидать, $A \rightarrow \text{const}$.

В том случае, когда существует близкий к нулю дискретный уровень, имеем

$$A = - \frac{1}{\kappa + ik}, \quad (16)$$

где $\kappa = -\sqrt{2m}\varepsilon_0/\hbar\gamma$, $|\varepsilon_0|$ — значение энергии дискретного уровня (истинного или виртуального). При этом

$$\Gamma = 2\gamma \sqrt{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{\gamma^2}{2\varepsilon_0} \right)^{1/2} \approx \sqrt{2} \varepsilon$$

при $\gamma \approx \sqrt{\varepsilon_0}$.

Подставляя выражение (15) в (9), получим уравнение, адекватно описывающее « d -зоны» переходных и благородных металлов, для которых сингулярность имеет место на уровне Ферми или вблизи его. При этом из (9) с учетом (15) при $ka < 1$ нетрудно получить, что ширина « d -зоны»

$$\Delta E_d = \Gamma = 2\sqrt{\varepsilon}\gamma, \quad (17)$$

где Γ — ширина резонанса с $l \neq 0$ и $\gamma = (\sqrt{2m}/\hbar) \varepsilon^l$, ε — положение резонанса [4].

В свою очередь положение резонанса и его ширина определяются поведением потенциала в междоузельном пространстве $U(\mathbf{a})$, так как [5]

$$f_l = - \frac{L_l h_l^{(2)}(x) - x h_l'^{(2)}(x)}{L_l h_l^{(1)}(x) - x h_l'^{(1)}(x)}, \quad (18)$$

где $L_l = a \ln \chi_l$ — безразмерная логарифмическая производная решения χ_l радиального уравнения Шрёдингера, $h_l(x)$ — сферические функции Ханкеля второго рода, $x = ka$, a — расстояние между соседними структурными элементами кристалла.

При малых скоростях ($ka < 1$) парциальная амплитуда рассеяния

$$f_0 = -a \frac{L_0 - 1}{L_0 + 1}. \quad (19)$$

Находя вычет функции (19), можно выразить Γ через логарифмические производные и, следовательно, через потенциал.

Чтобы учесть влияние пространственного распределения соседних атомов кристалла на амплитуду рассеяния, необходимо найти сумму

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} A(\mathbf{R});$$

где

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 a_i n_i$$

— радиус-вектор положения атомов в кристалле, a_i — базисные векторы единичной ячейки,

$$-\frac{N_i}{2} < n_i < \frac{N_i}{2},$$

$N_1 N_2 N_3 = N$ — полное число атомов в кристалле.

Обозначим амплитуду рассеяния атомом, находящимся в начале координат ($\mathbf{R} = 0$), через A . Тогда

$$A(\mathbf{R}) = A \exp(i\mathbf{R}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')),$$

(где \mathbf{k} — волновой вектор перед рассеянием, \mathbf{k}' — после рассеяния и $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ (упругое рассеяние)), так как амплитуда рассеяния атомом, находящимся в точке \mathbf{R} , отличается от A только фазовым множителем, учитывающим разность фаз $\Delta\delta = \mathbf{R}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ волн, рассеянных обоими атомами, так что

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} A(\mathbf{R}) = \frac{A}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{R}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')).$$

Для решетки Бравэ структурный фактор

$$S'(\mathbf{g} - \mathbf{g}') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{R})$$

равен единице. Для реального кристалла с решеткой, отличной от решетки Бравэ, структурный фактор отличен от единицы, но в принципе может быть рассчитан.

Учет тождественности частиц приводит в теории рассеяния к эффектам, которые принято называть эффектами обмена и которые выражают корреляцию в движении частиц, возникающую из-за симметрии состояния по отношению к операции перестановки частиц. Симметризация волновой функции, а следовательно, и учет обменного эффекта обеспечиваются заменой амплитуды рассеяния

$A(\theta)$ на $A(\theta) \pm A(\pi - \theta)$. Знак «плюс» соответствует четному значению полного спина системы частиц, а знак «минус» — нечетному значению спина.

Другие эффекты электрон-электронного взаимодействия (экранирование и т. д.) могут быть учтены усредненно путем выбора эффективного потенциала, входящего в одноэлектронное уравнение Шрёдингера.

Эффекты, связанные с изменением внутреннего состояния остова при рассеянии электронов на нем, могут быть учтены в рамках теории неупругого рассеяния [4].

В общем виде учет межэлектронного взаимодействия может быть осуществлен посредством рассмотрения амплитуды рассеяния в рамках теории поля [6, 7]. При этом может оказаться возможным обосновать замену межэлектронного взаимодействия самосогласованным потенциалом, после чего останется только решить одноэлектронное уравнение.

Метод ОПВ основан на том, что блоховская функция $\psi_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r})$ представляется в виде суперпозиции ортогонализированных плоских волн

$$\psi_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{k}}, \quad (20)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \sum_C b_C \psi_{\mathbf{k}}^C(\mathbf{r})$$

(суммирование ведется по всем уровням остова с вектором \mathbf{k}),

$$b_C = -\langle \mathbf{k} | C \rangle.$$

Система однородных уравнений для $C_{\mathbf{k}}$

$$\{|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2 - \varepsilon\} C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}'} = 0 \quad (21)$$

находится вариационным методом из условия экстремума функционала энергии $E(\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) (\partial E / \partial C_{\mathbf{k}} = 0)$. Из равенства нулю детерминанта этой системы уравнений находится уравнение, корни которого определяют $\varepsilon(\mathbf{k})$.

Для функций (20) в выражении (21)

$$\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = V_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} + \sum_{nL} (\varepsilon - \varepsilon_{nL}) \langle \mathbf{k} - \mathbf{g}' | nL \rangle \langle nL | \mathbf{k} - \mathbf{g} \rangle,$$

$\langle \mathbf{k} | nL \rangle$ — Фурье-образ остовных состояний, ε_{nL} — энергия остовного состояния, $V_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}$ — Фурье-образ атомного потенциала V_a , $L \equiv \{l, m\}$, n — радиальное квантовое число.

Нетрудно видеть, что в представлении (2), в котором матрица $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ диагональна, она будет равна амплитуде рассеяния (в приближении Борна) на нелокальном потенциале, зависящем от энергии ε [1]

$$W_a = V_a + \sum_{nL} |nL\rangle (\varepsilon - \varepsilon_{nL}) \langle nL|.$$

Тем самым устанавливается связь предлагаемого метода с методом ОПВ, а также методом псевдопотенциала.

Метод ППВ основан на том, что блоховская функция $\psi_{\mathbf{k},\varepsilon}(\mathbf{r})$ разлагается по набору присоединенных плоских волн $\Phi_{\mathbf{k},\varepsilon}$, т. е.

$$\psi_{\mathbf{k},\varepsilon}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{k},\varepsilon}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

где в области между узлами решетки $\Phi_{\mathbf{k},\varepsilon} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, а в атомной области $\Phi_{\mathbf{k},\varepsilon}$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера для атома

$$\hat{H}_0 \Phi_{\mathbf{k},\varepsilon} = \varepsilon \Phi_{\mathbf{k},\varepsilon}.$$

При этом $\Phi_{\mathbf{k},\varepsilon}$ непрерывна на границе этих областей, благодаря чему возникает связь ε и \mathbf{k} . Энергия $\varepsilon(\mathbf{k})$ находится вариационным методом так же, как и в методе ППВ.

Для функций (22) [1]

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = & \frac{4\pi a^2}{\Omega} \left\{ - [|\mathbf{k} - \mathbf{g}|^2 - \varepsilon] \frac{j_l(|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|a)}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|} + \right. \\ & + \sum_l (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}|a) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}'|a) \times \\ & \left. \times \left\{ L_l(a) - \frac{|\mathbf{k} - \mathbf{g}|' (|\mathbf{k} - \mathbf{g}|a)}{j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}|a)} \right\} \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

и, так же как и в предыдущем случае, $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ будет равна амплитуде рассеяния в борновском приближении на потенциале [1]

$$\begin{aligned} W_{\text{ППВ}} = & \sum_l \left[\Theta(a-r) \{ \nabla^2 + \varepsilon \} - \delta(a-r) \times \right. \\ & \left. \times \left\{ \frac{\partial}{\partial r} - \frac{R_l'(a)}{R_l(a)} \right\} \right] \frac{\delta(r-r')}{r'^2} \mathcal{P}_l. \end{aligned}$$

В методе функций Грина (ККР) матрица

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = & 4\pi a^2 \sum_l (2l+1) P_l(\cos \vartheta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}|a) \times \\ & \times j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}'|a) \left\{ L_l(a) - \frac{\alpha j_l'(\alpha a)}{j_l(\alpha a)} \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

и соответственно $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ будет равна амплитуде рассеяния (в приближении Борна) на потенциале [1]

$$W_{\text{ККР}} = \sum_l A_l \delta(r-a) \mathcal{P}_l,$$

$$A_l = L_l - \frac{\kappa j_l(\kappa a)}{j_l(\kappa a)},$$

\mathcal{P}_l — проекционный оператор на l -ю сферическую гармонику.

Интерпретация матриц (21), (23), (24) на основе понятия амплитуды рассеяния (использование которого ранее не обосновывалось исходя из первых принципов) делает разработанный метод более физическим и способствует пониманию взаимосвязи различных математических формализмов. Кроме того, амплитуду рассеяния можно вычислить с помощью более лучших методов, чем использование разложения теории возмущений.

Достоинства предложенного метода продемонстрируем на примере расчета d -зон для благородных и переходных металлов, в которых ширина d -зоны и ее положение определяются шириной соответствующего резонанса и его положением относительно нуля потенциального рельефа. В свою очередь эти величины определяются поведением потенциала в междоузельном пространстве. Таким образом, ширину d -зон можно вычислить как обратное время туннелирования электрона через потенциальный барьер.

Решение уравнения Дирака в электрическом поле, имеющем вид сферической потенциальной ямы, сводится к решению одномерного уравнения Шрёдингера [8, 9]

$$\varphi'' + k\varphi = 0, \quad (25)$$

где

$$k^2 = 2(E - U),$$

$$E = \frac{\varepsilon^2 - 1}{2} \quad (\hbar = m = c = 1),$$

U — эффективный потенциал

$$U = U_1 + U_2, \quad (26)$$

где

$$U_1 = \varepsilon V - \frac{1}{2} V^2 + \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

— эффективный потенциал уравнения Клейна—Гордона—Фока, $V = -ze^2/r$. Член U_2 , которым можно пренебречь, обусловлен спиновыми эффектами и

$$U_2 = \frac{1}{4} \left\{ \frac{V''}{1 + \varepsilon - V} + \frac{3}{2} \left(\frac{V'}{1 + \varepsilon - V} \right)^2 - \frac{2\kappa V}{r(1 + \varepsilon - V)} \right\}.$$

Ширина резонанса, возникающего из-за туннелирования через барьер, равна [10]

$$\Gamma = 2\hbar\omega \left(\frac{4m\omega r_0^2}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{2m\omega r_0^2}{3\hbar} \right), \quad (27)$$

где $\omega = \sqrt{u_1''(r_0)/2m}$, r_0 находится из условия $U_1'(r) = 0$ и $a_0 = \hbar^2/me^2$.

$$r_0 = \frac{a_0 l (l + 1)}{z}. \quad (28)$$

Приравнивая r_0 расстоянию наибольшего сближения $r_{0l} = k_0^{-1} \sqrt{2l(l+1)}$, получим, что

$$z = k_0 a_0 \sqrt{l(l+1)/2},$$

где $k_0^{-1} = (r_s a_0)^{1/2} / 2.95 \text{ \AA}$ — радиус экранирования [3]. Согласно [4], отношение ширины резонанса Γ и его положения ε_0 равно

$$(\Gamma/\varepsilon_0) = 4 (ka)^{2l-1}. \quad (29)$$

В соответствии с соотношением неопределенности длина формирования процесса $a = g^{-1}$, где g — переданный импульс, максимальное значение которого $g_{\max} = 2k$. Тогда при $l = 2$ (d -зоны) отношение $\Gamma/\varepsilon_0 \approx 1/2$. Используя выражение (27), можно вычислить ширину резонанса Γ . Зная Γ , из соотношения (29) можно оценить положение резонанса ε_0 .

Подставляя (28) в (27) и учитывая (29), окончательно получим, что для меди ширина d -зоны $\Gamma = 3.13$ эВ, а ее положение $\varepsilon_0 = 6.26$ эВ. Соответственно для железа $\Gamma = 3.94$ эВ, $\varepsilon_0 = 7.89$ эВ, что совпадает (с точностью до сотых долей Ридберга) с результатами численного расчета по методу (ППВ), приведенными в [3].

Таким образом, точность метода определяется точностью, с которой можно определить потенциал на интервале периодичности. Она не связана с пригодностью метода, так как он выводится из первых принципов.

2. Выводы и перспективы

1. Разработан новый метод расчета зонной структуры твердого тела и выявлено математическое единство его с такими методами, как ПСЭ, ЛКАО, ОПВ, ППВ, ККР, концепциями псевдопотенциала и резонансной зоны.

Ранее не удавалось выявить связь традиционного метода ячеек с методом ЛКАО, что также важно для установления связи физики твердого тела и теоретической химии.

Во всех известных методах расчет зонной структуры твердого тела не удастся провести аналитически.

Напротив, разработанный метод, являющийся обобщением метода ячеек, позволяет проводить быстрые вычисления в аналитическом виде в упрощенных случаях.

2. Перспективной выглядит возможность использования разработанного в статье метода для описания возбужденных состояний кристаллов, например при облучении кристалла пучком релятивистских электронов, специальным образом направленных вдоль выделенного кристаллографического направления. При этом электроны кристалла могут быть вовлечены в процесс направленного движения с релятивистской скоростью, большей скорости Ферми, и в результате взаимодействие их с кристаллическим полем может стать нелинейным и нелокальным, из-за чего часть кристалла, прилегающая к траекториям внешних электронов, может перейти в возбужденное состояние с уникальной кристаллической решеткой. На этом направлении возможно создание в перспективе новых кристаллов с уникальной пространственной структурой [11].

Разработанный математический формализм можно использовать для решения и других новых физических проблем.

Особый интерес представляет его обобщение на неупорядоченные среды.

Список литературы

- [1] Займан Дж. Вычисление блоховских функций. М.: Мир, 1973. С. 16.
- [2] Свешников А. Г., Тихонов А. Н. Теория функций комплексной переменной. М.: Наука, 1967. С. 76.
- [3] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
- [4] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. С. 585.
- [5] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1. С. 225.
- [6] Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В. Введение в теорию квантовых полей. М.: Наука, 1976. С. 148—200.
- [7] Боголюбов Н. Н., Логунов А. А., Оксак А. И., Тодоров И. Т. Общие принципы квантовой теории поля. М.: Наука, 1987. С. 431.
- [8] Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969.
- [9] Мигдал А. Б. Фермионы и бозоны в сильных полях. М.: Наука, 1978. С. 44.
- [10] Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч., Борисов А. В. Калибровочные поля. М., 1986. С. 74.
- [11] Власов А. А. Нелокальная статистическая механика. М.: Наука, 1978.

Политехнический институт им. С. М. Кирова
Томск

Поступило в Редакцию
21 июня 1991 г.
В окончательной редакции
22 октября 1992 г.