

### § 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Говоря об электронных состояниях, мы неявно предполагали, что можно рассматривать поведение некоторого индивидуального электрона, который движется в поле данного потенциала. Но такой подход является по необходимости приближенным, поскольку всегда имеется много электронов и они взаимодействуют друг с другом. Волновая функция системы зависит от координат всех присутствующих электронов, а благодаря взаимодействию между ними переменные в уравнении Шредингера не разделяются. Если бы мы смогли аппроксимировать взаимодействие данного электрона со всеми другими с помощью некоторого потенциала, зависящего лишь от координат данного электрона, то только в этом случае оказалось бы возможным представить гамильтониан в виде суммы членов, каждый из которых является функцией координат одного электрона, и только тогда можно было бы разделить переменные в уравнении и рассматривать электроны независимо. Такая аппроксимация называется *приближением самосогласованного поля*. Расчет должен быть самосогласованным, поскольку необходимо знать сами состояния, чтобы вычислить потенциал взаимодействия, который в свою очередь должен быть известен при определении состояний электрона.

Почти все теории твердого тела основываются на таком приближении самосогласованного поля. В гл. IV, когда будет введено вторичное квантование, мы непосредственно получим то же самое приближение Хартри — Фока, о котором мы сейчас будем говорить. Мы увидим также, рассматривая кооперативные явления, каким образом с помощью самосогласованного поля можно описать более сложные взаимодействия, ответственные за магнетизм и сверхпроводимость.

В настоящем параграфе, воспользовавшись вариационной процедурой, мы покажем, как можно построить «наилучшее» самосогласованное поле. В этом смысле мы получим наилучшее одноэлектронное приближение. Затем мы используем его для изучения электронных состояний в твердых телах.

Проблему определения собственных состояний многоэлектронной системы легко точно сформулировать, но, к сожалению, нельзя точно решить. Гамильтониан такой системы содержит прежде всего кинетические энергии индивидуальных электронов  $-(\hbar^2/2m) \sum_i \nabla_i^2$ .

Далее, в него входит взаимодействие каждого из этих электронов с потенциалом, создаваемым ядрами. Для наших целей сейчас достаточно считать ядра классическими точечными зарядами, положения которых зафиксированы; тогда можно записать взаимодействие между  $i$ -м электроном и ядрами в виде  $V(r_i)$ . Наконец, гамильтониан содержит энергию кулоновского взаимодействия всевозможных пар электронов. Волновая функция системы зависит от коорди-

нат всех  $N$  электронов, так что уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (2.12)$$

Кроме того, мы знаем, что многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке любых двух электронов. Записывая это уравнение, мы пренебрегли релятивистскими эффектами, в том числе эффектами, связанными со спином. Через  $E$  мы обозначаем, разумеется, полную энергию системы. Можно думать, что уравнение (2.12) представляет собой правильную основу для понимания почти всех свойств твердых тел. Однако из-за электрон-электронного взаимодействия это уравнение нельзя разбить на совокупность независимых уравнений, зависящих только от координат индивидуальных электронов. Чтобы его решить, нужна какая-то аппроксимация.

### 1. Приближение Хартри

Забудем пока о требовании антисимметрии волновой функции и рассмотрим математическую проблему, которую ставит перед нами уравнение (2.12). Если бы гамильтониан можно было записать в виде суммы гамильтонианов, зависящих только от индивидуальных частиц, то полная волновая функция имела бы вид произведения одноэлектронных волновых функций, каждая из которых является функцией координат одного электрона. Хотя в данном случае это и не так, но Хартри предложил вариационную процедуру, в которой волновая функция аппроксимируется произведением одноэлектронных функций и одновременно минимизируется энергия  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ . Даже если волновая функция и не получается при этом очень точной, все-таки можно надеяться, что энергия будет определена в хоршем приближении.

Такая вариационная процедура сразу приводит к уравнениям Хартри, из которых можно определить одноэлектронные функции, минимизирующие энергию [1]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i(r) + \sum_j' e^2 \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r') d\tau'}{|r - r'|} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r).$$

Суммирование производится по всем занятым состояниям, кроме состояния  $\psi_i$ . Величины  $\epsilon_i$  имеют смысл одноэлектронных собственных значений энергии и являются вариационными параметрами. В таком виде уравнения Хартри выглядят довольно правдоподобно. Они представляют собой одноэлектронные уравнения, в которых потенциал, действующий на каждый электрон, определяется

с помощью среднего распределения всех других электронов:

$$\sum_j' \psi_j^*(r') \psi_j(r').$$

Величины  $\epsilon_i$  не являются на самом деле одноэлектронными энергиями. Во-первых, в системе взаимодействующих частиц никогда невозможно однозначно определить одночастичные энергии, так как мы можем произвольно отнимать энергию у одной частицы или отдавать другой — лишь бы не изменилась полная энергия. Во-вторых, если мы захотим найти полную энергию, мы обнаружим, что она не равна просто сумме  $\epsilon_i$ . Действительно,

$$\frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}' e^2 \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r') \psi_i^*(r) \psi_i(r) d\tau d\tau'}{|r-r'|}.$$

Заметим, что, суммируя  $\epsilon_i$ , мы учитываем взаимодействие каждой пары электронов дважды: когда вычисляем  $\epsilon_i$  для первого электрона и когда вычисляем ту же величину для второго. Поэтому, чтобы не ошибиться, мы должны при определении энергии вычесть из  $\sum_i \epsilon_i$  величину, равную энергии взаимодействия.

Уравнения Хартри можно решить самосогласованным образом путем итераций. Для этого необходимо задаться некоторой определенной совокупностью приближенных собственных функций, рассчитать потенциал, а затем заново определить собственные функции. Эти улучшенные собственные функции снова подставляются в выражение для потенциала, и процесс повторяется. Такая процедура является сходящейся и позволяет получить совокупность собственных функций, самосогласованных с потенциалом.

Мы видим, что единственная точка соприкосновения наших результатов и эксперимента — сравнение полной энергии. Если бы мы желали, например, рассчитать разность между энергиями двух различных собственных состояний (равную, скажем, энергии фотона, испускаемого при переходе из одного состояния в другое), то мы должны были бы в принципе заново провести процедуру самосогласования для второго собственного состояния. Аналогичным методом пользуются при расчетах величин атомных термов в свободном атоме. Такие расчеты были выполнены для большого числа атомов и ионов. Мы увидим, каким образом обычно избегают этой трудности в теории твердого тела, после того как рассмотрим эффекты, связанные с антисимметрией многоэлектронной волновой функции.

## 2. Приближение Хартри — Фока

Произведение волновых функций, которое фигурировало в методе Хартри, не обладает, конечно, требуемой антисимметрией. Чтобы полная волновая функция меняла знак при обмене местами любых

двух электронов, мы должны взять линейную комбинацию произведений волновых функций. Соответствующую антисимметричную волновую функцию можно записать в виде определителя Слэтера:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

Постулируя такую многоэлектронную волновую функцию в уравнении (2.12), легко провести вариационную процедуру аналогично тому, как мы это делали в случае приближения Хартри. В результате снова получаем уравнения для оптимизированных одноэлектронных функций [1]. Это так называемые уравнения Хартри — Фока:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \sum_j e^2 \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r') d\tau'}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) - \sum_j e^2 \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r') d\tau'}{|r-r'|} = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (2.14)$$

Как и прежде, мы находим только приближенные решения исходного уравнения; для получения точного решения потребовался бы бесконечный ряд слэтеровских определителей. Опять мы можем написать выражение для полной энергии в приближении Хартри — Фока, которое также будет содержать кроме простой суммы величин  $\epsilon_i$  некоторые поправочные члены.

Дополнительный член, появляющийся в уравнениях, описывает *обменное взаимодействие* — в отличие от *прямого взаимодействия*, которое уже фигурировало в приближении Хартри. Соответствующий вклад в полную энергию называется обменной энергией и равен

$$-\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\psi_i^*(r) \psi_j(r) \psi_j^*(r') \psi_i(r') d\tau d\tau'}{|r-r'|}.$$

По своему происхождению эта энергия чисто кулоновская и связана с корреляциями в движении электронов, возникающими благодаря антисимметрии волновой функции. Мы еще вернемся к более подробному обсуждению обменного взаимодействия, когда будем рассматривать явление магнетизма в твердых телах.

Наличие обменного члена в уравнениях Хартри — Фока осложняет расчеты, однако для свободного атома ситуация все же не является трагичной. С другой стороны, при расчетах твердых тел оказывается невозможным точно учесть обменное взаимодействие, и должны быть приняты какие-то аппроксимации.

Отметим, что благодаря присутствию в уравнениях обменного потенциала теперь уже не нужно, как это делалось в приближении

Хартри, исключать в суммах члены с  $i = j$ , так как соответствующие члены в прямом и обменном потенциалах в точности компенсируют друг друга. В твердом теле мы обычно вообще не беспокоимся об исключении одного члена, поскольку потенциал при этом меняется на величину порядка  $1/N$ .

### 3. Обменное взаимодействие свободных электронов

Прежде чем идти дальше, имеет смысл остановиться на общем методе, который, как правило, позволяет приближенно определить обменную энергию в твердых телах. Заметим, что уравнения Хартри — Фока можно точно решить в случае свободного электронного газа с однородным фоном положительного заряда. При этом одноэлектронные волновые функции оказываются плоскими волнами и обменная энергия вычисляется непосредственно. Благодаря присутствию в обменном члене множителя  $1/r$  полная энергия пропорциональна корню кубическому из электронной плотности  $\rho$ , т. е.  $\sim \rho^{1/3}$ . Кажется довольно очевидным, что если электронная плотность будет медленно меняться в пространстве, то обменная энергия выразится в виде интеграла по объему от обменного потенциала  $\sim \rho^{1/3}$ . Слэтер предложил [2] использовать эту аппроксимацию даже в тех случаях, когда электронная плотность быстро меняется в пространстве, например на расстояниях порядка длины волны электрона.

Обменный член в уравнениях Хартри — Фока заменится потенциалом, пропорциональным  $\rho(\mathbf{r})^{1/3}$ . Однако остается еще неопределенность в коэффициенте пропорциональности, поскольку обменный член в свободном электронном газе зависит от волнового вектора рассматриваемого электрона, и нужно решить, какое именно значение волнового вектора должно входить в уравнения. Слэтер предположил, что в качестве обменного потенциала в уравнениях должна фигурировать средняя величина по всем занятым состояниям в соответствующей зоне. Кон и Шэм [3], используя соображения, основанные на вариационном принципе, показали, что обменный потенциал в уравнениях должен соответствовать наиболее высокоэнергетическому из занятых состояний в зоне. Коэффициент перед членом  $\sim \rho^{1/3}$ , найденный Коном и Шэмом, равен  $2/3$  коэффициента Слэтера. В обоих случаях при вычислении полной энергии производится усреднение, однако состояния, получаемые этими методами, несколько отличаются.

### 4. Теорема Купмэнса

Чтобы можно было отождествить одночастичные уравнения, полученные в приближениях Хартри или Хартри — Фока, с одно-

электронным уравнением Шредингера, необходимо иметь более непосредственную связь между параметрами  $\epsilon_i$  и интересующими нас энергиями в кристалле.

Купмэнс показал [4], что если вычислить полную энергию с помощью слэтеровского определителя из  $N$  одноэлектронных функций, а затем повторить тот же расчет, но со слэтеровским определителем из  $N - 1$  одноэлектронных функций (предполагая, что индивидуальные одноэлектронные функции в обоих случаях одни и те же), то разность этих двух полных энергий как раз будет равна величине  $\epsilon_i$  для того состояния, которое было исключено во втором расчете. Таким образом, предположив, что электронные волновые функции не изменяются при удалении из системы какого-нибудь электрона, мы приходим к выводу, что энергия ионизации кристалла, отвечающая любому данному электронному состоянию, равна просто величине соответствующего параметра Хартри — Фока  $\epsilon_i$ .

Далее, поскольку удаление одного электрона приводит к изменению потенциала на величину порядка  $1/N$ , этим изменением можно пренебречь. Тогда теорема Купмэнса утверждает, что *параметр Хартри — Фока в твердом теле равен взятой с обратным знаком энергии ионизации для соответствующего состояния в кристалле, вычисленной в приближении Хартри — Фока.*

Сразу бросается в глаза, что главный аргумент, лежащий в основе доказательства теоремы Купмэнса, недостаточно убедителен. Действительно, удаление одного электрона изменяет потенциал только на величину порядка  $1/N$ , однако в результате появляются поправки к  $\epsilon_i$  для всех  $N$  электронов, и можно ожидать, что суммарное изменение полной энергии окажется не зависящим от  $N$ . Чтобы сделать доказательство более строгим, необходимо вспомнить о вариационном аспекте приближения Хартри — Фока. Соответствующие уравнения были получены из требования, чтобы полная энергия системы была стационарной по отношению к небольшим вариациям функций Хартри — Фока. Таким образом, ошибка в любой функции порядка  $1/N$  приводит к изменению полной энергии только на величину порядка  $1/N^2$ . Если же варьируются все функции Хартри — Фока, то результат меняется лишь на величину  $\sim 1/N$ , пренебрежимо малую для большой системы<sup>1)</sup>.

Теорема Купмэнса оказывается очень существенной, если мы хотим интерпретировать свойства твердых тел в терминах зонной структуры. Из этой теоремы непосредственно следует, что изменение энергии системы при перемещении электрона из одного состояния в другое есть просто разность двух параметров Хартри — Фока, поскольку энергии как исходного, так и конечного состояний можно отсчитывать от одного и того же уровня, отвечающего ионизации.

<sup>1)</sup> Автор приносит благодарность Херрингу, который обратил его внимание на вариационный аспект проблемы.

Таким образом, теорема Купмэнса позволяет нам рассматривать вычисленные значения энергии в энергетических зонах как одночастичные собственные значения энергии.

Теорема Купмэнса позволяет лучше понять смысл энергий, рассчитанных в рамках приближения Хартри — Фока. Она подчеркивает один новый аспект приближения Хартри — Фока, который важен, скорее, для больших систем, чем для изолированных атомов, а именно равенство разностей параметров Хартри — Фока соответствующим энергиям перехода. Может показаться (хотя такое мнение и не широко распространено, поскольку этот аспект является новым), что теория Хартри — Фока неприменима к большим системам. Вместо этого утверждения мы сформулируем другое, несколько более интуитивное, которое имеет смысл относить скорее к реальным системам, чем к системам Хартри — Фока: *во многих отношениях эффекты электрон-электронного взаимодействия не сильно изменяются при переходе от свободного атома к твердому телу*. Мы знаем, что разности полных энергий для различных конфигураций свободного атома, вычисленные в приближении Хартри — Фока, хорошо согласуются с экспериментальными энергиями перехода. Поэтому можно заключить, что если энергетические параметры Хартри — Фока  $\epsilon_i$ , вычисленные для свободного атома, с хорошей степенью точности описывают энергии перехода (наблюдаемые или рассчитанные) в атоме, то они также будут хорошо описывать и твердое тело, построенное из этих атомов; если же аппроксимация плоха для атома, она будет непригодна и для твердого тела. В том и только в том случае, когда вычисленные параметры  $\epsilon_i$  в свободном атоме можно рассматривать как одноэлектронные энергии, соответствующие величины, рассчитанные для твердого тела, построенного из этих атомов, тоже можно считать одноэлектронными энергиями. Иными словами, теорема Купмэнса справедлива для кристалла, только если она справедлива для свободных атомов, которые данный кристалл образуют.

Например, мы могли бы получить энергию перехода  $3s \rightarrow 3p$  в атоме натрия, выполнив самосогласованные расчеты для обеих конфигураций и найдя затем разность полных энергий. При таком переходе состояния «сердцевины» атома натрия не меняются сильно, поэтому разность значений  $\epsilon_i$ , вычисленных при одном и том же потенциале, даст неплохую оценку энергии перехода. В данном случае одноэлектронное приближение применимо, и теорема Купмэнса справедлива даже для атома. В твердом теле переход электрона между состояниями в зоне сопровождается еще меньшим изменением одноэлектронной волновой функции. В металле вряд ли следует ожидать каких-нибудь неприятностей, связанных с обоснованием теоремы Купмэнса, и их в действительности нет. Теорема Купмэнса, по-видимому, справедлива для всех твердых тел, кроме тех, которые построены из атомов переходных элементов. Одноэлектронная

картина со всей очевидностью становится неправильной, например, в случае атома хрома. Обычно считают, что конфигурация атома хрома —  $3d^5 4s^1$ . Ясно, что если бы мы рассчитали одноэлектронные энергии для хрома, то энергия самого низколежащего  $d$ -состояния оказалась либо меньшей, либо большей, чем энергия  $s$ -состояния. В первом случае в атоме вообще не должно было бы быть  $s$ -электронов, а во втором  $s$ -электронов должно было бы быть два. В данном случае энергии различных уровней существенно зависят от заполнения других состояний. Можно ожидать, что эта трудность перейдет и в твердое тело, и применимость теоремы Купмэнса окажется под сомнением в любом переходном металле. Как именно можно разумным образом определить одноэлектронные состояния в переходных металлах, мы увидим в п. 5 этого параграфа, когда будем обсуждать кристаллический потенциал. Тогда же мы сможем установить и связь между описанным методом и некоторым модифицированным описанием состояний свободного атома.

Очень важно, что энергетические зоны могут быть определены для реальной системы в любом случае. Мы всегда можем на основании трансляционной симметрии сконструировать многоэлектронные состояния, отвечающие хорошо определенным волновым векторам. Основное состояние, например, будет соответствовать  $k = 0$ . Мы можем определить зонную энергию как изменение энергии при перенесении электрона из бесконечности в систему из  $N$  электронов, первоначально находившуюся в основном состоянии. Такое изменение энергии можно выразить как функцию волнового вектора, характеризующего состояния системы из  $N + 1$  электрона, в результате чего мы получим энергетические зоны, непосредственно наблюдаемые экспериментально. Такие зоны называются *зонами квазичастиц*. Мы будем говорить о них в следующей главе в связи с теорией ферми-жидкости. Расчеты в приближении самосогласованного поля — это просто попытки получить приближенные зоны квазичастиц.

Однако даже такой подход не позволяет полностью избежать трудности, возникающей в связи с теоремой Купмэнса. Если мы хотим найти изменение энергии при переходе электрона из одного состояния в другое, мы можем удалить электрон из основного состояния системы, но, возвращая его назад, в другое состояние, мы, в действительности, возвращаем этот электрон в систему, которая уже возбуждена нашим первоначальным вмешательством, поэтому в результате энергия будет отличаться от той, которую мы получили бы, добавляя электрон в основное состояние. Соответствующие поправки связаны с *взаимодействием квазичастиц*, о котором мы будем говорить в теории ферми-жидкости.

### 5. Кристаллический потенциал

Самосогласованный потенциал и обменные члены в кристалле определены так же хорошо, как и в свободном атоме. Поэтому если



мы хотим найти решения уравнений Хартри — Фока, мы можем оценить любые аппроксимации по тому, насколько близко они соответствуют аппроксимации Хартри — Фока. Однако хорошо известно, что истинный расчет в приближении Хартри — Фока в металле никогда не дает правильных результатов; возникающая при этом трудность появляется уже в свободном электронном газе. Как мы указывали, ее удается преодолеть (см., например, [5]) с помощью детерминанта Слэтера, построенного из плоских волн, отвечающих всем занятым состояниям с волновыми векторами, меньшими фермиевского волнового вектора  $k_F$ , который более строго будет определен позже. Параметры Хартри — Фока зависят от  $k$  и содержат член, пропорциональный  $(k - k_F) \ln(k - k_F)$ . Благодаря такому члену возникает, например, вопреки эксперименту бесконечная скорость  $(1/\hbar) dv_k/dk$  при  $k = k_F$ . По этой и аналогичным причинам часто оказывалось, что приближение Хартри, не учитывающее обмен, дает лучшие результаты, чем приближение Хартри — Фока. И все же приближение Хартри оказывается недостаточно адекватным при расчете энергетических зон. Для разрешения этой дилеммы потребовалось много лет; мы увидим, что эта проблема тесно связана с вопросом о потенциале, который «видят» электроны.

В свободном атоме энергетические состояния можно разделить на две группы: *состояния сердцевин*, которые отвечают низколежащим уровням вплоть до последней заполненной оболочки инертных газов, и *более высокоэнергетические состояния*. При переходе от свободного атома к твердому телу волновые функции сердцевин совершенно не меняются. Действительно, часто, когда производят расчеты атомных волновых функций для свободного иона и для свободного атома, между ними не удается обнаружить разницы. Вероятно, в твердом теле волновые функции этих низколежащих состояний должны быть чем-то средним между волновыми функциями в только что упомянутых двух предельных случаях, и снова их нельзя различить.

Поэтому, прежде чем начинать расчет для твердого тела, необходимо знать уровни сердцевин. В натрии, например, это  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -уровни. Задача состоит в том, чтобы рассчитать волновые функции и энергии тех состояний, которые в твердом теле существенно изменяются. В натрии таким состоянием свободного атома является  $3s$ -состояние. Аналогично в кремнии мы считаем состояниями сердцевин  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -состояния и должны рассчитать состояния в твердом теле, отвечающие  $3s$ - и  $3p$ -состояниям свободного атома. В благородных и переходных металлах состояния, отвечающие последней заполненной или частично заполненной  $d$ -оболочке, сильно искажены по сравнению с тем, какими они были бы в свободном атоме. Так, в меди, например, мы должны были бы рассматривать  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ - и  $3p$ -состояния как состояния сердце-

вины; тогда нам нужно было бы рассчитать  $3d$ - и  $4s$ -состояния. Состояния, которые нас интересуют и которые лежат выше уровней сердцевины, обычно называются *валентными состояниями*, или *состояниями электронов проводимости*. В переходных металлах принято отличать  $d$ -состояние от состояний электронов проводимости, хотя, как мы увидим, это отличие не такое уж резкое.

Таким образом, начиная расчет энергетической зонной структуры, мы уже знаем состояния сердцевины и потенциал, создаваемый ядрами и электронами внутренних оболочек. Кроме того, зная волновые функции внутренних оболочек, можно написать обменные члены, связывающие валентные состояния и состояния сердцевины атомов. Эти члены существенны и их необходимо учесть. Однако их, по-видимому, можно хорошо аппроксимировать соответствующими обменными членами для свободных электронов.

Нужно также хорошо определить прямое взаимодействие между валентными электронами. Это можно сделать самосогласованным образом, многократно возвращаясь к занятым состояниям, или приближенно с помощью теории возмущений, как это будет описано в § 4 гл. III. Проблема возникает при определении обменного взаимодействия между валентными электронами. Если бы мы захотели учесть его в приближении Хартри — Фока, мы бы встретились с трудностями, о которых уже говорилось выше. Если мы вовсе им пренебрежем, мы получим потенциал, существенно отличающийся от того, который был использован в расчетах для свободного атома. Как мы уже указывали, электронная плотность в кристалле приближенно равна суперпозиции плотностей электронов в свободных атомах, поэтому прямой кулоновский потенциал в окрестности одного атома близок к потенциалу, действующему в данной точке со стороны *всех* электронов, в то время как при расчетах для свободного атома мы не учитываем потенциала, создаваемого именно рассматриваемым электроном. Таким образом, если мы учтем только прямое парное взаимодействие, мы фактически будем считать, что валентный электрон «видит» в кристалле нейтральные атомы, в то время как в свободном атоме он «видит» заряженные ионы.

В этом месте наша интуиция терпит поражение, и нам приходится учитывать обмен. Выше уже отмечалось, что в приближении Хартри — Фока нет необходимости исключать взаимодействие между электроном и его собственным вкладом в потенциал кристалла, так как прямой и обменный вклады в самосогласованное взаимодействие компенсируют друг друга. Простой выход из положения состоит в том, чтобы учитывать обмен для взаимодействующих валентных электронов с помощью соответствующего выражения для свободных электронов. Это позволяет избавиться от самодействия и одновременно не приводит в отличие от приближения Хартри — Фока к сингулярностям на поверхности Ферми. Таким образом, создается впечатление, что указанная аппроксимация истинного обменного

взаимодействия должна улучшать расчеты. Чтобы обосновать такую процедуру, мы могли бы апеллировать к эксперименту (или к расчетам, выходящим за рамки приближения Хартри — Фока, хотя в настоящее время они не столь убедительны).

В простых металлах рассчитанная плотность валентных электронов оказывается почти однородной, так что обменный потенциал, отвечающий свободным электронам, очень мало отличается от константы, поэтому энергетические зоны существенно не изменяются. Следовательно, зонная структура, учитывающая обменную энергию свободных электронов, очень близка к той, которая получается в приближении Хартри; фактически в большинстве расчетов обменной энергией валентных электронов вообще пренебрегают, и результаты обычно хорошо согласуются с экспериментом. В полупроводниках электронная плотность далеко не однородна, поэтому расчеты, учитывающие обменное взаимодействие валентных электронов в приближении свободного электронного газа, оказываются исключительно успешными [6]. В переходных металлах, в частности в меди, попытки использовать приближение Хартри в том виде, как это делается для простых металлов, приводят к энергетической структуре, в которой состояния  $d$ -типа совершенно неправильно расположены относительно состояний  $s$ -типа. Однако если ввести потенциал типа потенциала Ходорова [7], который приближенно имитирует обменное взаимодействие в свободном атоме, то различные энергетические зоны становятся на свои места в согласии с экспериментом [8, 9]. Вполне вероятно, что того же эффекта можно было бы достичь, включив обменное взаимодействие свободного электронного газа. Таким образом, во всех случаях сравнение с экспериментом, по-видимому, говорит в пользу аппроксимации обменной энергии взаимодействующих валентных электронов обменной энергией свободного электронного газа.

Явный успех расчетов в приближении самосогласованного поля для переходных металлов создает впечатление, что наше интуитивное представление о сходстве между потенциалами в твердом теле и свободном атоме оказывается неверным. Это очень интересный вопрос. В хrome, который имеет конфигурацию свободного атома  $3d^5 4s^1$ , в металлическом состоянии появились бы зоны, связанные как с  $d$ -, так и с  $s$ -состояниями, и эти зоны были бы только частично заполнены. Такое описание, по-видимому, согласуется с наблюдаемыми оптическими переходами в этом металле, хотя, как мы уже говорили, чтобы описать переходы в свободном атоме, нам пришлось бы для нахождения соответствующих правильных разностей энергий заново рассчитывать волновые функции и отвечающие им энергии в конечном состоянии. Став на точку зрения, прямо противоположную нашей интуиции, можно было бы предположить — и это было бы самым простым выходом из положения, — что в свободном атоме также возможно частичное заполнение уровней. Такая

конструкция является, однако, довольно искусственной. Недавно Слэтер [10] добился значительного успеха, развивая эти идеи. В его методе энергия перехода находится через изменение энергии свободного атома, когда число заполнения одного уровня уменьшается на бесконечно малую величину, а число заполнения другого уровня увеличивается. Весьма вероятно, что такого рода описание свободного атома окажется особенно полезным как исходная точка при расчетах в твердом теле, состоящем из атомов переходных элементов.

## § 4. РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Расчет энергетических зон в любом данном кристалле, коль скоро мы выбрали подходящую аппроксимацию для обменного взаимодействия, представляет собой довольно прозрачную, хотя и исключительно сложную процедуру. Прежде всего мы должны построить затравочный потенциал и, решая уравнение на собственные значения, найти собственные функции и отвечающие им энергии. Можно затратить некоторые усилия, добиваясь путем итераций самосогласования, хотя с самого начала потенциал все-таки надо постулировать. Было детально разработано довольно много методов самих расчетов, но мы остановимся только на тех их аспектах, которые позволяют глубже понять природу твердых тел или могут послужить для нас отправными пунктами при дальнейшем изучении их свойств. Более полный обзор различных методов читатель найдет в книге [6].

### 1. Метод ячеек

Вигнер и Зейтц [12] рассматривали щелочные металлы, причем основное внимание они уделяли наинижнему состоянию в зоне, т. е. состоянию с  $k = 0$ . Для него волновая функция есть просто функция Блоха  $u_0(\mathbf{r})$ , обладающая полной симметрией решетки. В этой задаче оказалось удобным разбить кристалл на атомные ячейки таким образом, чтобы ячейка, относящаяся к каждому атому, содержала все точки пространства, находящиеся ближе к данному атому, чем ко всем остальным. Из соображений симметрии непосредственно следует, что в простых структурах нормальная составляющая градиента  $u_0(\mathbf{r})$  на границах всех атомных ячеек обращается в нуль. Тогда для заданного потенциала задача сводится к решению уравнения на собственные значения внутри единственной ячейки с хорошо определенными граничными условиями на ее поверхностях. В качестве потенциала Вигнер и Зейтц взяли потенциал свободного иона, т. е. тот же потенциал, который должен был бы фигурировать в расчете атомных состояний. В свете того,