

возмущение сильно локализовано вблизи примеси, то возникают те же трудности, которые появляются в случае глубоких примесных состояний. Здесь мы можем выразить амплитуду рассеяния через фазы или воспользоваться теорией возмущений. Основная трудность состоит в получении приближенных матричных элементов. Коль скоро они уже найдены или сделаны какие-то предположения об их форме, вычисление времени релаксации проводится точно так же, как и для простых металлов.

§ 9. ЗОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К переходным металлам, т. е. к металлам с частично заполненными d - или f -оболочками, относится большинство элементов периодической системы. Энергетические зоны всех элементов ряда железа очень похожи на зоны меди, которые мы уже рассматривали выше; медь замыкает этот ряд. Ввиду такого сходства между благородными металлами и стоящими перед ними в том же периоде переходными металлами мы можем считать благородные металлы (в отношении структуры энергетических зон) также членами этого ряда.

Совсем недавно [49] было доказано, что можно обобщить метод псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов. В п. 1 настоящего параграфа мы для начала набросаем в общих чертах план построения псевдопотенциалов для переходных металлов. В п. 2 мы обсудим более ранние попытки приближенного рассмотрения зонной структуры, оставаясь, однако, в рамках последней новой теории. Как для простых металлов, так и для переходных конечной целью введения псевдопотенциалов является использование их в теории возмущений и непосредственный расчет свойств без расчета самих зонных структур. Поэтому мы вернемся в п. 3 к обсуждению псевдопотенциалов для переходных металлов и их использования в теории возмущений.

1. Псевдопотенциалы для переходных металлов

Прежде чем начать обобщение псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов, удобно заново сформулировать их в несколько отличной, но эквивалентной форме. Мы можем рассматривать построение псевдопотенциала как попытку разложения истинной волновой функции. Замечая, что истинные волновые функции зоны проводимости содержат сильные осцилляции в области «сердцевины» атома, вследствие чего разложение волновых функций по плоским волнам сходится медленно, мы ищем разложение по «переполненной» системе функций, в которую входят не только плоские волны, но также и функции «сердцевины» атома.

Этот подход включает в себя метод разложения волновой функции по ортогонализированным плоским волнам, так как каждая ОРВ есть просто сумма плоской волны и волновых функций «сердцевин». Успех метода ОРВ и метода псевдопотенциалов для простых металлов показывает, что такое разложение можно сделать быстросходящимся. Вряд ли целесообразно воспроизводить сейчас в деталях формулировку псевдопотенциалов для простых металлов, поскольку она будет частным случаем метода псевдопотенциалов для переходных металлов, который мы хотим построить.

Рассматривая простые металлы, мы требовали, чтобы состояния «сердцевин» были собственными состояниями гамильтониана в металле. Для металлов, подобных меди, мы не можем включить атомные d -состояния в число состояний «сердцевин», так как они не являются решениями уравнения Шредингера в металле, и в то же время состояния d -типа достаточно сильно локализованы, так что их разложения по плоским волнам сходятся довольно медленно. Таким образом существенное преимущество метода псевдопотенциалов при конструировании состояний d -типа теряется. С точки зрения разложения по переполненной системе функций кажется естественным попытаться описать переходные металлы, используя переполненную систему, включающую не только плоские волны и волновые функции «сердцевин», но также и атомные d -функции. Хотя атомные d -состояния и не являются собственными состояниями гамильтониана в металле, но вполне возможно, что они как раз дадут дополнительные члены, которые необходимы для получения быстросходящихся разложений волновых функций d -типа. Действительно такой метод был с успехом использован Диганом и Твоузом [50], которые обобщили метод ОРВ применительно к расчету зонных структур переходных металлов.

На самом деле несколько удобнее, хотя это и не существенно, использовать собственные состояния, определенные для свободного иона, а не для свободного атома. Так, для меди мы воспользуемся d -состоянием для иона Cu^+ . Таким образом, d -функции, которые мы будем использовать, являются собственными функциями гамильтониана, содержащего потенциал свободного иона $V^i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V^i(r) \right] |d\rangle = E_d^i |d\rangle. \quad (2.70)$$

Мы можем, конечно, также взять в качестве волновых функций «сердцевин» собственные функции того же гамильтониана, т. е. функции, ортогональные к $|d\rangle$. В металле истинный потенциал $V(r)$ вблизи некоторого атома будет отличаться от потенциала свободного иона на величину, которую мы обозначим через $-\delta V$, так что

$$V(r) = V^i(r) - \delta V(r).$$

Теперь нам нужно знать результат действия гамильтониана в металле на атомное d -состояние. Из уравнения (2.70) немедленно следует:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] |d\rangle = E_d^i |d\rangle - \delta V(r) |d\rangle. \quad (2.71)$$

В дальнейшем будет удобно использовать в качестве параметра не E_d^i , а среднее значение гамильтониана в металле по d -состояниям:

$$E_d = \langle d | \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] |d\rangle.$$

Заметим, что

$$E_d = E_d^i + \langle d | \delta V | d \rangle.$$

Последнее выражение было получено путем умножения (2.71) слева на $\langle d |$. Тогда уравнение (2.71) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] |d\rangle = E_d |d\rangle - \Delta |d\rangle, \quad (2.72)$$

где Δ определено как

$$\Delta |d\rangle = \delta V |d\rangle - |d\rangle \langle d | \delta V | d \rangle. \quad (2.73)$$

Заметим, что δV возникает, с одной стороны, благодаря наличию заряда валентных электронов в металле и возмущениям d -состояний, а с другой — благодаря перекрытию потенциалов соседних ионов.

Никаких аппроксимаций до сих пор сделано не было, пока были только определения. Такие же определения можно ввести и для состояний «сердцевин». Здесь, однако, мы примем, что эти состояния сильно локализованы и потенциал δV для таких состояний существенно не меняется, т. е. δV становится в выражении (2.73) константой, а Δ обращается в нуль.

Теперь мы можем перейти к выводу уравнения с псевдопотенциалом; вывод этот почти такой же, как и в случае простых металлов. Единственная разница заключается в существовании отличной от нуля величины Δ . В силу того, что d -состояния иона почти являются собственными состояниями в кристалле, мы можем ожидать, что оператор Δ будет мал. Вернемся к уравнению на собственные значения в металле

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (2.74)$$

Разложим теперь волновую функцию по переполненной системе, включающей волновые функции «сердцевин» $|\alpha\rangle$, d -функции свободных ионов $|d\rangle$ и плоские волны:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_d a_d |d\rangle. \quad (2.75)$$

Сумма по плоским волнам записана здесь как псевдоволновая функция φ , точно так же, как в методе псевдопотенциалов для простых металлов. Выражение (2.75) нужно теперь подставить в уравнение Шредингера (2.74). Чтобы выразить результат действия гамильтониана на функции $|d\rangle$ и на собственные функции «сердцевин», мы используем соответственно уравнение (2.72) и аналогичное уравнение без Δ . Наконец, мы соберем все члены с $|\alpha\rangle$ и $|d\rangle$ в левой части и получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\varphi\rangle + V |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} (E_{\alpha} - E) |\alpha\rangle + \\ + \sum_d a_d (E_d - E) |d\rangle - \sum_d a_d \Delta |d\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.76)$$

Для вычисления a_{α} мы умножим это уравнение слева на $\langle\alpha|$. В первых двух членах мы воспользуемся эрмитовостью гамильтониана, чтобы перенести его действие налево. Заметим далее, что, поскольку изменением величины Δ в области «сердцевин» она можно пренебречь, естественно вынести ее из-под интеграла $\langle\alpha| \Delta |d\rangle$, и тогда этот интеграл в силу ортогональности состояний «сердцевин» и d -состояний обращается в нуль; после чего немедленно получаем

$$a_{\alpha} = -\langle\alpha|\varphi\rangle, \quad (2.77)$$

как и в случае псевдопотенциала для простых металлов. Вычислим теперь a_d , умножая (2.76) слева на $\langle d|$. Для простоты мы примем здесь два приближения, которые, однако, не являются существенными. Во-первых, мы пренебрежем перекрытием атомных d -функций соседних атомов. Во-вторых, будем считать потенциал δV сферически симметричным, так что

$$\langle d' | \Delta | d \rangle = 0,$$

если d' и d — различные состояния одного иона. В большинстве случаев первое приближение оправдано: перекрытие мало. Если бы это не выполнялось, мы могли бы, конечно, определить ионный потенциал таким образом, чтобы он возрастал при больших r быстрее¹⁾, и тем самым исключить перекрытие; тогда просто изменилось бы определение Δ . Второго приближения также можно избежать, вычисляя расщепление d -состояний кристаллическим полем, вызванное несферическими компонентами Δ . Получающиеся линейные комбинации ионных d -состояний будут по определению давать исчезающие матричные элементы Δ . Приняв эти два приближения, мы немедленно получаем

$$a_d = -\langle d|\varphi\rangle + \frac{\langle d|\Delta|\varphi\rangle}{E_d - E}. \quad (2.78)$$

¹⁾ По абсолютной величине потенциал, разумеется, убывает. — Прим. ред.

Второй член здесь обязан своим появлением поправке Δ к потенциалу. Подставляя снова (2.77) и (2.78) в уравнение (2.76), получаем уравнение с псевдопотенциалом для переходных металлов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\varphi\rangle + W |\varphi\rangle - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta | \varphi\rangle}{E_d - E} = E |\varphi\rangle, \quad (2.79)$$

где псевдопотенциал переходного металла определяется выражением

$$W |\varphi\rangle = V |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha | \varphi\rangle + \sum_d (E - E_d) |d\rangle \langle d | \varphi\rangle + \sum_d (|d\rangle \langle d| \Delta | \varphi\rangle + \Delta |d\rangle \langle d | \varphi\rangle). \quad (2.80)$$

При $\Delta = 0$ выражения (2.79) и (2.80) совпадают с соответствующими выражениями для случая простого металла, при этом d -состояния надо рассматривать как состояния «сердцевины». Как и в упомянутом случае, эти результаты являются точными, если не говорить о несущественных предположениях, указанных ранее. Из-за поправки Δ в псевдопотенциал (2.80) входят два дополнительных члена, соответствующих отталкиванию. Кроме того, возникает формально новый член в уравнении с псевдопотенциалом, а именно член, квадратичный по Δ . Этот член мы будем называть *членом гибридизации*; причина такого определения станет ясной, когда мы будем рассматривать энергетические зоны.

Как и прежде, нам бы очень хотелось свести все к теории возмущений. Мы можем ожидать, что псевдопотенциал (2.80) окажется малым в том же смысле, как это было для простых металлов. Кроме того, член гибридизации будет мал до тех пор, пока мы рассматриваем энергии, заметно отличающиеся от энергии E_d , которую будем называть *резонансной энергией*. Этот член, однако, расходится, когда энергия приближается к резонансной, что является новой чертой теории, отличающей ее от теории простых металлов. Впоследствии мы вернемся к расчетам по теории возмущений, но сначала используем наши результаты для анализа самих энергетических зон.

2. Энергетические зоны

Вид решений уравнения (2.79) можно оценить качественно, умножив его слева на $\langle \varphi |$. Обозначив величину

$$\left\langle \varphi \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + W \right| \varphi \right\rangle$$

через E_k , получим

$$(E_k - E) (E_d - E) - \sum_d \langle \varphi | \Delta | d\rangle \langle d | \Delta | \varphi\rangle = 0. \quad (2.81)$$

В духе теории псевдопотенциалов естественно ожидать, что псевдо-волновую функцию $|\varphi\rangle$ можно приближенно описать плоской волной. Тогда

$$E_k \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_0.$$

Пусть теперь наша система представляет собой кристаллическую решетку, построенную из N ионов переходного металла с непрерывающимися d -оболочками. Для простоты мы учитываем только одно атомное d -состояние на каждый ион. Тогда все члены в сумме по d в уравнении (2.81) становятся одинаковыми:

$$\sum_d \langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle = N \langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle \equiv \Delta_k^* \Delta_k.$$

Множитель N сокращается с нормировочным множителем плоских волн, и мы получаем формфакторы гибридизации Δ_k , вычисленные по плоским волнам, нормированным в атомном объеме. Уравнение (2.81) при этом точно приобретает вид секулярного уравнения для 2×2 -матрицы гамильтониана:

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & E_d \end{bmatrix}.$$

Такое перемешивание состояний в теоретической химии называется гибридизацией. Здесь мы ясно видим, в чем состоит это перемешивание. Если мы отсчитываем энергии от E_0 , решения уравнения (2.81) принимают вид

$$E = \frac{E_d + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \sqrt{\left(E_d - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2 + 4\Delta_k^* \Delta_k}}{2}.$$

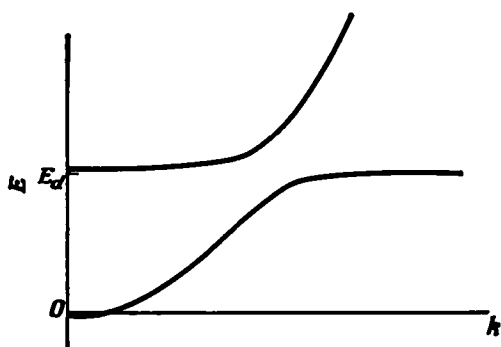
График таких решений представлен на фиг. 64, где Δ_k выбрано постоянным и равным $E_d/5$.

Кривые на фиг. 64 весьма напоминают энергетические зоны меди (фиг. 30), хотя в меди возникает гибридизация со всеми пятью d -состояниями, отвечающими различным значениям компонент момента количества движения. Чтобы получить истинную зонную структуру меди, необходимо сделать задачу более конкретной; заметим, во-первых, что в рассмотрении, проведенном выше, атомные d -функции можно было бы заменить их линейными комбинациями, типа фигурирующих в теории сильной связи. Плоская волна $|k\rangle$ тогда перемешивается только с состоянием сильной связи, отвечающим и соответствующим тому же волновому вектору; в результате получаются те же решения. Во-вторых, мы в дальнейшем включим состояния в приближении сильной связи, отвечающие каждому квантовому числу проекции момента количества движения. В-третьих, мы учтем эффект перекрытия соседних атомных d -состоя-

ний. Таким образом, мы начинаем построение теории зон с расчета в приближении сильной связи d -состояний точно так же, как мы рассчитывали зонную структуру изоляторов. В-четвертых, вместо того чтобы брать в качестве $|\varphi\rangle$ плоскую волну, мы выполним многоволновой ОРВ расчет $|\varphi\rangle$, основываясь на псевдопотенциале (2.80). Наконец, вводя гибридизацию, мы будем пользоваться матричными элементами Δ , полученными с помощью уже вычисленных $|\varphi\rangle$ и d -состояний, найденных в приближении сильной связи.

Если мы осуществим эту программу во всех деталях, то получим расчет зонной структуры из первых принципов, дающий правильные собственные значения исходного уравнения Шредингера. Более

Ф и г. 64. Энергетические зоны, возникающие вследствие гибридизации состояний зоны свободных электронов и локализованных атомных состояний.



интересным является тот факт, что такой подход дает удобную возможность приближенного интерполяционного расчета энергетических зон для симметричных точек зоны Бриллюэна. Расчеты d -зон по методу сильной связи можно выполнить приближенно, если известно несколько параметров перекрытия. Для расчета $|\varphi\rangle$ оказывается достаточно малого числа плоских волн — обычно четырех, а зависимостью матричных элементов $\langle k + q | W | k \rangle$ от k можно пренебречь. Наконец, можно принять простую приближенную форму зависимости Δ_k от k .

Описанная процедура — это в точности та же схема, которая была развита с целью построения зонных структур переходных металлов задолго до появления псевдопотенциалов [51—53]. В такой теории многие из входящих параметров — например, матричные элементы псевдопотенциала, интегралы перекрытия, параметры гибридизации — рассматривались как свободные и подбирались при построении зонных структур таким образом, чтобы добиться лучшего согласия с экспериментом. Одна из таких структур показана на фиг. 30. Конечно, нет ничего удивительного в том, что при использовании столь большого числа параметров удается построить очень хорошую модель зонной структуры. Подобные интерполяционные схемы сделали возможным также суммирование по зоне Брилл-

люэна, необходимом для расчета таких величин, как плотность состояний (зависящая от энергии), что было недостижимым в рамках полных зонных расчетов.

Не так давно Хейне [54] развил аналогичный подход к зонным структурам переходных металлов с несколько иной точки зрения, используя метод функций Грина, который применили Корринга, Кон и Ростокер; о нем мы кратко упоминали в § 4 настоящей главы. Как и в методе присоединенных плоских волн (APW), в теории использовался ячеечный потенциал¹⁾. При таком подходе вся информация об атомных потенциалах входит только через логарифмические производные волновых функций на поверхностях сфер, описанных около ионов. Эти же величины можно выразить и через фазы. Фазы *s*- и *p*-состояний выражают, конечно, с помощью псевдопотенциалов простых металлов; для *l* = 2 фазу берут в резонансной форме

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{1/2\Gamma}{E_d - E},$$

а высшими фазами обычно пренебрегают. Таким образом, появляется возможность приближенно определить зонную структуру с помощью всего лишь четырех параметров:

$$\delta_0, \delta_1, \Gamma \text{ и } E_d.$$

В этом заключается основное упрощение по сравнению с предыдущими теориями. Кроме того, оказалось возможным непосредственно оценить ширину резонанса Γ (которая в методе псевдопотенциалов для переходных металлов непосредственно связана с матричными элементами Δ). Несмотря на значительные упрощения по сравнению с более ранними подходами, конкретный расчет зон по методу Хейне остается все еще довольно сложным, хотя часть трудностей, связанных с вычислением структурных констант, отпадает, так как эти вычисления уже проведены и их результаты опубликованы.

Следует, однако, помнить, что энергетические зоны переходных металлов сами по себе весьма сложны, поэтому не исключено, что их расчет никогда не будет простым с математической точки зрения. Для переходных металлов расчеты с помощью псевдопотенциалов приводят к секулярным уравнениям того же вида, что и более ранние методы, и поэтому можно считать достижением лишь более строгое обоснование модели. Однако при решении проблем общего характера уравнения метода псевдопотенциалов для переходных металлов позволяют использовать теорию возмущений. Оказывается возможным расчет экранирования, полной энергии, а также анализ широчайшего спектра свойств переходных и благородных металлов. В таких расчетах, как и в случае простых металлов, нам не нужно тратить время на определение самих зонных структур.

¹⁾ См. примечание на стр. 101.— *Прим. перев.*

Прежде чем обратиться к таким расчетам, мы должны подчеркнуть, что говорили до сих пор лишь о d -резонансах и об элементах ряда железа. Мы ожидаем, что в этом ряду состояния d -типа можно описать, используя обычную зонную схему, и, следовательно, весь развитый подход применим. Конечно, такой же подход можно развить и для других рядов переходных металлов, но в случае редкоземельных элементов возникают дополнительные осложнения. f -уровни крайне сильно локализованы и почти всегда рассматриваются как находящиеся в области низкой плотности для моттовского перехода. Кроме того, взаимодействие между электронами становится столь сильным, что энергия каждого состояния начинает заметно зависеть от того, какие из состояний заняты. В этих условиях описать состояния в терминах зонной структуры невозможно. Вместо этого при изучении свойств необходимо точное рассмотрение электрон-электронного взаимодействия. Мы увидим, как в случае ряда железа подобные эффекты можно включить в зонную картину, когда будем в гл. V обсуждать локализованные моменты.

3. Теория возмущений и свойства переходных металлов

Формулировка теории возмущений, основанной на уравнении (2.79), для состояний, достаточно далеко удаленных от резонанса, очень проста. Когда же интересующие нас состояния лежат вблизи резонанса или когда мы должны суммировать по всем состояниям, рассмотрение становится чрезвычайно сложным. Вряд ли целесообразно воспроизводить здесь эти громоздкие вычисления, однако, быть может, полезно обратить внимание на основные моменты¹⁾.

В нулевом порядке псевдоволновая функция есть просто одна плоская волна $|k\rangle$. Очевидно, мы должны вычислять энергии в одном и том же порядке как по члену гибридизации (который пропорционален Δ^2), так и по псевдопотенциалу. Кроме того, матричные элементы вида $\langle d | \varphi \rangle$ оказываются того же порядка, что и $\langle d | \Delta | \varphi \rangle$. Отсюда следует: все члены в псевдопотенциале (2.80) одного порядка, так как мы учли, что Δ^2 того же порядка, как и \mathcal{W} .

Теперь мы видим, как именно следует вычислять Δ в рамках теории возмущений. Напомним, что $-\delta V(r)$ включает в себя потенциал, создаваемый состояниями валентной зоны, а также возмущением состояний d -типа. В низшем порядке это просто потенциал, созданный валентными состояниями нулевого порядка, т. е. фактически плоскими волнами, так как ортогонализационные члены соответствуют более высоким порядкам. Учет низшего порядка достаточен для вычисления Δ ; хотя мы увидим, что при расчете экранирования необходимы члены более высокого порядка. Потен-

¹⁾ Подробнее см. в [49].

циал от соседних ионов имеет простой кулоновский вид, и его среднее по сфере есть константа. Таким образом, чтобы получить $-\delta V(r)$ в низшем порядке, мы просто вычисляем среднюю плотность электронов ρ , находящихся в валентных состояниях; в случае меди — один электрон на атомный объем. Интегрируя уравнение Пуассона в предположении, что поправочный потенциал на каждом ионе имеет сферическую симметрию, получаем

$$-\delta V = C - \frac{2\pi\rho e^2 r^2}{3}.$$

Отсюда можно вычислить Δ , так как константа C выпадает. Интересно, и это легко показать, что если мы добавляем потенциал валентного заряда иона, то градиент полного потенциала исчезает на сфере Вигнера — Зейтца.

Удобно снова определить энергетический параметр E_k как

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | W | k \rangle. \quad (2.82)$$

Это есть энергия нулевого порядка плюс часть вклада первого порядка по W , но не весь вклад. В теории возмущений оказывается возможным заменить E на E_k во всех членах псевдопотенциала (2.80). Таким образом, мы отбрасываем некоторые члены второго порядка в псевдопотенциале, которые не влияют на наши результаты в том порядке, который нас интересует. Включение члена $\langle k | W | k \rangle$ в (2.82) делает результаты явно не зависящими от выбора начала отсчета энергии, тогда как без этого члена матричные элементы псевдопотенциала зависели от него. Кроме того, введение $\langle k | W | k \rangle$ придает соответствующим выражениям такой же вид, какой имеет оптимизированный псевдопотенциал для простых металлов.

Применим теперь последовательно теорию возмущений к уравнению с псевдопотенциалом (2.79). В первом порядке по W для псевдоволновой функции мы получаем

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle = & |k\rangle + \sum_q \frac{|k+q\rangle \langle k+q | W | k\rangle}{E_k - E_{k+q}} - \\ & - \sum_q \frac{|k+q\rangle \langle k+q | \Delta | d\rangle \langle d | \Delta | k\rangle}{(E_d - E_k)(E_k - E_{k+q})}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Отсюда можно найти и истинную волновую функцию в первом порядке по W :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | k\rangle - \sum_d |d\rangle \langle d | k\rangle + \sum_d \frac{|d\rangle \langle d | \Delta | k\rangle}{E_d - E_k}. \quad (2.84)$$

Функция $|\varphi\rangle$, входящая в это выражение, определяется формулой (2.83). Подобным же образом мы можем получить собственное значение энергии во втором порядке по W . Имеем

$$E = E_k - \sum_d \frac{\langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{E_d - E} + \\ + \sum_q \frac{\langle k | \left[W - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{E_d - E_k} \right] | k + q \rangle \langle k + q | \left[W - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{E_d - E_k} \right] | k \rangle}{E_k - E_{k+q}}. \quad (2.85)$$

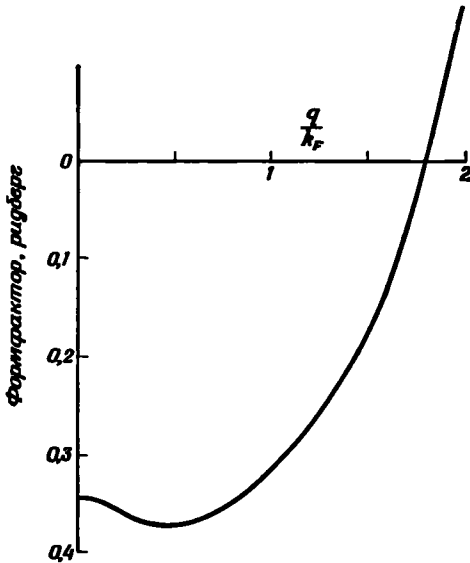
Заметим, что во втором члене мы оставили E в знаменателе, так как вклад в энергию первого порядка приводит в этом члене к поправке второго порядка.

Эти результаты применимы к состояниям, значительно удаленным от резонанса, когда член гибридизации можно считать малым. Для таких состояний мы вычисляем поверхности Ферми или рассеяние электронов точно так, как мы это делали в случае простых металлов. Единственное отличие состоит в том, что гибридизационное возмущение должно быть включено в псевдопотенциал.

В меди, например, d -резонансы лежат значительно ниже уровня Ферми, так что для состояний на поверхности Ферми мы можем рассматривать и псевдопотенциал, и члены гибридизации как возмущение. Мы можем даже сконструировать OPW формфактор как состоящий из двух членов матричный элемент, взятый между двумя состояниями, описываемыми плоскими волнами с волновыми векторами на поверхности Ферми. Как и в случае простых металлов, этот матричный элемент можно факторизовать, т. е. представить в виде произведения структурного фактора и формфактора. Формфактор, показанный в случае меди на фиг. 65, входит в расчеты электронных свойств точно так же, как и OPW формфакторы простых металлов.

Подход теории возмущений, однако, более неприменим, если рассматриваемые состояния лежат вблизи резонанса, где член гибридизации расходится. В частности, если мы хотим найти самоогласованный потенциал (даже для меди), мы должны просуммировать плотность заряда по всем занятым состояниям, включая и находящиеся вблизи резонанса. На первый взгляд можно надеяться вычислить плотность заряда в первом порядке по W , используя волновую функцию (2.84). Сходящийся результат получается, если заменить сумму по волновым векторам интегралом, понимая его в смысле главного значения при интегрировании через резонанс. Нетрудно, однако, видеть, что такого суммирования по невозмущенным состояниям недостаточно. Это легко понять для простого случая, когда изолированный атом переходного элемента растворен в простом металле или в газе свободных электронов. Как и раньше,

мы сформулируем граничные условия по сфере и рассмотрим единственное значение проекции момента количества движения, так что в сумму по d будет включено только одно d -состояние. Рассмотрим теперь волновую функцию, когда E_k проходит через резонанс. В нулевом порядке псевдволновая функция (которая совпадает с истинной волновой функцией на больших расстояниях) дается сферической функцией Бесселя $j_2(kr)$. Как показывают второй и третий члены в (2.84), эта псевдволновая функция должна быть ортогональна функциям «сердцевины» и d -состояниям. Кроме



Ф и г. 65. Вычисленный формфактор псевдопотенциала меди, включающий как эффекты гибридизации, так и псевдопотенциала переходного металла (из работы [49]).

Этот формфактор входит в расчеты электронных свойств точно так же, как OPW формфакторы в случае простых металлов.

того, истинная волновая функция содержит атомную d -функцию, как следует из последнего члена в (2.84). Этот член становится большим вблизи резонанса и меняет знак при прохождении через него. Такое описание можно привести в близкое соответствие с аспектом фазовых сдвигов, если мы выберем знак волновой функции таким, чтобы знак атомной d -функции оставался неизменным при прохождении через резонанс. Тогда амплитуда осциллирующего хвоста, соответствующего псевдволновой функции $j_2(kr)$, меняет знак. Это, конечно, точно соответствует введению при переходе через резонанс фазового сдвига π . Таким образом, хотя наше состояние нулевого порядка $j_2(kr)$ ниже резонанса представляет собой истинное невозмущенное состояние (исчезающе малый фазовый сдвиг), состояние нулевого порядка $j_2(kr)$ выше резонанса будет состоянием, в котором фаза уже увеличена на π . Находя изменения состояний нулевого порядка и проходя при суммировании через резонанс, мы опускаем одно возмущенное состояние.

Это, может быть, легче проследить, рассматривая энергию. Из второго члена (2.85) мы видим, что влияние гибридизации состоит в небольшом понижении собственных значений энергий ниже резонанса и повышении — выше его. В то же время мы знаем, что резонанс вводится из-за взаимодействия, носящего характер притяжения, а всякое такое взаимодействие понижает энергию *каждого* состояния. Ниже резонанса каждое состояние слегка понижает свою энергию и теория возмущений правильно оценивает это понижение. Выше резонанса энергия каждого состояния несколько понижается



по отношению к невозмущенной энергии следующего состояния, и наша теория возмущений вычисляет разницу между возмущенной энергией данного состояния и энергией следующего невозмущенного состояния. Такое соответствие между энергиями проиллюстрировано на фиг. 66, из которой ясно видно, что при суммировании по невозмущенным состояниям одно состояние мы пропускаем.

Может показаться на первый взгляд, что неучет одного состояния не слишком важен. В переходных металлах, однако, число вводимых *d*-резонансов сравнимо с числом состояний в зоне проводимости; ясно, что вклады от неучтенных состояний должны быть добавлены. Нетрудно видеть, что даже в случае единственного резонансного центра вклад пропущенного состояния в экранирование или в полную энергию сравним с суммарным вкладом от возмущений остальных состояний.

Поэтому каждый раз, когда возникает необходимость суммировать по состояниям, мы должны несколько изменять обычный расчет по теории возмущений, дополнительно строя волновую функцию пропущенного состояния *d*-типа. Чтобы сделать это, естественно

вернуться к уравнению Шредингера в форме (2.76) и принять, что все коэффициенты a_d имеют нулевой порядок. Затем мы добавим поправки в виде плоских волн как возмущения первого порядка. Если это проделать аккуратно, можно убедиться, что найденные таким образом дополнительные состояния оказываются в соответствующем порядке ортогональными состояниям, полученным по теории возмущений, но построенным на состояниях нулевого порядка — плоских волнах. Мы вернемся к такой процедуре расчета d -состояний, когда будем говорить об экранировании псевдопотенциала в гл. III и при обсуждении атомных свойств в гл. IV.

Теперь, когда мы вычислили с помощью теории возмущений как состояния валентной зоны, так и состояния d -типа, можно непосредственно перейти к расчету свойств. Как было показано выше, чтобы получить самосогласованную плотность заряда, мы должны просуммировать по всем состояниям. Действительно, это было необходимо для нахождения потенциала, который входит в формфактор, показанный на фиг. 65. Такой формфактор можно затем использовать в расчетах большого числа электронных свойств.

Подход теории возмущений к проблеме переходных металлов создает несколько искусственное различие между состояниями k - и d -типа, и соответственно получаемые собственные значения образуют несколько искусственную зонную структуру. Подобным же образом теория возмущений второго порядка в случае простых металлов дает искусственную зонную структуру вблизи граней зоны Бриллюэна; в результате, чтобы получить приемлемые результаты для таких состояний, оказывается необходимым в многоволновом приближении метода OPW диагонализировать некоторую субматрицу гамильтониана. Тем не менее большинство свойств металлов зависит от интегралов по состояниям, и во многих случаях как для простых, так и для переходных металлов можно получить разумные результаты с помощью простой теории возмущений. Более того, мы видели, что в благородных металлах энергия Ферми достаточно далеко отстоит от резонанса, так что электронные свойства можно рассматривать столь же просто, как и в случае простых металлов (коль скоро OPW формфакторы уже получены). В обоих случаях — простых и переходных металлов — отправным пунктом служит уравнение с псевдопотенциалом. Расходимости возникают уже при использовании теории возмущений, но когда теория возмущений отказывает, можно построить и другие альтернативные приближения.

§ 10. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

Благодаря периодичности решетки мы смогли построить картину зон и создать основу для рассмотрения как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами. В жидкости, однако, всякая трансля-