ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (государственный университет)

В.И. Сурин, Е.П. Варятченко

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЧАСТЬ І. МЕТАЛЛЫ

Учебное пособие

Рекомендовано УМО "Ядерные физика и технологии" в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений

Москва 2008

УДК 519.6: 621.38 (075) ББК 22.19я7+32.85я7 С90

Сурин В.И., Варятченко Е.П. Численные методы расчета электронной структуры металлических материалов. Ч.1. Металлы: Учебное пособие. — М.: МИФИ, 2008.– 52 с.

В первой части пособия рассмотрены некоторые вопросы численных методов расчета электронной структуры металлов. Приведены компьютерные программы для расчета энергии электронов и плотности состояний в металлах. Рассмотрены примеры расчета электронной структуры металлов методами псевдопотенциала, присоединенных плоских волн и ячеек.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов и аспирантов, занимающихся разработкой методов неразрушающего контроля и исследования материалов.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. техн. наук, доц. А.В.Шульга

ISBN 978-5-7262-1038-4

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ СВОБОДНЫХ	
ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ	6
1.1. Изменение энергии электрона при деформировании	
металла	6
1.2. Методика расчета собственных значений энергии	14
2. ОПИСАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ	
ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ	16
2.1. Энергия электрона в заданной точке зоны Бриллюэна.	16
2.2. Расчет энергии электрона вдоль выбранного	
направления зоны Бриллюэна	18
2.3. Энергетические зоны алюминия	19
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ	20
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ	
СОСТОЯНИЙ	22
5. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ К ЭНЕРГИИ	
ЭЛЕКТРОНА В МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ	26
6. МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ИЛИ	
ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ	29
6.1. Учет обменного взаимодействия при выборе	
псевдопотенциала	32
7. МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН	35
7.1. Построение волновых функций интерполяционным	
методом	38
8.РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН МЕТАЛЛОВ	
МЕТОДОМ ЯЧЕЕК	40
9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	50

введение

Вопросы расчета электронной структуры металлических материалов имеют большое практическое значение, поскольку их решение и результаты относятся к области проектирования новых материалов. Новые возможности открываются также и при разработке методов неразрушающего контроля, прежде всего электрофизических, если при этом используются квантово-механические расчеты.

В первой части настоящего пособия рассматриваются основные методы расчета электронной структуры металлов. При отборе материала внимание было акцентировано на некоторых частных случаях применения тех численных методов, которые наиболее часто используются на практике:

- метод псевдопотенциала;
- метод присоединенных плоских волн;

– метод ячеек.

Особый интерес, на наш взгляд, представляют методики и результаты расчетов для материалов, находящихся в напряженнодеформированном состоянии. Для определения энергетических зон в точках симметрии зоны Бриллюэна деформированного алюминия используется метод свободных электронов. Общий подход к решению задач на основе модели свободных электронов представлен в работе Г. Джонса [1].

Отметим, что введение в методику расчетов обратной матрицы для деформированной кристаллической структуры, впервые предложенной Леем для ГЦК-решетки [2], позволяет определить величину сдвига энергетических зон, возникающего под действием деформации. Методика расчета энергии электронов в различных энергетических зонах основана на использовании структурного параметра, изменяющегося в пределах от 0 до 14. В этом случае можно последовательно определить значения энергии электронов для 15 энергетических зон.

Классификация волновых функций электронов приведена для некоторых точек зоны Бриллюэна в зависимости от симметрии этих функций относительно элементов точечной группы. Большая часть иллюстративного материала относится к алюминию, имеющего ГЦК-решетку. Приводятся также примеры исследования зонной структуры вольфрама (ОЦК-решетка) и цинка (ГПУ-решетка).

Из большого количества специализированных пакетов для математических расчетов описание компьютерных программ представлено в среде *Mathcad*. Главная причина такого выбора – возможность записи математических выражений в данном пакете в общепринятом виде. В ряде случаев, например, при решении уравнения Шредингера для радиальной волновой функции, применены символьные вычисления, которые позволяют реализовать встроенный в пакет математический аппарат.

Представленные методики и результаты расчетов электронной структуры металлов получены с использованием программного комплекса, разработанного в лаборатории электрофизических методов неразрушающего контроля материалов на кафедре конструирования приборов и установок НИЯУ– МИФИ.

1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

1.1. Изменение энергии электрона при деформировании металла

Существуют различные теоретические методы исследования электронных состояний в металлах. Один из них – метод, основанный на модели свободных электронов, с помощью которого определяются энергетические зоны и волновые функции электронов. Данный метод рекомендуется использовать в качестве вспомогательного для получения предварительных результатов перед применением более совершенных расчетных методов исследования электронной структуры.

Электронные состояния в модели свободных электронов будем определять, используя уравнение [1]:

$$\nabla^2 u + 2i \, \mathbf{k} \, \nabla u + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}] \cdot u = 0 \,, \tag{1.1}$$

которое получается подстановкой собственных функций $\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{r})$ в уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \cdot \psi = 0,$$

где E – собственное значение энергии электрона; *m* и **k** – масса и волновой вектор электрона; *r* – радиус-вектор и \hbar – постоянная Планка; $\nabla^2 \equiv \partial^2 / \partial \mathbf{r}^2$; при $V(\mathbf{r})=0$. Периодическое решение уравнения (1.1) имеет вид

$$u_l(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{-il\mathbf{B}\mathbf{r}} , \qquad (1.2)$$

где **B** – обратная матрица; $I = (l_1, l_2, l_3)$ и числа l_1, l_2, l_3 принимают все целые положительные и отрицательные значения, включая нуль. Таким образом, произведение **/B** определяет положение узлов обратной решетки.

Собственные значения уравнения (1.1) (при заданном волновом векторе k) определяют по одному состоянию в каждой энергетической зоне:

$$E_l(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} | \mathbf{k} - l\mathbf{B} |^2.$$
(1.3)

Для точки k, обладающей заданной симметрией, одному и тому же значению энергии E могут соответствовать несколько значений вектора l. Поэтому из волновых функций u_l необходимо получить линейные комбинации, которые представляли бы собой волновые функции необходимой симметрии. Этот вопрос рассмотрен в п.3.

Для определения квантовых состояний электрона в трехмерной решетке необходимо рассматривать изменение вектора l в обратном пространстве.

Пусть векторы a_i (i=1,2,3) – примитивные векторы решетки Бравэ. На рис. 1 показаны векторы a_i для ГЦК-решетки. Обратная решетка задается векторами b_j (j=1,2,3), которые определяются из уравнения:

$$\boldsymbol{a}_i \boldsymbol{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \qquad (1.4)$$

где δ_{ii} – символы Кронекера.



Рис.1. Примитивные базисные векторы *a*₁, *a*₂ и *a*₃ для ГЦК-решетки

Рассмотрим деформацию растяжения ГЦК-решетки в направлении оси *z* [001]. Чтобы определить компоненты тензора деформации *e*, воспользуемся рис. 2.

Значения координат векторов *a*_i равны:

$$a_{I} = \frac{a}{2} (011),$$

$$a_{2} = \frac{a}{2} (101),$$

$$a_{3} = \frac{a}{2} (110),$$
(1.5)

где а – параметр решетки,



Рис.2. Изменение примитивного вектора *a* (в плоскости *yz*) под действием деформации растяжения в направлении [001]

после деформации принимают вид [2]:

$$a_{I} = \frac{a}{2} \frac{1}{A} (01 \frac{1}{\xi})$$

$$a_{2} = \frac{a}{2} \frac{1}{A} (10 \frac{1}{\xi})$$

$$a_{3} = \frac{a}{2} \frac{1}{A} (110),$$
(1.6)

где $A^3 = \frac{1}{\xi}$, ξ – параметр деформации решетки в направлении [001]. При данном деформировании изменяются координаты векторов решетки a_1 и a_2 , а координаты вектора a_3 при деформировании остаются неизменными, т.е. данный вектор останется в плоскости *ху*, добавляется лишь множитель $\frac{1}{4}$ (1.6).

Диагональные компоненты тензора деформаций равны:

$$e_{zz} = \frac{a_{1z}^{nocne} - a_{1z}^{oo}}{a_{1z}^{oo}} = \frac{\frac{a}{2} \frac{1}{A} \frac{1}{\xi} - \frac{a}{2}}{\frac{a}{2}} = \frac{1}{A} \frac{1}{\xi} - 1$$

$$e_{yy} = \frac{a_{1y}^{nocne} - a_{1y}^{oo}}{a_{1y}^{oo}} = \frac{1}{A} - 1$$

$$e_{xx} = \frac{a_{2x}^{nocne} - a_{2x}^{oo}}{a_{2x}^{oo}} = \frac{1}{A} - 1$$
(1.7)

и сдвиговые компоненты $\gamma_{yz} = \gamma_{zx} = \gamma_{xy} = 0$.

Нормирующий параметр *A* в (1.6) введен для того, чтобы при расчетах объем ячейки $V = | a_3 (a_1 a_2) |$ оставался постоянным (рис. 1):

$$V = \begin{vmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4}$$

Покажем, что объем примитивной ячейки при деформировании в направлении [001] не изменяется. Действительно,

$$V_{\partial e\phi} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{a}{2A} & \frac{a}{2A\xi} \\ \frac{a}{2A} & 0 & \frac{a}{2A\xi} \\ \frac{a}{2A} & \frac{a}{2A} & 0 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4A^3\xi}, \text{ подставив } A^3 = \frac{1}{\xi}, \text{ по-}$$
$$= \frac{a^3}{2A}.$$

лучаем $V_{\partial e\phi} = \frac{a^3}{4}$

В соответствии с (1.4), (1.5) и (1.6) векторы обратной решетки до деформации имеют вид:

$$b_{I} = \frac{2\pi}{a} (\bar{1}11),$$

$$b_{2} = \frac{2\pi}{a} (1\bar{1}1),$$

$$b_{3} = \frac{2\pi}{a} (11\bar{1}).$$

(1.8)

При деформировании кристаллической решетки изменяется и обратное пространство, при этом векторы обратной решетки определяются как

$$\boldsymbol{b}_{I} = \frac{2\pi}{a} (\overline{1} \, 1\xi),$$

$$\boldsymbol{b}_{2} = \frac{2\pi}{a} (1 \, \overline{1} \xi),$$

$$\boldsymbol{b}_{3} = \frac{2\pi}{a} (1 \, 1\overline{\xi}).$$

(1.9)

Обратная матрица В (1.2 – 1.3) имеет вид:

$$\mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 1\\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} , \qquad (1.10)$$

$$\boldsymbol{lB} = (l_1 \ l_2 \ l_3) \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad . \tag{1.11}$$

Умножение матриц дает компоненты вектора-столбца *IB* в прямоугольной системе координат, компоненты вектора *I* – суть целые числа.

Первая зона Бриллюэна для ГЦК-решетки показана на рис. 3. Координаты точек симметрии обычно записывают в виде:

Г=000;	$\Delta = 0x0;$	0< <i>x</i> <8;
X=080;	$\Sigma = xx0;$	0< <i>x</i> <6;
L=444;	$\Lambda = xxx;$	0< <i>x</i> <4;
W=480;	Q=444+0 $x \bar{x}$;	0< <i>x</i> <4;
K=660;	Z=x80;	0< <i>x</i> <4;
U=282;	$S=(2+x \ 8 \ 2-x);$	0≤ <i>x</i> ≤2.

Обратная матрица для деформированной решетки определяется с помощью параметра деформации решетки ξ :

$$\mathbf{B}_{\mathrm{ae\phi}} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & \xi \\ 1 & -1 & \xi \\ 1 & 1 & -\xi \end{pmatrix} . \tag{1.12}$$



Рис. 3. Точки симметрии и оси симметрии в зоне Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки

В соответствии с указанными обозначениями волновой вектор для точки X (центр квадратной грани на рис.3), будет иметь вид $k_X = (\frac{\pi}{4a})$ (0 8 0); для точки L (центр гексагональной грани) – $k_L = (\frac{\pi}{4a})$ (4 4 4) и т.д.

Рассмотрим методику расчета параметров электронной структуры на примере алюминия, имеющего ГЦК-решетку. Дисперсионная зависимость E(k) в алюминии получена по рассчитанным значениям энергии в 2048 эквивалентных точках зоны Бриллюэна. Расчетный объем ограничен плоскостями *ГLK*, *ГКWX*, *ГXUL*, *LKWU* и *WXU*. Выбранные 89 точек из этого объема представлены в табл. 1. Вычисления выполнены для энергетических зон в непосредственной близости от энергии Ферми. Расчет производится в атомных единицах (a.u.) Слэтера-Хартри с $\hbar = m = 1$; параметр решетки для алюминия a = 7,637 а.u.; энергия электрона измеряется в ридбергах 1Ry=13,605 эВ. На рис. 4 представлены энергетические зоны для алюминия в модели свободных электронов. Вектор *I* принимает значения наборов чисел: {100}, { $\overline{100}$ }, {110}, { $\overline{1}$ $\overline{1}$ 0}, а также значения (0 0 0), (111), и ($\overline{1}$ $\overline{1}$ $\overline{1}$).

		Порядок	Число			Порядок	Число
Волновой	Обознач	группы	эквивалентн	Волновой	Обознач	группы	эквивалентн
вектор k	ение	k	ых векторов	вектор k	ение	k	ых векторов
000	Г	48	1	1 71	^	2	24
010	Δ	8	6	1 81	S	4	12
020	Δ	8	6	2 21		2	24
030	Δ	8	6	231		1	48
040	Δ	8	6	2 4 1		1	48
050	Δ	8	6	251		1	48
060	Δ	8	6	261		1	48
070	Δ	8	6	271		1	48
080	Х	16	3	281		2	24
110	Σ	4	12	331		2	24
120		2	24	341		1	48
130		2	24	351		1	48
140		2	24	361		1	48
150		2	24	371		1	48
160		2	24	381		2	16
170		2	24	4 4 1		2	24
180	z	4	12	451		1	48
220	Σ	4	12	461		1	48
230		2	24	471	Q	2	24
240		2	24	551		2	24
250		2	24	561		1	24
260		2	24	222	Δ	6	8
270		2	24	232		2	24
280	Z	4	12	242		2	24
330	Σ	4	12	252		2	24

Таблица 1. Координаты векторов **к** из 1/48 части зоны Бриллюэна для ГЦК решетки [3]

Волновой вектор k	Обознач ение	Порядок группы k	Число эквивалентн ых векторов	Волновой вектор k	Обознач ение	Порядок группы k	Число эквивалентн ых векторов
340	Σ	2	24	262	Λ	2	24
350		2	24	272		2	24
360		2	24	282	υ	4	8
370		2	24	332	_	2	24
380	Z	4	12	342		1	48
440	Σ	4	12	352		1	48
450		2	24	362		1	48
460		2	24	372		1	24
470		2	24	442		2	24
480	W	8	6	452		1	48
550	Σ	4	12	462	Q	2	24
560		2	24	552		2	12
570		2	8	333	A	6	8
660	к	4	4	343		2	24
111	Δ	6	8	353		2	24
121		2	24	363		2	12
131		2	24	443		2	24
141		2	24	453	Q	2	24
151		2	24	444	L	12	4
161		2	24				

Продолжение Табл. 1

1.2. Методика расчета собственных значений энергии

Чтобы исследовать структуру энергетической зоны, необходимо использовать полную симметрию функции $E(\mathbf{k})$ относительно преобразований кубической группы. Зона Бриллюэна делится на 48 частей таким образом, чтобы, применяя к любой из частей все преобразования группы, мы получили целиком всю зону. Начало координат соответствует значению Γ =000. Собственные значения энергии рассчитываются для волновых векторов \mathbf{k} , находящихся в указанном объеме. Остальные значения энергии получаются вследствие кратности рассматриваемого волнового вектора, указанной в столбце «число эквивалентных векторов» табл. 1. По определению волновой вектор k' эквивалентен вектору k при условии

$$E_{l}(\boldsymbol{k}') = E_{l}(\boldsymbol{k}).$$

При расчете энергетических зон используется также другое условие:

$$E_l(\mathbf{k}) \leq E_{l+l}(\mathbf{k}).$$

Равенство энергий указывает на вырождение энергетической зоны.

Отметим, что число эквивалентных векторов k с координатами X(080) равно трем, несмотря на то, что на рис. З таких векторов шесть. Остальные векторы принадлежат соседним, по отношению к рассматриваемой, зонам Бриллюэна. В общем случае число эквивалентных векторов получается при делении числа 48 (порядок кубической группы) на порядок группы волнового вектора (для X получим 48:16=3). Исключение составляют точки, лежащие на гексагональных гранях зоны Бриллюэна.



Рис.4. Энергетические зоны для алюминия в модели свободных электронов для различных осей симметрии внутри зоны Бриллюэна, а также на поверхности зоны. Цифры указывают кратность вырождения данной зоны

Таким образом, сумма всех чисел, указанных в столбце «число эквивалентных векторов» равно 2048. Для этих k были рассчитаны собственные значения энергии для указанных l. Рассчитанные значения энергии располагаются в непосредственной близости от энергии Ферми. Результаты расчетов приводятся на рис. 4. Зона, содержащая электроны с волновым вектором k=(000) (состояние Γ 1) и l=(000), есть первая энергетическая зона.

2. ОПИСАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

2.1. Энергия электрона в заданной точке зоны Бриллюэна

Блок-схема алгоритма расчета энергии электрона в заданной точке зоны Бриллюэна приведена на рис. 5. Описание алгоритма программы:

1). Необходимо ввести фундаментальные константы: \hbar – постоянную Планка и *m* – массу электрона. Поскольку расчет производится в системе атомных единиц Слэтера–Хартри, $\hbar = m = 1$;

2). Ввести параметр решетки а;

3). Ввести обратную матрицу **В**, которая для ГЦК-решетки задается выражением (1.10) или (1.12) – для деформированной решетки;

4). Ввести трехмерные координаты вектора k и координаты вектора l;

5). Произвести расчет скалярного произведения *I***B**. Результат умножения *I* на **B** выводится в виде столбца;

6). Произвести расчет модуля разности *k* и *I***B**;

7). Рассчитать значение электрона в заданной точке обратного пространства, используя выражение (1.3).

Для реализации данного алгоритма разработана программа в среде *Mathcad*, обеспечивающая автоматическое выполнение всех блоков. Она состоит из набора подпрограмм, содержащих встроенные функции и дополнительные матрицы. С помощью ветвления рабочей программы реализуются дополнительные возможности расчета. Последующие программы расчета энергетических зон основываются на представленной, введением в нее дополнительных блоков и функций. Такая организация программного обеспечения позволяет производить независимую отладку подпрограмм и изменять алгоритм расчета параметров электронной структуры, существенно повышая эффективность квантово-механических расчетов. Например, вводя измененный параметр решетки (блок 2), можно управлять выбором конкретного металла с заданной симметрией кристаллической структуры. Блок 3 регламентирует тип обратной решетки и позволяет переходить от одной кристаллической структуры к другой, включая возможность рассмотрения случая деформирования.



Рис.5. Блок-схема алгоритма расчета энергии электрона для заданной точки зоны Бриллюэна

Последовательность выполнения блоков 3–5 (рис. 5) может быть изменена произвольным образом. Чтобы определить значения энергии электрона последовательно в различных энергетических зонах, необходимо ввести структурный параметр "*j*", который в данной программе может изменяться от 0 до 14. В этом случае можно задать сразу 15 значений вектора *I* и определить соответствующие значения энергии электрона для 15 энергетических зон.

2.2. Расчет энергии электрона вдоль выбранного направления зоны Бриллюэна

Для расчета изменения энергии электрона вдоль выбранного направления зоны Бриллюэна необходимо задать соответствующие координаты волнового вектора (например, вдоль направления Γ –L):

$$k_i = \left(\frac{\pi \cdot i}{4 \cdot a}\right) \cdot (111),$$

индекс *i* обозначает шаг разбиения расстояния $\Gamma - L$, изменяется от 1 до 4, a – параметр решетки.

Поочередно задавая различные значения вектора *l*, из указанного выше набора, можно получить дисперсионные зависимости для различных энергетических зон. Полученные результаты следует последовательно сохранить для дальнейших расчетов, а также для построения графиков. Для этого в среде *Mathcad* можно воспользоваться встроенной функцией APPENDPRN(**•**,**•**), которая записывает данные в соответствующий файл в виде столбца. С помощью одной из подпрограмм – функции Matr (V,p,q) – данные сортируются в матрице по столбцам для каждой энергетической зоны:

$$\begin{split} \text{Matr}(V, p, q) &\coloneqq & \text{for } j \in 0.. q - 1 \\ & \text{for } i \in 0.. p - 1 \\ & M_{i, j} \leftarrow V_{i+p \cdot j} \text{ if } i + p \cdot j < \text{rows}(V) \\ & M_{i, j} \leftarrow 0 \text{ otherwise} \\ & M^{\langle j+1 \rangle} \leftarrow K \\ & M \end{split}$$

переменная p нумерует энергии для четырех выбранных значений волнового вектора k, переменная q – энергетические зоны; К– дополнительный столбец в матрице Matr (V,p,q), используемый для удобства построения графиков.

2.3. Энергетические зоны алюминия

Данная программа обладает большими возможностями и позволяет определить широкий набор значений энергий для выбранных направлений высокой симметрии (зоны Бриллюэна). Для выбранного направления обратного пространства задается сразу девять последовательных значений волнового вектора *k*, что позволяет исследовать детальный характер дисперсионной зависимости для каждой энергетической зоны. Число энергетических зон и волновых векторов не ограничивается указанными значениями. Полученные значения энергии формируются в виде матрицы

$$data \coloneqq \begin{bmatrix} \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,1\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,4\right] & \left[0,5\right] & \left[0,6\right] & \left[0,7\right] & \left[0,8\right] & \left[0,9\right] & \left[0,10\right] & \left[0,11\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,11\right] & \left[0,2\right] & \left[0,3\right] & \left[0,14\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,11\right] & \left[0,2\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,11\right] & \left[0,2\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] & \left[0,12\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right] \\ \left[0,0\right] & \left[0,11\right] & \left[0,2\right] & \left[0,13\right] & \left[0,14\right$$

После расчета энергии электронов необходимо определить плотность состояний в зоне проводимости. Используя функцию APPENDPRN(**■**,**■**), полученные значения энергии объединяются в один файл для дальнейшей обработки и расчетов.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Данный параграф посвящен классификации электронных состояний по их пространственной симметрии на основе схемы, предложенной Г.Джонсом, с использованием теории групп. Пространственная группа данного кристалла определяется как группа трансляций Г и произведение этой группы на множество преобразований, которое может состоять из поворотов, отражений, скольжений и винтовых перемещений. Множество, состоящее только из поворотов и отражений, образует точечную группу. Если множество содержит скольжения и винтовые перемещения, группы не образуется, поскольку двукратное повторение преобразования скольжения приводит к простому переносу, который является элементом группы Г и не входит в указанное множество преобразований. К кристаллам, пространственная группа которых состоит из группы Г и точечной группы, относятся кристаллы, имеющие простые решетки с одним атомом в элементарной ячейке, например, благородные и щелочные металлы.

Классификация волновых функций электронов приведена для некоторых точек зоны Бриллюэна в зависимости от симметрии этих функций относительно элементов точечной группы. С более полным рассмотрением данного вопроса, а также с теорией групп можно ознакомиться в работах [13] и [14].

Гранецентрированная кубическая решетка

Точка L. Порядком группы называется число входящих в нее операций. Например, к кубической системе относится 5 точечных групп– одна группа порядка 12, три – порядка 24 и полносимметричная группа порядка 48. Порядок группы волнового вектора L равен 12. Элементы этой группы образуют следующие классы:

E,
$$2C_3 = (C_3 + C_3^{-1}),$$
 $3JC_2 = (m_1 + m_2 + m_3),$
J, $2JC_3 = (JC_3 + JC_3^{-1}),$ $3C_2 = (Jm_1 + Jm_2 + Jm_3),$

где E – единичный оператор, m_1 , m_2 и m_3 – операторы отражения в соответствующих плоскостях, C_2 и C_3 – операторы поворота, J – оператор инверсии.

Согласно теории групп классом называется множество элементов, образуемое по следующим правилам. Если *А* есть некоторый элемент группы, а X – другой ее элемент, то говорят, что элемент $X^{-1}AX$ принадлежит тому же классу, что и A. Поскольку классов шесть, существует шесть неприводимых представлений, размерности которых определяются равенством [1]:

$$12 = 2^2 + 2^2 + 1 + 1 + 1 + 1.$$

Следы (шпуры) матриц неприводимого представления называются характерами. В табл. 2 цифры соответствуют характерам неприводимых представлений.

Точка W. Группа волнового вектора W содержит пять классов: E = xyz, $C_4^2 = x\overline{y}\overline{z}$, $2C_2 = \overline{x}zy + \overline{x}\overline{z}\overline{y}$, $2JC_4 = \overline{x}z\overline{y} + \overline{x}\overline{z}y$, $2JC_4^2 = xy\overline{z} + x\overline{y}z$.

Таблица 2. Классы, характеры и типы симметрии для волнового вектора *L*

	Кл	iacc	Тип симметрии
	$E \ 2C_3 \ 3C_2$	$J 2JC_3 3JC_2$	
L_1	1 1 1	1 1 1	1
L_2	1 1 -1	1 1 -1	$xy(x^2-y^2)+yz(y^2-z^2)+zx(z^2-x^2)$
L_3	2 -1 0	2 -1 0	$\{ z^2 - (x^2 + y^2)/2, (x^2 - y^2) \}$
L_1'	1 1 1	-1 -1 -1	(x-y)(y-z)(z-x)
L_2'	1 1 -1	-1 -1 1	x+y+z
L_{3}'	2 -1 0	-2 1 0	$\{(x-z), (y-z)\}$

Порядок группы равен восьми. При этом четыре типа симметрии отвечают невырожденным состояниям, а один – двукратно вырожденному. В табл. 3 даны неприводимые представления, характеры и типы симметрии волновых функций.

			K	Сласс	Тип	
	E	C_{4}^{2}	$2C_2$	$2JC_4$	$2JC_{4}^{2}$	симметрии
W_1	1	1	1	1	1	1
W_1'	1	1	1	-1	-1	yz
W_2	1	1	-1	1	-1	xyz
W_2'	1	1	-1	-1	1	x
W_3	2	-2	0	0	0	$\{y z\}$

Таблица 3. Классы, характеры и типы симметрии для волнового вектора *W*

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Плотность состояний v(E) определяется как число состояний энергии на единицу объема в единичном энергетическом интервале. Если известно значение v(E), то число состояний dN(E) в интервале энергий от E до E+dE равно

$dN(E) = v(E) \cdot dE.$

Для определения плотности электронных состояний необходимо рассмотреть следующие периодические граничные условия. В соответствии с квантово-механическими представлениями допустимые значения вектора k представляют собой однородно распределенный дискретный набор в обратном пространстве, содержащий N допустимых значений k в каждой зоне Бриллюэна, где N – число единичных ячеек твердого тела [3]. Каждое k-состояние содержит два электрона с разными спинами. Набор значений $E_l(k)$ в «l» - й энергетической зоне определяется в соответствии с (1.3) для всех допустимых значений k, лежащих в пределах 1/48 части зоны Бриллюэна.

В алюминии зоны, возникшие из 1s-, 2s-, 2p - атомных уровней лежат значительно ниже зоны проводимости и поэтому полностью заполнены.

Расчет N(E) (рис.6) проведен с использованием массива значений энергий, полученных вышеописанным способом (п.2.3). Для построения гистограммы используется следующая программа расчета:

lower := floor(min(Q))	
upper := ceil(max(Q))	$\mathbf{j} \coloneqq \mathbf{0n}$
h := (upper - lower)/n	int := lower + h j
f := hist[int,(Q)]	int := int + 0 x .01 h

где Q – массив значений энергии.

Выбором числа разбиений интервала n можно устанавливать интервал значений энергии dE, в конкретном примере равный 0,02 Ry (при n=200).



Рис.6. Число электронных состояний для алюминия в интервале 0,02 Ry, E_f – энергия Ферми, E_f = 0,86 Ry [4]

На рис. 7 приводятся результаты расчета плотности электронных состояний при деформировании элементарной ячейки (схема деформации показана на рис. 2, для ξ =1,015; A=0,995).

Значения координат векторов *a_i* в данном случае соответствуют:

$$a_1 = \frac{a}{2} (0 \ 1.005 \ 0.99),$$

 $a_2 = \frac{a}{2} (1.005 \ 0 \ 0.99),$

$$a_3 = \frac{a}{2} (1.005 \ 1.005 \ 0)$$

Анализ результатов свидетельствует о появлении при деформации состояний с энергией более 6 Ry. Чтобы лучше представить влияние деформации на электронную структуру алюминия, необходимо произвести расчет энергетических зон по методике, представленной выше, с учетом введенных деформационных параметров.



Рис.7. Число электронных состояний на атом для алюминия в интервале энергий 0,02 Ry при деформировании. Относительная деформация равна 0,005



Рис.8. Энергетические зоны для алюминия в модели свободных электронов при деформировании. Относительная деформация равна 0,005

Деформация ячейки приводит к частичному снятию вырождения в некоторых энергетических зонах (рис.8), например: для направления ΓX расщепляется одна четырежды вырожденная зона на две зоны двукратно вырожденные, на величину $\Delta E= 0,081$ Ry; для направления $L\Gamma$ - две трижды вырожденные зоны расщепляются каждая на две зоны двукратно вырожденные и одну невырожденную зону, $\Delta E= 0,041$ Ry и менее заметно расщепляется дважды вырожденная зона в направлении WL. Деформация способствует расщеплению энергетических зон и для других направлений обратного пространства.

Используя метод функции Грина, Девис, Фолкнер и Джой провели расчеты изменения энергии электронов в некоторых точках зоны Бриллюэна для меди, имеющей ГЦК-решетку, при изменении параметра решетки на 1% (в сторону уменьшения параметра решетки). Для состояний L_1 , L_3 , $L_3^{(2)}$, L_2 и $L_1^{(up)}$ значение энергии электронов возрастает на величину 0,0053; 0,012; 0,016; 0,01 и 0,029 Ry соответственно.

5. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ К ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНА В МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Другой способ определения электронных состояний в деформированных металлах учитывает деформационные добавки к энергии электрона, связанные со следующими причинами. Леем сформулированы общие принципы подхода к решению проблемы изменения полной энергии электронной системы под действием упругой деформации растяжения–сжатия в направлении [001] и сдвига в направлении [111] для алюминия [2]. Им получены значения компонент для полной энергии соответствующие:

 вкладу в энергию от полностью заполненной первой зоны Бриллюэна;

 вкладу от перекрывающихся электронных орбиталей, волновые векторы которых принадлежат первой и второй зонам Бриллюэна;

- вкладу от наличия дырок в первой зоне Бриллюэна.

Для определения вклада от *полностью заполненной зоны Брил*люэна дисперсионную зависимость представим в виде:

$$E(\mathbf{k}) = \alpha_0 \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \qquad (5.1)$$

где α_0 – постоянная, примерно равная единице. При деформировании зоны как целого в (5.1) появляется множитель λ .

Расчет энергетической добавки производится с помощью геометрических построений. Для этого зона Бриллюэна разбивается на тетраэдры, как показано на рис. 9.



Рис.9. Разбиение первой зоны Бриллюэна ГЦК-решетки на тетраэдры

Общее число тетраэдров составляет 144, из которых двенадцать тетраэдров примыкают к каждой гексагональной грани и по восемь – к квадратной, то есть (12×8)+(8×6). Для каждого тетраэдра зависимость энергии электрона от волнового вектора представляется в виде:

$$E(\mathbf{k}) = \alpha_0 \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ k^2 - \lambda \left[p^2 \left(\frac{k_z}{p} \right)^{\frac{2}{\lambda}} + q^2 \left(\frac{k_y}{q} \right)^{\frac{2}{\lambda}} + r^2 \left(\frac{k_x}{r} \right)^{\frac{2}{\lambda}} \right] \right\},$$
(5.2)

где k_{z} , k_{y} , k_{x} – расстояния от центра зоны вдоль ребер OP, PQ и QR соответственно; p,q и r – длины этих ребер. Предполагается, что при деформировании зоны значения энергии, соответствующие центру граней и угловых точек, составляют $(1-\lambda)$ от энергии (5.1), где $\lambda < 1$, а также, что α_0 и λ в процессе сдвига не изменяются. Дли-

ны ребер тетраэдров зависят от параметров деформации. Оценка деформационной добавки к энергии Ферми E_f в единице объема произведенная указанным способом составляет:

$$E_{f}(\xi=1,015)= \frac{2\pi^{2}\alpha_{0}\hbar^{2}}{ma^{5}}\xi^{\frac{-5}{3}}[F(16\xi+36\xi^{3}-16\xi^{5}+3\xi^{7})+G(16\xi-12\xi^{3}+16\xi^{5}-5\xi^{7})+H(16\xi-20\xi^{3}+8\xi^{5}+2\xi^{7})]=3.107\cdot10^{-3} \text{ Ry}$$

Ha атомную единицу объема, где

$$F=\frac{1}{10}-\frac{\lambda^{2}}{2(2+3\lambda)}, G=\frac{1}{20}-\frac{\lambda^{3}}{2(2+3\lambda)(1+\lambda)}, H=\frac{1}{60}-\frac{\lambda^{4}}{2(2+3\lambda)(1+\lambda)(2+\lambda)};$$

 $\lambda=0,3.$

Таким образом, вклад в энергию Ферми при упругой деформации мал, даже при λ =0,3.

Вклад от перекрывающихся электронных орбиталей

Деформация сдвига в металлах приводит к перераспределению электронов по энергиям. Сфера Ферми для свободных электронов в алюминии содержит в себе всю первую зону Бриллюэна и перекрывается со второй и третьей зонами Бриллюэна (рис.10).



Рис.10. Первая, вторая и третья зоны Бриллюэна для алюминия (слева направо). Построены В.Харрисоном методом псевдопотенциала [6](см. п.6)

При сдвиге некоторые грани будут удаляться от центра зоны, а другие приближаться к центру, так что поверхности зон могут перекрываться. Это перекрытие вызывает перенос электронов из од-

ной энергетической зоны в другую. Изменение энергии Ферми при сдвиге обусловлены двумя причинами:

- сдвигом поверхности постоянной энергии;

 – эффектом релаксации, связанным с процессом переноса электронов из одной зоны в другую.

6. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ – МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

Для расчета энергетических зон алюминия Харрисоном применен метод псевдопотенциала, разработанный на основе приближения псевдопотенциалов Филипса [7]. В результате расчетов построена поверхность Ферми для алюминия (рис.10).

Этот метод тесно связан с приближением почти свободных электронов. Для расчетов необходимы знания энергии электронов в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. Волновые функции для этих точек определяются из следующих условий:

- в точках, принадлежащих внешним плоскостям усеченного октаэдра, например, точки X и L (см. рис.3), рассматривается смешение двух ортогональных плоских волн (ОПВ) с волновыми векторами, отличающимися на вектор обратной решетки;

– в точках, лежащих на ребрах (например, K или U) – смешение трех ОПВ;

- в угловых точках (*W*) – четыре ОПВ;

– для остальных точек зоны Бриллюэна, в рамках выбранного приближения, достаточно использовать одну ОПВ.

Одноэлектронный гамильтониан для расчета энергетических зон имеет вид [6,7]:

$$H = p^2 / 2m + V(\mathbf{r}), \tag{6.1}$$

 $V(\mathbf{r})$ – псевдопотенциал в заданной точке пространства **r**. В расчетах Харрисон заменил кинетическую энергию электрона функцией вида $T = \alpha k^2$, где параметр α используется в качестве подгоночного, k – модуль волнового вектора и тогда (6.1) принимает вид:

$$H = T + V(\mathbf{r}). \tag{6.2}$$

Таким образом, размеры матрицы гамильтониана будут зависеть от количества используемых ОПВ: "2×2", "3×3" или "4×4".

Для иллюстрации применения данного метода вычислим значение энергии электрона в точке U, лежащей на ребре многогранника (см. рис.3). Расчеты будем производить в системе координат, используемой Харрисоном [6]. Координаты точки U в этой системе, а также координаты других волновых векторов, отстоящих от

точки U на вектор обратной решетки, имеют значения $k_0: \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}1\right)$,

 $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}-1\right)$ и $\left(\frac{-3}{4}\frac{-3}{4}0\right)$. Расстояние Γ -X в данной системе отсчета

равно единице. В качестве подгоночного параметра введем волновой вектор к с координатами $\kappa = \kappa (\cos\theta/\sqrt{2} \cos\theta/\sqrt{2} \sin\theta)$. Вычислим для *U* квадрат модуля суммы векторов $|\mathbf{k}_0+\mathbf{\kappa}|^2$:

$$|\mathbf{k}_0 + \mathbf{\kappa}|^2 = \left(\frac{1}{4} + \kappa \cos\theta/\sqrt{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{4} + \kappa \cos\theta/\sqrt{2}\right)^2 + (1 + \kappa \sin\theta)^2,$$

после соответствующих преобразований получим:

 $|\mathbf{k}_0 + \mathbf{\kappa}|^2 = 1,125 + \kappa^2 + 2\kappa(\frac{\sqrt{2}}{4}\cos\theta + \sin\theta),$ где значение 1,125

есть k_0^2 .

Определив подобным образом значения $|\mathbf{k}_0 + \mathbf{\kappa}|^2$ для двух других указанных векторов и умножив полученные значения на α , имеем:

$$T_{0} = \alpha k_{0}^{2} + \alpha \kappa^{2} + 2\alpha\kappa(\frac{\sqrt{2}}{4}\cos\theta + \sin\theta),$$

$$T_{I} = \alpha k_{0}^{2} + \alpha \kappa^{2} + 2\alpha\kappa(\frac{\sqrt{2}}{4}\cos\theta - \sin\theta),$$

$$T_{2} = 1,125 + \kappa^{2} + 2\kappa(-\frac{3\sqrt{2}}{4}\cos\theta).$$

(6.3)

Теперь можно записать матрицу гамильтониана Н (6.2) в виде

$$H = \begin{pmatrix} T_0 & V_{200} & V_{111} \\ V_{200} & T_1 & V_{111} \\ V_{111} & V_{111} & T_2 \end{pmatrix}, \qquad (6.4)$$

где V_{111} и V_{200} – псевдопотенциалы, которые как и параметры α и κ определяются по известным заранее значениям энергии в точках

высокой симметрии. Определенные в работе Харрисона значения псевдопотенциала для алюминия равны $V_{111} = 0.0295$ Ry, $V_{200} = 0.0550$ Ry, $\alpha = 0.8535$ Ry. Процедура введения псевдопотенциалов есть некий способ учета влияния обменного и корреляционного взаимодействия электронов при расчете зонной структуры.

Подставив в уравнения (6.3) значение для α , $\theta = \pi$ и $\kappa = 0,059$ Ку получим значения $T_0 = 0,928$; $T_l = 0,928$ и $T_2 = 1,07$ Ку и характеристическое уравнение для определения энергии электрона в точке *U*:

$$\det (H - \lambda E) = \begin{pmatrix} T_0 - E & V_{200} & V_{111} \\ V_{200} & T_1 - E & V_{111} \\ V_{111} & V_{111} & T_2 - E \end{pmatrix} = 0.$$

Собственные значения энергии в среде *Mathcad* можно определить с помощью встроенной функции eigenvals:

$$H := \begin{pmatrix} 0.928 & 0.055 & 0.0295 \\ 0.055 & 0.928 & 0.0295 \\ 0.0295 & 0.0295 & 1.07 \end{pmatrix} \quad \text{eigenvals}(H) = \begin{pmatrix} 0.873 \\ 0.966 \\ 1.087 \end{pmatrix}$$

Значения энергии электрона в точке U в модели псевдопотенциала равны E_1 =0,873; E_2 =0,966 и E_3 =1,087 Ry. Для сравнения приведем ближайшие к указанным значения энергии, рассчитанные в точке U для модели свободных электронов: 0,719 (дважды вырожденный уровень) и 1,058 Ry.

6.1. Учет обменного взаимодействия при выборе псевдопотенциала

В кристалле электрон движется в самосогласованном поле ядер и других электронов. Зонная энергетическая структура легких металлов, таких, например, как алюминий, может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой на электроны действует лишь слабое поле периодического неэкранированного потенциала ионных остовов.

Однако при исследовании электронной структуры цинка, имеющего гексагональную структуру с плотной упаковкой (рис.11) и конфигурацию внешних электронных оболочек $3d^{10}4s^2$ [4], необходим учет обмена:

 между электронами внутренних оболочек и электронами проводимости;

- между электронами проводимости;

 а также учет экранирования потенциала ионных остовов электронами проводимости.



Рис. 11. Векторы примитивной ячейки *a*, *b* и *c* для ГПУ-решетки

Последнее может быть учтено двумя способами [8]:

– по методу Вигнера – Зейтца, когда потенциал ядра остается неэкранированным, но он "обрывается" на границе ячейки и имеет вид $V_{\text{экр}}=1/r$;

– когда заряд ядра экранируется свободными электронами. В этом случае потенциал равен $V_{\text{экр}} = 1/r^3$.

Обратная матрица для численных расчетов электронной структуры металлов с ГПУ-решеткой по модели свободных электронов имеет вид [1]:

$$\mathbf{B}=2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & \frac{1}{\sqrt{3}a} & 0\\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}a} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix},$$

где *а*=|*a*|=|*b*|.

Матричные элементы оператора потенциальной энергии V_{op} записываются в виде $(a_{1,v}, V, a_{v}) =$

$$= \left[\frac{4\pi}{V_{KP}}\sum_{\alpha} e^{-iKR_{\alpha}}\right] \sum_{l} (2l+1)P_{l}(\cos 2\theta) \times \\ \times \left\{\int r^{2} j_{l}(kr)V_{op} j_{l}(kr)dr - \sum_{n=1}^{3}\int ru_{nl}(r)V_{op} j_{l}(kr)dr \int xj_{l}(kx)u_{nl}(x)dx\right\},$$
(6.5)

где φ_k и φ_{k+K} – волновые функции электрона в состояниях с волновыми векторами **k** и **k+K**; $P_1(\cos 2\theta)$ – полиномы Лежандра; $j_1(kx)$ – функции Бесселя; *n* и *l* – квантовые числа; V_{KP} —объем рассматриваемой области кристалла; u_{nl} – радиальные волновые функции; *x* – координата вдоль радиуса *r* сферы Слэтера; индекс α нумерует положение вектора \mathbf{R}_{α} соответствующего узла решетки; θ =arcsin| \mathbf{K} |/2 k_f ; k_f – волновой вектор электрона на поверхности Ферми (рис.12). Волновой вектор **k** поворачивается на угол 2 θ и оказывается на противоположной грани зоны Бриллюэна, при этом модуль его не изменяется.



Рис.12 Схема, поясняющая действие псевдопотенциала V_{op} на электронное состояние вблизи поверхности Ферми; К– вектор обратной решетки

Матричные элементы V_{op} характеризуют взаимодействие электронов, имеющих волновые функции $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и волновые функции, отличающиеся на вектор обратной решетки **К**. Если взаимодействие слабое, значение (6.5) будет малым. Если же энергии электронов близки (случаи вырождения), тогда матричные элементы могут достигать больших значений.

В табл. 4 приведены результаты расчета энергии электронов в некоторых точках 6-ти зон Бриллюэна, а на рис. 13 – поверхность Ферми для цинка.



Рис.13. Поверхность Ферми для цинка, построенная методом псевдопотенциала [8]. Цифры указывают зоны Бриллюэна

Точка зоны	Расчет, Ry	Эксперимент, Ry	Номер зоны
Бриллюэна			
Γ_1^+	0	0	1
Γ_4^-	0,449	0,411	2
Γ_3^+	0,495	0,533	3
A_1	0,118	0,118	1,2
M_2^-	0,522	0,520	1
M_1^+	0,526	0,528	2
L_1	0,610	0,612	1,2
L_1	0,674	0,671	3,4
K_5	0,696	0,695	1,2
K_1	0,703	0,706	3
H_2	0,759	0,762	1,2
H_1	0,821	0,824	3,4
H_3	0,870	0,863	5,6

Таблица 4. Значения энергии электронов в некоторых точках шести зон Бриллюэна [9]

7. МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН

Метод присоединенных плоских волн является важным инструментом квантово-механических расчетов электронных свойств кристаллов. Присоединенная плоская волна для состояния электрона с волновым вектором **k** содержит плоскую волну во внешней области сферы Слэтера и сумму атомных орбиталей внутри сферы.

Предположим, что электрон движется внутри сферы радиуса R в поле сферически симметричного потенциала $V(\mathbf{r})$. Предположим также, что единичная ячейка содержит только один атом. Тогда внутри сферы радиальная волновая функция электрона $u_l(\mathbf{r})$ должна удовлетворять уравнению [9]

$$\frac{d^{2}(ru_{l})}{dr^{2}} = \left[\frac{l(l+1)}{r^{2}} + V(\mathbf{r}) - E\right] \cdot ru_{l}, \qquad (7.1)$$

где E – энергия электрона, l – квантовое число. Вне сферы потенциал постоянен и решением уравнения (7.1) будет любая функция вида $\exp(i\mathbf{kr})$.

Присоединенной плоской волной ψ называется функция

$$\psi = \varepsilon_1 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \varepsilon_2 \cdot 4\pi \sum_l (2l+1)j_l(|\mathbf{k}|R) i^l P_l(\cos\theta) u_l(E,r) / u_l(E,R),$$
(7.2)

где $j_l(|\mathbf{k}| R)$ – сферические функции Бесселя, P_l – присоединенные полиномы Лежандра, θ – угол наклона вектора \mathbf{k} в сферических координатах. Параметры ε_1 и ε_2 выбираются следующим образом:

$$\varepsilon_1 = 1$$
 и $\varepsilon_2 = 0$ при $r > R$,
 $\varepsilon_1 = 0$ и $\varepsilon_2 = 1$ при $r < R$.

На рис. 14 приведен пример выбора углов θ и φ в сферических координатах для 1/48 части зоны Бриллюэна ОЦК-решетки.



Рис.14. Выбор сферических координат в 1/48 части зоны Бриллюэна для ОЦК-решетки

В работе [9] показано, что матричный компонент оператора (*H*-*E*),

$$(H-E)_{ij} = \int \psi_i^* (H-E) \psi_j d\tau,$$

определяется выражением

$$(H-E)_{ij} = (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j - E) \quad \left\{ \delta_{i,j} + \frac{4\pi R^2}{\Omega} \frac{j_l(|\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|R)}{|\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|} \right\} + \frac{4\pi R^2}{\Omega} \times \sum_i (2l+1)P_l(k_ik_j)j_l(k_iR)j_l(k_jR) \left[u_l'(E,R)/u_l(E,R) \right],$$
(7.3)

где
$$\delta_{i,j}$$
 – символ Кронекера, Ω – атомный объем, $u_i^{(E,R)}$ – первая производная радиальной волновой функции электрона на поверхности сферы радиуса *R*.

Для определения волновой функции и энергии электрона уравнения (7.1-7.3) необходимо решать самосогласованно, в (7.1) энергия электрона *E* входит как параметр. Дисперсионные кривые для различных значений *l* строятся на основе решения детерминанта



 $\det |(H-E)_{ij}| = 0. \tag{7.4}$

Рис. 15. Зонная структура вольфрама, рассчитанная методом присоединенных плоских волн. Значение энергии Ферми показано пунктиром [10]

Маттейс рассчитал зонную структуру вольфрама $[(5d)^{5}(6s)^{1}]$, используя метод присоединенных плоских волн (рис.15). Состояния, соответствующие 5*d*-зоне лежат в полосе: Γ_{12} , $\Gamma_{25'}$; $H_{25'}$, H_{12} ; N_3 , N_4 , $N_1, N_2, N_1; P_3, P_4$. Оценка ширины этой зоны дает значение 0,8 Ry. Состояние Γ_1 представляет дно 6s – зоны – зоны проводимости, а N_1 – состояние δp –типа.

7.1. Построение волновых функций интерполяционным методом

Волновые функции для алюминия, имеющего конфигурацию электронных оболочек Al^{13} : $1s^22s^22p^63s^23p^1$, будем строить на основе атомных волновых функций Слэтера. Чтобы удовлетворять уравнению Шредингера, эти функции должны быть ортонормированными. В соответствии с интерполяционным методом для алюминия волновая функция состояния 1s есть функция вида $Cre^{-13,5r}$, где *r* – радиус сферы Слэтера изменяется от нуля до максимального значения $r^{AI}_{s} = 3.0$ а.ц. Применим условие нормировки, чтобы определить константы С, получим:

$$C^{2}\int_{0}^{r_{S}}r^{2}e^{-27r}dr=1$$
,

откуда С= 99,204 и -99,204 (отрицательное значение С изменяет знак функции на противоположный).

Для состояния 2*s* имеем атомную функцию $C_1 r e^{-12,2r} - C_2 r^2 e^{-4,5r}$. Условие ортогональности функций 1s и 2s имеет вид:

$$C_1 \int_{0}^{r_s} r^2 e^{-25,7r} dr - C_2 \int_{0}^{r_s} r^3 e^{-18r} dr = 0,$$

а условие нормировки функции 2s:

$$C_1^2 \int_{0}^{r_S} r^2 e^{-24.4r} dr - 2C_1 C_2 \int_{0}^{r_S} r^3 e^{-16.7r} dr + C_2^2 \int_{0}^{r_S} r^4 e^{-9r} dr = 1.$$

Решая совместно данные уравнения, находим константы C_1 = =25,426 и С₂= 52,414.

Волновая функция алюминия для 3s- состояния будет иметь четыре неизвестных коэффициента: $C_1 r e^{-12r} - C_2 r^2 e^{-3,2r} + r^3 (C_3 e^{-1,8r} + r^{-1,8r})$ $+ C_4 e^{-1,5r}$).

Для определения неизвестных коэффициентов используем условия ортогональности с 1*s*- и 2*s*-функциями, нормировки, а также условие равенства экспонент

$$C_3 e^{-1.8 \cdot 3/1.6} = C_4 e^{-1.5 \cdot 3/1.6}$$
.

В итоге получим: C_1 = 5,963, C_2 = 12,578, C_3 =24,074 и C_4 = -13,862 и, таким образом, волновая функция 3*s*- состояния определена. Пользуясь данной методикой, можно построить волновые функции для 2*p*- и 3*p*-состояний. На рис. 16 приведены атомные волновые функции для алюминия, а на рис. 17 сравниваются атомная волновая функция u_{Σ} как сумма рассчитанных атомных волновых функций (u_{Σ} =u1s+u2s+u2p+u3s+u3p) и волновые функции алюминия, использованные Сегаллом для определения энергии состояний Γ_1 , X_1 , а также энергии Ферми методом функции Грина [11].



Рис.16. Атомные волновые функции для алюминия



Рис.17. Радиальные волновые функции для состояний Γ_I , X_I и энергии Ферми E_f [11], а также атомная волновая функция u_{Σ} для алюминия.

8. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН МЕТОДОМ ЯЧЕЕК

Методы расчета зонной структуры металлов условно можно разделить на две группы:

 методы, которые точно удовлетворяют граничным условиям и лишь приближенно уравнению Шредингера;

 методы, которые точно удовлетворяют уравнению Шредингера и приближенно граничным условиям.

Метод ячеек удобен только в применении к состояниям с высокой степенью симметрии по причине того, что для волновых функций высокой симметрии граничные условия выражаются в значительно более простой форме:

 из–за симметрии волновой функции достаточно рассмотреть только часть элементарной ячейки;

 граничные условия можно свести к соотношениям, относящимся к точкам одной или нескольких отдельных граней.

Рассмотрим принципы подхода к задаче определения энергетических зон и волновых функций для металлов с гранецентрированной кубической решеткой. Для этого представим кристалл с ГЦКструктурой совокупностью ячеек Вигнера–Зейтца (рис.18), в центре которых располагаются атомные ядра. Решение волнового уравнения Шредингера (в форме Хартри) для одноэлектронной волновой функции $u_i(\mathbf{r})$ в точке с радиусом–вектором \mathbf{r} :

$$\frac{1}{2}\nabla^2 u_i(\mathbf{r}) + [E_i - \mathbf{V}(\mathbf{r})]u_i(\mathbf{r}) = 0, \qquad (8.1)$$

где E_i – собственные значения энергии *i*–го электрона; будем искать в объеме и на границе этой ячейки.



Рис.18. Полиэдрическая ячейка Вигнера– Зейтца для ГЦК-структуры (правильный ромбододекаэдр). Указаны видимые на рисунке грани, для которых ищется решение уравнения Шредингера

Уравнение (8.1) как линейное уравнение второго порядка имеет два независимых частных решения $u_1(\mathbf{r})$ и $u_2(\mathbf{r})$. Общее решение можно записать в виде их линейной комбинации.

Постановка граничных условий

Определим граничные условия для волновой функции, удовлетворяющей уравнению (8.1). Пусть в объеме кристалла распространяется плоская волна $\exp(i\mathbf{kr})$. Согласно теореме Блоха, при переходе от одной точки решетки в другую точку, эквивалентную данной, но расположенную в соседней ячейке, волновую функцию необходимо умножить на $\exp(i\mathbf{kr}_{ij})$, где вектор \mathbf{r}_{ij} соединяет два соседних узла решетки – *i*–й и *j*– й. Одновременно вектор \mathbf{r}_{ij} является перпендикуляром, опущенным из точки, принадлежащей произвольной грани на противоположную грань ячейки.

Производную волновой функции по координате необходимо умножить на ($-\exp(i\mathbf{kr})$), поскольку при переходе из точки, расположенной на одной грани, на перпендикулярно–противоположную грань внешние нормали будут иметь противоположные направления. Необходимо решить уравнение (8.1) с поставленными граничными условиями.

Пусть функция $u_1(\mathbf{r})$ будет четной компонентой волновой функции, не изменяющей свой знак при прохождении от одной грани ячейки до противоположной, а $u_2(\mathbf{r})$ – нечетная компонента, изменяющая знак. Тогда в соответствии с граничными условиями можно записать $u = u_1 + iu_2$ и $u = u_1 - iu_2$ – в соответствующей точке противоположной грани. Уравнения для производных будут иметь вид:

 $u' = u_1' + i u_2'$ и $u' = u_1' - i u_2'$ соответственно.

Получим систему уравнений (8.2)–(8.3) с учетом периодичности волновой функции:

$$u_1 + iu_2 = exp(i\mathbf{kr}) (u_1 - iu_2) \tag{8.2}$$

$$u_1' + iu_2' = -\exp(i\mathbf{kr})(u_1' - iu_2')$$
, (8.3)

где | **r** | – расстояние между соседними узлами.

Для определенности расчет будем производить в точках, соответствующих центру каждой грани ячейки. Поскольку для ГЦКструктуры ячейка имеет 12 граней (рис.18), необходимо определить значения для шести волновых функций в центре шести фиксированных граней и шесть значений – для граней противоположных фиксированным.

Можно показать, что волновые функции и их производные удовлетворяют следующему уравнению:

$$-u_1'/u_2' = u_2/u_1 = tg(kr/2).$$
(8.4)

Чтобы удовлетворить поставленным требованиям, необходимо представить четную и нечетную волновые функции как соответствующие суммы шести независимых функций. Эти суммы образуют сферические гармоники для *s*-, *p*- и *d*-энергетических уровней электронов в изолированных атомах. Для расчета энергетических зон в меди используются также и функции *f*-оболочки. Конфигурация внешних оболочек для меди, как известно, соответствует $3s^23p^63d^{10}4s$. Таким образом, необходимо выбрать *s*-функцию; три *p*-функции с соответствующими сферическими гармониками типа x/r, y/r и z/r; пять *d*-функций с гармониками xy/r^2 , yz/r^2 , zx/r^2 , $(3z^2 - r^2)/r^2$ и $(x^2 - y^2)/r^2$ и три оставшихся из семи *f*-функций: $x(y^2 - z^2)/r^2$, $y(x^2 - z^2)/r^2$ и $z(x^2 - y^2)/r^2$. Функции *f*- оболочки добавляются в расчетах для того, чтобы охватить оставшиеся грани ячейки.

Выбор системы координат

Расчет будем производить в декартовой системе координат (x,y,z), для которой $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Начало координат выберем в узле полиэдрической ячейки. Пусть R – радиус сферы, вписанной внутрь ячейки. Тогда $R = |\mathbf{r}|/2$. Значения тангенсов (8.4) для граней (110), (1 $\overline{1}$ 0), (101), (10 $\overline{1}$), (011) и (01 $\overline{1}$) (рис.18) обозначим буквами *K*, *L*, *M*, *N*, *O* и *P*, где *K*= tg $(k_x+k_y)R/\sqrt{2}$, *L*= tg $(k_x-k_y)R/\sqrt{2}$ и т.д.

Построение волновой функции

Волновые функции, определенные граничными условиями, будем строить, комбинируя сферические гармоники следующим образом.

Четная компонента волновой функция *u*₁ должна сочетать *s*- и *d*-функции

$$u_{l} = As + 2[Bxy + Cz(y-x) + Dz(x+y) + E(3z^{2}-r^{2}) + F(x^{2}-y^{2})]d/r^{2}, \quad (8.5)$$

а нечетная $u_2 - p$ - и *f*-функции

$$u_{2} = \sqrt{2} \left[G(x+y) + H(x-y) + Iz \right] p/r + 2 \sqrt{2} \left[Qz \left(x^{2} - y^{2} \right) + S\{x \left(y^{2} - z^{2} \right) + y(x^{2} - z^{2}) \} + T\{x \left(y^{2} - z^{2} \right) - y(x^{2} - z^{2}) \} \right] f/r^{3}.$$
(8.6)

Используя (8.4) получим следующие двенадцать уравнений:

$$K[As+(B-2E)d]-2[Gp+Sf]=0, (8.7)$$

$$L[As-(B+2E)d]-2[Hp+Tf]=0,$$
(8.8)

$$M[As+(-C+D+E+F)d]-[(G+H+I)p+(Q-S-T)f]=0,$$
(8.9)

$$N[As+(C-D+E+F)d]-[(G+H-I)p-(Q+S+T)f]=0,$$
(8.10)

$$O[As+(C+D+E-F)d]-[(G-H+I)p-(-Q-S+T)f]=0,$$
(8.11)

$$P[As+(-C-D+E-F)d]-[(G-H-I)p-(Q-S+T)f]=0,$$
(8.12)

$$4s' + (B - 2E)d' + 2K[Gp' + Sf'] = 0, (8.13)$$

$$As' - (B+2E)d' + 2L[Hp'+Tf'] = 0,$$
 (8.14)

$$As' + (-C + D + E + F)d' + M[(G + H + I)p' + (Q - S - T)f'] = 0, \qquad (8.15)$$

$$As' + (C-D+E+F)d' + N[(G+H-I)p' + (-Q-S-T)f'] = 0, \qquad (8.16)$$

$$As' + (C+D+E-F)d' + O[(G-H+I)p' - (-Q-S+T)f'] = 0, \qquad (8.17)$$

$$As' + (-C - D + E - F)d' + P[(G - H - I)p' + (Q - S + T)f'] = 0.$$
(8.18)

Действительно, представим (8.4) в виде

 $u_2/u_1 = tg (k_x + k_y)R/\sqrt{2} = K$,

откуда

$$K u_1 - u_2 = 0.$$
 (8.19)

Подставляя координаты для *K* (110) в (8.5) и (8.6), получим для компонент волновой функции *u*₁ и *u*₂ выражения:

$$u_1 = As + (B-2E)d,$$

$$u_2 = 2(Gp + Sf),$$

а, учитывая (8.19), окончательно получаем уравнение (8.7). Аналогичным образом можно получить остальные одиннадцать уравнений.

Двенадцать линейных однородных уравнений имеют 12 неизвестных коэффициентов A, B,...T, которые необходимо определить. Задача заключается в том, чтобы выбрать такие решения, для которых значения K, L, M, N, O и P будут вещественными, т.е. для вещественных компонент волнового вектора k_x , k_y и k_z . Комплексные значения **k** относятся к запрещенным значениям энергии.

Решение уравнений

Для решения полученных уравнений необходимо принять дополнительные условия. Рассмотрим распространение волны в плоскости xy, т.е. случай когда k_z .=0. Тогда уравнения (8.7) – (8.12) разбиваются на две группы, которые содержат четыре и восемь уравнений соответственно. В группу из четырех уравнений входят уравнения с отличными от нуля коэффициентами *С*,*D*,*I* и *Q*. Все остальные коэффициенты равны нулю. Другая группа уравнений содержит отличные от нуля коэффициенты *А*,*B*,*E*,*F*,*G*,*H*,*S* и *T*.

Итак, уравнениями первой группы будут:

$$(-C+D)d'+M[Ip'+Qf']=0,$$
 (8.20)

$$(C+D)d'+P[Ip'-Qf']=0,$$
 (8.21)

$$M(-C+D)d-(Ip+Qf)=0,$$
 (8.22)

$$P(C+D)d-(Ip-Qf)=0,$$
 (8.23)

где суммы (*C*+*D*) и (–*C*+*D*) выбраны как новые коэффициенты.

Решая определитель

$$\begin{vmatrix} d' & 0 & Mp' & Mf' \\ 0 & d' & Pp' & -Pf' \\ Md & 0 & -p & -f \\ 0 & Pd & -p & -f \end{vmatrix} = 0,$$

получим:

$$[M^{2} + \frac{1}{2}\frac{d'}{d}(\frac{p}{p'} + \frac{f}{f'})][P^{2} + \frac{1}{2}\frac{d'}{d}(\frac{p}{p'} + \frac{f}{f'})] = [\frac{1}{2}\frac{d'}{d}(\frac{p}{p'} - \frac{f}{f'})]^{2}.$$
 (8.24)

Обратим внимание на то, что в уравнение (8.24) наряду с тангенсами M и P входят отношение производной радиальной волновой функции к самой функции d'/d, а также их обратные отношения p/p и f/f также, как и в формулу (6.3) для метода присоединенных плоских волн.

Рассмотрим некоторые частные решения.

1. Пусть волна распространяется *в направлении* [100]. Тогда P=O=0 ($k_v=k_z=0$) и мы получим два класса волновых функций:

– класс I, коэффициенты C=D, I=Q=0. Система (8.20-8.23) упрощается до одного уравнения 2Dd'=0, d'=0, а из (8.5) следует $u=u_1=2Dyzd/r^2$.

Из уравнения d'=0 получаем произвольное значение для волнового вектора k;

– класс II, C = -D; $C, D, I, Q \neq 0$, все остальные коэффициенты равны нулю.

Для этого случая получим:

 $K^2 = -(2d'pf/dp'f')/(p/p'+f/f')$

и волновую функцию в виде:

$$u = 4Dxzd/r^2 + i[\sqrt{2} I(z/r) + 2\sqrt{2} Qz(x^2 - y^2)f/r^3].$$

2. Направление [110], *М*=*Р*:

- класс I, I=D=0, условие – $M^2 = -d'f/df'$; волновая функция $u=C(y-x)zd/r^2 + i\sqrt{2} Qz(x^2-y^2)f/r^3$; – класс II, C=Q=0, условие – $M^2 = -pd'/p'd$; волновая функция

$$u=2Dz(x+y)d/r^2+i\sqrt{2} I(z/r)p.$$

Применяя описанный подход далее, можно получить выражения для определения других волновых функций, соответствующих определенным или заданным значениям волнового вектора **k**. Практически данный метод удобен только для применения к состояниям с высокой степенью симметрии.

Для дальнейших расчетов необходимо знание потенциала $V(\mathbf{r})$. Тогда численным интегрированием можно определить значения сферических гармоник и закон дисперсии для электронов. На рис.18 показано как изменяются 3*d*-, 4*s*- и 4*p*- энергетические уровни изолированных атомов в меди при образовании кристаллической структуры (то есть с уменьшением *R*), а на рис. 20 представлены результаты расчета энергии электронов вдоль направления *ГL*. Расчет произведен методом ячеек.



Рис.19. Энергетические зоны в меди [12]



Рис.20. Изменение энергии электронов в меди для четырех энергетических зон в направлении *ГL* [12]

Значение потенциала $V(\mathbf{r})$ можно получить, используя модель почти свободных электронов. Предполагая, что электрон движется в поле действия ядер и других электронов, а также, что имеет место сферически симметричное распределение заряда вокруг ядра, можно записать потенциальную энергию взаимодействия в следующем виде:

$$2Z_{p}(\mathbf{r}) = 2Z - \frac{2}{\pi^{2}} \sum_{nl} 2(2l+1) \left(\int_{0}^{r} u_{nl}^{2} dr' + \int_{r}^{\infty} \frac{u_{nl}^{2}}{r'} dr' \right), \qquad (8.25)$$

где r – радиус сферы Слэтера; Z – атомный номер; u_{nl} – радиальная волновая функция; n и l –квантовые числа. Обменную потенциальную энергию запишем в виде:

$$z(\mathbf{r}) = 6\left[\frac{3}{32\pi^2} \sum_{nl} 2(2l+1)r u_{nl}^2(r)\right]^{1/3} \qquad (8.26)$$

Тогда потенциал $V(\mathbf{r})$ будет представлять собой сумму двух слагаемых (8.25) и (8.26):

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = 2Z_{\nu}(\mathbf{r}) + z(\mathbf{r}). \tag{8.27}$$

На рис. 21 показано изменение потенциала $[-V(\mathbf{r})]$ для алюминия в зависимости от \mathbf{r} с шагом разбиения по \mathbf{r} , равным 0,01 (кривые *l* и 2). При расчетах использовались атомные волновые функции *uls*, *u2s*, *u2p*, *u3s* и *u3p*. Для сравнения на рисунке приводится также изменение потенциала из работы [11] (кривая 3).



Рис.21. Изменение потенциала – V(**r**) для алюминия. Кривые 1 и 2 построены с учетом и без учета обменного взаимодействия, кривая 3 взята из работы [11]

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеизложенные методы расчета электронной структуры металлов относятся к основополагающим и были разработаны относительно давно. На сегодняшний день известны и широко применяются на практике многие другие методы, имеющие свои специфические достоинства и недостатки.

Как известно, в атомах взаимодействие между спиновым магнитным моментом и орбитальным моментом электрона приводит к смещению энергетических уровней. Наблюдаемое расщепление уровней в натрии, связанное с переходами их состояний $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$ в основное состояние $3^2S_{1/2}$ соответствует разности энергий 0,002 эВ между состояниями, в которых спин параллелен (*j*=3/2) и антипараллелен (*j*=1/2) орбитальному моменту. У рубидия соответствующая разность энергий равна 0,03 эВ, а у двухвалентной ртути разность энергий между состояниями 6^3P_1 и 6^3P_0 составляет 0,23 эВ [1].

Результаты расщепления энергетических уровней деформированного растяжением алюминия дают следующие значения:

-для направления ΓX расщепляется одна четырежды вырожденная зона на две зоны двукратно вырожденные, на величину 1,1 эB;

–для направления $L\Gamma$ – две трижды вырожденные зоны расщепляются каждая на две зоны двукратно вырожденные и одну невырожденную зону, $\Delta E = 0,56$ эВ и менее заметно расщепляется дважды вырожденная зона в направлении WL. Как и следовало ожидать, деформация оказывает более существенное влияние на электронную структуру металлов, чем спин–орбитальное взаимодействие.

Принцип "самосогласования" расчетов электронной структуры металлов, в обычном понимании, опирается на экспериментальные результаты аномального скин-эффекта, эффекта магнетосопротивления и др. При разработке электрофизических методов неразрушающего контроля материалов появляется возможность "самосогласования" с экспериментальными результатами, например, с контактной разностью потенциалов или с наведенным деформацией электрическим током. Поэтому применение квантовомеханических расчетов в этой области открывает новые перспективы при разработке измерительных методик и высокочувствительных приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. Пер. с англ. Под редакцией В.Л.Бонч–Бруевича. М.: Мир, 1968, 264 с.

2. Leigh R.S. A calculation of elastic constants of aluminium//Phil. Mag. 1951, v.42, pp.139–155.

3. Burdick G.A. Energy band structure of copper// Physical Review, 1963, v.129, №1, pp.138–150.

4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Пер. с англ. Под ред. А.А.Гусева. М.: Наука, 1978, 792 с.

5. Davis H.I., Faulkner J.S., Joy H.W. Calculation of the band structure for copper as a function of lattice spacing// Physical Review, 1968, v.167, №3, pp.601–607.

6. Harrison W.A. Band structure of aluminum// Physical Review, 1960, v.118, №5, pp.1182–1189.

7. Phillips J.C. Energy–band scheme based on a pseudopotential// Physical Review, 1958, v.112, №1, pp.685–695.

8. Harrison W.A. Band structure and Fermi surface of zinc// Physical Review, 1962, v.126, №2, pp.497–505.

9. Slater J.C. An augmented plane wave for the periodic potential problem// Physical Review, 1953, v.92, №3, pp.603–608.

10. Mattheiss L.F. Fermi surface in tungsten// Physical Review, 1965, v.139, №6A, pp.A1893–A1904.

11. Segall B. Energy bands of aluminum. // Physical Review, 1961, v.124, №6, pp.1797–1806.

12. Krutter H.M. Energy bands in copper// Physical Review, 1935, v.48, pp.664-671.

13. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике.- М.: Физматгиз, 1958.

14. Levine Ira N. Molecular spectroscopy.– A Wiley-Interscience publication, 1975, pp. 387–417.

Виталий Иванович Сурин Елена Павловна Варятченко

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЧАСТЬ І. МЕТАЛЛЫ

Учебное пособие

Редактор Н.В. Шумакова

Подписано в печать 21.11.2008. Формат 60×84 1/16 Печ. л. 3,25. Уч.-изд.л. 3,25. Тираж 150 экз. Изд. № 4/37. Заказ №

Московский инженерно-физический институт (государственный университет) 115409, Москва, Каширское шоссе,31 Типография издательства «Тровант» г.Троицк Московской области