

У. Харрисон

**Электронная структура и свойства твердых
тел**

Том 1

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
У11

У11 **У. Харрисон**
Электронная структура и свойства твердых тел: Том 1 / У. Харрисон – М.: Книга по Требованию, 2013. – 380 с.

ISBN 978-5-458-34127-1

Электронная структура и свойства твердых тел (в 2-х томах)

Физика твердого тела

Том 1

Монография известного американского физика У. Харрисона, автора теории псевдопотенциала. В книге изложены современные представления об электронных свойствах твердых тел, основанные на квантовохимическом подходе. Представлены как учебный материал, так и новые простые и доступные методы расчета электрических, оптических и упругих свойств кристаллов. На русском языке книга выходит в 2-х томах. В томе 1 рассмотрена структура электронных состояний в атомах, молекулах и твердых телах, подробно обсуждаются ковалентные кристаллы. В томе 2 рассмотрена структура электронных состояний ионных кристаллов, кристаллов инертных газов, а также простых и переходных металлов. В конце книги приведена таблица, позволяющая рассчитать кристаллические параметры любого элемента периодической системы.

Для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики и химии твердого тела.

ISBN 978-5-458-34127-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Предисловие автора к русскому изданию

Эта книга, как и большая часть моих научных работ, посвящена развитию простых квантовомеханических методов, пригодных для расчета электронной зонной структуры твердых тел и оценки измеряемых физических характеристик твердых тел по этой структуре. Свой подход я впервые сформулировал в книге «Pseudopotentials in the Theory of Metals», опубликованной в 1966 г. и вскоре переведенной на русский язык издательством «Мир»*. В этой книге обсуждались только простые металлы. Здесь же мы рассмотрим практически все типы твердых тел и для каждого случая найдем подходящее описание. В основе такого описания, однако, всегда будет лежать одноэлектронное приближение.

На первый взгляд неясно, действительно ли все эти подходы основаны на «первых принципах». Ведь вначале трудно сказать, какое приближение окажется разумным в каждом отдельном случае, и, чтобы выяснить это, приходится использовать разные подходы и выбирать наилучший. Ученые школы Ландау обычно сомневаются в применимости теории самосогласованного поля к электронному газу из-за отсутствия малого параметра (псевдопотенциала), по которому можно разложить электрон-ионное взаимодействие. Но именно на этой теории основаны все мои работы. С другой стороны, многие ученые на Западе высказывают сомнения в пригодности метода сильной связи, которым я здесь пользуюсь для описания ковалентных и ионных кристаллов. Тем не менее, благодаря разнообразию физических концепций, эти упрощенные подходы исследуются и используются как на Западе, так и на Востоке. Поэтому мне как автору особенно приятно, что моя работа будет издана не только на английском, но и на русском языке.

Независимо от того, основан ли упрощенный подход на квантовомеханическом («из первых принципов») рассмотрении или нет, он должен описывать *все* свойства твердых тел только по их электронной структуре в рамках одной и той же модели.

* У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.

Поэтому можно надеяться, что, как и теория псевдопотенциала в металлах, предлагаемая здесь теория тоже выдержит проверку временем. Действительно, теория псевдопотенциала в металлах с 1966 г. претерпела целый ряд изменений: одни авторы стремились улучшить ее точность, другие — развивали упрощенные подходы (в духе этой книги), однако основные положения остались неизменными.

Я уверен, что мои коллеги в Советском Союзе также внесут свой вклад в дальнейшее уточнение и упрощение нашего понимания электронной структуры твердых тел, и надеюсь, что настоящая книга поможет им в этом.

Уолтер А. Харрисон

Февраль 1982 г.

*Моей жене Лаки и сыновьям
Рику, Джону, Биллу и Бобу*

Предисловие

На протяжении последних лет электронная структура твердых тел была понята настолько хорошо, что появилась возможность прямого предсказания широкого круга электрических, химических, а следовательно, и физических свойств твердых тел по их химическому составу. Надежные теории, объясняющие основные физические свойства твердых тел, существовали и раньше (например модель свободных электронов, описывающая свойства металлов), но все они обладали общим недостатком: для каждого конкретного материала приходилось подбирать свои параметры теории. Свойства похожих соединений предсказывались по аналогии (например степень ионности) или делались подробные расчеты определенных физических характеристик (таких, например, как энергетическая зонная структура идеальных кристаллов). Новые возможности открылись в связи с развитием методов присоединенных плоских волн (ППВ) и многократного рассеяния, применяемых для расчетов полной энергии идеальных кристаллов с помощью ЭВМ, а также довольно простых методов расчета электронной структуры кристаллов с дефектами, например метода линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) или метода псевдопотенциала, для реализации которых достаточно обыкновенного карманного калькулятора. Эти последние простые методы играют такую важную роль в предсказании свойств новых материалов и в интерпретации экспериментальных данных, что появилась потребность в подробном и доступном их изложении. Именно такое изложение и является целью данной книги.

В конце книги помещена обобщенная периодическая система элементов (ОПСЭ), которая демонстрирует единый метод описания электронной структуры и его связь с физическими свойствами твердых тел. В ОПСЭ приведены параметры, необходимые для расчетов практически любой физической характеристики кристалла с помощью карманного калькулятора. Эти параметры — не что иное, как матричные элементы метода ЛКАО и радиусы ионных остовов в методе псевдопотенциала. Их достаточно для простейшего описания электронной структуры твердых тел. В книге содержится такое упрощенное описа-

ние структуры электронных энергетических зон, что, используя его, можно легко получить не только электронные состояния, но и полный набор всех физических характеристик кристалла. В принципе это всегда можно было сделать; вопрос лишь в том, насколько сложны вычисления и насколько точны результаты. Нанн упрощенный подход не является наилучшим по сравнению с другими методами расчета зонной структуры твердых тел. Наоборот, результаты точных расчетов зонной структуры используются в нем как исходные данные для выявления физического смысла, для проверки и определения параметров, т. е. так, как обычно в теории используются экспериментальные данные. Обобщить методы точных расчетов зонной структуры на случай неидеальных кристаллов очень сложно. Однако изложенный в этой книге упрощенный подход, дающий лишь приближенное описание зонной структуры, может с успехом использоваться для расчета диэлектрических, кинетических и химических характеристик как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами. В большинстве случаев этот метод позволяет получать результаты в аналитической форме, так что все вычисления можно выполнить с помощью карманного калькулятора.

Линейные комбинации атомных орбиталей используются в качестве базисных функций для расчета ковалентных и ионных кристаллов. В случае металлов в качестве базисных функций выбираются плоские волны. Оба базиса, однако, связаны между собой, и поэтому можно установить соотношение между этими двумя системами. Вопрос здесь не в том, каким из базисов следует пользоваться при расчете: оба позволяют провести его с любой желаемой точностью, если выполнять вычисления достаточно долго. Суть состоит в выделении наиболее важных эффектов в рамках любого из этих методов и в пренебрежении менее существенными (либо их учете в виде малых поправок). Такой подход и создает возможность для простых численных расчетов. Фактически имеется в виду выделение основных физических (или химических) свойств системы.

Оба базиса, ЛКАО и плоские волны, используются в изложении не только порознь. Физическая информация извлекается из обоих подходов одновременно. Наиболее яркий пример такого анализа содержится в гл. 2, где из требования совпадения зонных структур, рассчитанных обоими методами, следуют аналитические выражения для межатомных матричных элементов, которые используются затем при изучении методом ЛКАО веществ с *sp*-химической связью. Этот важный результат был получен совсем недавно, в конце 1978 г., Сверре Фройсноном и автором, что позволило включить его в книгу и дать теоретическое обоснование формулам, которые в черновом варианте

книги были чисто эмпирическими. Этот результат можно получить также, используя значительно более сложные матричные элементы для переходных металлов и их соединений, найденные методом ЛКАО (они обсуждаются в гл. 20).

Ни один из этих новых результатов не был до сих пор опубликован даже в периодической литературе. А так как соответствующие теоретические представления были развиты совсем недавно, то книга оказалась в значительной мере оригинальной. Анализ нецентральных сил в ионных кристаллах — явление химического захвата — один из примеров такого рода; имеются и другие. Я полагаю, что это совершенно новая постановка вопроса. Такую книгу нельзя было бы написать несколькими годами раньше, и, вероятно, она потребовала бы некоторых изменений, если бы писалась несколькими годами позже. Мне кажется, однако, что основные положения этой теории не должны измениться, так же как, в сущности, не изменился общий подход в методе псевдопотенциала со времени написания книги «Псевдопотенциалы в теории металлов»*. В любом случае проблема сама по себе настолько важна, что нельзя ждать, пока все вопросы будут полностью исследованы.

Книга по уровню изложения предназначена для студентов старших курсов и аспирантов. Она написана на основе полусеместрового цикла лекций по химии твердого тела, который служил продолжением аналогичного цикла лекций по физике твердого тела, прочитанного в рамках учебника Киттеля «Введение в физику твердого тела»**.

Половина семестра — явно недостаточный срок для каждого из этих курсов. Однако, задуманные порознь, они взаимно дополняли друг друга. Лекции эти были предназначены для физиков и химиков, для студентов, специализирующихся в области прикладной физики и химии, материаловедения и электротехники. Такая широкая аудитория заставила развить упрощенный подход, основанный на трех приближенных методах: одноэлектронном приближении, простых приближенных выражениях для межатомных матричных элементов и методе псевдопотенциала для незаполненных остовов. Суть этих приближенных методов достаточно проста и изложена в нескольких приложениях в конце книги. Начинается книга с рассмотрения тех положений квантовой механики, которые в дальнейшем используются. Предполагается все же, что с основами

* *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin — Cummings, 1966. [Имеется перевод: Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.]

** *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1976. [Имеется перевод 4-го издания: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.]

квантовой механики читатель знаком. Читателю, не знающему квантовой теории совсем, излагаемый материал не будет понятен, но читателю даже со скромными познаниями он окажется полезен.

Важную часть книги составляют задачи, помещенные в конце каждой главы. Они с очевидностью показывают, что весьма ценные и актуальные расчеты интересующих нас систем действительно очень просты. Решения задач и советы по преподаванию этого материала содержатся в дополнительной брошюре, выпущенной издательством «Фримен»*.

Я предвижу, что некоторые читатели не будут довольны тем, что большая часть книги содержит совсем новый, неустоявшийся материал. Преподавать его менее приятно, чем давно уже сложившиеся разделы физики твердого тела. Но мне кажется, с другой стороны, что затронутые в книге проблемы очень важны именно сейчас, когда метод молекулярной эпителизации позволяет получать материалы практически с любыми заданными свойствами. Нельзя быть современным специалистом в области физики твердого тела без знания химии твердого тела, основы которой изложены в этой книге.

Уолтер А. Харрисон

Июнь 1979 г.

* *Harrison W. A.*, Instructor's guide and Solutions Manual for Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman and Company, San Francisco, 1980.

Часть I

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

В этой части книги рассмотрены свойства твердых тел в рамках простейшей модели, отражающей все существенные черты изучаемых явлений. Глава 1 содержит простое и краткое изложение основных положений квантовой механики, необходимых для дальнейшего рассмотрения. Однако, хотя здесь приведены все основные результаты, все же желательно предварительное знакомство читателя с основами квантовой механики. Далее следует краткое описание структуры электронных состояний и природы химической связи в атомах и небольших молекулах, полезное при обсуждении свойств твердых тел. В гл. 2 эти результаты обобщаются на случай кристаллов и используются при описании структуры электронных энергетических зон. В конце гл. 2 вычисляются матричные элементы межатомного взаимодействия и значения энергии атомных состояний. Эти величины приведены также в обобщенной периодической системе элементов, помещенной в конце книги. Они будут широко использоваться при расчете различных свойств как ковалентных, так и ионных кристаллов.

В начале каждой главы приводится ее краткое содержание. Назначение этого раздела — дать перечень вопросов, затронутых в данной главе, а также помочь читателю отделить знакомый материал от незнакомого.

Глава I

НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Краткое содержание

В этой главе приводятся основные положения квантовой механики, необходимые для дальнейшего анализа. Состояние электрона описывается волновой функцией ψ . Каждой наблюдаемой величине сопоставляется оператор O . Квантовая теория утверждает, что среднее многих измерений наблюдаемой величины для электронов, находящихся в определенном состоянии, выражается в виде $\int \psi^* O \psi d^3r$. Квантовые уровни энергии, так же как и соответствующие собственные функции системы, определяются структурой матрицы гамильтониана и получаются из решения задачи методом теории возмущений. Принцип Паули и временная зависимость волновых функций даны как независимые утверждения.

В одноэлектронном приближении волновые функции электронов в атоме можно классифицировать по моменту импульса электрона. Орбитали, соответствующие значениям момента, равным 0, 1, 2 и 3, называются s -, p -, d - и f -орбиталями соответственно. Электроны s - и p -состояний последних, частично заполненных оболочек, называются валентными электронами. Главные периоды периодической системы элементов содержат атомы с различным числом валентных электронов в одной и той же оболочке, и свойства атома определяются главным образом его валентностью, равной числу валентных электронов. Переходные элементы, имеющие различные числа заполнения d - или f -состояний, оказываются между главными периодами.

При сближении атомов образуется молекула, и состояния атомов перемешиваются (т. е. математически они могут быть представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей — ЛКАО), а энергии этих состояний сдвигаются. Состояния с меньшей энергией, соответствующие комбинации валентных атомных орбиталей, называются связывающими. Заполнение этих состояний электронами приводит к связи атомов в молекуле. Связывающие состояния являются симметричными или неполярными, когда соединяются одинаковые атомы, но становятся несимметричными или полярными, если соединяются различные атомы. Для ряда неполярных двухатомных молекул выполнены простые расчеты энергетических уровней.

1.1. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Мы будем предполагать здесь, что существенно квантовомеханический характер поведения имеют только электроны. Поэтому свойства электронов можно проанализировать исходя из пяти основных положений квантовой механики. К этим положениям мы сделаем несколько разъясняющих замечаний, а также установим ряд следствий.

Наше первое утверждение состоит в следующем:

(а) *Каждый электрон описывается волновой функцией, обозначаемой $\psi(\mathbf{r})$. Волновая функция может иметь как ве-*

ществленную, так и мнимую части. Аналогичное утверждение в оптике гласит, что каждому фотону можно сопоставить электрическое поле $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$. Утверждение, что электрон описывается волновой функцией, означает, что задание волновой функции дает всю существенную информацию об электроне, кроме спина. Смысл этого замечания будет раскрыт позже, перед утверждением (г). С математической точки зрения описание каждого электрона его волновой функцией соответствует одноэлектронному приближению.

(б) *Наблюдаемой физической величине приводится в соответствие линейный оператор, действующий на волновую функцию.* Операторы, соответствующие двум главным наблюдаемым величинам, координате и импульсу, равны

$$\left. \begin{array}{l} \text{координата} \longleftrightarrow \mathbf{r}, \\ \text{импульс} \longleftrightarrow \mathbf{p} = -i\hbar \nabla, \end{array} \right\} \quad (1.1)$$

где \hbar — постоянная Планка. Аналогично в оптике наблюдаемой частоте световых колебаний можно сопоставить оператор, пропорциональный производной по времени d/dt и действующий на электрическое поле. Оператор \mathbf{r} в выражении (1.1) означает простое умножение волновой функции на координату \mathbf{r} . Операторы для других наблюдаемых величин можно получить, подставляя операторы (1.1) в классические выражения для этих величин. Например, потенциальной энергии сопоставляется умножение на $V(\mathbf{r})$. Кинетической энергии приводится в соответствие оператор $p^2/2m = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$. Наиболее важной наблюдаемой величиной является энергия электрона, которой можно сопоставить оператор Гамильтона

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Способы обращения с волновой функцией электрона и соответствующими операторами содержатся в третьем утверждении:

(в) *Среднее значение наблюдаемой величины O для электрона, описываемого волновой функцией ψ , равно*

$$\langle O \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) O \psi(\mathbf{r}) d^3r}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r}. \quad (1.3)$$

(Если ψ зависит от времени, то временную зависимость имеет и величина $\langle O \rangle$.) Несмотря на то что волновая функция полностью описывает электрон, каждое конкретное измерение некоторой наблюдаемой величины может привести к различным

значениям. Среднее значение по многим измерениям наблюдаемой величины O для одной и той же волновой функции ψ обозначено в (1.3) через $\langle O \rangle$. Интеграл в числителе правой части (1.3) является примером *матричного элемента*. В общем случае волновая функция, стоящая слева от оператора, может отличаться от волновой функции, стоящей справа. Обозначение Дирака для матричного элемента в этом случае имеет вид

$$\langle \psi_1 | O | \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^*(\mathbf{r}) O \psi_2(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.4)$$

Точно так же знаменатель в правой части (1.3) может быть коротко записан следующим образом: $\langle \psi | \psi \rangle$. Угловые скобки можно также использовать и порознь. Символ «бра», $\langle 1 |$ или $\langle \psi |$, обозначает функцию $\psi_1^*(\mathbf{r})$, а символ «кет», $| 2 \rangle$ или $|\psi_2\rangle$, соответствует функции $\psi_2(\mathbf{r})$. (Термины «бра» и «кет» произошли от разбиения пополам английского слова «basket» — «скобка».) Когда эти символы записаны вместе, как в выражении (1.4), то следует выполнить интегрирование.

Равенство (1.3) составляет суть квантовомеханического описания и широко используется в этой книге. Утверждения (а) и (б) являются всего лишь определениями волновой функции и оператора, а утверждение (в) осуществляет связь с экспериментом. Например, из равенства (1.3) следует, что вероятность обнаружения электрона в малом объеме пространства d^3r равна $\psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r$. Следовательно, $\psi^* \psi$ является плотностью вероятности электрона.

Из равенства (1.3) также следует, что существуют электронные состояния, имеющие дискретные, или определенные, значения энергии (или состояния с дискретными значениями любой другой наблюдаемой величины). Это может быть подтверждено следующим образом. Так как любая измеряемая величина должна быть вещественной, то из равенства (1.3) следует, что оператор O эрмитов. Из математики известно, что для любого эрмитова оператора можно построить *собственные функции*. Причем для оператора Гамильтона, являющегося эрмитовым оператором, собственные функции получаются как решения дифференциального уравнения, называемого *не зависящим от времени уравнением Шредингера*

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

где E — собственное значение оператора H . Известно также, что из-за граничных условий (например, обращения в нуль волновых функций вне выбранного объема пространства) решение уравнения Шредингера существует только для дискретного набора собственных значений E и что соответствующие собственные функции можно выбрать *ортогональными* друг