

539.2

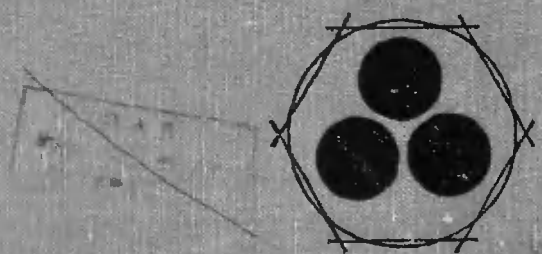
ФМЗ

В. ХЕЙНЕ  
М. КОЭН  
Д. УЭЙР

X356

ТЕОРИЯ  
ПСЕВДО-  
ПОТЕНЦИАЛА

ФМЗ



# SOLID STATE PHYSICS

Advances in Research and Applications

*Editors*

HENRY EHRENREICH, FREDERICK SEITZ,  
DAVID TURNBULL

Vol 24, Academic Press, New York — London  
1970

---

The Pseudopotential Concept

by

VOLKER HEINE

The Fitting of Pseudopotentials to Experimental  
Data and Their Subsequent Application

by

MARVIN L. COHEN and VOLKER HEINE

Pseudopotential Theory of Cohesion  
and Structure

by

VOLKER HEINE and D. WEAIRE

# ТЕОРИЯ ПСЕВДО- ПОТЕНЦИАЛА

В. ХЕЙНЕ  
М. КОЭН  
Д. УЭЙР

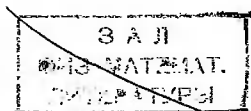
Перевод с английского

А. Я. БЕЛЕНЬКОГО, А. В. ВЕДЯЕВА  
и Б. И. ШКЛОВСКОГО

Под редакцией

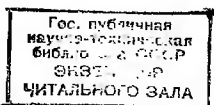
В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧА

*Сидд*



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“  
МОСКВА 1973

24  
 11713



~~539.2~~  
 X 356

73-35726

В книге, предлагаемой вниманию читателя, содержатся три статьи, посвященные методу псевдопотенциала и его применению к расчету электронной структуры металлов и полупроводников. Статьи написаны В. Кейне, одним из создателей метода псевдопотенциала, в соавторстве с М. Коэном и Д. Уэйром, крупными специалистами в теории псевдопотенциала.

Теория псевдопотенциала — бурно развивающаяся область теории твердого тела. В настоящее время объектом теории стали не только многовалентные металлы и полупроводники, но и переходные металлы, не только идеальные кристаллы, но и кристаллы с дефектами. Теория позволяет с достаточной точностью определять структуры зон, фононные спектры, объяснять устойчивость той или иной кристаллической модификации металла, предсказывать полиморфные превращения и превращения типа порядок — беспорядок, а также свойства металлов под давлением.

Книга, несомненно, представляет интерес для всех физиков, теоретиков и экспериментаторов, как уже занимающихся проблемами твердого тела, так и только приступающих к изучению этих вопросов.

*Редакция литературы по физике*

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

«Вначале был гамльтониан» — с этого почти библейского заклинания начинается решение едва ли не любой задачи нерелятивистской квантовой механики. Формально составление гамльтониана никаких трудностей не представляет. Однако фактически явный вид потенциальной энергии системы далеко не всегда легко найти. Часто уже на этой стадии решения задачи приходится вводить более или менее трудно оправдываемые (хотя иногда и традиционные) упрощающие предположения. В такой ситуации особенно приятно узнать, что, собственно говоря, точный вид потенциальной энергии не всегда нужен. Действительно, часто нас интересует не волновая функция системы сама по себе, а гораздо более скромная информация — сечение рассеяния в некоторой области энергий (вдобавок проинтегрированное по углам с тем или иным весом), несколько дискретных энергетических уровней и т. п. Связь этого небольшого набора величин с потенциальной энергией неоднозначна: можно найти ряд потенциалов, приводящих, например, к одной и той же системе дискретных уровней в некоторой ограниченной области спектра. Зачем же тогда мучиться, отыскивая истинный потенциал и вводя при этом аппроксимации не всегда ясного характера?! Не проще ли ввести «эффективный потенциал», подобрав его максимально удобным образом? Эта простая идея восходит еще к старым работам Э. Ферми [1]; ныне она составляет основу весьма действенного метода эмпирического псевдопотенциала (современный эквивалент термина «эффективный потенциал»). При всей своей привлекательности эта идея, однако, вызывает и одно опасение: не придется ли подбирать персональный псевдопотенциал для расчета каждой физической величины или группы величин?

Здесь приходит на помощь вторая, столь же простая мысль, ясно выраженная М. Коэнem и В. Хейне в одной из статей настоящей книги: алюминий остается алюминием, что бы с ним ни делали и в какие бы химические соединения его ни вводили! Причина этого ясна: в химических превращениях участвуют в основном внешние («валентные») электроны, а поле, действующее на них в данном атоме, определяется зарядом ядра и состоянием внутренних электронных оболочек. В рамках неядерной физики

последнее не так-то легко изменить. (Оговорка очевидна: элементы с незаполненными внутренними оболочками ведут себя несколько сложнее.) Это позволяет надеяться, что псевдопотенциал данного элемента, определенный из одной совокупности опытов, окажется пригодным для количественного описания ряда других явлений, в том числе и столь сложных, как возникновение энергетических зон при объединении атомов в кристалл. Более того, появляется идея о вычислении псевдопотенциала не «подготовочным», а последовательно теоретическим путем — как говорят, «из первых принципов». (Кое-кто даже стал говорить об «истинном псевдопотенциале»; при всей красоте этого термина мы все же воздержимся от его употребления.)

Практическая эффективность представления о псевдопотенциале становится ясной, если принять во внимание, что валентные электроны, обобществляемые при образовании кристалла и превращающиеся в металле в электроны проводимости, весьма редко попадают в область пространства, занятую внутренними оболочками. (Это обстоятельство уже давно отмечалось К. Херрингом [2].) По этой причине псевдопотенциал оказывается заметно более слабым, нежели истинный потенциал электрона в атоме. Соответственно в ряде задач оказывается возможным рассматривать влияние псевдопотенциала в рамках обычной теории возмущений, что, кстати говоря, в известной мере и оправдывает старинное приближение почти свободных электронов.

Успехи, достигнутые с помощью метода псевдопотенциала за последние 10—12 лет, поистине поразительны. Перечислить их все значило бы, как минимум, переписать оглавление этой книги. Отметим лишь одно: сейчас, видимо, можно уже всерьез поставить вопрос о предвычислении электронной структуры и соответственно химических, электрических и оптических характеристик ряда соединений, которые еще не синтезированы.

Настоящая книга представляет собой перевод трех статей, составивших содержание 24-го тома издаваемой в США серии «Solid State Physics». Авторы их, В. Хейне, М. Коэн и Д. Уэйр, внесли большой вклад в развитие современной теории псевдопотенциала и продолжают активно работать в этой области. Вероятно, по последней причине статьи больше всего напоминают прекрасно отредактированные и дополненные стенограммы лекций, прочитанных в какой-нибудь из модных ныне «школ по теории твердого тела», заметно отличаясь в этом отношении от изданной у нас несколько лет назад гораздо более «спокойной» книги У. Харрисона «Псевдопотенциалы в теории металлов» [3]. Такой стиль имеет много преимуществ, ибо видны не только «отлакированные» окончательные результаты, но и живое развитие мысли. Вместе с тем авторам (наверно, не по злой воле!) редко удается избежать при этом известной односторон-

ности изложения. Последняя еще усугубляется современным темпом развития науки: для теории твердого тела два года, прошедшие со времени выхода в свет американского издания, — срок немалый. Предпринятая было редактором перевода попытка дополнить авторов хотя бы путем кратких подстрочных примечаний оказалась безуспешной: нового материала оказалось (уже!) столько, что он заслуживает специального обзора. Писать его гораздо уместнее было бы авторам цитируемых ниже работ [4—17]; здесь мы отметим лишь несколько результатов, представляющихся особенно существенными. (Подчеркнем также, что непрерывно появляющийся новый материал не отменяет, а дополняет содержание книги; последнее в этом смысле практически не устарело.)

В работах [4—10] представление о псевдопотенциале было введено с позиций многоэлектронной теории твердого тела. При этом естественно — без дополнительных предположений — возникло представление о многочастичных силах взаимодействия между ионами. Общая теория была использована для последовательного микроскопического расчета фононных спектров, модулей упругости и уравнений состояния ряда металлов (в частности,  $\beta$ -олова). Учет многочастичных взаимодействий между ионами привел к необходимости некоторого пересмотра теории длинноволновых фононов; в результате были сняты два парадокса, связанные со сжимаемостью и с соотношениями Коши в металлах (ср. § 16 статьи М. Козна и В. Хейне). В частности, было показано, что при учете многочастичных сил статическая и динамическая сжимаемость в точности совпадают друг с другом. В работе [11] метод псевдопотенциала был использован для анализа возможной структуры металлического водорода.

В работе [12] был предложен новый модельный псевдопотенциал, лишенный «нефизических» осцилляций в пространстве волновых чисел и потому более удобный в обращении, нежели прежде употреблявшиеся выражения. С его помощью были рассчитаны [13—15] значения энергий связи и фононные спектры ряда металлов. Результаты оказались в хорошем согласии с опытом — как с качественной точки зрения (минимальной энергии отвечает кристаллическая структура, фактически наблюдаемая в природе), так и количественно. При этом параметры модельного псевдопотенциала определялись независимо от фононного спектра. Иначе говоря, при вычислении последнего псевдопотенциал можно было рассматривать как априорный.

Наконец, в работах [16, 17] было предложено простое и удобное выражение для псевдопотенциала, справедливое для  $s$ - и  $p$ -электронов во всех простых металлах в наиболее существенной области волновых чисел, и рассмотрен вопрос о стабильности кристаллических решеток.

Как видно, со времени выхода в свет американского издания книги сделано очень и очень немало. И все же увлекательное, полное тонких и оригинальных физических идей изложение (к тому же «из первых рук») не может не привлечь внимания всех лиц, интересующихся физикой твердого тела. И не только ею одной: специалисты по квантовой химии также найдут в книге немало интересного и полезного.

Книгу следует рекомендовать преподавателям и научным работникам соответствующих специальностей (как теоретикам, так и экспериментаторам), а также аспирантам и студентам старших курсов — физикам и химикам.

Перевод выполнен А. Я. Бельским (статья I и гл. 11—13 статьи III), А. В. Ведяевым (гл. I—10 статьи III) и Б. И. Шкловским (статья II).

*В. Л. Бонч-Бруевич*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ферми Э., *Ric. Scientifica*, 7(2), 13 (1936). (Имеется перевод: Научные труды, т. I, изд-во «Наука», М., 1971, стр. 741.)
2. *Herring C.*, *Phys. Rev.*, 57, 1169 (1940).
3. *Харрисон У.*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.
4. Бровман Е. Г., Каган Ю., *ЖЭТФ*, 52, 557 (1967).
5. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ФТТ*, 11, 896 (1969).
6. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ФТТ*, 12, 1001 (1970).
7. *Broton E. G.*, *Solt G.*, *Sol. Stat. Comm.*, 18, 903 (1970).
8. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ЖЭТФ*, 61, 737 (1971).
9. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ЖЭТФ*, 57, 1329 (1969).
10. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ЖЭТФ*, 57, 1635 (1969).
11. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А., *ЖЭТФ*, 61, 2429 (1971); 62, 1492 (1972).
12. Краско Г. Л., Гурский З. А., *Письма ЖЭТФ*, 9, 596 (1969).
13. Гурский З. А., Краско Г. Л., *ФТТ*, 11, 3016 (1969).
14. Гурский З. А., Краско Г. Л., *ДАН СССР*, 197, 810 (1971).
15. Краско Г. Л., Гурский З. А., *ФТТ*, 13, 2463 (1971).
16. Архипов Р. Г., *ЖЭТФ*, 59, 1711 (1970).
17. Архипов Р. Г., Алексеев Е. С., Барабанов А. Ф., *ЖЭТФ*, 63, 609 (1972).

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

{ Брось свои шпосказанья  
И гипстезы святые!  
На проклятые вопросы  
Дай ответы нам прямые!

Г. Гейне (Из цикла  
«Ламентации», пере-  
вод Н. Михайлова.)

В исследовании электронных свойств твердых тел центральное место принадлежит рассмотрению зонной структуры на основе метода псевдопотенциала. Расчеты «из первых принципов» по необходимости сталкиваются с трудностями, сопровождающими построение самосогласованных кристаллических потенциалов, и, как следствие, с кропотливыми машинными вычислениями. Физическая суть дела при этом часто остается в тени. Напротив, в рамках метода псевдопотенциала эти трудности большей частью удается обойти, не слишком проигрывая в точности или даже вообще не теряя ее. Достигнутая таким путем простота расчета позволила глубоко разобраться в физических причинах, ответственных за возникновение тех или иных черт зонной структуры. Кроме того, стало возможным прямое вычисление достаточно сложных физических характеристик вещества. Речь идет об оптических свойствах, фононных спектрах и даже о малых добавках к энергии связи, зависящих от типа кристаллической структуры.

Таковы вопросы, составляющие предмет этой книги. «Связующим звеном» в ней служит то обстоятельство, что В. Хейне, один из тех, кто внес основной вклад в создание и внедрение метода псевдопотенциала, является соавтором или автором каждой из статей. В вводной статье Хейне намечены основные положения теории. Две другие, более объемные статьи, написанные соответственно совместно с М. Коэном и Д. Уэйром, содержат некоторые приложения теории. Статья Коэна и Хейне представляет собой энциклопедический обзор, посвященный выбору псевдопотенциалов, результатам, полученным для ряда твердых тел, и их сопоставлению с опытом. Плодотворность и эффективность данного подхода видны здесь особенно ясно. Статья Хейне и Уэйра посвящена зависимости энергии связи от

типа структуры; она относится в основном к непереходным металлам. Эта статья, видимо, наилучшим образом иллюстрирует возможности данного метода: при минимуме вычислительной работы удастся успешно интерпретировать довольно тонкие и вместе с тем весьма важные физические характеристики вещества.

Можно надеяться, что обзоры, собранные в этой книге, послужат как вводным руководством для тех, кто хочет познакомиться с методом, так и справочным пособием для посвященных, содержащим подробную информацию в достаточно доступной форме.

# I. ПОНЯТИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА<sup>1)</sup>

---

В. ХЕЙНЕ\*

## I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья имеет целью ввести читателя в круг основных представлений о псевдопотенциалах. Эти представления развивались в течение нескольких лет, подвергаясь влиянию других идей, так что теперь наше определение псевдопотенциала отличается от того, которое было впервые выдвинуто [1] десять лет назад. В связи с этим мы будем говорить о концепции псевдопотенциала как с точки зрения эквивалентного операторного потенциала, так и с позиций теории рассеяния. Особое внимание мы обратим на методы присоединенных плоских волн, ортогонализированных плоских волн, подходы Займана и Абаренкова. С учетом всего предыдущего развития кажется уместным обсудить, почему вообще необходимо вводить само понятие псевдопотенциала; более тщательно, чем ранее, рассматривается также теорема о компенсации.

Данная статья служит, таким образом, как бы введением к двум другим статьям настоящей книги, написанным Козном и Хейне и Хейне и Уэйром и посвященным двум областям применения теории. Статьи совместно объединяют большую часть того, что несколько расплывчато можно назвать «теорией псевдопотенциала», за исключением надлежащего обсуждения математических основ. Отчасти последнему вопросу посвящен обзор Займана [2], мы же дадим лишь перечень соответствующих ссылок в гл. 7. Авторы всех трех статей чувствуют себя виноватыми перед читателями, так как книга не получилась достаточно цельной. Отчасти это объясняется тем, что во время работы над ней, которая продолжалась около двух лет, один из авторов был географически удален от двух других. Кроме того, мне лишь совсем недавно удалось исправить один важный логический дефект, который вообще не позволял писать эту вводную статью. Поэтому она была написана последней. В результате статьи оказались довольно независимыми друг от друга, что и привело

\* Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, England.

<sup>1)</sup> Статьи, входящие в данную книгу, в дальнейшем при цитировании будут обозначаться следующим образом: статья Хейне — цифрой I, статья Козна и Хейне — цифрой II, статья Хейне и Уэйра — цифрой III. — *Прим. ред.*

к некоторым повторениям. Тем не менее я должен буду иногда заранее сослаться на статьи II и III, дабы удержать общее количество ссылок в разумных пределах.

Будем исходить из следующего фундаментального факта: законы дисперсии носителей заряда в весьма многих твердых телах можно рассматривать как результаты большего или меньшего искажения энергетического спектра свободных электронов<sup>1)</sup>:

$$E_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} K^2, \quad (1.1)$$

где

$$K = \mathbf{k} - \mathbf{g} \quad (1.2)$$

— волновой вектор в схеме расширенных зон, а  $\mathbf{g}$  — вектор обратной решетки, необходимый, чтобы свести  $K$  к приведенному волновому вектору  $\mathbf{k}$ , принадлежащему первой зоне Бриллюэна. Высказанное утверждение кажется сомнительным, если иметь в виду решение уравнения Шредингера для произвольного потенциала. Однако на самом деле оно оказывается справедливым для реальных атомных потенциалов, пока мы не касаемся переходных и редкоземельных элементов, где важную роль играют относительно сильно связанные  $d$ - и  $f$ -электроны. Этот последний случай в дальнейшем рассматриваться не будет. Для удобства мы выразили наше утверждение с помощью функции  $E(\mathbf{k})$  для идеального кристалла, однако те же соображения можно изложить [3] и на языке атомных или молекулярных орбиталей. Мы будем считать, что зонная структура рассматриваемых веществ похожа на зонную структуру почти свободных электронов (ПСЭ). Это означает, что ширины запрещенных зон<sup>2)</sup> на границах зоны Бриллюэна составляют меньше  $1/2$  (часто — только  $1/10$ ) полной ширины разрешенной зоны или уровня Ферми для свободных электронов:

$$E_{F0} = \frac{1}{2} k_F^2. \quad (1.3)$$

Некоторые из ранних экспериментальных свидетельств в пользу зонной структуры типа ПСЭ упомянуты в § 1 работы Хейне

<sup>1)</sup> Мы везде будем использовать атомные единицы (ат. ед.), т. е.  $m = \hbar = e = 1$ ; тогда единицей длины будет служить первый боровский радиус, а единицей энергии — два ридберга (27,2 эВ). Мы будем применять букву  $\mathbf{k}$  для обозначения волнового вектора в первой (приведенной) зоне Бриллюэна; тогда  $K = \mathbf{k} - \mathbf{g}$  будет волновым вектором в схеме расширенных зон.

<sup>2)</sup> Английский термин «band gap» переводится на русский язык либо как «запрещенная зона», либо как «щель». В дальнейшем мы будем употреблять на равных основаниях оба термина. — Прим. ред.

[4]<sup>1)</sup>. Фактически вся совокупность результатов, содержащихся в статьях II и III, составляет должное обоснование этой точки зрения на современном уровне.

Поскольку неожиданно оказалось, что зонные структуры принадлежат к типу ПСЭ, следует думать, что это обусловлено какими-то чертами самих атомных потенциалов. Теория псевдопотенциала с самого начала должна была объяснить и использовать этот феномен. Данная проблема до сих пор остается в центре внимания, хотя сама идея псевдопотенциала применима и в случаях внешних (валентных) электронов любого атома [3] (например, для *5d*-электронов вольфрама) и даже для глубоких уровней внутренних оболочек [5].

Перед тем как приступать к изучению полной теории (гл. 2), читателю может показаться небезынтересным заглянуть в конце: короткое резюме на тему о том, что есть псевдопотенциал, можно найти в гл. I и в § 1 статьи II и в § 3 статьи III.

## 2. ПОЧЕМУ НЕ ГОДЯТСЯ ПЛОСКИЕ ВОЛНЫ

Во всех элементарных руководствах по теории твердого тела излагается *приближение почти свободных электронов* (ПСЭ), позволяющее вычислять закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$ . При этом периодический атомный потенциал  $V(\mathbf{r})$  полагается *слабым* по сравнению с энергией (1.3) и действует как возмущение на газ свободных электронов с невозмущенным законом дисперсии (1.1). Невозмущенные волновые функции суть обычные плоские волны (ПВ),

$$(\text{ПВ}, \mathbf{K}) = (N\Omega)^{-1/2} \exp i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}, \quad (2.1)$$

если рассматриваемый образец кристалла состоит из  $N$  ячеек объема  $\Omega$  каждая. Запрещенная зона ширины

$$2|v(\mathbf{G})| \quad (2.2)$$

возникает в результате взаимодействия двух плоских волн  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ , если их векторы имеют равные длины ( $K = K'$ ) и отличаются на вектор обратной решетки

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'. \quad (2.3a)$$

Переходя к приведенному волновому вектору  $\mathbf{k}$  [соотношение (1.2)], следует написать

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{g}, \quad \mathbf{K}' = \mathbf{k} - \mathbf{g}', \quad (2.4)$$

тогда равенство (2.3a) примет вид

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} - \mathbf{K}' = \mathbf{g} - \mathbf{g}'. \quad (2.3b)$$

<sup>1)</sup> См. также § 2 и 3 статьи III.

Выражение (2.2) получается при дополнительном предположении, что полный потенциал кристалла  $V(\mathbf{r})$  можно записать в виде суммы потенциалов  $v(r)$ , созданных атомами, находящимися в точках  $\mathbf{R}_j$ :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (2.5)$$

при этом в каждой ячейке содержится по одному атому. Тогда  $v(G)$  — фурье-образ  $v(r)$ , определяемый равенством

$$v(G) = \Omega^{-1} \int v(r) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

есть матричный элемент  $\langle \mathbf{K} | V | \mathbf{K}' \rangle$  потенциала  $V(\mathbf{r})$ , взятый между плоскими волнами (2.1) с волновыми векторами  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ . В более изощренном варианте теории, обычно именуемом методом плоских волн, матричные элементы гамильтониана вычисляются в системе плоских волн, что приводит к секулярному уравнению

$$\left| \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \right| = 0. \quad (2.7)$$

Последнее обычно обрывается так, чтобы порядок его оказался не слишком большим. Формально секулярное уравнение (2.7) не связано с предположениями о величине потенциала до тех пор, пока порядок детерминанта (2.7) достаточно велик, чтобы обеспечить сходимость. Однако, как мы увидим в случае, например, алюминия, это означает необходимость работать с детерминантом порядка  $10^6$ ; для более тяжелых элементов порядок оказывается еще большим. Таким образом, практически к потенциалу снова должно быть предъявлено требование малости в уже упомянутом смысле.

Итак, парадокс состоит в том, что приближение ПСЭ совершенно неприменимо в случае реальных атомных потенциалов (за исключением H, He и, быть может, Li и Be). Выражение (2.2) дало бы в несколько раз завышенные значения для ширины запрещенной зоны, а порядок секулярного уравнения должен был бы быть невозможно большим, как это уже отмечалось. И тем не менее закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$ , фактически реализующийся в металлах и полупроводниках, неплохо согласуется с приближением ПСЭ (узкие запрещенные зоны, правильное поведение вблизи границ и т. д.).

Посмотрим, что произойдет, если применить приближение ПСЭ в его простейшей форме (2.2) к описанию алюминия. Потенциал можно аппроксимировать выражением<sup>1)</sup>

$$v(r) = -\frac{13}{r} (e^{-ar} - e^{-ar}) \quad \text{для } r < R \quad (2.8)$$

<sup>1)</sup> См. примечание 1 на стр. 12.

при  $\alpha = 1,5$ . Это довольно произвольное выражение подогнано так, что при малых  $r$  оно ведет себя как потенциал ядра с зарядом 13, обращается в нуль при  $R \approx 3^1$ ) («атомный радиус») и принимает приблизительно правильное значение при  $r \approx 1,5$ , т. е. на границе внутренних оболочек атома (они отвечают иону  $Al^{3+}$ ). Матричные элементы этого потенциала суть

$$v(G) = -13 \frac{4\pi}{\Omega} \left\{ \frac{1}{G^2} - \frac{\alpha^2}{G^2(\alpha^2 + G^2)} - \exp(-\alpha R) \left[ \frac{\cos GR - (\alpha/G) \sin GR}{\alpha^2 + G^2} + \frac{1 - \cos GR}{G^2} \right] \right\}, \quad (2.9)$$

причем  $\Omega \approx 110$ . Для двух ближайших узлов обратной решетки, где  $G \approx 1,5$ , получаем  $v(G) \approx -0,2$ , что составляет около половины энергии  $E_{F0} = 0,5$  или около половины величины  $1/2 K^2$  на границах зоны Бриллюэна. Это несколько велико для приближения ПСЭ, хотя само по себе еще не означает его полной неприменимости. Чтобы понять, в чем дело, надо продвинуться несколько дальше. Слагаемое

$$-\frac{4\pi}{\Omega} \frac{13}{G^2} \quad (2.10)$$

в выражении (2.9) составляет примерно половину величины  $v(G)$  при самых малых значениях  $G$  и доминирует при больших. Трудность состоит в том, что этот член слишком медленно убывает с ростом  $G$ . При этом надо помнить, что число матричных элементов детерминанта (2.7), оборванного при  $K_{\max}$ , растет пропорционально  $(K_{\max})^3$ . Слагаемое (2.10) связано с полным зарядом ядра, и это заставляет нас искать источник затруднений внутри атома — в области малых  $r$ , т. е. там, где заряд ядра не слишком хорошо экранирован электронными оболочками.

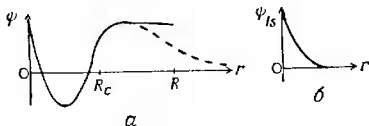
Легче всего понять это, рассматривая волновую функцию  $\psi_k$ , изображенную на фиг. 1 для состояния с  $\mathbf{k} = 0$  в АІ. В приближении ПСЭ и при выводе секулярного уравнения (2.7) мы записывали волновую функцию в виде ряда Фурье

$$\psi_k = \sum_g a_g (\text{ПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}) \quad (2.11)$$

с коэффициентами  $a_g$ . Из фиг. 1 ясно, что для описания коротковолновых осцилляций в области малых  $r$  нужно взять много членов ряда. Оценим это число. Функция  $\psi_k$  должна быть ортогональна функции внутренней оболочки  $\psi_{1s}$ . Для этого она должна изменить знак где-то вблизи «центра тяжести» функции  $\psi_{1s}$ , ибо последняя везде положительна. Это означает, что первый

<sup>1)</sup> См. примечание 1 на стр. 12.

узел  $\psi_k$  должен находиться на расстоянии примерно боровского радиуса от ядра; для ядра с зарядом 13 имеем  $1/13$  ат. ед. Нам потребуются по меньшей мере все фурье-компоненты с длинами волны вплоть до несколько меньшей, чем указанный характерный размер; пусть это будет  $1/17$  ат. ед., т. е. примерно  $1/100$  атомного диаметра  $2R = 6$  ат. ед. В одномерной задаче это означало бы, что надо взять не меньше 100 векторов обратной решетки; в трехмерном случае этот же набор для каждого направления дает в итоге величину  $10^6$ , которая и была указана выше.



Фиг. 1. а — радиальная часть волновой функции электрона при  $k=0$  в металлическом алюминии, показанная в области от нуля до  $R$  — границы атомной сферы (сплошная кривая).

Пунктирная кривая — волновая функция  $\psi_{3s}$  электрона в изолированном атоме алюминия;  $R_c$  — радиус атомного остова.

б — волновая функция  $\psi_{1s}$  электрона в алюминии.

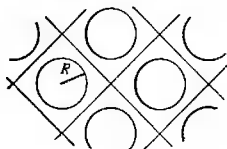
Итак, *ввиду очень больших значений потенциала при малых  $r$  (в области внутренних оболочек) метод, основанный на разложении волновой функции  $\psi_k$  по плоским волнам, не может быть удовлетворительным.* Этот факт проявляется в существовании сильно связанных  $1s$ -,  $2s$ - и других состояний внутренних оболочек и коротковолновых осцилляций  $\psi_k$  в указанной области. То, что эти два обстоятельства взаимосвязаны, видно, например, из условия ортогональности. Действительно, разумнее всего считать «сильным» такой потенциал, который создает хотя бы одно связанное состояние. В этом смысле сильны потенциалы всех элементов, кроме H и He. При малых  $r$  сильный центральный потенциал играет главную роль в уравнении Шредингера; соответственно осцилляции  $\psi_k$  в данной области фактически такие же, как и у свободного атома. Это видно хотя бы на примере  $3s$ -состояния Al (фиг. 1). Таким образом, волновая функция  $\psi_k$  в окрестностях ядер ведет себя как атомная, а в пространстве между внутренними оболочками аппроксимируется плоской волной большой длины. Вся трудность расчета зонной структуры и других свойств твердого тела как раз и состоит в необходимости учесть обе эти стороны дела одновременно. Между прочим, если все-таки постронть секулярное уравнение (2.7) порядка  $10^6$ , то

сходимость была бы достигнута, но в довольно неожиданном смысле. Именно наименьшее собственное значение энергии отвечало бы не дну зоны проводимости ПСЭ, а сильно связанной зоне  $1s$ -атомных орбиталей с энергией  $E \approx -1000$  эВ. Действительно, таким путем мы *должны* получить низший уровень энергии электрона в данном поле. Следующие четыре уровня отвечали бы  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -состояниям внутренних оболочек. Только начиная с пятого невозмущенного уровня свободного электрона, состояния преобразуются таким образом, что образуют низшую зону ПСЭ, которая уже очень похожа на низшую зону свободных электронов!

### 3. ПРИСОЕДИНЕННЫЕ И ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫЕ ПЛОСКИЕ ВОЛНЫ

К концу 30-х годов были придуманы два метода [6—8], призванные преодолеть трудности, которые мы обсуждали в гл. 2. Эти методы состояли в видоизменении разложения волновой

Фиг. 2. Сферы радиуса  $R$ , помещенные внутри атомных многогранников.

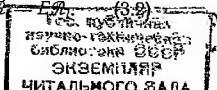


функции по плоским волнам (2.11) в области малых  $r$ . *Присоединенная плоская волна* (ППВ) просто совпадает с плоской волной (2.1) вне сферы подходящего радиуса  $R$ , меньшего или равного радиусу сферы, вписанной в ячейку Вигнера—Зейтца (фиг. 2). Плоскую волну удобно разложить в ряд по сферическим гармоникам, выбирая за начало координат центр сферы:

$$\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(Kr) Y_{lm}^*(\theta_K, \phi_K) Y_{lm}(\theta, \phi); \quad (3.1)$$

здесь  $j_l$  — сферические функции Бесселя,  $Y_{lm}$  — сферические гармоники, а  $\theta_K$  и  $\phi_K$  — полярные углы вектора  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{g}$ . Внутри сфер радиуса  $R$  потенциал  $V(r)$  предполагается сферически-симметричным, так что в этой области можно построить точные решения уравнения Шредингера. Пусть  $\mathcal{R}_l(r, E)$  есть решение радиального волнового уравнения во внутренней области:

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\mathcal{R}_l}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] \mathcal{R}_l = E \mathcal{R}_l \quad (3.2)$$



Умножая  $\mathcal{R}(r, E)$  на постоянную  $j(KR)/\mathcal{R}(R, E)$ , можно добиться того, что решение (3.2) будет переходить в  $j(KR)$  в точке  $r = R$ . Соответственно функция

$$\begin{aligned} (\text{ППВ}, \mathbf{K}, r \leq R) = \\ = 4\pi \sum_{l, m} \left[ \frac{j_l(KR)}{\mathcal{R}_l(R, E)} \right] i^l \mathcal{R}_l(r, E) Y_{lm}^*(\theta_K, \phi_K) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.3) \end{aligned}$$

будет удовлетворять уравнению Шредингера внутри сферы радиуса  $R$  и непрерывно переходить в плоскую волну (3.1) на поверхности сферы. Производные обоих решений (3.1) и (3.3), конечно, не обязаны непрерывно переходить друг в друга, так что присоединенная плоская волна будет иметь излом в точке  $r = R$ ; далее, выражение (3.1) не есть точное решение уравнения Шредингера во внешней области. Полное решение получается теперь в виде ряда по ППВ:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} (\text{ППВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}). \quad (3.4)$$

Исключая коэффициенты  $a_{\mathbf{g}}$ , приходим к обычному секулярному уравнению для энергии  $E$ . Это уравнение можно записать в виде [6, 9]

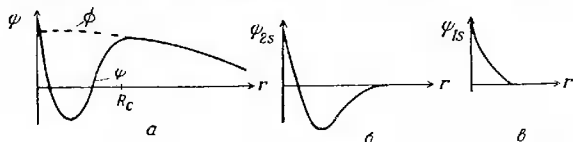
$$\det \left\| \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{\text{ps}, \mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{ППВ}} \right\| = 0, \quad (3.5a)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ps}, \mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{ППВ}} = V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{вне}} + \frac{4\pi R^2}{\Omega} \left\{ - \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{g}') - E \right] \frac{j_1(|\mathbf{g} - \mathbf{g}'| R)}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}| R) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}'| R) \frac{\mathcal{R}'_l(R, E)}{\mathcal{R}_l(R, E)} \right\}; \quad (3.5b) \end{aligned}$$

здесь функция  $V^{\text{вне}}$  описывает потенциал  $V(\mathbf{r})$  вне выделенных сфер, через  $\theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$  обозначен угол между векторами  $\mathbf{k} - \mathbf{g}$  и  $\mathbf{k} - \mathbf{g}'$ , а  $\mathcal{R}'$  — производная от функции  $\mathcal{R}$ . Важно, что любая сумма присоединенных плоских волн (3.4) точно удовлетворяет уравнению Шредингера внутри сфер, как бы мало членов мы ни взяли. Таким путем удается обойти трудности, указанные в гл. 2. Можно ожидать также, что с помощью сравнительно небольшого числа плоских волн удастся как аппроксимировать плавное решение вне сфер, так и сгладить излом в точке  $r = R$ . Взяв секулярное уравнение порядка 20, обычно удастся получить собственные значения энергии с точностью до нескольких значащих цифр.

Альтернативный подход носит название *метода ортогонализированных плоских волн* (ОПВ) [7, 8]. Как видно из фиг. 3, хоро-

шую аппроксимацию для волновой функции зоны проводимости  $\psi_k(\mathbf{r})$ , подобной атомному  $3s$ -состоянию (фиг. 1), можно получить следующим путем: надо взять плоскую волну и добавить к ней функцию внутренней оболочки  $\psi_{2s}$ , умноженную на некоторый коэффициент. Погрешность, оставшаяся в окрестности первой осцилляции волновой функции, можно исправить, добавляя еще функцию  $\psi_{1s}$ . Аналогично к  $p$ -образной части плоской



Фиг. 3. Разложение волновой функции  $\psi$  на гладкую функцию  $\phi$ , не испытывающую осцилляций в пределах остова радиуса  $R_c$  (см. *a*), и функцию  $\psi_{2s}$  (см. *b*) или функцию  $\psi_{1s}$  (см. *в*).

В гл. 3 в качестве функции  $\phi$  берется одна плоская волна, тогда  $\psi$  — ортогонализованная плоская волна, которая уже гораздо больше похожа на истинную волновую функцию. В теории псевдопотенциала (гл. 4) через  $\psi$  обозначается истинная волновая функция, а через  $\phi$  — соответствующая псевдволновая функция.

волны,  $i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ , следует добавить  $2p$ -функцию внутренней оболочки. Итак, ОПВ определяется выражением

$$(\text{ОПВ}, \mathbf{K}) = (\text{ПВ}, \mathbf{K}) + \sum_c \beta_{c\mathbf{K}} \psi_c \quad (3.6)$$

где суммирование по  $c$  идет по всем состояниям внутренних оболочек всех атомов. Остается надеяться, что искомое представление волновой функции  $\psi_k$  окажется быстро сходящейся суммой небольшого числа ОПВ

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_g a_g (\text{ОПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}). \quad (3.7)$$

Коэффициенты  $\beta_{c\mathbf{K}}$  в (3.6) обычно определяют, требуя, чтобы ОПВ была ортогональна ко всем функциям  $\psi_c$ :

$$\beta_{c\mathbf{K}} = - \langle \psi_c | \text{ПВ}, \mathbf{K} \rangle. \quad (3.8)$$

Такая процедура автоматически обеспечивает ортогональность функций (3.7) ко всем  $\psi_c$ , как это и должно быть. Кроме того, при этом получается прекрасная аппроксимация деталей поведения истинной волновой функции. Действительно, интегралы ортогональности весьма чувствительны к положению узлов и к амплитудам колебаний волновых функций (фиг. 3). Подставим теперь выражение (3.7) в уравнение Шредингера

$$(H - E) \psi = 0,$$

тогда получим

$$\sum_{\mathbf{g}'} a_{\mathbf{g}'} (H - E) (\text{ОПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}') = 0. \quad (3.9)$$

Взяв матричные элементы этого уравнения со всеми (ОПВ,  $\mathbf{k} - \mathbf{g}$ ), получим систему линейных уравнений для коэффициентов  $a_{\mathbf{g}}$ . Условие существования решения, как обычно, приводит к секулярному уравнению

$$\det \| \langle \text{ОПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g} | (H - E) | \text{ОПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}' \rangle \| = 0. \quad (3.10)$$

Матричные элементы можно вычислить, замечая, что  $\psi_c$  суть собственные функции гамильтониана  $H$  с собственными значениями  $E_c$ , отвечающими  $1s$ - и др. уровням внутренних оболочек:

$$\begin{aligned} (H - E) (\text{ОПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}') &= \\ &= (H - E) (\text{ПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}') + \sum_c (E_c - E) \beta_{c\mathbf{g}'} \psi_c. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Матричные элементы, взятые между плоскими волнами, входящими в соотношения (3.11) и (3.6), те же, что и в выражении (2.7); оставшиеся члены, которые содержат  $\psi_c$ , можно объединить с помощью (3.8). Прделав эти выкладки, мы приведем детерминант (3.10) к виду (3.5а), причем

$$V_{ps, \mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{ОПВ}} = V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + \sum_c (E - E_c) \beta_{c\mathbf{g}}^* \beta_{c\mathbf{g}'}. \quad (3.12)$$

Решение этого секулярного уравнения также сходится быстро и дает вполне хорошие результаты для энергетических уровней. Как и в методе ППВ, для точного описания волновой функции  $\psi_{\mathbf{k}}$  нам потребуется здесь лишь небольшое число членов разложения (3.7). Всем этим мы обязаны выбору волновой функции во внутренней области атома в виде (3.6).

В гл. 2 подчеркивалось, что трудности с приближением ПСЭ и решением секулярного уравнения, построенного из плоских волн, возникают потому, что потенциал слишком силен и приводит к образованию связанных состояний (внутренние оболочки!). При разложении по любой полной системе функций наименьший корень секулярного уравнения должен отвечать основному уровню данного гамильтониана. Для секулярного уравнения любого конечного порядка волновые функции состояний с более высокой энергией всегда ортогональны к таковым для низколежащих уровней. Поэтому энергии более высоких состояний сходятся к истинным собственным значениям, вообще говоря, лишь после того, как сойдутся энергии более низких. Поскольку  $1s$ -состояние очень сильно локализовано и потому представляется большим числом плоских волн, интересующие нас значения энергии в зоне проводимости не могут сходиться быстрее, чем решения уравнений

(2.7). Успех метода ОПВ обусловлен, таким образом, тем, что пространство функций (3.7) в точности ортогонально к собственным функциям электронов внутренних оболочек. Низшее собственное значение для потенциала (3.12) отвечает теперь состоянию, которое можно построить *только из функций* (3.7), а это как раз и есть зона проводимости. Сходимость в этом случае может быть довольно быстрой.

Отметим попутно, что метод ОПВ дает несколько менее точные значения энергии, чем метод ППВ. Дело в том, что выражение (3.6) приближенно описывает поведение волновой функции во внутренней области. Погрешность  $\delta\psi$ , как правило, мала по сравнению с  $\psi$  и составляет несколько процентов. Однако ее осцилляционность обладают такой же малой длиной волны, что и сама функция  $\psi$ . Соответственно, чтобы избавиться от этой ошибки, потребовалось бы, как и в гл. 2, решить секулярное уравнение порядка  $10^6$ . К счастью, поправка для энергии в силу вариационного принципа оказывается пропорциональной  $(\delta\psi)^2$ ; обычно это составляет примерно  $10^{-3}$  ат. ед.

#### 4 ОПЕРАТОРНЫЙ ПОДХОД

Существенно, что секулярные уравнения, которые мы получили в рамках методов ППВ и ОПВ, имеют формально тот же вид, что и в приближении ПСЭ (2.7):

$$\det \left\| \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{ps, \mathbf{g}\mathbf{g}'} \right\| = 0. \quad (4.1)$$

Равенство (2.7), однако, есть не что иное, как уравнение Шредингера:

$$(T + V)\psi = E\psi, \quad (4.2)$$

где  $T$  — оператор кинетической энергии  $-\frac{1}{2}\nabla^2$ , взятый в представлении плоских волн. Совершенно так же можно рассматривать равенство (4.1) как некоторое уравнение

$$(T + V_{ps})\phi = E\phi, \quad (4.3)$$

взятое в  $\mathbf{k}$ -представлении. В качестве  $V_{ps}$  следует выбрать оператор, матричные элементы которого, *вычисленные в системе плоских волн*  $\mathbf{k} - \mathbf{g}$  и  $\mathbf{k} - \mathbf{g}'$ , равны  $V_{ps, \mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{ОПВ}}$  [см. (3.12)] или  $V_{ps, \mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\text{ППВ}}$  [см. (3.5б)]. Операторы  $V_{ps}^{\text{ОПВ}}$  и  $V_{ps}^{\text{ППВ}}$  можно записать и в явном виде, но с математической точки зрения координатное представление ничем не выделено по сравнению с представлением плоских волн или любым другим. Вывод формулы для  $V_{ps}^{\text{ППВ}}$  требует некоторых выкладок [10], но выражения  $V_{ps}^{\text{ОПВ}}$

можно получить почти сразу. Подставляя (3.8) в (3.12), имеем

$$V_{ps, gg'}^{OPB} = V_{gg'} + \sum_c (E - E_c) \langle \text{ПВ}, k - g | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \text{ПВ}, k - g' \rangle,$$

откуда

$$V_{ps}^{OPB} = V + \sum_c (E - E_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c |. \quad (4.4)$$

Здесь выражение  $|\psi_c\rangle\langle\psi_c|$  (в дираковских обозначениях) представляет собой некоторый нелокальный оператор. Последний определен равенствами (А.3) и (А.4) приложения А к статье II. Именно его матричные элементы, взятые для двух произвольных состояний  $\xi(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ , имеют вид

$$\langle \xi | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \zeta \rangle = \left[ \int \xi^*(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \left[ \int \psi_c^*(\mathbf{r}') \zeta(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right]. \quad (4.5)$$

Принятыми выше обозначениями мы уже предвосхитили тот факт, что  $V_{ps}$  в (4.3) есть *псевдопотенциал*. Важное его свойство состоит в том, что для интересующих нас зон собственные значения уравнения (4.3) совпадают с собственными значениями уравнения (4.2) с истинным потенциалом. Это довольно скромное требование, поскольку мы не налагаем никаких ограничений ни на волновую функцию, ни на поведение собственных значений при больших положительных или отрицательных энергиях. Такому условию могут удовлетворять целые семейства псевдопотенциалов. С двумя псевдопотенциалами,  $V_{ps}^{PPB}$  и  $V_{ps}^{OPB}$ , мы уже познакомились, вскоре встретимся и с другими.

Поучительно вывести уравнения (4.3) и (4.4) прямо из уравнения (4.2), минуя все рассуждения о секулярном уравнении и о представлении плоских волн. Воспользуемся опять дираковскими обозначениями. По аналогии с формулами (3.6) и (3.8) составим выражение

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle, \quad (4.6)$$

которое, как и должно быть, ортогонально ко всем функциям  $\psi_c$ . Подставляя (4.6) в (4.2) и вспоминая опять, что  $\psi_c$  есть собственная функция оператора  $T + V$ , получаем

$$(T + V)|\phi\rangle - \sum_c E_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle = E|\phi\rangle - E \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle,$$

т. е.

$$\left[ T + V + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \right] |\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (4.7)$$

Это есть не что иное, как совокупность уравнений (4.3) и (4.4). Аналогичные преобразования, хотя обычно и более громоздкие, можно провести и для других псевдопотенциалов [1]. Таким

образом, псевдоволновое уравнение (4.3) получается в результате некоторого специального преобразования уравнения Шредингера. Это преобразование подбирается так, что собственные значения энергии остаются неизменными, а собственные функции меняются. В известном смысле все, что мы сделали, сводится просто к новой интерпретации секулярного уравнения типа (3.5а) с потенциалом ОПВ (3.12). Действительно, методы ППВ и ОПВ были известны еще за 20 лет до того, как стал применяться термин «псевдопотенциал». Было даже замечено (хотя и не с полной ясностью), что два слагаемых в формуле (3.12) можно рассматривать как единое выражение типа эффективного потенциала<sup>1)</sup>. Однако лишь после того, как Филлипс и Клейнман [1] и Антончик [14]<sup>2)</sup> в 1959 г. впервые отразили эти соображения в виде уравнения (4.3), Коэн и Хейне [3], Займан [15, 16], Абаренков и Хейне [17, 18] и другие [10, 19—23] предприняли попытки найти другие псевдопотенциалы. В свою очередь и выражение для  $V_{ps, sp}^{ОПВ}$  [см. (3.12)], первоначально казавшееся довольно загадочной конструкцией, стало рассматриваться как потенциал эффективного взаимодействия плоской волны с атомом. При этом оно выступает как единое целое и в случаях более сложных, чем расчет зонной структуры. Это будет описано ниже, в гл. I статьи II. Самые ранние приложения метода касались взаимодействия электронов с фонанами [24], колебательного спектра решетки [25, 26], сопротивления жидких (расплавленных) металлов [27—29], самосогласованного экранирования в твердых телах [29—31], сил сцепления в металлах [29, 32] и других вопросов [33—35]. Следует отметить, что Коэн, по-видимому, более, чем кто-либо другой, с самых первых дней создания теории псевдопотенциала сумел оценить ее значение как метода реалистических расчетов тех физических характеристик, которые ранее не поддавались теоретической трактовке. Он же стимулировал выполнение большинства упомянутых выше работ. Харрисон [29, 33] был автором многих из этих расчетов, а Анималу и Хейне [36]<sup>3)</sup>, пользуясь модельным псевдопотенциалом Абаренкова и Хейне [17, 18], протабулировали согласованный набор псевдопотенциалов для 29 элементов.

Весьма важным оказался также следующий момент. Преобразование уравнения Шредингера к псевдоволновым уравнениям (4.3) и (4.7) показало, что законы дисперсии  $E(\mathbf{k})$  представляют собой не просто произвольные кривые, проведенные через точки, вычисленные на машине, а имеют точную формаль-

<sup>1)</sup> См., например, работы [12, 13].

<sup>2)</sup> См. также ссылки в работе [14].

<sup>3)</sup> Поправки и дополнения к этой работе см. в статьях [37, 38].

ную связь с приближением почти свободных электронов. При этом последнее обстоятельство можно использовать для описания зонной структуры с помощью небольшого числа подгруппочных параметров псевдопотенциала [11, 12, 13, 39—41]. На этот пункт особое внимание обратил Дж. Филипс.

Что же представляет собой псевдоволновая функция  $\phi$ ? В случае метода ОПВ сравнение формул (3.4), (3.6) и (3.8) с (4.6) показывает, что

$$\phi = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} (\text{ПВ}, \mathbf{k} - \mathbf{g}). \quad (4.8)$$

Ввиду быстрой сходимости секулярного уравнения в методе ОПВ коэффициенты  $a_{\mathbf{g}}$  быстро стремятся к нулю; соответственно  $\phi$  есть гладкая часть иолновой функции, остающаяся после того, как осцилляции  $\psi$  в области внутренних оболочек по возможности исключены по определению (4.6) (фиг. 3). В методе ППВ функция  $\phi$ , представленная рядом (4.8), совпадает с  $\psi$  вне сферы радиуса  $R$ . Решение внутри сферы дается выражениями (3.3) и (3.4). Мы можем, однако, распространить функцию (4.8) из внешней области во внутреннюю так, что разложение (4.8) будет определять гладкую функцию  $\phi$  во всем пространстве. Такие же рассуждения можно провести и для других псевдопотенциалов — детали могут отличаться, но результат остается тем же: мы получаем гладкую функцию  $\phi$ , определенную во всем пространстве и удовлетворяющую псевдоволновому уравнению (4.3). *Псевдоволновая функция  $\phi$  тождественно совпадает с истинной волновой функцией  $\psi$  в области вне внутренних оболочек (или вне некоторой сферы достаточно большого радиуса) и гладко продолжается во внутреннюю область без осцилляций, присущих функции  $\psi$ .* Условия  $\phi = \psi$  вне сферы  $R_c$  недостаточно для однозначного определения коэффициентов  $a_{\mathbf{g}}$  в соотношении (4.8). Псевдоволновые функции  $\phi$ , отвечающие различным псевдопотенциалам, слегка отличаются друг от друга во внутренней области и, следовательно, даются несколько различными разложениями (4.8). Подчеркнем здесь, что под «быстрой сходимостью» в (4.8) мы понимаем сходимость, быструю по сравнению с той, которая достигается учетом  $10^6$  членов, необходимых для разложения  $\psi$ . Требование «гладкости» означает отсутствие быстрых осцилляций, характерных для функции  $\psi$  в области внутренних оболочек. Фактически в случае полупроводника может понадобиться 100 и более членов ряда, тогда как для описания, например, натрия можно обойтись в зависимости от обстоятельств одним или двумя слагаемыми.

Отметим, что выражение (4.6) служит хорошим приближением для  $\psi$  независимо от того, какому псевдопотенциалу отве-

чает функция  $\phi$ . Однако оно никогда не может быть точным<sup>1)</sup>, поскольку процедура ортогонализации есть не более чем метод аппроксимации волновой функции. Точную волновую функцию  $\psi$  можно получить только в рамках метода ППВ. Было бы неправильно поэтому подставлять в формулу (3.4) амплитуды  $a_{\alpha}$ , полученные для какого-нибудь псевдопотенциала.

Заметим в заключение, что преобразование уравнения Шредингера к форме с псевдопотенциалом не ограничено твердыми телами или волновыми функциями типа ПСЭ [3]. На фиг. 1 показана волновая функция 3s-состояния изолированного атома алюминия. Удаляя осцилляции во внутренней области, мы получаем псевдолобовую функцию типа 1s (без узлов). К такому же виду можно преобразовать и волновые функции всех трехвалентных атомов: В, Al, Ga, In и Tl; надо лишь исключить из них соответствующее число узлов радиальной функции. Остающиеся небольшие различия между их псевдопотенциалами прямо связаны с характерными физическими и химическими свойствами указанных элементов [3, 5].

### 5. ПОДХОД С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

В гл. 4 псевдопотенциал был определен условием совпадения возникающих в нем уровней с теми, которые, по крайней мере в интересующей нас части спектра, имеются в поле истинного потенциала. Основное внимание при этом было уделено преобразованию уравнения Шредингера от вида (4.2) к (4.3). В этой главе мы получим тот же результат, исходя, однако, из теории рассеяния. Будем рассматривать единственный атом как рассеивающий центр. Пусть потенциал  $v(r)$  обращается в нуль вне сферы радиуса  $R$ . На поверхности сферы радиуса  $R$  радиальная часть волновой функции  $\mathcal{R}(r, E)$  [см. (3.2)] должна непрерывно и с непрерывной первой производной переходить в решение во внешней области  $r > R$ . Последнее имеет вид

$$C_l [j_l(\kappa r) - \text{tg } \eta_l n_l(\kappa r)], \quad (5.1)$$

где

$$E = \frac{1}{2} \kappa^2, \quad (5.2)$$

а  $j_l(x)$  и  $n_l(x)$  — сферические функции Бесселя. Указанное условие непрерывности дает

$$L_l(E) \equiv \frac{\mathcal{R}'_l(R, E)}{\mathcal{R}_l(R, E)} = \frac{\kappa j'_l(\kappa R) - \kappa \text{tg } \eta_l n'_l(\kappa R)}{j_l(\kappa R) - \text{tg } \eta_l n_l(\kappa R)}. \quad (5.3)$$

<sup>1)</sup> Это относится и к ОПВ, если только не учитывать все  $10^6$  членов, как мы показали в конце гл. 3.

откуда

$$\operatorname{tg} \eta_l(E) = \frac{j_l(\kappa R) L_l(E) - \kappa j_l'(\kappa R)}{n_l(\kappa R) L_l(E) - \kappa n_l'(\kappa R)}. \quad (5.4)$$

Зная фазы  $\eta_l$ , найдем амплитуду рассеяния [42] на угол  $\theta$  падающей плоской волны с энергией  $E$ :

$$f(\theta) = (2i\kappa)^{-1} \sum_l (2l+1) [\exp(2i\eta_l) - 1] P_l(\cos \theta). \quad (5.5)$$

Эти фазы можно переписать в виде

$$\eta_l = n_l \pi + \delta_l, \quad (5.6)$$

где  $n_l$  — целое число, выбранное так, чтобы приведенный сдвиг фаз  $\delta_l$  находился в интервале  $|\delta_l| \leq 1/2\pi$  (или, если угодно,  $0 \leq \delta_l < \pi$ ). Целое число  $n_l$  определяет количество узлов радиальной части волновой функции  $\mathcal{R}_l(r)$  в области внутренних оболочек (на фиг. 3, например, это число равно двум). Пусть потенциал притяжения нарастает (по модулю) от нуля до величины  $v(r)$ . При этом волновая функция будет все более и более втягиваться во внутреннюю область; осциллируя внутри атома, изображенные на фиг. 3, можно рассматривать как результат этого втягивания с соответствующим сдвигом фаз во внешней области. Отсюда же следует, что  $n_l$  равно также числу состояний внутренней оболочки с моментом количества движения  $l$ . Действительно, в одномерном случае, к которому относится уравнение (3.2),  $(n+1)$ -е решение всегда имеет  $n$  нулей. Мы нашли таким образом другой способ сопоставить осциллиции волновой функции валентного электрона в области внутренней оболочки с наличием там связанных состояний.

Определим теперь псевдопотенциал так, чтобы все создаваемые им сдвиги фаз равнялись  $\delta_l(E)$  (без  $n_l\pi$ ). Такой потенциал не создает внутренних связанных состояний. Из формулы (5.5) видно, что амплитуда рассеяния  $f(\theta)$  на псевдопотенциале остается такой же, как и в случае исходного потенциала, поскольку множитель  $\exp(2i n_l \pi) = 1$  не играет роли.

Радиальная часть псевдодолговой функции не имеет нулей, т. е. быстрых осцилляций; соответственно можно надеяться, что, как и в гл. 4, ее разложение по плоским волнам будет быстро сходиться. Важно отметить, что радиальная псевдодолговая функция, полученная с помощью псевдопотенциала, имеет ту же логарифмическую производную  $L_l(E)$  [формула (5.3)], что и волновая функция, отвечающая истинному потенциалу (фиг. 4). Целое кратное  $\pi$  снова не играет роли в формулах (5.3) и (5.4). Иными словами, выражение (5.4) никак не определяет целое число  $n_l$ . Свойства потенциала как рассеивателя определяются

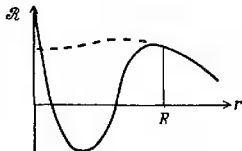
исключительно логарифмическими производными  $L_l(E)$  в точке  $R$  и не зависят от деталей поведения потенциала или волновой функции во внутренней области. Следовательно, можно взять псевдопотенциал в любой удобной форме, например в виде прямоугольной ямы. Надо лишь ввести в него несколько параметров, подобрав их так, чтобы обеспечить правильный вид сечения рассеяния. Поскольку «подгонка» параметров должна производиться отдельно, часто оказывается удобным следующий вид псевдопотенциала:

$$v_{ps} = \sum_l f_l(r) \mathcal{P}_l. \quad (5.7)$$

Здесь  $f_l(r)$  — сферически-симметричный потенциал, а  $\mathcal{P}_l$  — проекционный оператор (см. приложение А к статье II). Последний

Фиг. 4. Радиальные волновые функции в поле истинного потенциала (сплошная кривая) и псевдопотенциала (пунктирная кривая), изображенные несколько более реалистичски, чем на фиг. 3.

Обратите внимание на одинаковые значения логарифмических производных в точке  $R$ .



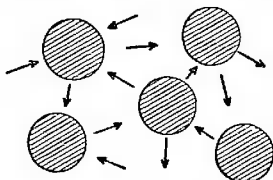
выделяет часть волновой функции, отвечающую данному значению момента количества движения  $l$ , так что  $f_l(r)$  действует только на эту часть.

Чтобы добиться полного соответствия с результатами гл. 4, нам осталось доказать следующую теорему: в случае периодического потенциала структура энергетических зон остается неизменной, если заменить истинный потенциал внутри каждой сферы (фиг. 2) псевдопотенциалом с теми же свойствами рассеяния. Этот результат, подчеркнутый и использованный, в особенности, Абаренковым и Хейне [17, 18], очевиден из формы (3.5а) секулярного уравнения ППВ. Последнее, как и величины, описывающие рассеяние, содержит только логарифмические производные. С другой стороны, указанный результат можно получить в весьма общем виде для произвольного регулярного или нерегулярного расположения атомов, например для молекулы, следующим образом. Решение уравнения Шредингера внутри каждой сферы должно представляться в виде линейной комбинации собственных функций оператора момента количества движения

$$\mathcal{R}_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (5.8)$$

Полное решение уравнения Шредингера во всем пространстве сводится таким образом к решению в области между сферами

(фиг. 2), подчиненному некоторым сложным граничным условиям на поверхности сфер. Именно это решение должно обладать заданными логарифмическими производными  $L_l(E)$  и, следовательно, гладко переходить в выражение (5.8). Таким образом, собственные значения энергии зависят только от логарифмических производных и, следовательно, не изменяются при замене истинного потенциала на псевдопотенциал. Эта ситуация, проиллюстрированная на фиг. 5, составляет основу метода расчета зонной структуры [15], предложенного Коррингой, Коном и



Фиг. 5. К методу расчета зонной структуры.

В области между атомными остовами электроны распространяются почти как плоские волны в поле относительно слабого потенциала; внутри остовов они рассеиваются на сильных потенциалах. Остовы можно рассматривать просто как черные ящики с заданными характеристиками рассеяния. Этого оказывается достаточно для описания движения электронов. Полная волновая функция должна подчиняться условию самосогласования: вблизи каждого атома отдельные расходящиеся от него волны должны быть связаны через амплитуду рассеяния с суммой волн, приходящих к этому атому со стороны всех других.

Ростокером (ККР). В одномерном случае легко решить задачу о распространении волны в линейной цепочке «черных ящиков», заданных только своими коэффициентами отражения (см. приложение). Фактически схема на фиг. 5 очень упрощена, ибо потенциал вне сердцевин также участвует в рассеянии, как и внутри нее, и, кроме того, атомные потенциалы перекрываются. Важен, однако, общий принцип, открывающий путь не только к изучению электронной структуры идеальных кристаллов, но и к исследованию других объектов, например жидких металлов, колебаний решетки твердых тел и т. д. Кроме того, характеристики рассеяния тесно связаны с величинами, имеющими непосредственный физический смысл. Мы знаем, например, что запрещенные зоны в зонной структуре ПСЭ обусловлены брэгговским отражением электронов. Ширины запрещенных зон

$$2|k - g| V_{ps} |k - g'| \quad (5.9)$$

определяются матричными элементами рассеяния электрона из состояний  $k - g'$  в состояния  $k - g$ . Все дело в том, что выражение (5.9) есть не что иное, как борновское приближение для

элемента матрицы рассеяния, полезное в случае слабых псевдопотенциалов, но совершенно непригодное для истинных потенциалов, создающих связанные состояния. Итак, малость рассеяния составляет *необходимое* условие существования зонной структуры ПСЭ: обычное требование малости самого потенциала  $V(\mathbf{r})$  было бы *достаточно*, но оно практически не осуществляется.

В качестве первого применения этих идей мы выведем формулу для псевдопотенциала, полученную Займаном [16] и Ллойдом [10] для так называемого псевдопотенциала ККРЗ. При этом псевдопотенциал  $v_{ps}$  для каждого отдельного атома принимается равным нулю всюду вне сферы радиуса  $R$ , внутри нее он описывается  $\delta$ -функцией с коэффициентом  $B_l$ :

$$v_{ps}^{\text{ККРЗ}} = \sum_l B_l \delta(r - R) \mathcal{P}_l. \quad (5.10)$$

Радiallyная часть псевдоволновой функции внутри сферы  $\mathcal{R}_{\text{внутри}}$  есть  $j_l(\kappa r)$ . При этом наличие  $\delta$ -потенциала и приводит к должному излому волновой функции — как раз такому, что производная от нее по  $r$  во внешней области оказывается равной  $L_l j_l(\kappa R)$ , где величина  $L_l$  определяется исходным потенциалом. Чтобы найти коэффициент  $B_l$ , запишем уравнение (3.2) в виде

$$\frac{d\mathcal{R}'}{dr} = 2B_l \delta(r - R) \mathcal{R}. \quad (5.11)$$

Всеми остальными членами по сравнению с  $\delta$ -функцией здесь можно пренебречь. Интегрируя уравнение (5.11) в пределах от  $r = R - \epsilon$  до  $r = R + \epsilon$ , получаем

$$\mathcal{R}'_{\text{вне}} - \mathcal{R}'_{\text{внутри}} = 2B_l \mathcal{R},$$

т. е.

$$L_l(E) - \frac{\kappa j'_l(\kappa R)}{j_l(\kappa R)} = 2B_l. \quad (5.12)$$

Матричный элемент псевдопотенциала (5.10) (или, точнее, полного псевдопотенциала  $V$  всего кристалла), взятый между плоскими волнами (3.1), дается выражением

$$V_{ps, gg'}^{\text{ККРЗ}} = V_{gg'}^{\text{вне}} + \frac{4\pi R^2}{\Omega} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_l (2l + 1) \times \\ \times \left[ L_l - \frac{\kappa j'_l(\kappa R)}{j_l(\kappa R)} \right] j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}| R) j_l(|\mathbf{k} - \mathbf{g}'| R) P_l(\cos \theta_{gg'}). \quad (5.13)$$

Это и есть результат Займана [16] — мы лишь добавили к нему, как и в случае (3.5б), потенциал области между сферами  $V^{\text{вне}}$ .

Выражение в квадратных скобках в формуле (5.13) обычно записывают, вводя модифицированную фазу  $\eta'_l$ :

$$-\frac{1}{\kappa} [Rj_l(\kappa R)]^{-2} \operatorname{tg} \eta'_l, \quad (5.14)$$

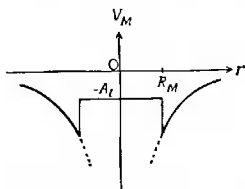
где

$$\operatorname{ctg} \eta' = \operatorname{ctg} \eta - \frac{n_l(\kappa R)}{j_l(\kappa R)}. \quad (5.15)$$

Формулы (5.14) и (5.15) сразу получаются из соотношения (5.4) с учетом тождества для вронскиана

$$x^2(j_n' - j_n') = 1.$$

В качестве другого примера рассмотрим псевдопотенциал Абаренкова — Хейне (АХ) [17, 18]  $v_{ps}^{AX}$ , который по историческим причинам обычно называют «модельным потенциалом». Задача состоит в том, чтобы вычислить псевдопотенциал отдельного



Фиг. 6. Модельный псевдопотенциал голого иона.

иона, содержащего только заполненные оболочки (например,  $Al^{3+}$ ). Выберем некоторый подходящий «модельный радиус»  $R_M$ , превышающий радиус атомного остова  $R_c$ , и предположим, что псевдопотенциал вне сферы радиуса  $R_M$  имеет вид, изображенный на фиг. 6; это есть обычный кулоновский потенциал иона с зарядом  $z$ :

$$v_{ps}^{AX} = -\frac{z}{r}, \quad r > R_M, \quad (5.16a)$$

а внутри названной сферы псевдопотенциал считается постоянным:

$$v_{ps}^{AX} = -\sum_l A_l(E) \mathcal{P}_l, \quad r < R_M. \quad (5.16b)$$

Значение его в этой области выбирается так, чтобы получить правильные значения уровней энергии ( $E_{3s}$ ,  $E_{3p}$ ,  $E_{4s}$  и т. д.) внешнего электрона в поле рассматриваемого иона. Величины  $E_{3s}$ ,  $E_{3p}$ ,  $E_{4s}$  и т. д. берут из спектроскопических данных для свободных ионов. Такая процедура обеспечивает правильные значения логарифмических производных, полученных с псевдопотенциала.

лом по крайней мере при этих энергиях. Фактически коэффициенты  $A_l$  при данном значении  $l$ , полученные из разных термов (например,  $E_{3s}$ ,  $E_{4s}$ ,  $E_{5s}$ ), слегка отличаются друг от друга. Соответственно величину  $A_l(E)$  в формуле (5.16б) следует считать медленно меняющейся функцией энергии. Разумеется, в соответствии с общей идеей метода псевдопотенциала всегда надо брать наименьшее возможное значение  $A_l$ . Действительно, те же самые собственные значения можно получить и в случае гораздо более глубокой потенциальной ямы, при этом, однако, в *последней будет еще один или несколько более глубоких уровней* и соответственно радиальная волновая функция будет иметь один или несколько узлов во внутренней области.

Коль скоро построен псевдопотенциал отдельного иона, можно ввести последний в экранирующий электронный газ; при этом мы получим полный псевдопотенциал всего кристалла (см. § 2 и 3 статьи II и § 4, 5, 10, 17 и 19 статьи III). Это относится, конечно, не только к модельному потенциалу АХ [формула (5.16)] — можно было бы использовать и другие виды псевдопотенциалов (например, ОПВ) [33]. Существенно лишь, что экранирование электронным газом теперь можно рассматривать по теории возмущений, беря в качестве невозмущенных псевдоволновых функций электронного газа просто плоские волны. И все же возникает следующий вопрос. Хотя представление о псевдопотенциале для того и придумано, чтобы формально оправдать применение теории возмущений, приемлема ли она на самом деле? Здесь нам помогают три обстоятельства. Во-первых, исключение внутренних оболочек (гл. 4) означает, что псевдопотенциал не имеет в начале координат такого острого пика, как обычный экранированный кулоновский потенциал. Во-вторых, в идеальном кристалле приходится иметь дело только с фурье-компонентами, отвечающими векторам обратной решетки. Наименьшие из них все же достаточно велики, чтобы псевдопотенциал в этих точках обычно оказывался малым (более подробно это обсуждается в § 17 статьи III). Наконец, в-третьих, учет обменной и корреляционной поправок в газе электронов проводимости удается произвестн в весьма хорошем приближении, но лишь способом, который нельзя охарактеризовать иначе, как крайне утонченную простоту (см. § 10 статьи III, а также работы [43, 44]). Естественно, на практике приходится вводить еще некоторые явные и неявные предположения, их мы коснемся в гл. 9.

## 6. ТЕОРЕМА О КОМПЕНСАЦИИ

Из предыдущего ясно, что псевдопотенциал должен быть существенно слабее, нежели исходный потенциал, которому он соответствует. По определению, псевдопотенциал не столь велик,

чтобы могли возникнуть связанные состояния внутренних оболочек. В случае псевдопотенциала  $V_{ps, gg'}^{ОПВ}$  [формула (3.12)] ортогонализационный член существенно положителен; это приводит к компенсации (или даже некоторой перекомпенсации) отрицательного атомного потенциала притяжения  $V_{gg'}$ .

С несколько иной точки зрения в наличии компенсации можно убедиться с помощью известной формулы [42] для сдвига фазы при рассеянии на потенциале отдельного атома  $v$ :

$$\operatorname{tg} \delta_l = \operatorname{tg} \eta_l = -2\kappa \langle j_l | v | \psi \rangle. \quad (6.1)$$

Здесь через  $\psi$  обозначена истинная волновая функция в поле одного рассеивающего центра, нормированная так, чтобы коэффициент  $C_l$  в формуле (5.1) был равен единице. Через  $j_l$  сокращенно обозначена сумма

$$\sum_m j_l(\kappa r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Она выделяет из волновой функции  $\psi$  часть, отвечающую данному (равному  $l$ ) значению орбитального квантового числа, так что выражение (6.1) сводится к интегралу по  $r$  от радиальной части волновой функции (это и есть обычная форма записи, см. [42]). Поскольку функция  $\psi$  быстро осциллирует, положительные и отрицательные части (6.1) взаимно компенсируются. В результате полный вклад области внутренних оболочек в приведенную фазу  $\eta_l$  [формула (5.6)] оказывается довольно малым.

На этом пути можно продвинуться еще чуть дальше. Именно, коль скоро выполняется условие, формулируемое ниже в связи с равенством (6.10б), теорема о компенсации утверждает следующее: *если при определении псевдопотенциала радиус внутренней области выбрать близким к радиусу атомного остова, то величина  $v_{ps}$  во внутренней области практически будет равна нулю.* Слова «практически равна нулю» означают, что, хотя сам псевдопотенциал может быть некоторым сложным оператором, матричные элементы его окажутся достаточно малыми, будучи вычислены в системе функций, плавно изменяющихся на расстояниях порядка радиуса атомного остова  $R_c$ . Именно к этому типу относятся используемые нами псевдодолговые функции. В случае модельного потенциала (5.16) можно проверить эмпирически [17], что коэффициенты  $A_l$  будут близки к нулю, если величина  $R_M$  выбрана примерно равной радиусу атомного остова  $R_c$ . С помощью той же теоремы построен однопараметрический псевдопотенциал *пустого остова* [23], равный нулю (для всех  $l$ ) внутри сферы радиуса  $R_c$ ; последний можно выбрать путем подгонки к какой-нибудь рассчитанной или наблюдаемой характеристике рассеяния (см. табл. 15 в статье II).

Теорему о компенсации можно применять в случае любых обычных псевдопотенциалов, которые все эрмитовы<sup>1)</sup>. К такому, в частности, относятся представители общего семейства (5.7). В ранних работах [3, 19], относящихся к указанной теореме, рассматривались неэрмитовы операторы. Как мы теперь знаем, именно последнее свойство как раз и обуславливало гладкость псевдоволновой функции и связанную с ней компенсацию псевдопотенциала. Соответственно эти результаты нельзя применять к интересующим нас эрмитовым псевдопотенциалам. Мы докажем, однако, что теорема все-таки применима, при этом выкладки окажутся теми же, что и раньше, но они будут иначе интерпретироваться. На полпути к цели находились Коэн и Хейне в работе [3], чего, однако, нельзя сказать относительно авторов статьи [19].

Начнем с того, что, как и на фиг. 3, добавим к волновой функции  $\psi$  некоторые волновые функции внутренних оболочек  $\psi_c$  с тем, чтобы получить гладкую функцию  $\phi$ :

$$|\phi\rangle = |\psi\rangle + \sum_c \alpha_c |\psi_c\rangle. \quad (6.2)$$

Выберем коэффициенты  $\alpha_c$  с помощью вариационного принципа так, чтобы получить самую гладкую функцию вида (6.2). Для этой цели надо было бы проварьировать величину

$$\frac{\int |\nabla\phi|^2 d\tau}{\langle\phi|\phi\rangle}. \quad (6.3)$$

Однако это несколько неудобно в вычислительном отношении, так как функция  $\phi$  входит и в знаменатель (6.3). Приятнее варьировать функционал

$$I = \frac{1}{2} \int |\nabla\phi|^2 d\tau - E \langle\phi|\phi\rangle. \quad (6.4)$$

При этом получается почти такая же функция, как и в случае (6.3). Действительно, скалярные произведения  $\langle\phi|\phi\rangle$  и  $\langle\psi|\psi\rangle$  отличаются друг от друга лишь на величину порядка 10%, а различие в самой величине  $\langle\phi|\phi\rangle$  для двух слегка разных гладких функций составляет, видимо, около 1%. С помощью формулы Грина первый интеграл в правой части (6.4) преобразуется к виду  $\langle\phi|T|\phi\rangle$ , где  $T$  — оператор кинетической энергии:

$$T = -\frac{1}{2} \nabla^2.$$

<sup>1)</sup> В случае псевдопотенциалов, зависящих от энергии, мы будем последнюю рассматривать как параметр, который считается фиксированным и, следовательно, не нарушает свойства эрмитовости. С другой точки зрения такие псевдопотенциалы можно было бы отнести и к неэрмитовым; мы, однако, не будем здесь этого делать.

Подставляя в (6.4) выражения (6.2) для  $\langle \phi |$  и минимизируя функционал  $I$ , для чего необходимо продифференцировать по  $\alpha_c^*$ , находим

$$\frac{\partial I}{\partial \alpha_c^*} = 0 = \langle \psi_c | T | \phi^A \rangle - E \langle \psi_c | \phi^A \rangle. \quad (6.5)$$

Здесь  $\phi^A$  — та функция  $\phi$ , которая минимизирует функционал (6.4). Вновь подставим сюда выражение (6.2) и решим получающееся уравнение относительно  $\alpha_c$ :

$$\langle \psi_c | T | \psi \rangle + \sum_{c'} \alpha_{c'} \langle \psi_c | T | \psi_{c'} \rangle - E \alpha_c = 0$$

или

$$-\langle \psi_c | V | \psi \rangle - \sum_{c'} \alpha_{c'} \langle \psi_c | V | \psi_{c'} \rangle - (E - E_c) \alpha_c = 0,$$

откуда

$$(E - E_c) \alpha_c = -\langle \psi_c | V | \phi^A \rangle. \quad (6.6)$$

Здесь мы воспользовались равенством  $T = H - V$ , а также тем, что  $\psi_c$  и  $\psi$  суть собственные функции гамильтоннаана. В то время как формула (6.6) дает лишь неявное (хотя и удобное) выражение для коэффициентов  $\alpha_c$  через функцию  $\phi^A$ , предыдущее соотношение представляет собой систему уравнений для  $\alpha_c$ , которую можно решить точно. Все изложенное в равной мере применимо как в случае отдельного рассеивающего центра (т. е. при рассмотрении внешней орбитали атома), так и в случае блоховской функции в кристалле. Рассмотрим теперь одиночный рассеиватель. Подставляя в (6.1) выражение для функции  $|\psi\rangle$ , полученное из (6.2), и пользуясь уравнениями (6.6) для коэффициентов  $\alpha_c$ , находим

$$\begin{aligned} \langle j_l | v | \psi \rangle &= \langle j_l | v | \phi^A \rangle - \sum_c \alpha_c \langle j_l | v | \psi_c \rangle = \\ &= \langle j_l | v | \phi^A \rangle - \sum_c \alpha_c \langle j_l | H - T | \psi_c \rangle = \\ &= \langle j_l | v | \phi^A \rangle - \sum_c \alpha_c (E_c - E) \langle j_l | \psi_c \rangle = \\ &= \langle j_l | v | \phi^A \rangle - \sum_c \langle j_l | \psi_c \rangle \langle \psi_c | v | \phi^A \rangle = \\ &= \int j_l \left[ v \phi^A - \sum_c \langle \psi_c | v \phi^A \rangle \psi_c \right] d\tau. \end{aligned} \quad (6.7)$$

<sup>1)</sup> Как обычно, при варьировании квадратичных функционалов типа (6.4) удобно считать величины  $\phi^*$  и  $\alpha_c^*$  комплексными и варьировать независимо по ним и по  $\phi$  и  $\alpha_c$ .

В ходе преобразований мы действовали оператором  $H$  на функцию  $\psi_c$  справа, а оператором  $T$  — на функцию  $j_l$  слева. Поскольку рассеяние на псевдопотенциале такое же, как и на потенциале  $v$ , выражение (6.1) должно быть справедливым при любых функциях  $v_{ps}$  и  $\phi$ , а выражение (6.7) должно равняться

$$\int i_l v_{ps} \phi d\tau, \quad (6.8)$$

каковы бы ни были псевдопотенциал  $v_{ps}$  и отвечающая ему функция  $\phi$ . Вне области внутренних оболочек второй член в квадратных скобках в (6.7) равен нулю и  $\phi^A = \psi = \phi$ , так что подынтегральные выражения в формулах (6.7) и (6.8) оказываются одинаковыми. Внутри атомного остова, напротив, все выражение в скобках почти равно нулю, поскольку второй член представляет собой в точности разложение функции  $v\phi$  по системе функций  $\psi_c$ . Если бы эта система функций была бесконечной и полной, то выражение в квадратных скобках должно было бы обратиться в нуль тождественно. Существенно, что во внутренней области функции  $\psi_c$  и в самом деле образуют удобную систему, так как волновые функции последовательных оболочек  $\psi_{1s}$ ,  $\psi_{2s}$  и т. д. достигают своих максимумов на все более и более далеких расстояниях от центра, приближаясь к  $R_c$ . Таким образом, вклад внутренних оболочек в выражение (6.7) почти равен нулю; то же должно относиться и к (6.8). Последнее как раз и означает, что псевдопотенциал  $v_{ps}$  там близок к нулю, ибо функция  $\phi$  отлична от нуля и не осциллирует. (Естественно, предполагается, что для псевдопотенциала  $v_{ps}$  во внутренней области не используется нелепое осциллирующее выражение.)

В подтверждение нашего общего результата относительно псевдопотенциала  $v_{ps}$  (или  $V_{ps}$ , если вернуться к случаю твердого тела) докажем его для псевдопотенциала ОПВ:

$$V_{ps}^{\text{ОПВ}} \phi^A = V \phi^A - \sum_c \langle \psi_c | V | \phi^A \rangle \psi_c. \quad (6.9)$$

Согласно (6.7) и (6.2), мы имеем

$$\begin{aligned} V_{ps}^{\text{ОПВ}} | \phi^A \rangle &= V | \phi^A \rangle + \sum_c (E - E_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | V | \phi^A \rangle = \\ &= V | \phi^A \rangle + \sum_c (E - E_c) | \psi_c \rangle \alpha_c. \end{aligned}$$

Равенство (6.9) получается отсюда подстановкой коэффициентов  $\alpha_c$  из (6.6), как в последних строчках выкладок (6.7).

Этим завершается доказательство теоремы о компенсации. Вопрос состоит теперь лишь в степени компенсации в выражении (6.9) и в квадратных скобках в формуле (6.7)<sup>1)</sup>. Чтобы

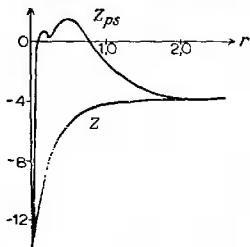
<sup>1)</sup> Рассмотрение этого вопроса можно продолжить и углубить [45].

оценить эту степень, заменим приближенно функцию  $\phi$  константой и сократим на нее равенство (6.9) [или соответственно вынесем ее за скобки в (6.7)]. Иначе говоря, положим

$$V_{ps} \approx V - \sum_c \left( \int \psi_c^* V dr \right) \psi_c. \quad (6.10a)$$

Псевдопотенциал такого вида показан на фиг. 7.

Заслуживает внимания еще один момент. Выражения для почти всех псевдопотенциалов, будь то псевдопотенциал ОПВ  $V_{ps}^{\text{ОПВ}}$  [см. (4.7)] или полулокальный псевдопотенциал вида (5.7), содержат операторы проектирования, выделяющие из



Фиг. 7. Потенциал  $v(r) = Z(r)/r$  для иона  $\text{Si}^{4+}$  и скомпенсированный потенциал (6.10) для компоненты  $l=0$ , представленный в виде  $Z_{ps}(r)/r$ .

Вне атомного остова обе величины  $Z$  и  $Z_{ps}$  равны  $-4$ , что отвечает чисто кулоновскому потенциалу. Следует, однако, обратить внимание на компенсацию (и даже некоторую перекомпенсацию) внутри остова. Особенность вблизи нуля остается, поскольку потенциал в там расходуется, тогда как все функции  $\psi_c$  остаются конечными. Эта особенность, однако, слишком слаба, чтобы играть существенную роль.

функции  $\phi$  компоненты с определенными значениями момента количества движения  $\phi_l$ . Например, отличный от нуля вклад в скалярное произведение  $\langle \psi_c | \phi \rangle$  вносят лишь компоненты  $\phi$ , отвечающие тем же значениям квантовых чисел  $l$  и  $m$ , что и функция  $\psi_c$ : последняя содержит в качестве множителя сферическую гармонику  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ , ортогональную ко всем сферическим гармоникам с отличными индексами. Аналогично в формуле (6.7) в компенсации выражения в скобках участвует только функция  $\psi_c = \psi_{nl}$  с тем же значением  $l$ , что и  $n$  в фазовом сдвиге  $\delta_l$ . Удобно поэтому записывать или представлять себе псевдопотенциал  $V_{ps}$  в виде

$$V_{ps} = \sum_l V_{ps,l} \mathcal{P}_l, \quad (6.11)$$

где оператор  $V_{ps,l}$  действует только на  $l$ -ю компоненту функции  $\phi$ , центрированной около данного атомного центра. Таким образом, мы можем переписать соотношение (6.9) в виде

$$V_{ps}^{\text{ОПВ}} \phi_l^A = V \phi_l^A - \sum_n \langle \psi_{nl} | V \phi_l^A \rangle \psi_{nl}. \quad (6.12)$$

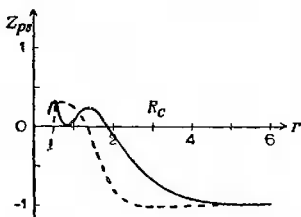
Функция  $\phi_l^A$  здесь приближенно равна  $(\text{const})r^l Y_{lm}(\theta, \phi)$ , так что правильной формой выражения (6.10а) при  $l \neq 0$  будет

$$V_{ps,l} \approx V - \sum_n \left( \int \psi_{nl}^* V r^l Y_{lm} d\tau \right) \psi_{nl} / r^l Y_{lm}. \quad (6.10б)$$

Ясно, что компенсация будет тем полнее, чем больше состояние пмеется во внутренних оболочках, и, наоборот, из выражений (4.7), (6.7) и (6.12) видно, что если в остове нет состояний с данным значением  $l$ , то компенсация не имеет места вообще и электрон «чувствует» полный потенциал. Это и есть условие, о котором мы упоминали при формулировке теоремы о компенсации в начале настоящей главы. В углероде, например, на  $2s$ -электроны действует скомпенсированный псевдопотенциал, а на  $2p$ -электроны — весь истинный потенциал. Действительно, радиальная часть функции  $\psi_{2p}$  не имеет осцилляций, которые можно было бы устранить преобразованием псевдопотенциала. Отсюда следует, что  $2p$ -электроны связаны относительно более сильно, чем  $2s$ -электроны и энергия  $s-p$  промотирования у углерода меньше, чем у других элементов IV группы — кремния, германия, олова и свинца. В результате в углероде легче образуются тетраэдрические направленные валентные связи с конфигурацией  $sp^3$ . Подобным же образом относительно сильно связанные  $3d$ -электроны элементов первого большого периода образуют узкие  $d$ -зоны, способствующие возникновению ферромагнетизма. В элементах второго и третьего больших периодов  $3d$ -электроны связаны несколько слабее. Это приводит к более широким  $d$ -зонам, что менее благоприятно для возникновения ферромагнетизма, но — как и наблюдается — предрасполагает к сверхпроводимости. Напомним, что  $4d$ - и  $5d$ -псевдоволновые функции были сведены в гл. 4 к безузловым функциям типа  $3d$ , а потенциал в области всех  $d$ -оболочек оказался примерно таким же, как и в случае  $3d$ -оболочки: избыток заряда ядра экранируется внутренними электронами. Единственное отличие состоит в том, что центральная область потенциала расширяется вплоть до  $3d$ -орбитали в случае элемента  $4d$ -периода и до  $4d$ -орбитали в случае элемента  $5d$ -периода. Это не оказывает большого влияния на энергию связи  $d$ -электронов, но, как можно заметить, существенно сдвигает положение максимума волновой функции. У никеля, например, последний падает на расстоянии 0,7 ат. ед., а у палладия и платины — на расстоянии 1,3 ат. ед. от ядра. Это обстоятельство непосредственно связано с числом ближайших соседей, участвующих в силу перекрытия в образовании  $d$ -зоны. Заметим еще, что уже одна внутренняя оболочка приводит к существенной компенсации,

так что увеличение их числа сверх единицы не дает сколько-нибудь серьезных изменений.

Рассуждая таким образом, можно понять многие простые физические и химические свойства элементов [3, 5]. Некоторые тенденции в изменении этих свойств при изменении положения в периодической системе элементов обсуждаются в § 10 и 21 статьи II и в § 34 статьи III. Почему, например, энергия ионизации благородных металлов значительно больше, чем щелочных? И те и другие суть одновалентные элементы, в их атомах имеется по одному электрону вне заполненных оболочек. К тому же радиусы атомных остовов калия и золота почти одинаковы; соответственно на основании теоремы о компенсации и



Фиг. 8. Псевдопотенциал вида  $v_{ps} = Z_{ps}(r)/r$ , вычисленный по формуле (6.10а) для калия (сплошная кривая) и золота (пунктирная кривая) [46].

Радиусы атомных остовов  $R_C$  в обоих атомах почти одинаковы ( $R_C \approx 3$  ат. ед.).

модели пустого остова можно было бы ожидать, что  $s$ -состояниям ( $4s$  в случае К и  $6s$  в случае Au) будут отвечать сравнимые энергии. В калии потенциал атомного остова отличен от нуля всюду вплоть до последней заполненной оболочки ( $3p$ ), которая очень близка к последней ( $3s$ ) из внутренних  $s$ -оболочек. Поэтому в псевдопотенциале, действующем на валентный  $s$ -электрон, потенциал остова почти весь скомпенсирован. Напротив, в атоме золота последняя заполненная оболочка есть  $5d$ . Электроны в ней связаны относительно слабо, и она находится несколько дальше от центра, чем последняя из  $s$ -оболочек ( $5s$ ). Соответственно компенсация оказывается неполной, что и приводит к появлению некоторой нескомпенсированной части потенциала атомного остова. Последняя, будучи сосредоточена вблизи границы остова, как раз и несет ответственность за увеличение энергии связи валентного электрона (фиг. 8).

Посмотрим, наконец, в какой мере на самом деле мал псевдопотенциал. Теорема о компенсации утверждает только, что компенсируется потенциал в области внутренних оболочек. Во внешней же области обычно еще остается заметная его часть, в особенности в случае поливалентных элементов. Этот потенциал мал лишь в теоретическом смысле постольку, поскольку

он не создает связанных состояний, и это все, что нам может дать общая теория.

В металлах запрещенные зоны и матричные элементы псевдопотенциала  $\langle k - g | V_{ps} | k - g' \rangle$  часто оказываются довольно малыми — порядка  $0,05 E_F$ . Это, однако, не связано с каким-либо особым видом компенсации, равно как и с наличием относительно плотно упакованных структур или с другими случайными обстоятельствами. В случае полупроводников с более открытой структурой типа алмаза малость потенциала в указанном смысле не имеет места, как это уже отмечалось в гл. 4.

## 7. ДРУГИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ

Мы уже познакомились почти со всеми псевдопотенциалами, обычно используемыми на практике, а именно с псевдопотенциалами ОПВ, ППВ, ККРЗ [формула (5.13)], с «модельным потенциалом» [формула (5.16)] и с приближением модели «пустого острова». В работах [47, 48] модельный потенциал был оптимизирован путем подбора своих радиусов  $R_M$  для каждого значения  $l$  так, чтобы выполнялось условие  $A_l = Z/R_M$ . Это исключает разрывы непрерывности псевдопотенциала в пространстве координат и, следовательно, приводит к максимально быстрому убыванию матричных элементов  $V_{ps, gg'}$  с ростом аргументов  $g, g'$ .

В работах [10, 11, 49, 50] и, вероятно, некоторых других рассматривалось соотношение между псевдопотенциалами ППВ и ККРЗ, выраженными через фазовые сдвиги. В результате удалось построить семейство сходных псевдопотенциалов, самым широким из которых является, вероятно, класс псевдопотенциалов, рассмотренный в работе [22]. Вопрос о том, какой из этих псевдопотенциалов обеспечивает лучшую сходимость, все еще обсуждается [22, 51]. Ллойд [10] построил семейство псевдопотенциалов, которые, будучи преобразованными подобно псевдопотенциалу ККРЗ, приводят к секулярному уравнению типа ККР [15, 16] в представлении момента количества движения. Был указан<sup>1)</sup> еще один способ применения фазовых сдвигов в задаче об электронной структуре.

При использовании методов, основывающихся на фазовых сдвигах, мы сталкиваемся с двумя вопросами. Первый из них связан с определением фазового сдвига. Этой проблемы не возникает, если, исходя из заданного потенциала, рассчитать радиальные волновые функции  $\mathcal{R}_l$  [формула (3.2)], их логарифмические производные  $L_l$  [формула (5.3)] и подставить последние в выражение (3.56) для  $V_{ps, gg'}^{\text{ППВ}}$  или в формулу (5.13) для

<sup>1)</sup> См. работу [52] и указанные в ней ссылки.

$V_{ps, gg'}^{KKP3}$ . Но если нам понадобится выразить величину  $L_l$  через фазовый сдвиг  $\delta_l$ , то возникает второй вопрос: какое значение аргумента  $\chi$  следует взять для плоской волны (5.1), связанной с функцией  $\mathcal{R}_l$ ? Иными словами, какое начало отсчета энергии мы выбираем, полагая  $E = 1/2\chi^2$ ? Для одиночного рассеивающего центра за нуль следовало бы принять просто значение потенциала вдали от рассеивателя; в случае твердого тела, однако, такого очевидного условия нет. Можно было бы принять за нуль значение потенциала в точке посередине между двумя атомами, хотя оно оказывается несколько различным для разных направлений, так что потребовалась бы какая-то приближенная процедура усреднения. Может быть, разумнее выбрать в качестве начала отсчета энергии среднее по ячейке значение потенциала (это было бы близко к дну зоны в приближении ПСЭ). Второй вопрос касается значения фриделевской суммы [15]

$$\mathcal{Z} = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \delta_l \quad (7.1)$$

для «избыточного заряда  $\mathcal{Z}$ , наведенного потенциалом». Если мы рассматриваем произвольное расположение атомов или позволяем им двигаться, участвовать в колебаниях решетки, то в силу условия электрической нейтральности каждый ион должен увлекать за собой определенное число электронов  $z$ , равное его заряду. Таким образом,  $\mathcal{Z} = z$ . Этот результат справедлив, несмотря на то, что нейтральные псевдоатомы сильно перекрываются друг с другом, благодаря чему трактовка, данная в гл. 5 и основанная на представлении о неперекрывающихся сферах (фиг. 2), оказывается совершенно неприменимой. Однако в покоящейся плотно упакованной решетке металла сумма Фриделя  $\mathcal{Z}$  практически равна нулю, коль скоро за начало отсчета энергии принять уровень вблизи среднего значения псевдопотенциала. Начнем с рассмотрения свободного электронного газа на фоне равномерно распределенного положительного заряда (величины  $z$  на объем атомной ячейки  $\Omega$ ). Пусть теперь размазанный положительный заряд конденсируется в ионы. При этом в элементарной ячейке не появляется никакого *добавочного* заряда сверх уже имеющегося там заряда  $z$  электронов (§ 17 статьи III).

Можно обобщить форму ОПВ, построив общий эрмитов псевдопотенциал

$$V_{ps} = V + \sum_{c, c'} A_{cc'} |\psi_c\rangle \langle \psi_{c'}|, \quad (7.2)$$

где  $A_{cc'}$  — некоторая эрмитова матрица. Непосредственно видно, что собственные функции задачи с таким псевдопотенциа-

лом суть *несглаженные* волновые функции  $|\psi\rangle$ . Надлежащим выбором элементов  $A_{cc'}$  можно добиться столь же хорошей сходимости ряда для энергии, сколь и в методе ОПВ [21], хотя для описания самой волновой функции здесь потребовалось бы около  $10^6$  членов! Выражение, используемое в методе ОПВ, представляет собой лишь весьма частный случай формулы (7.2). Действительно, к числу собственных функций относится не только  $|\psi\rangle$ , но и все функции  $|\psi_c\rangle$ , отвечающие той же энергии  $E$ . В силу этого вырождения любая линейная комбинация функций (6.2) также есть собственная функция, принадлежащая энергии  $E$ , что и позволяет построить гладкую функцию  $\phi$ .

Более широкий класс неэрмитовых псевдопотенциалов определяется выражением [19]

$$V_{\text{ОШ}} = V + \sum_c |\psi_c\rangle \langle F_c|, \quad (7.3)$$

где коэффициенты  $F_c$  совершенно произвольны. Здесь гладкость волновой функции можно обеспечить за счет неэрмитовости, подбирая должным образом величины  $F_c$ . Так, псевдопотенциалу Остина, на мысль о котором наводят равенства (6.7) и (6.9), соответствует выражение

$$\langle F_c| = \langle \psi_c| V.$$

В работах [21, 22] рассматривались псевдопотенциалы в более широком интервале энергий (0—500 эВ), интересном при изучении дифракции электронов низких энергий (ДЭНЭ) на поверхностях кристаллов. Построение ОПВ (фиг. 3) становится недостаточно удовлетворительным при такой энергии  $\langle \psi_c| T | \psi_c\rangle$ , когда длина падающей волны оказывается сравнимой с периодами осциллирующей волновых функций внешних заполненных оболочек. Подходящую форму псевдопотенциала типа (7.2) можно получить, полагая

$$\bullet A_{cc'} = -E_c \delta_{cc'}.$$

Для зоны проводимости это приводит к псевдопотенциалу ОПВ, если энергия  $E \approx 0$ . Методы, основанные на использовании фазовых сдвигов, потребовали бы перехода к большим значениям  $l$ , при этом радиус  $R$  надо подбирать (в соответствии со значением энергий) так, чтобы избежать нулей функции  $\mathcal{R}_l(r)$  и  $j_l(xr)$ .

В заключение отметим совершенно новое направление в теории псевдопотенциалов, начатое в работах [53, 55]. До сих пор основное внимание обращалось на хорошую сходимость решений секулярного уравнения. Андерсон же предложил использовать возможность свободного выбора псевдопотенциала (7.3) для других целей, в частности для того, чтобы привести секулярное уравнение к простому и изящному виду, характерному для

метода ЛКАО. Уравнение выглядит при этом так, как если бы мы имели базисную систему ортогональных атомных функций, хотя на самом деле эти функции отнюдь не ортогональны.

Мы умышленно ограничились здесь лишь краткими замечаниями, ибо математически более строгая и полная трактовка различных псевдопотенциалов дана Займаном [2].

## 8. ОРТОГОНАЛИЗАЦИОННАЯ ДЫРКА И НЕЛОКАЛЬНОСТЬ

Для расчета энергетических уровней достаточно решить секулярное уравнение, построенное с помощью псевдопотенциала. Волновых функций при этом можно вовсе не касаться. Они, однако, необходимы для вычисления почти всего остального, например матричных элементов для оптических переходов. Псевдоволновая функция  $\phi$  находится из системы секулярных уравнений; к ней можно добавить осцилляцию во внутренней области, пользуясь формулой (4.6), и тем самым получить хорошее приближение для самой функции  $\phi$ . Чтобы сделать что-нибудь лучше, надо обратиться уже к полному расчету по методу ППВ. Конечно, от обстоятельства зависит, сколь существенны физически будут эти осцилляции. При расчете оптических свойств они обычно не слишком важны, за исключением натрия, электроны которого ведут себя почти как газ свободных частиц, так что соответствующие матричные элементы равны нулю.

К числу самых важных величин, до известной степени зависящих от внутренних осциллирующей волновой функции, относится электронная плотность. Эта характеристика существенна при описании экранирования псевдоионов (гл. 5) и при вычислении полной энергии связи (§ 12 статьи III). Поскольку среднее значение функции  $\sin^2 x$  равно  $1/2$ , следует ожидать, что плотность заряда электронов проводимости  $\rho$  в пределах атомного остова будет составлять примерно половину этой величины во внешней области. Это и есть *ортогонализационная дырка*: как мы видим, принцип запрета проявляется не только в пространстве квантовых чисел! Фактически электронная плотность  $\rho$  во внутренней области даже несколько меньше, чем указанное только что значение, так как убывает и сама амплитуда функции  $\phi$  (пропорционально  $|V|^{-1/4}$  в приближении ВКБ). Поскольку радиус внутренней оболочки составляет обычно примерно половину атомного радиуса ( $a$  объем —  $1/8$  атомного объема), плотность электронов  $\rho$  в остальной части ячейки должна на 5—10% превышать свое среднее значение, иначе говоря, она оказывается там больше, чем получилась бы при вычислении с помощью псевдоволновых функций.

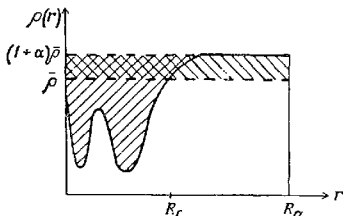
Пусть функция  $\phi$  нормирована на единицу. Тогда, пользуясь формулой (4.6), легко убедиться, что соответствующая приближенная нормированная волновая функция  $\psi$  имеет вид

$$\psi = \phi - \frac{\sum_c \langle \psi_c | \phi \rangle \psi_c}{\left[1 - \sum_c |\langle \psi_c | \phi \rangle|^2\right]^{1/2}}. \quad (8.1)$$

Дефицит заряда во внутренней области  $z\alpha$  определяется согласно фиг. 9. На основании формулы (8.1) мы имеем

$$\alpha = \left[1 - \sum_c |\langle \psi_c | \phi \rangle|^2\right]^{-1} - 1 \approx \sum_c |\langle \psi_c | \phi \rangle|^2. \quad (8.2)$$

В работе [47] было показано, что величину  $\alpha$  можно связать с энергетической зависимостью псевдопотенциала, если задать



Фиг. 9. Плотность заряда в атомной ячейке.

Площади, заштрихованные налево и направо, обе содержат по  $\phi z$  электронов. Средняя плотность  $\bar{\rho}$  равна  $z/\Omega$ .

его формулой типа (5.7) с параметрами, зависящими от энергии. Именно, согласно работе [47],

$$\alpha z = \sum_{k < k_F} \langle \phi | \frac{\partial V_{ps}}{\partial E} | \phi \rangle, \quad (8.3)$$

где функция  $\phi$  нормирована равенством (4.6), а не (8.1), т. е. так, чтобы вне остова она совпадала с функцией  $\psi$ . Непротивительное рассуждение позволяет усмотреть тесную связь формулы (8.3) с правилом сумм Фриделя. Действительно, вывод последнего [15] основан на том, что каждое состояние приводит к появлению избыточного заряда, пропорционального величине

$$\sum_l (2l + 1) \frac{d\eta_l}{dE}. \quad (8.4)$$

Выражение (8.4) остается одним и тем же как для истинного потенциала, так и для псевдопотенциала, поскольку отвечающие им фазы отличаются на целое кратное  $\pi$ , что не меняет значения производной в (8.4). Как же получается формула (8.3)? Вывод правила сумм Фриделя начинают с дифференцирования по энергии  $E$  уравнения Шредингера

$$[T + v] \psi(E) = E\psi(E). \quad (8.5a)$$

Это дает

$$[T + v] \frac{\partial \psi}{\partial E} = \psi + E \frac{\partial \psi}{\partial E}. \quad (8.6a)$$

После умножения (8.6a) на  $\psi^*$  первый член в правой части будет равен  $\psi^* \psi$ , что в конечном счете и дает заряд, притягиваемый данным полем. В случае псевдопотенциала, зависящего от энергии, дифференцирование уравнения

$$[T + v(E)] \phi(E) = E\phi(E) \quad (8.5b)$$

дает

$$[T + v] \frac{\partial \phi}{\partial E} + \frac{\partial v}{\partial E} \phi = \phi + E \frac{\partial \phi}{\partial E}. \quad (8.6b)$$

В левой части равенства (8.6b) содержится дополнительное слагаемое, которое после умножения на  $\phi^*$  приводит к выражению (8.3). Итак, мы приходим к выводу, что *всякий раз, когда полная плотность заряда вычисляется с помощью псевдолокальных функций* ( $\sum |\phi|^2$ ), *истинная плотность*  $\sum |\psi|^2$  *получается в результате удаления части заряда*  $z\alpha$  *из области остова и добавления ее во внешнюю область* (фиг. 9). Как уже указывалось, типичное значение величины  $z\alpha$  составляет около 0,1 [формула (7.16) и табл. 1 статьи III]. Интересно, что у бериллия коэффициент  $\alpha$  отрицателен. Это обусловлено отсутствием в остове  $p$ -состояний, к которым волновая функция должна была бы быть ортогональна. В результате имеет место не выталкивание, а притяжение заряда. Если подставить в выражение (8.3) псевдопотенциал ОПВ (4.4), то вновь получится результат (8.2). С другой стороны, подстановка псевдопотенциала (7.2) дает нулевой результат, чего и следовало ожидать, ибо в данном случае  $\phi = \psi$ .

Мы уже несколько раз отмечали, что псевдопотенциалы представляют собой *нелокальные операторы* в смысле, указанном в приложении А к статье II. Следовательно, помимо энергии матричные элементы псевдопотенциала  $\langle K | V_{ps} | K' \rangle$  зависят еще от трех переменных:  $|K|$ ,  $|K'|$  и  $G = |K - K'|$ . Такова цена, которую мы платим за все преимущества псевдопотенциалов. Матричные элементы обычных потенциалов зависят только от  $G$ . Но и для псевдопотенциалов эта зависимость наиболее важная. В точных и детальных расчетах, однако, зависимость от всех че-

тырех переменных весьма неудобна. В этой связи широко используется *аппроксимация сферы Ферми*. В ряде случаев физически наиболее важны матричные элементы, взятые между состояниями, находящимися вблизи сферы Ферми. Положив поэтому

$$K = K' = k_F, \quad E = E_F, \quad (8.7)$$

мы остаемся лишь с одним аргументом  $G$ . Такое приближение вполне достаточно, например, при рассмотрении формы поверхности Ферми (§ 2 статьи II). Оно, однако, становится менее удовлетворительным при расчете фононного спектра или при сравнении энергий различных кристаллических структур, т. е. когда приходится иметь дело с полной энергией всей системы электронов (§ 11 статьи III). Условие (8.7) часто используют также для графического представления теоретически рассчитанных псевдопотенциалов. При этом не делается никаких упрощений, и псевдопотенциалы, вычисленные, например, с помощью модельного потенциала [36—38], рассчитываются в рамках нелокальной теории. Функцию четырех переменных очень трудно изобразить графически или представить в табличном виде!

### 9. ПОГРЕШНОСТИ

Хотя само по себе представление о псевдопотенциалах возникает в результате точного математического преобразования уравнения Шредингера, при практическом их использовании могут вкратиться различные погрешности и аппроксимации. Так, в случае нелокального псевдопотенциала может (хотя и не обязана) использоваться «аппроксимация сферы Ферми» (гл. 8). В методах ППВ и ККРЗ потенциал в области между сферами часто считают постоянным; это делается, однако, только для того, чтобы избежать лишней вычислительной работы. В методе ОПВ волновые функции внутренних оболочек  $\psi_c$  должны быть собственными функциями того же гамильтониана, который берется и для вычисления функции  $\psi$ ; при этом использование табличных функций  $\psi_c$  может оказаться не вполне корректным. Преимущество метода ОПВ состоит в том, что его можно использовать и в случае суперпозиции (2.5) перекрывающихся атомных потенциалов — лишь бы это перекрытие не было существенно в области атомных остовов.

В задаче о расчете зонной структуры, а также в ряде других расчетов труднейший пункт состоит в нахождении самосогласованного потенциала, учитывающего обмен и корреляцию. Например, степень корреляции между электроном проводимости и внутренними электронами зависит от величины экранирования,

вызванного другими электронами проводимости. Один из возможных путей здесь основан на использовании сравнительно грубого, но весьма успешно действующего «рецепта», предложенного группой Слэтера и описанного в книге [9].

В случае непериодических металлов наиболее тонкий и, вероятно, самый точный подход состоит в вычислении псевдопотенциала голых ионов, экранируемых электронным газом. В гл. 5 уже отмечалось, что учет самосогласования, обмена и корреляции можно выполнить с высокой степенью точности, но экранировка вводится только в первом, линейном приближении. Хотя этот вопрос детально не исследовался, можно думать, что такая схема довольно хороша для чистых металлов и идеальных кристаллов, поскольку псевдопотенциалы не имеют даже такой особенности в начале координат, как у экранированного кулоновского потенциала. Этот подход можно распространить также на случай полупроводников (§ 19 статьи III). При этом, однако, всякий раз вводится предположение об аддитивности: принимается, что полный псевдопотенциал равен псевдопотенциалу данного иона плюс истинный потенциал электронов проводимости (валентных) и остальных экранированных ионов. Такой метод не является строгим, ибо процедура перехода к псевдопотенциалу, вообще говоря, нелинейна. Он, однако, будет точным, если добавленный потенциал постоянен в пространстве, ибо это эквивалентно просто сдвигу начала отсчета энергии. Атомный остов обычно достаточно мал и расположен симметрично, так что добавочный потенциал внутри него примерно постоянен; влияние же положительных и отрицательных флуктуаций потенциала относительно среднего его значения почти полностью компенсируется, в чем можно убедиться с помощью вариационного принципа для фазовых сдвигов [56]. Наконец, некоторая неопределенность возникает при переходе от энергии электрона в металле к энергии его относительно свободного иона. Действительно, при этом необходимо зафиксировать значения всех параметров, зависящих от энергии (включая и аргумент  $E$  в псевдопотенциале  $V_{ps}^{опв}$ ). Трудности, связанные с учетом обмена и корреляций с электронами внутренних оболочек, сводятся к минимуму, если псевдопотенциал иона «подогнать» под наблюдаемые энергетические уровни свободных ионов, как это делается в методе Абаренкова [17, 18, 36—38].

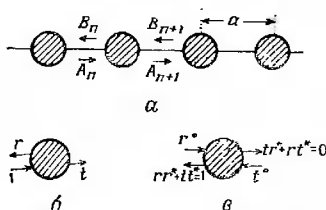
Тем не менее ошибки порядка 0,01 ат. ед. видимо, пока остаются даже в самых тщательных расчетах. Интересно было бы знать, чего стоило бы еще их уменьшить. В связи с этим думают о псевдопотенциалах, подогнанных под экспериментальные данные (это и есть предмет статьи II); такой подход, однако, влечет за собой свою цель трудностей, возникающих в основном из-за того, что эксперимент не дает достаточной информации

для исчерпывающего определения псевдопотенциала — функции четырех переменных! Требуется поэтому разумный компромисс между подгонкой и строгой теорией.

### Приложение

#### Линейная цепочка черных ящиков

Цель этого приложения — показать, как можно в одномерном случае точно решить задачу о распространении волны вдоль цепочки рассеивающих центров (изображенных в виде черных ящиков



Фиг. 10. а — распространение волны вдоль цепочки рассеивающих центров, рассматриваемых как черные ящики; б — к определению коэффициентов отражения и пропускания; в — обращенная во времени фиг. б.

ящиков на фиг. 10, а), задавая только характеристики рассеяния на них. Мы будем считать известными значения коэффициентов отражения  $r$  и прохождения  $t$  (фиг. 10, б). Здесь не требуется ни высокой теории, ни какой-либо информации о том, что делается внутри черных ящиков. Этот пример ясно иллюстрирует основную тему настоящего обзора: зонная структура определяется характеристиками рассеяния электронов в данном поле, а отнюдь не деталями вида потенциальной энергии самими по себе. Такой подход характерен и для современной теории переходных металлов<sup>1)</sup>. В конце мы увидим, что, считая коэффициент  $r$  малым, можно вернуться к приближению почти свободных электронов.

Сначала придется вывести два соотношения между величинами  $r$  и  $t$ . Первое из них есть условие сохранения числа частиц при упругом рассеянии:

$$|r|^2 + |t|^2 = 1. \quad (\text{П.1})$$

<sup>1)</sup> См., например, работы [4, 57] и данные там ссылки.

Второе следует из условия инвариантности теории при обращении знака времени. Пусть функция  $\psi(x)$  изображает какую-нибудь бегущую волну, проходящую через один черный ящик. Иначе говоря, пусть она отвечает произвольной комбинации амплитуд и фаз волн, падающих слева и справа. Мы имеем

$$(T + V)\psi(x) = E\psi(x). \quad (\text{П.2})$$

Запишем комплексно-сопряженное уравнение

$$(T + V)\psi^*(x) = E\psi^*(x). \quad (\text{П.3})$$

Оно определяет новое решение, отвечающее той же энергии  $E$ : любая волна  $\exp(ikx)$ , бегущая направо, переходит в волну  $\exp(-ikx)$ , бегущую налево, и наоборот. Поэтому функция  $\psi^*(x)$  представляет собой волну, обращенную во времени. На фиг. 10, в показано решение, приведенное на фиг. 10, б, но обращенное во времени: падающие волны (с амплитудами  $r^*$  и  $t^*$ ) комбинируются так, что налево распространяется волна единичной амплитуды, а волна, которая могла бы распространяться направо, полностью гасится в результате интерференции. Учитывая коэффициенты отражения и прохождения для падающих волн  $r^*$  и  $t^*$ , получаем

$$rr^* + tt^* = 1$$

и

$$tr^* + rt^* = 0. \quad (\text{П.4})$$

Первое равенство совпадает с уравнением (П.1), а равенство (П.4) представляет собой искомое второе соотношение. Отметим попутно, что его можно переписать в виде

$$\frac{r}{r^*} = -\frac{t}{t^*}. \quad (\text{П.5})$$

Отсюда следует, что коэффициенты  $r$  и  $t$  сдвинуты по фазе на  $90^\circ$ . Таким образом, коэффициент  $t$  определяет коэффициент  $r$  (может быть, с точностью до знака), и наоборот. Заметим, что мы считали потенциал в области черного ящика симметричным, в противном случае выкладки оказались бы более громоздкими.

Рассмотрим теперь распространение некоторой произвольной волны вдоль цепочки (фиг. 10, а). Примем, что в пространстве между черными ящиками имеется малая область, в которой потенциал остается постоянным (эта область может быть бесконечно малой, и в конце вычислений ее размер можно устремить к нулю). Примем это значение потенциала за начало отсчета энергии. В любой точке этой области волну можно описать выражением

$$A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad (\text{П.6})$$

т. е. представить в виде суммы плоских волн, бегущих налево и направо; при этом в принятых нами единицах <sup>1)</sup>

$$E = \frac{1}{2} \kappa^2. \quad (\text{П.7})$$

Амплитуды расходящихся волн  $B_n$  и  $A_{n+1}$  по обе стороны от  $n$ -го черного ящика (фиг. 10, а) определяются амплитудами падающих волн  $A_n, B_{n+1}$ :

$$B_n = RA_n + TB_{n+1}, \quad A_{n+1} = TA_n + RB_{n+1}. \quad (\text{П.8})$$

Мы написали здесь  $R$  и  $T$  вместо  $r$  и  $t$ , дабы подчеркнуть необходимость следить за выбором начала координат. Вводя коэффициенты  $r$  и  $t$ , разумно принять центр черного ящика за начало отсчета фаз падающей и рассеянной волн. Однако в случае волны, заданной формулой (П. 6), удобнее выбрать в качестве начала координат точку посредине между двумя рассеивающими центрами. Очевидно, в выражении (П. 8) соответствующие точки оказываются различными для волн, распространяющихся налево и направо. Отсюда возникает дополнительная длина пробега  $a$ , равная расстоянию между центрами

$$R = r \exp(ixa), \quad T = t \exp(ixa). \quad (\text{П.9})$$

Ясно, что коэффициенты  $R$  и  $T$  удовлетворяют тем же соотношениям (П. 1) и (П. 4), что и коэффициенты  $r$  и  $t$ . Заметим еще, что формулы (П. 9) не означают предположения о свободном прохождении волн через черный ящик; они представляют собой не более чем математическое следствие различного выбора начала координат для волн вида  $\exp(\pm ixa)$ .

Вспомним теперь теорему Блоха:

$$\begin{vmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{vmatrix} = X \begin{vmatrix} A_n \\ B_n \end{vmatrix}, \quad (\text{П.10})$$

где через  $X$  обозначен множитель

$$X = \exp(ixa). \quad (\text{П.11})$$

С другой стороны, можно искать непрерывные решения в виде волн, которые одинаково «выглядят» в каждой из ячеек (т. е. имеют постоянное отношение амплитуд  $A/B$  при переходе от одной ячейки к другой. Появляется лишь дополнительный постоянный фазовый множитель  $X$ . Подставляя выражения для  $A_{n+1}$  и  $B_{n+1}$  из (П. 10) в формулы (П. 8), получаем

$$RA_n + (TX - 1)B_n = 0, \quad (T - X)A_n + RXB_n = 0. \quad (\text{П.12})$$

<sup>1)</sup> См. примечание 1 на стр. 12.

Исключая отсюда амплитуды  $A_n$  и  $B_n$ , приходим к секулярному уравнению

$$R^2 X - (TX - 1)(T - X) = 0,$$

или

$$X^2 - \frac{T^2 - R^2 + 1}{T} X + 1 = 0. \quad (\text{П.13})$$

Выражение в скобках можно упростить с помощью соотношений (П. 1) и (П. 4):

$$\begin{aligned} \frac{T^2 - R^2 + 1}{T} &= \frac{TTT^* - RRT^*}{TT^*} + \frac{1}{T} = \frac{TTT^* + RRT^*}{TT^*} + \frac{1}{T} = \\ &= \frac{1}{T^*} + \frac{1}{T} = 2 \operatorname{Re} \left( \frac{1}{T} \right), \end{aligned} \quad (\text{П.14})$$

где символ  $\operatorname{Re}$  обозначает вещественную часть. Итак,

$$X^2 - 2 \operatorname{Re} \left( \frac{1}{T} \right) X + 1 = 0. \quad (\text{П.15})$$

При данном значении  $T$  это уравнение определяет два значения  $X$ ; иначе говоря, данной энергии отвечают два значения волнового числа  $k$ . Закон дисперсии получается здесь в виде зависимости  $k(E)$ ; ее, однако, легко преобразовать к обычной форме  $E(k)$ .

Мы достигли, таким образом, своей главной цели: вычисления закона дисперсии через характеристики рассеяния. Действительно, коэффициент  $r$  определяет величины  $t$  и  $T$ . Далее мы лишь наметим, как можно получить и некоторые другие результаты обычной зонной теории. Корни уравнения (П. 15) должны удовлетворять соотношению

$$X_1 X_2 = 1, \quad (\text{П.16})$$

если эти корни комплексно-сопряженные, т. е.

$$X_2 = X_1^*,$$

то

$$X_1 X_1^* = 1,$$

и они должны иметь вид

$$X_1 = \exp(ika), \quad X_2 = \exp(-ika), \quad (\text{П.17})$$

причем, как и ожидалось, величина  $k$  вещественна. Эти решения отвечают обычным зонам  $E(k)$ , причем число  $k$  определяется через  $X$  лишь по модулю  $2\pi/a$ , т. е. в схеме приведенных зон. Для некоторых значений энергии корни уравнения (П. 15) могут оказаться вещественными, при этом, согласно (П. 16), их можно записать в одной из двух форм:

$$X_1 = \exp(\mu a), \quad X_2 = \exp(-\mu a) \quad (\text{П.18a})$$

или

$$X_1 = -\exp(\mu a), \quad X_2 = -\exp(-\mu a). \quad (\text{П.18б})$$

Здесь  $\mu$  — вещественное число. Это затухающие решения, отвечающие запрещенным энергетическим зонам; их можно записать в стандартной форме (П. 11), если ввести комплексные числа  $k$ :

$$k = \pm i\mu \quad \text{или} \quad k = \frac{\pi}{a} \pm i\mu. \quad (\text{П. 19})$$

Если бы эти волны переносили какой-нибудь ток, то условие его сохранения было бы нарушено, поскольку амплитуда волны убывает. Поэтому такая волна должна быть полностью стоячей в каждой ячейке, причем

$$\left| \frac{A}{B} \right| = 1. \quad (\text{П. 20})$$

Равенство (П. 20) легко доказать непосредственно. Действительно, будем исходить из выражений (П. 8) и (П. 10). Прделав преобразование типа (П. 14), запишем соотношения (П. 12) в более симметричном виде

$$\left( X - \frac{1}{T^*} \right) A_n - \frac{R}{T} B_n = 0, \quad \frac{R}{T} A_n + \left( X - \frac{1}{T} \right) B_n = 0, \quad (\text{П. 21})$$

отсюда

$$\frac{A_n}{B_n} = \frac{R/T}{X - 1/T^*} = - \frac{X - 1/T}{R/T}, \quad \left( \frac{A_n}{B_n} \right)^2 = - \frac{X - 1/T}{X - 1/T^*}. \quad (\text{П. 22})$$

Если величина  $X$  вещественна, то в числителях и знаменателях (П. 22) стоят комплексно-сопряженные величины, откуда и следует равенство (П. 20). Заранее ясно, что падающая волна на полубескопечную цепочку волна с энергией, отвечающей запрещенной зоне, должна полностью отразиться. Так, например, обстоит дело в случае дифракции медленных электронов на поверхности кристалла.

Чтобы изобразить закон дисперсии, вытекающий из уравнения (П. 15), построим график  $\text{Re}(1/T)$  как функцию энергии или, лучше, как функцию волнового числа  $k$  [см. (П. 7)]. Если функция

$$t = |t| \exp(i\phi) \quad (\text{П. 23})$$

медленно меняется с энергией, то за изменение  $T$  в основном ответствен дополнительный фазовый множитель (П. 9), при этом график функции

$$\text{Re}\left(\frac{1}{T}\right) = |t|^{-1} \cos(\kappa a - \phi) \quad (\text{П. 24})$$

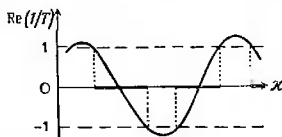
имеет вид, показанный на фиг. 11. Если

$$-1 \leq \text{Re}\left(\frac{1}{T}\right) \leq 1, \quad (\text{П. 25})$$

то корни  $X$  оказываются типа (П. 17); поскольку  $|t| < 1$ , мы всегда получаем здесь сплошную разрешенную зону для значений  $k$  в пределах от 0 до  $\pm \pi/a$ . Рассматриваемые корни удобнее всего найти, полагая, согласно (П. 15) и (П. 17),

$$\cos ka = \operatorname{Re} \left( \frac{1}{T} \right). \quad (\text{П. 26})$$

В случае когда величина  $|t|^{-1}$  лишь немного превосходит единицу, т. е. когда коэффициент  $r$  мал, из формул (П. 17) и (П. 24) следует, что  $k \approx \kappa \pmod{2\pi/a}$ . В запрещенной зоне



Фиг. 11. Закон дисперсии, построенный по формулам (П. 7) и (П. 26).

Участки оси  $\kappa$ , выделенные жирной линией, отвечают разрешенным энергетическим зонам.

при энергии  $\kappa_0$  функция (П. 24) превосходит по модулю единицу (фиг. 11). Здесь можно приближенно записать равенства (П. 24) и (П. 26) в виде

$$\operatorname{Re} \left( \frac{1}{T} \right) = \cos \kappa a \approx \frac{\cos(\kappa - \kappa_0) a}{1 - \frac{1}{2} |r|^2}. \quad (\text{П. 27})$$

Краям запрещенной зоны отвечает значение  $\operatorname{Re}(1/T) = 1$ , откуда

$$E = \frac{1}{2} \kappa_0^2 \pm \frac{\kappa_0 |r|}{a}. \quad (\text{П. 28})$$

При обращении в нуль коэффициента отражения исчезает и запрещенная зона — в полном соответствии с представлением о брэгговском отражении. Итак, мы вернулись к приближению почти свободных электронов, исходя из представления о слабом рассеянии, а не о слабом потенциале. Если, с другой стороны, коэффициент  $r$  проходит через острый резонанс, то фаза коэффициента прохождения  $t$ , как обычно, испытывает резкий скачок — почти на  $\pi$ , и мы получаем узкую зону, пересекающую зоны почти свободных электронов. Так обстоит дело в переходных металлах<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 47.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
2. *Ziman J. M.*, Sol Stat. Phys., **26** (1971). (Имеется перевод: Дж. Займан, Вычисление блоховских функций, изд-во «Мир», М., 1973.)
3. *Cohen M. H., Heine V.*, Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
4. *Heine V.*, в книге: «The Physics of Metals», Vol. I, Cambridge, Univ. Press, London—New York, 1968, Ch. 1. (Имеется перевод: «Физика металлов. I. Электроны», под ред. Дж. Займана, изд-во «Мир», М., 1972.)
5. *Austin V. J., Heine V.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 928 (1966).
6. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **51**, 846 (1937).
7. *Herring C.*, Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
8. *Herring C., Hill A. G.*, Phys. Rev., **58**, 132 (1940).
9. *Loucks T.*, Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
10. *Lloyd P.*, Proc. Phys. Soc., **86**, 825 (1965).
11. *Rubio J., Garcia-Moliner F.*, Proc. Phys. Soc., **91**, 739; **92**, 206 (1967).
12. *Herring C.*, Proc. Conf. Photoconductivity, Atlantic City, 1954 (eds. R. Breckenridge et al.), Wiley, New York, 1956.
13. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **112**, 685 (1958).
14. *Antoncik E.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **10**, 314 (1959).
15. *Ziman J. M.*, Principles of the Theory of Solids, Cambridge Univ. Press., London—New York, 1964. (Имеется перевод: Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, изд-во «Мир», 1966.)
16. *Ziman J. M.*, Proc. Phys. Soc., **86**, 337 (1965).
17. *Abarenkov I. V., Heine V.*, Phil. Mag., **12**, 529 (1965).
18. *Heine V., Abarenkov I. V.*, Phil. Mag., **9**, 451 (1964).
19. *Austin B. J., Heine V., Sham L. J.*, Phys. Rev., **127**, 279 (1962).
20. *Johnson K. H.*, Phys. Rev., **150**, 429 (1966).
21. *Pendry J. B.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C1**, 1065 (1968).
22. *Pendry J. B., Capart G.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C2**, 841 (1969).
23. *Ashcroft N. W.*, Phys. Lett., **23**, 48 (1966).
24. *Sham L. J.*, Proc. Phys. Soc. (London), **78**, 895 (1961).
25. *Sham L. J.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1963.
26. *Sham L. J.*, Proc. Roy. Soc., **A283**, 33 (1965).
27. *Ziman J. M.*, Phil. Mag., **6**, 1013 (1961).
28. *Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M.*, Phil. Mag., **7**, 865 (1962).
29. *Harrison W.*, Phys. Rev., **129**, 2503, 2512 (1963).
30. *Cohen M. H., Erenreich H.*, Phys. Rev., **115**, 786 (1965).
31. *Cohen M. H., Phillips J. C.*, Phys. Rev., **124**, 1818 (1961).
32. *Cohen M. H.*, Journ. Phys. Rad., **23**, 643 (1962).
33. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
34. *Blandin A.*, в сб. «Phase Stability in Metals and Alloys» (eds. P. S. Rudman et al.), McGraw-Hill, New York, 1966, p. 115. (Имеется перевод: А. Бландин, Устойчивость фаз в металлах и сплавах, изд-во «Мир», 1971.)
35. *Blandin A., Friedel J., Saada G.*, Proc. Toulouse Conf. Dislocations, Journ. Phys., **C3**, 128 (1966).
36. *Animalu A. O. E., Heine V.*, Phil. Mag., **12**, 1249 (1965).
37. *Animalu A. O. E.*, Proc. Roy. Soc., **294**, 376 (1966).
38. *Weaire D.*, Proc. Phys. Soc., **92**, 956 (1967).
39. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **118**, 1182 (1960).
40. *Ashcroft N. W.*, Phil. Mag., **8**, 2055 (1963).
41. *Brust D.*, Phys. Rev., **134**, A1337 (1964).
42. *Schiff L. I.*, Quantum Mechanics, 2nd ed., New York, 1955, Ch. V. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957.)

43. *Shaw R. W., Jr.*, будет опубликовано.
44. *Shaw R. W., Jr., Pynn R.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2071 (1969).
45. *Pendry J. B.*, будет опубликовано.
46. *Austin B. J.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1963.
47. *Shaw R. W., Jr., Harrison W. A.*, Phys. Rev., 163, 604 (1967).
48. *Shaw R. W., Jr.*, Phys. Rev., 174, 769 (1968).
49. *Johnson K. H.*, Phys. Rev., 150, 429 (1966).
50. *Morgan G. J.*, Proc. Phys. Soc., 89, 365 (1966).
51. *Lawrence M.*, будет опубликовано.
52. *Stocks G. M., Young W. H.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 680 (1969).
53. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. Lett., 21, 13 (1968).
54. *Anderson P. W.*, будет опубликовано.
55. *Blount E. I.*, будет опубликовано.
56. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, North-Holland Publ., Amsterdam, 1961, p. 405.
57. *Heine V.*, Phys. Rev., 153, 673 (1967).

## II. ПОДГОНКА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ ПОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

---

М. КОЭН\* и В. ХЕЙНЕ\*\*

### I. ДЛЯ ЧЕГО НУЖНЫ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ?

Вычислить волновую функцию всей системы из  $\sim 10^{23}$  электронов в куске твердого тела невозможно. Во всем мире не хватило бы бумаги, чтобы напечатать ответ, к тому же надо иметь в виду, что результаты такого расчета (даже если его выполнить) никто не смог бы использовать. (Трудности, возникающие при применении даже современных вычислительных машин, как раз в том и состоят, что машины выдают слишком много чисел, а не слишком мало!) Чтобы разобраться в каком-либо явлении в физике твердого тела, надо прежде всего выделить небольшое число существенных факторов, выразив их простейшим образом с помощью хорошо обоснованных теоретических концепций, и пренебречь большим числом второстепенных явлений (разумеется, при условиях, что это изменит результат лишь в допустимых пределах). При этом, конечно, хотелось бы знать, какие именно приближения сделаны, и иметь оценки степени их важности. Тем не менее расчет неизбежно оказывается в какой-то мере неточным.

Любое твердое тело (или жидкость) можно представлять себе как набор сильно связанных сферических ионов, находящихся в окружении валентных электронов или электронов проводимости. Эти электроны мы будем называть *внешними*. Именно они ответственны за все обычные физические и химические свойства вещества. Например, частота фонона определяется возмущением упругой энергии всего тела при периодическом смещении ионов. Другие характеристики твердого тела можно выразить аналогичным образом. Поэтому вид энергии взаимодействия внешнего электрона с ионным остовом играет фундаментальную роль во всей физике твердого тела. Первое время это взаимодействие описывалось (в одноэлектронном приближении) с помощью самосогласованного потенциала Хартри—Фока, действующего на внешние электроны внутри и вне иона. Зная этот потенциал, мы можем рассчитать структуру энергетических зон,

---

\* Department of Physics, University of California, Berkeley, California.

\*\* Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, England.

т. е. вычислить функцию  $E(\mathbf{k})$ , но, к сожалению, это почти и все. Кроме того, такой подход не позволяет использовать экспериментальную информацию о зонной структуре для уточнения детального вида потенциала.

В идеале хотелось бы, задав энергию взаимодействия внешнего электрона с ионом и с окружающим его облаком внешних электронов, получить возможность рассчитать все характеристики твердых тел. Более того, хотелось бы, чтобы вид указанной энергии взаимодействия оказался настолько простым, чтобы для его уточнения можно было использовать экспериментальные данные. Это желание основано на уверенности, что, например, алюминий даже в присутствии колебаний решетки или дефекта упаковки все же остается алюминием. Соответственно можно надеяться, зная вид энергии взаимодействия электрона с ионом алюминия, связать между собой зонную структуру, фононный спектр и энергию дефекта упаковки. В физике твердого тела установлено, что даже в тех случаях, когда атом алюминия находится в другом твердом теле в качестве примеси, он все же поразительно похож на атом чистого алюминия. Соответственно и в этом случае можно использовать то же фундаментальное выражение для энергии его взаимодействия с внешними электронами (разумеется, с учетом соответствующих поправок).

Итак, мы сформулировали одну из задач современной теории твердого тела. В решении ее сейчас достигнуты известные, хотя и скромные успехи благодаря использованию метода псевдопотенциала. Представление о *псевдопотенциале* дает нам способ описания искомой энергии взаимодействия внешних электронов с ионами.

Теоретик, конечно, может рассчитать вид энергии взаимодействия, исходя из первых принципов, и выразить результат в форме псевдопотенциала. Однако авторы настоящего обзора относятся к чисто теоретическим расчетам с легким скептицизмом. Возможно, это вызвано тем, что они оба — профессионалы-теоретики. Вряд ли можно ожидать, что в обозримом будущем расчеты из первых принципов даже в самых благоприятных случаях достигнут точности 0,02 ридберга или выше. Как бы то ни было значительная доля наших знаний получена другим путем — *подгонкой псевдопотенциалов под экспериментальные данные*. Можно считать, что физика твердого тела достигла совершеннолетия, когда стало возможным взять псевдопотенциал алюминия, подогнанный под данные по эффекту де Гааза — Ван Альфена, и в двух коротких статьях привести хорошо согласующиеся с опытом расчеты сопротивления расплавленного алюминия и увеличенной эффективной массы электрона при низких температурах за счет взаимодействия его с фононами [1, 2]. Вслед за этим с помощью того же или другого (очень близкого

к первому) потенциала удалось получить и хорошее описание фоннного спектра алюминия [3, 4], вычислить температуру перехода в сверхпроводящее состояние [5] и рассчитать электрическое сопротивление твердого алюминия при высоких температурах [2, 6]. Подобным же образом большая часть сведений о зонной структуре полупроводников была получена путем тщательного исследования спектров поглощения света. При этом неопределенность в интерпретации спектров оказывается тем большей, чем меньше нам заранее известно о зонной структуре данного полупроводника. Когда псевдопотенциал, подобранный для сульфиды цинка со структурой цинковой обманки, без всякой дальнейшей подгонки позволяет объяснить оптические свойства  $ZnS$  со структурой вюрцита [7, 8], а для псевдопотенциалов, подобранных для 40 различных веществ, прослеживаются четкие закономерности, возможность ошибок систематически сводится на нет.

Однако если мы хотим, чтобы псевдопотенциалы оправдывали наши ожидания, то их подгонка под эксперимент и перенос с одного вещества на другое должны осуществляться с помощью подходящей *теоретической схемы*. По мере уточнения эксперимента интерпретация его должна становиться все более и более усложненной и давать все более и более точную информацию о псевдопотенциале. Например, псевдопотенциал теперь должен объяснять не только период осцилляций де Гааза—Ван Альфена в металлах, но и изменения этого периода под давлением [9, 10]. В физике полупроводников речь идет уже об оптических свойствах не одного какого-то вещества, а целой группы веществ [7, 8] и т. д.

По этой причине *первая часть обзора посвящена сводке некоторых результатов теории псевдопотенциала, связанных с выбором удобных для подгонки математических выражений* (гл. 2). В гл. 3 описывается *сама процедура подгонки*. При этом мы обращаем особое внимание на то, какие соотношения являются точными, а какие приближенными, а также обсуждаем, где и когда оказываются оправданными те или иные аппроксимации.

Авторы поставили перед собой *еще одну задачу—составить сводку всех псевдопотенциалов, подогнанных под те или иные экспериментальные данные* (гл. 4). Соответствующие данные о металлах получены в первую очередь с помощью исследования поверхностей Ферми, а о полупроводниках—путем анализа их оптических свойств. Существенным, однако, оказались и сведения о фоннных спектрах, о сопротивлении жидких металлов и другие.

*Пользуясь теорией, развитой в гл. 2, экспериментальными данными гл. 4, методами интерполяции и экстраполяции, а также проявляя должную теоретическую ловкость, можно получить*

выражения для псевдопотенциалов многих элементов во многих ситуациях.

В этом обзоре мы ограничимся «простыми» элементами, т. е. исключим из рассмотрения переходные, редкоземельные и трансурановые элементы, обладающие сравнительно сильно связанными  $d$ - и (или)  $f$ -электронами. Это не означает, что изложенные в обзоре общие соображения о введении удобной характеристики для энергии взаимодействия электронов с ионами в применении к этим элементам заведомо неверны. Наоборот, можно рассчитывать на то, что как раз для этих металлов метод псевдопотенциала окажется особенно плодотворным. Действительно, главную роль в них играет энергия взаимодействия в состоянии с каким-то одним значением орбитального квантового числа  $l$  ( $d$ -состоянии в случае переходных элементов,  $f$ -состоянии в случае редкоземельных). И в самом деле на этом пути уже достигнут определенный прогресс<sup>1)</sup>. Надо, однако, иметь в виду, что аппарат и приближения, используемые в этом случае, отличаются от тех, которые применяются для простых элементов, содержащих только  $s$ - и  $p$ -незаполненные оболочки.

## 2. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА<sup>2)</sup>

### § 1. Сильный потенциал и более слабый псевдопотенциал

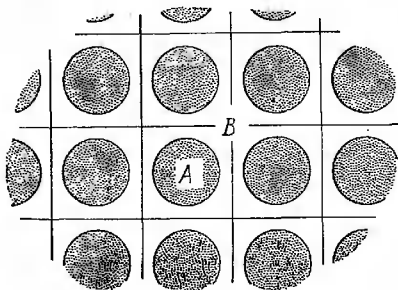
Рассмотрим самосогласованный потенциал Хартри—Фока<sup>3)</sup> в твердом теле (фиг. 1). Разделим все пространство на две области:  $A$  — совокупность сфер с центрами в узлах решетки и  $B$  — оставшаяся промежуточная область. В области  $B$  потенциал изменяется плавно — не более чем на несколько электронвольт. Внутри каждой сферы потенциал становится очень большим, вплоть до тысяч электронвольт в области внутренних электронных оболочек и практически до бесконечности на ядре.

<sup>1)</sup> См., например, § 1 гл. 4 книги [11].

<sup>2)</sup> Изложение материала в настоящей главе — логически замкнутое. Тем не менее для ее изучения желательно предварительное элементарное знакомство с идеей псевдопотенциала. См., например, статью I настоящей книги, или обзор [12], или монографию [13] и гл. 3 монографии [14]. Отметим также некоторые ранние работы [15—17].

<sup>3)</sup> Даже в рамках точной теории многих тел можно написать уравнение формально одночастичного вида, собственные значения которого суть энергии квазичастиц теории Ландау (см. § 7 гл. 1 книги [11]). Оператор потенциальной энергии  $V$  при этом учитывает самосогласованные эффекты обмена и корреляционную дырку. (Это есть частный случай «эффективного волнового уравнения», которое можно написать для любой системы многих частиц [284]. — Прим. ред.)

Пусть в каждой сфере потенциал  $V(r)$  сферически симметричен (фактически последующие соображения можно перенести на случай истинной симметрии данного кристалла). Потенциал  $V(r)$  — *сильный* в том смысле, что наряду с внешними валентными состояниями электронов  $\psi_v$  он образует и связанные состояния типа  $1s$  и другие внутренние состояния  $\psi_c$  с низкими энергиями. Собственные значения энергии  $E(k)$  при некотором



Фиг. 1. Две области в кристалле.

A — сферы радиуса  $R$ , описанные вокруг каждого узла; B — промежуточная область между ними.

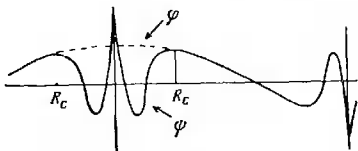
квазиволновом векторе  $k$  в принципе можно найти, решая уравнение Шредингера в представлении плоских волн (ПВ)<sup>1)</sup>

$$\det \left| \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \right| = 0. \quad (1.1)$$

Здесь  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{g}'$  — векторы обратной решетки, а  $V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$  есть  $(\mathbf{g} - \mathbf{g}')$ -я фурье-компонента потенциала  $V(\mathbf{r})$ . Низшее собственное значение уравнения (1.1) должно сходиться к  $1s$ -уровню атомного остова. Чтобы описать волновую функцию вида  $1s$ , локализованную в окрестности ядра, надо включить в фурье-разложение и очень короткие волны. Даже в таком легком атоме, как алюминий, какой-то намек на сходимость получается лишь, если воспользоваться секулярным уравнением порядка  $10^6$ . Также медленно сходятся и результаты для энергий валентных электронов. Дело в том, что их волновые функции  $\psi_v$  в области

<sup>1)</sup> Мы пользуемся атомными единицами (ат. ед.) ( $\hbar = m = e = 1$ ); численные значения энергии указываются в ридбергах (1 ридберг = 13,6 эВ =  $\frac{1}{2}$  ат. ед.). Роль единицы длины при этом играет боровский радиус.

атомного остова (фиг. 2) быстро осциллируют, имея там столько нулей, сколько есть внутренних состояний с тем же орбитальным квантовым числом. Для описания этих осцилляций как раз и необходим учет коротких волн. В силу сказанного метод ПВ абсолютно непригоден для практических расчетов, исключая, может быть, случаи лития или бериллия. Ясно также, в чем причина трудностей. Она состоит в наличии сильно связанных внутренних уровней. Отдельные матричные элементы  $V_{gg'}$  невелики (не более  $1/2$  ридберга для Al), однако необходимо исследовать их при больших значениях аргумента  $|g - g'|$ .



Фиг. 2. Волновая функция  $\psi$  и псевдоволновая функция  $\varphi$  для типичного электрона проводимости в алюминии.

$R_C$  — радиус атомного остова.

Рассмотрим теперь следующий прием. Пусть задача состоит в вычислении волновых функций валентного электрона с энергией  $E$ . [Секулярное уравнение типа (1.1) всегда можно решить относительно функции  $k(E)$ , а не  $E(k)$ ; для этого надо лишь найти, где вдоль выбранной линии в  $k$ -пространстве детерминант уравнения обращается в нуль.] С помощью обычного разделения переменных в сферических координатах решим сначала уравнение Шредингера внутри каждой сферы и получим набор радиальных волновых функций  $\mathcal{R}_l(r, E)$ . Волновую функцию  $\psi_0$  всего твердого тела, принадлежащую энергии  $E$ , внутри каждой сферы можно записать в виде суммы

$$\sum_{l, m} a_{lm} \mathcal{R}_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.2)$$

Здесь через  $Y_{lm}$  обозначены сферические гармоники. Чтобы найти функцию  $\psi_0$  во всем пространстве, надо решить уравнение Шредингера в промежуточной области (область  $V$  на фиг. 1), причем на поверхности каждой сферы решение должно удовлетворять специальному граничному условию: функция  $\psi_0$  должна там плавно переходить в выражение (1.2). Иначе говоря, как эта функция, так и ее производные не должны иметь разрывов.

Разложим  $\psi_v$  в области  $B$  — на сферах и сразу за ними — в ряд по сферическим гармоникам

$$\psi_v = \sum_{l, m} \mathcal{P}_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.3)$$

Тогда указанное граничное условие означает, что величины  $\mathcal{P}_l(r)$  при значении  $r$ , равном радиусу сферы  $R$ , должны иметь правильные логарифмические производные  $L_l(R, E)$ :

$$\frac{\mathcal{P}'_l(R)}{\mathcal{P}_l(R)} = \frac{\mathcal{R}'_l(R, E)}{\mathcal{R}_l(R, E)} \equiv L_l(R, E). \quad (1.4)$$

Заметим, что формула (1.3) не содержит предположения о сферической симметрии потенциала при  $r > R$ . Мы всего лишь разложили функцию  $\psi_v$  в ряд, отнюдь не предполагая при этом, что в волновом уравнении можно разделить переменные в сферических координатах. На первый взгляд изложенная схема кажется весьма сложной. На самом деле, однако, она представляет собой одну из разновидностей метода присоединенных плоских волн (ППВ), предложенного Слэтером для расчета зонных структур. Для наших целей особенно важен тот факт, что логарифмические производные  $L_l(R, E)$  вместе со значением  $V(r)$  в промежуточной области полностью определяют собственные значения энергии и частично волновые функции вне сфер. Заметим, что наличие какой-либо идеальной кристаллической структуры при этом не предполагалось.

Из сказанного сразу же вытекает, что если мы найдем какой-нибудь другой потенциал с теми же значениями  $L_l(R, E)$ , то ему будет соответствовать та же структура зон  $E(k)$  и та же волновая функция  $\psi_v$  в промежуточной области. Мы будем называть его псевдопотенциалом. Псевдопотенциал легко составить, вводя некоторые подгоночные параметры. Последние, вообще говоря, должны зависеть от энергии, дабы обеспечить правильные значения логарифмических производных радиальной псевдолобовой функции. Подгонка должна осуществляться отдельно для каждого квантового числа  $l$ ; при этом, однако, без каких-либо ошибок или аппроксимаций можно использовать выражения простого вида, например прямоугольные потенциальные ямы. Таким образом, мы приходим к псевдопотенциалу вида

$$v_{ps} = \sum_l f_l(r, E) \mathcal{P}_l. \quad (1.5)$$

Здесь  $f_l$  — любая удобная функция, а  $\mathcal{P}_l$  — проекционный оператор, выбирающий из любой волновой функции компоненту с орбитальным квантовым числом  $l$ ; эта компонента затем умножается на  $f_l(r, E)$ . Фактически под  $f_l$  можно понимать и сложный нелокальный оператор.

Можно использовать даже неэрмитовы операторы. Однако нам кажется, что с точки зрения целей этого обзора они не сулят никаких преимуществ. Поэтому в дальнейшем эта возможность рассматриваться не будет. Полный псевдопотенциал  $V_{ps}$  для всей системы равен  $v_{ps}$  внутри каждой сферы и исходному потенциалу  $V(\mathbf{r})$  в пространстве между ними.

Псевдопотенциал должен удовлетворять еще одному практическому критерию: для значений энергии  $E$ , лежащих в низшей валентной зоне, *радиальная часть псевдодолговой функции не должна иметь узлов внутри сферы* (фиг. 2). Это означает, что псевдопотенциал  $V_{ps}$  не создает никаких внутренних связанных состояний с меньшей энергией. Осцилляции волновых функций валентных электронов  $\psi_v$  связаны с быстрым (алгебраическим) уменьшением потенциала  $V(\mathbf{r})$  в атомном остове, чему соответствует и быстрый рост кинетической энергии валентного электрона в этой области. Поэтому, чтобы осцилляции отсутствовали, псевдопотенциал  $V_{ps}$  должен быть гораздо «менее отрицательным», чем  $V(\mathbf{r})$ . Далее, секулярное уравнение в представлении плоских волн теперь имеет вид

$$\det \left| \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{ps}(\mathbf{k} - \mathbf{g}, \mathbf{k} - \mathbf{g}', E) \right| = 0. \quad (1.6)$$

Решение этого уравнения сходится гораздо быстрее, чем в случае (1.1). В какой именно мере улучшается сходимость, зависит от выбора псевдопотенциала  $V_{ps}$ : она тем быстрее, чем более гладкой оказывается псевдодолговая функция.

Все изложенное можно перевести и на язык теории рассеяния. Рассмотрим потенциал, отличный от нуля только внутри одной сферы. Рассеяние волны с энергией  $E$  описывается с помощью фаз  $\eta_l(E)$ . Амплитуда и фаза волны, рассеянной на угол  $\theta$ , определяются выражением<sup>1)</sup>

$$\frac{4\pi}{k} \sum_l (2l + 1) [\exp(2i\eta_l) - 1] P_l(\cos \theta). \quad (1.7)$$

Представим  $\eta_l$  в виде

$$\eta_l = \rho_l \pi + \delta_l,$$

где

$$|\delta_l| \leq \frac{1}{2} \pi. \quad (1.8)$$

Целое число  $\rho_l$  равно числу осцилляций радиальной волновой функции внутри сферы. Оно равно также числу внутренних связанных состояний с данным квантовым числом  $l$ . Заметим, что целое слагаемое  $\rho_l \pi$  не вносит никакого вклада в выражение для рассеянной волны (1.7). Поэтому псевдопотенциал можно опре-

<sup>1)</sup> Здесь  $k = +\sqrt{E}$ . — Прим. перев.

делить, исходя из требований, чтобы все фазовые сдвиги были в точности равны  $\delta_i(E)$ . Тогда его можно будет называть «слабым» в том смысле, что все вызванные им фазовые сдвиги меньше  $\pm 1/2\pi$  и что он не создает связанных состояний в пределах атомного остова. Слаб ли он в смысле других критериев — это вопрос другого рода. Во всяком случае, псевдопотенциал слабее исходного потенциала, а отсутствие внутренних связанных состояний должно привести по крайней мере к сносной схожести решения уравнения (1.6). Соотношения (1.7) и (1.8) непосредственно связаны со сделанными также в гл. 1 замечаниями о взаимодействии электронов с атомами. Именно в теории твердого тела важен лишь результат многократного рассеяния электронов атомными центрами. Он определяется только величинами  $\delta_i$  и видом потенциала в промежутках между сферами и никак не зависит от слагаемых, кратных  $\pi$ .

Суммируя все изложенное, приходим к следующим выводам:

1. Выигрыш, который мы получили от перехода к псевдопотенциалу, состоит в том, что *секулярное уравнение* (1.6) *пригодно для расчетов*. Строго говоря, это и все, что мы выиграли; заметим, однако, что как раз это главным образом и используется при подгонке зонных структур.

2. После исключения слагаемых  $\pi n$  из фазовых сдвигов все ряды *периодической системы* можно изучать на равных основаниях. Это позволяет рассматривать систематические закономерности, наблюдаемые при перемещении сверху вниз в пределах одной группы элементов. Становится возможным также оценивать возмущение, возникающее в результате замены одного атома другим. С другой стороны, разность истинных потенциалов отнюдь не дает об этом представления, если рассматриваемые атомы принадлежат разным периодам.

3. Практически выигрыш оказывается еще более значительным. В ряде случаев псевдопотенциал столь слаб, что хорошо сходится *ряд теории возмущений*. Существуют, правда, ситуации, в которых теория возмущений оказывается не слишком полезной. Например, может оказаться, что величину псевдопотенциала нужно находить эмпирически, но вместе с тем теория возмущений позволяет успешно описать, как он изменяется под действием давления. Во всех случаях теория возмущений дает возможность исследовать самосогласованное экранирование ионов валентными электронами с учетом обменных и корреляционных эффектов для произвольного расположения атомов и для веществ смешанного состава. Сделать это другими способами, безусловно, невозможно. Если осмелительно (!) выбирать область ее применения, то теория возмущений может быть хорошей исходной точкой.

4. Все преимущества, о которых говорилось выше, получены ценой введения *нелокальных операторов* (приложение А) вместо обычных локальных потенциалов. Это, однако, не приводит к большим трудностям.

5. В п. 3 неявно предполагалось следующее. Пусть мы определяем псевдопотенциал по экспериментальным данным, основанным на исследовании зонной структуры идеального кристалла. Тогда секулярное уравнение (1.6) дает нам информацию только о фурье-компонентах псевдопотенциала, ответственных за рассеяние электрона с изменением квазиволнового вектора  $q$  на вектор обратной решетки  $g - g'$ . Однако сам по себе псевдопотенциал имеет смысл для всех волновых векторов  $q$ . Соответственно мы хотим перестроить теорию так, чтобы можно было извлечь недостающую информацию, *интерполируя или экстраполируя экспериментально определенные величины*.

6. Переход к псевдопотенциалу состоит в *исключении атомно-подобных осциллирующей функции*  $\psi_v$  в области атомного остова. По этой причине радиус  $R$  должен быть столь велик, чтобы соответствующая сфера содержала в себе весь остов (может быть, и больше, но в этом уже нет необходимости).

7. Переход к псевдопотенциалу и исключение внутренних состояний сами по себе составляют *точную* процедуру, хотя в дальнейшем могут использоваться и приближения того или иного типа. Если подгоночные параметры считаются зависящими от энергии так, чтобы получить правильные значения логарифмических производных при всех энергиях, то использование прямоугольных ям или других потенциалов простого вида в области атомного остова не вносит никаких ошибок. Можно определить полный псевдопотенциал  $V_{ps}$  для всего твердого тела, включая и потенциал между сферами. Более того, можно представить его в виде суммы атомных псевдопотенциалов, которые могут и перекрываться, если только внешняя часть одного из них не накладывается на внутреннюю область другого. Последнее ограничение не столь серьезно, как это могло бы показаться на первый взгляд. Действительно, объем атомного остова обычно столь мал, что потенциал других атомов в этой области можно считать приблизительно постоянным. Постоянный же потенциал не влияет ни на форму волновой функции, ни на процесс введения псевдопотенциала. Подобным же образом можно было бы построить сначала псевдопотенциал одного свободного иона, а затем, добавляя валентные электроны, получить и псевдопотенциал всей системы. Соответствующие аппроксимации могут потребовать обсуждения применительно к той или иной конкретной ситуации. Однако обычно они в большей степени касаются расчетов и использования псевдопотенциалов, нежели подгонки их под экспериментальные данные.

## § 2. Обозначения, простейшие формулы и приближение сферы Ферми

Пусть мы имеем секулярное уравнение вида (1.6), позволяющее в принципе рассчитать хотя бы часть зонного энергетического спектра. Будем рассматривать компоненты Фурье псевдопотенциала  $V_{ps}$  как параметры, подлежащие определению эмпирически — например, по данным об оптических спектрах поглощения или о площадях различных сечений поверхности Ферми. Посмотрим, как следует производить такую подгонку. Некоторые из наших результатов (мы укажем, какие именно) будут иметь и общее значение. Основная трудность здесь состоит в том, что потенциал  $V_{ps}$  в уравнении (1.6) зависит от семи параметров — двух векторов и энергии  $E$ . Поэтому мы начнем с построения разумных моделей псевдопотенциала, в применении к которым процедура подгонки оказалась бы осмысленной или даже успешной.

В качестве первого шага предположим, что полный псевдопотенциал  $V_{ps}(\mathbf{r})$  представляет собой сумму перекрывающихся псевдопотенциалов сферических атомов, расположенных в точках  $\mathbf{R}_j$ ,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.1)$$

Мы всегда будем использовать обозначения  $V$  и  $v$  соответственно для полного псевдопотенциала в веществе и для атомного псевдопотенциала. Поскольку на всем протяжении обзора речь будет идти практически только о псевдопотенциале, а не об истинных потенциалах, мы в дальнейшем откажемся от приставки «псевдо». Обозначения  $V$  и  $v$  будем использовать независимо от того, идет ли речь о псевдопотенциале в координатном пространстве или об его фурье-образе. Как уже говорилось в § 1, псевдопотенциалы суть нелокальные операторы. Поэтому, строго говоря, равенство (2.1) надо было бы переписать в виде

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_j, E). \quad (2.2)$$

В тех случаях, когда нелокальность не играет явной роли, мы будем использовать только один аргумент  $\mathbf{r}$  для того, чтобы подчеркнуть, что рассматривается потенциал  $V$  или  $v$  в координатном пространстве. Обобщение равенства (2.1) на вещества, состоящие из двух и более элементов, не представляет труда. В веществах с ковалентной связью предположение о сферических атомах может оказаться не очень хорошим. Однако и в этом случае плотность заряда можно приближенно представить в виде суммы плотностей сферических атомов и сферических связующих зарядов, расположенных в центрах связей [18, 19]; последние можно рассматривать просто как атомы другого сорта.

В уравнение (1.6) входят матричные элементы оператора (2.1), вычисленные в системе плоских волн

$$\langle \mathbf{k} - \mathbf{g} | V(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) | \mathbf{k} - \mathbf{g}' \rangle. \quad (2.3)$$

Для дальнейшего удобно ввести сокращенные обозначения:

$$K = \mathbf{k} - \mathbf{g}, \quad K' = \mathbf{k} - \mathbf{g}', \quad q \text{ или } G = K - K'. \quad (2.4)$$

В согласии с (2.1) и (2.2) мы будем часто рассматривать зависимость матричных элементов (2.3) от  $E$  как нечто само собой разумеющееся, не указывая ее явно. С помощью равенств (2.1) и (2.2) искомый матричный элемент (2.3) принимает вид

$$\langle K | V | K' \rangle = S(q) v(q). \quad (2.5)$$

Здесь величина

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_I \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_I) \quad (2.6)$$

называется *структурным фактором*, а через  $v(q)$  обозначен *формфактор атомного псевдопотенциала*:

$$\begin{aligned} v(q) &\equiv v(q, K, K', E) = \langle K | v(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) | K' \rangle = \\ &= \Omega^{-1} \int \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \exp(i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь  $N$  — число атомов в системе, а  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом. В связи с формулами (2.4) — (2.7) заметим, что в дальнейшем для изменения волнового вектора при рассеянии мы будем использовать обозначение  $G$  или  $q$  в зависимости от того, равна ли эта величина вектору обратной решетки или произвольна. В тех случаях, когда это несущественно, мы будем использовать любое обозначение в зависимости от конкретной ситуации. Выражение (2.3) было введено в связи с секулярным уравнением для идеального кристалла, однако точно тот же матричный элемент полного потенциала возникает и при описании любого типа рассеяния в жидких металлах, горячих твердых телах и т. д. Матричный элемент всегда имеет вид (2.5), какова бы ни была конфигурация атомов в выражении (2.1). Это обстоятельство мы и хотели подчеркнуть, используя величины  $q$ , а не  $G$  в формулах (2.5) — (2.7). Обобщение формулы (2.5) на случай вещества, состоящего из нескольких элементов  $\alpha$ , имеет вид

$$\langle K | V | K' \rangle = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G) v_{\alpha c}(G), \quad (2.8)$$

$$S_{\alpha}(G) = (N_{\alpha c})^{-1} \sum_{\text{По ячейке}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{J\alpha}), \quad (2.9)$$

$$v_{\alpha c}(G) = \Omega_c^{-1} \int v_{\alpha}(r) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

В соответствии с сокращенными обозначениями (2.4) интеграл в правой части (2.10) имеет тот же вид, что и в формуле (2.7); однако индекс  $s$  у величины  $v_{\alpha c}$  означает, что в этом случае роль нормировочного объема играет объем элементарной ячейки  $\Omega_c$ , содержащий  $N_{\alpha c}$  атомов элемента  $\alpha$ . Окончательные результаты подгонки псевдопотенциалов представлены в гл. 4 в виде функции  $v(q)$ . В тех случаях, когда эти результаты получались из данных для соединений, они с помощью формул (2.7) и (2.10) приводились к некоторому стандартному атомному объему данного элемента. Формулы (2.8) — (2.10) легко обобщить на неупорядоченные структуры или на смеси атомов, но нам это не требуется.

Важно заметить, что при подгонке закона дисперсии определяются, конечно, только компоненты Фурье полного потенциала  $V(\mathbf{G})$  [если записывать матричный элемент (2.3) в сокращенных обозначениях (2.4)]. Выражение результата через атомный потенциал  $v(G)$  с помощью соотношения (2.5) имеет в известном отношении чисто условный смысл. Если кому-либо не нравится модель (2.1), на которой соотношение (2.5) основано, то можно работать непосредственно с величинами  $V(\mathbf{G})$  и интерпретировать их каким-либо иным способом. Филиппс [18, 19], например, так поступил с компонентой Фурье  $V$  (111) в случае полупроводников со структурой алмаза.

Рассмотрим теперь самую популярную аппроксимацию, принимаемую при использовании и подгонке псевдопотенциалов. Предположение о сферических атомах (2.1) позволило уменьшить число аргументов потенциала  $v(q)$  с семи в уравнении (1.6) до четырех в выражении (2.7). *Приближение сферы Ферми* уменьшает число аргументов до одного  $q$ . Оно состоит в замене

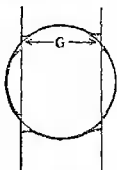
$$K = K' = k_F \quad \text{и} \quad E = E_F. \quad (2.11)$$

Здесь через  $k_F$  и  $E_F$  обозначены радиус сферы Ферми и энергия Ферми. Заметим, что речь идет об истинной энергии Ферми, отсчитанной в некоторой шкале энергий, в то время как величина

$$E_{F0} = \frac{1}{2} k_F^2 \quad (2.12)$$

есть энергия Ферми, вычисленная для свободного электронного газа. Формулы (2.11) означают, что электроны рассеиваются, не покидая сферы Ферми. В ряде случаев учет только такого рассеяния оказывается более или менее достаточным. Формулы (2.11) справедливы точно, если речь идет о рассеянии электронов на фонах или на атомах примеси, определяющем электрическое сопротивление вещества. Они дают неплохое приближение и в задаче о вычислении закона дисперсии. Например, на

фиг. 3 показана поверхность Ферми с запрещенными зонами, возникшими за счет ее пересечения с двумя гранями зоны Бриллюэна. Ясно, что форма поверхности вблизи точек пересечения определяется смещением волн  $|K\rangle$  и  $|K'\rangle$ , причем векторы  $K$  и

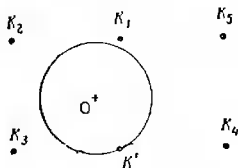


Фиг. 3. Сфера Ферми для свободных электронов (тонкая линия) и истинная поверхность Ферми (жирная линия) при наличии одной пары граней зоны Бриллюэна, отстоящих друг от друга на вектор  $G$  обратной решетки.

$K'$  приближенно удовлетворяют условиям (2.11). Равным образом, при подгонке всего закона дисперсии  $E(k)$ , а не только поверхности Ферми амплитуда плоской волны  $|K\rangle$ , комбинирующей с  $|K'\rangle$ , дается выражением

$$\frac{\langle K|V|K'\rangle}{\frac{1}{2}(K')^2 - \frac{1}{2}K^2}. \quad (2.13)$$

Последнее имеет максимум при  $K = K'$  (фиг. 4). Далее, при исследовании оптических спектров поглощения и других подобных эффектов электроны возбуждаются из занятых состояний



Фиг. 4. Различные плоские волны  $|K_i\rangle = |K' + g_i\rangle$ , которые могут смешиваться с волной  $|K'\rangle$  в блоховской функции  $\psi_{K'}$ .

Только волна  $|K_1\rangle$  отвечает той же невозмущенной энергии  $\frac{1}{2}K^2$  и может смешиваться сильно.

ниже поверхности Ферми в незанятые состояния над ней, так что средняя энергия оказывается близкой к  $E_F$ , и мы вновь возвращаемся к соотношениям (2.11). Оптические переходы охватывают в основном область размером  $\pm 4$  эВ около энергии  $E_F$ ; для большинства полупроводников, к которым применялся рассматриваемый метод, это составляет лишь малую долю  $E_{F0}$ . Соотношение (2.11) остается приближенно справедливым и тогда, когда мы, суммируя энергии всех электронов  $E(k)$ , находим полную энергию системы, а также и при вычислении частоты фонона (для этой последней цели исследуется возмущение си-

стемы при колебаниях решетки; см. § 16). Таким образом, можно утверждать, что секулярное уравнение (1.6) содержит много матричных элементов, вносящих сравнительно малый вклад в закон дисперсии вблизи энергии Ферми: исключение составляет лишь случай, когда вектор  $k$  приближенно удовлетворяет условиям (2.11) (фиг. 3 и 4).

Тот факт, что выражение (2.7) зависит не только от  $q$ , а и от  $K$ ,  $K'$  и  $E$ , есть, очевидно, не более чем проявление нелокального характера псевдопотенциала (приложение А): матричные элементы обычного локального потенциала  $V(r)$  зависят только от вектора  $q$ . По этой причине пренебрежение зависимостью величины (2.7) от  $K$ ,  $K'$  и  $E$  иногда называют локальным приближением. Мы, однако, предпочитаем термин «приближение сферы Ферми». Это приближение отнюдь не означает, что потенциал  $v(q)$  вообще слабо зависит от  $K$ ,  $K'$  и  $E$  во всей области их изменения. Все дело в том, что в некоторых случаях этой зависимостью можно пренебречь в сравнительно малой области  $k$ -пространства около точки (2.11), в которой рассматриваемый матричный элемент максимален. Вопрос о том, сколь важна на практике нелокальность псевдопотенциала, будет более подробно обсуждаться в § 5—7. Здесь достаточно лишь сказать, что существуют теоретические соображения, позволяющие ожидать менее существенной роли нелокальности для элементов от натрия до хлора, от цинка до брома и от кадмия до иода, нежели для других элементов.

Таковы теоретические соображения в пользу приближения сферы Ферми. Практически подгонку начинают, естественно, с обращения к простейшей модели, т. е. рассматривают матричные элементы (2.3) как функций только от  $G$ . При этом в расчет входит лишь небольшое число подгоночных параметров. Если таким путем удастся описать экспериментальные данные, то соответствующие численные значения  $V(G)$  действительно представляют собой величины (2.3) в области, близкой к (2.11). Если адекватное описание эксперимента достигается уже без использования специфических нелокальных членов, то учитывать их было бы неправильно. В самом деле, любые результаты, полученные для параметров нелокальной части псевдопотенциала, будут лишены смысла, если исходные данные недостаточно детальны и точны, чтобы фактически содержать необходимую информацию.

Параметры большей части псевдопотенциалов  $v(q)$ , собранных в гл. 4, были получены в рамках приближения сферы Ферми. До сих пор еще не совсем ясно, почему это приближение дает столь хорошие результаты. Есть только довольно общие аргументы, приведенные выше, а также еще некоторые соображения, излагаемые в § 5—7. Вместе с тем известны и случаи (гл. 4),

когда учет нелокальности псевдопотенциала оказался необходимым — либо из-за высокой точности экспериментальных данных, либо в силу сравнительно большой величины нелокальных слагаемых. Поэтому в § 5—7 мы еще вернемся к вопросу о нелокальности псевдопотенциала. Предварительно, однако, в § 3 и 4 будет рассмотрена зависимость  $v$  от волнового числа  $q$ . Читатель, интересующийся только подгонкой величины  $v(G)$  для нескольких векторов обратной решетки  $G$  в условиях применимости приближения сферы Ферми, может сразу же перейти к § 11 и 12.

### § 3. Экранирование, зависимость от $q$ и возможность переноса значений $v(q)$ с одних веществ на другие

Цель этого и следующего параграфов состоит в том, чтобы описать модели псевдопотенциала, позволяющие выявить его зависимость от  $q$ . При изучении зонной структуры идеального кристалла в этих моделях нет особой надобности, ибо там играют роль только величины  $v(G)$ , которые можно принять за подгоночные параметры. Положение, однако, меняется, когда речь идет о фоновых спектрах или о данных по влиянию давления на некоторые свойства кристалла. Более того, указанные модели могут оказаться полезными даже в случае идеального кристалла, если структура его достаточно сложна. Действительно, в таких веществах существенную роль играют многие векторы обратной решетки (таковы, например, мышьяк или галлий) и может оказаться более удобным варьировать саму функцию  $v(G)$ , а не по отдельности каждую компоненту Фурье. Наконец, для некоторых применений теории псевдопотенциала представляет интерес интерполяция значений  $v(q)$  между точками  $v(G)$ .

Пусть для начала нам известен псевдопотенциал  $v^{\text{ион}}(q)$  *голого иона*, например  $Al^{3+}$ . Этот ион содержит только сильно связанные внутренние электроны, образующие замкнутые оболочки. Вопрос о том, как выбирать функцию  $v^{\text{ион}}(q)$ , рассматривается в § 4 и 6. Разместим ионы в точках  $R_j$  и будем считать, что они окружены пространственно *однородным электронным газом*. Плотность последнего определяется числом внешних валентных электронов. Предполагая пока, что плотность электронного газа поддерживается постоянной, имеем для потенциала системы

$$\text{const} + \sum' [v^{\text{ион}}(q) S(q)] \exp(iq \cdot r). \quad (3.1)$$

Здесь функция  $S(q)$  дается формулой (2.6), а штрих означает, что в сумме опущено слагаемое  $q = 0$ . [Вопрос о вычислении

этого слагаемого, т. е. величины постоянной в (3.1), более сложен и требует определения абсолютного уровня дна зоны. Для наших целей, однако, это слагаемое несущественно.] В действительности электронный газ перераспределяется в пространстве, экранируя понные псевдопотенциалы. В низшем порядке теории возмущений экранирующий заряд линейно зависит от потенциала голых попов и каждая компонента Фурье в выражении (3.1) экранируется независимо. В результате потенциал принимает вид

$$V(\mathbf{r}) = \text{Другая const} + \sum' \frac{v^{\text{пон}}(q) S(q)}{\epsilon(q)} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \\ = \text{const} + \sum' v(q) S(q) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Это выражение типа (2.5), причем

$$v(q) = \frac{v^{\text{пон}}(q)}{\epsilon(q)}, \quad (3.3)$$

$$v(q) = \frac{1}{\Omega \epsilon(q)} \int v^{\text{пон}}(r) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.4)$$

где  $\epsilon(q)$  — диэлектрическая проницаемость, зависящая от волнового вектора  $q$ . Мы вновь пользуемся здесь сокращенным обозначением для матричного элемента нелокального оператора  $v^{\text{пон}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ . В применении к псевдопотенциалу системы сравнительно однородно распределенных понов линейное приближение теории экранирования оказывается удивительно хорошим — гораздо более удовлетворительным, чем в случае малого точечного заряда. Дело в том, что почти весь потенциал при  $r < R_{\text{core}}$  выпадает в силу теоремы о компенсации (§ 4). Линейное приближение становится менее удовлетворительным в применении к полупроводникам с ковалентной связью. Однако, как показал Филипс [18, 19], даже в случае кремния заряд на связи, возникающий как раз из-за отклонений от линейного экранирования, увеличивает значение  $V(111)$  не более чем на 0,01 ридберга. В то же время разница между факторами экранирования дает там слагаемое — 0,04 ридберга.

В рамках одноэлектронной теории схема расчета диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$  очевидна<sup>1)</sup>. Менее ясен вопрос о выборе наилучшего приближения при учете эффектов корреляции и обмена. По мнению авторов, метод Хаббарда<sup>2)</sup> в формулировке Шэма [20—22] по меньшей мере не хуже других. Недавно эта точка зрения была поставлена под сомнение Клейнма-

<sup>1)</sup> См. § 1 и 4 гл. 5 книги [14].

<sup>2)</sup> См. [284]. — Прил. ред.

ном [23] и Баллентайном<sup>1)</sup>, но мы все же воспользуемся результатом Шэма. Последний имеет вид

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} \left[ 1 - \frac{\frac{1}{2} q^2}{q^2 + k_F^2 + k_s^2} \right] \chi(q), \quad (3.5)$$

где

$$\chi(q) = -\frac{1}{2} z \left( \frac{2}{3} E_{F0} \right)^{-1} \left( \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right). \quad (3.6)$$

Здесь  $z$  есть число внешних электронов на атом, прочие обозначения указаны в связи с формулой (2.12). Множитель в квадратных скобках в выражении (3.5) описывает экранированное обменное взаимодействие, причем  $k_s$  есть параметр экранирования, принимаемый равным  $(2k_F/\pi)^{1/2}$  (в ат. ед.). В ряде приближенных расчетов этот множитель зачастую можно заменить единицей, так как он отклоняется от нее только при больших значениях  $q$ , когда разность  $\epsilon - 1$  все равно мала. Дело, однако, обстоит иначе при исследовании фононных спектров (§ 16): там указанный множитель дает важный вклад в сжимаемость.

При  $q \rightarrow 0$  фурье-образ ионного потенциала (3.4) определяется кулоновской частью потенциала вне радиуса сферы  $R$ . Пользуясь выражениями (3.3) и (3.5), получаем

$$v^{\text{ион}}(q \rightarrow 0) = -\frac{4\pi z}{\Omega q^2}, \quad v^{\text{ион}}(q \rightarrow 0) = -\frac{3}{2} E_{F0} + O(q^2). \quad (3.7)$$

Величину (3.7) не надо смешивать со средним значением псевдопотенциала всей системы, отсчитанным от энергии электрона, находящегося в вакууме на бесконечности. Последнее имеет вид

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + D, \quad (3.8)$$

где потенциал  $V$  должен учитывать корреляцию и обменную дырку в газе валентных электронов, а через  $D$  обозначена потенциальная энергия электрона в поле поверхностных диполей. Так как функция  $S(\mathbf{q})$  в выражении (3.2) представляет собой фурье-образ плотности атомов, величина (3.7) играет роль деформационного потенциала, описывающего возмущение, создаваемое длинноволновыми флуктуациями плотности в жидком металле или звуковой волной — в кристалле. Ею следует пользоваться в формуле (3.2) для вычисления, например, частоты фонона или сопротивления жидкого металла. Однако какое-нибудь произвольное аналитическое выражение для фурье-образа  $v(G)$ , используемое для подгонки закона дисперсии в идеальном кристалле, отнюдь не обязано удовлетворять предельному соотно-

<sup>1)</sup> L. E. Ballentine, частное сообщение, 1968. (Самое последнее и полное обсуждение обменных и корреляционных эффектов см. в работе [24]. — *Примечание авторов при корректуре английского издания.*)

шению (3.7). Так или иначе, такой вопрос в данном случае имеет лишь академический интерес, поскольку член с  $G = 0$  только сдвигает весь электронный спектр вниз или вверх. Это влияет лишь на полную энергию сцепления и на некоторые поверхностные свойства, например на контактный потенциал и на работу выхода.

В расчете  $v(q)$  из первых принципов нужно учесть еще несколько небольших поправочных членов. Один из них возникает в результате неоднородности плотности заряда валентных электронов, связанной с осцилляциями волновых функций в атомном остове (фиг. 2). Необходимость в другой поправке возникает из-за того, что нелокальный псевдопотенциал экранируется нелокальным же образом [25] и для него, строго говоря, формула (3.3) уже не вполне справедлива. Однако эти эффекты малы и их легко учесть, просто варьируя подгоночные параметры.

Наконец, выражение (3.4) показывает, как должен меняться псевдопотенциал  $v(q)$  при изменении давления (или объема) или при переходе от одного вещества к другому. Интеграл в правой части (3.4) представляет собой раз и навсегда заданную (для данного иона) функцию  $q$ , не зависящую от окружения. Возможный вид ее обсуждается в § 4—6. С другой стороны, изменение нормировочного объема  $\Omega$  с окружением может быть вполне заметно [ср. также с выражениями (2.7) и (2.10)]. Изменение средней плотности электронов также отражается на величине  $\epsilon(q)$  в формуле (3.4) через факторы  $\Omega$  и  $E_{F0}$  в (3.5) и (3.6). Однако эти эффекты часто невелики. Например, для первых нескольких векторов обратной решетки в металле с плотной упаковкой типичное значение  $\epsilon(G)$  есть 1,15. Следовательно, слабое  $\epsilon - 1 = 0,15$ , изменяющееся при изменении плотности заряда, в этом случае составляет лишь малую часть  $\epsilon$ . *Параметры псевдопотенциалов, собранные в гл. 4, были намеренно определены из опыта («подобраны») без учета изменения экранировки.* Действительно, нанеся на один и тот же график данные, относящиеся к одному и тому же элементу в различных соединениях и в чистом веществе, можно увидеть, как изменяется экранировка в зависимости от окружения (см. § 21).

#### § 4. Компенсация, пустой остов и остов типа дельта-функции

В этом параграфе мы рассмотрим удобные аналитические выражения для псевдопотенциала  $v^{\text{ном}}(q)$ , которые затем надо будет подставить в выражение (3.3). Некоторые предварительные соображения, однако, будут справедливы и непосредственно для экранированного псевдопотенциала  $v(r)$ .

Вне атомного остова псевдопотенциал  $v_{ps}^{\text{ном}}(r)$  имеет кулоновский вид —  $z/r$ , а  $v_{ps}(r)$  — вид закона Кулона с экранированием.

(В этом параграфе мы вернулись к прежним обозначениям, чтобы лучше отличать псевдопотенциалы от истинных потенциалов.) Как уже говорилось в гл. 1, псевдопотенциал  $v_{ps}^{ион}(r)$  гораздо слабее истинного потенциала  $v^{ион}(r)$  внутри атомного остова (радиус которого есть  $R_c$ ). Однако, что это значит — «гораздо слабее»? Насколько слабее? Если при данном значении орбитального квантового числа  $l$  в остове нет никаких связанных состояний, то соответствующая компонента псевдопотенциала внутри остова совпадает с истинным потенциалом. Действительно, в этом случае от фазового сдвига (1.8) нельзя отнять величину, кратную  $\pi$ . Если же данному значению  $l$  отвечает несколько связанных состояний электронов в остове, то внутри последнего псевдопотенциал  $v_{ps}^{ион}(r)$  [или  $v_{ps}(r)$ ] в применении к функциям с данным  $l$  почти равен нулю. Это утверждение вытекает как из эмпирических данных, так и из некоторых теоретических соображений, часто именуемых теоремой о компенсации. Имея в виду эмпирические свидетельства, прежде всего отметим работу [26], в которой псевдопотенциал  $v_{ps}^{ион}(r)$  был принят равным нулю внутри сферы радиуса  $R_M$ . Последний был подогнан так, чтобы правильно описать некоторые экспериментальные данные. Оказалось, что найденная таким образом величина близка к общепринятому значению ионного радиуса, играющему роль  $R_c$ . В работах [27, 28] псевдопотенциал  $v_{ps}^{ион}(r)$  был принят постоянным (равным  $A$ ) внутри сферы радиуса  $R_M$ . Значение константы  $A$  было подогнано так, чтобы получить спектроскопически наблюдаемые уровни энергии электрона в поле данного иона. Вновь оказалось, что при  $R_M \approx R_c$  величина  $A$  близка к нулю. Первое из теоретических соображений связано с первоначальным выражением для  $v_{ps}$ , полученным в рамках метода ОПВ. В этом случае псевдопотенциал представляет собой сумму истинного потенциала  $v(r)$  и кинетической энергии электрона в остове [роль последней наглядно демонстрируется быстрыми осцилляциями волновой функции электрона в этой области (фиг. 2)]. В классической механике увеличение кинетической энергии электрона при входе в остов равнялось бы уменьшению его потенциальной энергии. Не удивительно поэтому, что и при квантовомеханическом рассмотрении эти две величины почти полностью взаимно уничтожаются. Второй аргумент основан на формуле для псевдопотенциала, предложенной Остином [17, 29]:

$$v^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \sum_c \psi_c(\mathbf{r}) \psi_c^*(\mathbf{r}') \right] v(\mathbf{r}'), \quad (4.1)$$

$$v^A \varphi = v(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) - \sum_c \left[ \int \psi_c^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \psi_c(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Второй член в правой части (4.2) представляет собой разложение величины  $u\phi$  по системе внутренних волновых функций  $\psi_c$ . Если бы эта система была полной, то правая часть (4.2) равнялась бы тождественно нулю; фактически мы имеем здесь, разумеется, лишь конечное число функций, и, строго говоря, они не могут образовать полную систему. Однако внутри остова эта система все же довольно хороша и компенсация двух слагаемых в правой части (4.2) оказывается почти точной<sup>1)</sup>. Таким образом, при  $r < R_c$  правая часть равенства (4.2) всегда оказывается малой, и, имея это в виду, мы говорим, что в области, занятой атомным остовом, псевдопотенциал мал.

Итак, мы пришли к модели *пустого остова*, в рамках которой псевдопотенциал дается выражением (мы снова опустили индекс  $ps$ )

$$\begin{aligned} v^{\text{нон}}(r) &= 0 & \text{при } r < R_c, \\ v^{\text{нон}}(r) &= -\frac{z}{r} & \text{при } r > R_c. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Радиус пустого остова  $R_c$  приблизительно равен радиусу настоящего атомного остова  $R_a$ , хотя допустимы и небольшие отклонения в обе стороны. Подстановка (4.3) в (3.3) приводит (в ат. ед.) к псевдопотенциалу

$$v(q) = -\left[ \frac{4\pi z}{q^2 \epsilon(q) \Omega} \right] \cos qR_c. \quad (4.4)$$

Общий вид этой функции бесспорно такой же, как почти у всех вычисленных и подогнанных псевдопотенциалов  $v(q)$  (гл. 4). При  $q \rightarrow 0^+$  получается правильная асимптотика (3.7). С ростом  $q$  правая часть (4.4) растет, проходит через нуль при  $q = q_0 = \frac{1}{2}\pi R_c^{-1}$ , достигает максимума, а затем осциллирует с постепенно уменьшающейся амплитудой (фиг. 5). Наибольшее применение такой псевдопотенциал нашел себе в работах Ашкрофта с сотр. [26, 31—33]. Остин и Хейне [30] использовали его для некоторых общих рассуждений о размерах атома (см. также § 10, 14, 16 и 17 и гл. 4).

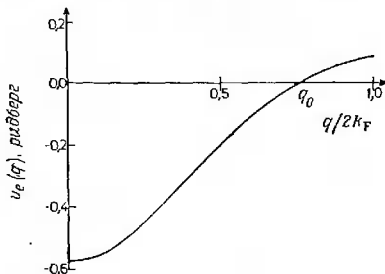
Аналогичная (хотя теоретически и несколько менее обоснованная) модель была использована в книге [13]. Это так называемая *модель остова типа дельта-функции*: псевдопотенциал  $v^{\text{нон}}(r)$  берется в виде суммы кулоновского члена (с зарядом  $z$ ) и потенциала отталкивания — в виде дельта-функции, коэффициент  $D$  при которой рассматривается как подгоночный

<sup>1)</sup> Это ясно видно на кривых, приведенных в работах [17, 30].

параметр. Вычисляя фурье-образ такого псевдопотенциала и подставляя результат в правую часть (3.3), находим

$$v(q) = \frac{-\frac{4\pi z}{q^2} + D}{\Omega \varepsilon(q)}. \quad (4.5)$$

Выражение (4.5), вообще говоря, неудовлетворительно в том смысле, что оно не обращается в нуль при больших значениях  $q$ .



Фиг. 5. Функция  $v(q)$ , вычисленная в рамках модели пустого остова (4.4). Такой вид типичен, однако, для большинства псевдопотенциалов.

Исправить этот недостаток можно, если несколько «размазать» дельта-функцию, т. е. записать  $v(q)$  в виде

$$v(q) = \left[ -\frac{4\pi z}{q^2} + \frac{D}{(1 + q^2 R_H^2)^2} \right] / \Omega \varepsilon(q). \quad (4.6)$$

Здесь харрисоновский радиус  $R_H$  представляет собой второй произвольный параметр. Можно думать, что наилучшее его значение будет близко к  $R_c$ . При этом выражение (4.6) не слишком отличается от (4.4), за исключением области очень больших значений  $q > 3k_F$ , где аппроксимация (4.6) может оказаться даже лучшей (см. § 14).

Хотя выражение (4.4) представляет собой превосходную однопараметрическую модель, все же не следует ожидать от него слишком многого. Например, многие физические явления оказываются довольно чувствительными к величине  $q_0$  и к высоте максимума  $v(q)$  при  $q > q_0$ . Разумеется, нет никакой гарантии, что формула (4.4) сможет одновременно дать правильные значения того и другого. И все же вполне возможно, что благодаря сво-

ему полутеоретическому происхождению эта модель будет не хуже любой другой модели псевдопотенциала с одним параметром. Была предпринята попытка<sup>1)</sup> использовать гауссову яму вместо прямоугольной ямы (4.3). В этом случае исчезают осцилляции при больших  $q$ , однако, по-видимому, не получается вполне правильный ход потенциала при малых  $q$ .

Идея, заложенная в равенствах (4.5) и (4.6), может оказаться полезной, например, в том случае, когда параметры псевдопотенциала подгоняются под закон дисперсии носителей заряда или когда рассматривается псевдопотенциал, вычисленный с помощью модельного потенциала (§ 10), и надо лишь слегка подправить его, дабы описать какие-то другие экспериментальные данные. Поскольку любые расчеты атомного остова всегда проблематичнее, чем для внешних электронов, естественно думать, что именно там и кроется источник всех ошибок. В духе равенства (4.5) можно улучшить результаты, добавляя к потенциалу слагаемое, пропорциональное дельта-функции в начале координат. Мы видим, таким образом, что *первый наиболее чувствительный шаг при подгонке псевдопотенциала состоит в параллельном сдвиге  $v(q)$  на постоянную величину*. Эта операция называется *остовным сдвигом* [34].

## § 5. Нелокальность в периодической системе элементов

Рассмотрим ионный псевдопотенциал  $v^{\text{ион}}(r)$  в координатном пространстве, хотя все последующие рассуждения можно перенести и на случай псевдопотенциала нейтрального атома  $v(r)$ . Пусть псевдопотенциал постоянен и равен  $-A_l(E)$  внутри сферы радиусом  $R$ , близким к радиусу остова  $R_c$ . Вообще говоря, указанная постоянная должна зависеть от  $l$  и не слишком сильно от  $E$  [см. формулу (1.5)]. Вне сферы  $R$  мы имеем

$$v^{\text{ион}} = -\frac{z}{r}.$$

Сосредоточим теперь внимание на каком-либо одном элементе, например германии, и с помощью выражения (4.2) попытаемся более точно оценить величины  $A_l$ . Прежде всего заметим, что если псевдволновая функция  $\phi$  разложена на компоненты с разными значениями орбитального квантового числа  $l$

$$\phi = \sum_l \phi_l, \quad (5.1)$$

<sup>1)</sup> J. Inglesfield, частное сообщение, 1968.

то интеграл в формуле (4.2) отличен от нуля только при условии, что функция  $\psi_c$  содержит ту же  $l$ -компоненту, что и  $\varphi_l$ . Таким образом, для некоторой компоненты  $\varphi_l$  сильная компенсация имеет место, если истинный потенциал создает внутренние состояния электронов с тем же значением  $l$ . В противном случае никакой компенсации нет. Следовательно, мы несколько успешно перешли от формулы (4.2) к (4.3). В германии существуют внутренние состояния с  $l=0$  ( $1s, 2s, 3s$ ), с  $l=1$  ( $2p, 3p$ ) и с  $l=2$  ( $3d$ ). Компоненты  $\varphi$  с большими значениями  $l$  малы и не играют существенной роли. Таким образом, для всех интересующих нас чисел  $l$  компенсация имеет место и псевдопотенциал иона германия с хорошей степенью точности описывается моделью пустого остова (4.3). Следует отметить, что в этом случае псевдопотенциал не зависит от  $l$ : на каждую компоненту  $\varphi_l$  действует один и тот же локальный потенциал (4.3). Фурье-образ (4.4) зависит в данном случае только от  $q$ , так что в этой модели вообще нет никакой нелокальности псевдопотенциала. Это позволяет нам надеяться на то, что приближение сферы Ферми будет удовлетворительным как для германия (ср. § 2), так и для всех элементов от цинка до брома и от кадмия до мода.

В случае натрия остов имеет структуру  $1s^2 2s^2 2p^6$  и хорошая компенсация происходит для  $l=0$  и  $l=1$ . При  $l=2$  потенциал не компенсируется, однако благодаря небольшому заряду ядра ( $Z=11$ ) он еще не столь велик, чтобы привести к существенным осложнениям, и подавляется отталкивающим «центробежным барьером»  $l(l+1)/2r^2$  в радиальном волновом уравнении. Только у скандия ( $Z=21$ ) потенциал становится достаточно сильным, чтобы создать связанные  $3d$ -состояния. Те же соображения применимы ко всему ряду периодической системы от натрия до хлора. Соответственно можно предполагать, что простая модель пустого остова (4.3) и (4.4) и приближение сферы Ферми (§ 2) в целом дадут хорошие результаты и для этих элементов, хотя в конце ряда (Cl)  $d$ -компонента потенциала может несколько ухудшить дело.

У калия ( $Z=19$ ) и кальция ( $Z=20$ ) атомный потенциал становится весьма сильным и отсутствие компенсаций при  $l=2$  приводит к серьезным последствиям. Здесь мы уже недалеко от начала ряда переходных элементов с незаполненными  $3d$ -оболочками. И у калия, и у кальция невысоко над уровнем Ферми расположены ясно выраженные  $d$ -зоны. Даже на поверхности Ферми и ниже ее в волновых функциях содержится существенная примесь компоненты с  $l=2$ , что заметно влияет на зонную структуру<sup>1)</sup>. Поскольку компенсация отсутствует, за псевдопотенциал при  $l=2$  можно принять либо истинный потенциал,

<sup>1)</sup> См. данные для элементов K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba в § 20.

либо прямоугольную яму радиуса  $R_e$  с довольно большой глубиной  $-A_2(E)$ :

$$\begin{aligned} v^{\text{пощ}} &= -A_2(E) \mathcal{P}_2 \quad \text{для } r < R_e, \\ v^{\text{пощ}} &= -\frac{z}{r} \quad \text{для } r > R_e. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь, как и раньше,  $\mathcal{P}_2$  есть проекционный оператор, выбирающий на сей раз компоненту функции  $\varphi$  с  $l = 2$ ; только эта компонента и умножается на  $-A_2$ . С другой стороны, оператор  $-z/r$  относится, разумеется, ко всей функции  $\varphi$ . Формула (5.2) оказывается справедливой и для Rb, Cs, Sr и Ba, хотя для этих элементов нужно привлечь еще дополнительные соображения. Так, в случае рубидия конфигурация остова задается формулой

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6. \quad (5.3)$$

Хорошая компенсация для  $l = 0$  и 1, как и прежде, имеет место во всем остове. Некоторая компенсация, связанная с  $3d$ -состояниями, возникает и для  $l = 2$ , однако, как видно из формулы (4.2), она может уничтожить атомный потенциал только в пределах  $M$ -оболочки (с главным квантовым числом  $n = 3$ ). Во внешней же оболочке ( $n = 4$ ) потенциал не компенсируется и оказывается очень похожим на потенциал калия.

Совсем по-другому обстоит дело с благородными металлами Cu, Ag и Au и в некоторой степени со следующими за ними металлами Zn, Cd и Hg. В этих элементах  $d$ -зона также сравнительно близка к уровню Ферми. Однако теперь она уже расположена ниже  $E_F$  и заполнена. До тех пор пока ограничиваются состояниями вблизи энергии Ферми и не пытаются описать всю зонную структуру, включая  $d$ -зоны, использование псевдопотенциалов в таких металлах не встречает препятствий. В то время как  $d$ -зона, находящаяся выше  $E_F$ , понижает энергию данного состояния,  $d$ -зона, находящаяся снизу, повышает ее. Этот эффект называется «гибридизацией». В данном случае для его описания необходимо ввести потенциал отталкивания, т. е. считать величину  $A_2$  в формуле (5.2) отрицательной. Другой способ описания его будет указан в § 6. Отметим, что в благородных металлах также имеет место заметная  $sr$ -нелокальность [17, 30, 35].

Аналогичные соображения можно использовать и для элементов первого короткого периода (от Li до F). У этих элементов потенциал компенсируется при  $l = 0$ , оставаясь неизменным при  $l = 1$ . Соответствующие нелокальные формулы, аналогичные (5.2), будут приведены в § 6.

В ряду тяжелых элементов от Hg до Bi имеется определенная степень нелокальности, связанная с релятивистскими эффектами. Последние приводят к сдвигу  $6s$ -уровней вниз относительно  $6p$ -уровней, в результате чего расстояние между ними

оказывается большим, чем разности энергии  $4p$ - и  $4s$ -состояний в ряду от Zn до Вг, и  $5p$ - и  $5s$ -состояний в ряду от Cd до I. Так как в таллии электроны связаны довольно сильно, этот элемент чаще ведет себя как одновалентный. Равным образом и в Pb энергия  $sr$ -прототирования слишком велика, чтобы могла возникнуть структура типа алмаза, основанная на оболочках вида  $sr^3$ . Как бы то ни было, если использовать для описания псевдопотенциала прямоугольные ямы, глубина ямы для  $l = 0$  должна быть несколько больше, чем для  $l = 1$ .

Заканчивая обзор периодической системы, заметим, что из сказанного выше становится очевидным, почему теория псевдопотенциалов в том виде, как она излагается в этом обзоре, неприменима к переходным элементам. В  $3d$ -рядах потенциал для  $l = 2$  вообще не компенсируется и достигает такой величины, что становится возможным образование связанных  $3d$ -состояний. В  $4d$ -рядах известная компенсация за счет внутренних  $3d$ -состояний имеет место, но лишь в пределах оболочки с  $n = 3$ ; в области же оболочки с  $n = 4$  потенциал остается некомпенсированным, как об этом уже говорилось в связи с рубидием.

## § 6. Нелокальность, ОПВ, формула Филиппа — Клейнмана и прямоугольные ямы

Одно из первых выражений для псевдопотенциала основано на предложенном Херрингом [36]<sup>1)</sup> *методе ортогонализированных плоских волн* (ОПВ):

$$v(\text{ОПВ}) = v_{\text{real}}(\mathbf{r}) + \sum_c (E - E_c) \psi_c(\mathbf{r}) \psi_c^*(\mathbf{r}'), \quad (6.1a)$$

$$v(\text{ОПВ}) = v_{\text{real}}(G) + \sum_c (E - E_c) \langle K | c \rangle \langle c | K' \rangle. \quad (6.1b)$$

Это выражение часто называют формулой Филиппа — Клейнмана, поскольку именно эти авторы [16] и независимо от них Антончик [37] впервые употребили в связи с ней слово «псевдопотенциал». В правых частях (6.1a) и (6.1b) фигурирует *истинный* атомный потенциал. Суммирование производится по всем состояниям внутренних оболочек с волновыми функциями  $\psi_c$  и энергиями  $E_c$ . Выражение (6.1a) представляет собой нелокальный оператор (в смысле приложения A); выражение (6.1b) есть его фурье-образ, записанный в обозначениях (2.4) и (2.7). Компоненты Фурье  $\langle K | c \rangle$  определены соотношением

$$\langle K | c \rangle = \Omega^{-1} \int \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.2)$$

<sup>1)</sup> См. также § 8 гл. 3 книги [14].

Поскольку энергии  $E_c$  отрицательны, а потенциал  $v_{\text{real}}$  соответствует притяжению и также отрицателен, два слагаемых в правой части (6.1а) имеют противоположные знаки. Здесь, однако, не так ясно, как в формуле (4.2), видно, сколь сильная компенсация происходит в области внутренних оболочек. Желая использовать выражение (6.1б) в качестве подгоночной формулы, начинают обычно с вычисления правой части (6.2), исходя из известных данных о хартри-фоковских волновых функциях и атомных потенциалах (см., например, книгу [38]). После этого величины  $v_{\text{real}}(G)$  и  $E_c$  можно слегка варьировать как параметры. Вариация величин  $\langle K|c\rangle$ , по-видимому, особого смысла не имеет, так как сам факт компенсации потенциала внутри остова сомнения не вызывает; существенно лишь, какая именно малая величина останется в результате.

Возможны и несколько иные способы подгонки. Так, компоненты Фурье  $\langle K|c\rangle$ , разумеется, зависят от  $K$ , однако если просуммировать по всем значениям  $c$  и фиксировать внимание на одном значении  $G$ , то зависимость от  $K$  во многих случаях становится слабой. Это обусловлено тем же явлением, которое уже рассматривалось в § 5 в связи с германием и натрисом. Таким образом, модель псевдопотенциала с пустым остовом дает хорошее приближение для всех существенных значений  $l$ . Соответственно выражение (6.1) можно представить в виде суммы локального псевдопотенциала  $v_{ps}(G)$  и малого нелокального добавка к нему

$$v_{ps}(G) + \sum_c A_c \langle K|c\rangle \langle c|K'\rangle. \quad (6.3a)$$

Через  $A_c$  здесь обозначены подгоночные коэффициенты, которые, по определению, очень малы.

Другой подход состоит в том, чтобы применить формулы (6.1б) или (6.3а) к ионному потенциалу, экранировав его затем в соответствии с выражениями (3.3) и (3.5). Такой подход дает экранированный псевдопотенциал

$$v(q) = [v^{\text{ion}}(q) + \sum_c A_c \langle K|c\rangle \langle c|K'\rangle] e^{-l}(q); \quad (6.3б)$$

асимптотический вид его описывается формулой (3.7). Выражение (6.3б) удобно для расчета фононного спектра и для решения других аналогичных задач (см. § 3). Для подгоночных расчетов мы рекомендовали бы пользоваться выражением (6.3а), ибо нелокальные слагаемые выделены здесь в качестве малых поправок. В целом при исследовании зонной структуры идеального кристалла мы предпочитаем пользоваться экранированным ионным псевдопотенциалом типа (6.3б). Это могло бы показаться просто излишним педантизмом, так как в этом случае

функцию  $\varepsilon(G)$  можно просто включить в подгоночный потенциал  $v(G)$ . Однако при этом получается псевдопотенциал, который можно использовать для решения гораздо более широкого круга задач. Пользуясь любым из выражений (6.3), можно, по-видимому, с достаточной точностью вычислять компоненты Фурье (6.2) с помощью волновых функций Слэтера [39].

Заметим, что, хотя формулы (6.1б) и (6.3а) имеют один и тот же вид, величины  $v_{ps}(G)$  и  $A_c$  в (6.3а) не имеют ничего общего с  $v_{\text{real}}(G)$  и  $E - E_c$  в (6.1б). Поэтому опасно было бы просто воспользоваться любым из этих выражений для подгонки параметров по экспериментальным данным. *Решение этой задачи, вообще говоря, не единственное.* Практически ответ будет определяться либо небольшими ошибками в форме величин  $\langle K|c \rangle$ , либо погрешностями в экспериментальных данных, используемых для подгонки. Чтобы исследовать этот вопрос более тщательно, обратимся вновь к формуле (1.5) и рассмотрим псевдопотенциал вида

$$v = f(r) + \sum_l f_l(r) \mathcal{P}_l. \quad (6.4)$$

Здесь  $f$  — большая отрицательная величина ( $v_{\text{real}}$ ), а  $f_l$  — большая положительная. Все выражение (6.4) аналогично (6.1) (см. приложение А). Пусть  $f_{av}$  есть некоторая функция, по порядку величины близкая к  $f_0$ ,  $f_1$  и  $f_2$ . Прибавив к уравнению (6.4) тождество [см. (А. 10)]

$$0 = f_{av} - f_{av} \sum_l \mathcal{P}_l, \quad (6.5)$$

получим

$$v = [f + f_{av}] + \sum_l [f_l - f_{av}] \mathcal{P}_l. \quad (6.6)$$

Если функция  $f_{av}$  так же, как и  $f_l$ , велика и положительна, то оба выражения в квадратных скобках в (6.6) малы. Мы произвели преобразование, аналогичное переходу от (6.1б) к (6.3а). В то время как выражения (6.4) и (6.6) в точности одинаковы, выражение (6.3а), как мы сейчас покажем, не является точным их аналогом. Как и в § 5, рассмотрим опять случай германия. Нелокальный член в (6.1б) в этом случае содержит компоненты с  $l = 0, 1$  и  $2$ , соответствующие  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояниям внутренней оболочки. Сопоставляя выражения (6.1б) и (6.4), видим, что следует положить  $f_l = 0$  для  $l \geq 3$ . Поэтому при  $l \geq 3$  в выражении (6.6) разности  $f_l - f_{av}$  велики (равны  $-f_{av}$ ), тогда как для  $l = 0, 1$  и  $2$  они малы. Таким образом, в отличие от (6.3а) правая часть (6.6) содержит большие нелокальные члены с  $l \geq 3$ .

Однако компоненты псевдоволновой функции  $\varphi$ ; при  $l \geq 3$  в остове очень малы — пропорциональны  $r^l$ , а величина  $f_{av}$  не превышает  $v_{\text{real}}$ . По этой причине нелокальные слагаемые в выражении (6.6) фактически не очень существенны. Лишь в последнее время их удалось однозначно оценить [40—43]. Оказалось, что в случае типа  $\text{Ge}$  можно пренебречь всеми слагаемыми с  $l \geq 3$ ; таким образом, мы вновь возвращаемся к формуле вида (6.3а). Радиальные зависимости функций  $f_l - f_{av}$  и  $\psi_c$  могут оказаться несколько различными, но это не очень важно, если только справедливо высказанное в § 5 утверждение о том, что в пределах внутренней оболочки функции  $\psi_c$  образуют эффективно полную систему. Все эти рассуждения носят, конечно, приближенный характер. Таковы же, однако, и экспериментальные данные, да и сам процесс подгонки обладает ограниченной точностью. По этой причине изложенные соображения, вероятно, достаточны для оценки малых нелокальных поправок, которые останутся после того, как будет сделано все возможное в рамках «локального» приближения сферы Ферми (§ 2).

*Простейший и тем не менее достаточно хороший* (во всяком случае, для металлов) псевдопотенциал получается, если применить формулу (6.6) к ионному псевдопотенциалу, записать нелокальные члены в виде прямоугольных ям и ввести экранирование с помощью общего множителя  $\epsilon(q)$  [см. (3.5)]

$$v(q) = \frac{v^{\text{ион}}(q)}{\epsilon(q)}, \quad (6.7a)$$

$$v^{\text{ион}} = v(\text{локальный}) + v(\text{нелокальный}), \quad (6.7б)$$

$$\begin{aligned} v(\text{локальный}) &= -A && \text{для } r < R_M, \\ v(\text{локальный}) &= -\frac{z}{r} && \text{для } r > R_M, \end{aligned} \quad (6.7в)$$

$$\begin{aligned} v(\text{нелокальный}) &= -\sum_I A_I \mathcal{P}_I && \text{для } r < R_M, \\ v(\text{нелокальный}) &= 0 && \text{для } r > R_M. \end{aligned} \quad (6.7г)$$

Здесь  $A$  и  $A_I$  — постоянные. Большая часть функции  $v^{\text{ион}}$  сосредоточена в локальной части. Последняя аналогична (4.3) с той, однако, разницей, что глубина ямы отлична от нуля. Таким образом, локальный член содержит два параметра,  $A$  и  $R_M$ . Однако может оказаться достаточным положить  $R_M \approx R_c$ , где  $R_c$  — радиус атомного остова, и варьировать только  $A$  или, наоборот, положить  $A = 0$  и варьировать значение  $R_M$  в окрестности  $R_c$ . Радиусы  $R_M$  в нелокальной и локальной частях так же, как, впрочем, и в отдельных слагаемых (6.7г), могут и не

совпадать друг с другом. Фурье-образы выражений (6.7в) и (6.7г) в обозначениях (2.4) и (2.7) имеют вид

$$v \text{ (локальный; } q) = -\frac{4\pi z}{\Omega q^2} \cos(qR_M) - \\ -\frac{4\pi A}{\Omega q^3} [\sin(qR_M) - qR_M \cos(qR_M)], \quad (6.7B)$$

$v$  (нелокальный;  $q, K, K'$ ) =

$$= -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_l A_l (2l+1) P_l(\cos \theta_{KK'}) I_l(K, K'), \quad (6.7Г)$$

где

$$I_l(K, K' = K) = \frac{1}{2} R_M^3 \{ [j_l(KR_M)]^2 - j_{l-1}(KR_M) j_{l+1}(KR_M) \}, \\ I_l(K, K' \neq K) = \\ = \frac{R_M^2}{K^2 - K'^2} [K j_{l+1}(KR_M) j_l(K'R_M) - K' j_{l+1}(K'R_M) j_l(KR_M)], \quad (6.8)$$

а  $j_l$  — сферические функции Бесселя:

$$j_0(x) = x^{-1} \sin x, \\ j_1(x) = x^{-2} \sin x - x^{-1} \cos x, \\ j_2(x) = (3x^{-3} - x^{-1}) \sin x - 3x^{-2} \cos x, \\ j_3(x) = 5x^{-4} j_2 - j_1. \quad (6.9)$$

Уравнение (6.8) можно упростить с помощью соотношения<sup>1)</sup>

$$aj_{n+1}(a) j_n(b) - bj_{n+1}(b) j_n(a) = bj_n(a) j_{n-1}(b) - aj_n(b) j_{n-1}(a).$$

На практике подгоночные расчеты следует начинать, используя только локальный член или учитывая только те нелокальные члены, которые по соображениям, изложенным в § 5, могут оказаться большими. Например, у элементов от Li до F  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т. д. компоненты потенциала не компенсируются; соответственно можно попытаться положить коэффициент  $A_0$  равным нулю,  $A_1$  — большим и положительным, а  $A_2$  — равным  $A_1$  или нулю (не потому, что коэффициент  $A_2$  и в самом деле мал, а потому, что он, по-видимому, не играет роли). Можно избрать и другой путь, исходя из выражения (6.3) с одной лишь слэтеровской функцией вида  $1s$ . Имея дело с K, Rb, Cs, Ca, Sr и Ba, в которых не компенсируются компоненты потенциала с  $l=2$ , можно положить  $A_0 = A_1 = 0$ , считая вместе с тем коэффициент

<sup>1)</sup> Мы благодарны д-ру Ф. Форстману, который обратил наше внимание на существование этой формулы.

$A_2$  большим и положительным. В ряду от ртути до висмута выбор положительного значения  $A_0$  при  $A_1 = A_2 = 0$  будет соответствовать учету релятивистских эффектов для  $s$ -состояний. Есть и еще более простой способ отразить увеличение или уменьшение слагаемого с  $l = 0$  по сравнению с  $l = 1, 2$  — надо лишь добавить в псевдопотенциал член с дельта-функцией в начале координат. Эта операция влияет лишь на компоненту волновой функции с  $l = 0$  и изменяет  $v(q)$  на постоянное слагаемое. Таким путем Лин и Филлипс [34] сумели описать *химический сдвиг* в элементах Si, Ge, Sn.

В благородных металлах Cu, Ag и Au и до некоторой степени в Zr, Cd и Hg имеет место зонная гибридизация  $d$ -зон. Ее можно описать с помощью отрицательного (соответствующего отталкиванию) коэффициента  $A_2$  в (5.2) и (6.7). Этот эффект, обусловленный близостью заполненной  $d$ -зоны к уровню Ферми, можно отразить также, прибавляя к обычному ОПВ псевдопотенциалу (6.1) слагаемое [11, 44]

$$(E_F - E_d)^{-1} \gamma(K) \gamma(K') P_2(\cos \theta_{KK'}). \quad (6.10)$$

Для благородных металлов интеграл гибридизации  $\gamma(K)$  известен [11, 36, 45, 46]. Естественно ожидать, что функция  $\gamma(K)$  будет расти, как  $K^2$ , а затем резко обрываться за пределами первой зоны Бриллюэна. Такую функцию можно описать с помощью одного параметра, введя еще один для характеристики общей амплитуды вместе с множителем  $(E_F - E_d)^{-1}$ .

Заметим, наконец, что, имея дело с целочисленными псевдопотенциалами, необходимо уделять особое внимание и члену с  $G = 0$  в секулярном уравнении. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе. Теперь же мы обратимся к *энергетической зависимости* (до сих пор игнорировавшейся). Эта зависимость в явной форме присутствует в формуле ОПВ (6.1). Ее можно учесть и в выражении (6.3), вводя вместо  $A_c$  либо величину

$$A_c + E - E_F, \quad (6.11)$$

не содержащую новых параметров, либо величину

$$A_c + B_c(E - E_F), \quad (6.12)$$

в которую входит новая постоянная  $B_c$ . Соответственно в формулах (6.7) следует заменить коэффициенты  $A$  и  $A_l$  на

$$A + B(E - E_F) \quad \text{и} \quad A_l + B_l(E - E_F). \quad (6.13)$$

В методе модельного псевдопотенциала (§ 10), как и в методе ОПВ (6.1), энергетическую зависимость псевдопотенциала можно изучать непосредственно [47, 48]. Роль ее еще сравнительно мало исследована. Поэтому прежде, чем вводить эту зависимость в процесс подгонки, необходимо выяснить, содержат ли

экспериментальные данные достаточную для этого информацию. В § 7 мы покажем, что некоторые следствия, связанные с указанной зависимостью, могут симулироваться поправками к эффективной массе, которые в свою очередь иногда «упрятываются» в функцию  $v(G)$ . С другой стороны, при определенных методах подгонки параметров, фигурирующих в  $v(G)$ , можно получить и ложную информацию об энергетической зависимости псевдопотенциала.

### § 7. Нелокальность при $G=0$ и эффективные массы

Как мы уже упоминали в конце предыдущего параграфа, важное значение имеет вопрос о том, входят ли нелокальные члены в диагональный матричный элемент псевдопотенциала при  $q=0$ . Выражения (6.3б) и (6.7) в пределе  $q \rightarrow 0$  всегда стремятся к  $-2/3 E_{\text{Ф}}$ , в то время как выражения (6.1), (6.3а) и (6.13) явно нелокальны по  $K$  и  $E$ . Какие из этих выражений правильны? Какими из них и когда следует пользоваться? Как отмечалось в § 3, формулы для ионного экранированного потенциала (3.3), (6.1) и (6.3а) [с асимптотикой (3.7)] справедливы при рассмотрении фононов, жидких металлов или заряженных примесей в металлах, т. е. во всех тех случаях, когда мы имеем дело с малыми, но все же отличными от нуля значениями  $q$ . Однако при подгонке зонной структуры мы имеем  $G=0$ . В этом случае электроны реагируют на нелокальную часть псевдопотенциала, в результате чего и возникает часть неопределенной «постоянной» в выражениях (3.1) и (3.2). Учет нелокальных членов в псевдопотенциале приводит к тому, что в диагональных членах секулярного уравнения появляются не только слагаемые, не зависящие от  $K$  и  $E$ , но и матричные элементы

$$W(K, E) = \langle K | v(\text{нелокальный}) | K \rangle. \quad (7.1)$$

Последние связаны с незэкранированными нелокальными частями выражений (6.1), (6.3а) или (6.3б), или (6.7). Кроме того, надо учитывать и влияние корреляции и обменной дырки, что в щелочных металлах несколько увеличивает эффективную массу на уровне Ферми. Однако эта поправка проходит через нуль при плотности электронов, близкой к наблюдаемой в большинстве металлов; соответственно ей обычно можно пренебречь. По крайней мере в пользу этого утверждения свидетельствуют как некоторые экспериментальные результаты [49], так и расчеты Райса [50]; последние мы по упомянутой причине предпочитаем вычислениям Сильверстейна [51, 52]. Если бы мы все же учли указанную поправку, она дала бы известный вклад в приводимое ниже выражение для  $m_K$ .

Исследуем теперь аналитически некоторые особенности процесса подгонки зонной структуры, возникающие благодаря зависимости матричных элементов (7.1) от  $K$  и  $E$ . Диагональные элементы секулярного уравнения имеют вид

$$\frac{1}{2}K^2 + W(K, E) - E. \quad (7.2)$$

Пусть мы интересуемся областью вблизи уровня Ферми. Разложим функцию  $W$  в ряд в окрестности точек  $k_F$  и  $E_F$ , пренебрегая членами второго и более высоких порядков:

$$W(K, E) = W(k_F, E_F) + (K - k_F) \left( \frac{dW}{dK} \right)_F + (E - E_F) \left( \frac{dW}{dE} \right)_F. \quad (7.3)$$

Аналогично

$$\frac{1}{2}K^2 - E = \frac{1}{2}k_F^2 + k_F(K - k_F) - E_F - (E - E_F) + \dots \quad (7.4)$$

Сгруппируем в (7.3) и (7.4) члены в линейные по  $K - k_F$  и  $E - E_F$ , отбрасывая постоянные величины и члены высшего порядка. Тогда выражение (7.2) можно привести к виду

$$\frac{1}{2}K^2 m_K^{-1} - E m_E, \quad (7.5)$$

где

$$m_K = 1 + k_F^{-1} \left( \frac{dW}{dK} \right)^{-1} \quad \text{и} \quad m_E = 1 - \frac{dW}{dE}. \quad (7.6)$$

Рассмотрим теперь простое секулярное уравнение второго порядка, описывающее закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  вблизи энергетической щели в центре грани зоны Бриллюэна. В пренебрежении элементами  $W(K, E)$  это уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}K^2 - E & v(G) \\ v(G) & \frac{1}{2}K'^2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (7.7)$$

где  $K = k \approx \frac{1}{2}G$  и  $K' = k - G \approx -\frac{1}{2}G$ . С другой стороны, правильное уравнение в принятом приближении гласит

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}K^2 m_K^{-1} - E m_E & v(G) \\ v(G) & \frac{1}{2}K'^2 m_K^{-1} - E m_E \end{vmatrix} = 0. \quad (7.8)$$

Пусть мы занимаемся подгонкой формы поверхности Ферми, т. е. решаем уравнение (7.8) относительно  $k$ , выбрав значение  $E$  или  $E m_E$  так, чтобы поверхность Ферми ограничивала нужный

объем. Мы можем, не меняя корней детерминанта (7.8), умножить каждую его строку на  $m_K$ . При этом получается уравнение (7.7) с заменой  $v(G)$  на  $v(G)m_K$ . Таким образом, описывая форму поверхности Ферми с помощью простого уравнения (7.7), мы — при сколь угодно хорошем согласии с опытом — получим [48] только кажущийся псевдопотенциал  $v_{\text{app}}(G)$ :

$$v_{\text{app}}(G) = m_K v(G). \quad (7.9)$$

Этот вывод не зависит от того, сколько значений  $v(G)$  было принято во внимание. Энергетическая зависимость  $v(G)$  при этом выпадает, ибо мы рассматриваем случай постоянной энергии  $E = E_F$ ; нелокальная зависимость  $v(G)$  от  $K$  и  $K'$  уже обсуждалась в § 6.

Рассмотрим теперь другую ситуацию, возникающую при подгонке самой ширины запрещенной зоны при  $k = 1/2 G$ , например по наблюдаемому порогу оптического поглощения. Решения уравнения (7.8) имеют вид

$$m_E E = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} G \right)^2 m_K^{-1} \pm v(G). \quad (7.10)$$

Полагая ширину запрещенной зоны равной  $2v_{\text{app}}(G)$  [что эквивалентно использованию простого секулярного уравнения (7.7)], мы получим [48, 53]

$$v_{\text{app}}(G) = v(G) m_E^{-1}. \quad (7.11)$$

Этот вывод справедлив для любых прямых переходов, но непригоден для непрямых. Более того, соотношение (7.11) остается в силе и при учете энергетической зависимости  $v(G, E)$ , если только подставлять туда значение  $v(G, E)$  в середине запрещенной зоны. Чтобы доказать это, перепишем соотношение (7.10) в виде

$$\begin{aligned} m_E E_s &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} G \right)^2 m_K^{-1} + v(G, E_s), \\ m_E E_p &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} G \right)^2 m_K^{-1} - v(G, E_p). \end{aligned} \quad (7.12)$$

Вычитая одну строку из другой, получаем

$$E_s - E_p = [v(G, E_s) + v(G, E_p)] m_E^{-1}.$$

Предполагая, что псевдопотенциал  $v(G, E)$  линейно зависит от  $E$ , мы можем заменить выражение в квадратных скобках на  $2v(G, E_c)$ , где  $E_c = 1/2(E_s + E_p)$  есть середина запрещенной зоны, после чего находим

$$E_s - E_p = 2v(G, E_c) m_E^{-1}. \quad (7.13)$$

Интересуясь разными запрещенными зонами, мы, как правило, имеем дело с различными значениями  $G$ . При этом энергетическая зависимость  $v(G)$  может быть полностью потеряна. В полупроводниках со структурой типа алмаза ширины всех запрещенных зон сложным образом зависят от всех значений  $v(G)$ ; тем не менее большая часть энергетической зависимости  $v(G)$ , по-видимому, остается «спрятанной» в экспериментально определенном кажущемся псевдопотенциале  $v_{\text{app}}(G)$ .

Далее, с точностью до ширины запрещенной зоны решение уравнения (7.8) имеет вид

$$E = \frac{1}{2m^*} K^2, \quad (7.14)$$

где

$$m^* = m_K m_E. \quad (7.15)$$

Из формулы (7.15) видно, что величины  $m_K$  и  $m_E$  определяют *эффективную массу*. Вопрос о том, каким образом влияют эти факторы на полную энергию сцепления и на фононные спектры, будет обсуждаться в § 16.

Таким образом, мы приходим к выводу, что при подгонке зонной структуры обычно *нет* необходимости учитывать энергетическую зависимость недиагональных элементов  $v(G)$ . Далее, если в диагональные матричные элементы явным образом, т. е. в соответствии с рекомендациями § 6, не вводится нелокальность по  $K$  и  $E$ , то процесс подгонки выдает нам кажущийся псевдопотенциал  $v_{\text{app}}(G)$ ; значения последнего содержат поправочные факторы (7.9) и (7.11).

В некоторых случаях различие между псевдопотенциалами, полученными при обработке экспериментальных данных разного характера, может быть связано не с реальными отличиями, а именно с тем, что мы пренебрегали поправочными факторами. В псевдопотенциалах, приведенных в гл. 4, факторы  $m_K$  и  $m_E$  не учтены, за исключением специально оговоренных случаев. В табл. I приведены результаты наиболее точных расчетов  $m_K$  и  $m_E$ . Различия между значениями, полученными разными методами и разными авторами, дают представление о степени достоверности результатов. Следует отметить, что значения  $m_K$ , как правило, больше единицы, а  $m_E$  меньше, так что в формуле (7.15) для  $m^*$  эти поправки в известной мере компенсируются.

С поправочными факторами  $m_K$ ,  $m_E$  связано также понятие *ортогонализационной дырки*. Воспользуемся нормированной волновой функцией  $\psi$  типа изображенной на фиг. 2 для вычисления плотности заряда  $|\psi|^2$ . Окажется, что в области вне внутренних оболочек она в  $(1 + \alpha)$  раз больше, чем при однородном распределении электронов, а внутри их — там, где волновая функция быстро осциллирует, — заряд уменьшен на

Таблица 1

## Компоненты эффективной массы

Метод Элемент	$m_K$ (МП)	$m_E$ (МП)	$m^*/m$ (МП)	$m_E$ (МП)	$m_E$ (ГМП)	$m_E$ (ОПВ)	$m^*/m$ (ГМП)
Li	1,23	0,97	1,19	0,94	0,92	0,93	1,20
Na	1,11	0,90	0,98—1,01	0,94—1,12	0,92	0,93	1,20
K	1,15	0,86	0,99	0,83	0,87	0,86	1,01
Rb	1,17	0,83	0,97	0,81			
Cs	1,21	0,81	0,98	0,78			
Be	1,16	1,10	1,28	1,03	0,94	0,94	
Mg	1,10	0,92	1,01	0,89	0,92	0,92	
Zn	1,04	0,89	0,93	0,90	0,93	0,86	
Cd	1,04	0,83	0,87		0,91		
Hg	1,02	0,78	0,78	0,80			
Ba				0,87			
Al	1,11	0,94	0,94	0,92	0,93	0,92	
Ga	1,02	0,94	0,94	0,91			
In	0,99	0,90	0,90	0,88	0,93		
Tl	0,95	0,86	0,86	0,84			
Si	1,06	0,98	0,98	0,95			
Ge	1,03	0,95	0,95	0,94			
Sn	1,00	0,93	0,93	0,92			
Pb	0,95	0,91	0,91	0,90			
Bi	0,94	0,93	0,93	0,93			

Примечания.  $m_K$ ,  $m_E$  и  $m^*/m$  соответственно по второму—четвертому столбцам вычислены с помощью модельного потенциала (МП) в работе [48].

$m_E$  в пятом столбце вычислено с помощью модельного потенциала (МП) из работы [54] и соотношения (7.16).

$m_E$  в шестом столбце вычислено с помощью гладкого модельного потенциала (ГМП) из работы [55] и соотношения (7.16).

$m_E$  в седьмом столбце вычислено с помощью псевдопотенциала ортогонализированных плоских волн из работы [54] и соотношения (7.16).

$m^*/m$  в восьмом столбце вычислено с помощью гладкого модельного потенциала в работе [56].

величину  $\alpha$ . Эту так называемую ортогонализационную дырку нужно учитывать при подгонке фоновых спектров и других структурных свойств (подробнее см. § 16). Здесь достаточно заметить, что, согласно [54], в низшем порядке по  $\alpha$  эта величина связана с энергетической зависимостью псевдопотенциала соотношением

$$\alpha = 1 - m_E. \quad (7.16)$$

Неоднородность электронной плотности  $|\psi|^2$  приводит к возникновению электростатического потенциала сверх того, который

вызван экранированием, рассмотренным в § 3. Эффективно каждый ион вместе с ортогонализационной дыркой имеет заряд

$$z^* = z(1 + \alpha), \quad (7.17)$$

который с полным основанием можно использовать в формулах (4.4) и других вместо  $z$ . Плотность электронного газа в пространстве между ионами соответственно возрастает и экранирующее действие его становится более сложным<sup>1)</sup>. Тем не менее мы можем приближенно написать

$$\epsilon(q) = 1 + [\epsilon_{\text{НС}}(q) - 1](1 + \alpha) m_K. \quad (7.18)$$

Здесь  $\epsilon_{\text{НС}}(q)$  — диэлектрическая проницаемость, вычисленная по Хаббарду—Шэму (3.5), а  $m_K$  — величина, которую также можно рассчитать [55, 56].

## § 8. Присоединенные плоские волны и фазовые сдвиги

Возвратимся теперь к § 1 и рассмотрим на его основе несколько иное семейство псевдопотенциалов. Последние непосредственно не связаны со всем ходом рассуждений в § 2—7. Точнее, пока еще неясно, каким образом понятия экранирования и нелокальности (§ 5) могут быть связаны с описанными ниже представлениями, основанными на фазовых сдвигах<sup>2)</sup>.

Предположим сначала, что нам задан ячеистый потенциал<sup>3)</sup>, равный некоторой постоянной в промежуточной области на фиг. 1. Эту постоянную можно принять за начало отсчета энергии. Как отмечалось в § 1, для описания процесса рассеяния, равно как и для характеристики псевдопотенциала достаточно задать логарифмические производные  $L_l(R, E)$  на сфере радиуса  $R$  (фиг. 1). Выражение для псевдопотенциала *присоединенных плоских волн* (ППВ)<sup>4)</sup> основано на предложенном Слэтером

<sup>1)</sup> Наиболее уточненная трактовка поправок к эффективной массе и к плотности заряда дана в работе [57]. — *Примечание авторов при корректуре английского издания.*

<sup>2)</sup> Недавние работы на эту тему рассматриваются в конце настоящего обзора (см. гл. 5). — *Примечание авторов при корректуре английского издания.*

<sup>3)</sup> Английский термин *muffin-tin potential* мы переводим здесь как «ячеистый потенциал». (Дословный перевод: «потенциал в виде формочек для приготовления сладости».) Имеется в виду потенциал, сферически симметричный в некоторой области вблизи каждого узла решетки и постоянный в областях между узлами (см. фиг. 1). — *Прим. ред.*

<sup>4)</sup> См. § 6 гл. 3 книги [14].

[58] методе ППВ для расчета зонной структуры. Оно имеет вид

$$v(\text{ППВ}) = \frac{4\pi R^2}{\Omega} \left\{ - \left[ \frac{1}{2} K \cdot K' - E \right] q^{-1} j_1(qR) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta_{KK'}) j_l(KR) j_l(K'R) L_l(R, E) \right\}. \quad (8.1)$$

(Здесь используются обозначения, введенные в § 2.) Несколько иной псевдопотенциал был введен Займаном [59] на основе метода Корринги — Кона — Ростокера [60, 61]<sup>1)</sup>

$$v(\text{ККРЗ}) = - \frac{2\pi}{\kappa\Omega} \sum_l (2l+1) \text{tg } \eta'_l \frac{j_l(KR) j_l(K'R)}{j_l(\kappa R) j_l(\kappa'R)} P_l(\cos \theta_{KK'}), \quad (8.2)$$

где

$$\text{ctg } \eta'_l = \text{ctg } \eta_l - \frac{n_l(\kappa R)}{j_l(\kappa R)} \quad (8.3)$$

и  $1/2\kappa^2 = E$ . Здесь  $\eta_l$  — фаза, связанная с логарифмической производной  $L_l(R, E)$  соотношением

$$\text{tg } \eta_l = \frac{\kappa j'_l(\kappa R) - L_l j_l(\kappa R)}{\kappa n'_l(\kappa R) - L_l n_l(\kappa R)}. \quad (8.4)$$

Заметим, что слагаемые в фазовых сдвигах (1.8), кратные  $\pi$ , не играют роли в выражениях (8.2) — (8.4), и в соответствии с общими соображениями, изложенными в § 1 при вычислении псевдопотенциала  $v(\text{ККРЗ})$ , их можно просто отбросить. В принципе суммирование в (8.1) и (8.2) проводится по всем значениям  $l$ . Практически радиальные волновые функции при значениях  $l$ , превышающих 2 или 3, близки к волновым функциям свободных электронов (сферическим бesselевым), и в формулу (8.1) можно подставить просто соответствующие им значения  $L_l(R, E)$ . В этом отношении формула (8.2) несколько более удобна, ибо она содержит только отклонения фазовых сдвигов от их значений для свободных электронов. Соответственно фигурирующий в (8.2) ряд по  $l$  фактически обрывается при  $l > 2$  или 3. Каждое из выражений (8.1) и (8.2) соответствует определенной форме псевдопотенциала в координатном пространстве. Так, псевдопотенциал  $v(\text{ККРЗ})$  представляет собой просто дельта-функцию от  $r - R$  с коэффициентом, зависящим от  $l$  и подобранным так, чтобы получить правильное значение логарифмической производной  $L_l(R, E)$  в точке  $R$ . Если не считать, что истинный потенциал равен нулю вне сфер, то к выражениям (8.1) и (8.2)

<sup>1)</sup> См. также § 7 гл. 3 книги [14].

можно добавить соответствующие компоненты Фурье. Это, однако, заметно увеличит число параметров, если использовать выражения (8.1) и (8.2) для подгоночных расчетов. Псевдопотенциал ППВ, по-видимому, приводит к лучшей сходимости в секулярном уравнении, поскольку соответствующая псевдоволновая функция не имеет скачков [62, 63]. В работе [63] выражение (8.1) было видоизменено так, что, сохранив хорошую сходимость по  $g$ , оно приобрело и ценное качество формулы Займана (8.2): сумма в нем эффективно обрывается, когда фазовые сдвиги приближаются к нулю.

Хотя метод ППВ широко применялся для исследования структуры зон из *первых принципов*, формулы (8.1) и (8.2) лишь в последнее время нашли себе применение как *подгоночные* [64, 65]. Любую из них можно использовать, например, для описания поверхности Ферми по данным об эффекте де Гааза — Ван Альфена<sup>1)</sup>. Для этого нужно задаться постоянной энергией  $E_F$  и рассматривать величины  $L_i$  или  $\eta'_i$  просто как произвольно варьируемые постоянные. Единственное ограничение состоит в том, что в объеме, ограниченном поверхностью Ферми, должно находиться заданное число электронов. Преимущество формул (8.1) и (8.2) заключается в том, что они непосредственно применимы и к переходным металлам. Этот вопрос, однако, выходит за рамки настоящего обзора; кроме того, здесь имеются и другие возможности. В принципе фазовые сдвиги очень удобны для описания рассеяния атомными потенциалами в духе гл. 1 и § 1, однако возникающие здесь различные проблемы к настоящему времени еще недостаточно исследованы, чтобы этот подход приобрел полную практическую ценность. Как нужно экстраполировать результаты с поверхности Ферми на другие значения энергии, чтобы описать всю зонную структуру? Как практически соотносятся результаты, получаемые с помощью псевдопотенциалов (8.1) и (8.2) и другими способами? Можно ли пользоваться фазовыми сдвигами, полученными для одних веществ и структур, в применении к другим объектам? В частности, можно ли применять этот метод к полупроводникам с ковалентной связью [66, 67] или к фононам в металлах, когда ячевстый потенциал оказывается не очень хорошим? Заметим, что фазовые сдвиги, определенные указанным выше способом, не должны удовлетворять какому-либо правилу сумм типа правила Фриделя<sup>2)</sup>. По этой причине правые части (8.1) и (8.2) отнюдь не стремятся к  $-2/3 E_{F0}$  или к какому-либо аналогичному пределу при стремлении  $q$  к нулю; вместе с тем в металлах (по крайней мере при обычных способах описания) это необходимо

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 91.

<sup>2)</sup> См. § 5 гл. 5 книги [14].

для того, чтобы обеспечить экранирование и условие электронейтральности (§ 5). Имея в виду перечисленные проблемы, мы не будем более останавливаться на методах подгонки, основанных на выражениях (8.1) и (8.2). Недавно некоторые из этих вопросов были исследованы в работах [64—66] <sup>1)</sup>.

### § 9. Спин-орбитальное взаимодействие

Простейшая трактовка спин-орбитального взаимодействия (СОВ) основана на приближении сильной связи. Хорошо известно, например, что верхний край валентной зоны в германии в отсутствие СОВ представляет собой орбитальный триплет симметрии  $\Gamma_{25}'$ , аналогичный совокупности  $p$ -состояний в атоме. Действительно, в приближении сильной связи Гайтлера—Лондона рассматриваемая зона образуется просто из состояний  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ ; поэтому не удивительно, что СОВ расщепляет зону на квадруплет и дублет аналогично расщеплению на состояния с  $j = 3/2$  и  $j = 1/2$  в случае атома. Величина расщепления обычно оказывается несколько меньшей, чем в свободном атоме, и это можно отразить в расчетах с помощью подгоночного множителя  $\xi$ .

Чтобы грубо оценить относительные величины расщепления во всех точках зоны, можно использовать метод псевдопотенциала. Так, на границе запрещенной зоны в центре грани зоны Бриллюэна псевдоволновые функции четных ( $s$ -типа) и нечетных ( $p$ -типа) состояний будут соответственно иметь вид

$$\varphi_s = 2^{-1/2} \cos \frac{1}{2} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r} \quad \text{и} \quad \varphi_p = 2^{-1/2} \sin \frac{1}{2} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}. \quad (9.1)$$

Истинная волновая функция  $\psi_p$  совпадает с  $\varphi_p$  в области вне внутренних оболочек (см. фиг. 1 и 2); внутри атомного остова она превращается в  $4p$ -функцию атома (в случае Ge), как это показано на фиг. 6. СОВ происходит глубоко внутри атомного остова, и поэтому при расчете можно считать, что

$$\psi_p = A\psi(4p\text{-состояния атома}), \quad (9.2)$$

где амплитудный коэффициент  $A$  определяется разложением функций  $\varphi_p$  по степеням  $x$ ,  $y$  и  $z$  вблизи начала координат. Точнее, в соответствии с формулами (9.1) можно было бы написать

$$\psi_p \sim 2^{-1/2} G_x \psi(4p_x\text{-состояния атома}) + 2^{-1/2} G_y \psi(4p_y\text{-состояния атома}) + 2^{-1/2} G_z \psi(4p_z\text{-состояния атома}). \quad (9.3)$$

При этом матричные элементы оператора СОВ можно вычислить так же, как и для атомных состояний, вводя лишь ампли-

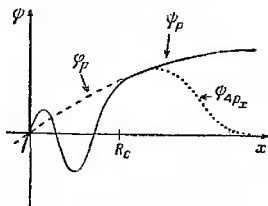
<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 91.

тудные множители из (9.3) и множитель  $\xi$ ; последний должен быть одним и тем же для всех  $p$ -состояний в данном зонном спектре.

Практическим примером может служить определение поверхности Ферми свинца вблизи точки  $W$  — угла зоны Бриллюэна [68]. В первом приближении псевдоволновые функции в точке

Фиг. 6. Волновая  $\psi$  и псевдоволновая  $\varphi$  функции  $p$ -типа для зоны проводимости или для валентной зоны германия.

Пунктирная кривая — атомная волновая функция для состояния  $4p_x$ ;  $R_C$  — радиус атомного остова.



$W$  представляют собой линейные комбинации четырех плоских волн с квазиволновыми векторами  $|K_i\rangle$ :

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\pi}{a} (0, 2, 1), & K_2 &= \frac{\pi}{a} (-2, 0, -1), \\ K_3 &= \frac{\pi}{a} (0, -2, 1), & K_4 &= \frac{\pi}{a} (2, 0, -1). \end{aligned} \tag{9.4}$$

Правильные линейные комбинации плоских волн (ЛКПВ) получены в работах [68, 69]. Одна из этих комбинаций представляет собой  $s$ -состояние, другая вблизи начала координат пропорциональна  $2z$ , а остальные пропорциональны  $2\sqrt{2}x$  и  $2\sqrt{2}y$  и образуют вырожденную пару. Следует заметить, что амплитудные коэффициенты отличаются множителем  $\sqrt{2}$ , хотя мы и рассматриваем состояния в одной и той же точке зоны Бриллюэна (см. примечание при корректуре в работе [68] и разъяснение в [69]). Коэффициенты секулярного уравнения  $D = 0$  в точке  $W$  можно записать через ЛКПВ. Из-за спинового вырождения число последних практически равно восьми, а не четырем. Зная преобразование  $P$ , связывающее ЛКПВ и ПВ, мы можем преобразовать секулярное уравнение к представлению ПВ, т. е. записать его в форме  $PDP^{-1} = 0$ . Это утверждение справедливо для точки  $W$ , но его обобщение на случай произвольных векторов  $k$  требует лишь замены  $K_i$  в формулах (9.4) на соответствующие векторы  $k - g_i$ ; последние при этом уже не дают один и тот же вклад  $|k - g_i|^2$  в кинетическую энергию.

В рассмотренном только что подходе соотношение между СОВ в твердом теле и в свободном атоме описывается

постоянным множителем  $\xi$ . При этом, однако, требуется масса громоздких расчетов. Их можно избежать, обращаясь непосредственно к последовательному формализму псевдопотенциала. В работе Анималу [69] было дано строгое обобщение идей гл. 2 на случай системы с СОВ; при этом оператор энергии СОВ был выражен через псевдопотенциал:

$$\text{COB} = (s \cdot 1) \sum_l \lambda_l f_l(r) \mathcal{P}_l. \quad (9.5)$$

В обозначениях (2.4) соответствующий матричный элемент дается выражением [независимо от вида функций  $f_l(r)$ ]

$$\text{COB} = (-is \cdot \mathbf{K} \times \mathbf{K}') \left[ \sum_l \lambda_l F_l(K, K') P'_l(\cos \theta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \right]. \quad (9.6)$$

Здесь  $P'_l$  — производная от полинома Лежандра  $P_l(x)$ . Первый множитель в правой части (9.6) можно интерпретировать следующим образом. Мы хотим вычислить матричный элемент  $\langle \mathbf{K}_\nu | \text{COB} | \mathbf{K}'_{\nu'} \rangle$ , где буквы  $\nu, \nu'$  обозначают какую-нибудь пару состояний со спилями вверх и вниз. Вычисление сводится к определению матричного элемента с индексами  $\nu, \nu'$  от спинового оператора  $s, t. e.$

$$\begin{aligned} -is \cdot \mathbf{K} \times \mathbf{K}' &= -i(\mathbf{K} \times \mathbf{K}')_x \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} - \\ &-i(\mathbf{K} \times \mathbf{K}')_y \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2}i \\ \frac{1}{2}i & 0 \end{bmatrix} -i(\mathbf{K} \times \mathbf{K}')_z \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Выражение (9.6) содержит полную и точную угловую зависимость СОВ. Если взять из  $F_l$  члены, наименьшие по степеням  $K$  и  $K'$  и отбросить члены с  $l \geq 3$ , то равенство (9.6) принимает вид

$$\text{COB} = -is \cdot \mathbf{K} \times \mathbf{K}' [\Lambda_1 + \Lambda_2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}')]. \quad (9.8)$$

Положительная константа  $\Lambda_1$  здесь происходит от члена с  $l = 1$  в СОВ, а  $\Lambda_2$  — от члена с  $l = 2$  и второго члена с  $l = 1$ . Часто можно отбросить даже слагаемые с  $\lambda_2$  или  $\Lambda_2$  [70]. Выражение (9.8), разумеется, вполне оправдано в случае приближения сферы Ферми (§ 2); оно совершенно эквивалентно описанному выше атомному подходу, если последний проводится последовательно во всех членах секулярного уравнения. Выражение вида (9.8) следует также из вычислений [71], выполненных методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ).

Происхождение первого сомножителя в правой части (9.6) можно пояснить еще и следующим эвристическим путем. Оператор  $I$  из СОВ в (9.5) равен  $-i\mathbf{r} \times d/dr$ , так что дифференцирование экспоненты  $\exp(i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r})$  дает множитель  $\mathbf{K}'$ . Матричный элемент  $\mathbf{r}$  можно обычным способом [72] преобразовать в матричный элемент от оператора  $-id/dr$ , который, действуя назад, дает множитель  $\mathbf{K}$ .

Как влияет экранирование на СОВ, если использовать экранированный ионный псевдопотенциал в форме (3.3), (6.36) и (6.7)? Анималу [69] показал, что матричный элемент СОВ, (9.6), добавляется к  $v(q)$  неэкранированным.

Определим теперь более полную нелокальную зависимость функций  $F_l$  в (9.6) [или  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  в (9.8)] от векторов  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ . Первый способ состоит в подстановке в правую часть (9.5) функций  $f_l(r)$  соответствующего вида. Хотя истинное спин-орбитальное взаимодействие происходит глубоко внутри атомного остова, для наших целей требуются лишь амплитудные множители при функциях  $p$ ,  $d$  и т. п. типа, в которые переходит псевдоголобовая функция на границе атомного остова  $R_c$  (фиг. 6). Возьмем поэтому потенциал в виде прямоугольной ямы с радиусом, равным радиусу остова  $R_c$ . Получим [69]

$$F_l(K, K') \sim (KK')^{-1} I_l(K, K'), \quad (9.9)$$

где величина  $I_l$  при  $R_M = R_c$  дается выражением (6.8).

Для определения явного вида функций  $F_l$  в (9.6) можно воспользоваться также приближением ОПВ [41, 71]. Доминирующими оказываются матричные элементы типа «остов — остов», что дает

$$\langle \mathbf{K}v | \text{СОВ} | \mathbf{K}'v' \rangle = \sum_{c, c'} \langle \mathbf{K} | c \rangle \langle cv | \text{СОВ} | c'v' \rangle \langle c' | \mathbf{K}' \rangle. \quad (9.10)$$

Главную роль в этой сумме играют слагаемые, в которых индексы  $c$  и  $c'$  отвечают [40] *внешним орбиталам остова*<sup>1)</sup>; обычно только эти слагаемые и оставляют [40, 41, 71]. При всех обстоятельствах для данной орбитали  $c$  с данным значением  $l$  мы имеем

$$F_l(K, K') \sim (KK')^{-1} B_{lc}(K) B_{lc}(K'), \quad (9.11)$$

где

$$B_{lc}(K) = \int f_l(Kr) \chi_{lc}(r) r^2 dr. \quad (9.12)$$

Здесь через  $\chi(r)$  обозначена радиальная часть функции  $\psi_{lc}$ , а через  $B_{lc}(K)$  — интеграл перекрытия (6.2) с исключенной угловой зависимостью. Выражение (9.11) дает ту же зависимость

<sup>1)</sup> S. Golin, частное сообщение, 1968.

от  $K$  и  $K'$ , что и (9.9), ибо радиальный размер внешней орбитали порядка  $R_c$ . Константу пропорциональности можно определить из наблюдаемого значения спин-орбитального расщепления уровней ионизованного остова [40].

В заключение сделаем два практических замечания. Секулярное уравнение, написанное с учетом спин-орбитального взаимодействия, содержит по отдельности плоские волны со спинами вверх и вниз. Если, однако, кристалл имеет центр симметрии, то уровни энергии  $E(\mathbf{k})$  остаются дважды вырожденными, так что секулярное уравнение содержит *каждый корень дважды*. Это позволяет надеяться, что рассматриваемое уравнение можно будет факторизовать, т. е. привести его левую часть к виду  $|A|^2$  или  $|A||A^*|$ , где каждый сомножитель содержит каждый корень по одному разу. К сожалению, в общей алгебраической форме это сделать не удастся. Исключение составляет лишь случай специальных линий или плоскостей симметрии. При диагонализации гамильтоновой матрицы это не вызывает затруднений, за исключением того, что вычисление каждого корня дважды требует в 8 раз большего машинного времени. Некоторые осложнения возникают, однако, когда корни находят как нули детерминанта  $D$ . Так обстоит дело, например, при построении поверхности Ферми при фиксированном значении  $E$  (см. § 15). В большинстве машинных программ нули  $D$  отыскиваются путем определения мест, где изменяется знак детерминанта. Однако при кратных корнях детерминант  $D$  остается знакопостоянным — равным  $A\delta^2$ , где  $\delta$  — разность между пробным значением  $\mathbf{k}$  или  $E$  и точным решением. Соответственно корни приходится определять путем параболической, а не линейной интерполяции.

Второе замечание состоит в том, что секулярное уравнение с учетом СОВ имеет *комплексные* матричные элементы, которые до этого не возникали, если только структура кристалла имела центр симметрии и он выбирался в качестве начала координат. Существуют прямые методы диагонализации комплексной эрмитовой матрицы [73, 74]. С другой стороны, ее можно преобразовать к вещественному симметричному виду, после чего можно воспользоваться стандартной программой диагонализации на ЭВМ<sup>1)</sup>. Обозначим комплексную эрмитовую матрицу и ее собственные векторы следующим образом:

$$H = S + iA, \quad V = V' + V'' \quad (9.13)$$

Здесь  $S$  и  $A$  — вещественные симметрическая и антисимметрическая матрицы, а  $V'$  и  $V''$  — вещественные векторы. Уравнение

<sup>1)</sup> Мы благодарны д-ру Т. К. Бергстрессеру за описание изложенной ниже процедуры.

на собственные значения имеет вид  $HV = VE$ , т. е.

$$\begin{aligned} SV' - AV'' &= V'E, \\ SV'' + AV' &= V''E. \end{aligned} \quad (9.14)$$

Составим новую матрицу вдвое большего размера, чем  $H$ :

$$\begin{aligned} H &\rightarrow \begin{bmatrix} S & -A \\ A & S \end{bmatrix}, \\ V &\rightarrow \begin{bmatrix} V' \\ V'' \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{bmatrix} V'' \\ -V' \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (9.15)$$

Получим

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} S & -A \\ A & S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V' \\ V'' \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} V' & E \\ V'' & E \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} S & -A \\ A & S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V'' \\ -V' \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} V'' & E \\ -V' & E \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Новая матрица имеет те же собственные значения, что и матрица  $H$ , причем каждое из них дважды вырождено. Первая компонента одного из соответствующих собственных векторов равна вещественной части собственного вектора матрицы  $H$ , а вторая компонента — мнимой части. У второго вектора первая компонента равна мнимой части собственного вектора  $H$ , а вторая — вещественной его части с обратным знаком. (В случае вырожденных собственных значений, вообще говоря, неизвестно, какая линейная комбинация вырожденных векторов получится при диагонализации. Здесь, однако, это не имеет значения, так как различие между вещественной и мнимой частями волновой функции носит искусственный характер: умножая волновую функцию на постоянную  $e^{it}$ , мы получаем все возможные линейные комбинации.)

## § 10. Модельный псевдопотенциал

Обсуждение теоретически рассчитанных псевдопотенциалов не входит в задачу настоящего обзора. Тем не менее остановимся кратко на расчетах Абаренкова, Аннамалу и Хейне с использованием предложенного ими «модельного» псевдопотенциала [25, 27, 28, 47, 53, 69, 75—79]!). Дело прежде всего в том, что этот

1) Приведенные в работе [77] таблицы позволяют для любого элемента определять величины  $A_i$ , отвечающие спектроскопическим данным. В работе [78] для элементов, соответствующих графикам из работы [47], за исключением Cd, Ca, Sr и Ba, даны таблицы величины  $v(g)$  как с учетом, так и без учета множителя затухания. В работе [79], как и в [76], даны таблицы величины  $v(g)$  для Cd, Ca, Sr, Ba, V, С. Кроме того, в ней имеется сводка всех когда-либо вычисленных величин  $A_i(E, R_M)$  (кроме полученных в работе [28]), включая величины  $A_i$  для случая спин-орбитального взаимодействия. Там же приведены значения параметра  $E_F$ , входящего в уравнение (2) работы [47].

псевдопотенциал частично определяется подгонкой в духе данной книги; при этом, однако, используются данные для атомов, а не для кристаллов. Форма псевдопотенциала в основном соответствует выражению (6.7), причем глубины прямоугольных ям  $A_i$  подбираются по спектроскопическим данным для значений энергии одного добавочного электрона в поле данного иона. При этом автоматически принимаются во внимание условия самосогласования в остове, а также эффекты обмена и корреляции между внешними и внутренними электронами. Результаты расчета приведены на графиках гл. 4. В этих расчетах, как и при выборе ионного псевдопотенциала в форме (6.7), учитываются [47] различные поправки на неоднородность плотности заряда валентных электронов в области остова, а также эффекты обмена и корреляции валентных электронов, однако здесь мы не будем останавливаться на этих вопросах. Этот метод был обобщен на предмет учета спин-орбитального взаимодействия [69]. С некоторыми трудностями его удалось также распространить на случай благородных металлов [35]. Шоу [55] модифицировал модельный потенциал так, чтобы сделать его более гладким в координатном пространстве и более быстро спадающим в пространстве векторов  $g$  (см. § 12).

Вторая причина, по которой мы рассматриваем здесь расчеты с «модельным потенциалом», состоит в том, что с их помощью получен единственный набор согласованных результатов для 29 элементов. Таким образом, эти результаты можно использовать для установления *общих закономерностей в периодической системе элементов*. Поняв эти закономерности, мы можем сопоставлять друг с другом эмпирически найденные псевдопотенциалы, а затем путем интерполяции делать выводы относительно элементов, для которых псевдопотенциалы еще не определены.

В гл. 4 мы вернемся к эмпирическому рассмотрению общих тенденций в изменении псевдопотенциала. Здесь же следует сделать два замечания, относящихся к предшествующей теории. В табл. 2 представлены значения произведения  $q_0 R_c$  для некоторых элементов. Здесь  $q_0$  есть то значение волнового числа  $q$ , при котором функция  $v(q)$ , вычисленная с помощью модельного псевдопотенциала, проходит через нуль; через  $R_c$  обозначен радиус атомного остова, взятый из кристаллографических данных для ионов. Согласно модели пустого остова (4.4), можно было бы ожидать, что

$$q_0 R_c = \frac{1}{2} \pi = 1,57. \quad (10.1)$$

Видно, что для Na, Mg и Al величины  $q_0 R_c$  довольно близки к этому значению, несмотря на большие различия в величинах  $q_0$

Таблица 2

Произведение  $q_0 R_c$  для различных элементов

Элемент	$q_0$ , ат. ед.	$R_c$ , ат. ед.	$q_0 R_c$
Na	0,86	1,85	1,60
Mg	1,13	1,47	1,67
Al	1,36	1,08	1,47
Si	1,50	0,74	1,11
P	1,63	0,66	1,08
Se	1,45	0,64	0,93
Mg	1,13	1,47	1,67
Zn	1,40	1,57	2,19
Cd	1,25	1,95	2,43
Hg	1,27	2,12	2,69

Примечание. Значения  $q_0$  взяты из работы [47]; значения  $R_c$  — из книги [80].

и  $R_c$ . Для элементов большей валентности соотношение (10.1) выполняется хуже.

В нижней половине табл. 2 приведены данные для группы двухвалентных металлов. Довольно беспорядочное изменение числа  $q_0$  сочетается здесь с монотонным увеличением произведения  $q_0 R_c$ , связанным с понижением энергий  $s$ -состояний относительно  $p$ -состояний в более тяжелых элементах. Как уже говорилось в § 5, в бериллии это связано в основном с увеличением энергии  $p$ -состояния из-за отсутствия компенсации  $p$ -компоненты псевдопотенциала, а в ртути — с понижением энергии  $s$ -состояния за счет релятивистских эффектов; в промежутке между элементами имеет место непрерывный переход от одного случая к другому. В случае простой запрещенной зоны величины  $E_s$  и  $E_p$ , определяемые уравнениями (7.12), отвечают соответственно антисвязывающему  $s$ -состоянию и связывающему  $p$ -состоянию с псевдоволновыми функциями (9.1). В большинстве металлов с плотной упаковкой первые несколько векторов обратной решетки  $G$  оказываются больше  $q_0$ , так что величина  $v(G)$  положительна и связывающее  $p$ -состояние лежит ниже антисвязывающего  $s$ -состояния. Это приводит к сильной  $sp$ -гибридизации а заполненной зоне. По мере продвижения от бериллии к ртути (табл. 2) произведения  $q_0 R_c$  и  $q_0 R_a$  ( $R_a$  — атомный радиус) последовательно возрастают. Соответственно потенциал  $v(G)$  становится отрицательным (это особенно заметно у ртути),  $s$ -состояние опускается вниз и  $sp$ -гибридизация становится небольшой. Вся эта картина находится в согласии с тем, чего можно было бы ожидать исходя из химических соображений.

## § 11. Свертывание секулярного уравнения

Мы начнем этот параграф с рассмотрения некоторых математических вопросов, понимание которых в дальнейшем необходимо по меньшей мере для двух целей. Пусть мы отыскиваем значения энергии  $E_r(\mathbf{k})$  при фиксированном векторе  $\mathbf{k}$ , диагонализуя псевдоэрмитову матрицу (1.6) без слагаемых  $-E$  на диагонали. Это, конечно, полностью эквивалентно непосредственному решению секулярного уравнения (1.6). Пусть порядок всей матрицы равен  $N \times N$ , где  $N$  — большое число, которое мы в дальнейшем устремим к бесконечности; пусть далее рассматриваемая матрица представлена в следующем виде:

$$H = \begin{bmatrix} A & B \\ (n \times n) & (n \times m) \\ \bar{B}^* & C \\ (m \times n) & (m \times m) \end{bmatrix}. \quad (11.1)$$

Здесь  $n + m = N$ . Мы можем начать процесс диагонализации с преобразования  $RHR^{-1}$ , подбираемого так, чтобы последовательно обратить в нуль все элементы матрицы  $B$ . Некоторые программы ЭВМ действительно работают таким способом: они выбирают один за другим самые большие недиагональные элементы и всегда уменьшают их до нуля. Можно просто приказать ЭВМ сосредоточить свою активность на блоке  $B$  матрицы  $H$ . Мы хотим подчеркнуть, что матрицу (11.1) можно *точно* преобразовать к виду

$$\begin{bmatrix} A' & 0 \\ 0 & C' \end{bmatrix}. \quad (11.2)$$

Стоит взглянуть на матрицу (11.2), чтобы высказанное утверждение стало очевидным. При дальнейшей диагонализации элементы матриц  $A'$  и  $C'$  уже не смешиваются, так что  $n$  первых собственных значений можно найти, диагонализуя одну только матрицу  $A'$ . Иначе говоря, *интересуясь только первыми  $n$  (или меньшим числом) собственными значениями энергии, мы можем в принципе записать конечную  $n \times n$  матрицу, которая дает их абсолютно точно*. В этом смысле использование, например, секулярного уравнения четвертого порядка при подгонке поверхностей Ферми Al и Pb [81, 68] не содержит никаких аппроксимаций. Этот же метод часто используется и в других областях физики, например при написании спиновых гамильтонианов для парамагнитных ионов в кристаллических солях<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См., например, книгу [82].

На первый взгляд сделанное утверждение кажется слишком сильным, чтобы быть правильным; фактически, однако, за такую привлекательную возможность приходится платить. Чтобы определить цену, надо найти аналитический вид матрицы  $A'$ . Для этого проще не заниматься диагонализацией псевдогамильтониана, а вернуться к исходному секулярному уравнению (1.6):

$$\det \begin{vmatrix} A & B \\ \tilde{B}^* & C \end{vmatrix} = 0. \quad (11.3)$$

В этой записи диагональные элементы матриц  $A$  и  $C$  содержат слагаемые  $-E$ . Необходимое нам тождество имеет вид

$$\begin{vmatrix} A & B \\ \tilde{B}^* & C \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} I & -A^{-1}B \\ -C^{-1}\tilde{B}^* & I \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A - BC^{-1}\tilde{B}^* & 0 \\ 0 & C - \tilde{B}^*A^{-1}B \end{vmatrix} = \\ = |A - BC^{-1}\tilde{B}^*| \times |C - \tilde{B}^*A^{-1}B|. \quad (11.4)$$

Любой корень уравнения (11.3) должен обращать в нуль по крайней мере один из сомножителей последней строки в (11.4). Пусть это будет  $A'$ , т. е. пусть

$$\det |A - BC^{-1}\tilde{B}^*| = 0. \quad (11.5)$$

Для наших целей нет необходимости явно выписывать это уравнение. Достаточно подчеркнуть, что секулярное уравнение меньшего порядка  $n$  непременно существует. Для расчетов нам необходим лишь первый член в разложении произведения  $BC^{-1}\tilde{B}^*$  в ряд теории возмущений. Запишем  $C^{-1}$  в виде

$$C = \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{h})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} + V_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}, \\ C^{-1} = \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{h})^2 - E \right]^{-1} \delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} + (\text{члены порядка } V). \quad (11.6)$$

Подставим первые слагаемые (11.6) в уравнение (11.5) и вернемся к исходным обозначениям (1.6). Тогда секулярное уравнение порядка  $n$  примет вид

$$\det \left[ \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + \bar{V}_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \right] = 0, \quad (11.7)$$

где  $\bar{V}$  — перенормированный псевдопотенциал

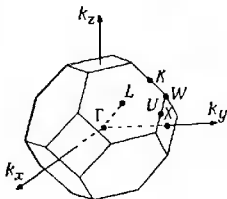
$$\bar{V}_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + \sum_{\mathbf{h}} V_{\mathbf{g}\mathbf{h}} V_{\mathbf{h}\mathbf{g}'} \left[ E - \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{h})^2 \right]^{-1} + \dots, \quad (11.8)$$

$$V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \langle \mathbf{k} - \mathbf{g} | V(E) | \mathbf{k} - \mathbf{g}' \rangle. \quad (11.9)$$

Здесь векторы обратной решетки  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{g}'$  входят в число первых  $n$  векторов в разбиении (11.1), суммирование по  $\mathbf{h}$  производится

по  $t$  остальным векторам от  $n + 1$  до  $N$ . Члены более высокого порядка приведены в приложении Б. Там же дается еще один «элементарный» вывод формулы (11.8) и рассматриваются некоторые другие вопросы.

Таким образом, нам удалось *понизить порядок очень большого (или бесконечного) секулярного уравнения до конечной величины  $n$* . Иногда эту процедуру называют «обрывом»<sup>1)</sup> секулярного уравнения. Последний термин фактически означает,



Фиг. 7. Зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки.

Указаны точки высокой симметрии.

что все элементы, не входящие в  $n \times n$  матрицу, приравняются нулю, т. е. полностью отбрасываются. Мы, однако, предпочитаем в данном случае выражение «свертывание»: оно лучше передает тот факт, что информация о величинах  $B$ ,  $B^*$  и  $C$ , фигурирующих в матрице (11.1), включена в уравнение меньшего порядка (11.5).

Одно из применений этого метода уже упоминалось. Оно состоит в использовании *секулярного уравнения небольшого порядка для определения перенормированного псевдопотенциала  $V$*  по виду поверхности Ферми (или другим данным о структуре зон), как это было сделано для Al и Pb в работах [81, 68]. В этих веществах большая часть поверхности Ферми находится недалеко от углов  $W$  зоны Бриллюэна (фиг. 7). Благодаря условию кубической симметрии [82] в этом случае требуется исследовать закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  лишь в  $1/48$  части зоны Бриллюэна. Соответствующий сектор охватывает объем от центра  $\Gamma$  до точек  $WXULKW$  на поверхности зоны Бриллюэна (фиг. 7).

Поскольку поверхность Ферми лежит не слишком далеко от граней зоны Бриллюэна, ее удобно исследовать исходя из точки  $W$ . Выберем определенный угол, пометив его буквой  $W$  на фиг. 7. Там одна и та же кинетическая энергия  $1/2 K_i^2$  отвечает четырем векторам  $\mathbf{K}_i = \mathbf{k} - \mathbf{g}_i$ . Остальным квазиволновым векторам соответствует гораздо большая энергия, благодаря чему их можно формально учесть с помощью ряда теории возмущений (11.8).

<sup>1)</sup> Английский термин: «truncation». — Прим. ред.

Тогда остается лишь секулярное уравнение четвертого порядка, содержащее квазиволновые векторы:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\pi}{a}(0, 2, 1), & K_2 &= \frac{\pi}{a}(-2, 0, -1), \\ K_3 &= \frac{\pi}{a}(0, 2, 1), & K_4 &= \frac{\pi}{a}(2, 0, -1). \end{aligned} \quad (11.10)$$

Соответствующие им состояния связаны матричными элементами типа  $\bar{V}(G=111)$  и  $\bar{V}(G=200)$ . До сих пор мы говорили лишь о самой точке  $W$ . В ее окрестности мы можем пользоваться тем же секулярным уравнением, причем векторы  $K_i$  теперь будут равны  $k - g_i$ , где вектор  $k$  лежит в  $1/48$  части зоны Бриллюэна вблизи точки  $(\pi/a)(0, 2, 1)$ , а векторы  $g_i$  имеют вид

$$\begin{aligned} g_1 &= 0, & g_2 &= \left(\frac{2\pi}{a}\right)(1, 1, 1), \\ g_3 &= \left(\frac{2\pi}{a}\right)(0, 2, 0), & g_4 &= \left(\frac{2\pi}{a}\right)(-1, 1, 1). \end{aligned} \quad (11.11)$$

Таким способом Ашкрофт [81], рассматривая величины  $\bar{V}(111)$  и  $\bar{V}(200)$  как эмпирически определяемые постоянные, сумел правильно описать форму поверхности Ферми алюминия. Разделив эти величины на факторы  $S(G)$ , которые в данном случае равны просто единице, мы можем в соответствии с формулой (2.5) найти величины

$$\bar{v}(111) = 0,0179 \text{ ридберг}, \quad \bar{v}(200) = 0,0562 \text{ ридберг}. \quad (11.12)$$

Имеет ли какое-нибудь практическое значение тот факт, что мы нашли  $\bar{v}(G)$ , а не «настоящий» псевдопотенциал  $v(G)$ ? Фактически — нет. Действительно, рассмотрим, например, рассеяние электронов на поверхности Ферми расплавленного алюминия. В первом приближении теории возмущений соответствующие матричные элементы определяются величинами  $v(q)$ . Однако и в этом случае, как и в (11.8), существуют поправки высшего порядка. Строго говоря, они не будут точно совпадать с выписанными в правой части (11.8), поскольку жидкость имеет иную структуру. Можно надеяться, однако, что это отличие будет не слишком радикальным, так как во всех случаях усредненное значение  $|S(q)|^2$  одно и то же. Более того, у всех более или менее плотно упакованных структур первые и вторые координационные сферы в обратной решетке (или максимумы функции  $|S(q)|^2$  в случае жидкости) не слишком сильно отличаются друг от друга. Соответственно можно ожидать, что, описывая рассеяние электронов просто с помощью величин  $\bar{v}(q)$  как матричных элементов, мы очень грубо учтем и некоторые поправки высшего порядка. На современном уровне наших знаний — это едва ли не лучшее из всего, что можно сделать.

Несмотря на всю привлекательность и все удобства «свернутого» секулярного уравнения низкого порядка, *все же считается, что уравнение высокого порядка* [с оборванным псевдопотенциалом  $v(q)$ , § 12] *может оказаться предпочтительнее*. Заметим, что в силу нелокальности псевдопотенциала (§ 5—7) в формуле (11.8) матричные элементы  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  зависят от  $E$  и  $\mathbf{k}$ . При изучении поверхности Ферми энергия все время остается равной  $E_F$  и энергетическая зависимость не играет роли. Однако зависимость от  $\mathbf{k}$  в (11.8) связана со *структурой* вещества и значительно более неприятна. Даже если взять величины  $V(G)$  в числителях (11.8) в приближении сферы Ферми (§ 2), зависимость от  $\mathbf{k}$  неизбежно остается в знаменателях. Пусть мы получили описанным выше способом секулярное уравнение четвертого порядка, которое имеет смысл в непосредственной близости от точки  $W$ . Попробуем теперь с его помощью исследовать закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  вблизи точки  $U$  зоны Бриллюэна (фиг. 7). Конструируя с *самого начала* свернутое секулярное уравнение вблизи от этой точки, мы должны были бы выбирать между уравнением третьего порядка, включающим наименьший (вырожденный) набор векторов  $K_i$ , и уравнением пятого порядка, содержащим еще два вектора  $K_i$ , которым отвечают состояния с не намного большей кинетической энергией  $\frac{1}{2}K_i^2$ . В любом случае эти векторы  $K_i$  расположены симметрично относительно точки  $U[\mathbf{k} = (\pi/a)(\frac{1}{2}, 2, \frac{1}{2})]$ . Поэтому связанные с ними волновые функции преобразуются в точном соответствии с некоторым неприводимым представлением соответствующей группы, и все характеристики закона дисперсии вблизи точки  $U$ , связанные со свойствами симметрии (кратность вырождения и т. д.), получаются точно. С другой стороны, уравнение четвертого порядка, построенное в окрестности точки  $W$ , по отношению к точке  $U$  содержит несимметричный набор векторов  $K_i$ . Соответственно результаты, полученные с его помощью, не удовлетворяют условиям симметрии вблизи последней точки. Разумеется, в точном расчете зависимость правой части (11.8) от  $\mathbf{k}$  приведет к компенсации этой несимметричности в секулярном уравнении четвертого порядка. Однако ничего подобного не происходит, если мы работаем в приближении сферы Ферми с постоянным значением  $\bar{v}(G)$ . То же относится и к другим точкам симметрии  $L$ ,  $X$  и т. д. (фиг. 7). В некоторых металлах соответствующие погрешности могут оказаться небольшими. Число значащих цифр в выражениях (11.12) дает представление о точности подгонки поверхности Ферми в алюминии. Дело в том, что существенные области поверхности Ферми оказываются в данном случае весьма близкими к точке  $W$ , и величина всех поправочных слагаемых в (11.8), по оценкам [25], составляет около 0,005 ридберга. Тем не менее оказалось [83], что при попытке описать

зависимость формы и размера поверхности Ферми от давления погрешности становятся довольно значительными.

Итак, мы пришли к выводу, что предпочтительнее использовать непосредственно большое секулярное уравнение, нежели подгонять значение  $\bar{V}(G)$  в свернутом. По этой причине можно попытаться рассматривать ряд (11.8) как *вычислительный аппарат при работе с большими секулярными уравнениями*. Пусть нам необходимо решить уравнение 100-го порядка, как это действительно бывает в случае ковалентных полупроводников (§ 18). Может оказаться достаточным точно рассмотреть взаимодействие лишь между примерно 20 плоскими волнами, учтя остальные 80 с помощью ряда (11.8) с точностью до членов второго порядка. В уравнении (11.1) это означает, что субматрицы  $A$  и  $B$  берутся точно, а в субматрице  $C$  оставляются только диагональные элементы. Иначе говоря, опускаются только матричные элементы  $V_{hk}$ , связывающие друг с другом плоские волны, отвечающие более высоким значениям энергии. При построении свернутого секулярного уравнения 20-го порядка было бы очень скучно повторять вычисления рядов (11.8) для каждого значения энергии. Поэтому мы примем ее равной  $E_F$  (или значению энергии в пределах основной запрещенной зоны, если речь идет о полупроводнике), имея в виду, что нас, как правило, интересуют только уровни, близкие к  $E_F$ . Если эта область энергий сравнима с  $V$ , то указанное приближение дает ошибку порядка  $V^3$ . Поскольку мы всегда пренебрегаем такими величинами, отбрасывая в правой части (11.8) все члены порядка выше второго, принятое приближение не противоречиво.

К свойствам симметрии следует проявлять особое внимание даже при использовании свернутого уравнения, порядок которого достигает 20. Фактически в различных точках зоны Бриллюэна требуются уравнения разных порядков. Браст [84] добился этого, включая в уравнение порядка  $n$  все волны, для которых энергия  $\frac{1}{2}k_i^2$  не превосходит некоторой заданной величины. Тем самым в любой точке симметрии тот или иной набор эквивалентных плоских волн либо полностью включается, либо полностью исключается. Начиная расчет в новой точке  $k$ , ЭВМ прежде всего проверяет все векторы  $K_i = k - g_i$ , определяя, какие из них надо включить в базисный набор  $K_i$ .

## § 12. Обрыв псевдопотенциала $v(q)$

В этом параграфе мы рассмотрим вопрос о возможности положить величины  $v(q)$  равными нулю при волновом числе  $q$ , превышающем некоторое подходящее значение. Последнее мы будем обозначать через  $q_t$  или  $q_c$  в зависимости от контекста (см. ниже). Разумеется, при любой подгонке псевдопотенциала

необходимо считать, что  $v(q)$  обращается в нуль за пределами некоторой области; иногда, однако, псевдопотенциал  $v(q)$  обрывают очень круто. Например, в работе [84] псевдопотенциал описывается всего тремя независимыми параметрами:  $V(111)$ ,  $V(220)$  и  $V(311)$ , а при других значениях  $G$  было принято  $V(G) = 0$ .

Об обрыве псевдопотенциала  $v(q)$  можно говорить в двух разных смыслах. Рассмотрим *сначала* расчет зонной структуры некоторого вещества. В этом случае для вычисления закона дисперсии  $E_r(\mathbf{k})$  надо диагонализировать большую (практически бесконечно большую) псевдогамильтонову матрицу. Воспользуемся теперь соображениями, близкими к изложенным в начале § 11. Именно выполним частичную диагонализацию, постепенно удаляя некоторые недиагональные матричные элементы. Выберем, в частности, такое преобразование, которое обращает в нуль все элементы  $V(G)$  при значениях  $G$ , превышающих  $q_t$ . При этом мы получим эквивалентный псевдогамильтониан с модифицированным псевдопотенциалом  $V(G)$ . Последний оказывается уже оборванным:

$$\begin{aligned} v(G) &= 0 & \text{для } G \geq q_t, \\ v(G) &\neq 0 & \text{для } G < q_t \end{aligned} \quad (12.1)$$

и содержит лишь конечное число отличных от нуля компонент Фурье. Дело в том, что это есть та же точная процедура свертки, что и в § 11; теперь, правда, не удается выписать для новых величин  $V(G)$  удобный ряд теории возмущений типа (11.8).

В этом смысле *не происходит какой-либо потери общности при использовании свернутого или оборванного псевдопотенциала (12.1)*. Наш мысленный метод диагонализации показывает, что такой псевдопотенциал в принципе зависит от переменных  $\mathbf{k}$ ,  $E$  и от структуры кристалла. Как уже говорилось выше, это не приводит к каким-либо осложнениям при рассмотрении закона дисперсии  $E(\mathbf{k})$  для какой-то одной структуры. Таковые, однако, могут возникнуть при попытке переноса псевдопотенциала от одной структуры к другой. В случае полупроводников можно эмпирическим путем убедиться, что один и тот же оборванный псевдопотенциал  $v(q)$  хорошо описывает оптические данные как для структур цинковой обманки, так и для вюрцита (в тех случаях, когда имеются соединения, кристаллизующиеся в обеих структурах). Однако эти структуры и на самом деле мало отличаются друг от друга: в обоих случаях мы имеем тетраэдрически направленные ковалентные связи. По этой причине такая проверка структурной зависимости псевдопотенциала может оказаться не слишком чувствительной. Что касается его зависимости от аргументов  $\mathbf{k}$  и  $E$ , то ко второй из них относятся те же

замечания, что и в § 11; можно надеяться, что энергетическая зависимость псевдопотенциала мала и ею можно пренебречь. Зависимость от  $k$  возникает так же, как и в § 11. В настоящем случае имеется, однако, то преимущество, что необходимая симметрия все время автоматически сохраняется. Так, если отличные от нуля величины  $V(G)$  в формуле (12.1) объявить просто постоянными, то мы получим секулярное уравнение и собственные функции с правильными (и точными) свойствами симметрии. Таким образом, основная трудность § 11 здесь не возникает.

Практически использование оборванного псевдопотенциала  $v(q)$ , (12.1), часто сочетается с приближением сферы Ферми, в рамках которого элементы  $v(G)$  считаются *постоянными* (зависимыми только от  $G$ ). При этом следует выбрать значение  $q_i$  достаточно малым, чтобы удобно было работать, и в то же время достаточно большим, чтобы величины  $v(G)$  не слишком сильно зависели от  $k$  (такая зависимость появляется в результате свертки). Как это сделать — вопрос личного опыта и объема имеющейся экспериментальной информации. Особенная осторожность необходима, когда аппроксимация (12.1) сочетается с подгонкой нелокальной формы  $v(G)$ . Зависимость псевдопотенциала от  $k$ , возникающая в результате свертки, может совпадать или не совпадать с какой-нибудь из форм, рассмотренных в § 6. Как уже упоминалось, эта зависимость связана со структурой кристалла. *В условиях, когда этот фактор доминирует, любая подгонка нелокальных форм по методам, указанным в § 5—7, полностью лишается физического смысла, коль скоро речь идет о рассеянии атомом.*

Если выбрать волновой вектор  $q_i$  излишне большим, то в процедуре подгонки возникнет другая практическая трудность: *величины  $v(G)$  более не будут независимыми.* Действительно, вернемся к нашей мысленной диагонализации. Пусть произведено свертывание к виду (12.1) с весьма большим значением  $q_i$ . Мы можем теперь несколько продолжить свертку до некоторого пового значения  $q'_i$  и новых отличных от нуля компонент Фурье  $v'(G)$ . Пусть приближение сферы Ферми еще адекватно. Тогда у нас окажутся два псевдопотенциала вида (12.1), приводящие к одному и тому же закону дисперсии. У одного из них будут отличны от нуля все компоненты  $v(G)$  при  $G < q_i$ , а у другого обратятся в нуль и компоненты, для которых

$$q'_i < G < q_i. \quad (12.2)$$

[В этой связи следует вновь напомнить соображения § 2; как мы видели, псевдопотенциал  $v(G)$ , матричные элементы которого в принципе вполне могут зависеть от  $k$ , удается хорошо подогнать под экспериментальные данные, если считать эти

матричные элементы постоянными.] Где есть два независимых выбора  $v(q)$ , там найдется и больше. На самом деле значения  $v(G)$  в области (12.2) можно — в разумных пределах — выбрать по произволу, соответственно изменяя компоненты  $v(G)$  при меньших векторах  $G$ . Таким образом, выбрав параметр  $q_t$  слишком большим, нельзя просто передать вычислительной машине дальнейшие заботы о выборе компонент  $v(G)$  — результаты могут оказаться физически бессмысленными. Тот факт, что компоненты  $v(G)$  становятся взаимно зависимыми, если параметр  $q_t$  слишком велик, был отмечен Кэйном [85]. Он обнаружил, что в кремнии увеличение числа отличных от нуля компонент  $v(G)$  по сравнению с тремя использованными в работе [84] не приводит к существенному улучшению результатов для зонной структуры. Какую же величину  $q_t$  следует выбирать? Конечно, надо принять во внимание все векторы  $G < 2k_F$ , ответственные за рассеяние на поверхности Ферми; соответствующие компоненты псевдопотенциала не должны выпадать при свертывании. *Практически в теории полупроводников успешным оказалось условие (гл. 4)*

$$q_t \leq 3k_F. \quad (12.3)$$

До сих пор мы рассматривали свертывание  $v(q)$  к оборванной форме (12.1) при заданной структуре вещества. Совершенно отдельного обсуждения заслуживает вопрос о том, обращаются ли в нуль компоненты  $v(q)$  для атома и можно ли оборвать их *независимо от структуры*. В § 1 подчеркивалось, что существует некоторый произвол в выборе радиальной функции (1.5) для псевдопотенциала. В пространстве координат этот произвол связан с выбором радиуса внутренней области, который мы положили равным  $R_{\text{core}}$ . В  $q$ -пространстве указанный произвол проявляется в свободе выбора компонент  $v(q)$  при больших  $q$ . Фактически во всех интересных структурах атомные остовы никогда не подходят друг к другу слишком близко, так что можно выбрать радиус внутренней области несколько большим  $R_{\text{core}}$ . Тем самым появляется надежда распространить наши соображения на область несколько меньших значений  $q$ . Как бы то ни было, следует ожидать, что, выбрав в (1.5) плавный псевдопотенциал  $f_l(r)$  подходящей формы, мы сможем получить функцию  $v(q)$ , равную нулю при  $q \geq q_c$ , где  $q_c$  — некоторый параметр *обрезания*:

$$\begin{aligned} v(q) &= 0 & \text{для } q \geq q_c, \\ v(q) &\neq 0 & \text{для } q < q_c. \end{aligned} \quad (12.4)$$

Так, псевдопотенциал  $v(q)$  будет быстро затухать при больших  $q$ , если яму с крутыми стенками, получающуюся в моделях пустого остова (4.3) или прямоугольной ямы (6.7), заменить глад-

кой ямой гауссовой формы. То же происходит и в модели «размазанной дельта-функции» (4.6). Эти идеи принадлежат Шоу [55], который вычислил псевдопотенциал, гладкий в пространстве координат и соответственно убывающий в  $q$ -пространстве гораздо быстрее, чем модельный потенциал § 10. Величина  $q_c$  в формулах (12.4), будучи независимой от структуры, обязана несколько превышать параметр  $q_l$ , фигурирующий в неравенстве (12.3). Из того, что известно в настоящее время, следует (гл. 4), что

$$q_c \approx 4k_F. \quad (12.5)$$

На первый взгляд может показаться, что соотношение (12.5) не отличается от (12.3). Фактически, однако, сфера с радиусом  $4k_F$  содержит больше чем в 2 раза векторов обратной решетки, нежели сфера с радиусом  $3k_F$ . Это, конечно, очень грубый критерий, и при переходе от металла к металлу наблюдаются некоторые различия [55].

Соображения, приводящие к равенствам (12.1) и (12.4), фактически ближе друг к другу, чем могло бы показаться. Дело в том, что для регулярных структур с более или менее плотной упаковкой атомов структурный вес  $|S(\mathbf{q})|^2$  в среднем однороден в  $q$ -пространстве. По этой причине результат обрезания всех компонент  $v(q)$  при  $q > q_c$  (а не при меньшем значении  $q = q_l$ ) в хорошем приближении не зависит от структуры кристалла. Большие значения  $q$  соответствуют областям малых  $r$  внутри остовов, которые не перекрываются и не интерферируют ни в одной из обычно встречающихся структур. Однако радиус перекрывающихся сфер, который можно выбрать, рассматривая всю совокупность структур, очевидно, меньше, чем в случае какой-то одной структуры. Видимо, это и обуславливает (довольно скромное) различие между соотношениями (12.3) и (12.5).

Итак, *осциллирующий хвост простых псевдопотенциалов (4.3) и (6.7) при больших значениях  $q$ , будучи связан с конечным размером остова, не является полностью ложным. Все же его можно в значительной мере подавить, выбирая разумным образом форму псевдопотенциала в пространстве координат. При этом компоненты  $v(q)$  практически обращаются в нуль при  $q > q_c$ , (12.5). При подгонке закона дисперсии для одного какого-нибудь вещества желательно и более радикальное свертывание  $v(G)$ , дабы получить оборванные формы (12.1) или (12.4).*

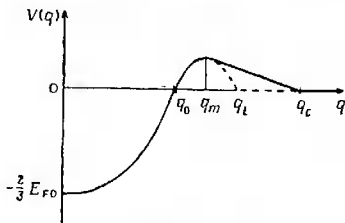
### § 13. Использование $k \cdot p$ -теории возмущений

При изучении полупроводников и полуметаллов или малых частей поверхности Ферми в металле может оказаться необходимым исследовать детали функции  $E(\mathbf{k})$  в окрестности

некоторых точек симметрии. Для решения этой задачи и была создана  $k$ - $p$ -теория возмущений. Обычная ее форма, однако, основана на предположении о локальном виде потенциала. В работе [41] было дано обобщение этого метода на случай псевдопотенциалов.

#### § 14. Заключительные замечания, степень произвола $v(q)$ и алгебраические выражения для $v(q)$

Мы начали § I с утверждения, что потенциал произвольной формы можно использовать как псевдопотенциал, если он дает правильные значения логарифмических производных  $L_1(E, r)$ . Однако фактически в последующих параграфах мы построили довольно точную картину фурье-образов  $v(q)$ . Такая разумная



Фиг. 8. Схематический вид псевдопотенциала  $v(q)$ .

Показаны предельное значение псевдопотенциала при  $q \rightarrow 0$ , точка  $q_0$ , где функция  $v(q)$  пересекает ось абсцисс, точка  $q_m$ , в которой она достигает максимума, и точка  $q_c$ , где псевдопотенциал обрывается. При подгонке единственного закона дисперсии часто бывает возможно (и даже желательно) оборвать псевдопотенциал в точке  $q_c$ .

конкретизация псевдопотенциала, конечно, существенна для всего процесса подгонки, по крайней мере пока речь идет о тех значениях  $q$ , которые ответственны за большую часть явлений, связанных с валентными электронами. В настоящем параграфе мы попытаемся в практически удобной форме объединить основные соображения предыдущих параграфов и перечислить алгебраические выражения для  $v(q)$ , которые фактически оказались полезными в ряде работ.

Типичный график функции  $v(q)$  изображен на фиг. 8. При работе с нелокальными псевдопотенциалами обычно не имеет смысла варьировать все четыре переменные в выражении (2.7). Мы фиксируем три из них, выбрав (при  $q \leq 2k_F$ ) специальные геометрические условия (2.11), характерные для рассеяния на

сфере Ферми. При  $q > 2k_F$  выбор того, что мы будем изображать, более произволен. Мы выберем условия рассеяния назад

$$K = k_F, \quad K' = q - k_F, \quad E = E_F, \quad (14.1)$$

так что векторы  $K$  и  $K'$  окажутся антипараллельными. Это уменьшит энергетический знаменатель в выражении (2.13) — в духе соображений, изложенных в § 2.

Как видно из фиг. 8, предельное значение  $v(q \rightarrow 0)$  обычно равно  $-2/3 E_{F0}$  [если пользоваться экранированным псевдопотенциалом пона (3.7)]. В соответствии с моделью пустого остова (4.4) положение точки  $q_0$  на фиг. 8 в основном связано с радиусом атомного остова; учет конкретной химической природы атома приводит лишь к небольшим сдвигам  $q_0$  (§ 5 и 10). Первые несколько векторов обратной решетки находятся вблизи точки  $q_0$  с обеих сторон от нее. По этой причине величина и знак компоненты  $v(G)$  чувствительно зависят от соотношения между  $G$  и  $q_0$ . Упругие постоянные сдвига и частоты фононов, как правило, тоже чувствительны к положению точки  $q_0$  и к величине производной  $v(q)$  в этой точке (§ 16). Максимальное значение  $v(q)$ , достигающееся в точке  $q_m$  (фиг. 8), оказывается порядка 0,1 ридберга. Как правило, этот максимум несколько выше для элементов первого короткого периода от лития до фтора (§ 10 и гл. 4). За пределами параметра обрыва  $q_c$  величину  $v(q)$  можно считать равной нулю (фиг. 8). Значение  $q_c$  приближенно дается соотношением (12.5). Спад  $v(q)$  при больших  $q$  не похож на медленное затухание; скорее он напоминает первый полупериод очень сильно демпфированных колебаний (§ 12) и потому весьма крут. При исследовании зонной структуры одного какого-нибудь вещества можно и в некотором смысле даже желательно оборвать псевдопотенциал  $v(q)$  еще более резко при  $q = q_t$  (§ 12). Однако более длинный хвост, простирающийся вплоть до  $q = q_c$ , оказывается существенным, например, при подгонке фононного спектра. Действительно, в этой задаче важную роль играют как раз все возможные (малые) изменения структуры.

Подытоживая содержание предыдущих параграфов, приведем теперь некоторые алгебраические выражения для  $v(q)$ , оказавшиеся полезными в ряде работ. Простейшее из них получается в результате произвольной вариации двух или трех чисел — компонент  $v(G)$  — при подгонке зонной структуры или формы поверхности Ферми [81, 84]. В теории полупроводниковых соединений (типа  $A^{III}B^V$  и др.) этих чисел оказывается уже шесть [7]. Простейшее выражение для самой функции  $v(q)$  дается моделью пустого остова (4.4). Оно содержит один параметр, не считая величины  $k_F^2$ , входящей в формулу (3.5). Ашкрофт [26, 31—33] широко использовал это выражение в теории жидких

металлов и сплавов и в ряде других задач. Полагая  $k_s = \infty$ , мы получаем простую формулу

$$v(q) = -\frac{3}{2} E_{F0} (\lambda^2 \cos sx) [x^2 + \lambda^2 f(x)]^{-1}, \quad (14.2)$$

где

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|,$$

$$x = \frac{q}{2k_F}, \quad \lambda^2 = (\pi a_0 k_F)^{-1}, \quad s = 2k_F R_e \quad \text{и} \quad \frac{q_0}{2k_F} = \frac{\pi}{4R_e k_F}.$$

Здесь  $a_0$  — боровский радиус,  $R_e$  — подходящий радиус пустого остова,  $E_{F0}$  — энергия Ферми для свободного электронного газа. С учетом соображений о компенсации (§ 4) следует признать, что эта модель отражает известные черты реальности [26, 30]. Однако появляющийся в ней осциллирующий хвост не удовлетворителен с точки зрения § 12; видимо, его надо оборвать за вторым нулем функции  $v(q)$ . В этом смысле следует предпочесть двухпараметрическую формулу (4.6) Харрисона [13]. Неизвестно, однако, насколько она хороша для описания действительной формы псевдопотенциала при малых волновых числах  $q$ . Не что подобное было сделано в работе Инглсфилда<sup>1)</sup>; он заменил дельта-потенциал остова [см. (4.5)] функцией Гаусса. Однако полученное таким образом выражение для  $v(q)$  не слишком хорошо воспроизвело действительную форму псевдопотенциальной ямы галлия в области  $k_F < q < 2,5k_F$  (хотя положение точки  $q_0$  и оказалось правильным). Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Несколько иная форма модели пустого остова была использована в работе [40] для описания солей свинца:

$$v(q) = \frac{4\pi Z\beta}{\Omega q^2} (\beta^2 + q^2)^{-1} (q \sin qR - \beta \cos qR). \quad (14.3)$$

Здесь величины  $\beta$  и  $R$ , связанные с радиусами остова, были фиксированы использованием функций Слэтера для внешних электронов остова: только эффективный заряд варьировался в соответствии со степенью ионности рассматриваемых солей. Более уточненные формы псевдопотенциала, оставаясь (в приближении сферы Ферми; см. § 2) функциями только от  $q$ , содержат три или больше параметров. С их помощью подгоняются положение точки  $q_0$ , высота максимума и длина хвоста (фиг. 3). При подгонке экспериментальных данных о законе дисперсии требуются лишь величины  $v(G)$ , а не значения  $v(q)$  при малых  $q$  или предел  $v(q)$  при  $q \rightarrow 0$ . Так, в работе [42] использовано выражение

$$A(q - q_0) \exp[-B(q - q_0)], \quad (14.4)$$

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 77. — Прим. ред.

а в работах [86, 87] — выражение

$$A_1(q^2 - A_2)[1 + \exp A_3(q^2 - A_4)]. \quad (14.5)$$

В работе [88] была принята формула

$$A(q - B)(C - q)[1 + D(E - q)], \quad (14.6)$$

обрезанная после второго нуля, т. е. при  $q = C$ . Можно пользоваться также функциями  $v(q)$ , заданными таблично [89]; соответствующие числа можно получить, например, из кривой, проведенной через какие-то подогаданные точки (гл. 4). Следует лишь позаботиться, чтобы таблица была достаточно гладкой в математическом смысле. (Это особенно важно при подгонке фононного спектра.) По-видимому, наиболее точная форма кривой  $v(q)$ , пригодной для подгонки во всей области изменения  $q$  (как это надо в задаче о спектре фононов), дается выражением (16.31). На противоположном полюсе простоты находится уже упоминавшийся нами способ описания химического или *осовного сдвига* (§ 6 и 4 соответственно) путем введения потенциала типа дельта-функции в начале координат (в координатном пространстве). Это сводится к добавлению [34] постоянной к компонентам Фурье  $v(q)$ .

Нелокальные выражения были введены в работах [43] и [64, 65] с использованием соответственно прямоугольных ям [выражение (6.7Г)] и фазовых сдвигов (§ 8). Наибольшую популярность списало себе нелокальное выражение (6.3а). Оно получается в рамках метода ортогонализированных плоских волн [41, 42]; для вычисления коэффициентов  $\langle K|e \rangle$  [см. (6.2)] в основном использовались функции Слэтера [39] или Германа — Скилмана [38]. Иногда оставлялись только волновые функции внешних оболочек остова; при этом данный метод оказывался, видимо, не точнее более простой модели прямоугольной ямы (6.7Г) с радиусом остова, взятым из кристаллографических данных [80]. В § 5 мы уже обсуждали вопрос о том, для каких элементов следует ожидать заметной нелокальности псевдопотенциала. Например, при рассмотрении висмута [41] и свинца [40] явно учитывалась только нелокальность  $s$ -типа, соответствующая повышению энергии связи  $s$ -состояний за счет релятивистских эффектов.

### 3. МЕТОДЫ ПОДГОНКИ. ТРАКТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В этой главе мы обсудим, как надо подгонять псевдопотенциалы рассмотренных ранее типов под различные экспериментальные данные. К числу последних могут относиться, например, данные о форме поверхности Ферми в металле или информация о мнимой части оптической диэлектрической проницаемости

полупроводника  $\epsilon_2(\omega)$ . Речь пойдет, конечно, не о сырых экспериментальных данных; мы, однако, дадим ссылки на обзоры, посвященные магнитным свойствам металлов или оптическим измерениям, в которых показано, как из сырых фактических данных извлекается необходимая нам информация. В связи с вопросом о том, какая форма псевдопотенциала лучше подходит для того или иного металла или для той или иной конкретной ситуации, читатель отсылается к гл. 2.

### § 15. Поверхности Ферми

В случае металлов форма поверхности Ферми (ПФ) представляет собой наилучший источник информации для подгонки псевдопотенциалов, ибо ее можно установить с хорошей точностью. Различные методы измерения описаны Шенбергом в книге [90].

По определению, поверхность Ферми любого металла, к которому применима идея гл. 2 о слабом псевдопотенциале, не слишком сильно отличается от сферической. Первый шаг поэтому состоит в построении ПФ для *газа свободных электронов* так, как она выглядит в приведенной зоне Бриллюэна (ЗБ) данного металла. В принципе мы можем написать закон дисперсии в виде

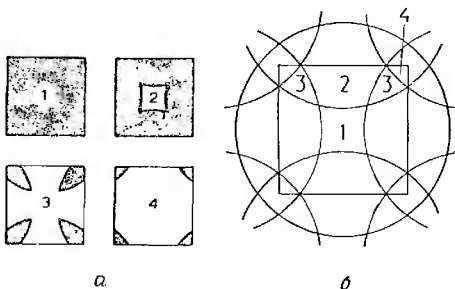
$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{g})^2, \quad (15.1)$$

причем в данной точке ЗБ различным энергетическим зонам  $E_n$  отвечают разные значения вектора  $\mathbf{g}$  обратной решетки. Все состояния с энергией меньше энергии Ферми для свободных электронов

$$E_{\text{FO}} = \frac{1}{2} k_{\text{F}}^2 \quad (15.2)$$

заяты. Это условие определяет ПФ, которая может состоять из отдельных кусков, или «ветвей», принадлежащих различным зонам  $E_n(\mathbf{k})$  (фиг. 9, а). Практически легче всего нарисовать ПФ с помощью построения Харрисона (фиг. 9, б). Рисуются сферы радиуса  $k_{\text{F}}$  с центрами во всех узлах обратной решетки  $\mathbf{g}$ . При этом конечное число сфер разрезает основную ЗБ на несколько кусков. Пусть каждой части ЗБ придан номер  $m$  в соответствии с числом сфер, внутрь которых она попадает (фиг. 9, б). Тогда граница между областями с номерами  $m$  и  $m-1$  представляет собой ПФ в  $m$ -й зоне; занятые состояния находятся с той стороны, которая отвечает номеру  $m$ . В справедливости этого построения легко убедиться, замечая, что энергетические зоны  $E_n(\mathbf{k})$  можно периодически продолжить из основной ЗБ на все обратное пространство. При этом энергия (15.1) будет равна

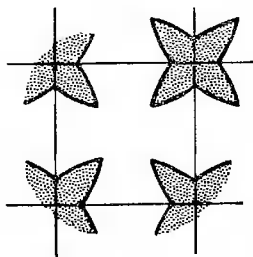
$1/2k^2$ , а компоненты вектора  $k$  будут отсчитываться от начала координат, помещенного в точку  $g$ . Там, где поверхность Ферми



Фиг. 9. Поверхность Ферми свободных электронов для двумерного четырехвалентного металла с квадратной решеткой.

*a*—поверхность Ферми в первой, второй, третьей и четвертой зонах Бриллюэна соответственно. Заполненные части зоны заштрихованы. Вся первая зона занята, все зоны выше четвертой свободны. Таким образом, в последних зонах поверхность Ферми отсутствует. *б*—построение Харрисона для этого случая.

в одной из зон пересекает грань ЗБ, ее части можно воссоединить в одну или более замкнутых поверхностей с помощью



Фиг. 10. Поверхность Ферми в третьей зоне Бриллюэна, объединенная в одну замкнутую поверхность (для случая, изображенного на фиг. 9).

трансляции на векторы обратной решетки. Иначе говоря, такое «воссоединение» достигается путем периодического продолжения всей картины в  $k$ -пространстве (фиг. 10).

Построенные таким образом поверхности Ферми свободных электронов должны хотя бы качественно соответствовать реальным поверхностям Ферми. Влияние энергетических щелей состоит в закруглении всех острых выступов и краев и, возможно, в полном уничтожении некоторых небольших кусков поверхности Ферми, обычно называемых «карманами». С другой стороны, маленькие карманы могут возникнуть в тех случаях, когда соответствующая ветвь ПФ «чуть-чуть» не получается в картине свободных электронов.

На этом этапе мы приходим к секулярному уравнению (1.6)

$$\det \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + S(\mathbf{g} - \mathbf{g}') v(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \Big| = 0 \quad (15.3)$$

(мы пользуемся обозначениями § 2). Уравнение (15.3) может рассматриваться сначала в приближении сферы Ферми, означающем постоянство коэффициентов  $v(G)$ ; в дальнейшем может оказаться необходимой и нелокальная форма (§ 5—7). Величины  $S$  и  $v$  обычно удается объединить в одну неизвестную функцию  $V(G)$ . Исключения составляют сложные структуры, в которых структурный фактор  $S(G)$  нельзя сделать вещественным никаким выбором начала координат; в этом случае комплексная функция  $S(G)$  должна фигурировать явно, а секулярное уравнение следует рассматривать с помощью методов, предлагаемых в § 9. Иногда для простых структур может быть выгодно сохранить в явном виде произведение  $Sv$  в уравнении (15.3). Дело в том, что, как можно ожидать, различные элементы  $v(G)$  будут лежать не слишком далеко от кривых  $v(q)$ , изображенных в гл. 4. Это по крайней мере в начале облегчает выбор знака и диапазона изменения величины  $v(G)$ . В § 12 мы уже рассматривали вопрос об обрыве функции  $v(G)$  при  $q = q_t$  или  $q = q_c$ . В § 11 исследовалось, сколько плоских волн с волновыми векторами  $\mathbf{k} - \mathbf{g}$  надо использовать в формуле (15.2) и как, сворачивая секулярное уравнение, можно использовать очень большое их число. Практически, видимо, не стоит сразу начинать с таких ухищрений. Лучше добиться приличной подгонки с не слишком большим числом плоских волн. В явном случае может возникнуть упоминавшаяся в § 12 проблема неоднозначности, не говоря уже об излишней трате машинного времени.

Можно думать, что у поливалентных металлов поверхность Ферми подходит близко к углам или краям зоны Бриллюэна. Соответственно имеет смысл и предварительное аналитическое исследование этой области. В алюминии сфера Ферми проходит близко к угловой точке  $W$  зоны Бриллюэна (§ 11, фиг. 7). В приближении свободных электронов каждая угловая точка четырех-

кратно вырождена; свернутое секулярное уравнение четвертого порядка имеет вид

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} k_w^2 - E & v_1 & v_2 & v_1 \\ v_1 & \frac{1}{2} k_w^2 - E & v_1 & v_2 \\ v_2 & v_1 & \frac{1}{2} k_w^2 - E & v_1 \\ v_1 & v_2 & v_1 & \frac{1}{2} k_w^2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (15.4)$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  суть сокращенные обозначения для величин  $\bar{v}(111)$  и  $\bar{v}(200)$  из (11.12). Определитель (15.4) — циклический, так что корни его можно написать сразу

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{1}{2} k_w^2 + 2v_1 + v_2, \\ W_2 &= \frac{1}{2} k_w^2 - 2v_1 + v_2, \\ W_3 &= \frac{1}{2} k_w^2 - v_2 \quad (\text{дважды вырожден}). \end{aligned} \quad (15.5)$$

Очевидно, порядок расположения этих уровней и соотношение между ними и уровнем Ферми зависят от знаков величин  $v_1$  и  $v_2$  и от соотношения между ними. От этого же зависит и существование малых карманов в одних зонах и связность поверхности Ферми в других зонах. Фактически параметр  $v_1$  всегда входит в раскрытый определитель квадратично. Так обстоит дело, даже если вектор  $k$  далек от точки  $W$ . Соответственно подгонка не позволяет определить знак  $v_1$ , по крайней мере в рамках свернутого секулярного уравнения четвертого порядка. Форму поверхности Ферми при различном порядке следования уровней (15.5) можно найти с помощью системы (15.3), как это описано ниже. Однако качественные топологические черты поверхности Ферми зависят лишь от того, какой из уровней (15.5) находится выше, а какой — ниже уровня Ферми  $E_F$ .

В этой связи желательно получить лучшую оценку энергии Ферми, нежели та, которая дается формулой (15.2). Согласно равенствам (2.5) и (3.2), существование вектора обратной решетки  $g$  во втором приближении теории возмущений приводит к следующему вкладу в энергию  $E(k)$ :

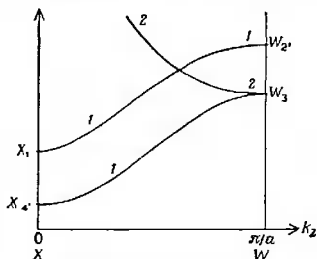
$$|v(g) S(g)|^2 \left[ \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (k - g)^2 \right]^{-1}. \quad (15.6)$$

Усредняя это выражение по поверхности сферы Ферми, мы получаем<sup>1)</sup>

$$E_F = E_{F0} - \sum [v(g)]^2 S(g)^2 (8E_{F0})^{-1} y^{-1} \ln \left| \frac{1+y}{1-y} \right|, \quad (15.7)$$

где  $y = g/2k_F$ . Работа Ашкрофта [81], посвященная алюминию, ясно иллюстрирует нам, сколь полезны качественные соображения такого типа. Их нельзя отбрасывать как педантичную суетню вокруг несущественных малых участков поверхности Ферми.

$E(0, 2\pi/\alpha, k_2)$



Фиг. 11. Схематический вид законов дисперсии в трех низших зонах алюминия.

Показана область между точками  $X = \pi/a$  (0, 2, 0) и  $W = \pi/a$  (0, 2, 0) (соответствующая зона Бриллюэна изображена на фиг. 7). Указаны свойства симметрии волновых функций относительно отражения в плоскости  $x=0$ : 1 — четные функции, 2 — нечетные.

Ведь энергетические щели имеются только на поверхности ЗБ, соответственно их влияние заметно сказывается лишь на тех участках поверхности Ферми, которые подходят близко к границам ЗБ. Именно эти участки и оказываются самыми полезными при подгонке псевдопотенциалов. Вблизи ребер и углов ЗБ взаимодействуют две или три ее грани; соответственно информация, содержащаяся в форме поверхности Ферми, оказывается еще большей.

*Соображения симметрии*<sup>2)</sup> также могут оказаться полезными. На фиг. 11 показаны кривые  $E(k)$  вдоль линии  $XW$  зоны Бриллюэна (фиг. 7) для трех низших зон алюминия. Рассмотрим свойства симметрий относительно отражения в плоскости  $x=0$ . Все состояния на линии  $XW$  можно разделить на четные и нечетные по отношению к этой операции. Подходящие линейные комбинации плоских волн (11.10), соответствующие уровням (15.5), можно написать, пользуясь свойством цикличности детерминанта (15.4), или просто взять из работ [68, 69]. Свой-

<sup>1)</sup> Формула (15.7) справедлива в любой системе единиц.

<sup>2)</sup> Более детальную трактовку этого вопроса можно найти в § 25 книги [82], в гл. 8 книги [91] и в аналогичных работах по теории групп. Среди оригинальных работ отметим статьи [92, 93].

ства симметрии их легче всего усмотреть, взяв главный член разложения в ряд вблизи начала координат, как это показано в табл. 3. Расположение уровней в точках  $X$  и  $W$ , соответствующее эмпирическим значениям  $v_1$  и  $v_2$ , изображено на фиг. 11.

Таблица 3

Симметрия волновых функций в точках  $X = \pi/a (0, 2, 0)$  и  $W = \pi/a (0, 2, 1)$  для металла с гранецентрированной кубической решеткой

Уровень	Поведение в начале координат	Симметрия по отношению к плоскости $x=0$
$W_1$	1	Четная
$W_{2'}$	$z$	»
$W_3$	$x, y$	Одна четная и одна нечетная
$X_1$	1	Четная
$X_{4'}$	$y$	»

Вдоль линии  $XW$  уровень, наименьший в точке  $X$ , оказывается четным; соответствующая волновая функция плавно (и, по-видимому, монотонно) переходит в четную волновую функцию вырожденной пары уровней  $W_3$ . Во второй зоне состояния вблизи  $X$  четно, однако оно должно перейти в оставшуюся нечетную компоненту  $W_3$ . Поскольку состояния на оси  $XW$  могут быть либо четными, либо нечетными, это изменение четности может произойти только при пересечении двух ветвей спектра, как это и показано на фиг. 11. Во второй зоне энергии почти наверняка должна сначала возрасти при перемещении вдоль оси  $WX$  вплоть до точки пересечения, а не падать монотонно от  $W_3$  до  $X_1$ , как можно было бы подумать. Этот факт может серьезно повлиять на топологические свойства поверхности Ферми. В точке пересечения вторая и третья зоны вырождены. Фактически через эту точку должна проходить целая линия вырождения [93], лежащая в плоскости  $k_x = 0$ . Если эта линия пересекает поверхность Ферми, то вторая и третья ветви последней будут там соприкасаться; при этом на каждой из них возникнет небольшой выступ.

Вернемся теперь к уравнению (15.3) и к построению поверхности Ферми с его помощью. Примем какие-то затравочные значения компонент  $v(G)$  и энергии Ферми  $E_F$ . Поскольку в уравнении (15.3) все диагональные элементы  $v$  опущены (см. § 7), величина  $E_F$  должна быть близка к  $E_{F0}$ , (15.2), — энергии Ферми для свободных электронов. Улучшенная оценка (15.7) оказалась уместной в случае индия [10], но не для свинца [68]. По этой причине осмотрительнее было бы делать проверку в конце

вычислений. Для этой цели надо построить две-три поверхности постоянной энергии  $E_n(\mathbf{k})$  и определить положение *истинного* уровня Ферми  $E_F$  путем интерполяции. На этом пути есть две возможности.

Первая состоит в том, чтобы фиксировать полный объем, ограниченный поверхностью Ферми, задавая число электронов в ячейке. В двумерном примере, приведенном на фиг. 9, при наличии четырех электронов на элементарную ячейку вся заштрихованная площадь должна вдвое превышать площади квадратов. При построении фиг. 9 она была несколько увеличена, ибо в противном случае поверхность Ферми в третьей и четвертой зонах имела бы неудобные для изображения малые размеры.

Вторая возможность основывается на том, что истинная поверхность Ферми сама собой должна охватывать объем правильной величины. Соответственно, определив набор параметров  $v(G)$  и  $E_F$ , точно описывающий *все* части поверхности Ферми, мы можем быть уверены в том, что данное значение  $E_F$  как раз и есть истинная энергия Ферми (в принятой шкале энергии). На практике экспериментально изученной может оказаться лишь часть поверхности Ферми. В таком случае вычисление объема поверхности Ферми составляет часть процедуры подгонки, хотя при достаточно точном выполнении оказывается довольно скучным делом (см. ниже).

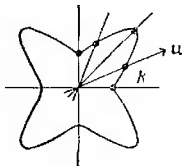
Итак, пусть мы имеем затравочный набор параметров  $v(G)$  и  $E_F$ . Используем теперь уравнение (15.3) для построения соответствующей поверхности Ферми. Вместо того чтобы фиксировать вектор  $\mathbf{k}$  и вычислять энергетические уровни  $E_n(\mathbf{k})$ , как мы это делали, интересуясь законом дисперсии, приравняем теперь аргумент  $E$  затравочному значению  $E_F$  и решим уравнение (15.3) относительно  $\mathbf{k}$ . Конечно, вектор  $\mathbf{k}$  имеет три компоненты:  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ . Мы можем зафиксировать две из них, полагая, например,

$$k_x = \alpha, \quad k_y = \beta, \quad (15.8)$$

и определить третью компоненту  $k_z$ . При расчете на ЭВМ при этом требуются две вспомогательные программы: одна для вычисления определителя, а другая для решения уравнения  $f(x) = 0$ . Последнее достигается построением функции  $f(x)$  и фиксацией момента, когда она проходит через нуль. Обе программы, как правило, входят в стандартный набор, имеющийся в библиотеке ЭВМ. Равенства (15.8) определяют некоторую линию в  $\mathbf{k}$ -пространстве, параллельную оси  $k_z$ . Значения  $k_z$ , определенные изложенным выше способом, указывают, где эта линия пересекает искомую энергетическую поверхность. Составив последовательность линий (15.8), мы можем восстановить форму всей поверхности по набору точек.

Конечно, нет необходимости ограничиться только линиями (15.8), параллельными оси  $k_z$ . Можно работать с помощью любых прямых или кривых линий, вдоль которых компоненты  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$  удобным образом выражены через какой-либо единственный параметр  $s$ , определяющий расстояние вдоль линии. Вероятно, самым удобным будет набор лучей, выходящих равномерно по всему телесному углу из некоторой удобно выбранной точки (фиг. 12). Таким путем мы получаем набор радиусов-векторов  $k(u)$ , определяющий расстояние  $k$  от центра до поверхности в направлении  $u$ <sup>1)</sup>. Выбранная точка не обязана совпадать с началом координат. Так, для исследования поверхности Ферми,

Фиг. 12. Построение карты поверхности Ферми в третьей зоне Бриллюэна (фиг. 9) путем расчета радиуса-вектора  $k(u)$  для различных направлений вектора  $u$ .



изображенной на фиг. 10, удобнее всего было бы исходить из угла зоны (фиг. 12). Действительно, при этом расчет можно было бы ограничить интервалом углов  $45^\circ$ , а остальная часть поверхности Ферми определилась бы условиями симметрии. Выбор центра поверхности в качестве исходной точки имеет следующие преимущества:

а) в этом случае легче всего использовать соображения симметрии;

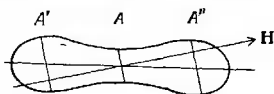
б) лучи пересекают поверхность Ферми более или менее перпендикулярно ей (или по крайней мере не касаются ее, что могло бы привести к трудностям в программе для ЭВМ);

в) информация о форме поверхности получается при этом в виде, наиболее удобном для последующего вычисления площадей и объемов, что часто бывает необходимо (см. ниже).

Наиболее точные данные о поверхности Ферми дает нам эффект де Гааза—Ван Альфена (дГВА). Однако эти данные относятся не непосредственно к размерам ПФ, а только к *максимальным и минимальным площадям*  $A$  сечений ПФ плоскостями, перпендикулярными направлению магнитного поля  $H$  (фиг. 13). Эти сечения оказываются центральными, если ПФ имеет центр симметрии; однако даже и в этом случае для ПФ

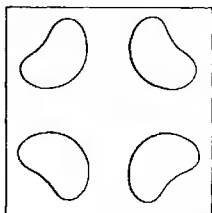
<sup>1)</sup> В этом параграфе мы будем обозначать направление в пространстве единичным вектором  $u$  или углом  $\theta$  относительно некоторой оси (последнее — когда рассматривается набор направлений, лежащих в одной плоскости).

необычных форм могут появиться дополнительные нецентральные сечения  $A'$  и  $A''$  (фиг. 13). Изменяя направление  $u$  поля  $H$ , можно получить набор площадей  $A(u)$  для всех направлений. Как мы видели, пробный расчет ПФ дает набор радиусов-векторов  $k(u)$ , в то время как из опыта находят значения площадей



Фиг. 13. Минимальное и максимальное поперечные сечения поверхности Ферми, перпендикулярные направлению магнитного поля  $H$ .

$A(u)$ . По этой причине до того, как делать какие-либо сопоставления, надо либо для каждого испытания вычислить площади с помощью расчетных значений  $k(u)$ , либо раз и навсегда обратиться приведенные значения  $A(u)$ , определив из них набор чисел  $k(u)$  для истинной ПФ. Последний метод на первый взгляд кажется более привлекательным. Он иногда использовался, однако



Фиг. 14. Поверхность Ферми, обладающая полной симметрией квадрата.

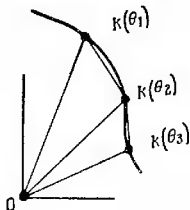
Однако каждая замкнутая часть ее не имеет даже центра симметрии.

ему присуще несколько недостатков. Во-первых, его нельзя применять, когда поверхность Ферми представляет собой многосвязный «моистр» или когда у нее нет центра симметрии. В последнем случае площади  $A(u)$  не однозначно определяют форму ПФ: одной и той же функции  $A(u)$  отвечает много различных поверхностей, из которых лишь одна обладает центром симметрии. Хотя металлы, как правило, кристаллизуются в простых симметричных структурах, поверхности Ферми, не имеющие центра симметрии, все же могут возникать, как это показано на фиг. 14. Далее, экспериментальные данные о величинах  $A(u)$  могут быть весьма неполными — либо потому, что эффект дГВА не удалось измерить в некоторой области телесных углов, либо потому, что

измерения велись только для направлений  $u$ , лежащих в нескольких плоскостях симметрии. В обоих случаях значения  $k(u)$ , полученные обращением указанных данных, могут содержать значительные погрешности, так что пришлось бы подгонять псевдопотенциал к поверхности Ферми с неточно определенной формой. Наконец, в поливалентных металлах может найтись такое изобилие различных площадей  $A(u)$ , что трудно будет решить, какие из них относятся к одному и тому же куску поверхности.

Фиг. 15. Расчет площади данного сечения поверхности Ферми путем сложения площадей треугольников, образованных последовательными лучами  $k(\theta_n)$ .

Площадь треугольника, образованного лучами, идущими под углами  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , составляет  $\frac{1}{2} k(\theta_1) k(\theta_2) \times \sin(\theta_1 - \theta_2)$ . Хорошая точность достигается, если углы между последовательными лучами достаточно малы. При заданном наборе лучей  $k(\theta_n)$  наиболее точные результаты получаются, видимо, если численно интегрировать уравнение  $dA/d\theta = \frac{1}{2} k^2$  по методу Рунге — Кутты (для этого существует специальная подпрограмма).



Если, однако, ПФ образует одну замкнутую фигуру, не слишком отличающуюся от сферы (как это бывает в одновалентных металлах), то указанный метод обращения  $A(u)$  может оказаться очень полезным. Метод, предложенный впервые Лифшицем и Погореловым [94], не очень удобен на практике. Позднее Шенберг [90, 95], Мюллер [96, 97] и Ли [43, 98] развили методы, основанные на разложении функции  $k(u)$  по сферическим гармоникам. Однако в большинстве случаев все же приходится вычислять площади сечений поверхности Ферми при всей трудности этих расчетов, связанных с определением многих чисел  $k(u)$  (фиг. 15). Отметим, кстати, что объем пробной поверхности Ферми можно найти, сложив объемы маленьких пирамид (типа треугольников на фиг. 15).

Зависимость эффекта дГВА от давления дает нам дополнительную величину  $dA(u)/d\Omega^1$ . Ее также можно описывать в рамках модели псевдопотенциала, и это бывает полезно. Так, в случае индия исследование столкнулось с некоторыми трудностями в определении единственного набора компонент Фурье  $v(G)$ . Эти трудности удалось разрешить лишь с помощью указанных дополнительных данных [10] (наряду с простым эффектом дГВА). Наилучший метод расчета состоит в том, чтобы заметно, скажем на 10%, изменить атомный объем и вновь

1) Как и в гл. 2, символ  $\Omega$  обозначает атомный объем.

вычислить форму поверхности Ферми. При этом, конечно, изменятся размеры зоны Бриллюэна, а также пробное значение  $E_F$  и векторы  $g$ , фигурирующие в уравнении (15.3). Изменяются, конечно, и компоненты  $v(G)$ . Только это последнее изменение и носит не тривиальный характер. Видимо, его лучше описывать, не вводя новых независимых параметров, а связывая его с самими значениями  $v(G)$  с помощью уравнения (3.4). Перепишем это уравнение следующим образом [см. также (2.7)]:

$$v(q) = \frac{\Omega v^{\text{мон}}(q) e^{-1}(q)}{\Omega}. \quad (15.9)$$

Изменение знаменателя под действием сжатия тривиально. Произведение  $\Omega v^{\text{мон}}(q)$  в числителе представляет собой не что иное, как фурье-образ псевдопотенциала иона, причем множитель  $\Omega$  учитывает нормировочный объем, входящий в определение (3.4) величины  $v^{\text{мон}}(q)$ . Таким образом, произведение  $\Omega v^{\text{мон}}(q)$  не зависит от изменений объема. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(q)$  зависит от плотности электронного газа [см. (3.5)], однако в большинстве металлов она близка к единице при значениях  $q$ , равных векторам обратной решетки, так что этой зависимостью можно пренебречь. В указанном приближении весь числитель выражения (15.9) зависит только от  $q$ , но не от объема. При сжатии изменяются лишь длины  $G$  векторов обратной решетки, т. е. значения аргумента, при которых надо найти этот числитель. Метод расчета поэтому заключается в том, чтобы попытаться подогнать кривую

$$[\Omega v(q)] = \Omega \frac{v^{\text{мон}}(q)}{\epsilon(q)} \quad (15.10)$$

к такой форме, которая изображена на фиг. 96 гл. 4. Величины  $v(G)$  при нулевом давлении дают точки на кривой, а зависимость дГВА от давления связана со значениями производных в этих точках. При желании можно вычислить и изменение  $\epsilon(q)$ ; в этом случае стоило бы попытаться подогнать кривую  $\Omega v^{\text{мон}}(q)$ . В случае индия все данные легли на одну кривую (15.10) [9, 10]. При исследовании свинца, однако, дело обстояло иначе [99]. Возможно, что эта неудача была связана с пренебрежением некогерентностью — последняя как раз в свинце весьма велика [40]. Другая причина может состоять в использовании свернутого секулярного уравнения четвертого порядка (см. § 11 и работу [83]).

В реальных металлах площади маленьких сечений имеют тенденцию к относительно большим изменениям при сжатии, ибо эти части поверхности Ферми «только-только появились». Такие изменения легко и точно измеряются и в этом смысле служат хорошим источником данных для подгонки. При этом, однако, возникают трудности, связанные с чувствительной зависимостью

размеров таких поверхностей от выбора энергии Ферми  $E_F$ . В принципе значение  $E_F$  надо вычислять самосогласованным путем — так, чтобы поверхность Ферми ограничивала объем должной величины (см. выше). Практически при наличии на поверхности Ферми других больших областей, похожих на сегменты сферы Ферми для свободных электронов, величина  $E_F$  не будет существенно изменяться под давлением. Если ее вычислить одним и тем же способом до и после предполагаемого изменения объема, то ошибки будут в значительной мере компенсироваться.

Мы уже привели несколько ссылок на работы, посвященные проблеме перехода от площадей к радиусам поверхностей Ферми. В работах [42, 43, 68, 81, 100] детально рассматривается процедура подгонки псевдопотенциала под данные о поверхности Ферми. Подгонка под зависимость от давления обсуждается в работах [9, 10, 83].

## § 16. Фононы

Равенства (2.5) и (3.2) выражают потенциальную энергию электронного газа при произвольном расположении атомных узлов  $R_j$  через структурную постоянную  $S(q)$  [см. (2.6)]. Пользуясь ими, мы можем написать и полную энергию системы с точностью до членов второго порядка по  $S(q)v(q)$ , т. е. в том же приближении, в каком справедлива и линейная теория экранирования (§ 3). Полная энергия  $U$ , отнесенная к одному атому, дается формулой <sup>1)</sup>

$$U = U_0 + U_E + U_{bs}, \quad (16.1)$$

$$U_{bs} = \sum_q |S(q)|^2 [v(q)]^2 \chi(q) \varepsilon(q). \quad (16.2)$$

Здесь  $U_0$  — энергия атомной сферы металла, т. е. сферы с ионом в центре, заполненной однородным электронным газом. Величина  $U_0$  не зависит от  $R_j$  и, следовательно, не представляет интереса для целей настоящего параграфа: мы собираемся рассматривать изменения энергии при изменении расположения атомов при постоянном полном объеме. Через  $U_E$  обозначена электростатическая энергия Эвальда. Это есть разность между энергией системы точечных ионов, находящихся в точках  $R_j$  и погруженных в однородный отрицательный фон, и электростатической энергией атомных сфер (последняя уже учтена в слагаемом  $U_0$ ). Последний член в правой части (16.1)

<sup>1)</sup> Общее обсуждение рассматриваемой проблемы (со ссылками на оригинальную литературу) можно найти в работе [11], в статье III данной книги и в приложении к работе [102].

представляет собой *энергию зонной структуры*  $U_{bs}$ . В сущности он сводится к вкладу в  $E(\mathbf{k})$  от энергетических щелей [см. (15.6)], просуммированному по всем состояниям внутри сферы Ферми. Фигурирующие здесь функции  $\chi(q)$  и  $\epsilon(q)$  были определены равенствами (3.5) и (3.6). Происхождение множителя  $\epsilon(q)$  связано с тем, что в любой теории типа Хартри — Фока при сложении одноэлектронных энергий электростатическая энергия учитывается дважды. Следовательно, один раз ее надо вычесть. Таков смысл равенства (16.1), если отвлечься от многих деталей и тонкостей <sup>1)</sup>.

Полезно и поучительно преобразовать выражение для энергии зонной структуры  $U_{bs}$ , записав его в пространстве координат. Прежде всего введем в (16.2) *характеристическую функцию зонной структуры*

$$\Phi_{bs}(q) = [v(q)]^2 \chi(q) \epsilon(q). \quad (16.3)$$

Пользуясь далее определением (2.6) для величины  $S(q)$ , можем привести равенство (16.2) к виду

$$U_{bs} = \sum_q' \sum_I \sum_J \exp[iq \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)] \Phi_{bs}(q). \quad (16.4)$$

Теперь можно выполнить суммирование по  $q$ :

$$U_{bs} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \Phi_{bs}(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|), \quad (16.5)$$

где величина

$$\Phi_{bs}(r) = \frac{2\Omega}{8\pi^3} \int \exp(iq \cdot \mathbf{r}) \Phi_{bs}(q) dq \quad (16.6)$$

описывает парное взаимодействие. Как и в § 2, через  $\Omega$  здесь обозначен атомный объем. Таким образом, сумму энергии Эвальда  $U_E$  и зонной структуры с энергией  $U_{bs}$  можно выразить через полный потенциал парного взаимодействия [101]

$$\Phi(r) = \frac{z^2 e^2}{r} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^\infty \Phi_{bs}(q) r^{-1} \sin(qr) q dq. \quad (16.7)$$

Поскольку функция  $\chi(q)$  в (16.3) определяется равенством (3.6), второе слагаемое (16.7) обычно отрицательно. Первоначально это слагаемое возникло в формуле (15.6) в результате влияния энергетических щелей; последние же возникают как реакция электронного газа на потенциал ионов. Поэтому рассматриваемое выражение описывает самосогласованное экранирование кулоновского потенциала ионов; на больших расстояниях  $r$  оно

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 127.

взаимно уничтожается с первым слагаемым (16.7). Это становится еще более очевидным, если ввести фурье-образ<sup>1)</sup> функции  $\Phi_{bs}(q)$ :

$$\Phi_{bs}(q) = \frac{\Omega q^2}{8\pi e^2} [v^{\text{ион}}(q)]^2 \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\}. \quad (16.8)$$

Если опустить слагаемое  $-1$  в фигурных скобках, то правая часть (16.8) превратится в энергию классического электростатического взаимодействия двух заряженных капель, каждая из которых создает потенциал  $v^{\text{ион}}(q)$ . Экранирование этого взаимодействия учитывается наличием диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$  в знаменателе. Слагаемое  $-1$  в скобках возникает потому, что неэкранированный потенциал «голых» ионов (чисто кулоновский, если ионы не перекрываются) уже включен в  $U_E$ . Итак, мы вновь приходим к выводу, что слагаемое в формуле (16.7), связанное с энергией зонной структуры, описывает экранирование потенциала «голых» ионов, представляемого первым членом.

В настоящем параграфе формула (16.1) будет интересовать нас в связи с расчетом фоновых спектров [13, 20, 22, 103—105]. Действительно, колебания решетки представляют собой некоторый тип перестройки атомов при постоянном полном объеме макроскопического образца (много большего длины волны). В приближении Борна — Оппенгеймера уравнение движения для амплитуды  $a(Q)$ , отвечающей фону с волновым вектором  $Q$ , имеет вид

$$M\ddot{a}(Q) = -\Xi(Q) a(Q). \quad (16.9)$$

Здесь силовая постоянная  $\Xi(Q)$  есть изменение полной энергии  $U$  (16.1) при квазистатической деформации единичной амплитуды  $a(Q) = 1$ , а  $M$  — масса атома. Частота  $\omega(Q)$  дается по этому уравнением<sup>2)</sup>

$$M\omega^2(Q) = \Xi_E(Q) + \Xi_{bs}(Q). \quad (16.10)$$

Как и в случае (16.1), мы разделили здесь  $\Xi$  на слагаемое Эвальда и вклад от энергии зонной структуры. Величину  $\Xi_{bs}$

<sup>1)</sup> Строго говоря, функции  $\epsilon(q)$ , фигурирующие в равенствах (16.8) и (3.5), несколько отличаются друг от друга. Дело в том, что поправка на обмен и корреляцию [множитель в квадратных скобках в (3.5)] входит в них по-разному. Одна из них описывает экранирование энергии взаимодействия между двумя ионами, а другая — экранирование потенциала, действующего со стороны иона на электрон, причем последний может «обмениваться» с электронами из экранирующего облака (см. приложение в работе [102]). Если множитель, описывающий обмен и корреляцию в формуле (3.5), просто опустить, то выражение (16.8) тривиально вытекает из (16.3).

<sup>2)</sup> Строго говоря, уравнения (16.10) должны содержать индекс, позволяющий различать три направления поляризации. Простоты ради мы будем его опускать.

можно найти<sup>1)</sup> из формулы (16.2) с помощью структурного фактора кристалла с фононом. Этот фактор дастся суммой дельта-функций, соответствующих векторам обратной решетки  $\mathbf{g}$  (как и в идеальном кристалле), и «спутников» в точках  $\mathbf{g} + \mathbf{Q}$ . Совершенно общие формулы будут приведены в конце параграфа; для фонона, поляризованного в направлении  $x$ , мы имеем

$$\Xi_{bs}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{g}} [(\mathbf{Q} + \mathbf{g})_x]^2 \Phi_{bs}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}) - \sum'_{\mathbf{g}} g_x^2 \Phi_{bs}(\mathbf{g}). \quad (16.11)$$

Здесь  $(\mathbf{Q} + \mathbf{g})_x$  есть  $x$ -компонента вектора  $\mathbf{Q} + \mathbf{g}$ . Важно отметить, что во второй сумме надо опустить слагаемое с  $\mathbf{g} = 0$ .

Несколько труднее вычислить кулоновский член  $\Xi_E$ . Формально его можно записать в виде суммы кулоновских слагаемых  $1/r$  по всем атомам в пространстве координат или как сумму фурье-образов

$$\frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega q^2} \quad (16.12)$$

по всем векторам обратной решетки. Ни одна из этих сумм не обладает абсолютной сходимостью, и необходимо<sup>2)</sup> представить слагаемые  $1/r$  как сумму короткодействующей и далекодействующей частей, вводя произвольный параметр  $\eta$ . Короткодействующие части можно просуммировать по векторам решетки  $\mathbf{l}$  в координатном пространстве, а далекодействующие не имеют особенностей при  $r = 0$ , и их сумму удобно вычислять в пространстве обратной решетки (суммируя по векторам  $\mathbf{g}$ ). В результате получаем

$$\Xi_E(\mathbf{Q}) = \Delta^H(\mathbf{Q}) + \{N^G(\mathbf{Q}) - N^G(0)\}, \quad (16.13)$$

$$\Delta^H(\mathbf{Q}) = z^2 e^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{l}} [1 - \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l})] \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{1}{r} \int_r^{\infty} \exp(-\eta x^2) dx \right)_{r=|\mathbf{l}|}, \quad (16.14a)$$

$$N^G(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{g}} [(\mathbf{Q} + \mathbf{g})_x]^2 \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega (\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2} \exp\left(-\frac{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})^2}{4\eta}\right). \quad (16.14b)$$

Слагаемое с  $\mathbf{g} = 0$  в сумме (16.14b) следует опустить, если  $\mathbf{Q} = 0$ . Все ряды здесь хорошо сходятся [как  $\sum \exp(-n^2)$ ]. Заметим, что выражение (16.14b) имеет ту же форму, как и (16.11), что не удивительно, если принять во внимание все сказанное в связи с формулой (16.7). Таким образом, ряд  $N^G$  в

<sup>1)</sup> Мы наметили здесь вывод равенства (16.9) с энергетической точки зрения. С тем же успехом его можно было бы выполнить, рассматривая силы (16.7), действующие на атом.

<sup>2)</sup> Излагаемый ниже метод решения задач такого типа был развит Эвальдом. См. приложение А в книге [106].

(16.13) можно вычислять на ЭВМ одновременно с «зонным» слагаемым (16.11). Для объемноцентрированных и гранецентрированных кубических решеток величины  $\epsilon_E(Q)$  были табулированы в работе [107] для вектора  $Q$ , изменяющегося вдоль направлений симметрии. Правда, даже и в этих случаях, видимо, проще вычислять эти величины в ходе конкретного расчета.

Существуют три способа вычисления кулоновских слагаемых (16.14). Самый очевидный из них состоит в том, чтобы выбрать какое-нибудь подходящее значение  $\eta$  и просуммировать ряды [104]. Оптимальная сходимость обоих рядов получается при  $\eta$ , близком<sup>1)</sup> к

$$\eta_0 = \frac{0,68}{R_a^2}, \quad (16.15)$$

где  $R_a$  — радиус атомной сферы. Второй метод [103] состоит в использовании столь больших значений  $\eta$ , чтобы сумма  $\Delta^H$  была пренебрежимо мала. Ряд (16.14б) в этом случае будет сходиться довольно медленно, что, однако, вряд ли представит серьезные трудности для современных ЭВМ. Необходимую для этого величину  $\eta$  можно оценить, взяв в (16.14а) слагаемое, отвечающее ближайшему соседу. Далее надо постепенно увеличивать  $\eta$ , пока сумма  $N^G(Q) - N^G(0)$  не перестанет изменяться. Третий метод [13, 105] состоит в перестройке слагаемых в рядах (16.14б) так, чтобы можно было аналитически перейти к пределу при  $\eta \rightarrow \infty$ . В этом случае величиной  $\Delta^H$  можно строго пренебречь.

Полезно исследовать уравнение (16.10) при малых волновых векторах  $Q$ . Предельная форма этого уравнения должна иметь вид

$$M\omega^2 = Ms^2Q^2, \quad (16.16)$$

где  $s$  — соответствующая (продольная или поперечная) скорость звука. В случае поперечных волн (когда вектор поляризации перпендикулярен  $Q$ ) член с  $g = 0$  в правой части (16.11) равен нулю. Все остальное можно, объединив слагаемые с  $+g$  и  $-g$ , написать в виде

$$\frac{1}{2} \sum_g' \{ [(g+Q)_x]^2 \Phi_{bs}(g+Q) + [(g-Q)_x]^2 \Phi_{bs}(g-Q) - 2g_x^2 \Phi_{bs}(g) \}. \quad (16.17)$$

Выражение в фигурных скобках (16.17) представляет собой конечно-разностное приближение для второй производной

$$Q^2 \left( \frac{d^2}{dq^2} \right) [q_x^2 \Phi_{bs}(q)]_{q=g}. \quad (16.18)$$

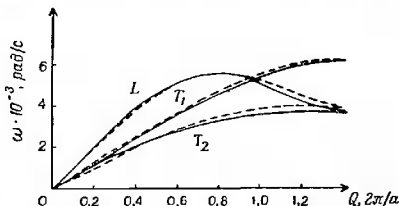
<sup>1)</sup> R. Пулл, частное сообщение, 1969.

Таким образом, слагаемое  $\Xi_{bs}$  оказывается величиной порядка  $O(Q^2)$ , то же относится и к выражению в фигурных скобках правой части (16.13). Непосредственно видно также, что  $\Delta^H$  всегда порядка  $O(Q^2)$ . Для продольных волн слагаемое с  $g=0$  в формулах (16.14б) и (16.11) конечно. Согласно (16.14б), мы имеем

$$\Xi_E^{\text{long}}(Q) = M\omega_p^2 + O(Q^2), \quad (16.19)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega}. \quad (16.20)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота. Этого и следовало ожидать, поскольку слагаемое  $\Xi_E$  связано со смещениями ионов относительно отрицательного фона, остающегося однородным. Как уже



Фиг. 16. Фононный спектр алюминия в направлении [110].

Сплошные кривые — экспериментальные [108]; пунктирные — теоретические [4] (подгонка с тремя параметрами). При значениях  $Q$ , лежащих в области от нуля до  $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ , волновой вектор  $Q$  направлен вдоль оси ГК в зоне Бриллюэна (см. фиг. 7); при  $\frac{1}{2}\sqrt{2} < Q < \sqrt{2}$  волновой вектор исчисляется добавлением соответствующего вектора обратной решетки и направлен вдоль оси UX. В направлениях [100] и [111] согласно теории с опытом еще лучше, чем в изображенном здесь случае (направление [110]).

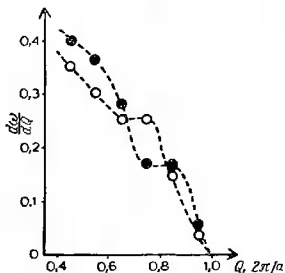
говорилось выше, член  $\Xi_{bs}$  описывает экранирование, которое должно понижать значение частоты  $\omega$  от  $\omega_p$  до величин порядка  $Q$ . И, действительно, подставляя выражения (3.5) — (3.7) в слагаемое с  $g=0$  в сумме (16.11), легко убедиться, что

$$\Xi_{bs}^{\text{long}}(Q) = -\frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega} + O(Q^2). \quad (16.21)$$

Обрисовав общие контуры теории, вернемся теперь к нашей основной задаче — подгонке псевдопотенциала  $v(q)$  к наблюдаемому на опыте спектру фононов  $\omega(Q)$  (фиг. 16). Для этого нам потребуются уравнения (16.11) и (16.3). Два вывода следуют сразу же из сравнения с подгонкой поверхности Ферми (§ 15). В принципе фононный спектр содержит весьма большой объем информации о виде функции  $v(q)$  и притом о всей области изменения ее аргумента  $q$ , а не только о нескольких чис-

лах  $v(g)$ , соответствующих векторам  $g$  обратной решетки. Тем не менее, определяя величины  $v(Q)$  по частотам соответствующих фононов  $\omega(Q)$ , мы все же не можем восстановить функцию  $v(q)$  точка за точкой. Дело в том, что любая частота фонона  $\omega(Q)$  определяется значениями  $v(q)$  во многих точках  $q = g$  и  $|Q + g|$ . По этой причине необходимо параметрически задавать функцию  $v(q)$  и при каждом пересмотре параметров заново вычислять весь фононный спектр [или по крайней мере значения частот  $\omega(Q_i)$  в некотором числе точек зоны Бриллюэна  $Q_i$ ;

Фиг. 17. Функция  $d\omega/dQ$  на участке продольной ветви фононного спектра алюминия в направлении [100]. Частота  $\omega$  выражена в единицах плазменной частоты. Черные кружки — эксперимент [108], светлые кружки — расчет [4].



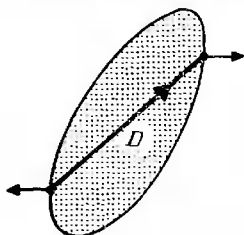
число этих точек должно быть таким, чтобы с должной полнотой характеризовать фононный спектр].

Хотя каждая из частот  $\omega(Q)$  зависит от вида всей функции  $v(q)$ , некоторые черты фононного спектра оказываются особенно чувствительными к форме определенных частей функции  $v(q)$  или скорее  $\Phi_{bs}(q)$ . Мы уже отмечали в (16.18), что величина  $E_{bs}(Q)$  при малых  $Q$  ведет себя как вторая производная, причем главный вклад в нее в случае поперечных волн происходит от наименьших векторов  $g$ . Последние в свою очередь часто оказываются не слишком далеко от точки  $q_0$ , где фурье-образ  $v(q)$  проходит через нуль (§ 4, фиг. 5). Так как  $\Phi_{bs}(q)$  зависит от квадрата  $v(q)$ , это означает, что поперечная скорость звука в основном определяется наклоном кривой  $v(q)$  вблизи точки  $q_0$ . Другая черта функции  $\Phi_{bs}(q)$  состоит в логарифмической особенности множителя  $\chi(q)$  при  $q = 2k_F$  [см. (3.6)]; это приводит к небольшим коновским особенностям [109]<sup>1)</sup> функции  $\omega(Q)$  (фиг. 17). В нашем подходе, основанном на втором приближении теории возмущений, эти особенности возникают там, где  $|Q \pm g| = 2k_F$ , однако точный критерий имеет вид

$$Q \pm g = \pm D. \quad (16.22)$$

<sup>1)</sup> См. § 4 гл. 5 книги [14].

Здесь  $D$  — «диаметр» поверхности Ферми, т. е. отрезок прямой, соединяющий любую пару точек на ней, в которых векторы внешних нормалей антипараллельны друг другу (фиг. 18). Изгибы на кривой  $d\omega/dq$  как функции  $Q$ , связанные с коновскими особенностями, отнюдь не всегда столь заметны, чтобы их можно было наблюдать. Наконец, следует иметь в виду, что  $\omega^2(Q)$  происходит от сложения *положительного вклада*  $\Sigma_E$ , связанного с кулоновскими силами, и *отрицательного вклада*  $\Sigma_{b\kappa}$ , описывающего экранирование электронным газом. Степень взаимной



Фиг. 18. Диаметр  $D$  поверхности Ферми, ответственный за возникновение коновской особенности.

компенсации этих величин может быть очень большой. Как уже отмечалось в связи с формулой (16.19), для продольных фононов при  $Q \rightarrow 0$  степень компенсации достигает 100%. По этой причине малые погрешности при вычислении псевдопотенциала  $v(q)$  в процентном отношении усиливаются на частотах  $\omega(Q)$ .

Сколько полезна практически подгонка значений  $v(q)$  по фононному спектру? Однозначно ли определяется псевдопотенциал  $v(q)$  по частотам  $\omega(Q)$ ? К сожалению, в этом вопросе накоплено еще мало опыта, а существующие данные несколько противоречивы. Кое-какая предварительная подгонка псевдопотенциала, правда, уже выполнялась, но все же никто, кроме Коули и др. [110], не пытался еще определить таким путем псевдопотенциал  $v(q)$  так же тщательно, как это в течение ряда лет делается с помощью исследования поверхностей Ферми (§ 15) и оптических свойств вещества (§ 18). С одной стороны, согласно сказанному выше, следует ожидать, что частота  $\omega(Q)$  будет весьма чувствительна к виду функции  $v(q)$  и потому сможет служить удобным объектом для подгонки. Действительно, не так уж трудно<sup>1)</sup> получить отрицательные значения  $\omega^2(Q)$  и другие подобные результаты, исходя из вполне правдоподобного пробного псевдопотенциала  $v(q)$ . С другой стороны, следует помнить

<sup>1)</sup> W. A. Harrison, частное сообщение, 1969.

об успехе эмпирической модели Кребса [111]<sup>1)</sup>, в которой три параметра были подогнаны по упругим постоянным. Эта модель воспроизвела весь фононный спектр алюминия [108] с точностью около 5%. Отсюда следует, что измерение спектра фононов дает не слишком много новой информации по сравнению с одними лишь упругими постоянными, по крайней мере в случае алюминия. Фактически, однако, это не так несовместимо с высказанными выше соображениями, как могло бы показаться на первый взгляд. В связи с равенством (16.16) мы уже отмечали, что упругие модули сдвига, определяющие поперечную скорость звука, в основном зависят от значения  $v(q)$  в окрестности нескольких первых векторов обратной решетки; последние же располагаются поблизости от точки  $q_0$ , где функция  $v(q)$  проходит через нуль. Можно представить себе два параметра, соответствующие двум модулям сдвига; один из них определяет положение точки  $q_0$ , а другой — высоту максимума  $v(q)$  за этой точкой (фиг. 5 и 8). Тогда сжимаемость, ответственная за продольную скорость звука, дает нам значение кривизны  $v(q)$  при малых волновых числах  $q$  [см. (16.19) и (16.21)].

Эти соображения лежат в основе трехпараметрической аппроксимации псевдопотенциала, использованной в работе [4] для подгонки под фононный спектр алюминия (фиг. 16). Расхождение теоретических и экспериментальных данных не превышает 5% (за исключением области малых волновых чисел  $Q$ ). Результаты для направлений [111] и [100] оказываются несколько более точными, чем для направления [110]. Фурье-образ псевдопотенциала  $v(q)$  представлялся следующей формулой:

$$v(q) = \frac{(1,05) 4\pi z}{\Omega q^2 e(q)} \cos\left(\frac{\pi q}{2q_0}\right) \exp\left[-\gamma \left(\frac{q}{2k_F}\right)^4\right] \quad \text{для } q < 2q_0, \quad (16.23)$$

$$v(q) = 0 \quad \text{для } q > 2q_0.$$

При этом

$$e(q) = 1 + (1,05)^2 [e_{\text{HS}}(q) - 1], \quad (16.24)$$

где функция  $e_{\text{HS}}(q)$  дается выражением (3.5) в форме Хаббарда — Шэма. Константа экранирования  $k_s$  играет роль третьего подгоночного параметра вдобавок к  $q_0$  и  $\gamma$ . Заместим, что выражение (16.23) есть в сущности не что иное, как основанная на модели пустого остова формула Ашкрофта (4.4), обрезанная при больших волновых числах  $q$  [по причинам, обсуждавшимся в §12, в нее введен также дополнительный параметр  $\gamma$ , с помощью которого подгоняются высота пика и длина хвоста функции  $v(q)$ ]. Множители 1,05 в выражениях (16.23) и (16.24)

<sup>1)</sup> См. также [112].

отражают неправильные попытки учесть влияние ортогонализации дырки (см. ниже), предпринятые до создания теории, описываемой равенствами (16.25) — (16.30). Почти определенно можно сказать, что такую хорошую подгонку, как на фиг. 16, нельзя получить с помощью произвольной алгебраической формулы с тремя параметрами. Псевдопотенциал пустого остова (§ 4), обрезание при больших  $q$  (§ 12) и диэлектрическая проницаемость в форме Хаббарда — Шэма (3.5) — все это своим функциональным видом хорошо отражает реальные физические свойства системы.

Так, например, в расчете [13] степень согласия с опытом была ограничена, по-видимому, [4] за счет пренебрежения эффектами обмена и корреляции в выражении для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$ . По крайней мере Уэйр [4] не смог подогнать фоновые частоты  $\omega(Q)$  для алюминия с точностью выше 20%, пользуясь формулой (16.23) с диэлектрической проницаемостью в форме Хартри ( $k_s = \infty$ ). Наилучшие его результаты были получены при  $k_s^2 = k_F^2$ . Из теории электронного газа как по Томасу — Ферми<sup>1)</sup>, так и по Нозьеру — Пайнсу [113] следует, что  $k_s^2 \sim k_F^2$ . Соответствующие значения коэффициента пропорциональности приведены в табл. 4; там же указаны и результаты Уэйра и Шэма (для натрия) [20]. Приведено и компромиссное значение  $k_s$ , промежуточное между результатами двух указанных выше теорий, использованное в работах [47, 53] в рамках теории модельного псевдопотенциала (§ 10). Это компромиссное значение привело к хорошим результатам в ряде приложений, например при вычислении спектра фононов [3]. Оно не слишком сильно отличается от результатов подгонки [4, 20].

Следует иметь в виду, что на фоновый спектр влияет только произведение  $v^2\chi\epsilon$ ; подбор параметра  $k_s^2$  в подгоночных расчетах можно в некотором смысле рассматривать как попытку исправить недостатки принятого заранее алгебраического выражения для  $v(q)$ . Несомненно, было бы чрезвычайно интересно определить надежное значение  $k_s^2$  из опыта; равным образом большого внимания заслуживали бы попытки испробовать другие выражения для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$ , предложенные недавно в работах [23, 114] и Баллентайном<sup>2)</sup>. Однако это одновременно требует и очень аккуратного обращения с псевдопотенциалом [115]. На основании одних лишь фоновых спектров нельзя сделать никаких окончательных выводов. Действительно, из опыта здесь определяется лишь произведение  $v^2\chi\epsilon$ ; зная только его, невозможно однозначно найти величины

<sup>1)</sup> См. § 3 гл. 5 в книге [14].

<sup>2)</sup> L. E. Ballentine, частное сообщение, 1968.

$v$  и  $\epsilon$  по отдельности. Исследуя поверхность Ферми, можно было бы с достаточной точностью определить амплитуду  $v(q)$ , а затем с помощью теоретических соображений восстановить функциональный вид  $v(q)$ . Однако даже в этом случае неопределенности, связанные с ортогонализационной дыркой и с эффектами нелокальности (множители  $m_E$  и  $m_K$ ; см. ниже), могут разрушить наши надежды. Резюмируя, можно сказать, что существуют указания на (возможно) *не пренебрежимо малую роль эффектов обмена и корреляции*. При нынешнем состоянии наших знаний схема расчета, основанная на использовании *диэлектрической проницаемости Хаббарда — Шэма* (3.5) с *компромиссным значением*  $k_s^2$  (табл. 4), не хуже любой другой [115]. Может быть, стоит лишь увеличить параметр  $k_s^2$  до  $0,9k_F$ .

Таблица 4

Отношение  $k_s^2/k_F$ 

Литература	Уэйр [4]	Шэм [20]	Томас — Ферми [14]	Нозьер — Пайас [113]	Компромиссное значение [53]	Хо [137] (для Na)
$k_s^2/k_F$ , ат. ед.	0,93	0,8—1,0	$4/\pi$	0,33	$2/\pi$	0,4

Существует одно указание на то, что возможность *однозначной* подгонки может быть проблематичной. Именно в работе [116] также были подогнаны фононные частоты  $\omega(Q)$  для алюминия, и согласно с опытом оказалось почти таким же хорошим, как и в работе [4]; только подгоночных параметров было уже не три, а шесть. Однако найденная там функция  $v(q)$  сильно отличалась от того, что нужно для подгонки данных о поверхности Ферми. Модельный псевдопотенциал, вычисленный в работе [47], проходит очень близко от точек  $v(111)$  и  $v(200)$  [см. (11.12)], найденных по данным о поверхности Ферми (§ 15). Соответственно небольшие изменения параметра позволили Ашкрофту и Гулду [1] получить хорошую интерполяцию  $v(q)$ ; при этом точка  $q_0$ , в которой  $v(q)$  проходит через нуль, равна  $1,50 k_F$ . Уэйр [4] обнаружил, что при наилучшей подгонке ему надо было увеличить значение  $q_0$  в формуле (16.23) до  $1,54 k_F$ ; в работе [116], однако, величина  $q_0$  оказалась равной  $1,72 k_F$ . Почти такое же хорошее согласие с опытом, как и в [4], было получено в работе Анималу и др. [3]. Там использовался (несколько видоизмененный) модельный псевдопотенциал § 10 без подгоночных параметров. Он также проходит очень близко от точек  $v(q)$  (11.12), подогнанных по поверхности Ферми. Таким образом, нет сомнения, что с точностью до погрешностей этих подгонок *существует псевдопотенциал, из которого можно получить как фононный спектр, так и форму поверхности Ферми.*

Псевдопотенциал Шнейдера и Штоля [116] следует признать неудовлетворительным, поскольку он не согласуется с последними данными. Работа [116] представляет ценность в другом отношении: из нее ясно видно, что с помощью *совсем различных псевдопотенциалов*  $v(q)$  можно подогнать значения  $\omega(Q)$  с точностью до 50 или до 10% и не ясно, получится ли для  $v(q)$  однозначный результат, даже если требовать подгонки с точностью, скажем, до 1%. В любом случае *желательно удостовериться, что функция  $v(q)$  согласуется с величинами  $v(g)$ , определенными по данным о поверхности Ферми или по другим характеристикам, если такая информация имеется.*

Не следует ожидать, что величины  $v(q)$ , полученные подгонкой частот  $\omega(Q)$  и формы поверхности Ферми, будут в *точности* одинаковы. В них несколько по-разному входят *нелокальные части псевдопотенциала*, не говоря уже о возможном различии способов обрыва (§ 12). В настоящем параграфе до сих пор использовался псевдопотенциал, зависящий только от  $q$  — в духе *приближения сферы Ферми* (§ 2). Сразу не ясно, оправдано ли здесь это приближение в той же мере, в какой оно справедливо, скажем, при исследовании поверхности Ферми. Действительно, вычисляя частоты фононов  $\omega(Q)$ , мы имеем дело с полной энергией системы, а она получается путем суммирования по *всем* занятым состояниям. Рассмотрим вновь вклад (15.6) в энергию состояния с волновым вектором  $k$ . Как мы знаем, он связан с тем, что возмущение «подмешивает» к волновой функции данного состояния  $k$  плоскую волну с волновым вектором  $k + g$  (или общее  $k + q$ ). Аналогичный вклад в энергию состояния с волновым вектором  $k + g$  за счет примеси плоской волны с волновым вектором  $k$  будет таким же по величине и противоположным по знаку. Таким образом, при суммировании эти слагаемые взаимно уничтожаются, если только оба состояния заняты. Это обстоятельство не должно вызывать удивления. Действительно, мы имеем дело здесь просто с составлением линейной комбинации двух столбцов в детерминанте Фока — Слэтера; но полная волновая функция при этом, очевидно, не изменяется. Отличный от нуля вклад в энергию получается, только если энергия одного состояния лежит ниже, а второго — выше уровня Ферми. Поскольку энергетический знаменатель стремится к нулю, когда оба состояния оказываются вблизи от уровня Ферми, мы вновь приходим к приближению сферы Ферми (§ 2). Однако погрешности в  $U_{0s}$  могут быть порядка 10%<sup>1)</sup>, т. е. заметно больше, чем в самой величине  $v(q)$  [25]. Дело в том, что выражение (16.8) содержит разность  $\epsilon^{-1} - 1$ , а не просто  $\epsilon$ .

<sup>1)</sup> Эта очень грубая оценка основана на расчетах Харрисона [13], Аинвалу [25] и Шоу (R. Shaw, частное сообщение, 1969), выполненных в рамках челокальной теории.

Другие поправки связаны с наличием множителей  $m_K$  и  $m_E$ , отражающих эффекты нелокальности [48] (см. § 7). Если принять их во внимание, то выражение (16.3) следует переписать в виде [57, 117, 118] <sup>1)</sup>

$$\Phi_{bs}(q) = \left( \frac{m_K}{m_E} \right) [v(q)]^2 \chi(q) \varepsilon(q). \quad (16.25)$$

С этими поправками связана «ортогонализационная дырка» (см. конец § 7). Из-за осцилляций волновой функции  $\psi$  внутри ионного остова (фиг. 2) суммарное распределение заряда валентных электронов обладает в области остова приблизительно постоянной плотностью  $(1 + \alpha)(ze/\Omega)$ , уменьшенной за счет ортогонализационной дырки. Поскольку последняя движется вместе с ионом, удобно рассматривать полный заряд электронов в остове как однородный отрицательный фон с плотностью  $(1 + \alpha)ze/\Omega$ , в которой помещен ион с эффективным положительным зарядом  $z^*e$ , где

$$z^* = (1 + \alpha)z. \quad (16.26)$$

Как и в § 7, мы можем приближенно описать эффект окрашивания электронным газом, полагая

$$\varepsilon(q) = 1 + [\varepsilon_{HS}(q) - 1](1 + \alpha)m_K, \quad (16.27)$$

где  $\varepsilon_{HS}$  — диэлектрическая проницаемость в форме Хаббарда — Шэма (3.5). Разумеется, электроны испытывают действие электростатического поля, связанного с ортогонализационной дыркой. Соответственно последнее входит в выражение для  $v^{\text{ион}}(q)$  как потенциал распределенного по атому остову добавочного заряда:

$$v^{\text{ион}}(q) \rightarrow 4\pi z \frac{(1 + \alpha)e^2}{\Omega q} \quad \text{при } q \rightarrow 0. \quad (16.28)$$

Заряд  $z^*e$  надо учесть и в формуле Эвальда [119]

$$\Xi_E = (1 + \alpha)^2 z^2 \Xi_E \quad (\text{на единицу заряда}). \quad (16.29)$$

Легко убедиться теперь, что для продольных волн в пределе при  $q \rightarrow 0$  по-прежнему имеет место взаимная компенсация в формулах (16.19) и (16.21) для  $\Xi_E$  и  $\Xi_{bs}$ , если только определить коэффициент  $\alpha$  равенством

$$(1 + \alpha)^{-1} = m_E. \quad (16.30)$$

<sup>1)</sup> В работе [118] показано, что при некоторой специальной группировке членов часть этих поправок тождественно обращается в нуль за счет взаимной компенсации. Нам кажется, однако, что там не были рассмотрены все слагаемые, связанные (в принятой здесь формулировке теории) с множителем  $m_E$  [4].

В низшем порядке по  $\alpha$  это соотношение совпадает с (7.16). Поправочные множители в выражениях (16.25) и (16.29) вполне могут достигать 30%, так что их, по-видимому, следует принимать во внимание при подгоночных расчетах. Величины  $m_K$  и  $m_E$  для 20 элементов приведены в табл. 1 (§ 7), а коэффициент  $\alpha$  должен определяться равенством (16.30). К сожалению, учет экранирования в модельном псевдопотенциале Анималу и Хейне [47] не полностью согласуется с этими более новыми теориями. Пользуясь для подгоночных расчетов схемой Анималу и Хейне [47], лучше всего, по-видимому, положить  $m_K = 1$  и определить параметры  $m_E$  и  $z^*$  по формулам (16.30) и (16.26), подставляя туда значение  $\alpha_{\text{эфф}}$  из работы [47].

Из сказанного выше ясно, что, желая определить компоненты  $v(q)$ , надо очень тщательно подгонять частоты фононов  $\omega(Q)$ . Ясно также, что их спектр весьма чувствителен к производным  $v(q)$ . Форма  $v(q)$  при  $q < q_0$  не полностью определяется заданием точки  $q_0$ ; формула (4.4), полученная в рамках модели пустого остова, не передает всех тонких деталей псевдопотенциала. В частности, разности между значениями различных коэффициентов  $A_i$ , фигурирующих в § 6 и 10, влияют на быстроту изменения  $v(q)$  от  $-2/3 E_{\text{фо}}$  при  $q = 0$  до нуля при  $q = q_0$ . Некоторые соображения об алгебраических формах псевдопотенциалов уже были высказаны в § 14. При рассмотрении фононных спектров *может, однако, оказаться желательным основывать подгоночные расчеты на хорошо рассчитанных формах  $v(q)$*  [типа модельного псевдопотенциала (§ 10), который уже учитывает эти тонкие эффекты]. Один из методов может состоять просто в небольшой вариации параметров псевдопотенциала. При этом, однако, не удастся удовлетворительно определить хвост  $v(q)$  за первым максимумом. Как мы видели в § 12 и 14 гл. 4, в этой области приходится заменить длинный осциллирующий хвост, характерный для большинства рассчитанных псевдопотенциалов, монотонной и весьма быстро убывающей функцией. Поэтому мы предлагаем использовать псевдопотенциал следующего вида:

$$v(q) = v^M(q) + \sum_C v^C(q). \quad (16.31)$$

Функция  $v^M(q)$  здесь совпадает с модельным потенциалом (§ 10) при  $q < q_M$ , где  $q_M$  — некоторая точка, расположенная за максимумом (или в нем самом). Под  $q > q_M$  функция  $v^M(q)$  быстро убывает — например, по законам

$$\exp(-\alpha q^2) \quad \text{или} \quad \exp(-\alpha q^4). \quad (16.32)$$

Модельный потенциал можно взять либо в табличной форме, либо в виде аналитических выражений (6.7В) и (6.7Г) [47].

Последние имеют то преимущество, что допускают правильный учет множителей  $m_E$  и  $m_K$  и поправок, связанных с ортогонализационной дыркой (см. выше). Величины  $v^C(q)$  в выражении (16.31) представляют собой набор малых поправочных функций, заданных либо в алгебраической форме, либо графически. Они используются для изменения отдельных частей  $v(q)$  и вводятся в ЭВМ с подпоочными амплитудными множителями. Всякий раз, когда используются таблицы, ЭВМ, конечно, надо снабжать подпрограммами для интерполяции. При этом, поскольку частоты  $\omega(Q)$  содержат нечто вроде вторых производных [см. (16.18)], желательно, чтобы табулированные функции были гладкими, возможно с точностью до разностей четвертого порядка. Разумеется, изгибы этих функций при  $q = 2k_F$  сглаживать не надо, ибо они отражают реальные эффекты, приводя к коновским особенностям (см. выше).

Из формул (16.5) и (16.7) явствует, что вся изложенная теория применима только в случае *парных центральных сил между атомами*. Этот пункт нуждается в дополнительном обсуждении. Величина  $U_0$  в формуле (16.1) не зависит от структуры, но содержит слагаемые, зависящие от объема, энергию Ферми, обменную и корреляционную энергии электронного газа. Эти слагаемые не входят в расчет *изменения* энергии, связанного с перераспределением атомов при заданном полном объеме (как в задаче о колебаниях решетки). С другой стороны, под действием одних лишь парных сил решетка не находится в состоянии равновесия: атомный объем определяется в основном членом  $U_0$ . Таким образом, справедливость *соотношений Коши*<sup>1)</sup> не вытекает из нашей теории; фактически для большинства металлов они отнюдь и не выполняются. На первый взгляд наше утверждение о том, что колебания решетки не связаны с изменением полного объема, кажется парадоксальным. Действительно, скорость продольного звука зависит от сжимаемости, т. е. от понятия, которое явно подразумевает изменение объема. Ответ состоит в том, что в выражение (16.8) входит диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(q)$ , которую при малых волновых числах  $q$  можно совершенно общим способом [120] связать со второй производной от  $U_0$ ; в результате сжимаемость, определяемая в нашем формализме из скорости звука, оказывается точно той же, что и вычисленная из макроскопического изменения объема<sup>2)</sup>. При подгонке частот  $\omega(Q)$  возникает вопрос о том, существуют ли еще какие-нибудь связанные с ними физические характеристики, которые можно или нужно подгонять одновременно

<sup>1)</sup> См. книгу [106].

<sup>2)</sup> Это объяснение не вполне точно. См. работы [121, 122]. (В работе [122] показано, что упомянутое соотношение действительно точно выполняется, но лишь при учете многочастичных сил. — *Прим. ред.*)

с фононным спектром. Выше уже говорилось о том, в какой мере совместимы данные по фононному спектру с компонентами  $\nu(\mathbf{g})$ , полученными из изучения поверхности Ферми. С межатомными силами более непосредственно связаны отношение  $c/a$  для гексагональных и тетрагональных металлов и ромбоэдрический угол и параметр внутреннего смещения в структуре висмута. Эти величины можно варьировать, поддерживая постоянными объем и энергию  $U_0$  в формуле (16.1) и минимизируя сумму  $U_E + U_{bs}$ . Их можно, а возможно и должно, подгонять одновременно с фононным спектром, хотя соответствующие минимумы могут оказаться столь малыми [117], что обнаружить их будет нелегко.

Можно ли применять наш формализм к ковалентно связанным полупроводникам вроде кремния или германия? Ведь силы, изгибающие связи, не описываются центральными двухатомным потенциалом, а использованная нами диэлектрическая проницаемость (3.5), стремясь к бесконечности (а не оставаясь постоянной), при  $q \rightarrow 0$  описывает металл, а не полупроводник. В работе [20] соотношения (16.8) и (16.11) были обобщены — заменены точными выражениями, содержащими истинную диэлектрическую проницаемость вещества  $\epsilon(\mathbf{Q} + \mathbf{g}, \mathbf{Q} + \mathbf{g}')$  и правильные матричные элементы электронно-фононного взаимодействия (вычисленные с помощью функций Блоха). Можно надеяться, что изложенный выше подход дает неплохое приближение, например для германия и кремния, ибо запрещенные зоны там невелики по сравнению с  $E_{F0}$ ; соответственные отклонения от поведения свободных электронов вряд ли будут очень большими. Приближенное выражение для диэлектрической проницаемости полупроводника было предложено в работе [123]<sup>1)</sup>. За исключением области малых  $q$ , оно не сильно отличается от диэлектрической проницаемости газа свободных электронов [123—125]. Известно, что для подгонки фононных спектров полупроводников [104] нужно, как и в металлах, учитывать дальнедействующие силы между атомами<sup>2)</sup>. Пронхождение этих сил связано с особенностью функции  $\chi(q)$  при  $q = 2k_F$ , приводящей к фриделевским осцилляциям<sup>3)</sup> потенциала (16.7) в пространстве координат. В самом деле, установлено<sup>4)</sup>, что теория псевдопотенциала, основанная на втором приближении теории возмущений [формулы (16.10), (16.11) и т. д.], хорошо описывает фононный спектр кремния, за исключением одной лишь оптической ветви; последняя, видимо, существенно связана с изгибом связей. Филипс [18, 19] показал, как можно приспособить теорию псев-

<sup>1)</sup> Некоторые поправки см. в работе [124].

<sup>2)</sup> Это было показано в ряде работ К. Б. Толпыго. — Прим. ред.

<sup>3)</sup> См. § 5 гл. 5 книги [14].

<sup>4)</sup> J. C. Phillips, частное сообщение, 1969.

допотенциала для изучения ковалентных кристаллов: надо лишь модифицировать приведенное в § 3 выражение для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$  и добавить в суммарный потенциал (3.2) вклад от зарядов на связях, расположенных между атомами. При этом силы, изгибающие связи, возникают как результат электростатического взаимодействия между зарядами на связях. Эти соображения послужили [126] основой для модификации теории, изложенной в настоящем параграфе; в результате удалось с хорошей точностью описать фононные спектры кремния и алмаза.

В заключение рассмотрим обобщение соотношений (16.10), (16.11) и (16.13) на случай произвольной поляризации и произвольной решетки [104]. Обозначим через  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) декартовы координаты, через  $\mathbf{l}$  — вектор решетки в координатном пространстве и через  $\mathbf{r}(\kappa)$  — радиус-вектор  $\kappa$ -го атома элементарной ячейки, отсчитанный от некоторого начала координат. Будем считать, что ячейка содержит  $n$  атомов одинаковой массы  $M$ . Тогда частоты  $\omega(\mathbf{Q})$  определяются секулярным уравнением порядка  $3n$

$$\det | M\omega^2 I + \Xi_E - \Xi_{bs} | = 0. \quad (16.33)$$

Здесь  $I$  — единичная матрица; каждый ряд (и столбец) нумеруется парой индексов  $ix$ . Член, связанный с зонной структурой, имеет вид

$$\begin{aligned} \Xi_{bs}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) &= N^{(B)}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) \quad \text{при } \kappa' \neq \kappa, \\ \Xi_{bs}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) &= N^{(B)}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) - \\ &\quad - \sum_{\kappa'} N^{(B)}(ix, j\kappa'; 0), \quad \text{при } \kappa' = \kappa, \end{aligned} \quad (16.34)$$

где

$$\begin{aligned} N^{(B)}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) &= \\ &= \sum_{\mathbf{g}}^* (\mathbf{Q} + \mathbf{g})_i (\mathbf{Q} + \mathbf{g})_j \Phi_{bs}(\mathbf{Q} + \mathbf{g}) \exp\{i\mathbf{g} \cdot [\mathbf{r}(\kappa) - \mathbf{r}(\kappa')]\}. \end{aligned} \quad (16.35)$$

Звездочка при знаке суммы означает, что слагаемое с  $\mathbf{g} = 0$  при  $\mathbf{Q} = 0$  следует опустить. Характеристическая функция зонной структуры,  $\Phi_{bs}$ , дается прежними выражениями (16.25) и (16.27) с учетом множителей, описывающих нелокальные поправки на эффективную массу. Энергия Эвальда для  $\kappa \neq \kappa'$  имеет вид

$$\Xi_E(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) = N^{(H)}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}) + N^{(G)}(ix, j\kappa'; \mathbf{Q}), \quad (16.36a)$$

а для  $\kappa = \kappa'$  —

$$\begin{aligned} \Xi_E(ix, j\kappa; \mathbf{Q}) &= N^{(H)}(ix, j\kappa; \mathbf{Q}) + N^{(G)}(ix, j\kappa; \mathbf{Q}) - \\ &\quad - \sum_{\kappa'} \{N^{(H)}(ix, j\kappa'; 0) + N^{(G)}(ix, j\kappa'; 0)\}. \end{aligned} \quad (16.36b)$$

Здесь

$$N^{(G)}(i\kappa, j\kappa'; \mathbf{Q}) = \frac{4\pi(z^*)^2 e^2}{n\Omega} \sum_{\mathbf{g}}^* \frac{(\mathbf{Q} + \mathbf{g})_i (\mathbf{Q} + \mathbf{g})_j}{|\mathbf{Q} + \mathbf{g}|^2} \times \\ \times \exp\left(\frac{-|\mathbf{Q} + \mathbf{g}|^2}{4\eta}\right) \exp\{i\mathbf{g} \cdot [\mathbf{r}(\kappa) - \mathbf{r}(\kappa')]\}, \quad (16.37)$$

а звездочка имеет тот же смысл, что и в случае (16.35). Заметим, что слагаемые с  $N^{(G)}$  в формулах (16.36) и (16.37) имеют точно тот же вид, что и в (16.34) и (16.35), поэтому их можно объединить: выражение (16.37) описывает не что иное, как дальнедействующую часть кулоновского потенциала в формуле (16.7). Величина  $z^*$  по-прежнему определяется равенством (16.30). Короткодействующая часть имеет вид

$$N^{(H)}(i\kappa, j\kappa'; \mathbf{Q}) = -2(z^*)^2 e^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \times \\ \times \sum_i \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i \partial x_j} \left[ r^{-1} \int_r^\infty \exp(-\eta t^2) dt \right] \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}(\kappa) - \mathbf{r}(\kappa')}. \quad (16.38)$$

Звездочка означает здесь, что при  $\kappa = \kappa'$  слагаемое с  $i = 0$  надо опустить. Вторые производные здесь следует явно вычислить. При  $i \neq j$  соответствующее выражение представляет собой сумму трех, а при  $i = j$  — пяти слагаемых. *Кулоновские члены* можно вычислять одним из трех способов, предложенных в связи с выражением (16.13). При этом условие *оптимальной сходимости* обоих рядов по-прежнему имеет вид (16.15). Если элементарная ячейка содержит два атома, то секулярное уравнение можно привести к симметричному виду, *поместив начало координат* посередине расстояния между атомами. Однако и в этом случае матрица будет *комплексной*; с ней можно обращаться либо по методу удвоения порядка (§ 9), либо с помощью преобразований, предложенных в работах [73, 74].

Точность вычисления кулоновских слагаемых можно контролировать с помощью *правила сумм*

$$\sum_i \sum_{\kappa} \Xi_E(j\kappa, j\kappa; \mathbf{Q}) = n\omega_p^2 \quad \text{для всех } \mathbf{Q}. \quad (16.39)$$

В некоторых случаях возникают и дополнительные правила сумм. Так, например, для двухатомных решеток справедливы соотношения<sup>1)</sup>

$$\sum_i \Xi_E(j\kappa, j\kappa; \mathbf{Q}) = \omega_p^2 \quad \text{для всех } \mathbf{Q}, \\ \lim_{\mathbf{Q} \rightarrow 0} \sum_i [\Xi_E(j1, j1; \mathbf{Q}) + \Xi_E(j1, j2; \mathbf{Q})] = 0. \quad (16.40)$$

<sup>1)</sup> R. Fyhn, частное сообщение, 1969.

Если не все атомы решетки одинаковы, то в слагаемое, связанное с зонной структурой, надо ввести величины  $v(x; q)$   $v(x'; q)$ , в кулоновские слагаемые — множители  $z^*(x)$   $z^*(x')$ , а в уравнение (16.33) — члены  $M(x)\delta(x, x')$ . Наконец, при вычислении функций  $\chi(q)$  и  $\epsilon(q)$  в этом случае надо пользоваться средней плотностью электронного газа. Множители  $m_K$  и  $m_E$ , фигурирующие в формулах (16.25) и (16.27), будут теперь получаться усреднением по различным атомам. То же относится и к множителю  $1 + \alpha$  в (16.27), связанному с  $m_E$  равенством (16.30). С другой стороны, в выражения  $v^{\text{оп}}(x, q)$  и  $z^*(x)$  будут входить индивидуальные значения  $[1 + \alpha(x)]$ .

Наконец, надо упомянуть об энергии взаимодействия осов — осов. Вклад ее в полную энергию связи очень мал, однако он очень быстро изменяется с расстоянием между атомами и потому может заметно влиять на упругие свойства вещества, по крайней мере в структурах типа ртути, где имеются довольно близкие соседи.

## § 17. Другие данные для металлов

В § 15 и 16 мы рассмотрели наиболее важные источники экспериментальной информации, используемой для подгонки псевдопотенциалов: форму поверхности Ферми и фоновый спектр. Обратимся теперь к другим не столь тонким и информативным, но все же важным характеристикам вещества. Как подчеркивалось в гл. I, наша окончательная цель состоит в том, чтобы интерпретировать широкий набор физических свойств с помощью псевдопотенциала  $v(q)$ , характеризующего атом с разных точек зрения и в различном окружении. С чисто математической стороны в определении функции  $v(q)$  существует некоторый произвол и на практике используются многочисленные приближения (гл. 2). Поэтому очень важно проверять, согласуется ли один и тот же псевдопотенциал  $v(q)$  с экспериментальными данными разной природы или, что сводится к тому же, близки ли друг к другу псевдопотенциалы, подогнанные по различным физическим характеристикам. В самом деле, как упоминалось в § 15 и 16 в связи с рассмотрением свойств алюминия и индия, подгонка по одной лишь группе данных может и не определять псевдопотенциал  $v(q)$  однозначно без привлечения дополнительных экспериментальных результатов. *Несомненно, при появлении дополнительных данных следует попытаться интерпретировать их с помощью ранее найденного псевдопотенциала  $v(q)$ .* Разумеется, это может и не удалиться и тогда потребуются некоторая корректировка  $v(q)$ . Такой вывод сам по себе уже дает ценную информацию о практической степени неоднозначности псевдопотенциала и об области применимости принятых приближений.

Однако простое пренебрежение некоторой хорошо установленной информацией о функции  $v(q)$  может полностью обесценить всю работу, как это и случилось в конкретном случае, упомянутом в § 16.

Из всех методов подгонки, о которых будет идти речь в этом параграфе, наиболее прямой связан с исследованием *оптических спектров поглощения*. Когда поверхность Ферми данного металла соприкасается с гранью зоны Бриллюэна, не покрывая ее полностью (фиг. 3), вблизи грани существуют такие значения  $k$ , при которых нижняя зона занята, а верхняя пуста. Край поглощения тогда совпадает с шириной щели  $2v(g)/m_E$  [множитель  $m_E$  здесь связан с эффектами нелокальности, см. (7.13)]. На форму и положение края влияет уширение конечных состояний, связанное с конечностью их времени жизни, так что для получения точных результатов желательно подогнать весь спектр [127]. Положение вещей здесь не слишком отличается от того, что имеет место в полупроводниках (см. § 18). Работы, связанные с применением этого метода к металлам, принадлежат в основном Леттингтону и его сотр. [127—129] и советским авторам [130, 131].

В спектрах мягких рентгеновских лучей также наблюдаются пороги, соответствующие особенностям Ван Хофа [14]. Последние связаны здесь с границами ряда запрещенных зон. Уширение состояний не позволяет получить точные значения размеров этих зон; все же в работе [49] из анализа  $K$ - и  $L$ -спектров алюминия были определены величины  $v(111)$  и  $v(200)$ ; они оказались в прекрасном согласии с результатами других измерений.

*Сопротивление жидкого (расплавленного) металла* представляет собой один из излюбленных объектов вычисления по методу псевдопотенциала, хотя сама по себе эта характеристика не содержит слишком большой информации. Причина такой популярности состоит в том, что эту величину очень легко вычислять, теория здесь неплохо обоснована [132—134] (по крайней мере, для простых металлов) и эффект довольно чувствителен к виду функции  $v(q)$  в области волновых чисел  $q$ , несколько меньших  $2k_F$  (обычно именно эта область и представляет наибольший интерес). Мы имеем

$$\rho_L = \frac{3\pi\Omega m^2}{k_F^2 \hbar^3 e^2} \langle av^2 \rangle,$$

$$\langle av^2 \rangle = \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} a(q) |v(q)|^2 q^3 dq, \quad (17.1)$$

где через  $a(q)$  обозначено среднее значение фактора  $|S(q)|^2$  в данной жидкости; обычно его измеряют в опытах по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей. В вопросе о том, как пра-

вильно вводить здесь множители  $m_E$  и  $m_K$  (§ 7), мнения пока расходятся; предлагались степени  $-2, 0, +2$  [4, 132—135]. Ясно, что этот вопрос требует детального изучения. Пользуясь однопараметрическим псевдопотенциалом в модели пустого остова [вида (14.2)], Ашкрофт [31—33] сумел получить правильные значения  $r_L$  для многих металлов; эти его результаты включены в гл. 4 и табл. 15. Иногда экспериментальным данным удовлетворяют два значения параметра; при этом обычно точка  $q_0$  падает, соответственно налево и направо от главного пика функции  $a(q)$ . В некоторых случаях, особенно для натрия, калия, марганца, цинка, алюминия, индия и свинца, полученный таким образом псевдопотенциал очень близок к подогнанному по форме поверхности Ферми или по другим данным (табл. 15), равно как и к общей форме  $v(q)$ , подсказываемой расчетами модельного потенциала (§ 10 и гл. 4). С другой стороны, для олова и ртути получается псевдопотенциал, который вообще не согласуется с другими данными, рубидий и цезий составляют особые случаи (гл. 4). Фактически, расчет сопротивления жидкого алюминия [1] был одним из первых примеров успешного переноса псевдопотенциала от одной системы к другой. В других случаях модель пустого остова недостаточно хорошо описывает фактический ход псевдопотенциала  $v(q)$ . Например, в рубидии и цезии при  $l=2$  существуют очень сильные нелокальные эффекты, связанные с близостью  $d$ -зоны к уровню Ферми  $E_F$  (§ 5). В таких случаях метод оказывается менее удовлетворительным.

В области главного пика  $a(q)$  в формуле (17.1) обычно пользуются экспериментальными данными; затем эту функцию экстраполируют с помощью теорин Перкуса — Йевнка (это особенно важно в области малых волновых чисел  $q$ , где экспериментальные данные обладают наибольшей погрешностью [136]). В конце концов для всех металлов желательно получить нечто большее, чем просто подогнать однопараметрический псевдопотенциал  $v(q)$  к сопротивлению жидкого вещества. Однако даже *эта программа-минимум представляет собой хорошую проверку любой функции  $v(q)$* . Такую проверку, однако, нельзя производить слишком строго — теория для этого недостаточно полно обоснована. В качестве примера можно привести долгую историю неудачных попыток описать кинетические явления в жидкой ртути и ее сплавах.

В § 16 мы рассматривали подгонку полного псевдопотенциала  $v(q)$  к измеренному на опыте спектру фононов. Конечно, можно несколько снизить свои претензии, ограничившись подгонкой какой-либо модели  $v(q)$  (с одним или большим числом параметров) под *упругие постоянные* [137]<sup>1</sup>). В случае

<sup>1</sup>) См. также фиг. 1 в работе [31].

алюминия вклад от энергии зонной структуры обусловил примерно половину всего значения сжимаемости, так что указанный метод обладает достаточной чувствительностью.

Другая вариация на эту тему состоит в сопоставлении энергий различных *кристаллических структур* с помощью теории § 16. В этом случае обычно нет ни одного числа, которое можно было бы подгонять. Надо лишь выяснить, дает ли расчет наименьшую энергию именно для наблюдаемой на опыте структуры. Все же это может быть неплохой проверкой теории, хотя, по-видимому<sup>1)</sup>, для свинца ни один разумный псевдопотенциал, который согласовывался бы с данными о поверхности Ферми [68] и о спектре фононов, не приводит к минимальности энергии г. ц. к. решетки по сравнению с гексагональной с плотной упаковкой. Это выглядит несколько удивительным. Действительно, задача о полной энергии решетки рассматривалась в работе [138] с помощью модельного псевдопотенциала [47], который хорошо согласуется с данными о поверхности Ферми и фононном спектре [3]. При этом выяснилось, что гранецентрированная решетка находится на пределе устойчивости; правда, энергия дефекта упаковки получилась отрицательной. Возможно, в этом случае оказывается недостаточным второе приближение теории возмущений. Дело в том, что на больших расстояниях  $r$  межатомный потенциал  $\Phi(r)$ , (16.7), осциллирует; фаза осцилляций, равная нулю во втором приближении, фактически может оказаться важной. Совсем иная ситуация имеет место в галлии, который кристаллизуется в одной из трех структур, испытывая под давлением фазовые переходы между ними; ни одна из этих структур не относится к числу трех простых (гранецентрированной и объемноцентрированной кубической и гексагональной с плотной упаковкой). В этом случае экспериментальные данные позволили [89] с достаточной степенью уверенности произвести выбор между псевдопотенциалами  $v(q)$  различного вида. Для ртути были изучены три возможные структуры: значения  $c/a$  были экстраполированы исходя из свойств сплавов [117, 139].

Для *жидкого металла* аналогичную роль играет *структурный фактор*  $a(q)$ , измеряемый с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Он занимает место функции  $|S(q)|^2$  в формуле (16.2). Максимальному понижению энергии способствуют большие значения  $a(q)$  в той области, где велик квадрат псевдопотенциала  $v^2$ . В соответствии с этим функция  $a(q)$  может несколько исказиться по сравнению со случаем простой жидкости. Так, она может иметь тенденцию к образованию провала, изгиба, плеча или пика, смещенного так, чтобы по возможности избежать точки  $q_0$  [III, 117]. [Как и в гл. 2, через  $q_0$  обозначается

<sup>1)</sup> V. Bortolani, частное сообщение, 1969.

волновое число  $q$ , при котором функция  $v(q)$  проходит через нуль.] Так или иначе, подобные изгибы и смещения наблюдались для нескольких элементов [140, 147]; в случае двух- и трехвалентных металлов положение изгиба четко согласуется со значением  $q_0$ , которое получается и из других данных. Таким образом, предложенное выше объяснение можно считать довольно убедительным (ср. с данными гл. 4). Неопределенность найденной таким способом величины  $q_0$  составляет, вероятно, не менее  $\pm 3\%$ , и значения  $q_0$ , получающиеся из теоретически вычисленных псевдопотенциалов, во многих случаях оказываются не хуже (гл. 4).

Мы уже спустились с вершин подгоночной процедуры в темные пучины сильно противоречащих друг другу косвенных данных. Однако успех влечет за собой успех, и если кому-то удалось успешно интерпретировать экспериментальный результат на основе какого-нибудь псевдопотенциала, то это ведет лишь к вящей славе теории. По крайней мере она в этом случае не является явно ошибочной, хотя, может быть, в силу ряда неопределенностей расчета и интерпретации и нельзя сказать что-нибудь большее. Наибольший успех был достигнут пока что в случае алюминия. Об этом свидетельствует число характеристик, которые были для него рассчитаны с одним и тем же псевдопотенциалом  $v(q)$ : форма поверхности Ферми [81], зависимость эффекта де Гааза — Ван Альфена от давления [83], сопротивление в жидком [1] и твердом [2, 6] состояниях, увеличение эффективной массы за счет электрон-фононного взаимодействия [2], спектр фононов [3, 4], сжимаемость [31], энергия дефекта упаковки [138], структура кристалла [138], оптические [148] и мягкие рентгеновские спектры [49], температура перехода в сверхпроводящее состояние [5], сопротивление сплавов [149]. Не во всех случаях конец оказывается столь счастливым, и мы упомянули некоторые из них в соответствующих местах, где ситуация столь ясна, что можно сделать кое-какие полезные выводы.

## § 18. Оптические свойства полупроводников и диэлектриков

### *а. Программа*

Применение метода псевдопотенциала к полупроводникам и изоляторам оказалось чрезвычайно плодотворным. Подгонка псевдопотенциалов под экспериментальные данные оказалась очень содержательной и позволила по-новому взглянуть на электронную структуру этих кристаллов. В настоящем параграфе мы опишем соответствующие расчеты, а в § 19 приведем результаты для ряда кристаллов.

Большая часть гигантского числа работ, связанных с исследованием электронной структуры полупроводников и изоляторов, посвящена изучению инфракрасной и низкоэнергетической видимой частей спектра поглощения. Задача состоит здесь в том, чтобы получить информацию об основной запрещенной зоне. Эта работа интересна и важна в той же мере, что и опыты по циклотронному резонансу и другим явлениям, из которых можно получить сведения о максимуме валентной зоны и о минимуме зоны проводимости (т. е. о состояниях, ответственных за основную запрещенную зону). Однако при изучении зонной структуры в целом нас интересуют также и состояния, далекие от границ первой запрещенной зоны. Интересная область энергий здесь порядка  $g^2$ , т. е. около 1 ридберга. По этой причине мы будем интересоваться в основном оптическими явлениями в видимой и ультрафиолетовой областях — именно там существенны электронные переходы между изучаемыми нами состояниями. В этом и состоит причина теперешнего интереса к ультрафиолетовым спектрам полупроводников и изоляторов. Эти вещества не характеризуются поверхностями Ферми в том смысле, как у металлов; соответственно оптические измерения представляют главный источник информации о зонных состояниях. Поскольку мы зондируем систему светом, роль функции отклика, которую нам предстоит изучать, играет комплексная и зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . Задача состоит в вычислении функции  $\epsilon(\omega)$  на основании расчетов зонной структуры. Ниже мы подробно рассмотрим, как это делается. Пока же допустим лишь, что такие вычисления возможны.

Зная матричные элементы  $V_{gg'}$  в уравнении (1.1), мы могли бы решить это уравнение и определить структуру зон в интересующем нас кристалле. Мы нашли бы при этом и волновые или псевдоволновые функции (последние, если бы мы пользовались схемой псевдопотенциала), а с их помощью — и комплексную диэлектрическую проницаемость. Последней можно было бы воспользоваться для вычисления коэффициента отражения  $R(\omega)$  или любых других экспериментально измеряемых оптических «постоянных». Затем можно было бы произвести сравнение теории с опытом, интерпретируя оптические данные на основе представления о межзонных переходах.

Все это, однако, остается лишь благим пожеланием, пока не определен с достаточной точностью исходный потенциал. С другой стороны, имея лишь грубое представление о фурье-компонентах потенциала или о формфакторах, мы все же можем считать нечто вроде спектра поглощения; если наши представления не слишком далеки от реальности, этот спектр будет в какой-то мере походить на экспериментально наблюдаемый.

Подгоняя затем формфакторы, мы можем получить действительно хороший спектр. Это основной метод подгонки псевдопотенциала по оптическим данным. Он был назван методом эмпирического псевдопотенциала (методом ЭП) [7]<sup>1)</sup>. В задачах о зонной структуре и о спектрах поглощения полупроводников и изоляторов метод ЭП применялся чаще всех других методов, вместе взятых. Вдобавок к информации об исследуемых полупроводниках и изоляторах метод ЭП дает также и сведения о псевдопотенциалах металлических и полуметаллических элементов, из которых состоят рассматриваемые соединения. Эти псевдопотенциалы хорошо совпадают с используемыми при подгонке данных о поверхности Ферми; в некоторых случаях (например, для мышьяка [87] и сурьмы [88]) псевдопотенциалы, полученные из исследования полупроводников по методу ЭП, были затем использованы для первого определения поверхности Ферми данного полуметалла.

Таким образом, становится ясной причина, по которой в наш век утонченной физики люди все еще интересуются тем, как отражается свет от поверхности сурьмянистого индия. Пользуясь этой информацией в рамках метода псевдопотенциала, можно изучать электронную структуру InSb, In и Sb. Можно даже определить вид поверхности Ферми в индии и в сурьме и оценить температуру перехода индия в сверхпроводящее состояние и величину увеличения эффективной массы за счет электрон-фононного взаимодействия в нем.

Как все это делается практически? Не нужно никакой фундаментальной новой теории. Все, что требуется, — это применить идеи, изложенные в предыдущих параграфах, и проявить известную изобретательность, дабы расчет стал практически возможен. Чтобы показать, как это делается, будем, как и раньше, исходить из гамильтониана с псевдопотенциалом и решим секулярное уравнение (1.6). Простоты ради допустим, что псевдопотенциал локален во всех отношениях, т. е. что он не зависит ни от  $k$ , ни от  $E$ . Предположим также, что кристалл составлен из набора сферических атомных потенциалов. Все эти аппроксимации уже обсуждались; они приводят к схеме расчета, описанной в § 2.

Возьмем для примера арсенид галлия, сделав при этом несколько замечаний, относящихся к более простым случаям германия [150] и кремния [151] (эти вещества были первыми хорошо исследованными полупроводниками). Арсенид галлия имеет структуру цинковой обманки. Поместим начало координат посередине между атомами галлия и мышьяка. Тогда равенство

<sup>1)</sup> В дальнейшем при цитировании работа Козна и Бергстрессера [7] будет обозначаться как КБ.

(2.8) с учетом формул для структурного фактора (2.9) и псевдопотенциала (2.10) примет вид

$$\langle K | V | K' \rangle = V_S(G) \cos(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) + iV_A(G) \sin(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}). \quad (18.1)$$

Здесь

$$R_{j\alpha} = \pm \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right) a = \pm \boldsymbol{\tau}.$$

Симметричный и антисимметричный формфакторы определяются выражениями

$$\begin{aligned} V_S(G) &= \frac{1}{2} (V_{Ga}(G) + V_{As}(G)), \\ V_A(G) &= \frac{1}{2} (V_{Ga}(G) - V_{As}(G)), \end{aligned} \quad (18.2)$$

где величины  $V_{Ga}(G)$  и  $V_{As}(G)$  определяются равенством (2.10). Рассматривая германий или кремний, мы имели бы  $V_A = 0$ ,  $V_S = V_{Ge}$  или  $V_{Si}$ .

Как первое приближение к величине  $V_S(G)$  для GaAs мы можем использовать псевдопотенциал Ge, рассматривая его как средний псевдопотенциал атомов Ga и As. Псевдопотенциал германия можно получить либо из работ [47, 76], либо из оптических данных. Остается антисимметричная часть  $V_A(G)$ , которую надо определить из опыта. Поскольку нас интересуют только фурье-компоненты псевдопотенциала, взятые для векторов обратной решетки в случае графцентрированной кубической структуры, надо знать лишь коэффициенты  $V_S(111)$ ,  $V_S(220)$ ,  $V_S(311)$ ,  $V_A(111)$ ,  $V_A(200)$  и  $V_A(311)$ . При  $G^2 > 11$  псевдопотенциал становится малым. Взяв в качестве  $V_S(G)$  псевдопотенциал германия, мы будем иметь для описания GaAs только три параметра. Именно эта аппроксимация была использована для расчета зонной структуры GaAs [7]. Три антисимметричных формфактора были подогнаны так, чтобы получить правильные значения ширины трех известных запрещенных зон. Затем были рассчитаны законы дисперсии и диэлектрическая проницаемость [152]; результаты оказались в хорошем согласии с опытом. Проведя такой расчет один раз, можно затем улучшить его, отказавшись от предположения о том, что симметричные формфакторы арсенида галлия такие же, как у германия. Теперь можно варьировать все шесть формфакторов [153, 154], подгоняя их под оптические данные. Можно выбрать и другие схемы расчета, накладывая те или иные ограничения на псевдопотенциал. Например, можно потребовать, чтобы псевдопотенциалы были по возможности близки к псевдопотенциалам галлия и мышьяка, определенным по данным об их поверхностях Ферми, или чтобы одни и те же псевдопотенциалы галлия и

мышьяка использовались при исследовании всех полупроводниковых соединений, в которые входят эти элементы ( $\text{GaSb}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{InAs}$ ) и т. д.

Следует ожидать, что результаты будут зависеть от используемого метода. Действительно, мы могли бы рассматривать одну часть экспериментальной информации как более фундаментальную, чем другие, или же обрывать псевдопотенциал различными способами, зависящими от принятого метода. На практике так и происходит, однако в большинстве случаев расхождения оказываются малыми. Главный источник неприятностей связан с обрывом псевдопотенциала. Дело в том, что эта операция по самому существу своему содержит некоторый произвол; в известной мере способ обрыва зависит и от того, сколько имеется машинного времени. При исследовании зонной структуры полупроводников формфакторы с большими значениями  $g$  дают малый вклад в энергии состояний и их влияние легко учесть, несколько увеличивая формфакторы при малых волновых числах  $g$ . В этом случае псевдопотенциал обрывается при относительно небольших значениях  $g$ . С другой стороны, при вычислении фононных спектров или энергии взаимодействия электронов с фононами формфакторы с большими волновыми числами  $g$  играют важную роль и их надо принимать во внимание при подгонке результатов под экспериментальные данные.

Несмотря на все сказанное, мы все же приходим к выводу, что после того, как много методов было использовано многими исследователями, для каждого иона в конце концов вырисовывался, по-видимому, один-единственный псевдопотенциал. Его можно использовать для самых разных целей в ряде задач. Резюме всей ситуации дается в § 21. Согласие оказывается не потрясающе хорошим, однако никаких попыток добиться полной согласованности результатов не предпринималось. Различные эксперименты выделяют псевдопотенциал при разных значениях  $q$  или  $g$ ; тем не менее оказывается возможным выбрать функцию  $v(q)$  так, чтобы описать несколько различных экспериментов. Например, можно было ожидать, что значения  $v(q)$ , определенные по законам дисперсии в полупроводниках, будут (по построению) малы при больших волновых числах  $q$ . Соответственно псевдопотенциал считался равным нулю при больших значениях  $q$  и кривой дозволялось несколько изогнуться при малых волновых числах  $q$ , дабы компенсировать это приближение. На фигурах, приведенных в § 21, указаны и другие ограничения подобного типа. От трудностей такого сорта можно избавиться. Например, при исследовании зонной структуры полупроводника можно принять во внимание компоненты псевдопотенциала, отвечающие большим значениям  $g$ . Другие различия все же должны остаться. Так, роль экранирования будет меняться от

кристалла к кристаллу. Мы надеемся, тем не менее, что во многих случаях эти эффекты могут быть невелики. Тогда для каждого иона можно выбрать единственный псевдопотенциал  $v(q)$ , который дает хорошие результаты при описании многих опытов разного типа.

### б. Диэлектрическая проницаемость и оптические постоянные

Зная закон дисперсии  $E(k)$  для элементарных возбуждений твердого тела, мы можем использовать его для вычисления функции отклика системы на внешнее возмущение. В рассматриваемом случае мы имеем дело с системой электронов, а в качестве возмущения выступает свет; соответствующая функция отклика есть не что иное, как комплексная (зависящая от частоты) диэлектрическая проницаемость. С ее помощью можно вычислить и все другие оптические постоянные. В интересующей нас области энергий волновой вектор света очень мал, и им можно пренебречь. Рассмотрим теперь мнимую часть диэлектрической проницаемости. Зная ее, мы можем найти и вещественную часть с помощью соотношения Крамерса — Кронига. Мнимая часть диэлектрической проницаемости при  $q = 0$  дается выражением [84, 155, 156]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar^2}{m} \sum_{ij} \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{f_{ij}(k) dS}{E_{ij} |\nabla_k E_{ij}|}. \quad (18.3)$$

Здесь  $e$  и  $m$  суть заряд и масса свободного электрона;  $\hbar$  — постоянная Планка; через

$$f_{ij}(k) = \left( \frac{2}{3m} \right) |\langle k, i | P | k, j \rangle|^2 E_{ij}^{-1} \quad (18.4)$$

обозначена сила осциллятора для межзонного перехода;  $P$  — импульс;  $E_{ij} = E_j - E_i = \hbar\omega$  — соответствующая «энергия перехода», т. е. разность энергий конечного и начального состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно; наконец, через  $S$  обозначена поверхность постоянной энергии перехода. В формулу (18.3) входит сумма по всем энергиям перехода и интеграл по поверхности постоянной энергии. Соответственно для вычисления  $\epsilon_2(\omega)$  надо найти функцию  $E(k)$  во всей зоне Бриллюэна. Так обычно и делают. Суть дела, однако, можно почувствовать, исследовав важнейшие вклады в  $\epsilon_2(\omega)$ . Они связаны с теми точками в зоне Бриллюэна, в которых обращается в нуль знаменатель подынтегрального выражения в формуле (18.3), т. е. с точками, в которых  $\nabla_k E_{ij}(k) = 0$ . Такие точки называются критическими, а связанные с ними особенности функции  $\epsilon_2(\omega)$  — особенностями Ван Хова [157, 158]: В трехмер-

ном случае имеется четыре типа таких особенностей. Их можно классифицировать следующим образом.

Пусть критической точке отвечает волновой вектор  $k_0$ . Ограничиваясь окрестностью критической точки, разложим энергию перехода в ряд по степеням  $k - k_0$ :

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \sum_{i=1}^3 a_i (k - k_0)_i^2. \quad (18.5)$$

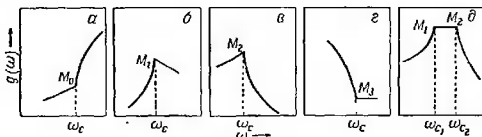
Если все коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  положительны, то мы имеем минимум — энергия возрастает во всех трех направлениях. В таком случае говорят о критической точке (особенности) типа  $M_0$ ; индекс «нуль» указывает число отрицательных коэффициентов  $a_i$ . Такую критическую точку называют также минимумом или параболической критической точкой. Если все коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  отрицательны, то мы имеем максимум: энергия во всех трех направлениях убывает. В этом случае говорят о критической точке (особенности) типа  $M_3$ ; иначе ее называют максимумом или (к сожалению) параболической точкой. Если  $a_1, a_2 > 0$  и  $a_3 < 0$ , то мы имеем критическую точку (особенность) типа  $M_1$ ; при  $a_1, a_2 < 0$  и  $a_3 > 0$  осуществляется критическая точка (особенность) типа  $M_2$ . Точки типа  $M_1$  и  $M_2$  называют также седловыми или гиперболическими.

Можно показать, что функция  $m$  переменных, периодическая по каждой из них, должна иметь по крайней мере  $C_m^l$  критических точек типа  $l$ , где  $C_m^l$  — биномиальный коэффициент. Для трех измерений  $m = 3$ . Следовательно, должно быть по крайней мере по одной особенности типов  $M_0$  и  $M_3$  и по три особенности типа  $M_1$  и  $M_2$ . Может быть и больше, но эти числа — минимальные.

Можно исследовать вид функции  $\varepsilon_2(\omega)$ , когда частота  $\omega$  лежит вблизи критической точки данного типа. Если силу осциллятора (18.4) считать постоянной, то интеграл в правой части (18.3) превращается (с точностью до множителя) в известное выражение для комбинационной плотности состояний. Условие возникновения критической точки состоит при этом в том, чтобы зоны проводимости и валентная были параллельны в  $k$ -пространстве. Физически это означает, что должны быть одинаковы скорости электрона и дырки, созданных светом. Вид функции  $\varepsilon_2(\omega)$  вблизи критических точек изображен на фиг. 19.

Теперь мы можем сравнить с опытом результаты вычисления законов дисперсии в широком диапазоне энергий; далее можно будет использовать экспериментальную информацию для улучшения теории. Чтобы показать, как это делается, предположим, что рассчитанный спектр имеет простейшую форму, т. е. у него есть одна критическая точка типа  $M_0$  в точке  $\omega_0$ ,

три вырожденные критические точки типа  $M_1$  в точке  $\omega_1$ , три вырожденные критические точки типа  $M_2$  в точке  $\omega_2$  и одна критическая точка типа  $M_3$  в точке  $\omega_3$ . Сравним этот спектр с опытом. Если принятое нами предположение о структуре зон не слишком далеко от истины, то экспериментальная и теоретическая кривые для  $\epsilon_2(\omega)$  должны напоминать друг друга. Пусть, однако, теоретические значения  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  и  $\omega_3$  не совсем точно совпадают с экспериментальными. Это значит, что соответствующие ширины запрещенных зон вычислены не вполне правильно. Пользуясь экспериментальной информацией, мы можем теперь выбрать формфакторы псевдопотенциала так, чтобы получить



Фиг. 19. Вид комбинационной плотности состояний  $g(\omega)$  вблизи критических точек различного типа.

$a$  — точка  $M_0$ ;  $b$  — точка  $M_1$ ;  $c$  — точка  $M_2$ ;  $d$  — точка  $M_3$ ;  $e$  — почти вырожденная пара точек  $M_1$  и  $M_2$ . Следует отметить, что наклон линейной части не зависит от природы критической точки.

правильные значения энергий перехода. Для этого может потребоваться несколько попыток, может также оказаться необходимым вычислить производные от формфакторов по ширинам основных запрещенных зон, дабы выяснить, как изменение данной компоненты  $V(G)$  отражается на положении определенной критической точки. Если в конце концов экспериментальные и теоретические спектры совпадают, то появятся серьезные основания считать, что мы правильно определили структуру зон. Соответствующий псевдопотенциал можно считать «хорошим» и при желании использовать его для решения других задач.

На практике все по сути дела так и происходит, однако встречаются некоторые осложнения. Не вся структура спектра связана с критической точкой. Могут иметь место «объемные эффекты». Именно, поскольку мы интересуемся некоторой областью спектра  $\omega \pm \Delta\omega$ , в зоне Бриллюэна может оказаться много случайных точек, в которых ширина запрещенной зоны лежит в указанной области. В совокупности эти точки могут привести к появлению большого пика функции  $\epsilon_2(\omega)$  — даже в отсутствие ясно выраженной критической точки при этой энергии. Это и называется «объемным эффектом». Далее, объемные эффекты не только создают ложные пики, но и обуславливают конечный вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  в тех местах, где пики отсутствуют. Этот

«фон» поглощения виден всегда. И все же воистину удивительно, как много спектров удалось интерпретировать в рамках представления о критических точках.

Другая проблема, возникающая при расчете спектра, сопоставляемого с опытом, состоит в том, что волновые функции, определяемые в методе псевдопотенциала, суть фактически псевдодолговые функции. Они содержат лишь гладкую часть волновой функции без вклада от атомного остова. Это отражается на силах осциллятора  $f_{ij}(k)$  [см. (18.4)] и на самой функции  $\epsilon_2(\omega)$  [см. (18.3)]. В большинстве случаев этот эффект мал, тем не менее часто считают, что именно он ответствен за расхождение теории с опытом при оценке высоты пиков. Есть, однако, и другие источники погрешностей в теоретически рассчитанных значениях сил осциллятора. В частности, используемая нами теория не учитывает экситонных эффектов. При рассмотрении веществ, экспериментальные спектры которых содержат много экситонных линий, согласие теории с опытом неизменно оказывается менее удовлетворительным, чем когда экситонная структура выражена слабо. Этого и следовало ожидать, ибо экситоны «похищают» силу осциллятора из межзонной части  $\epsilon_2(\omega)$ . Другими словами, если не включить экситонный вклад в правило сумм для  $\epsilon_2(\omega)$ , то все теоретические значения высоты пиков не могут совпасть с экспериментальными.

Возможно также, что пики на экспериментальных спектрах за основным краем поглощения в действительности связаны не с межзонными переходами в рассмотренном выше смысле, а с экситонами. Уже исследованы экситоны на порогах типа  $M_1$  и  $M_2$  (гиперболические экситоны) [156, 159, 160]<sup>1)</sup>. Эти эффекты будут обсуждаться ниже при рассмотрении конкретных кристаллов.

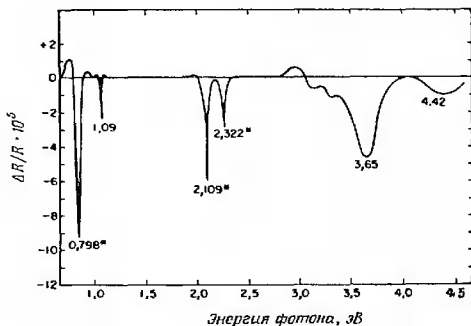
Хотя мы уделили главное внимание коэффициенту отражения и функции  $\epsilon_2(\omega)$ , через которую он выражается, это не единственный источник информации о структуре критических точек в полупроводниках и изоляторах. Весьма полезным оказывается также изучение внешнего фотоэффекта. С ним связаны измерения двух основных характеристик — квантового выхода и распределения эмиттированных электронов по энергиям.

Квантовым выходом называется в данном случае число эмиттированных электронов, отнесенное к одному поглощенному кванту. Эта величина зависит от энергии фотона и дается соотношением

$$Y_w(E) = \frac{\sum_{i,j} f_{ij} N(E_{ij}) p(i)}{\sum_{i,j} f_{ij} N(E_{ij})}. \quad (18.6)$$

<sup>1)</sup> См. также [285, 286]. — Прим. ред.

Здесь множитель  $\rho(i)$  описывает вероятность выхода электрона  $i$ ;  $W$  — энергия электрона, покоящегося в вакууме вдали от образца, отсчитанная от потолка валентной зоны и выраженная в электронвольтах;  $E_{ij} = E_j - E_i$ , где индекс  $i$  относится к валентной зоне, а  $j$  — к зоне проводимости;  $N(E_{ij})$  — плотность состояний. Изменяя работу выхода, с помощью соответствующей поверхностной обработки можно менять величину  $W$ . Например, цезий, нанесенный на поверхность кремния, понижает



Фиг. 20. Относительное изменение коэффициента отражения германия как функция энергии фотона.

Для трех пиков, отмеченных звездочкой, масштаб следует увеличить в 10 раз.

работу выхода из него. Возможность по-разному обрабатывать поверхность (при условии, что это не создает ложных эффектов) придает исследованиям этого типа большую гибкость. Так, меняя работу выхода, можно добиться того, что энергия  $W$  окажется ниже конечной энергии интенсивного перехода. При этом можно получить большое значение квантового выхода в той части спектра, где раньше оно было невелико. Этот эффект «проявления» критических точек можно использовать для точной их локализации в зоне Бриллюэна, если только есть какие-нибудь расчеты зонной структуры. Нужно лишь установить, когда энергия конечного состояния становится равной  $W$ . При этом следует иметь в виду, что провал на графике квантового выхода как функции частоты сменяется пиком в тот момент, когда величина  $W$  сравнивается с энергией конечного состояния, отвечающего переходу вблизи критической точки.

При исследовании распределения фотоэлектронов по энергиям измеряется число электронов  $N(E)dE$  в интервале энергий  $dE$  как функция энергии электронов. Эти измерения дают информацию в основном об энергетическом спектре конечных состояний; они также могут оказаться полезными при расшифровке критических точек.

Еще один чрезвычайно эффективный способ исследования структуры и расположения критических точек дает нам изучение модулированного отражения. В последние годы эта область гигантски развилась, и различные новые методики были разработаны после выхода в свет первой работы Серафина и Хесса [161] по электроотражению. Теперь имеется несколько методов, связанных с электроотражением, исследуется также пьезоотражение, термоотражение, частотная модуляция и другие. По существу модуляционные методы позволяют находить из опыта «производные» от коэффициента отражения или от функции  $\epsilon_2(\omega)$  (в некоторых случаях из опыта определяются самые настоящие производные). Поскольку вблизи критической точки функция  $\epsilon_2(\omega)$  содержит квадратный корень, т. е. ведет себя неаналитически, значения ее в этих точках должны быть очень велики. Такие острые максимумы и в самом деле наблюдаются (фиг. 20). Некоторые результаты экспериментов по модулированному отражению мы обсудим в § 19.

### *в. Методы расчета*

Наша главная задача, таким образом, состоит в вычислении функции  $E(k)$  и оптических постоянных через  $\epsilon_2(\omega)$ . Для вычисления  $E(k)$  нужно решить секулярное уравнение (1.1). В принципе для этого могут потребоваться матрицы очень высокого порядка. Разложение волновой функции по плоским волнам может содержать очень много членов — даже если мы исключим внутренние состояния с помощью процедуры ортогонализации и будем рассматривать только состояния валентных электронов (видимо, гладкие). Так, в германии и в арсениде галлия мы будем иметь дело с четырьмя высшими валентными зонами и с четырьмя низшими зонами проводимости. Интересуясь типичным полупроводником (например, германием) и желая добиться точности 0,1 эВ или выше, мы должны были бы работать с матрицами примерно 50-го порядка. В случае арсенида галлия потенциал оказывается комплексным, что приводит к дополнительному удвоению порядка матрицы. Для изоляторов с плоскими зонами, таких, как NaCl, потребовались бы матрицы больше 100-го порядка. Если бы мы интересовались лишь несколькими точками в зоне Бриллюэна, то размер матрицы не играл бы решающей роли. Однако для вычисления оптических постоянных

надо взять много точек. Поэтому необходимо воспользоваться той формой теории возмущений, в которой порядок рассматриваемой матрицы остается небольшим. (Некоторые схемы такого типа рассматривались в предыдущих параграфах.) Такой подход был развит Лёвдином [162] и использован Брастом в [84] в связи с интересующей нас задачей.

Следуя [84], запишем секулярное уравнение в виде

$$|U_p^{n,m} - E\delta_{n,m}| = 0, \quad (18.7)$$

$$U_p^{n,m} = H_p^{n,m} + \sum_{\gamma=N+1}^{\Gamma} \frac{H_p^{n,\gamma} H_p^{\gamma,n}}{E - H_p^{\gamma,\gamma}}, \quad (18.8)$$

где  $H_p$  — гамильтониан с псевдопотенциалом,  $n, m \leq N$  и  $\gamma > N$ , но  $\gamma \leq \Gamma$ , где  $N$  и  $\Gamma$  — целые числа. Индексы  $n$  и  $m$  нумеруют плоские волны, рассматриваемые точно, т. е. не по методу возмущений. Буква  $\Gamma$  относится к плоской волне с наибольшим волновым числом, которая еще принимается во внимание в рамках теории возмущений. Зависимости коэффициентов уравнения (18.7) от собственного значения  $E$  можно избежать, вводя в правую часть (18.8) некоторую среднюю энергию  $\bar{E}$  вместо  $E$ . Результаты оказываются не очень чувствительными к выбору  $\bar{E}$ . Для недиагональных элементов матрицы проще всего отождествить  $\bar{E}$  со средней энергией (в данной точке  $k$ -пространства), а в случае диагональных элементов — с кинетической энергией. Таким образом, при  $n \neq m$  мы получаем

$$U_p^{n,m} = H_p^{n,m} + \frac{\sum_{\gamma} H_p^{n,\gamma} H_p^{\gamma,m}}{\bar{E} - H_p^{\gamma,\gamma}} \quad (18.9)$$

и при  $n = m$

$$U_p^{n,n} = H_p^{n,n} + \frac{\sum_{\gamma} H_p^{n,\gamma} H_p^{\gamma,n}}{H_p^{n,n} - H_p^{\gamma,\gamma}}, \quad (18.10)$$

где

$$H_p^{n,n} = (k + g)^2.$$

Итак, мы пришли к следующей схеме расчета. Плоские волны  $|k + g\rangle$  рассматриваются точно при  $|k + g|^2 \leq E_1$ , где  $E_1$  — энергетическая граница, соответствующая номеру  $N$  в выражении (18.8). Плоские волны, для которых  $E_1 < |k + g|^2 \leq E_2$ , учитываются по теории возмущений; при этом верхняя граница  $E_2$  соответствует номеру  $\Gamma$  в (18.8). Плоские волны с энергиями  $|k + g|^2 > E_2$  не рассматриваются вообще. В методике Лёвдина—Браста, таким образом, имеется три характерные энергии:  $E_1$ ,  $E_2$  и  $\bar{E}$ .

Выбор их зависит от типа рассматриваемого кристалла. Для германия  $E_1 = 7$ , значение  $E_2$  у разных авторов изменялось от 19 до 21, а типичное значение  $\bar{E}$  составляет около 2,0. Эти величины соответствуют примерно 35, 85 и 10 эВ. Порядок матрицы был близок к 20; верхней границе соответствовало около 90 плоских волн. Для кристаллов со структурой цинковой обманки порядок матрицы был в 2 раза больше. Выбор чисел  $E_1$ ,  $E_2$  и  $\bar{E}$  для произвольного кристалла не вызывает затруднений. Сначала выбирают исходный потенциал и вычисляют энергетические уровни в одной из точек зоны Бриллюэна, например в точке Г. Затем исследуют сходимость решения в зависимости от чисел  $E_1$  и  $E_2$  и соответственно выбирают их значения. При этом полагают, что последующие изменения потенциала будут малы, так что выбранные значения  $E_1$  и  $E_2$  останутся неизменными.

Для вычисления функции  $\epsilon_2$  надо знать  $E(k)$  во всех точках зоны Бриллюэна, поскольку интегрирование в формуле (18.3) ведется по всей зоне. Для уменьшения объема вычислений можно воспользоваться свойствами симметрии. Например, в случае гранецентрированного кубического кристалла (фиг. 7) можно вести вычисления лишь 1/48 части зоны Бриллюэна. Для точек на поверхности зоны надо ввести весовой множитель — свой для каждой кристаллической структуры.

В качестве примера вычисления  $\epsilon_2(\omega)$  рассмотрим расчет для арсенида галлия [152]. Энергетические уровни и дипольные матричные элементы вычислялись внутри и на поверхности 1/48 части зоны Бриллюэна в 356 узлах кубической сетки. Период сетки составлял 1/14 расстояния между точками Г и X. Каждая кубическая ячейка была разделена на 64 одинаковых маленьких куба. В каждом из последних была (случайным путем) выбрана одна точка, причем точки, попадавшие на границу 1/48 части зоны Бриллюэна, отбрасывались. Так было получено около 17 800 точек, для которых был вычислен вклад в  $\epsilon_2(\omega)$ . Энергии и силы осциллятора находились в каждой случайной точке с помощью линейной интерполяции. В результате обычно получалась достаточно гладкая функция  $\epsilon_2(\omega)$ ; в некоторых случаях, однако, использовалась и процедура усреднения, например, по трем точкам.

## § 19. Обзор результатов для полупроводников и диэлектриков

Остановимся теперь на некоторых результатах, полученных для ряда кристаллов с помощью теории, развитой в § 18. Этот параграф делится на части, соответствующие разным кристаллическим структурам. Мы не претендуем на исчерпывающий анализ оптических спектров всех изученных кристаллов, предпочитая

рассмотрение нескольких кристаллов-прототипов и обсуждение основных достижений. Величины энергетических щелей приводятся редко, но указываются библиографические ссылки. Повсюду, где это возможно, для каждого класса кристаллов выбирается «типичный» представитель, для которого и производится сравнение с опытом. Кратко рассматриваются также некоторые другие кристаллы; иные упомянуты вместе с соответствующими литературными ссылками. В случаях, когда требуется дополнительная теоретическая трактовка (например, при учете спин-орбитального взаимодействия), таковая дается одновременно с рассмотрением конкретного кристалла или группы кристаллов. Перечень всех рассмотренных кристаллов приведен в табл. 5.

Таблица 5

Перечень кристаллов, исследованных с помощью метода ЭИ и рассмотренных в тексте

Структура	Кристалл
Алмаз	C, Ge, Si, Sn
Цинковая обманка	AlSb, CdTe, GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe
Вюрцит	CdSe, CdS, ZnS
Каменная соль	GeTe, KCl, MgO, NaCl, PbTe, SnTe
Разная	As, Bi, Mg <sub>2</sub> Ge, Mg <sub>2</sub> Si, Mg <sub>2</sub> Sn, Sb, Se, SnS <sub>2</sub> , SnSe <sub>2</sub>

### а. Структура алмаза

Элементы IV группы — алмаз (углерод), кремний, германий и серое олово — кристаллизуются в решетке типа алмаза. Состояния валентных электронов этих элементов характеризуются соответственно конфигурациями  $2s^22p^2$ ,  $3s^23p^2$ ,  $4s^24p^2$  и  $5s^25p^2$ . Алмаз представляет собой изолятор, тогда как германий и кремний — полупроводники. Серое олово — особый материал: есть основания думать, что дно зоны проводимости у него вырождено с верхним краем валентной зоны; при этом получается «идеальный полуметалл». Таким образом, хотя конфигурация валентных электронов у этих четырех кристаллов одна и та же ( $s^2p^2$ ), различия в постоянных решетки и в кристаллических потенциалах приводят к резко различным свойствам вещества. В случае C и Si минимум зоны проводимости лежит в направлении  $\Delta$  (зона Бриллюэна для г. ц. к. решетки изображена на фиг. 7). В случае Ge дно зоны проводимости при  $k = 0$  соответствует состоянию  $\Gamma_2$ ; при переходе в точки  $L$  или  $\Lambda$  дно зоны опускается, так что минимум зоны проводимости в Ge находится в точке  $L$ .

В случае серого олова, если принять модель, не учитывающую спин-орбитальное взаимодействие, зона  $\Gamma_2'$  опускается *ниже* валентной зоны  $\Gamma_{25'}$ . Следовательно, учет последнего необходим [163]; как мы увидим, в результате получается зонная структура «идеального полуметалла», у которого нижняя зона проводимости и верхняя валентная зона вырождены в точке  $k = 0$ .

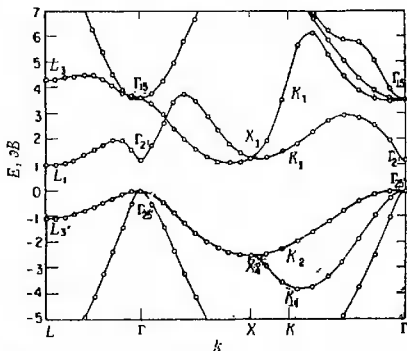
Таким образом, в общих чертах кристаллы элементов IV группы (со структурой алмаза) оказываются довольно сходными друг с другом. Однако увеличение постоянной решетки от углерода к серому олову приводит в основном к уменьшению запрещенной зоны. С учетом изменения потенциала это обстоятельство приводит к изменению «чувствительных» уровней типа  $\Gamma_2'$ , что сильно влияет на свойства материала. При определении зонной структуры в целом увеличение энергии спин-орбитального взаимодействия оказывается несущественным (если не интересоваться им специально), пока мы не доходим до олова. В этом случае оно играет очень важную роль и будет рассмотрено несколько подробнее.

Следует еще раз подчеркнуть, что зонная структура и оптические спектры рассматриваемых кристаллов были определены с помощью только трех энергетических параметров — формфакторов псевдопотенциала  $V(111)$ ,  $V(220)$ ,  $V(311)$ ; к ним добавляются еще известные из опыта значения постоянных решетки.

Германий. Ge [150] и Si [151] были первыми кристаллами, изученными методом эмпирического псевдопотенциала. Отдавая дань истории вопроса и учитывая, что изменения в результатах вычислений зонной структуры оказались незначительными [7, 164], мы воспроизводим на фиг. 21 и 22 результаты первых расчетов [150] закона дисперсии и функции  $\epsilon_2(\omega)$  для Ge. В 1962 г. такое согласие теории с опытом считалось замечательным; несмотря на большие успехи, достигнутые с того времени, эти результаты производят впечатление и сегодня. Состояния у дна валентной зоны на фиг. 21 не показаны — представлены лишь состояния вблизи запрещенной зоны.

Потолок валентной зоны соответствует состоянию  $\Gamma_{25'}$ , которое (без учета спин-орбитального взаимодействия) шестикратно вырождено. Минимум зоны проводимости, как указывалось выше, лежит в точке  $L_1$ . Первый прямой переход происходит между состояниями  $\Gamma_{25'}$  —  $\Gamma_2'$ . Ему отвечает особенность типа  $M_0$  при энергии фотона около 1 эВ. Следующая особенность, в области 2 эВ, связана с переходами вдоль направления  $\Lambda$ , сначала вблизи точки  $L$ , а затем при несколько больших энергиях ближе к точке  $\Gamma$ . Таким образом, мы имеем здесь критические точки типа  $M_0$  (переходы  $L_3$  —  $L_1$ ) и типа  $M_1$  (переходы  $\Lambda_3$  —  $\Lambda_1$ ).

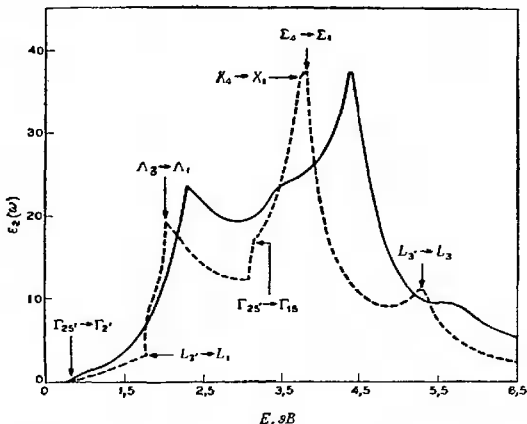
Переходы типа  $\Gamma_{25'}$  —  $\Gamma_{15}$  приводят к горбу коэффициента поглощения в области энергий около 3,5 эВ. В первых вычислениях методом ЭП соответствующая щель оказалась близкой к 3,6 эВ. Позднее [7] формфакторы были несколько изменены. В работе КВ параметр  $V(220)$  был увеличен на 0,01 ридберг. Это привело к несколько лучшему согласию с экспериментальными значениями некоторых энергетических щелей (величина щели  $\Gamma_{25'}$  —  $\Gamma_{15}$  при подгонке не использовалась). В результате



Фиг. 21. Дисперсионные кривые для германия.

энергия перехода  $\Gamma_{25'}$  —  $\Gamma_{15}$  оказалась равной 3,5 эВ. Самые последние вычисления методом ЭП [164] дают для нее еще меньшее значение. Рассматриваемому переходу не отвечает сколько-нибудь заметные структурные особенности функции  $\epsilon_2(\omega)$ , поэтому остается неясным, какое из указанных значений следует предпочесть. Несмотря на это, величине щели  $\Gamma_{25'}$  —  $\Gamma_{15}$  уделялось большое (возможно, неоправданно) внимание. Дело в том, что в последнее время появились результаты нескольких новых расчетов зонной структуры Gc [164—168]. Наибольшее различие между ними (коль скоро речь идет о состояниях вблизи границы запрещенной зоны) относится, по-видимому, к состоянию  $\Gamma_{15}$ . Как отмечалось выше, оно не дает существенного вклада в структуру спектра поглощения света. Соответственно пока что трудно судить о правильности этих значений на основании экспериментальных данных. В частности, в величине этой щели проявляется наибольшее различие между результатами вычислений по методу ЭП и по модифицированному методу ОПВ

[165, 166] как для Ge, так и для других кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки. Модифицированный метод ОПВ включает эмпирическую подгонку трех параметров на предмет коррекции расчета из первых принципов по методу ОПВ. За исключением упомянутой энергии перехода  $\Gamma_{25'} - \Gamma_{15}$ , результаты метода ЭП и модифицированного метода ОПВ оказываются



Фиг. 22. Мнимая часть диэлектрической проницаемости германия [84].  
 Сплошная кривая — экспериментальная, пунктирная — теоретическая.

весьма близкими. Это весьма обнадеживающий факт, так как поправки к результатам метода ОПВ, получающиеся с помощью модифицированного метода ОПВ, обычно невелики; соответственно то, что получается в последнем случае, мало отличается от расчета из первых принципов. Метод ЭП иногда используется для дополнения результатов, полученных методом ОПВ. Это позволяет изучать закон дисперсии в целом, тогда как проведение прямых вычислений по методу ОПВ для всех точек зоны Бриллюэна было бы черационально.

Структура функции  $\epsilon_2(\omega)$  видна особенно ясно в области энергии 3,0—4,5 эВ; считается, что эта структура связана главным образом с переходами между четвертой и пятой зонами (переходы 4—5) вдоль направлений  $\Delta$  и  $\Sigma$  и с переходами вблизи точки  $X$ . Одна из важнейших критических точек здесь

связана с переходом  $\Sigma_4 - \Sigma_1$ , тем не менее весь этот пик обычно называют X-пиком. Название связано с тем, что структура спектра в рассматриваемой области сдвигалась в зависимости от величины расстояния  $X_4 - X_1$ , и для подгонки положения этого пика проще всего было изменять это расстояние. Структуры этих пиков в германии и кремнии аналогичны; довольно подробный анализ (для случая кремния) был дан в виде примера в работе [85].

Последний горб в спектре поглощения германия появляется вблизи энергии 5,4 эВ. Он связан с переходами вблизи  $L_3' - L_3$ .

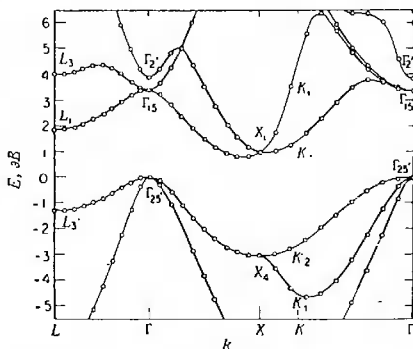
Исследования электроотражения (см., в частности, работу [161] и фиг. 20) позволили определить точные положения ряда важных критических точек. Возможно, в будущем измерения такого типа окажутся полезными для разрешения оставшихся еще загадок спектра германия.

Некоторые из перечисленных выше переходов были довольно давно идентифицированы Филипсом на основании многих ранних работ (ссылки на оригинальные статьи содержатся в обзоре [156]). Однако вычисления  $\epsilon_2(\omega)$  с помощью метода ЭП для германия и кремния были фактически первыми, в которых проводилось детальное сравнение теоретически рассчитанного спектра поглощения с измеренным экспериментально.

**Кремний.** В области больших энергий спектр поглощения кремния подобен спектру германия. В частности, пик с наибольшей энергией, соответствующий переходам вблизи  $L_3' - L_3$ , расположен в области 5,0—5,5 эВ, тогда как основной пик находится в области 4,0—4,5 эВ; анализ обоих пиков подобен таковому для германия, и мы не будем здесь его повторять (подробности см. в работах [151, 84]). Однако структура спектра кремния в области малых энергий сильно отличается от того, что имеет место в германии. Различными оказываются и законы дисперсии вблизи границы запрещенной зоны (фиг. 23). В целом можно считать, что электронная структура кремния хорошо понята; тем не менее еще существуют и нерешенные вопросы, и мы их в дальнейшем подчеркнем.

Граница не прямых переходов в кремнии соответствует переходам  $\Gamma_{25}' - \Delta_1$ , причем минимум  $\Delta_1$  расположен на оси  $\Delta$  на расстоянии от центра зоны Бриллюэна, составляющем примерно 85% расстояния до края зоны. Анализ края прямых переходов представляет значительные трудности, и эта задача послужила темой нескольких статей (см., например, работу [169] и указанную там литературу). Задача состоит в точном объяснении резкого скачка коэффициента поглощения Si [84, 151] вблизи 3,4 эВ. Вычисления методом ЭП объясняют этот скачок наличием критических точек вблизи  $\Gamma$ . В этой области имеется несколько

критических точек. Одна из них расположена на оси  $\Delta$ . Особенности типа  $M_0$  и  $M_1$ , связанные с переходами  $L-\Lambda$  и обнаруженные в германии, наблюдаются в той же области энергий и в кремнии. Можно указать и другие критические точки (см., например [169]), однако в настоящее время полная структура спектра окончательно еще не установлена, несмотря на то, что имеется несколько расчетов зонной структуры [151, 165—168]. Исследовании порога прямых переходов в принципе должно быть очень



Ф и г. 23. Дисперсионные кривые для Si.

полезным для разрешения неясностей, связанных с переходом  $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$ , поскольку энергия этого перехода лежит в той же области спектра. Как отметил Саравиа и Браст [169], «если поместить переход  $\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$  в область ниже 3,0 эВ» (как это делалось в работах [165, 168]), «то следует ожидать появления дополнительной структуры не только у функции  $\epsilon_2(\omega)$ , но и значительно отчетливее, у пьезооптических и электрооптических характеристик. Такие особенности не наблюдались (в этой области энергий) ...». Мы цитируем здесь лишь одну сторону, участвующую в обсуждении только одного перехода. Тем не менее мы надеемся, что этот пример хорошо иллюстрирует положение вещей. Теперь теоретики часто спорят по поводу нескольких десятых электронвольта; в недалком прошлом они спорили по поводу единиц электронвольт. Мы полагаем, что это изменение масштаба обусловлено созданием и применением метода псевдопотенциала.

Для кремния были выполнены и расчеты фотоэмиссии [151, 170]. Результаты, полученные для квантового выхода фотоэмиссии и для энергетического распределения фотоэлектронов, оказались в хорошем согласии с опытом. Для кремния проводились также и измерения модулированного электроотражения (см., например, ссылки в экспериментальной работе [169]). Прямых вычислений модулированного спектра, однако, в настоящее время для этого материала еще нет.

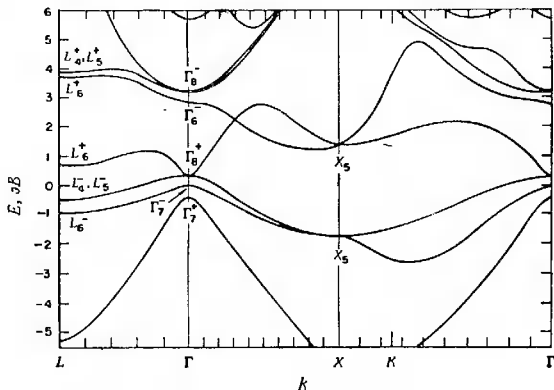
**Алмаз.** Исследование зонной структуры алмаза составило предмет многих теоретических работ (ссылки на них можно найти в статьях [171, 172]). Здесь уже довольно давно были выполнены расчеты методами ОПВ, ППВ и методом псевдопотенциала. Метод ЭП до последнего времени [173]<sup>1)</sup> не использовался: ожидалось, что он не даст хороших результатов вследствие особенности структуры атомного остова углерода. Этот остов образован  $(1s)^2$  электронами, в то время как электроны оболочек  $(2s)^2$ ,  $(2p)^2$  рассматриваются как валентные. Иначе говоря, остов не содержит  $p$ -электронов; соответственно не возникает и отталкивающего  $p$ -потенциала, который не допускал бы валентные  $p$ -электроны в область остова. Тем не менее оказывается, что метод ЭП все же дает и здесь достаточно хорошие результаты. Причину этого усматривают в том, что  $p$ -электроны обычно не попадают в область остова в силу нечетности их волновой функции.

Расчеты зонной структуры алмаза, видимо, согласуются с опытом. Так, по-видимому, приближенно верные значения получаются для энергетических щелей; согласуется с опытом и теоретически предсказанное положение минимума зоны проводимости. Однако расчет функции  $\epsilon_2(\omega)$ , выполненный для проверки вида закона дисперсии в широком интервале энергий, не оправдывает ожиданий. Было испытано несколько моделей [172], но сравнение с экспериментально полученным спектром поглощения большого успеха не принесло. (Расчеты методом ОПВ обсуждались также в работе [172].)

Новым и многообещающим направлением представляется использование нелокального псевдопотенциала [174]. Вид такого потенциала будет обсуждаться далее в связи с задачей о кристалле КС1. Здесь мы лишь отметим, что расчеты  $\epsilon_2(\omega)$  для алмаза с использованием нелокального псевдопотенциала оказываются в лучшем согласии с экспериментом, чем результаты локального приближения.

<sup>1)</sup> Три точки на фиг. 1 работы [173] поставлены неверно. Исправленные значения см. на фиг. 1 работы [176].

**Серое олово ( $\alpha$ -Sn).** Первые расчеты методом ЭП [7] для  $\alpha$ -Sn были выполнены без учета спин-орбитального взаимодействия. При этом величины энергетических щелей оказались в хорошем согласии с оптическими данными, а закон дисперсии, по-видимому, согласовался с моделью «идеального полуметалла», предложенной в работе [175]. Поскольку в случае «идеального полуметалла» учет спин-орбитального взаимодействия совершенно необходим, возможность построить закон дисперсии



Фиг. 24. Дисперсионные кривые для  $\alpha$ -Sn.

$E(k)$  во всей зоне появилась только после того, как были выполнены расчеты методом ЭП с учетом указанного взаимодействия [163]. При этом было ясно показано, что  $\alpha$ -Sn действительно ведет себя как «идеальный полуметалл».

Исходной точкой для расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия послужили значения формфакторов, найденные КБ по оптическим данным. Энергию спин-орбитального взаимодействия можно затем несколькими путями ввести в гамильтониан (см., например, § 9). Для  $\alpha$ -Sn был выбран способ, развитый в работе [71]. Этот гамильтониан, содержащий псевдопотенциал с учетом спин-орбитального взаимодействия, равно как и его обобщение на случай бинарных соединений, мы рассмотрим в связи с задачей о полупроводниках типа  $A^{IV}-B^{VI}$ .

Дисперсионные кривые для  $\alpha$ -Sn изображены на фиг. 24. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в одной точке  $\Gamma_8^+$ . Величина спин-орбитального расщепления валентной зоны вдоль оси  $\Delta$  остается примерно постоянной и равной 0,48 эВ (за исключением малой окрестности точки  $\Gamma$ ). Вдоль оси  $\Delta$  величина спин-орбитального расщепления уменьшается при переходе от точки  $\Gamma$  к дважды вырожденному состоянию  $X_4$ . Величина расщепления  $\Delta_0$  в точке  $\Gamma$  составляет 0,73 эВ.

Результаты вычисления функции  $\epsilon_2(\omega)$  для  $\alpha$ -Sn еще не опубликовались. Такие расчеты помогли бы проверить правильность наших представлений о структуре зон в широком интервале энергий. Выводы, относящиеся к закону дисперсии в области малой энергии (вблизи границы запрещенной зоны), согласуются с опытом.

### б. Структура цинковой обманки

Возможности использования метода ЭП применительно к кристаллам со структурой цинковой обманки обсуждались в § 18, причем в качестве прототипа рассматривался арсенид галлия. Зона Бриллюэна здесь, как и в случае алмаза, соответствует гранецентрированной решетке (см. фиг. 7); однако элементарная ячейка отличается от ячейки алмаза тем, что она содержит теперь два разных, а не одинаковых атома. Материалы, которые мы будем рассматривать, — это соединения типа  $A^{III}-B^V$  и  $A^{II}-B^{VI}$ . Они принадлежат к числу самых популярных объектов экспериментального и теоретического исследования в физике полупроводников.

Существенные для дальнейшего формфакторы псевдопотенциала [те, для которых  $S(G) \neq 0$ ] — это три симметричных и три антисимметричных формфактора:  $V_S(111)$ ,  $V_S(220)$ ,  $V_S(311)$  и  $V_A(111)$ ,  $V_A(200)$ ,  $V_A(311)$ . Формфакторы для больших значений  $G$  считаются равными нулю. Как отмечалось в § 18, можно ожидать, что в соединениях типа  $A^{III}-B^V$  (например, у арсенида галлия) симметричные формфакторы будут примерно такими же, как и в германии, находящемся в том же ряду периодической таблицы. При этом антисимметричные формфакторы можно было бы использовать для описания различия между атомами галлия и мышьяка. Такой подход можно распространить и на соединения типа  $A^{II}-B^{VI}$ , ZnSe, элементы которого также находятся в том же ряду. Ожидается, что для ZnSe асимметричный формфактор будет даже несколько больше. Грубо говоря, можно думать, что антисимметричная часть потенциала растет как  $\lambda V_A$ , где  $\lambda$  — число столбцов периодической таблицы, на которое данный элемент отстоит от IV группы. Например, для

соединений типа  $A^{III}-B^V$   $\lambda = 1$ , а для  $A^{II}-B^{VI}$   $\lambda = 2$ . Соответственно ширины щелей, связанных с потенциалом  $V_A$ , должны расти, как  $\lambda^2$ . Эти представления получили известность как закон  $\lambda^2$  [176]. Оказывается, что для кристаллов со структурой цинковой обманки он выполняется лишь приближенно [7]. Тем не менее этот закон все же может служить исходным пунктом при выборе антисимметричных формфакторов.

Все изложенное позволяет предложить вполне осуществимую схему расчета. Для GaAs и ZnSe симметричную часть потенциала можно взять равной потенциалу в германии, а три асимметричных формфактора использовать как параметры для подгонки оптических данных. В случае InSb и CdTe в качестве симметричных формфакторов можно взять соответствующие значения для  $\alpha$ -Sn. Симметричные формфакторы для GaSb, InAs и ZnTe можно рассматривать как средние для Ge и Sn, а для GaP и ZnS — как средние для Ge и Si. Наконец, в случае AlSb и InP величину  $V_S$  можно выбрать близкой к формфактору Ge. Во всех этих случаях три антисимметричных формфактора можно использовать как параметры, подгоняемые под экспериментальные данные для рассматриваемого кристалла. Для начала можно вычислить антисимметричные формфакторы, взяв кулоновский потенциал, фурье-образ которого, грубо говоря, пропорционален  $G^{-2}$ . Далее, изучив соединения типа  $A^{III}-B^V$  и определив формфакторы  $V_A$ , можно использовать закон  $\lambda^2$  для оценки величины  $V_A$  в соединениях типа  $A^{II}-B^{VI}$ .

Именно такой подход и был использован в работе КБ. Этим методом были получены формфакторы и выполнены расчеты зонной структуры для следующих четырнадцати кубических полупроводников (включая три полупроводника со структурой алмаза): AlSb, CdTe, GaAs, GaP, GaSb, Ge, InAs, InP, InSb, Si, Sn, ZnS, ZnSe и ZnTe.

Формфакторы псевдопотенциала, полученные в работе КБ для четырнадцати кубических полупроводников, приведены в табл. 6. При этом, как указывалось выше, симметричные формфакторы для гетерополярных соединений взяты из результатов, полученных для гомеополярных кристаллов. Для некоторых кристаллов расчеты выполнялись и с другими значениями симметричных формфакторов; соответствующие результаты мы обсудим в дальнейшем.

Для всех четырнадцати кристаллов формфактор  $V_S(111)$  отрицателен и велик по модулю. Формфактор  $V_S(220)$  близок к нулю, а  $V_S(311)$  мал и положителен. Антисимметричные формфакторы выбраны положительными; как и ожидалось, для более ионных кристаллов они оказываются большими. В материалах типа  $A^{II}-B^{VI}$  они примерно той же величины, что и симметричные.

Таблица 6

Формфакторы псевдопотенциала, определенные по экспериментальным данным о ширинах запрещенных зон [7] (в ридбергах)

Кубический полупроводник	$V_3^S$	$V_8^S$	$V_{11}^S$	$V_3^A$	$V_4^A$	$V_{11}^A$
Si	-0,21	+0,04	+0,08	0	0	0
Ge	-0,23	+0,01	+0,06	0	0	0
Sn	-0,20	0,00	+0,04	0	0	0
GaP	-0,22	+0,03	+0,07	+0,12	+0,07	+0,02
GaAs	-0,23	+0,01	+0,06	+0,07	+0,05	+0,01
AlSb	-0,21	+0,02	+0,06	+0,06	+0,04	+0,02
InP	-0,23	+0,01	+0,06	+0,07	+0,05	+0,01
GaSb	-0,22	0,00	+0,05	+0,06	+0,05	+0,01
InAs	-0,22	0,00	+0,05	+0,08	+0,05	+0,03
InSb	-0,20	0,00	+0,04	+0,06	+0,05	+0,01
ZnS	-0,22	+0,03	+0,07	+0,24	+0,14	+0,04
ZnSe	-0,23	+0,01	+0,06	+0,18	+0,12	+0,03
ZnTe	-0,22	0,00	+0,05	+0,13	+0,10	+0,01
CdTe	-0,20	0,00	+0,04	+0,15	+0,09	+0,04

В табл. 7 даны значения производных от энергии некоторых уровней по формфакторам для типичного ряда периодической таблицы: Sn, InSb и CdTe. При переходе от материалов IV группы к соединениям типа  $A^{III}-B^V$  и  $A^{II}-B^{VI}$  эти производные меняются не сильно. Наиболее чувствительным (в обозначениях, принятых для структуры алмаза) оказывается уровень  $\Gamma_{2'}$  (в обозначениях, соответствующих структуре цинковой обманки, это уровень  $\Gamma_1$ ). За ним следует уровень  $L_1$ . К увеличению антисимметричных формфакторов эти уровни оказываются менее чувствительными. Наименее чувствительны уровни  $L_{3'}$  и  $X_4$  в валентной зоне. Все состояния, кроме  $L_{3'}$  и  $X_4$ , чувствительны к значениям антисимметричных формфакторов. Изменение одного из последних приводит к сдвигу всех уровней (кроме  $X_3$ ) в одном и том же направлении. Указанные в табл. 7 значения энергий отсчитаны от потолка валентной зоны, т. е. от уровня  $\Gamma_{25'}$  ( $\Gamma_{15}$ ). В абсолютной шкале наименее чувствительным к изменениям потенциала оказывается уровень  $X_1$ .

В зонной структуре рассматриваемых соединений можно выделить несколько тенденций [7]. В зоне проводимости уровень  $\Gamma_{2'}$  ( $\Gamma_1$ ) быстро опускается вниз при переходе от более легких к более тяжелым полупроводникам; выше это было отмечено и для материалов IV группы. Далее, уровень  $L_1$  опускается вниз относительно  $X_1$ . Антисимметричная часть потенциала приводит к расщеплению уровня  $X_1$  гомеоплярного материала на уровни  $X_1$  и  $X_3$  в гетероплярных материалах (см., например, фиг. 25,

Таблица 7

Изменение энергетических уровней при изменении  
формфакторов на 0,01 ридберг

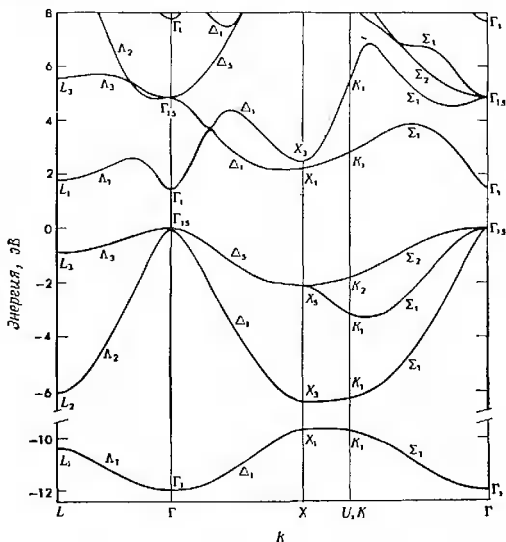
Формфактор	Изменение энергии, эВ								
	$\Gamma_{2'}$	$\Gamma_{15}$	$L_{3'}$	$L_1$	$L_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
Sn	$V_3^S$	+0,11	-0,13	-0,02	-0,14	-0,17	-0,08	-0,19	
	$V_8^S$	+0,55	-0,09	+0,02	+0,22	-0,11	-0,04	+0,04	
	$V_{11}^S$	+0,58	+0,22	+0,04	+0,40	+0,24	+0,08	+0,30	
InSb	$V_3^S$	+0,01	-0,12	-0,01	-0,09	-0,17	-0,05	-0,22	-0,17
	$V_8^S$	+0,37	-0,11	-0,02	+0,17	-0,14	-0,03	-0,02	+0,05
	$V_{11}^S$	+0,48	+0,17	+0,02	+0,34	+0,21	+0,06	+0,26	-0,24
	$V_3^A$	+0,14	+0,16	+0,02	+0,14	+0,15	+0,04	+0,20	+0,06
	$V_4^A$	+0,10	+0,22	+0,03	+0,18	+0,16	+0,06	+0,06	+0,25
	$V_{11}^A$	-0,24	-0,05	-0,01	-0,10	-0,06	-0,02	-0,17	+0,08
CdTe	$V_3^S$	-0,19	-0,16	-0,01	-0,20	-0,21	-0,04	-0,27	-0,24
	$V_8^S$	+0,16	-0,13	0,00	+0,09	-0,16	-0,01	-0,07	+0,04
	$V_{11}^S$	+0,29	+0,09	0,00	+0,20	+0,15	+0,02	+0,20	+0,10
	$V_3^A$	+0,20	+0,19	+0,02	+0,16	+0,20	+0,04	+0,27	+0,11
	$V_4^A$	+0,21	+0,30	+0,03	+0,33	+0,21	+0,04	+0,13	+0,15
	$V_{11}^A$	-0,27	-0,02	0,00	-0,15	-0,06	-0,01	-0,14	-0,01

Примечание. Нуль энергии совмещен с уровнем  $\Gamma_{2'}$ . Используются обозначения симметрии, принятые для структуры алмаза [7].

где показана зонная структура GaAs). Это расщепление чувствительно к величине  $V_A$  и с ростом  $V_A$  обычно увеличивается. Другое следствие увеличения  $V_A$  состоит в постепенном увеличении расстояния между зоной проводимости и валентной зоной. Это расстояние, грубо говоря, следует закону  $\lambda^2$ . По мере увеличения потенциала валентная зона и зона проводимости имеют тенденцию уплощаться.

Можно отметить некоторые тенденции и в изменении валентных зон рассматриваемых материалов. Величина расщепления уровней  $X_1$  и  $X_3$  (см. фиг. 25) изменяется с изменением  $V_A$ . Так, для GaAs и ZnSe она составляет примерно 4 и 9 эВ соответственно. Это приводит к возникновению энергетической щели,

проходящей через всю зону Бриллюэна; минимальная величина ее соответствует точке X. Ширина верхней части валентной зоны, т. е. расстояние от уровня  $X_1(X_3)$  до  $\Gamma_{25'}(\Gamma_{15})$ , постепенно уменьшается с ростом  $V_A$ . Так, например, в GaAs и в ZnSe она соответственно на 25 и на 55% меньше, чем в германии. Нижняя



Фиг. 25. Дисперсионные кривые для GaAs.

валентная зона в соединениях типа  $II-VI$  становится очень узкой (шириной около 1 эВ). Для этих зон, однако, нельзя ожидать точных результатов.

Формфакторы КБ были получены в основном путем подгонки под экспериментальные данные по отражению света. Использовались также и данные по внешнему фотоэффекту [177].

Мы рассмотрим результаты, полученные для отдельных кристаллов со структурой цинковой обманки. В некоторых случаях мы с целью иллюстрации остановимся на деталях. Ссылки на экспериментальные работы будут делаться редко. Большая часть

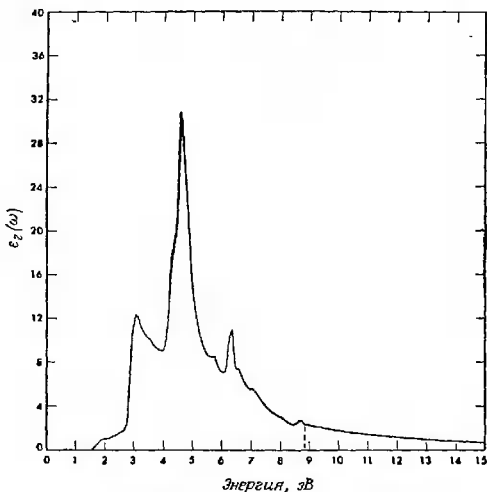
данных по отражению имеется в работе [7]; данные по фотоэффекту взяты главным образом из работы [177].

GaAs и ZnSe. В соответствии с изложенными выше соображениями симметричные формфакторы КБ для GaAs и ZnSe надо взять такими же, как в германии. Три антисимметричных формфактора использовались затем как параметры для подгонки величин трех основных энергетических щелей. Полученные таким путем выводы о структуре зон хорошо согласуются с опытом: вычисленные значения энергий как прямых, так и непрямых межзонных переходов близки к экспериментальным. Для GaAs вычислялась (с использованием формфакторов КБ) и функция  $\epsilon_2(\omega)$  [152]. Результаты (похожие на таковые для Ge) оказались в согласии с оптическими измерениями. Эти расчеты включают и анализ критических точек, который содержит как расчет соответствующих энергий перехода, так и исследование симметрии главных критических точек. В работе КБ ширины различных щелей были извлечены из экспериментальных данных в предположении о том, что известна структура критических точек, ответственных за данный пик. В работе [152] было выполнено непосредственное сопоставление теории с опытом. Так, в работе [7] величины щелей  $L_3 - L_1$  и  $X_4 - X_1$  были найдены экстраполяцией  $\Lambda$ - и  $\Sigma$ -пиков, однако при вычислении  $\epsilon_2(\omega)$  эти величины были получены непосредственно.

Недавно в расчетах такого рода был сделан очередной шаг вперед: кристаллы GaAs и ZnSe были исследованы заново [153, 154, 178], и в дополнение к вычислениям  $\epsilon_2(\omega)$  были рассчитаны коэффициент отражения  $R(\omega)$  и его производная (т. е. степень модуляции коэффициента отражения)  $\Delta R/R$ . Так как в действительности измеряется именно коэффициент отражения, то казалось желательным провести прямое сравнение измеренного и вычисленного коэффициентов. Такая процедура представлялась более целесообразной, нежели сопоставление результатов для функций  $\epsilon_2(\omega)$ , в основном потому, что для определения  $\epsilon_2$  необходимо выполнить интегральное преобразование коэффициента отражения в широкой области частот. С другой стороны, экспериментальные данные для коэффициента отражения обычно известны лишь в ограниченной области частот.

Теория обычно дает функцию  $\epsilon_2(\omega)$ , так что и здесь без соотношения Крамерса — Кронига не обойтись. Однако есть основания считать, что возникающие при этом трудности не столь серьезны, как могло бы показаться. Во-первых, в спектре, полученном экспериментально, могут содержаться и экситонные эффекты. Последние могут привести к возникновению некоторой сложной структуры, затрудняющей последующее сравнение теории с экспериментом. Во-вторых, функцию  $\epsilon_2(\omega)$  обычно можно

теоретически рассчитать в более широкой области частот, чем доступная экспериментально, а для точного учета более высоких зон удается использовать асимптотические выражения («хвосты»). Наконец, поверхностные эффекты могут изменить высоту



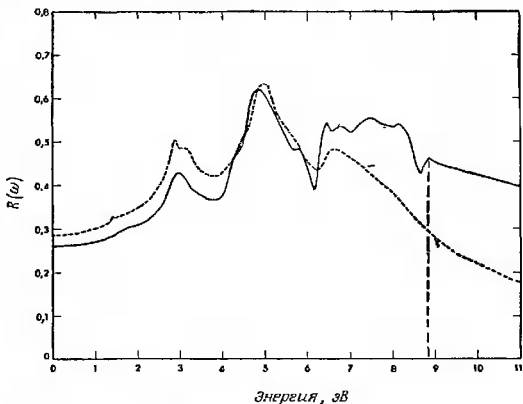
Фиг. 26. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, рассчитанная для GaAs.

Хвост  $\epsilon_2(\omega)$  начинается при 8,85 эВ.

пиков  $R(\omega)$ . Это приведет и к соответствующему сдвигу структурных особенностей функции  $\epsilon_2(\omega)$ , восстановленной по этим данным об отражении, тогда как в теоретических расчетах такие помехи исключены.

Исходным пунктом вычисления  $R(\omega)$  и  $\Delta R/R$  служил расчет функции  $\epsilon_2(\omega)$  с помощью формфакторов КБ. Затем из соотношения Крамерса — Кронига вычислялась функция  $\epsilon_1(\omega)$  и далее,  $R(\omega)$ . Полученное значение  $R(\omega)$  сравнивалось с опытом. Структура спектра в основном осталась неизменной, так как задача об идентификации главных пиков была уже по существу решена. На этой стадии задача состояла в том, чтобы сдвинуть главные пики до более близкого совпадения их с экспериментальными

данными — в надежде воспроизвести и точную структуру (в наличии имелись результаты нескольких новых измерений). Подгонка производилась путем небольшого изменения формфакторов КБ. Варьировались как симметричные, так и антисимметричные формфакторы. Отличие вновь полученных формфакторов от результатов [7] составляло не более 0,02 ридберг. Найденные



Фиг. 27. Теоретическая (сплошная) и экспериментальная (пунктирная) кривые коэффициента отражения  $R(\omega)$  для GaAs.

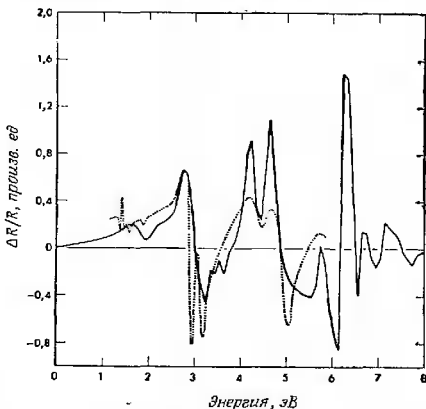
Использованы экспериментальные результаты работы [179]. Хвост  $\epsilon_2(\omega)$  начинается при 8,85 эВ.

таким путем дисперсионные кривые и оптические характеристики GaAs и ZnSe показаны на фиг. 25—32.

Дисперсионные кривые для GaAs (см. фиг. 25) очень близки к результатам работы КБ. Для полноты изображена и нижняя зона, хотя наши расчеты и не описывают ее полностью. Вид функции  $\epsilon_2(\omega)$  (фиг. 26) также очень близок к полученному в работе [152] с помощью формфакторов КБ. С другой стороны, слегка изменяя формфакторы КБ и добавляя хвост вида  $\beta\omega/(\omega^2 + \gamma^2)^2$ , где  $\beta$  и  $\gamma$  — постоянные, удалось получить изображенный на фиг. 27 коэффициент отражения  $R(\omega)$ . Мы считаем, что здесь достигнуто хорошее согласие с экспериментом. Останемся на этой кривой, а также на кривых  $\epsilon_2(\omega)$  и  $\Delta R/R$  (фиг. 28) несколько подробнее. Это позволит нам проиллюстри-

ровать, какая информация извлекается из анализа критических точек для типичного соединения  $A^{III}-B^V$ .

Порог функции  $\epsilon_2(\omega)$  при 1,46 эВ обусловлен переходами  $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ . Рост ее и пик в области 2,7—3,1 эВ соответствует переходам  $L_3-L_1$  при 2,68 эВ и  $\Lambda_3-\Lambda_1$  при 2,93 эВ. Вид этой области спектра близок к структуре «L— $\Lambda$ », описанной выше для германия. Большой пик при 4,7 эВ почти целиком определяется переходами  $\Sigma_2-\Sigma_1$  вблизи точки (0,58; 0,58; 0). Некоторый

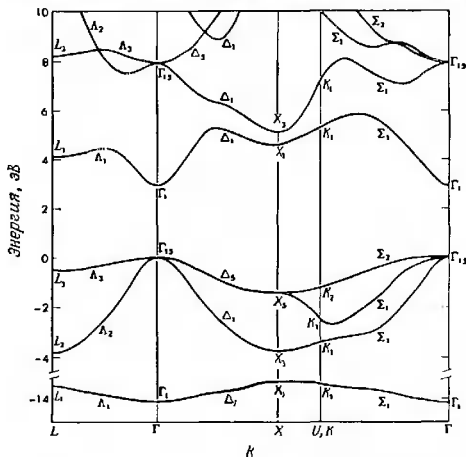


Фиг. 28. Теоретическая (сплошная) кривая  $\Delta R/R(\omega)$  и экспериментальная (точечная), полученная при измерении термоотражения [181] для GaAs.

вклад дает плечо с левой стороны пика; оно приписывается переходам  $\Delta_5-\Delta_1$  (особенность типа  $M_0$ ) при 4,10 эВ, переходам  $\Delta_3-\Delta_1$  (точка  $M_1$ ) при 4,23 эВ и  $X_5-X_1$  (точка  $M_1$ ) при 4,34 эВ. Переходы (4—6) дают в этой области крайне малый вклад по сравнению с переходами (4—5). Переходы  $X_5-X_3$  при 4,59 эВ и переходы  $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$  при 4,82 эВ не создают заметной структуры. Вариации соответствующих энергетических щелей не приводят к ощутимому изменению структуры пиков. Небольшой пик при 5,7 эВ приписывается переходам  $\Delta_5-\Delta_1$  (4—6) при 5,69 эВ. Последний основной пик при 6,35 эВ почти целиком обусловлен переходами (4—6) в пределах зоны Бриллюэна—вблизи точки (0,57; 0,43; 0,29). Фактически некоторый вклад дают и

переходы  $L_3 - L_3$  при 6,45 эВ, но большая часть приходится все же на объемный эффект. Плечо при 6,5 эВ обусловлено переходами  $\Lambda_3 - \Lambda_1$ , а последнее плечо соответствует объемному эффекту, связанному с переходами (4—7).

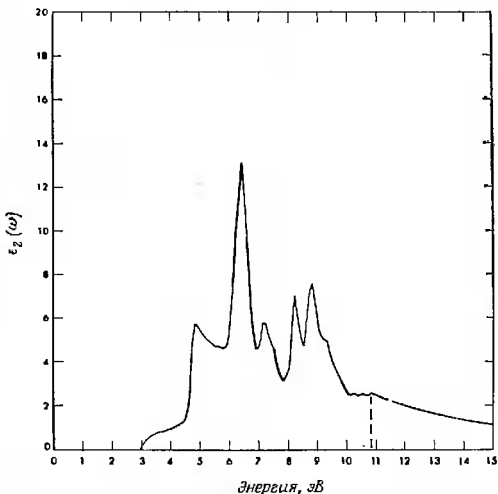
Первый пик коэффициента отражения выше небольшой структуры у порога соответствует  $\Lambda$ -пику  $\epsilon_2(\omega)$  при 3,1 эВ. Плечо на основном пике отвечает плечу на основном пике



Фиг. 29. Дисперсионные кривые для ZnSe.

$\epsilon_2(\omega)$ ; вообще каждая особенность на кривой коэффициента отражения соответствует особенности на кривой  $\epsilon_2(\omega)$ , смещенной самое большее на  $\sim 0,25$  эВ. Экспериментальный коэффициент отражения имеет двойной пик при 2,9 и 3,14 эВ; этот дублет приписывается спин-орбитальному расщеплению. Сверх того пик, наблюдаемый на опыте, оказывается более высоким, чем рассчитанный теоретически. Это можно объяснить наличием экситонных эффектов в  $\Lambda$ -точке [156, 159, 160]. Последние, как и спин-орбитальное взаимодействие, не учитывались в расчете. Вблизи главного пика теория превосходно согласуется с опытом. Как на экспериментальной, так и на теоретической кривой для коэффициента отражения имеется плечо при 4,4 эВ. Еще одно

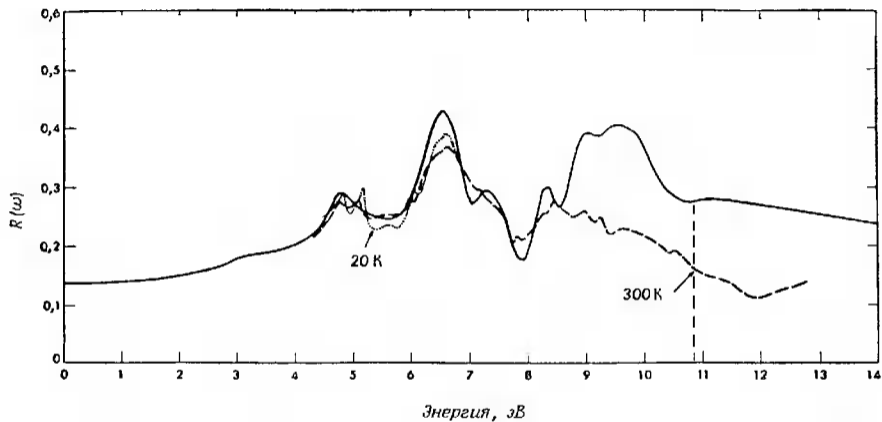
плечо появляется в теоретическом коэффициенте отражения при 5,7 эВ. На экспериментальной кривой, снятой при высокой температуре, это плечо незаметно [179], однако оно ясно видно [153, 180] вблизи 5,6 эВ при низких температурах. Выше 6 эВ на экспериментальной кривой уже не видно структуры, которая имеется на теоретической кривой для коэффициента отражения.



Фиг. 30. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, рассчитанная для ZnSe.  
Хвост  $\epsilon_2(\omega)$  начинается при 10,95 эВ.

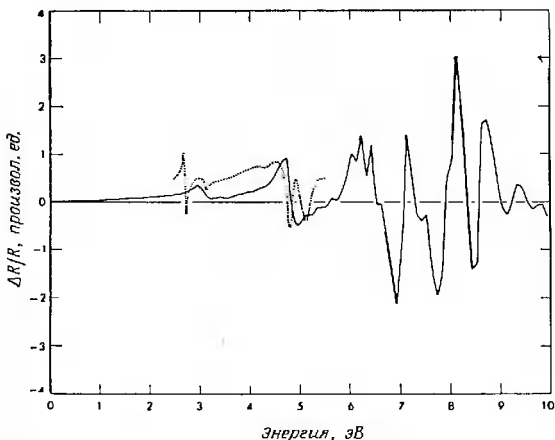
Спектр величины  $\Delta R/R$ , полученный из экспериментов по термоотражению [181], можно сравнить со спектром, полученным непосредственным дифференцированием теоретической зависимости  $R(\omega)$  (см. фиг. 28). Так как этот спектр изображает производную от коэффициента отражения, то каждый всплеск в  $R(\omega)$  получается здесь увеличенным. Все же и здесь наблюдается вполне хорошее согласие теории с опытом.

Аналогичная процедура применяется и в случае кристалла ZnSe. Пользуясь формфакторами КБ, можно вычислить дисперсионные кривые, которые оказываются в хорошем согласии



Ф и г. 31. Теоретическая (сплошная) и экспериментальные (пунктирная и точечная) кривые коэффициента отражения  $R(\omega)$  для ZnSe.  
 Экспериментальные результаты взяты из работы Ю. Петрова и М. Балканского. Хвост  $R(\omega)$  начинается при 10,85 эВ.

с экспериментальными данными. Как уже отмечалось, использование данных новых измерений и прямое сравнение экспериментальных и теоретических значений для коэффициентов отражения [153, 154, 178] привели к некоторым небольшим изменениям формфакторов (не более 0,02 ридберг). При этом



Фиг. 32. Теоретическая (сплошная) кривая  $\Delta R/R(\omega)$  и экспериментальная (точечная) кривая, полученная при измерении термоотражения [181] для ZnSe.

оказалось возможным описать и тонкую структуру коэффициента отражения. Полученные таким путем дисперсионные кривые (фиг. 29) очень близки к найденным в работе [7]. Отличия от GaAs велики вследствие большой величины антисимметричной части потенциала (см. общие замечания о кристаллах со структурой цинковой обманки).

Оптические характеристики изображены на фиг. 30—32. Как видно, теоретические кривые для коэффициента отражения и для величины  $\Delta R/R$  хорошо согласуются с опытом [178, 181]. Мы не будем углубляться в детальный анализ критических точек, как это делалось для GaAs, а лишь отметим, что такой анализ был выполнен и были идентифицированы переходы, ответственные за основные особенности оптического спектра [153, 154, 178]. Основные результаты сведены в табл. 8, в которой указаны эмпириче-

ские положения критических точек, расположение главных переходов в зоне Бриллюэна, симметрия критических точек, а также положения пиков коэффициентов отражения  $R(\omega)$ , соответствующих этим критическим точкам.

Таблица 8

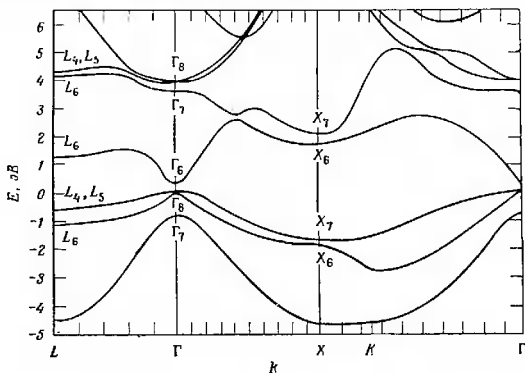
Значения энергии, симметрия критических точек и локализация (в зоне Бриллюэна) переходов, ответственных за основные пики коэффициента отражения для ZnSe [153, 154]

Положение пиков, эВ		Соответствующие критические точки		
теория	эксперимент	положение в зоне	симметрия	энергия критической точки, эВ
2,9		$\Gamma_{15} - \Gamma_1 (0, 0, 0)$	$M_0$	2,90
4,85	4,75, 5,05	$\{ L_3 - L_1 (0,5; 0,5; 0,5)$	$M_0$	4,59
	(спин-орбита)	$\{ \Lambda_3 - \Lambda_1 (0,31; 0,31; 0,31)$	$M_1$	4,73
—	6,00	$X_5 - X_1 (1, 0, 0)$	$M_0$	5,99
6,55	6,63	$\{ \Delta_5 - \Delta_1 (0,64; 0; 0)$	$M_1$	6,20
		$\{ \Sigma_2 - \Sigma_1 (0,64; 0,64; 0)$ из зоны 4	$M_2$	6,63
		в зону 5		
7,3	7,25	$\Delta_5 - \Delta_1 (0,41; 0; 0)$	$M_0$	7,06
		$\Delta_5 - \Delta_1 (0,57; 0; 0)$ из зоны 4	$M_1$	7,23
		в зону 6		
7,55	7,6	$\Sigma_1 - \Sigma_1 (0,20; 0; 0)$ из зоны 3	$M_1$	7,48
		в зону 6		
8,35	7,8	$\Gamma_{15} - \Gamma_{15} (0, 0, 0)$	Вырождена	7,84
	8,28, 8,46	Объемный эффект от окрестности точки (0,64; 0,43; 0,29) из зоны 4 в зону 6	—	8,25
9,05	8,97, 9,25	$\Lambda_3 - \Lambda_3 (0,36; 0,36; 0,36)$ из зоны 4 в зону 7	$M_1$	8,79
	(спин-орбита)	из зоны 3 в зону 6	$M_2$	
9,6	9,7	Объемный эффект от окрестности точки (0,43; 0,14; 0,07) из зоны 3 в зону 7	—	9,35

Эффекты, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием и экситонами, не принимались во внимание при вычислении  $R(\omega)$ . Есть основания полагать, что экситонные эффекты приводят к некоторым различиям в высоте пиков, особенно при низких температурах. Влияние спин-орбитального взаимодействия в ZnSe и GaAs сводится лишь к расщеплению небольших пиков в дублеты. В ряду элементов периодической таблицы, к которому относятся Ge, GaAs и ZnSe, энергия спин-орбитального расщепления составляет 0,15 ÷ 0,45 эВ в зависимости от пика. С теоретической точки зрения это очень «приятная» величина. Она

меньше ширины любой из запрещенных зон, найденных в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, так что учет этого эффекта при рассмотрении оптического спектра не является совершенно необходимым. С другой стороны, это расщепление достаточно велико, чтобы можно было использовать его для идентификации участков зоны Бриллюэна, ответственных за рассматриваемое расщепление. Так, например, в ZnSe дублет в отражении с энергиями 4,75 и 5,05 эВ связан с пиком  $\Lambda_3-\Lambda_1$ , расщепленным за счет спин-орбитального взаимодействия. Величина спин-орбитального расщепления порядка 0,3 эВ согласуется с тем, чего можно было ожидать для этой  $\Lambda$ -точки зоны Бриллюэна.

**InSb** и **CdTe**. Кристаллы InSb и CdTe относятся соответственно к соединениям типа  $A^{III}-B^V$  и  $A^{II}-B^{VI}$ . Элементы, их составляющие, находятся в том же ряду периодической таблицы,



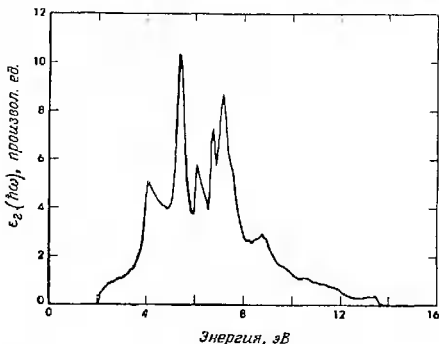
Фиг. 33. Дисперсионные кривые для InSb.

что и  $\alpha$ -Sn. По этой причине для них надо взять те же симметричные формфакторы КБ, что и для серого олова.

Поскольку в этом случае спин-орбитальное расщепление больше ( $\sim 0,6 \div 0,9$  эВ), чем в ряду германия, оно дает больший вклад в ширины щелей, расположенных вблизи основной запрещенной зоны. Соответственно энергию спин-орбитального взаимодействия надо включить в гамильтониан. Это и было сделано [163] как для InSb, так и для CdTe. На фиг. 33 приведены

дисперсионные кривые для InSb, вычисленные с учетом спин-орбитальных эффектов. Расчет производился с помощью формфакторов КБ.

Оптические характеристики рассматриваемых кристаллов методом ЭП с учетом спин-орбитального расщепления еще не

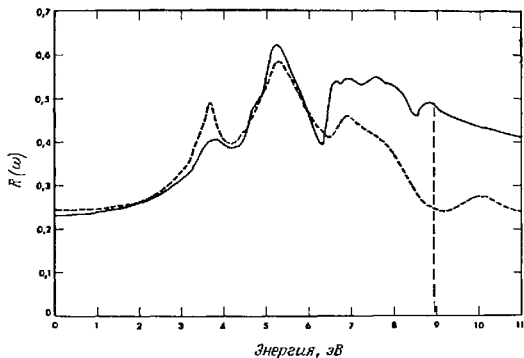


Фиг. 34. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, рассчитанная для CdTe.

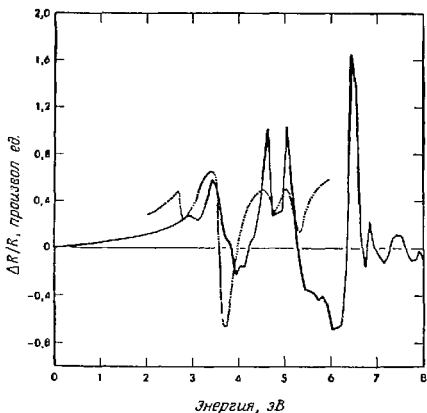
вычислялись; правда, в случае CdTe существует расчет  $\epsilon_2(\omega)$ , выполненный с помощью формфакторов КБ в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием [182]<sup>1)</sup> (фиг. 34). Было бы интересно вычислить для InSb и CdTe функцию  $R(\omega)$  и исследовать спектр поглощения этих кристаллов (с учетом спин-орбитальных эффектов) подобно тому, как это было сделано в случае GaAs и ZnSe.

**GaP и ZnS.** В периодической системе элементов галлий и цинк находятся в том же ряду, что и германий, а фосфор и сера — в ряду кремния. Это навело КБ на мысль в качестве симметричных формфакторов взять здесь средние арифметические соответствующих величин для германия и кремния. Затем антисимметричные формфакторы варьировались, дабы получить наилучшее согласие с опытом. В результате получаются

<sup>1)</sup> В работе [182] кривые  $\epsilon_2(\omega)$ , приведенные на фиг. 5, при больших энергиях проведены неправильно. Правильный график дан на фиг. 34 настоящей статьи.



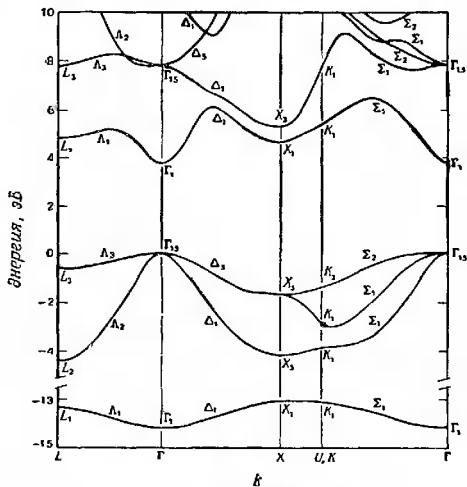
Фиг. 35. Теоретическая (сплошная) и экспериментальная (пунктирная) кривые коэффициента отражения  $R(\omega)$  для GaP. Экспериментальные результаты заимствованы из работы [179]. Хвост  $\epsilon_2(\omega)$  начинается при 8,95 эВ.



Фиг. 36. Теоретическая (сплошная) кривая  $\Delta R(\omega)/R(\omega)$  и экспериментальная (точечная), полученная при измерении термоотражения [181] для GaP.

дисперсионные кривые, с помощью которых действительно удается успешно описать ряд экспериментальных данных.

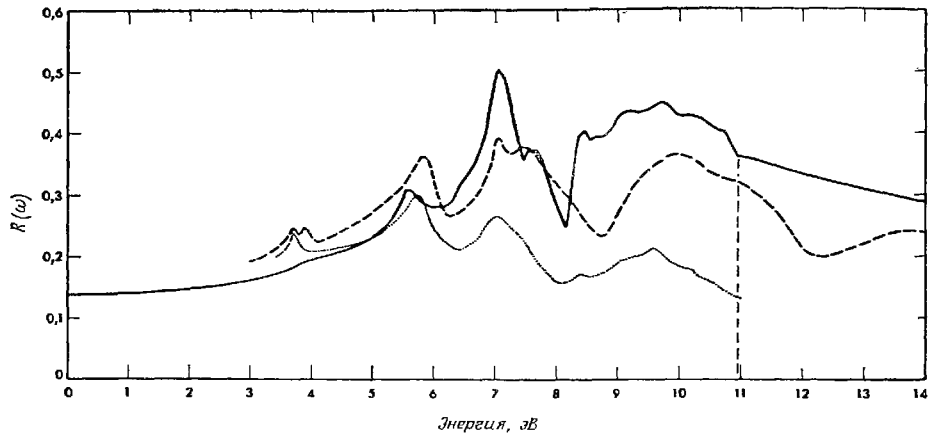
Позднее кристаллы GaP и ZnS были вновь исследованы [153, 154] тем же методом, что и GaAs и ZnSe. Мы здесь не будем останавливаться на деталях расчета, приведем лишь результирующие кривые  $R(\omega)$  и  $\Delta R/R$  для фосфида галлия (фиг. 35 и



Фиг. 37. Дисперсионные кривые для ZnS.

36; там же дано и сопоставление с опытом [179, 181]). Дисперсионные кривые для ZnS показаны на фиг. 37, а функция  $R(\omega)$  — на фиг. 38. Для сравнения на фиг. 38 приведены также две экспериментальные кривые [183, 184] для  $R(\omega)$ . Из фиг. 38 видно, что расхождения между теорией и опытом такие же, как и между результатами различных экспериментов. Спин-орбитальные эффекты в рассматриваемых кристаллах невелики (величина расщепления составляет  $\sim 0,1-0,15$  эВ); в упоминавшихся только что расчетах они не учитывались.

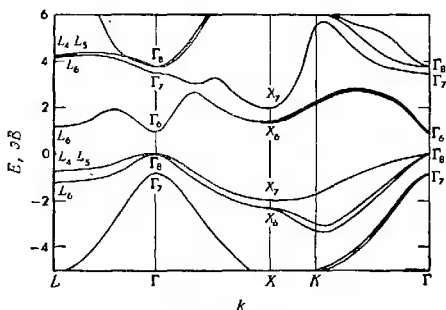
GaSb, InAs и ZnTe. Взяв среднее от потенциалов Ge и серого слова, мы получим симметричную часть потенциалов КБ для



Ф и г. 38. Теоретическая (сплошная) и экспериментальные (пунктирная и точечная) кривые коэффициента отражения  $R(\omega)$  для ZnS.

Пунктирная кривая заимствована из работы [188]; точечная — из работы [184]. Хвост  $R(\omega)$  начинается при 10,95 эВ.

GaSb, InAs и ZnTe. Подгонка антисимметричной части потенциала привела к законам дисперсии, которые в случаях InAs и ZnTe удовлетворительно согласовывались с экспериментом. Антимонид галлия, однако, оказался трудным «ребенком» — единственным из всех четырнадцати рассмотренных кристаллов. Ситуация с ним вдохновила КБ на следующее высказывание [7]: «В настоящее время неизвестно, означает ли это (трудность с GaSb)



Фиг. 39. Дисперсионные кривые для GaSb.

Вдоль направления от точки  $\Gamma$  до точки X зоны дважды вырождены. В других направлениях некоторые из расщепленных зон изображены как вырожденные, так как спин-орбитальное расщепление в этом масштабе слишком мало.

неудачу метода псевдопотенциала или необходимость иначе интерпретировать данные. Однако в любом случае формфакторы (для GaSb), возможно, нуждаются в подгонке». Имелись и другие расхождения с опытом; некоторые из них повлекли за собой новую трактовку [7, 185] оптических данных. Однако причина, по которой расхождение между теорией и опытом в случае GaSb считалось столь серьезным, была связана с расположением неудачно рассчитанных уровней энергии: неправильные результаты получались для уровней, близких к основной запрещенной зоне (в точке L, например). Мы бы не удивлялись, если бы заметные ошибки получались для переходов между сильно возбужденными состояниями (например,  $L_3-L_3$ ). Действительно, использованный в расчете потенциал не зависел от энергии, в то время как фактически некоторой энергетической зависимости псевдопотенциала следует ожидать. Все же расчет уровней, расположенных вблизи запрещенной зоны, обычно (кроме случая GaSb) приводил к неплохим результатам. К настоящему времени

структура зон в GaSb была исследована заново [186], а для привязки порога прямых и непрямых переходов ( $\Gamma_{15}-L_1$ ,  $\Gamma_{15}-X_1$ ) использовались результаты новых экспериментальных работ. Соответствующие дисперсионные кривые представлены на фиг. 39. В расчете учитывались и спин-орбитальные эффекты, поскольку в антимониде галлия они почти так же существенны, как и в антимониде индия. Величина спин-орбитального расщепления в точке  $\Gamma$  для InSb составляет  $\Delta_0 = 0,9$  эВ, а для GaSb —  $\Delta_0 = 0,8$  эВ.

Спин-орбитальные эффекты существенны также и в ZnTe ( $\Delta_0 = 0,91$  эВ). В InAs они менее велики ( $\Delta_0 = 0,41$  эВ). Со времени работы КБ на InAs, на ZnTe не исследовались заново методом ЭП.

**AlSb и InP.** При исследовании соединений AlSb и InP неправильно было бы взять псевдопотенциал одного из элементов в качестве симметричной части полного псевдопотенциала. Действительно, в соединениях типа  $A^{III}-B^V$  роли элементов III и V групп не вполне симметричны. Так, например, постоянная решетки германия равна  $a_0 = 5,66$  Å, а для InP и AlSb она составляет соответственно  $a_0 = 5,86$  Å и  $a_0 = 6,13$  Å. По этой причине симметричные формфакторы для InP были выбраны равными формфакторам для Ge — в силу близости постоянных решетки этих кристаллов. Постоянная решетки AlSb приблизительно равна средней между постоянными решетки Si и  $\alpha$ -Sn. Соответственно симметричные формфакторы были выбраны равными среднему между формфакторами Si и  $\alpha$ -Sn. Антисимметричные формфакторы по-прежнему рассматривались как параметры. В целом для этих двух материалов законы дисперсии, вычисленные в работе КБ, хорошо согласуются с опытом.

### *в. Структура вюрцита*

Некоторые полупроводниковые соединения гиа  $A^{II}-B^{VI}$  обладают структурой вюрцита. Эта структура представляет собой две вставленные одна в другую гексагональные решетки с плотной упаковкой, так что элементарная ячейка содержит четыре атома. Из кристаллов этой структуры методом ЭП исследовались ZnS [8, 187], CdS [8] и CdSe [8]. Для всех трех кристаллов были получены законы дисперсии, а для ZnS и CdSe еще и функция  $\epsilon_2(\omega)$ . Здесь рассмотрим основные методы расчета, используя в качестве прототипа сульфид цинка; кристаллы CdS и CdSe будут рассмотрены лишь вкратце.

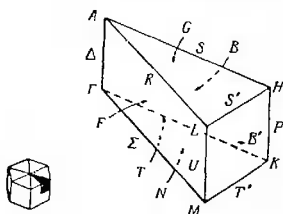
Сульфид цинка кристаллизуется в двух модификациях со структурами цинковой обманки и вюрцита; поскольку для первой из них формфакторы КБ уже были получены, первые рас-

четы для структуры вюрцита состояли в изменении масштаба формфакторов цинковой обманки так, чтобы их можно было использовать для структуры вюрцита. Переход от цинковой обманки к вюрциту связан с двумя основными изменениями: во-первых, надо изменить вектор обратной решетки в соответствии с симметрией гексагональной решетки с плотной упаковкой. Во-вторых, надо изменить структурный фактор. В результате формфакторы псевдопотенциала (которые все еще можно представить в виде суммы симметричной и антисимметричной частей [8]) в гексагональной и в кубической модификациях окажутся различными. Этот вывод очевиден; он связан с различием векторов обратной решетки, а потому и величин  $V(G)$  для кубической и гексагональной структур. Конечно можно было бы возразить, что при переходе к структуре вюрцита физические характеристики материала не могут очень уж радикально изменяться. В конце концов с точки зрения окружения данного фиксированного атома обе структуры ничем не отличаются вплоть до их третьей координационной сферы. По этой причине рассматриваемые кристаллы в действительности не так уж различны; в рамках нашей модели это отражается в значениях структурных факторов и величин  $V(G)$ . Если при некотором значении  $|G|$  структурные факторы как вюрцита, так и цинковой обманки отличны от нуля, то структурный фактор гексагональной решетки будет велик. Наоборот, он оказывается малым при тех значениях  $|G|$ , которые либо обращают в нуль структурный фактор кубической решетки, либо далеки от возможных значений вектора обратной кубической решетки.

Таким образом, задача состоит в следующем. Надо взять формфакторы для кубического кристалла  $ZnS$ , отложить на графике значения  $V(q)$  при  $q = G$  (для кубической структуры), провести через эти точки гладкую кривую и получить значения  $V(q)$  при  $q = G$  (для гексагональной структуры). В область, где потенциал отличен от нуля, т. е. где  $G^2$  (для кубической структуры)  $\leq 12$ , попадает много векторов обратной гексагональной решетки. Иначе говоря, для вюрцита появляется много формфакторов — слишком много, чтобы можно было независимо их варьировать. Фактически единственный способ «параметризовать» расчет (если этот способ вообще существует) в случае  $ZnS$  со структурой вюрцита состоит в подгонке гладкой кривой по формфакторам цинковой обманки. Например, в работе КБ величина  $V_A(222)$  была выбрана равной нулю; для интерполяции, однако, удобнее положить  $V_A(311) = V_A(222)$ .

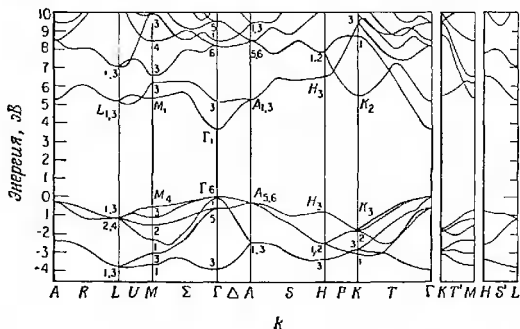
После того как структурные факторы и векторы обратной решетки изменены и формфакторы интерполированы, оставалось лишь решить получающееся секулярное уравнение. Это было сделано точно так же, как для кристаллов со структурой алмаза

и цинковой обманки; результаты оказались удивительно хорошими. Метод интерполяции формфакторов от одной кристаллической структуры к другой, ей подобной (без каких-либо подго-



Фиг. 40. Гексагональная зона Бриллюэна для структуры вюрцита.

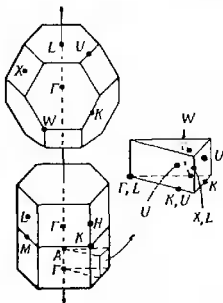
ночных параметров), действительно, позволяет получить для новой кристаллической модификации законы дисперсии, хорошо согласующиеся с опытом. Ниже рассматриваются результаты такого расчета для кристалла ZnS.



Фиг. 41. Дисперсионные кривые для гексагональной модификации ZnS.

Зона Бриллюэна для структуры вюрцита показана на фиг. 40, а законы дисперсии для гексагональной модификации ZnS — на фиг. 41. Интересно сравнить их с аналогичными кривыми для кубической модификации (фиг. 37). Бирман [189], пользуясь волновыми функциями приближения сильной связи, показал, что имеется взаимно однозначное соответствие между со-

стояниями на линии  $\Lambda$  кубической структуры и на линии  $\Delta$  гексагональной структуры (последняя линия идет от точки  $\Gamma$  к точке  $A$  и обратно к точке  $\Gamma$ ). Одну из причин этого можно пояснить, сопоставив зоны Бриллюэна. Если расположить две зоны так, чтобы одна из кубических осей  $\Lambda$  совпала по направлению с гексагональной осью  $\Delta$ , то гексагональные плоскости обеих прямых решеток окажутся параллельными. На фиг. 42 показаны ориентированные таким образом зоны и отмечены точки симметрии кубической зоны в гексагональной зоне. Правило соответствия Бирмана в обозначениях Рашбы [190] утверждает следующее: состояниям  $\Gamma_6$ ,  $L_1$  и  $L_3$  кубической структуры отвечают состояния  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$  гексагональной структуры; состояние



Фиг. 42. Сравнение зон Бриллюэна вюрцита и цинковой обманки.

Показано положение точек симметрии кубической зоны в гексагональной зоне.

$\Gamma_{15}$  кубической структуры соответствует состояниям  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_1$  гексагональной структуры. Разность энергий соответствующих уровней в наших расчетах оказывается малой. Направление  $\Lambda$  в цинковой обманке вполне аналогично направлению  $\Delta$  в структуре вюрцита.

Близкое подобие оптических спектров двух рассматриваемых структур наводит на мысль, что сходство между этими материалами выходит за рамки соответствия  $\Lambda - \Delta$ . Действительно, в наших расчетах обнаружено общее соответствие между точками симметрии кубической решетки и некоторыми точками зоны Бриллюэна гексагональной решетки.

В табл. 9 сведены данные о ширине запрещенных зон, о связанной с ними структуре функций  $\epsilon_2(\omega)$ , а также об обусловленных ею пиках экспериментально наблюдаемого коэффициента отражения [183]. Результаты расчета  $\epsilon_2(\omega)$  показаны на фиг. 43. Вклады в  $\epsilon_2$  от разных пар зон были рассчитаны по отдельности; мы обсудим их при рассмотрении структуры оптического спектра.

Как для кубического, так и для гексагонального сульфида цинка порог поглощения соответствует началу прямых переходов в точке  $\Gamma$ . Переходы происходят между состояниями  $(\Gamma_6, \Gamma_1) \rightarrow \Gamma_1$  (гекс.) и  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  (куб.).

Таблица 9

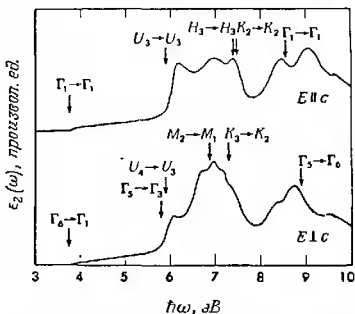
## Идентификация пиков оптического спектра гексагонального ZnS

Область	Переход	Энергия, эВ	МЭ	$\epsilon_2$ , эВ	Название
Критическая точка $M_0$	$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$	3,8	1,4 $\perp$	3,8	Щель
Критическая точка $M_0$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	3,8	1,4 $\parallel$	3,8	»
Окрестность критической точки $M_1$	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$	5,8	1,8 $\perp$	6,0	$E_1$
Окрестность критической точки $M_1$	$U_4 \rightarrow U_3$	5,9	0,7 $\perp$	6,0	$E_1$
Окрестность критической точки $M_1$	$U_3 \rightarrow U_3$	5,9	1,0 $\parallel$	6,1	$E_1$
Область вокруг перехода	$M_2 \rightarrow M_1$	6,9	1,5 $\perp$	6,7; 6,9	$E_1, E_2$
Область вокруг перехода	$K_3 \rightarrow K_2$	7,3	0,8 $\perp$	7,2	$E_2$
Большая область, включающая данный переход	$H_3 \rightarrow H_3$	7,4	2,3 $\parallel$	7,0; 7,4	$E_2$
Область вокруг перехода	$K_2 \rightarrow K_2$	7,5	1,4 $\parallel$	7,4	$E_2$
Большая область, включающая данный переход	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6$	8,9	2,6 $\perp$	8,7	$E_{1'}$
Очень большая область	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	8,6	2,1 $\parallel$	8,5; 9,0	$E_{1'}$

*Примечание.* В первом столбце указаны существенные области зоны, во втором — существенные переходы в этих областях. В третьем столбце приведены энергии переходов, в четвертом — квадраты соответствующих диагональных матричных элементов (МЭ) в относительных единицах. В случаях вырождения эти величины просуммированы по начальным и/или конечным состояниям. В пятом столбце даны энергетические положения пиков теоретически вычисленной функции  $\epsilon_2(\omega)$ , связанных с областью, указанной в первом столбце. Следует ожидать сдвига порядка 0,2 эВ и больше, поскольку при расчете  $\epsilon_2$  использовалась грубая сетка. В последнем столбце приведены названия особенностей коэффициента отражения, связанных с указанными областями и переходами.

Для кубической модификации ZnS первый большой пик величины  $\epsilon_2$ , называемый  $E_1$ - или  $\Lambda$ -пиком, связан с критической точкой  $M_1$  в направлении  $\Lambda$ . У элементов IV группы и соединений типа  $A^{III}-B^V$  критическая точка  $\Lambda$  расположена примерно посередине расстояния между точками  $\Lambda$  и  $L$ . Однако в кристаллах  $A^{II}-B^{VI}$  критическая точка лежит близко к точке  $L$ ; в результате критическая точка  $\Lambda(M_1)$  соответствует почти той же энергии, что и особенность типа  $M_0$  в точке  $L$ . В вюрците пик  $E_1$  для обеих поляризаций находится при 5,7 эВ (мы не согласны с отождествлением этого пика в работе [183], в кото-

рой он обозначается через  $E_{0r}$ ). Расчет дает пик функции  $\epsilon_2$  при примерно той же энергии. При поляризации, перпендикулярной оси  $c$ , часть пика связана с переходами вдоль направления  $\Delta$ , близкими к переходу  $\Gamma_5 - \Gamma_3$ . В точке  $\Gamma$  имеется особенность типа  $M_0$  с энергией 5,8 эВ. Той же энергии отвечает и особенность типа  $M_1$  (соответствующая критическая точка лежит примерно посередине между точками  $\Gamma$  и  $A$ ). Это согласуется с соображениями о соответствии зон. Остальная часть пика при



Ф и г. 43. Мнимая часть диэлектрической проницаемости, рассчитанная для гексагональной модификации  $ZnS$ .

перпендикулярной поляризации обусловлена переходами  $U_4 - U_3$  вдоль направления  $U$  вблизи точек  $L$  и  $M$ . На оси  $U$  на расстоянии, равном 0,6 расстояния от  $M$  до  $L$ , имеется критическая точка типа  $M_0$  с энергией перехода 5,9 эВ. Вблизи точки расположена также критическая точка типа  $M_1$ , соответствующая переходам внутри зоны по направлению к точке  $\Gamma$ . Это также согласуется с «правилами соответствия».

Для поляризации параллельной оси  $c$ , пик обусловлен переходами  $U_3 - U_3$  в несколько большей области вдоль направления  $U$  (не включающей точку  $M$ ). И в этом случае особенность типа  $M_0$  возникает при переходах с энергией 5,9 эВ вблизи точки, расположенной на оси  $U$  на расстоянии, равном 70% расстояния от точки  $M$  до  $L$ . Имеется также и особенность типа  $M_1$  в направлении к точке  $\Gamma$ . Энергия этих переходов совпадает с энергиями переходов вдоль оси  $\Delta$ . Поэтому пик не расщепляется и, в согласии с экспериментом, не обнаруживает существенной зависимости от поляризации.

Второй большой пик обозначается символом  $E_2$ . В случае кубической модификации он обусловлен особенностями типа  $M_1$  на оси  $\Delta$  и  $M_2$  — на оси  $\Sigma$ . В кристалле со структурой вюрцита на пике  $E_2$  имеется плечо ( $F_1$ ) при 6,6 эВ (только при перпендикулярной поляризации). Это плечо присутствует и в теоретически рассчитанной кривой  $\epsilon_2(\omega)$ . Оно связано с переходами на грани  $F$  зоны Бриллюэна в области, которая простирается от оси  $U$  почти на половину расстояния до оси  $\Delta$ ; на границе этой области имеется точка  $M$ . При перпендикулярной поляризации играют роль переходы  $M_4 - M_3$  и  $M_2 - M_1$  с энергиями соответственно 6,7 и 6,9 эВ, причем основной вклад обусловлен переходами  $M_2 - M_1$ . Сам пик  $E_2$  возникает вследствие переходов в большой области вокруг точки  $M$ ; вторая часть его определяется переходами, близкими к  $K_3 - K_2$ . При параллельной поляризации пик  $E_2$  обусловлен в основном переходами в широкой области вокруг точки  $H$ ; к ним добавляется небольшой вклад от переходов вдоль направления  $\Sigma$ . При перпендикулярной поляризации область вблизи точки  $H$  не дает вклада в  $\epsilon_2$  вследствие малости матричных элементов. Области вблизи точки  $K$  и вблизи особенности в точке  $H$  дают вклад во вторую часть пика  $E_2$  при параллельной поляризации. Эти соображения также согласуются с правилами соответствия.

Во всех рассмотренных переходах конечное состояние принадлежит либо первой, либо второй зоне проводимости. Более высокие зоны проводимости начинают проявляться при 8 эВ, о чем свидетельствует глубокий провал теоретически вычисленной величины  $\epsilon_2$  при этой энергии, а также провал в экспериментальном коэффициенте отражения при 8,7 эВ. Вслед за провалом расположен пик  $E_1'$ . Подробно интерпретировать его структуру трудно, ибо она определяется несколькими критическими точками. Часть структуры связана с переходами  $L_3 - L_3$ . Для вюрцита при перпендикулярной поляризации пик определяется переходами  $\Gamma_5 - \Gamma_6$  вблизи центра зоны. При параллельной поляризации пик обусловлен переходами в более широкой области в центре зоны Бриллюэна (вблизи перехода  $\Gamma_1 - \Gamma_1$ ). Имеется также пик-предшественник при 8,5 эВ, связанный с переходами  $L_3 - L_3$  и  $L_1 - L_1$ . В отражении эта структура не наблюдается. В настоящее время неясно, связано ли это с завышенными значениями матричных элементов или же с ошибкой в определении энергий переходов.

Итак, мы видим, что оптические данные для гексагональной модификации сульфида цинка можно исследовать, пользуясь псевдопотенциалом, определенным для кубической модификации того же соединения. При этом удастся точно интерпретировать большую часть пиков в спектре отражения.

Формфакторы кубической модификации сульфида и селенида кадмия ранее не были известны. Их пришлось определять [8] по оптическим данным для гексагональной модификации. Процедура расчета остается такой же, как для кубических кристаллов. Выбирается пробный набор формфакторов при значениях векторов обратной решетки, соответствующих кубической структуре, затем производится интерполяция, и результат используется для вычисления законов дисперсии электронов в гексагональной модификации. Последние сравниваются с опытом; расчет заканчивается, когда такое сопоставление дает удовлетворительные результаты. Никаких попыток воспользоваться наличием ряда индивидуальных формфакторов при исследовании гексагональной модификации не делалось. Антисимметричные части потенциала оказываются довольно большими как в сульфиде, так и в селениде кадмия. Этого и следовало ожидать, поскольку пик в отражении при больших энергиях соответствует той же или даже большей энергии, что и в сульфиде цинка, хотя постоянные решетки у CdS и CdSe больше. Законы дисперсии электронов в CdS и CdSe [8] похожи на таковые в ZnS.

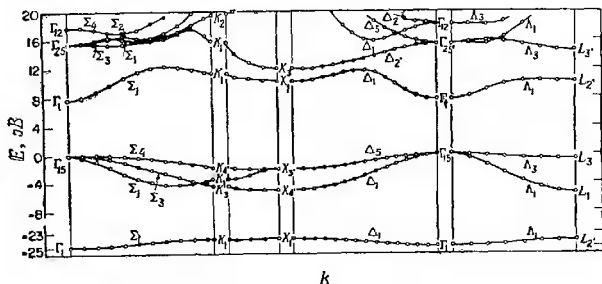
### *в. Структура каменной соли*

Структуры каменной соли и цинковой обманки весьма сходны друг с другом. Обе они основаны на гранцецентрированной кубической (г. ц. к.) решетке, однако базисы их различны: в каменной соли вторая г. ц. к. решетка смещена на половину пространственной диагонали куба, а не на одну четверть, как в цинковой обманке. Для наших целей существенно лишь изменение структурных факторов. Если поместить начало координат в один из атомных узлов, то получится вещественный структурный фактор с отличными от нуля симметричными и антисимметричными компонентами  $V_S(200)$ ,  $V_S(222)$ ,  $V_A(111)$ ,  $V_A(311)$ . Другими словами, компонента  $V_S$  отлична от нуля, когда сумма  $G_1 + G_2 + G_3$  есть четное число, а  $V_A$  — когда она нечетна.

Методом ЭП рассматривались следующие соединения со структурой каменной соли: MgO, NaCl, KCl, SnTe, GeTe и PbTe. Первые три вещества представляют собой изоляторы с широкими запрещенными зонами; у них много общих черт. Последние три — полупроводники с очень узкой запрещенной зоной. Поскольку между этими двумя группами мало общего, мы рассмотрим их по отдельности.

**MgO, NaCl и KCl.** На первый взгляд применение метода ЭП к этим веществам кажется неправомерным. Действительно, речь идет здесь о классических изоляторах с широкими запрещенными и узкими разрешенными зонами. Отнюдь не очевидно, что

в рамках метода псевдопотенциала с разложением волновой функции по плоским волнам удастся описать поведение электронов в этих узких зонах. Тем не менее метод все же работает и дает дисперсионные кривые, хорошо согласующиеся с опытом. Некоторые осложнения возникают при сравнении с опытом теоретических значений  $\epsilon_2(\omega)$ . В первую очередь это связано с экситонными эффектами<sup>1)</sup>. Усложнение структуры спектра вблизи



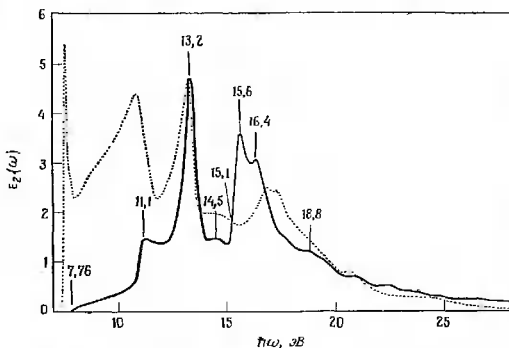
Фиг. 44. Дисперсионные кривые для MgO.

экситонных пиков существенно изменяет форму линии и в некоторых областях спектра затрудняет детальное сравнение теории с опытом. В случае окиси магния ситуация еще не слишком плоха; она ухудшается при переходе к хлористому натрию и становится совсем скверной у хлористого калия. И все же результаты, полученные для этих трех кристаллов, и основанную на них трактовку оптических данных следует рассматривать как одно из самых выдающихся достижений метода ЭП. Для MgO были проделаны два расчета по методу ЭП. В первом из них [191] был изучен спектр отражения вплоть до энергии 14,5 эВ. В дальнейшем интервал энергий, в котором производились измерения коэффициента отражения, был расширен до 28 эВ [192] и соответственно были выполнены более полные расчеты с применением метода ЭП [159]. В дополнение к расчету законов дисперсии в широком диапазоне энергий были рассчитаны и некоторые оптические характеристики в области от 7 до 28 эВ.

На фиг. 44 для нескольких направлений симметрии изображена зонная структура окиси магния и приведена для полноты

<sup>1)</sup> Видимо, в кристаллах этого типа весьма существенными могут оказаться и полярионные эффекты, коль скоро речь идет об областях, прилегающих к границам запрещенной зоны. — Прим. ред.

самая низшая зона, хотя в этих расчетах она определяется неточно. Поскольку оптические спектры, рассматриваемые в этой работе, связаны с переходами между верхними валентными зонами и нижними зонами проводимости, неточность в определении нижней валентной зоны не влияет на результат вычисления  $\epsilon_2$ . Верхний край валентной зоны и дно зоны проводимости соответствуют точке  $\Gamma$ , так что порог поглощения обусловлен



Фиг. 45. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\text{MgO}$ .  
 Оплошная кривая — расчет с матричными элементами, вычисленными на псевдоволновых функциях. Пунктирная кривая — экспериментальная.

прямыми переходами. В работах [159, 191, 192] изучались экситонные линии, связанные с этим порогом поглощения. Форму линии удалось описать функцией Лоренца, при этом для ширины запрещенной зоны было получено значение 7,77 эВ. Теоретическое значение энергии перехода  $\Gamma_{15} - \Gamma_1$  составляет 7,76 эВ, а соответствующая критическая точка относится к типу  $M_0$ . Это изображено на теоретической кривой для  $\epsilon_2(\omega)$  (фиг. 45); значения энергий переходов приведены в табл. 10.

Пик вблизи 11 эВ обусловлен переходами  $L_3 \rightarrow L_2$  и  $L_3 \rightarrow L_1$  между зонами 3  $\rightarrow$  5 и 4  $\rightarrow$  5. На кривой  $\epsilon_2(\omega)$  этим переходам соответствуют критические точки типа  $M_0$  и  $M_1$ . При сравнении теории с экспериментом оказывается (см. фиг. 45), что положение этого пика хорошо согласуется с опытом, а высота — плохо. В этом состоит наиболее существенное расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями  $\epsilon_2(\omega)$ . Если бы теоретический  $\Lambda$ -пик был выше, то область от 7,77 до 11,0 эВ

оказалась бы «заполненной» и кривые выглядели бы более сходными. И в этом случае причина расхождения теории с опытом не вполне ясна. Скорее всего она связана (как уже отмечалось ранее) с увеличением высоты экспериментального пика за счет экситонных эффектов (в расчете  $\epsilon_2$  последние не учитывались).

Таблица 10

Идентификация главных пиков оптического спектра MgO в сравнение их теоретически рассчитанных и измеренных энергий

Главные межзонные переходы	Энергия, эВ	
	теория	эксперимент
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	7,76	7,77
$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1 \text{ (10,8)} \\ L_3 \rightarrow L_{2'} \end{array} \right.$	11,1 (пик)	10,8 (пик)
$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_5 \rightarrow \Delta_1 \\ \Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1 \text{ (13,3) (4} \rightarrow 5) \end{array} \right.$	13,2 (пик)	13,2 (пик)
$L_3 \rightarrow L_{3'}$	15,2	15,7
$\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$	15,7 (пик)	16,8 (пик)
$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_3$	16,2 (пик)	17,4 (пик)
$\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1 \text{ (4} \rightarrow 6)$	19	20,5

Пик, расположенный вблизи 13,2 эВ, определяется переходами между зонами  $4 \rightarrow 5$  и  $3 \rightarrow 5$  вдоль направления  $\Delta$  и между зонами  $4 \rightarrow 5$  вдоль оси  $\Sigma$ . Основные критические точки суть точка  $M_1$  на линии  $\Delta$  и точка  $M_2$  на линии  $\Sigma$ . В начале пика (при 12,35 эВ) имеется еще критическая точка  $M_0$ , отвечающая переходам  $X_{5'} \rightarrow X_1$ .

Весьма интересно отсутствие структуры между 14 и 15 эВ. Этот интервал энергий расположен в промежутке между областью межзонных переходов  $4 \rightarrow 5$  и  $3 \rightarrow 5$ , с одной стороны, и областью переходов с участием более низких валентных зон и более высоких зон проводимости — с другой. Есть, однако одно исключение: переход  $X_{5'} \rightarrow X_3$  между зонами  $4 \rightarrow 6$  соответствует энергии 14,02 эВ, приходящейся на начало области «провала». Этот переход связан лишь со слабой особенностью типа  $M_0$ , и на экспериментальной кривой  $\epsilon_2(\omega)$  мы связываем его с областью вблизи 14 эВ.

Выше 15 эВ структура спектра поглощения,  $\epsilon_2$ , оказывается сложной. В этой области рассчитанные значения энергии наиболее существенных переходов расходятся с опытом примерно на 1 эВ; кроме того, ширина пиков у экспериментальных кривых больше, чем у теоретических. Это может объясняться влиянием

копечности времени жизни. Даже с учетом этих расхождений мы считаем согласие теории с опытом превосходным, поскольку вся рассмотренная нами область энергий охватывает примерно 21 эВ.

На экспериментальной кривой  $\epsilon_2(\omega)$  видны «двойной пик» в области 15,5—18 эВ и более мелкая структура на низко- и высокоэнергетическом краях этой области. Аналогичная структура видна и на теоретической кривой  $\epsilon_2$  в области 15,2—17 эВ. Как и в случае кристаллов со структурой цинковой обманки и вюрцита, вклад в величину  $\epsilon_2$  в этой области определяется несколькими критическими точками. Мы остановимся только на наиболее сильных особенностях. Следует с самого начала подчеркнуть, что согласие между теорией и опытом в этой области исчезает при малейших изменениях потенциала.

При энергиях выше 15 эВ теоретическая кривая  $\epsilon_2(\omega)$  растет круче экспериментальной ( $\sim 5,5$  эВ). Видимо, теория дает здесь несколько меньшее расстояние между критическими точками, чем следовало бы. Структура начинается с критических точек типа  $M_0$ , соответствующих переходам  $L_3 \rightarrow L_3'$  при 15,2 эВ и  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25'}$  и при 15,43 эВ, и с точки  $M_1$ , связанной с переходом  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  при 15,35 эВ. Особенности типа  $M_0$  проявляются сильнее, поскольку они обусловлены переходами между дважды ( $L$ ) и трижды ( $\Gamma$ ) вырожденными зонами.

Большой вклад в теоретическое значение  $\epsilon_2$  дают переходы между 4-й и 6-й зонами в области вблизи 15,6 эВ. Здесь имеются критические точки, обусловленные переходами  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_2'$  и  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$  вблизи точки  $\Gamma$ , однако вклад области вблизи этих двух критических точек мал. Основной вклад определяется более широкой областью зоны Бриллюэна. В противоположность этому для переходов  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_2'$  между 3-й и 6-й зонами при 15,38 эВ основной вклад определяется областью вблизи критической точки. Две другие критические точки, которые играют роль в этой области, соответствуют переходам  $L_1 \rightarrow L_2'$  ( $2 \rightarrow 5$ ) при 15,59 эВ и  $\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$  при 15,66 эВ.

Второй пик в рассматриваемой паре связан с переходами между дважды вырожденными зонами  $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$ . Соответствующие критические точки принадлежат к типам  $M_2$  и  $M_3$ . Сильная особенность типа  $M_3$ , отвечающая переходам  $4 \rightarrow 7$ , способствует уплощению пика в этой области. Структура при 16,4 и 16,6 эВ обусловлена переходами  $4 \rightarrow 7$  и  $3 \rightarrow 7$ . В первый из этих пиков дают вклад критические точки типа  $M_3$  (переходы  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_2$  и  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ ); во второй — области вблизи направлений  $\Delta$  и  $\Sigma$ .

Экспериментальная кривая  $\epsilon_2$  в этой области спадает менее резко, чем теоретическая. Главную роль здесь играют переходы  $X_4' \rightarrow X_3$  и  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  при 16,9 и 17,01 эВ.

Выше 17 эВ на экспериментальной кривой  $\epsilon_2(\omega)$  не наблюдается существенной структуры, за исключением всплеска вблизи 20,5 эВ. Тем не менее значение  $\epsilon_2$  в области 18—20 эВ еще достаточно велико. Возможно, что здесь существует структура, которую еще не удалось разрешить. Небольшой пик вблизи 20,5 эВ определяется переходами 4—7 вблизи точки  $K$  и переходами 3—7 вблизи точки  $W$ .

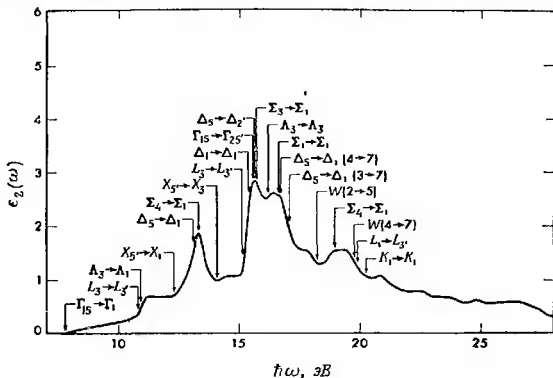
Функция  $\epsilon_2(\omega)$  использовалась для определения  $\epsilon_1(\omega)$  с помощью соотношения Крамерса — Кроннга, после чего была рассчитана функция  $\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$ . Последняя определяется в основном плазмонами. Энергия плазмона, вычисленная из условия  $\epsilon_1(\omega) = 0$ , оказалась равной 23,6 эВ, в то время как опыт дает 22,2 эВ. Это расхождение (на 1,4 эВ) может быть связано со способом обрыва хвоста функции  $\epsilon_2(\omega)$  при высоких энергиях.

Поскольку расчет функции  $\epsilon_2(\omega)$  включает в себя, в частности, и вычисление сил осцилляторов с помощью псевдоволновых функций, поучительно выполнить его и в предположении о постоянстве матричных элементов импульса. При этом будет видно, в какой мере фактически существенно вычислять названные матричные элементы с псевдоволновыми функциями. Обычно кривая  $\epsilon_2(\omega)$ , вычисленная с постоянными матричными элементами, имеет более сложную структуру. Дело в том, что иногда учет зависимости матричных элементов от частоты приводит к исчезновению структуры, если последняя связана с запрещенными или почти запрещенными переходами. На фиг. 46 изображена кривая  $\epsilon_2(\omega)$  для окиси магния, вычисленная с помощью постоянных матричных элементов, и отмечено положение ряда важных критических точек. Видно, что число их велико. Сравнение фиг. 46 с фиг. 45 дает представление о влиянии матричных элементов, рассчитанных с псевдоволновыми функциями. Как пример дополнительной структуры, которую можно увидеть в оптическом спектре на фиг. 46, соответствующей постоянным матричным элементам, можно указать на более заметную, чем на кривой фиг. 45, структуру кривой  $\epsilon_2(\omega)$  в области 18—20 эВ. Фактически на фиг. 45 можно усмотреть лишь намек на такую структуру. Если бы теоретически рассчитанные матричные элементы были неточны или если бы невысокие пики были увеличены за счет экситонных эффектов, то часть структуры, отсутствующей на фиг. 45, но проявляющейся на фиг. 46, можно было бы наблюдать.

Для NaCl были выполнены некоторые предварительные вычисления с потенциалом, экстраполированным по данным для других материалов. Например, симметричные формфакторы впервые были получены интерполяцией потенциала кремния (находящегося в том же ряду периодической таблицы элементов) к постоянной решетке NaCl, антисимметричная часть —

интерполяцией антисимметричных формфакторов окиси магния. При этом получаются законы дисперсии и оптический спектр, весьма похожие на те, что были ранее вычислены для окиси магния.

Когда спектр NaCl был измерен в широкой области частот [193], оказалось, что он действительно напоминает спектр MgO.



Фиг. 46. Мнимая часть диэлектрической проницаемости MgO. Расчет с постоянными матричными элементами.

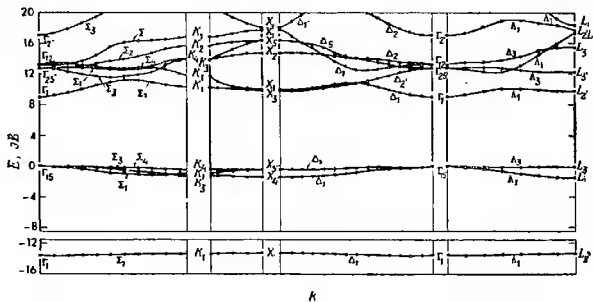
Экспериментальные данные использовались затем [194, 195] для более точной подгонки формфакторов — вплоть до совпадения основной структуры на кривых  $\epsilon_2(\omega)$ . Симметричные части полученных таким образом формфакторов с точностью до  $\sim 0,01$  ридберга совпали с результатами интерполяции потенциала Si. Антисимметричные формфакторы не совпали с величинами, интерполированными по MgO. В частности, компонента  $V_A(311)$  оказалась отрицательной. Это можно объяснить следующим образом: начало координат было совмещено с металлческим ионом; поэтому структурный фактор иона галогена оказался равным  $-1$ , т. е.

$$V_A(G) = \frac{1}{2} [V_{Na}(G) - V_{Cl}(G)]. \quad (19.1)$$

Вид формфактора при больших волновых числах  $G$  отражает степень локализации потенциала; поскольку в щелочно-галогидных соединениях валентные электроны расположены вблизи

иона галогена, они подвержены действию большого потенциала, создаваемого этим ионом. В результате оказывается, что при больших значениях  $G$  величина  $V_{Cl}(G)$  превышает  $V_{Na}(G)$  и компонента  $V_A(G)$  становится отрицательной.

Дисперсионные кривые, вычисленные методом ЭП, изображены на фиг. 47. В целом эта картина сходна с зонной структурой  $MgO$ , но энергии переходов несколько отличаются; так, переходу  $\Gamma_{15} - \Gamma_1$  в  $MgO$  отвечает энергия 7,77 эВ, а в  $NaCl$  —



Фиг. 47. Дисперсионные кривые для  $NaCl$ .

8,97 эВ. Вторым существенным отличием  $NaCl$  от  $MgO$  является более слабая зависимость энергии от волнового вектора. Однако главное отличие состоит в относительном понижении верхних зон проводимости (зоны 6—10). Эти зоны содержат вклад  $d$ -состояний, и они опускаются относительно  $s$ -уровней, лежащих немного ниже уровня  $X_1$ . Вывод об именно таком расположении зон трудно проверить экспериментально. Нижняя валентная зона приведена на фиг. 47 для полноты; как и раньше, здесь нельзя ожидать, что она рассчитана точно. В табл. 11 сопоставлены значения энергии, при которых теоретически рассчитанная [194, 195] и измерения на опыте [193] функция  $\epsilon_2(\omega)$  имеет заметную структуру. В целом согласие с опытом здесь вполне хорошее. Однако осложнения с экситонным усилением пиков, встретившиеся уже для окисл магния, в этом случае оказываются несколько большими [194, 195]. Вероятно, это связано с тем, что малая статическая диэлектрическая проницаемость  $NaCl$  ( $\epsilon_0 = 9,8$  для  $MgO$  и 5,9 для  $NaCl$ ) приводит к большей энергии связи экситона. Например, вблизи края запрещенной зоны энер-

Таблица 11

Сопоставление значений энергии для NaCl, при которых теоретически рассчитанная и измеренная на опыте функции  $\epsilon_2(\omega)$  имеют заметную структуру, и идентификация этой структуры

Заметные межзонные переходы	Энергия, эВ	
	теория	эксперимент
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	8,97	8,967
$L_3 \rightarrow L_{2'}$	9,86	$9,5 \pm 0,3$
$\Delta_3 \rightarrow \Delta_1$	10,29	$10 \pm 0,3$
$X_{5'} \rightarrow X_3$	10,34	
$X_{5'} \rightarrow X_1$	10,42	10,5
$\Delta_6 \rightarrow \Delta_1$	11,07	$11 \pm 0,2$
$\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$	11,32	$11,4 \pm 0,2$
$L_3 \rightarrow L_{3'}$	12,26	12,26 (пик)
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25'}$	12,68	$13 \pm 0,3$

гия связи экситона в окиси магния составляет 0,1 эВ, а в хлористом натрии 1,0 эВ.

В работе [195] вычислялась плотность состояний в зоне проводимости; результаты сравнивались с данными [196] по поглощению света при высоких энергиях. На эти данные решающее влияние оказывают высокоэнергетические переходы между состояниями полного остова и состояниями зоны проводимости. Возникающий здесь спектр в известной мере отражает плотность состояний в зоне проводимости, модулированную матричными элементами, определяющими интенсивность указанных выше переходов. Анализ этих данных [195] с точки зрения плотности состояний в зоне проводимости, дополненный некоторыми соображениями о величине матричных элементов, позволяет идентифицировать большую часть наиболее важных пиков.

В случае хлористого калия отправной точкой при выборе симметричной части формфакторов послужил набор величин, полученных интерполяцией среднего между значениями формфакторов для NaCl и Ge к постоянной решетки KCl. Для определения антисимметричной части интерполировались соответствующие формфакторы окиси магния. Затем эти формфакторы корректировались до совпадения энергий перехода  $\Gamma_{15} - \Gamma_1$  с известным для KCl экспериментальным ее значением (8,69 эВ). После этого уже можно было вычислить весь спектр  $\epsilon_2(\omega)$ . Он оказался очень близким к спектру NaCl. Однако экспериментальные спектры совершенно различны! Анализ спектра показывает, что это затруднение связано с наличием состояний *d*-типа в зоне проводимости. Чтобы добиться согласия с опытом,

оказалось необходимым дополнительно сдвинуть эти уровни в сторону меньших энергий. Этой особенности хлористого калия не приходится удивляться. Действительно, валентные электроны KCl — это  $4s$ -электроны иона  $K^+$  и электроны оболочек  $(3s)^2(3p)^5$  иона Cl. Состояния остова в KCl принадлежат в основном к  $s$ - и  $p$ -типу, поэтому для валентных  $s$ - и  $p$ -состояний происходит полная компенсация. Однако для состояний  $d$ -типа в зоне проводимости такой компенсации нет и, следовательно, их нельзя рассматривать на равных правах с состояниями  $s$ - и  $p$ -типа в той же зоне. В случае NaCl это не вызывает существенных затруднений: принимая во внимание расположение атомных энергетических уровней натрия, можно думать, что  $d$ -состояния будут лежать значительно выше  $3s$ - и  $3p$ -состояний. В атоме калия, однако, дело обстоит иначе и соответственно состояния  $d$ -типа в зоне проводимости должны располагаться несколько ниже по энергии. Таким образом, следует ожидать, что в кристалле KCl уровни  $d$ -типа в зоне проводимости сдвинутся вниз.

Простой метод справиться с  $d$ -состояниями состоит в том, чтобы ввести в гамильтониан дополнительный нелокальный псевдопотенциал, действующий только на них. Этот псевдопотенциал должен содержать только  $d$ -компоненту; псевдогамильтониан теперь можно записать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{NL}(\mathbf{r}), \quad (19.2)$$

где первые два слагаемых в (19.2) совпадают с обычным псевдогамильтонианом, а третье описывает нелокальный псевдопотенциал  $V_{NL}$ . Последний можно записать в виде [43, 195]

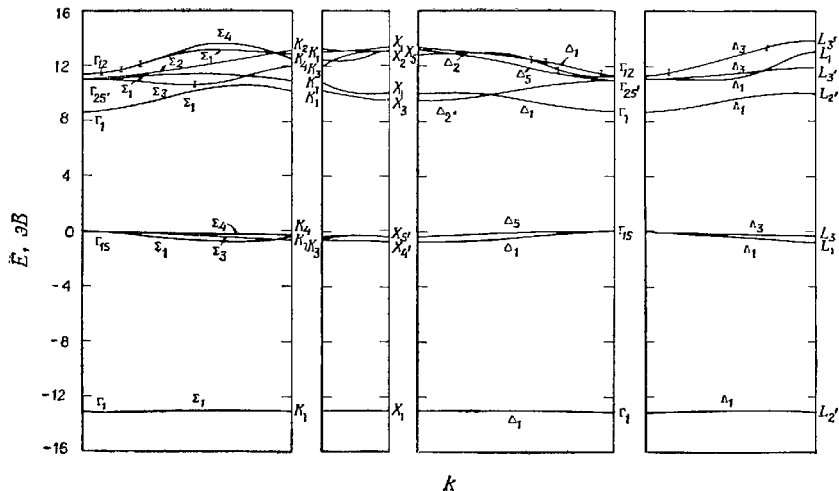
$$V_{NL} = \sum_{R_j} V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) P_2^l P_2^r. \quad (19.3)$$

Через  $P_2^l$  и  $P_2^r$  здесь обозначены проекционные операторы, которые при вычислении матричных элементов действуют на волновые функции, стоящие соответственно слева и справа. При этом оператор  $P_2^r$  выделяет только компоненту волновой функции с  $l=2$ . Через  $\mathbf{R}_j$  в формуле (19.3) обозначен вектор прямой решетки; далее

$$\begin{aligned} V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) &= A_2 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| \leq R_s, \\ V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) &= 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| > R_s, \end{aligned} \quad (19.4)$$

где  $A_2$  — глубина прямоугольной ямы. Эта величина рассматривается как параметр, а радиус ямы  $R_s$  определяется размером иона  $K^+$ .

Матричные элементы псевдопотенциала  $V_{NL}$  вычисляются с помощью разложения по плоским волнам описанного выше типа. Их надо добавить к матричным элементам локального



Фиг. 48. Дисперсионные кривые для КС1.  
 Вертикальные черточки—возможные погрешности, связанные с плохой сходимостью рядов.

псевдопотенциала только для состояний первой группы, т. е. для плоских волн с энергией  $E < E_1$ , которые не рассматриваются по теории возмущений. Добавление этого второго потенциала приводит к ухудшению сходимости результатов для законов дисперсии в зонах КС1. Так, при выборе  $E_1 = 16,1$  и  $E_2 = 38,1$  точность расчета энергии в точках  $\Gamma$ ,  $X$  и  $L$  не превышает  $\sim 0,1$  эВ. Указанному выбору соответствовала матрица 65-го порядка, что уже приближается к максимальному экономически допустимому размеру. Поэтому в случае КС1 пришлось довольствоваться точностью  $\sim 0,1$  эВ.

Вычисленные таким путем дисперсионные кривые изображены на фиг. 48. Они в известной мере похожи на соответствующие кривые для хлористого натрия. В обоих случаях плоские валентные зоны почти одинаковы, а порог межзонных переходов соответствует точке  $\Gamma$ . Тем не менее сдвиг энергии состояний  $d$ -типа приводит к существенным различиям. В частности, состояние  $X_3$  в КС1 опускается и оказывается на 0,5 эВ ниже состояния  $X_1$ . Фактически в  $X_3$  расположен наименьший после точки  $\Gamma_1$  минимум зоны проводимости КС1. Есть мнение [195], что температурная зависимость пиков функции  $\epsilon_2(\omega)$  вблизи 10,0 эВ в КС1 связана с экситоном, возникающим у этой точки. Важнейшие межзонные переходы в КС1 указаны в табл. 12; сравнение с опытом проводится на основе вычисления функции  $\epsilon_2(\omega)$  [195].

Таблица 12

Идентификация главных пиков оптического спектра КС1 и сравнение их теоретически рассчитанных и измеренных энергий

Главные межзонные переходы	Энергия, эВ-	
	теория	эксперимент
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	8,69	8,69
$X_{5'} \rightarrow X_3$	10,06	9,9
$L_3 \rightarrow L_{2'}$	10,08	9,0
$\Delta_3 \rightarrow \Delta_1$	10,14	9,2
$X_{5'} \rightarrow X_1$	10,52	10,9
$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$	10,44	11,1
$\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$	10,93	10,4
$L_3 \rightarrow L_{3'}$	12,13	11,2
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{25'}$	11,45	11,6

Следует подчеркнуть несколько моментов. Учет нелокального псевдопотенциала в КС1 оказывается весьма существенным. Без него спектр  $\epsilon_2(\omega)$  был бы похож на спектр NaCl. Так, например, в кристалле КС1 экситонные уровни в точке  $X_3$  были бы несоместимы с законами дисперсии, рассчитанными с помощью

только локального псевдопотенциала. Более того, величина нелокального потенциала, определяемая по экспериментальным данным для хлористого калия, оказывается такой же, как и полученная для металлического калия по данным о поверхности Ферми [43]. Это очень обнадеживающий факт. Наконец, если из результатов для  $KCl$  и  $NaCl$  попытаться извлечь сведения о псевдопотенциале самого хлора, то они оказываются почти идентичными для обоих кристаллов. Это также обнадеживает.

**SnTe, GeTe и PbTe.** В последние годы большое внимание уделяется соединениям типа  $A^{IV}-B^{VI}$ . Дело в том, что некоторые из кристаллов этой группы обладают весьма экзотическими свойствами (сегнетоэлектричество, сверхпроводимость). Несмотря на несколько прекрасных экспериментальных работ, выполненных с использованием эффекта Шубникова — де Гааза, оптической и туннельной спектроскопии и других методов, многие вопросы, касающиеся структуры электронных зон и поверхности Ферми этих материалов, еще не разрешены.

Первый расчет методом ЭП, выполненный для этой группы кристаллов, относился к кристаллу SnTe [197]. Этот расчет использовался для исследования оптических свойств SnTe. Поскольку спин-орбитальные эффекты не учитывались, определить взаимное расположение уровней вблизи грани запрещенной зоны оказалось невозможным. По той же причине не удалось ни исследовать детали строения поверхности Ферми, ни вычислить малые энергии расщепления зон вблизи запрещенной зоны. Так, например, предполагалось [198], что порядок расположения уровней энергии у вершины валентной зоны и у дна зоны проводимости меняется на обратный при переходе от SnTe к PbTe. Для проверки таких предположений расчет зонной структуры надо производить с учетом спин-орбитального взаимодействия. Это и было сделано для SnTe [199, 200], GeTe [199, 200] и PbTe [200]. Предполагалось, что все три кристалла кубические (фактически в GeTe имеет место переход от гранцентрированной кубической к гранцентрированной ромбической модификации, однако изменения, с этим связанные, невелики и здесь не учитываются).

Спин-орбитальные эффекты описывались в рамках модели, предложенной Вейсцем [71] для белого олова и модифицированной в работе [163] для  $\alpha$ -Sn, InSb и CdTe. Для гомеопольного кристалла матричные элементы полного псевдогамильтониана в представлении плоских волн с учетом спин-орбитального взаимодействия имеют вид

$$\mathcal{H}_{k's', ks} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{k'k} \delta_{s's} + \\ + S(k - k') [V(|k' - k|) \delta_{s's} - i\lambda_1 (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \sigma_{s's}]. \quad (19.5)$$

Здесь  $S$  — структурный фактор,  $V$  — обычный псевдопотенциал,  $\sigma$  — спиновые матрицы Паули. Последнее слагаемое в правой части (19.5) описывает спин-орбитальное взаимодействие, связанное с  $p$ -электронами атомного остова. Мы оставляем здесь только спин-орбитальное взаимодействие между электронами остова. Действительно, средняя энергия его на несколько порядков превышает соответствующие матричные элементы, вычисленные только с плоскими волнами или с плоскими волнами и волновыми функциями остова. В этом случае величина  $\lambda_1$  по существу представляет собой произведение двух интегралов перекрытия  $B_{nl}(k)$  и  $B_{nl}(k')$ , умноженное на подгоночный численный параметр. Для вычисления указанных интегралов в качестве радиальных функций остова используются табулированные волновые функции Хартри — Фока — Слэтера. Желая обобщить модель Вейсса на случай бинарных соединений, удобно разбить  $\lambda_1$  на симметричную,  $\lambda^S$ , и антисимметричную,  $\lambda^A$ , части подобно тому, как это делается для формфакторов псевдопотенциала. Тогда выражение (19.5) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{k's', ks} = & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{k'k} \delta_{s's} + \\ & + S^S(k - k') [V^S(|k - k'|) \delta_{ss'} - i\lambda^S(\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \sigma_{s's}] + \\ & + iS^A(k - k') [V^A(|k - k'|) \delta_{s's} - i\lambda^A(\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \sigma_{s's}], \end{aligned} \quad (19.6)$$

где  $S^S$  и  $S^A$  суть симметричная и антисимметричная части структурного фактора<sup>1)</sup>. Энергии расщепления в кристалле можно оценить по атомным данным. Тогда для энергий спин-орбитального расщепления валентной зоны в точке  $\Gamma$  можно принять 0,98, 0,77 и 1,09 эВ для SnTe, GeTe и PbTe соответственно. Численные параметры  $\lambda^S$  и  $\lambda^A$  выбраны так, чтобы получить нужные значения расщеплений в точке  $\Gamma$ , отношения их выбрали в соответствии с аналогичными отношениями для атомов двух типов.

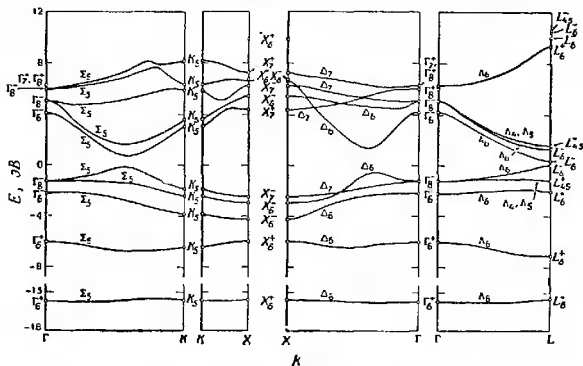
Потенциалы были выбраны следующим образом. Для SnTe берется исходный набор симметричных формфакторов, использованных в предыдущих расчетах по методу ЭП [197]. Два антисимметричных формфактора подгоняются под значения нескольких основных энергий расщепления. Затем слегка корректируются симметричные формфакторы так, чтобы получить еще более близкое совпадение с экспериментальными данными об

<sup>1)</sup> Это разделение строго оправдано только, если в соединениях типа  $IV^{VI} - V^{VI}$  зависимость интегралов перекрытия,  $B_{nl}(k)$ , от  $k$  одна и та же для элементов IV и VI групп. В случаях SnTe, GeTe и PbTe эти интегралы близки, так что для описания зависимости  $\lambda^S$  и  $\lambda^A$  от  $k$  с хорошим приближением можно взять просто среднее их значение.

энергиях расщепления. Для GeTe в качестве исходного набора формфакторов были взяты средние значения между формфакторами Sb и As. Последние восстанавливались по симметричным и антисимметричным формфакторам работы КБ для InSb и GaAs (с учетом масштабных множителей, отражающих изменение постоянной решетки). После выбора исходных формфакторов они слегка варьировались, дабы получить наблюдаемые значения ширины некоторых запрещенных зон. В случае PbTe формфакторы были получены несколько иным методом. Именно, в качестве первой попытки мы просто интерполировали формфакторы SnTe к постоянной решетки PbTe и попытались выяснить, можно ли таким путем объяснить инверсию зон в точке  $L$  при переходе от SnTe к PbTe. В кристалле SnTe максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости отвечают состояния  $L_6^-$  и  $L_6^+$ , причем ширина запрещенной зоны составляет  $L_6^+ - L_6^- = 0,33$  эВ. Тщательные измерения дают для нее значение 0,3 эВ при 4,2 К. Переходя к параметрам для PbTe, находим, что уровни  $L_6^-$  и  $L_6^+$  смещаются друг к другу примерно на 0,08 эВ каждый, однако порядок расположения зон не изменится. Инверсия их произошла бы, если бы мы взяли несколько меньшее значение для начальной ширины запрещенной зоны SnTe. Окончательные формфакторы PbTe были выбраны так, чтобы ширина запрещенной зоны в точке  $L$  равнялась  $L_6^- - L_6^+ = 0,18$  эВ. Отличие этих формфакторов от интерполированных значений формфакторов SnTe невелико; при этом оно согласуется с различием между псевдопотенциалами свинца и олова, рассчитанными Ашмалу и Хейне [47, 76]: первый при малых значениях  $G$  более отрицателен, чем второй. Таким образом, мы приходим к выводу, что инверсия зон в точке  $L$  обусловлена как изменением постоянной решетки, так и различием кристаллических псевдопотенциалов свинца и олова.

Дисперсионные кривые для кристаллов SnTe, GeTe и PbTe показаны на фиг. 49—51. Для всех трех кристаллов максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены вблизи точки  $L$ . Значения ширины запрещенной зоны в точке  $L$  в SnTe и PbTe были указаны выше; в GeTe мы имеем  $L_6^+ - L_6^- = 0,23$  эВ, что согласуется с величиной 0,2 эВ, полученной с помощью туннельных экспериментов. В валентных зонах SnTe и PbTe имеются вторые максимумы на оси  $\Sigma$  (судя по фиг. 50, могло бы показаться на первый взгляд, что так же обстоит дело и в GeTe). Имеются экспериментальные указания на существование вторых максимумов в валентных зонах этих двух кристаллов, причем ось  $\Sigma$  оказывается возможным местом их локализации [197]. В SnTe и PbTe вторые максимумы расположены ниже первого (в точке  $L$ ) соответственно на 0,15 эВ и 0,3 эВ.

В целях интерпретации оптических спектров рассматриваемых кристаллов для них были вычислены мнимые части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$ . Согласно с экспериментом оказалось довольно хорошим. Результаты близки к полученным в работе [197]. В кристаллах SnTe и GeTe наблюдается переход в сверхпроводящее состояние; недавно была вычислена [199]

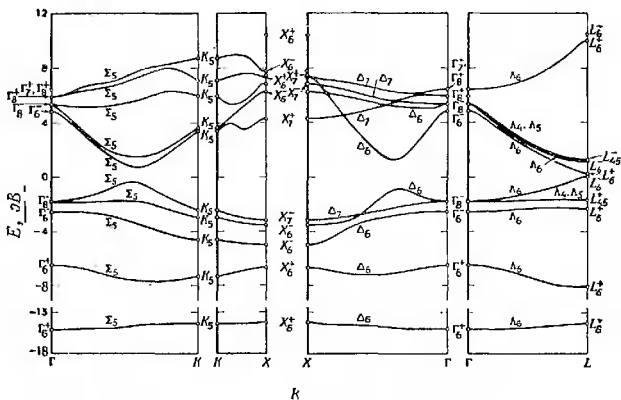


Фиг. 49. Дисперсионные кривые для SnTe.

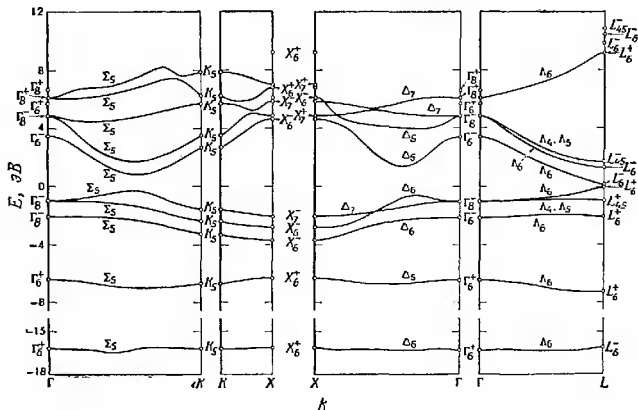
температура перехода в сверхпроводящее состояние как функция концентрации носителей. В этот расчет входит один подгруппный параметр — деформационный потенциал  $\xi$ . Последний определяет величину взаимодействия электронов с фононами при рассеянии электронов из одного кармана на поверхности Ферми (вблизи точки  $L$ ) в другой с обменом коротковолновым фононом. Наличие центра инверсии в решетке каменной соли запрещает электронные переходы между точками  $L$  в зоне Бриллюэна с участием одного фонона. Поэтому мы исследовали матричные элементы для переходов между состояниями долины вблизи точек  $L$ . Взаимодействие электронов с фононами описывалось в рамках модели жестких ионов с помощью псевдопотенциала, определенного при расчете дисперсионных кривых:

$$\mathcal{H}_{el-ph} = \sum_{l,\alpha} \nabla V_{l,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l,\alpha}^0) \cdot \delta \mathbf{R}_{l,\alpha} \quad (19.7)$$

Здесь  $V_{l,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l,\alpha}^0)$  — псевдопотенциал атомного остова, находящегося в равновесном положении в ячейке  $l$  подрешетки  $\alpha$ ; через  $\delta \mathbf{R}_{l,\alpha}$  обозначен вектор смещения атомного остова. Этот



Ф и г. 50. Дисперсионные кривые для GeTe.



Ф и г. 51. Дисперсионные кривые для PbTe.

вектор можно разложить по операторам фононов; матричные элементы вычисляются с помощью псевдодолновых функций электронов. Для случайно выбранных значений  $k$  расчет дает вблизи точек  $L$  значения в пределах от 1 до 3 эВ. «Хвост» псевдопотенциала, соответствующий большим значениям волновых чисел, дает положительный вклад в  $\xi$ , однако при вычислении дисперсионных кривых эта область не используется, а псевдопотенциал обрезается вблизи значения  $G^2 = 12$ . Так как мы используем в обоих вычислениях один и тот же псевдопотенциал, полученное из расчета значение  $\xi$  следует рассматривать как приближенное; во всяком случае, оно определяет нижнюю границу. Значения  $\xi = 1-3$  эВ согласуются с оценкой  $\xi = 2,35-2,63$  эВ, вытекающей из данных о сверхпроводниковых свойствах соединения SnTe [201].

#### *д. Различные кристаллические структуры и возможность «переноса» псевдопотенциалов*

В этом разделе рассматривается один из наиболее важных аспектов метода псевдопотенциала, а именно возможность применения псевдопотенциала, полученного для одной кристаллической структуры, к исследованию другой. При рассмотрении сульфида цинка мы уже видели, что псевдопотенциал, использованный для расчета кубической модификации ZnS, можно применять и для изучения гексагональной модификации того же вещества. Но сколько есть кристаллов такого типа? Кажется, этот прием имеет лишь ограниченную область применимости. Однако фактически оказывается, что псевдопотенциалы, определенные для какого-то одного типа полупроводников, можно использовать и для изучения других веществ, даже совсем на них не похожих. Так, мы увидим, как удалось вычислить оптические постоянные нескольких полупроводниковых соединений, пользуясь формфакторами псевдопотенциалов для составляющих их элементов. Сами эти формфакторы определялись из оптических данных, относящихся к совершенно другим кристаллам. Например, дисперсионные кривые для электронов в  $Mg_2Si$  вычислялись с помощью псевдопотенциала кремния, определенного при изучении кристалла Si методом ЭП, и псевдопотенциала металлического магния. Как мы увидим, результаты оказались в отличном согласии с опытом.

Этот метод можно использовать и при изучении полуметаллов. Так, закон дисперсии и форма поверхности Ферми в мышьяке и сурьме [86, 87] были вычислены с помощью псевдопотенциалов, определенных по формфакторам арсенида галлия и сурьмянистого индия, взятых из работы КБ. Этим же методом исследовался полупроводниковый селен [202]. Спектр висмута

изучался непосредственно методом ЭП [41]. Псевдопотенциалы металлов также можно определять описанным выше путем; примером могут служить Ga и In. Сравнение этих псевдопотенциалов с результатами исследования поверхности Ферми будет дано ниже.

$Mg_2X$ . Расчеты методом ЭП для кристаллов  $Mg_2X$  ( $Mg_2Si$  [203, 204];  $Mg_2Ge$  [204] и  $Mg_2Sn$  [204]) отлично иллюстрируют возможность переноса псевдопотенциалов. Кристаллическая структура этих соединений несколько сложнее тех, что мы рассматривали до сих пор. Это структура кубического флюорита, ей соответствует гранецентрированная кубическая решетка с тремя атомами в элементарной ячейке. Атомы элемента X занимают узлы решетки, а атомы Mg расположены в точках  $\pm u$ , где  $u = (1/4, 1/4, 1/4)a$ ,  $a$  — длина ребра куба. Соответственно псевдопотенциал можно записать в виде

$$V(\mathbf{G}) \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} \left[ \int V^X(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\mu=\pm 1} \exp(i\mu \mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \int V^{Mg}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right], \quad (19.8)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки. Полагая  $\mathbf{G} = (h, k, l) \{2\pi/a\}$ , получаем

$$V(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \left[ \Omega_X V^X(\mathbf{G}) + 2\Omega_{Mg} V^{Mg}(\mathbf{G}) \cos \left\{ \frac{1}{2} \pi (h + k + l) \right\} \right]. \quad (19.9)$$

Здесь  $\Omega_X$  и  $\Omega_{Mg}$  объемы, приходящиеся соответственно на атомы X и Mg,  $V^X(\mathbf{G})$  и  $V^{Mg}(\mathbf{G})$  — соответствующие псевдопотенциалы. Мы предполагаем атомные псевдопотенциалы сферически симметричными, поэтому  $V(\mathbf{G}) = V(|\mathbf{G}|)$ .

Взяв формфакторы псевдопотенциала кремния, германия и олова из работы КБ и формфактор Mg из работ [47, 76], получим отличные от нуля формфакторы только в области  $|\mathbf{G}|^2 \leq 20(2\pi/a)^2$ . Для г.д.к. решетки таких формфакторов будет восемь. Пользуясь выражением (19.9), можно выразить псевдопотенциалы через формфакторы атомов; результаты приведены в третьем столбце табл. 13. Отметим, что постоянные решетки кристаллов  $Mg_2X$  и решеток отдельных элементов различны. По этой причине значения атомных псевдопотенциалов получаются интерполяцией с помощью гладкой кривой, построенной по формфакторам атомных псевдопотенциалов.

После того как формфакторы определены, можно решить уравнения для энергии  $E(k)$  и вычислить функцию  $\epsilon_2(\omega)$ , как это было сделано и для всех остальных кристаллов. Для всех трех кристаллов получаются превосходные результаты. Поскольку

Таблица 13

Формфакторы псевдопотенциала для  $Mg_2X$ 

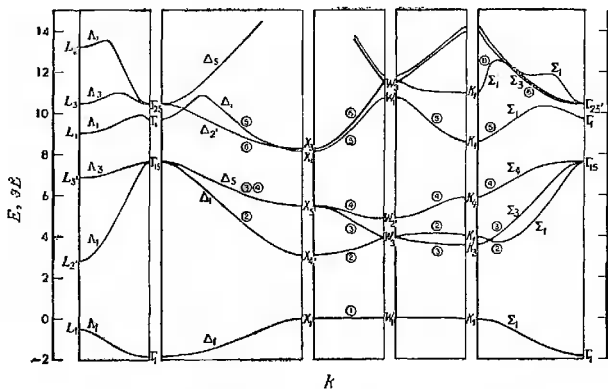
G	G <sup>2</sup>	V ( G )	Mg <sub>2</sub> Si		Mg <sub>2</sub> Ge		Mg <sub>2</sub> Sn	
			$\nu^{Mg}$	$\nu^{Si}$	$\nu^{Mg}$	$\nu^{Ge}$	$\nu^{Mg}$	$\nu^{Sn}$
[111]	3	$V_1$	—	-0,33	—	-0,34	—	-0,23
[200]	4	$V_1 - V_2$	-0,03	-0,215	-0,03	-0,203	-0,045	-0,215
[220]	8	$V_1 + V_2$	0,06	-0,015	0,06	-0,043	0,07	-0,01
[311]	11	$V_1$	—	0,039	—	0,035	—	0,02
[222]	12	$V_1 - V_2$	0,04	0,055	0,04	0,05	0,049	0,02
[400]	16	$V_1 + V_2$	0,025	0,079	0,025	0,052	0,035	0,006
[331]	19	$V_1$	—	0,056	—	0,01	—	0,0
[420]	20	$V_1 - V_2$	0,01	0,04	0,01	0,0	0,015	0,0

*Примечание.* Значения формфакторов псевдопотенциала даны в ридбергах;  $V_1 = (\Omega_X/\Omega) \nu^X (|G|)$ ;  $V_2 = (2\Omega_{Mg}/\Omega) \nu^{Mg} (|G|)$ . Значения G даны в единицах  $2\pi/a$ ; a — сторона куба решетки  $Mg_2X$ .

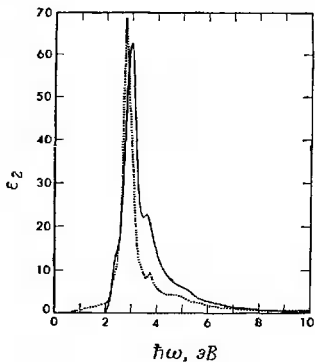
статическая диэлектрическая проницаемость у них сравнительно велика, экситонное усиление пиков, которое досаждало нам в большинстве полных кристаллов, здесь по существу отсутствует. Рассчитанные [204] спектры  $\epsilon_2(\omega)$  для всех трех соединений очень близки к экспериментальным [205].

На фиг. 52 изображены соответствующие дисперсионные кривые, а на фиг. 53 — теоретическая и экспериментальная зависимость  $\epsilon_2(\omega)$ . На фиг. 54 приведены использованные при расчете псевдопотенциалы атомов Mg, Si, Ge и Sn как функции G. Вместе взятые фиг. 53 и 54 иллюстрируют наш главный тезис о возможности переноса псевдопотенциалов от одних веществ к другим. Именно, если данные на фиг. 54 интерполировать, исходя из значений, полученных при изучении других соединений, а затем использовать их для вычисления функций  $E(k)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ , то без каких-либо подгоночных параметров получаются результаты, изображенные на фиг. 53.

**SnX<sub>2</sub>.** Метод расчета, изложенный в связи с соединением  $Mg_2X$ , был использован и в несколько более сложных случаях  $SnS_2$  и  $SnSe_2$ . Аналогия между двумя классами соединений,  $Mg_2X$  и  $SnX_2$ , состоит в форме единичной молекулы: это гайтель, образованная двумя одинаковыми атомами с третьим атомом (другого сорта) посередине. Кристалл  $Mg_2X$  имеет кубическую структуру, а  $SnX_2$  — гексагональную. Детальное рассмотрение соединений  $SnX_2$  можно найти в работе [206]. Здесь мы приведем лишь дисперсионные кривые для  $SnS_2$  (фиг. 55) и функцию  $\epsilon_2(\omega)$ , вычисленную для двух поляризаций света (фиг. 56).

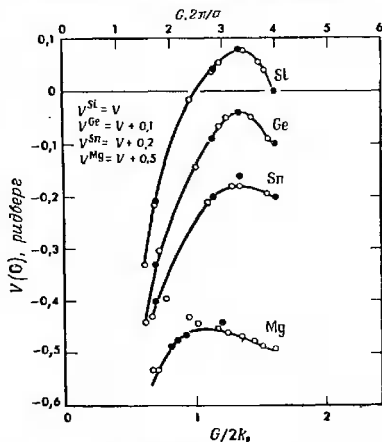


Фиг. 52. Дисперсионные кривые для  $Mg_2Si$ .



Фиг. 53. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $Mg_2Si$ . Сплошная кривая — теоретическая, пунктирная кривая — экспериментальная.

**Заключение.** По существу все заключительные замечания уже были сделаны. Мы все же подчеркнем здесь еще раз некоторые главные утверждения § 19. Для расчета законов дисперсии и оптических постоянных оказывается возможным использовать



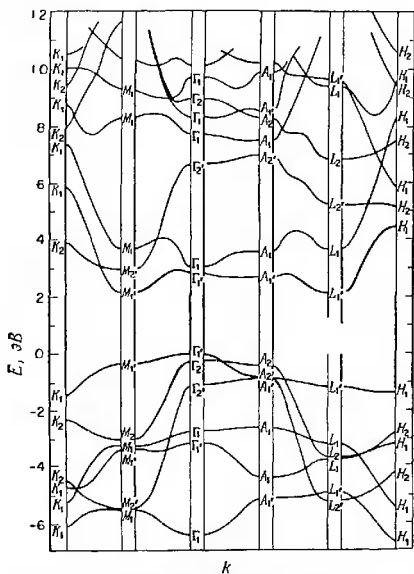
Фиг. 54. Псевдопотенциалы атомов Si, Ge, Sn и Mg.

Нижняя шкала относится только к Mg, верхняя шкала — к остальным элементам;  $a$  — постоянная решетки данного атомного полупроводника,  $k_F$  — фермиевское волновое число в магнии. Светлыми кружками показаны факторы, использованные в расчетах, черными кружками — факторы из работы КБ для Si, Ge и Sn. Для Mg черными кружками показаны факторы, вычисленные Кимбалом, Старком и Мюллером; гладкие кривые заимствованы из работы Аллмалу и Хейне.

простую схему типа метода ЭП. Результаты колеблются от хороших до (по нашему мнению) поистине удивительных. Осложнения с оптическими спектрами, видимо, связаны с экситонными эффектами и с необходимостью исследовать коэффициенты отражения, дабы избежать погрешностей при обработке экспериментальных данных с помощью соотношений Крамерса — Кронига. Эти осложнения не затрагивают основ самого метода. Даже для такого кристалла, как хлористый калий, энергетическое положение пиков близко к эксперименту, несмотря на то что структура спектра почти полностью «искажается» экситонами.

Метод обладает достаточной гибкостью. Часто оказывается возможным произвести расчеты для тысяч точек в зоне Брилл-

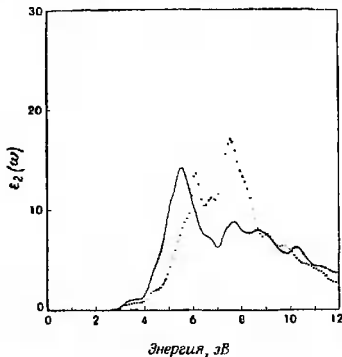
люэна без чрезмерных затрат машинного времени. Можно учесть и спин-орбитальные эффекты, а также явления, связанные с  $d$ -зонами.



Фиг. 55. Дисперсионные кривые для  $\text{SnS}_2$ .

Значения псевдопотенциалов можно переносить от одной кристаллической структуры на другую. Это позволяет исследовать сложные материалы. В то же время это делает правдоподобной идею о том, что с каждым ионом можно связать определенный псевдопотенциал. Перенос псевдопотенциала оказывается возможным не только между различными полупроводниковыми соединениями; псевдопотенциалы, полученные из оптических данных для полупроводниковых соединений, можно использовать для расчета поверхности Ферми в полуметаллах. Неплохие результаты получаются и для псевдопотенциалов металлов; этот вопрос будет обсуждаться ниже.

По-видимому, возможности метода псевдопотенциала не ограничиваются только расчетом дисперсионных кривых  $E(\mathbf{k})$ . Так, например, для кристалла SnTe рассчитывалась температура сверхпроводящего перехода в зависимости от степени легирования; результат сравнивался с опытом. Этот расчет содержит один параметр: постоянную связи для междолжного



Фиг. 56. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$ , рассчитанная для  $\text{SnS}_2$ .

*Сплошная кривая* — поляризация, перпендикулярная главной оси, *пунктирная кривая* — поляризация, параллельная главной оси.

электрон-фононного рассеяния. После того как были рассчитаны дисперсионные кривые для SnTe и был определен псевдопотенциал, стало возможным вычислить этот параметр через псевдопотенциал. Таким образом, возникает возможность вычислять с помощью псевдопотенциалов энергию электрон-фононного взаимодействия в полупроводниках. Та же возможность имеется и для металлов. Как отмечалось выше, для некоторых из них с помощью псевдопотенциалов уже были рассчитаны температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

#### 4. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ

##### § 20. Обсуждение результатов для отдельных элементов

В настоящем параграфе собраны все известные нам данные о величине  $\nu(g)$ , полученные достаточно прямым путем из анализа экспериментальных данных. Мы заранее просим извинить

Таблица 14

Значения псевдопотенциала  $v$  ( $g$ ) для металлов, определенные подгонкой различных экспериментальных данных

Элемент	$g$ (или $g_0$ )	$g/2k_F$	$v(g)$ , ридберг	Метод	Литература
Li	(110)	1,14	0,11 <0,12	Позит. Опт.	[207] [208]
Na	$q_0$	1,13	0	$c_{ij}$	[137]
	(110)	1,14	$0,0158 \pm 0,0007$	ПФ	[98]
	(200)	1,60	$0 \pm 0,02$		
	$q_0$	0,98	0	$c_{ij}$ $\omega(Q)$	[137] [209]
	Непрерывная кривая			$\omega(Q)$	[110]
	Непрерывная кривая				
K	(110)	1,14	0,0075	ПФ	[43]
	(200)	1,60	$-0,009 \pm 0,009$		
	$q_0$	0,93	0	$c_{ij}$ $\omega(Q)$	[137] [110]
	Непрерывная кривая				
Rb	(110)	1,14	$-0,002 \pm 0,01$	ПФ	[95]
	$q_0$	0,94	0	$c_{ij}$	[137]
Cs	(110)	1,14	$-0,03 \pm 0,01$	ПФ	[210]
Cu	(111)	1,11	0,282	УФ	[35]
			0,264	ПЩ	[35]
	(200)	1,28	0,180	УФ	[35]
			0,246	ПЩ	[35]
	(111)	1,11	$0,18 \pm 0,005$	Опт.	[212, 213]
			0,168	ПЩ	[212, 213]
Ag	(200)	1,28	0,194	ПЩ	[212, 213]
	(111)	1,11	0,195	УФ	[35]
			0,204	ПЩ	[35]
			0,121	УФ	[35]
(200)	1,28	0,220	ПЩ	[35]	
	Непрерывная кривая		$\rho_L$	[214]	
Au	(111)	1,11	0,252	УФ	[35]
			0,184	ПЩ	[35]
	(200)	1,28	0,152	УФ	[35]
	Непрерывная кривая		$\rho_L$	[214]	
Mg	(10 $\bar{1}$ 0)	0,829	0,014		
	(0002)	0,879	0,026		
	(10 $\bar{1}$ 1)	0,937	0,036	ПФ	[42]
	(10 $\bar{1}$ 2)	1,208	0,058		
	(0002)	0,879	0,0226	ПФ	[42]
	(10 $\bar{1}$ 0)	0,829	0,0118		
	(0002)	0,879	0,0228	Опт.	[127]
(10 $\bar{1}$ 1)	0,937	0,0309			

Элемент	$g$ (или $q$ )	$g/2k_F$	$u(g)$ , ридберг	Метод	Литература
Zn	(002)	0,815	-0,022	Опт. + ПФ	[128]
	(100)	0,860	(0,02)		
	(101)	0,955	0,063		
	$q_0$	0,86	0	$a(q)$	[215]
	$q_0$	0,83	0	$a(q)$	[216]
Cd		Непрерывная кривая		ПФ	[217]
Hg	(100)	0,834	-0,066	ПФ	[218]
	(110)	1,007	0,047		
	(111)	1,007	0,047		
	(100)	0,834	> -0,074	ПФ	[70]
	(100)	0,834	-0,062	ПФ	[70]
	(110)	1,007	0,042		
	(111)	1,007	0,042		
	(100)	0,834	-0,018	ПФ	[70]
	(110)	1,007	0,028		
	(111)	1,007	0,028		
	$q_0$	0,93	0	$a(q)$	[142]
$q_0$	0,93	0	$a(q)$	[141]	
Al	(111)	0,78	0,0179	ПФ	[81]
	(200)	0,88	0,0562	Опт. Рент.	[148] [49]
	(200)	0,88	0,053		
	(111)	0,78	0,017 ± 0,13		
	(200)	0,88	0,053 ± 0,005	$\omega(Q)$	[4]
			Непрерывная кривая		
Ga	$q_0$	0,85	0	$a(q)$	[143]
		Непрерывная кривая		ПФ	[88]
		Непрерывная кривая		Структ.	[89]
In	(111)	0,77	-0,047	ПФ и Д	[9]
	(002)	0,84	-0,020		
	(200)	0,90	0,00		
	(111)	0,77	-0,049	ПФ и Д	[219]
	(002)	0,84	-0,021		
	(200)	0,90	0,0027		
			± 0,054	Опт.	[130]
			± 0,022		
Ge	$q_0$	0,86	0	$a(q)$	[144]
Sn	(200)	0,658	-0,069	ПФ	[220]
	(101)	0,689	-0,056		
	(220)	0,931	0,033		
	(211)	0,952	0,051	$a(q)$	[145]
	$q_0$	0,77	0		
$q_0$	0,83	0	$a(q)$	[215]	

Элемент	$g$ (или $q$ )	$g/2k_F$	$v$ (г), ридберг	Метод	Литература
Pb	(111)	0,69	-0,084	ПФ	[68]
	(200)	0,81	-0,039 $\pm 0,082$ $\pm 0,051$	Опт.	[131]
As		Непрерывная кривая		ПФ	[86]
Sb	$q_0$	0,81	0	$a(q)$ ПФ	[146] [87]
		Непрерывная кривая			
Bi	$q_0$	0,81	0	$a(q)$	[147]
	$q_0$	0,75	0	$a(q)$ ПФ	[215] [41]
		Непрерывная кривая			

*Примечание.* Во втором столбце встречается величина  $q_0$ , т. е. значение  $q$ , при котором функция  $v(q)$  впервые проходит через нуль. В пятом столбце указаны различные методы, с помощью которых была получена экспериментальная информация, используемая для подгонки: ПФ — поверхность Ферми; Д — зависимость эффекта де Газа — Ван Альфена от давления;  $\omega(Q)$  — фононный спектр;  $c_{ij}$  — упругие постоянные;  $\rho_L$  — сопротивление жидкого металла; опт. — оптический спектр; позит. — аннигиляция позитронов;  $a(q)$  — скачок структурного фактора жидкого металла; рент. — мягкий рентгеновский спектр; структ. — кристаллическая структура; УФ — вычислено вблизи уровня Ферми [35]; ПЦ — полупирина запрещенной зоны (щели) в теоретически рассчитанном энергетическом спектре. Значение  $v(g)$  (четвертый столбец) для Zn, равное 0,02, вызывает сомнения.

Таблица 15

Параметр  $R_e$ , входящий в формулу Ашкрофта (14.2) для псевдопотенциала в модели пустого остова

Металл	$R_e$ , ат. ед.	Литература	Метод	$q_0/2k_F$
Li	1,06	[31—33]	$\rho_L$	1,26
Li	(2,00)	[32, 33]	$\rho_L$	0,67
Na	1,66	[26, 33]	ПФ	0,97
Na	1,67	[31, 32]	$\rho_L$	0,96
K	2,13	[26, 31, 33]	ПФ	0,93
K	2,11	[32]	$\rho_L$	0,94
Rb	2,61	[31]	ПФ	0,82
Rb	2,12	[32]	$\rho_L$	1,00
Rb	(2,72)	[32]	$\rho_L$	0,78
Rb	2,72	[33]	ПФ	0,78
Rb	2,13	[33]	$\rho_L$	1,00
Cs	2,93	[31]	$\rho_L$	0,79
Cs	2,16	[33]	$\rho_L$	1,07

Продолжение табл. 15

Металл	$R_e$ , ат. ед.	Литература	Метод	$q_0/2 k_F$
Cu	0,81	[32]	$\rho_L$	1,36
Cu	(1,76)	[32]	$\rho_L$	0,62
Ag	1,04	[32]	$\rho_L$	1,18
Ag	(1,87)	[32]	$\rho_L$	0,60
Au	0,81	[32]	$\rho_L$	1,52
Au	(2,04)	[32]	$\rho_L$	0,60
Mg	1,39	[31]	$\rho_L$	0,78
Zn	1,27	[31]	$\rho_L$	0,78
Hg	0,915	[32]	$\rho_L$	1,19
Hg	(1,62)	[32]	$\rho_L$	0,67
Al	1,12	[26, 31]	ПФ	0,76
Al	1,12	[32]	$\rho_L$	0,76
In	1,32	[32]	$\rho_L$	0,75
In	(1,12)	[32]	$\rho_L$	0,88
Sn	1,30	[32]	$\rho_L$	0,70
Pb	1,12	[26, 31]	ПФ	0,84
Pb	(1,12)	[32]	$\rho_L$	0,84
Pb	1,47	[32]	$\rho_L$	0,64
Bi	1,49	[32]	$\rho_L$	0,62

*Примечание.* В четвертом столбце указаны различные методы, с помощью которых была получена экспериментальная информация, использовавшаяся для подгонки: ПФ — поверхность Ферми;  $\rho_L$  — сопротивление жидкого металла. Величины, помещенные в скобках во втором столбце, также позволяют описать сопротивление жидкого металла, однако им не было отдано предпочтение по другим причинам.

нас за все пробелы, а один из нас (Хейне) выражает готовность получать и собирать все новые работы на эту тему, с тем чтобы включить их в будущее дополнение к данной статье. Для каждого элемента полный перечень литературных ссылок дан в тексте сразу после заглавия вместе с другими замечаниями. В тех случаях, когда информация о  $v(q)$  имеется в удобном численном виде, она включена в табл. 14 (для металлов) или в табл. 16 (для элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений). Единственное исключение из этого правила состоит в том, что в табл. 15 собраны результаты, полученные подгонкой формулы (14.2) для псевдопотенциала в модели пустого остова в основном к сопротивлению жидких (расплавленных) металлов. Таким образом, один элемент может оказаться во всех трех таблицах. Все результаты, содержащиеся в табл. 14 и 16 (но не в табл. 15), нанесены на фигурах кружками и крестиками соответственно. Там же сплошной линией показаны результаты расчетов по методу модельного потенциала

Таблица 16

Значения псевдопотенциала  $\sigma$  (g) для полупроводников, определенные подгонкой их оптических свойств

Элемент	$g/2k_F$	$\sigma$ (g), ридберг	Интер- полירו- вано	Соедине- ние	Литература	$\sigma_0/2k_F$
Na	1,047	0,047	Да	NaCl	[194, 195]	0,866
	1,209	0,0177				
	1,709	-0,016				
Mg	0,943	0,032	Да	MgO	[191]	0,9
	1,089	0,0485				
	1,54	0,093				
	1,805	0,0485				
	1,887	0,0364				
> 2,37	0,0					
Mg	0,943	0,0565	Да	MgO	[159]	0,83
	1,089	0,0404				
	1,54	0,0728				
	1,805	0,0324				
	1,887	0,0242				
> 2,37	0,0					
Mg	0,72	-0,03	Нет	Mg <sub>2</sub> Si	[204]	0,78
	1,04	0,06				
	1,25	0,04				
Mg	0,72	-0,03	Нет	Mg <sub>2</sub> Ge	[204]	0,78
	1,04	0,06				
	1,25	0,04				
Mg	0,68	-0,045	Нет	Mg <sub>2</sub> Sn	[204]	0,75
	0,965	0,07				
	1,185	0,049				
Zn	0,635	0,026	Нет	ZnS (ц. о.)	[7]	0,866
	0,734	-0,0394	Да			
	1,037	0,113	Да			
	1,217	0,1445	Нет			
Zn	0,608	-0,0748	Нет	ZnSe (ц. о.)	[7]	0,872
	0,703	-0,0896	Да			
	0,993	0,0806	Да			
	1,165	0,1343	Нет			
Zn	0,566	-0,167	Нет	ZnTe (ц. о.)	[7]	0,854
	0,654	-0,137	Да			
	0,925	0,052	Да			
	1,084	0,111	Нет			
	> 1,43	0,0	Нет			
Zn	0,635	-0,0706	Нет	ZnS (ц. о.)	[153, 154]	0,860
	0,734	-0,0735	Да			
	1,037	0,092	Да			
	1,217	0,0885	Нет			

Элемент	$g/2k_F$	$v$ (g), ридберг	Интер-полпро-вано	Соедине-ние	Литература	$\sigma_0/2k_F$
Zn	0,608	-0,028	Нет	ZnSe (ц. о.)	[153, 154]	0,950
	0,703	-0,119	Да			
	0,993	0,0776	Да			
	1,165	0,132	Нет			
Cd	0,605	-0,077	Нет	CdTe (ц. о.)	[7]	0,862
	0,699	-0,0983	Да			
	0,988	0,08	Да			
	1,159	0,123	Нет			
Cd	0,663	-0,005	Нет	CdS (вюр.)	[8]	0,818
	0,766	-0,0145	Да			
	1,083	0,0533	Да			
	1,27	0,0522	Нет			
Cd	0,638	-0,0262	Нет	CdSe (вюр.)	[8]	0,848
	0,737	-0,0262	Да			
	1,042	0,0458	Да			
	1,222	0,0589	Нет			
Al	0,506	-0,262	Нет	AlSb (ц. о.)	[7]	0,760
	0,585	-0,21	Да			
	0,827	0,0735	Да			
	0,97	0,14	Нет			
	> 1,28	0,0	Нет			
Ga	0,601	-0,1035	Нет	GaP (ц. о.)	[7]	0,876
	0,695	-0,0983	Да			
	0,982	0,062	Да			
	1,152	0,093	Нет			
	> 1,52	0,0	Нет			
Ga	0,601	-0,0952	Нет	GaP (ц. о.)	[153, 154]	0,916
	0,695	-0,128	Да			
	0,982	0,103	Да			
	1,152	0,095	Нет			
	> 1,52	0,0	Нет			
Ga	0,58	-0,184	Нет	GaAs (ц. о.)	[7]	0,899
	0,67	-0,144	Да			
	0,947	0,0277	Да			
	1,111	0,0807	Нет			
	> 1,46	0,0	Нет			
Ga	0,58	-0,211	Нет	GaAs (ц. о.)	[153, 154]	0,944
	0,67	-0,189	Да			
	0,947	0,00	Да			
	1,111	0,09	Нет			
	> 1,46	0,0	Нет			
Ga	0,535	-0,236	Нет	GaSb (ц. о.)	[7]	0,848
	0,618	-0,183	Да			
	0,873	0,0236	Да			
	1,024	0,0885	Нет			
	> 1,35	0,0	Нет			

Продолжение табл. 16

Элемент	$g/2k_F$	$v(g)$ , рядберг	Интер- полиро- вано	Соедине- ние	Литература	$a_0/2k_F$
Ga	0,535	-0,206	Нет	GaSb (ц. о.)	[186]	0,802
	0,618	-0,171	Да			
	0,873	0,053	Да			
	1,204	0,0664	Нет			
In	0,613	-0,155	Нет	InP (ц. о.)	[7]	0,956
	0,709	-0,13	Да			
	1,002	0,0242	Да			
	1,175	0,0775	Нет			
In	0,595	-0,149	Нет	InAs (ц. о.)	[7]	0,931
	0,688	-0,132	Да			
	0,972	0,0319	Да			
	1,14	0,085	Нет			
In	0,555	-0,183	Нет	InSb (ц. о.)	[7]	0,881
	0,641	-0,1435	Да			
	0,907	0,0209	Да			
	1,063	0,0654	Нет			
	> 1,40	0,0	Нет			
C	0,555	-0,811	Нет	C	[173]	0,725
	0,907	0,337				
	0,064	0,132				
	1,11	0,041				
C	0,555	-0,514	Нет	C	[172]	0,92
	0,907	-0,022				
	0,064	0,186				
	1,11	-0,078				
Si	0,553	-0,211	Нет	Si	[7, 84]	0,844
	0,903	0,0403				
	1,058	0,0805				
	> 1,276	0,0				
Si	0,469	-0,33	Нет	Mg <sub>3</sub> Si	[204]	0,785
	0,542	-0,215				
	0,767	-0,015				
	0,899	0,039				
	0,939	0,055				
	1,085	0,079				
	1,182	0,056				
	1,212	0,04				
Si	Непрерывная кривая, полученная по фоновому спектру			Si	[126]	
Ge	0,551	-0,232	Нет	Ge	[7, 84]	0,883
	0,901	0,0108				
	1,056	0,0604				
	> 1,273	0,0				

Элемент	$g/2k_F$	$v$ (g), ридберг	Интер- поляро- вано	Соедине- ние	Литература	$q_0/2k_F$
Ge	0,489	-0,34	Нет	$Mg_2Ge$	[204]	0,850
	0,565	-0,203				
	0,799	-0,043				
	0,937	0,035				
	0,979	0,05				
	1,131	0,052				
	1,232	0,01				
> 1,264	0,0					
Ge	0,52	-0,3235	Да	$GeTe$	[200]	0,847
	0,601	-0,232				
	0,85	-0,0048				
	0,997	0,055				
	1,041	0,055				
Sn	0,51	-0,254	Нет	Sn	[7]	0,834
	0,833	0,00				
	0,977	0,051				
	> 1,180	0,0				
Sn	0,524	-0,34	Да	$SnTe$	[197]	0,877
	0,606	-0,238				
	0,857	-0,0117				
	1,004	0,0282				
	1,049	0,0234				
	> 1,321	0,0				
Sn	0,524	-0,298	Да	$SnTe$	[200]	0,846
	0,606	-0,216				
	0,857	-0,0094				
	1,004	0,047				
	1,049	0,042				
Sn	0,489	-0,23	Нет	$Mg_2Sn$	[204]	0,846
	0,565	-0,215				
	0,800	-0,01				
	0,938	0,02				
	0,979	0,02				
	1,131	0,006				
	> 1,232	0,0				
Pb	0,533	-0,302	Да	$PbTe$	[200]	0,893
	0,616	-0,219				
	0,871	-0,0111				
	1,022	0,038				
	1,067	0,0358				
P	0,528	-0,313	Нет	$GaP$ (ц. о.)	[7]	0,86
	0,610	-0,213	Да			
	0,862	0,000	Да			
	1,011	0,0460	Нет			
	> 1,186	0,0	Нет			

Продолжение табл. 16

Элемент	$g/2k_F$	$v$ (g), ридберг	Интер- полиро- вано	Соедине- ние	Литература	$q_0/2k_F$
P	0,528	-0,323	Нет	GaP (ц. о.)	[153, 154]	0,86
	0,610	-0,213	Да			
	0,862	0,0036	Да			
	1,011	0,0506	Нет			
	> 1,164	0,0	Нет			
P	0,489	-0,345	Нет	InP (ц. о.)	[7]	0,81
	0,566	-0,264	Да			
	0,801	0,0045	Да			
	0,938	0,0575	Нет			
	> 1,068	0,0	Нет			
As	0,507	-0,314	Нет	GaAs (ц. о.)	[7]	0,844
	0,585	-0,236	Да			
	0,828	-0,0052	Да			
	0,971	0,0522	Нет			
	> 1,15	0,0	Нет			
As	0,507	-0,32	Нет	GaAs (ц. о.)	[153, 154]	0,839
	0,585	-0,244	Да			
	0,828	-0,0104	Да			
	0,971	0,0758	Нет			
	> 1,17	0,0	Нет			
As	0,473	-0,385	Нет	InAs (ц. о.)	[7]	0,829
	0,546	-0,287	Да			
	0,773	-0,0385	Да			
	0,906	0,0256	Нет			
	> 0,988	0,0	Нет			
Sb	0,521	-0,257	Нет	AlSb (ц. о.)	[7]	0,854
	0,602	-0,1905	Да			
	0,851	-0,0038	Да			
	1,00	0,0286	Нет			
	> 1,13	0,0	Нет			
Sb	0,522	-0,266	Нет	GaSb (ц. о.)	[7]	0,871
	0,603	-0,214	Да			
	0,853	-0,0152	Да			
	1,00	0,0379	Нет			
	> 1,32	0,0	Нет			
Sb	0,522	-0,266	Нет	GaSb (ц. о.)	[186]	0,82
	0,603	-0,165	Да			
	0,853	0,133	Да			
	1,00	0,0237	Нет			
	> 1,099	0,0	Нет			
Sb	0,493	-0,292	Нет	InSb (ц. о.)	[7]	0,83
	0,57	-0,236	Да			
	0,805	-0,018	Да			
	0,945	0,0338	Нет			
	> 1,07	0,0	Нет			

Элемент	$g/2k_F$	$v$ (г. ридберг)	Интер- полпро- вано	Соеди- ние	Литература	$q_0/2k_F$
	<i>g, ат. ед.</i>					
O	1,369	-0,465	Да	MgO	[191]	$q_0 = 2,01$ ат. ед.
	1,58	-0,275				
	2,235	0,025				
	2,621	0,01				
	2,738	0,008				
> 2,946	0,0					
O	1,369	-0,42	Да	MgO	[159]	$q_0 = 2,02$ ат. ед.
	1,58	-0,265				
	2,235	0,03				
	2,621	0,015				
	2,738	0,006				
> 2,893	0,0					
	<i>g/2k_F</i>					
S	0,527	-0,354	Нет	ZnS (ц. о.)	[7]	0,902
	0,609	-0,238	Да			
	0,861	-0,0246	Да			
	1,009	0,023	Нет			
	> 1,10	0,0	Нет			
S	0,527	-0,34	Нет	ZnS (ц. о.)	[153, 154]	0,857
	0,609	-0,223	Да			
	0,861	0,0015	Да			
	1,009	0,0308	Нет			
S	0,487	-0,227	Нет	CdS (вюр.)	[8]	—
	0,563	-0,1376	Да			
	0,796	-0,0169	Да			
	0,934	-0,0048				
Se	0,5	-0,37	Нет	Se	[202]	0,873
	0,75	-0,08				
	1,0	0,06				
	1,25	0,09				
Se	0,511	-0,342	Нет	ZnSe (ц. о.)	[7]	0,894
	0,59	-0,25	Да			
	0,835	-0,0334	Да			
	0,979	-0,025	Нет			
	1,12	0,0	Нет			
Se	0,511	-0,356	Нет	ZnSe (ц. о.)	[153, 154]	0,892
	0,59	-0,228	Да			
	0,835	0,0334	Да			
	0,979	0,0384	Нет			
Se	0,475	-0,2194	Нет	CdSe (вюр.)	[8]	—
	0,548	-0,1463	Да			
	0,776	-0,0261	Да			
	0,910	-0,0052	Нет			

Элемент	$gf/2k_F$	$\nu$ (g), ридберг	Интер- полиро- вано	Соедине- ние	Литература	$q_0/2k_F$
Te	0,514	-0,29	Нет	ZnTe (ц. о.)	[7]	0,878
	0,594	-0,228	Да			
	0,84	-0,019	Да			
	0,985	0,0332	Нет			
	> 1,19	0,0	Нет			
Te	0,487	-0,342	Нет	CdTe (ц. о.)	[7]	0,932
	0,562	-0,238	Да			
	0,795	-0,0508	Да			
	0,932	0,00	Нет			
Te	0,52	-0,312	Да	GeTe	[200]	0,934
	0,601	-0,237				
	0,85	-0,0352				
	0,997	0,0096				
	> 1,041	0,0096				
Te	0,494	-0,346	Да	SnTe	[197]	0,851
	0,571	-0,243				
	0,807	-0,0187				
	0,947	0,0149				
	> 0,989	0,0112				
Te	0,494	-0,344	Да	SnTe	[200]	
	0,571	-0,262				
	0,807	-0,0448				
	0,947	-0,0037				
	0,989	-0,0056				
Te	0,484	-0,372	Да	PbTe	[200]	
	0,559	-0,286				
	0,79	-0,06				
	0,927	-0,008				
	0,968	-0,002				
	<u>g, ат. ед.</u>					
Cl	1,059	-0,17	Да	NaCl	[194]	$q_0 = 1,71$ ат. ед.
	1,498	-0,052				
	1,757	0,0108				
	1,835	0,0288				

*Примечание.* В четвертом столбце указано, требуется ли при работе с соединениями для определения псевдопотенциала отдельного элемента интерполяция пологих симметричных или антисимметричных его компонент (см. гл. 3). В пятом столбце в скобках используются следующие обозначения: ц. о.—структура цинковой обманки; вюр.—структура вюрцита.

Хотя в работах [153, 154, 186] были вновь исследованы некоторые из соединений, изученных КБ, и, по-видимому, получены лучшие результаты, их все же нельзя рассматривать, как безусловную замену более ранней работы. Можно считать, что разница между результатами названных работ в известной мере дает представление об однозначности всех этапов подгонки. Работа [159] аналогичным образом связана с работой [191].

Значения в последнем столбце получены с помощью интерполяционной кривой.

Таблица 17

Нормировочный объем  $\Omega$  для 'псевдопотенциала  $v(q)$  <sup>1)</sup>, соответствующий атомный радиус  $R_a$ , радиус  $r_s$  сферы, содержащей один электрон, фермиевское волновое число  $k_F$  и предельное значение  $-2/3 E_{F0}$  [формула (8.7)] <sup>2)</sup>

Элемент	$\Omega$ , ат. ед.	$R_a$ , ат. ед.	$r_s$ , ат. ед.	$k_F$ , ат. ед.	$-2/3 E_{F0}$ , ридберг
Li	144,9	3,258	3,258	0,5890	-0,2313
Na	254,5	3,931	3,931	0,4882	-0,1589
K	481,4	4,862	4,862	0,3947	-0,1039
Rb	587,9	5,197	5,197	0,3693	-0,0909
Cs	745,5	5,625	5,625	0,3412	-0,0776
Cu	78,9	2,661	2,661	0,7163	-0,3430
Ag	113,3	3,002	3,002	0,6366	-0,2702
Au	113,2	3,001	3,001	0,6368	-0,2703
Be	54,4	2,351	1,866	1,0287	-0,7055
Mg	155,9	3,339	2,650	0,7242	-0,3497
Zn	102,0	2,898	2,301	0,8342	-0,4640
Cd	144,8	3,258	2,586	0,7423	-0,3673
Hg	157,8	3,352	2,661	0,7213	-0,3469
Ca	293,5	4,123	3,272	0,5865	-0,2293
Sr	380,2	4,494	3,567	0,5380	-0,1930
Ba	424,1	4,661	3,699	0,5188	-0,1794
B	49,2	2,273	1,576	1,2177	-0,9885
Al	111,3	2,984	2,069	0,9276	-0,5736
Ga	131,4	3,154	2,187	0,8776	-0,5135
In	175,3	3,472	2,407	0,7972	-0,4237
Tl	191,7	3,577	2,480	0,7738	-0,3992
C	38,1	2,087	1,315	1,4594	-1,4200
Si	134,3	3,177	2,001	0,9590	-0,6131
Ge	151,8	3,309	2,085	0,9206	-0,5550
Sn	181,5	3,512	2,213	0,8674	-0,5016
Pb	203,4	3,648	2,298	0,8350	-0,4649
P	147,7	3,279	1,918	1,0008	-0,6677
As	146,2	3,261	1,907	1,0065	-0,6753
Sb	204,0	3,652	2,136	0,8986	-0,5384
Bi	239,4	3,852	2,253	0,8520	-0,4839
O	125,9 <sup>2)</sup>	—	—	—	—
S	173,6	3,432	1,889	1,0158	-0,6879
Se	181,6	3,513	1,933	0,9927	-0,6570
Te	227,5	3,787	2,084	0,9209	-0,5653
Cl	418,0 <sup>2)</sup>	—	—	—	—

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 59.

<sup>2)</sup> Заметим, что  $\Omega$  — атомный объем элемента, за исключением случаев кислорода и хлора; для последних приведен соответственно молекулярный объем кристаллического MgO и молекулярный объем кристаллического KCl.

Абаренкова, Анималу и Хейне (§ 10). Эти результаты включены потому, что, во-первых, они подогнаны под атомные данные и, во-вторых (что более существенно), они дают основу для систематического сопоставления элементов во всей периодической системе (§ 10). Результаты представлены в форме, табулированной Харрисоном [13] и Анималу [76], но без множителя затухания, учитываемого на графиках Анималу и Хейне [47].

В тех случаях, когда речь идет о подгонке явно нелокального псевдопотенциала или о расчетах с модельным потенциалом, мы приводим матричные элементы  $\langle K | v(E) | K' \rangle$  на сфере Ферми (§ 2):

$$K = K' = k_F \text{ и } E = E_F, \quad (20.1a)$$

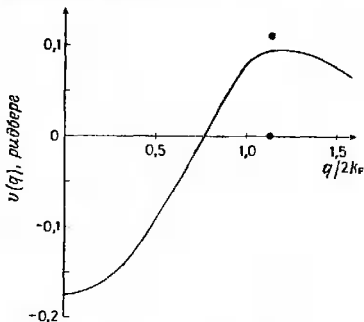
когда скоро  $q = |K - K'| < 2k_F$ . При  $q > 2k_F$  мы с меньшей степенью обоснованности рассматриваем случай *рассеяния назад* (§ 14):

$$K = k_F, \quad K' = q - k_F, \quad E = E_F. \quad (20.1b)$$

При этом векторы  $K$  и  $K'$  направлены в противоположные стороны. Следует заметить, что почти все псевдопотенциалы из табл. 14 и 16 были *оборваны* в смысле § 12. В тех случаях, когда величина  $q_t$  или  $q_c$  [см. (12.3) или (12.4)] была явно указана авторами, мы включили ее в табл. 14 и 16 и на фигурах изобразили точкой на оси; в табл. 16 мы также включили  $q_0/2k_F$ , где  $q_0$  — значение  $q$ , при котором  $v(q)$  впервые проходит через 0. Наконец, в табл. 17 наряду с другими полезными данными указан нормировочный объем, использованный для  $v(q)$  [см. § 2, в частности, формулы (2.7) и (2.10)].

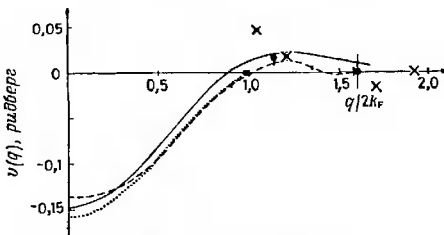
**Литий** (табл. 14 и 15, фиг. 57) [31—33, 64, 137, 207, 208, 221]. Ввиду того что при низких температурах литий испытывает фазовый переход в модификацию с гексагональной плотной упаковкой, для него имеется мало хороших данных. В работе [207] было показано, что с точностью до погрешностей эксперимента данные о поверхности Ферми согласуются с расчетами [221]. Это дает  $v(100) \approx 0,11$  ридберг в согласии с оптическими данными [208]. Две точки на фиг. 57 (табл. 14) безусловно не согласуются ни друг с другом, ни с величиной, приведенной в табл. 15. Данные о поверхности Ферми не позволяют определить знак  $v(110)$ . Можно думать, что значение  $v(110) \approx 0,1$  ридберг близко к истинному. Действительно, большой положительной величины здесь следует ожидать как из сравнения с соседними элементами периодической системы (см. § 5, 10 и 21 и работу [222]), так и на основании всех имеющихся расчетов зонной структуры [221, 223—226]. Не удивительно, что в этом случае выполненная в работе [157] подгонка локального псевдопотенциала по упругим постоянным дает не такие хорошие

результаты, как для натрия или калия. По-видному, у лития слишком существенны эффекты нелокальности (§ 5) и поправки на эффективную массу (§ 7).



Фиг. 57. Псевдопотенциал лития.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  дана в табл. 15.



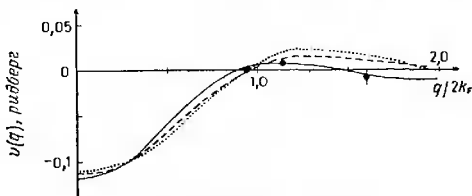
Фиг. 58. Псевдопотенциал натрия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая — результат новой подгонки по фононному спектру [110]; вертикальные черточки — погрешности. Небольшая флуктуация в конце (с переходом в область  $v < 0$ ), по-видному, не имеет значения. Точечная кривая — более ранняя подгонка по фононному спектру [203]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

**Натрий** (табл. 14—16, фиг. 58) [22, 31—33, 64, 95, 98, 110, 137, 194, 195, 209, 227]. Наиболее детальная подгонка поверхности Ферми была выполнена в работе [98]. Приближение сферы Ферми здесь оказалось удовлетворительным. Результаты работы

[98] хорошо согласуются с недавней подгонкой фононного спектра [110], локальной подгонкой упругих постоянных [137] и с подгонкой  $\rho_L$  в рамках модели пустого остова (табл. 15). Вообще в случае натрия простые локальные теории дают достаточно хорошие результаты — лучше, чем для других щелочных металлов, в которых могут сказаться  $sp$ -эффекты (Li) и  $d$ -эффекты (K, Rb, Cs). Значения параметров, определенные из анализа данных для NaCl, оказываются заметно больше, чем полученные непосредственно для металла, но все же и они не выходят за разумные пределы, типичные для большинства элементов. Возможно, об этом не стоит и сожалеть. Скорее можно удивляться, что NaCl вообще удается рассматривать в рамках представления о свободных электронах. Псевдопотенциалы натрия использовались также для расчета параметров ферми-жидкости [227].

Калий (табл. 14—16, фиг. 59) [31—33, 43, 64, 95, 110, 137, 195]. В работе [43] была выполнена очень детальная подгонка поверхности Ферми. При этом учитывался и сильный нелокальный вклад в  $v(q)$ , связанный с наличием  $3d$ -зоны невысоко над



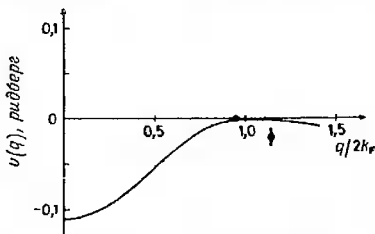
Фиг. 59. Псевдопотенциал калия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая — видоизмененный модельный псевдопотенциал [8]. Точечная кривая подогнана по фононному спектру  $\omega(Q)$  [110]. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

уровнем Ферми (§ 5). В самом деле, характер анизотропии поверхности Ферми нельзя описать в рамках приближения сферы Ферми, подгоняя лишь псевдопотенциал  $v(q)$ . По нашему мнению, параметры, найденные в ранней работе [100], теперь следует считать устаревшими. То же относится и к данным табл. 15, помеченным буквами ПФ: они подгонялись под результаты [100]. В табл. 15 приведены также результаты подгонки под  $\rho_L$  параметров псевдопотенциала в модели пустого остова. Они хорошо согласуются с данными, полученными из более детального рассмотрения поверхности Ферми и фононного спектра. Так же обстоит дело и с результатами подгонки упругих постоянных

[137]. На фиг. 59 показан несколько видоизмененный псевдопотенциал  $v(q)$ , с успехом использованный в работе [3] для расчета фононного спектра. Величины  $v(q)$ , подогнанные под данные о поверхности Ферми [43] и о законе дисперсии фононов  $\omega(Q)$  [110], не совпадают друг с другом так хорошо, как хотелось бы, хотя при  $q > 2k_F$  эти величины очень малы. Разницу в 0,02 ридберг следует отнести за счет значительных эффектов нелокальности (§ 5) и обрыва (§ 12).

Рубидий (табл. 14, 15, фиг. 60) [31—33, 64, 95, 137]. В этом случае имеется большой нелокальный вклад в  $v(q)$  при  $l = 2$ . Он связан с  $4d$ -зонами, расположенными в непосредственной близости над уровнем Ферми (см. § 5). Это проявляется в необычной форме модельного потенциала (фиг. 60), в расчетах



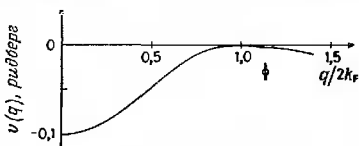
Фиг. 60. Псевдопотенциал рубидия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

зонной структуры и в фазовых сдвигах [64]. Все данные указывают на то, что в рубидии влияние нелокальности сильнее, чем в калии. Учитывая, что и в калии (см. выше) эффекты нелокальности уже важны, мы считаем, что прежняя подгонка [100], основанная на приближении сферы Ферми, видимо, не удовлетворительна. То же относится и к данным для Rb в табл. 15, помеченным индексом ПФ. К сожалению, в работе [64] не приведены значения матричных элементов вида  $\langle k_F | v(E_F) | k_F - g_{110} \rangle$ , их можно было бы вычислить по найденным там фазовым сдвигам и использовать для сравнения с модельным псевдопотенциалом, расчетами зонной структуры и т. д. Необычный вид модельного псевдопотенциала  $v(q)$  (фиг. 60) означает, что как модель пустого остова (табл. 15), так и локальная форма [137] в этом случае не очень хороши. Кривая, проходящая через точку  $q_0/2k_F = 0,78$  (табл. 15), хорошо описывает функцию  $v(q)$  при

$q/2k_F < 0,75$ . Если положить  $q_0/2k_F = 1,00$  (табл. 15), то вблизи точки  $q = 2k_F$  псевдопотенциал  $v(q)$  оказывается почти равным нулю, что очень важно для оценки сопротивления жидкого металла. Данные, приведенные в табл. 14 и на фиг. 60, довольно грубы. Они получены путем сопоставления экспериментальных данных о форме поверхности Ферми [64, 95] с расчетами [221]; по смыслу эти величины представляют собой половинные значения энергетических щелей.

Цезий (табл. 14, 15, фиг. 61) [31—33, 64, 95, 137, 210]. Здесь справедливы те же замечания, что и в случае рубидия. Наше



Фиг. 61. Псевдопотенциал цезия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

значение  $v(110)$  снова представляет собой грубую оценку полуширины энергетической щели, полученную из сравнения экспериментальных результатов [64, 210] с расчетами [221].

Благородные металлы (общие замечания). Сказанное ниже относится ко всем трем элементам — меди, серебру и золоту. В дальнейшем будут сделаны замечания, относящиеся к каждому элементу в отдельности. Основное утверждение состоит в том, что псевдопотенциал в принципе легко определить для энергий выше  $d$ -зоны (см. § 5 и 6, формулу (6.10), а также работы [11, 44]). Можно ожидать, что нелокальная зависимость псевдопотенциала от  $k$  и  $E$  будет при этом заметнее, нежели у простых  $sp$ -элементов. И действительно, эффекты нелокальности здесь весьма сильны, но, по-видимому, они в равной мере связаны как с  $s$ - и  $p$ -, так и с  $d$ -компонентами псевдопотенциала [17, 30, 35]. В любом случае мы будем рассматривать отдельные матричные элементы (20.1) на уровне Ферми.

До сих пор не было сделано детальной подгонки псевдопотенциала по данным о поверхности Ферми. Следует лишь ожидать появления работы [65] на эту тему.

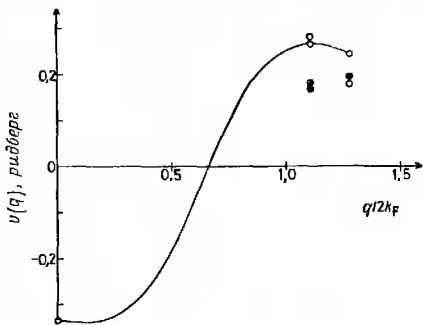
В работе [35] идеи модельного потенциала были распространены на случай благородных металлов. Компоненты с  $l=0$  и  $l=1$ , как и в простых металлах, можно изобразить прямоуголь-

ными потенциальными ямами с подогнанными параметрами; следует лишь иметь в виду, что в меди и золоте конфигурационное взаимодействие между атомными уровнями приводит к специфическим трудностям при определении  $p$ -компоненты. По этой причине последнее пришлось слегка видоизменить так, чтобы правильно описать относительное расположение уровня  $L_2'$  и  $d$ -зоны. Компоненту псевдопотенциала с  $l = 2$  надо рассматривать отдельно. Она была вычислена с помощью модельного гамильтониана [35] и уравнения (6.10). Другая особенность работы [35] состоит в том, что в ней вычислялся псевдопотенциал электрически нейтральной сферы Вигнера — Зейтца (вместо того чтобы пользоваться теорией экранирования, изложенной в § 2). Это было существенно при вычислении закона дисперсии в  $d$ -зоне. Д-р Джекобс любезно сообщил нам значения матричных элементов с  $g(111)$  и  $g(200)$ , вычисленные с помощью его псевдопотенциала; при этом матричные элементы от  $d$ -компоненты вычислялись с помощью модельного гамильтониана. Для удобства мы включили их в табл. 14, используя для них в пятом столбце обозначение УФ (уровень Ферми). Вместе с величинами  $-2/3E_{F0}$  при  $q = 0$  они нанесены на фиг. 62—64 светлыми кружками. Сплошные линии представляют собой интерполяцию между ними, проведенную «на глаз». Кроме того, в табл. 14 приведены значения полуширин запрещенных зон в точках  $L$  и  $X$ , полученные из расчета [35] (они обозначены ПЩ — половина щели). Разность между ними и матричными элементами типа УФ дает меру эффектов нелокальности.

Несферическая форма поверхности Ферми у всех трех благородных металлов, конечно, указывает на то, что величина  $v(111)$  там значительна. Одно время предполагалось [222], что в золоте знак  $v(111)$  отрицателен, теперь, однако, ясно, что это не так. Не говоря уже о расчетах зонной структуры [35], многие свойства сплавов AgAu (эффект де Гааза — Ван Альфена в разбавленных сплавах, сопротивление жидкой фазы [229]) показывают, что знаки компонент  $v(111)$  в серебре и золоте одинаковы. В противном случае шейка на поверхности Ферми при сплавлении становилась бы все меньше и меньше. Таким образом, во всех трех металлах отношение  $q_0/2k_F$  должно быть меньше единицы. Значения близкие к 0,6 (указанные в табл. 15 для всех трех металлов), представляются разумными. Значения, превышающие единицу, следует считать ошибочными. Этот вывод подтверждается подробной работой [229], посвященной жидким серебру и золоту и их сплавам (см. ниже).

Хотя это и не имеет непосредственного отношения к нашей задаче, упомянем еще работу [230], в которой дан обзор экспериментальных данных об относительном расположении энергии  $d$ -зоны, уровня Ферми и  $sp$ -зоны (см. также работу [231]).

Медь (табл. 14, 15, фиг. 62, см. выше общие замечания о благородных металлах) [32, 35, 45, 46, 65, 211—213, 232—234]. Строго говоря, здесь еще не было сделано ни одной прямой подгонки псевдопотенциала по данным о поверхности Ферми или по другим данным, хотя одна такая работа и находится в печати [65]. Оказывается, однако, что расчеты структуры зон [212, 213], основанные на потенциале Чодорова [235], дают исключительно хорошее согласие с оптическими данными и с данными



Фиг. 62. Псевдопотенциал меди.

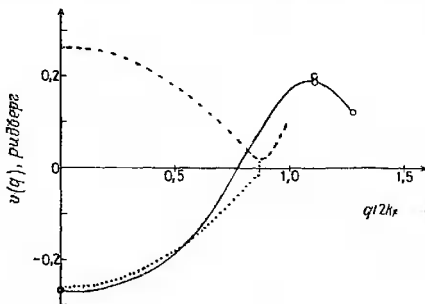
Светлыми кружками изображены данные, полученные с помощью модельного псевдопотенциала, видоизмененного в работе [35]; в табл. 14 они обозначены буквами УФ. Сплошная кривая, их соединяющая, проведена на глаз — так, чтобы при  $q=0$  попасть в точку кривой  $v(q) = -2/3 E_{\text{F0}}$ . Другие точки также взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

о поверхности Ферми [211—213, 232, 233]. Потенциал Чодорова можно выразить в терминах модельного гамильтониана [11, 45, 46], с помощью которого легко вычислить и псевдопотенциал, результат будет справедлив для энергий выше  $d$ -зоны [11, 44]. Поэтому мы включили в табл. 14 (и нанесли на фиг. 62 темными кружками) значения  $v(g)$ , вычисленные по табулированным данным [213] об энергетических уровнях электрона в поле чодоровского потенциала [включены лишь оценки, основанные на полуширинах запрещенных зон; точные нелокальные выражения, соответствующие равенствам (20.1), не вычислялись]. Наиболее прямую информацию дает измерение оптической щели вблизи точки  $L$  зоны Бриллюэна [211, 233]. Если принять во внимание кривизну верхней зоны вблизи точки  $L_1$ , то порог поглощения оказывается не при  $L_1 - E_{\text{F}}$  (в обозначениях [211]), а при

$$L_1 - L_2 = \frac{1}{2} \hbar^2 k_N^2 (m_1^{-1} - m_u^{-1}). \quad (20.2)$$

Здесь  $k_N$  — радиус шейки на поверхности Ферми, а  $m_i$  и  $m_u$  — эффективные массы в направлениях, параллельных граням зоны Бриллюэна в верхней и нижней энергетических зонах соответственно. Мы вычислили ширину запрещенной зоны из наблюдавшегося порога [211] с помощью формулы (20.2). Значение  $v(g)$ , полученное из расчетов по методу модельного потенциала [35] (см. выше общие замечания о благородных металлах, табл. 14 и фиг. 62), оказывается гораздо больше наблюдаемой на опыте величины  $v(111)$ . В работе [234] была выполнена подгонка псевдопотенциала к поверхности Ферми упорядоченного сплава CuZn.

Серебро (табл. 14, 15, фиг. 63, см. выше общие замечания о благородных металлах) [32, 35, 229]. Псевдопотенциал серебра



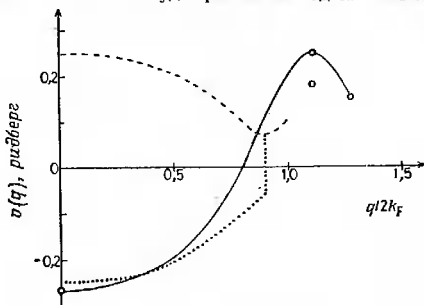
Фиг. 63. Псевдопотенциал серебра.

Светлыми кружками изображены данные, полученные с помощью модельного псевдопотенциала, видоизмененного в работе [35]. В табл. 14 они обозначены буквами УФ. Сплошная кривая, их соединяющая, проведена на глаз — так, чтобы при  $q=0$  попасть в точку  $v(q) = -\frac{2}{3} E_{F0}$ . Другие точки также взяты из табл. 14. Пунктирная кривая изображает модуль элемента  $t$ -матрицы (20.3), подогнанный по величине  $\rho_L$  в работе [214]. Точечная кривая — взятая с обратным знаком часть пунктирной кривой, на которой фаза элемента  $t$ -матрицы близка к  $-\pi$ . Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

был недавно подогнан под данные о сопротивлении расплавленного серебра и смесей золота с серебром [229]. Подгоночными параметрами служили три фазовых сдвига,  $\delta_0$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , определенные в согласии с неравенством (1.8); псевдопотенциал описывался выражением

$$\langle K | v | K' \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{\Omega} k_F^{-1} \sum_l (2l+1) \exp(i\delta_l) \sin \delta_l P_l(\cos \theta_{KK'}). \quad (20.3)$$

Для фазовых сдвигов были получены следующие значения:  $\delta_0 = 0,566$ ,  $\delta_1 = 0,356$  и  $\delta_2 = -0,012$ . Выражение (20.3) отличается от всех форм псевдопотенциала, упомянутых в § 8. Оно определено только на сфере Ферми, т. е. при  $K = K' = k_F$ , и пропорционально амплитуде рассеяния одним атомом (1.7).



Фиг. 64. Псевдопотенциал золота.

Светлыми кружками изображены данные, полученные с помощью модельного псевдопотенциала, видоизмененного в работе [35]. В табл. 14 они обозначены буквами УФ. Сплошная кривая, их соединяющая, проведена на глаз — так, чтобы при  $q=0$  попасть в точку  $v(q) = -\frac{1}{4} E_{\text{FC}}$ . Другие точки также взяты из табл. 14. Пунктирная кривая изображает модуль элемента  $t$ -матрицы (20.3), подогнанный по величине  $\rho_L$  в работе [214]. Точечная кривая — взятая с обратным знаком часть пунктирной кривой, на которой фаза элемента  $t$ -матрицы близка к  $-\pi$ . Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

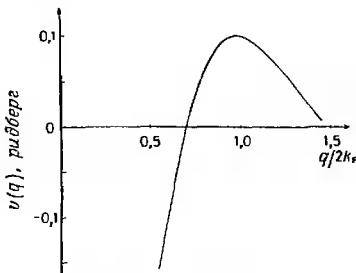
В последнем легко убедиться с помощью формулы (1.7), замечая, что

$$\exp(2i\eta) - 1 = 2i \exp(i\eta) \sin \eta. \quad (20.4)$$

Выражение (20.3) представляет собой не что иное, как элемент  $t$ -матрицы, хорошо известной из теории рассеяния [59, 236]. Это — комплексное число, на фиг. 63 изображен его модуль. Фаза (20.3) при  $q/2k_F < 0,5$ , близка к  $-\pi$ ; в области, где модуль мал, она быстро изменяется, приближаясь почти к нулю при больших  $q$ . Поэтому наилучшая картина получается, если как это показано на фиг. 63, откладывать значения  $-|v|$  для малых  $q$  и  $|v|$  для больших  $q$ . Поскольку выражение (20.3) неэрмитово, не очень ясно, как им пользоваться в качестве псевдопотенциала [59]. Тем не менее экстраполяция его на случай  $g(111)$  дает  $v(111) \approx 0,15 \div 0,20$  ридберг, что соответствует энергетической щели  $0,3 \div 0,4$  ридберг в точке  $L$  зоны Бриллюэна (фиг. 7). Сравнивая с медью, видим, что это разумная величина; она чуть меньше значения, вычисленного в [35] (табл. 14, 15, фиг. 63).

Золото (табл. 14, 15, фиг. 64, см. выше общие замечания о благородных металлах) [32, 35, 229, 237]. Псевдопотенциал золота был недавно подогнан по данным о сопротивлении расплавленного золота и смесей золота и серебра [229]. Использовалась формула (20.3) при  $\delta_0 = 0,846$ ,  $\delta_1 = 0,308$  и  $\delta_2 = -0,040$ . Мы отсылаем читателя к разделу о серебре за замечаниями по поводу использования выражения (20.3) и за объяснением способа построения фиг. 64. Экстраполяция кривой псевдопотенциала на случай  $g(111)$  дает  $v(111) = 0,13 \div 0,17$  ридберг; соответственно получается разумное значение ширины запрещенной зоны ( $0,25 \div 0,35$  ридберг). Как и в случае меди и серебра, эта величина несколько меньше вычисленной в работе [35] (см. табл. 14 и фиг. 64). Недавно была предпринята попытка [237] подогнать псевдопотенциал по данным о поверхности Ферми  $\text{AuIn}_2$ . Найденные таким путем значения  $v(q)$  отрицательны; по абсолютной величине они кажутся слишком большими.

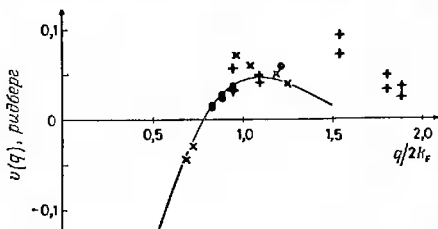
Бериллий (фиг. 65) [238—240]. Для этого элемента у нас нет подогнанных значений  $v(q)$ . Грубое представление о функции



Фиг. 65. Псевдопотенциал бериллия.  
Изображен модельный псевдопотенциал [13, 47].

$v(g)$ , основанное на значениях энергетических щелей, можно получить, сопоставляя наблюдаемую форму поверхности Ферми с расчетами [239]. В работе [238] была выполнена подгонка нелокального псевдопотенциала по данным о поверхности Ферми. Выяснилось, что тот же псевдопотенциал дает [240] очень хорошие значения для увеличения эффективной массы на уровне Ферми за счет электрон-фононного взаимодействия и для температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

**Магний** (табл. 14—16, фиг. 66) [31, 42, 127, 159, 191, 204, 240]. В этом случае имеется хорошее согласие между двумя группами данных. Одни основываются на подгонке под оптические результаты [127] и данные о поверхности Ферми [42] (в рамках приближения сферы Ферми); другие — на подгонке под  $\rho_L$  в рамках модели пустого остова (см. табл. 15). Имеется и нелокальная подгонка [42] к данным о поверхности Ферми. К сожалению, лишь одна величина  $v(g)$  дана в соответствии со стандартными геометрическими условиями приближения сферы Ферми (20.1);



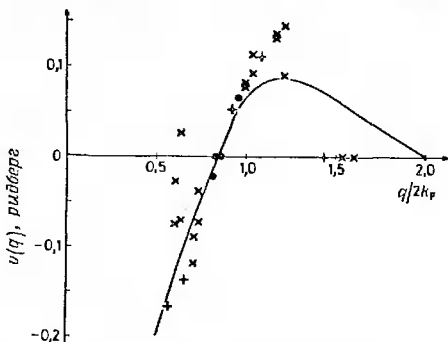
Фиг. 66. Псевдопотенциал магния.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Точки + относятся к оксиду магния. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

только ее и можно сравнивать с другими значениями (табл. 14, фиг. 66). Точки, подогнанные по данным о полупроводниках  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  и  $Mg_2Sn$ , попадают на ту же кривую в нижней ее части ( $q/2k_F \approx 0,7$ ), но лежат несколько выше в области максимума (фиг. 54 и 66). Точки, полученные для  $MgO$ , по-видимому, образуют отдельную линию с более высоким и более длинным хвостом, однако самая нижняя точка ( $q/2k_F = 0,94$ ) вновь согласуется с данными для металла (фиг. 66). Было показано также, что псевдопотенциалы Кимбалла и др. [42] и Анималу и Хейне [47] дают очень хорошие результаты для увеличения эффективной массы на уровне Ферми за счет электрон-фононного взаимодействия и для температуры перехода в сверхпроводящее состояние [240].

**Цинк** (табл. 14—16, фиг. 67) [7, 31, 128, 140, 153, 154, 240—244]. Значения  $v(g)$ , найденные в работе [128], весьма точно описывают оптические данные и данные по эффекту де Гааза—Ван Альфена. Они близки к кривой модельного потенциала [13, 47]. Величина  $q_0$ , вычисленная по данным о функции  $a(q)$  для жидкого металла [140, 242], также лежит вблизи кривой, однако это

не имеет слишком большого значения, так как точность этой оценки не очень велика (§ 17). Значение  $q_0$ , полученное подгонкой  $\rho_L$  в рамках модели пустого остова, оказывается несколько меньшим (согласно табл. 15,  $q_0/2k_F = 0,78$ ), а простая теория не объясняет всех кинетических свойств жидкого металла [242]. Работа [128] заменяет теперь более ранний расчет [243], в котором была выполнена подгонка к данным о поверхности Ферми.



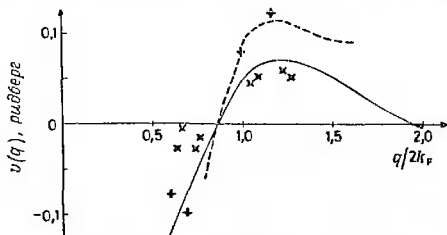
Фиг. 67. Псевдопотенциал цинка.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Точки + относятся к ZnTe. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

В работе [244] была чрезвычайно точно подогнана форма поверхности Ферми с помощью особой нелокальной формы псевдопотенциала. К сожалению, авторы не привели значений каких-либо матричных элементов, которые можно было бы сравнить с величинами на фиг. 67. Для того чтобы извлечь их из данных, содержащихся в цитированной статье, требуется немалая вычислительная работа. Обращаясь к данным о полупроводниках, видим, что точки, полученные для ZnTe (и обозначенные знаком + на фиг. 67), лежат более или менее близко к гладкой кривой, проведенной через точки для металла. Максимум на этой кривой оказывается несколько более высоким, чем у модельного потенциала. Точки, полученные для сульфида и селенида цинка, ложатся на довольно странные кривые, которые поворачивают вверх при малых  $q$ . Это явление можно видеть и на фиг. 68 для кадмия; пока оно остается непонятным. Более новая подгонка [153, 154] для ZnS и ZnSe дает результаты, существенно отличные от полученных в работе [7]. Псевдопотенциал, найденный в

работе [244], приводит к очень хорошим результатам [240, 241] для увеличения эффективной массы на уровне Ферми за счет электро-фононного взаимодействия и для температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Кадмий (табл. 14, 16, фиг. 68) [7, 8, 217, 240, 241, 244, 245]. Для этого металла Фаликов [217] очень точно подогнал форму поверхности Ферми с помощью нелокальной формы псевдопотенциала. Найденная в работе [217] функция  $v(q)$  отвечает тому



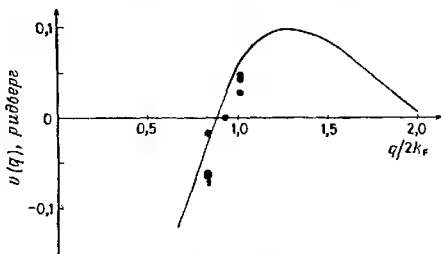
Фиг. 68. Псевдопотенциал кадмия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Точки + относятся к CdTe. Пунктирная кривая — результат подгонки по форме поверхности Ферми [217].

же значению  $q_0$ , что и модельный потенциал, но быстрее растет и достигает более высокого максимума (фиг. 68). Более подробная фигура, на которой видна нелокальная зависимость  $v(q)$  от  $k$ , включена в § 21. Работа [217] заменяет ранние исследования [244, 245]. Функции  $v(q)$ , подогнанные для полупроводников CdS, CdSe и CdTe, все поворачивают вверх при малых  $q$  (фиг. 68). Это явление, наблюдавшееся и в цинке (фиг. 67), еще не понято. Как и в случае цинка, данные для теллурида кадмия (обозначенные «+» на фиг. 68) ближе всего лежат к точкам, соответствующим металлу. Установлено [240, 241], что псевдопотенциал [217] приводит также к очень хорошим результатам для увеличения эффективной массы на уровне Ферми и для температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Ртуть (табл. 14, 15, фиг. 69) [32, 70, 117, 139, 141, 142, 218]. В работах [70, 218] была выполнена подгонка поверхности Ферми, причем в более поздней работе [70] учитывалось и спин-орбитальное взаимодействие. В рамках приближения сферы Ферми (§ 2) одновременно не удалось описать все части поверхности Ферми. Различные наборы величин  $v(g)$ , фигурирующие

в табл. 14, возникают, когда преимущественное внимание уделяют разным частям поверхности Ферми. Соответственно различие между ними может служить мерой нелокальности псевдопотенциала и достоверности данной подгонки. Исходя из свойств атома ртути (§ 5), следует ожидать, что  $sp$ -нелокальность будет здесь весьма заметной. Величина  $q_0$ , определенная по функции  $a(q)$  для жидкой ртути [141, 142], согласуется с данными о поверхности Ферми в пределах суммарной ошибки опыта (§ 17). Этого, однако, нельзя сказать об отношении  $q_0/2k_F$ : получается либо 0,67, либо 1,19, последнее значение — подгонкой



Ф и г. 69. Псевдопотенциал ртути.

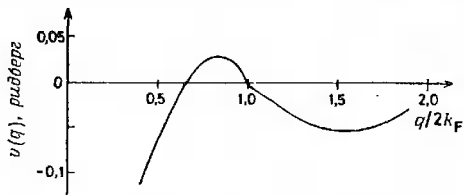
Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

$p_L$  в рамках модели пустого остова (табл. 15). Хорошо известно, что кинетические свойства (жидкой) ртути и ее сплавов характеризуются рядом особенностей, которым посвящено много теоретических работ, но мало убедительных выводов (наиболее поздние из них см. в работе [246]). Мы считаем, что не следует придавать большого значения указанным выше двум значениям  $q_0$ , пока не будут лучше поняты названные свойства. Уэйру [117, 139] удалось дать приемлемую трактовку кристаллических структур с помощью модельного псевдопотенциала, уменьшенного на 20%. Этот факт, по-видимому, не означает, что значения  $u(q)$  на самом деле так малы; скорее здесь отражается тот факт, что эффект нелокальности в известной мере компенсирует влияние того или иного расположения точки  $q_0$  [101, 102]<sup>1)</sup>.

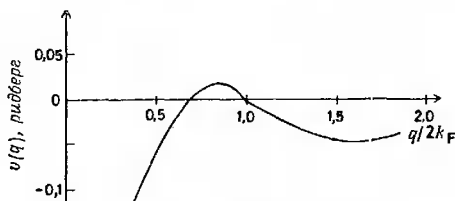
Кальций, стронций, барий (фиг. 70—72) [76, 248—250]. Модельные псевдопотенциалы для этих элементов были вычислены

<sup>1)</sup> См., например, фиг. 2.2 в книге [13] и более детальные расчеты в работе [247].

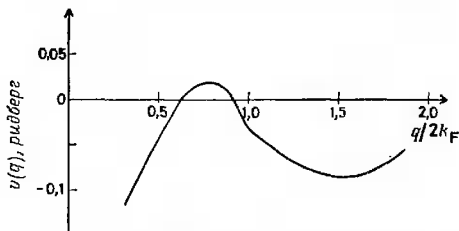
в работе [76]. Здесь велик эффект нелокальности, связанный с  $d$ -компонентой псевдопотенциала (см. § 5 и работу [248]). По



Ф и г. 70. Модельный псевдопотенциал кальция [76].



Ф и г. 71. Модельный псевдопотенциал стронция [76].

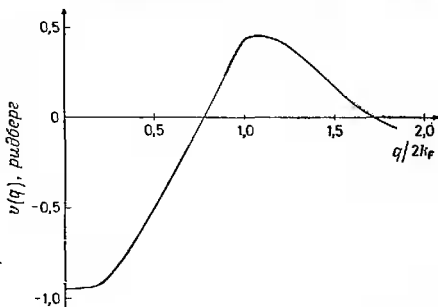


Ф и г. 72. Модельный псевдопотенциал бария [76].

сих пор не опубликованы псевдопотенциалы, подогнанные под какие-либо данные, однако модельный потенциал неплохо описывает некоторые свойства рассматриваемых металлов [248—250]. Небольшое видоизменение модельного потенциала позволило

получить вполне хорошую фазовую диаграмму, изображающую поведение кристаллического строения под давлением [250].

**Бор** (фиг. 73) [76]. В работе [76] псевдопотенциал был вычислен с помощью модельного потенциала, однако до сих пор



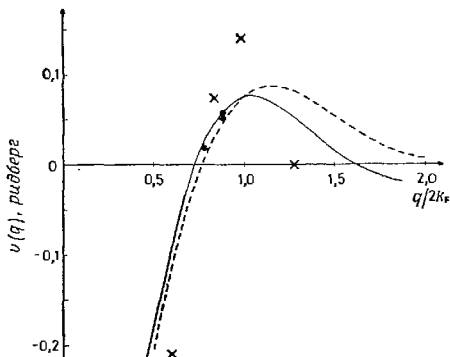
Фиг. 73. Модельный псевдопотенциал вора [76].

Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур.

нет сведений о подгонке псевдопотенциала под экспериментальные данные.

**Алюминий** (табл. 14—16, фиг. 74) [1, 3, 4, 7, 26, 31, 32, 49, 81, 83, 129, 148]. Точки, подогнанные к поверхности Ферми [81], к рентгеновским [49] и оптическим [148] спектрам, кривая, подогнанная к фононному спектру [4], и величины, полученные в рамках модели пустого остова подгонкой к  $\rho_L$  (табл. 15), хорошо согласуются друг с другом. Они также близки к тому, что дает теоретически вычисленный модельный псевдопотенциал [13, 47]. Кроме того, в работе [3] были получены хорошие результаты для спектра фононов, причем использовалась функция  $v(q)$ , очень близкая к модельному потенциалу. Ряд других характеристик алюминия был успешно рассчитан с помощью либо модельного потенциала, либо функции  $v(q)$  с подогнанными параметрами (см. дискуссию в конце § 17). Интересны результаты исследования мягкого рентгеновского спектра [49]: согласно им, эффективная масса во всей зоне дается выражением  $m^*/m \approx 1,026 \pm 0,010$ . Здесь учтены все поправки обменного и корреляционного происхождения (см. выше формулу (7.16)). Величины  $v(q)$ , подогнанные

в работе [116], не представлены на фиг. 74 по причинам, указанным в § 16. Точки, полученные для полупроводника AlSb (фиг. 74, табл. 16), лежат на кривой с почти тем же значением  $q_0$ ; однако эта кривая круче, чем для металла, и максимум ее выше.

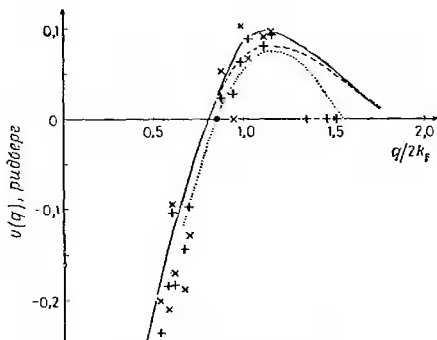


Фиг. 74. Псевдопотенциал алюминия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая подогнана по фолонному спектру [9]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Одна точка вышла за пределы фигуры. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

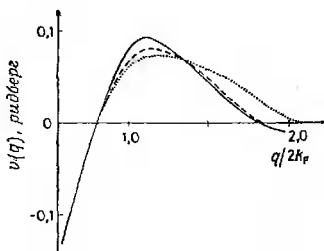
Галлий (табл. 14, 16, фиг. 75—77) [7, 9, 88, 89, 143, 153, 154, 186]. Поверхность Ферми была подогнана Ридом [88]. Две несколько отличные кривые,  $V_R(5)$  и  $V_R(12)$ , показанные на фиг. 77, дают хорошие, но не идеальные результаты, причем кривая  $V_R(12)$  оказывается несколько лучше. В работе [89] были рассмотрены структуры различных кристаллических модификаций и переходы между ними под давлением. Лучшие данные для  $v(q)$ , полученные таким путем, —  $V_I(6)$  и  $V_I(7)$  — изображены на фиг. 76. Выяснилось, что точку  $q_0$  нельзя сдвинуть правее точки  $q_0/2k_F = 0,80$ , соответствующей модельному потенциалу [13, 47], однако это ограничение смягчается, если принять во внимание нелокальность псевдопотенциала. Действительно, последняя<sup>1)</sup> в известной мере уменьшает неустойчивость [101, 102], связанную с понижением точки  $q_0$ . Точки, подогнанные по оптическим свойствам полупроводников (табл. 16) в первоначальной работе [7]

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 246.



Фиг. 75. Псевдопотенциал галлия.

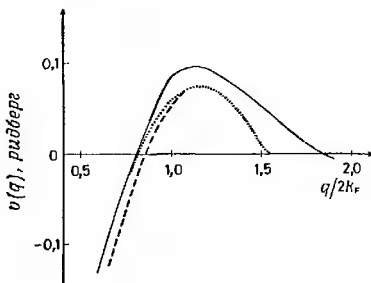
Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая—одна из двух наилучших кривых Инглсфила [89],  $V_I(6)$ , изображенных на фиг. 76. Точечная кривая—псевдопотенциал  $V_R(12)$ , подогнанный Ридом [88] по данным о поверхности Ферми. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Точки из работы [7] отмечены знаком +.



Фиг. 76. Псевдопотенциал галлия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Две другие,  $V_I(6)$  (пунктирная) и  $V_I(7)$  (точечная), при рассмотрении кристаллических структур и фазовых переходов [89] оказались одинаково хорошими.

(обозначенные знаком «+» на фиг. 75), лучше согласуются друг с другом, чем точки из аналогичных более поздних работ [153, 154, 186]. Это еще более заметно, если не обращать внимания на результаты для фосфида галлия, которые при малых  $q$  обладают такой же особенностью, как и рассмотренные выше псевдопотенциалы цинка и кадмия. Тогда получается хорошее согласие между точками, относящимися к полупроводникам, и лучшей кривой Риды,  $V_R$  (12). Положение точки  $q_0$  на этой кривой



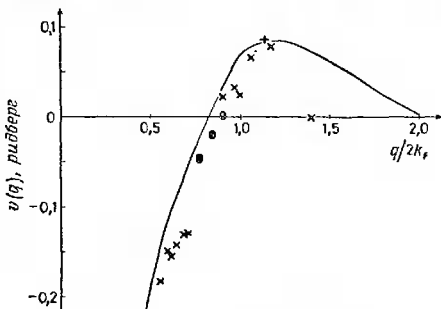
Фиг. 77. Псевдопотенциал галлия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Две другие кривые были подогнаны Ридом [88] по данным о поверхности Ферми. Пунктирная кривая  $V_R$  (12) дает несколько лучшие результаты, чем точечная кривая  $V_R$  (5).

совпадает с тем, что получается по данным о функции  $a(q)$  для жидкого металла [143]. [Правда, из-за большой неопределенности последних данных (см. § 17) это совпадение не очень существенно.] В недавней работе [186], посвященной GaSb, подгонка производилась с учетом спин-орбитального взаимодействия.

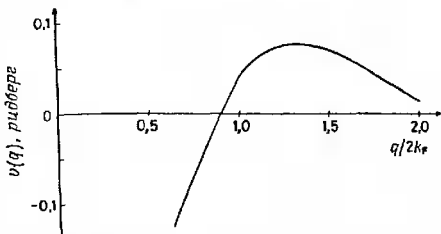
Индий (табл. 14—16, фиг. 78) [7, 9, 10, 32, 130]. Все точки, относящиеся как к металлу [9, 10, 130], так и к полупроводникам [7], попадают на одну и ту же гладкую кривую. Последняя согласуется также с одним из значений  $q_0/2k_F = 0,88$ , приведенным в табл. 15 и найденным по сопротивлению жидкого металла. Точки, относящиеся к металлу, были получены подгонкой под данные об эффекте де Гааза — Ван Альфена (включая и скорость его изменения под давлением). При этом две независимые группы исследователей [9, 10] получили в основном одинаковые результаты. Последние подтверждаются также анализом оптических характеристик индия [130] и измерениями

сопротивления  $\rho_L$  (табл. 15). Исторически индий был первым элементом, для которого в связи с расчетами кристаллической структуры [102] на одном и том же графике были представлены



Фиг. 78. Псевдопотенциал индия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

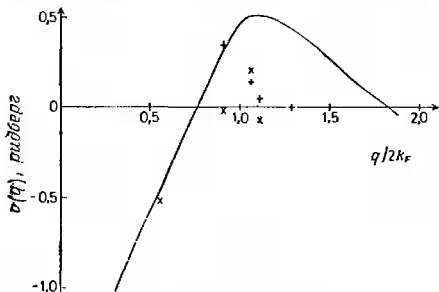


Фиг. 79. Модельный псевдопотенциал таллии [13, 47].

значения  $v(q)$ , полученные из анализа свойств как самого металла, так и полупроводниковых его соединений. К тому времени уже имелись предварительные, еще не опубликованные данные для металла. Это было второе указание на то, что одним и тем же псевдопотенциалом  $v(q)$  можно пользоваться в двух различных окружениях данного элемента, первое указание к тому времени уже было известно: оно было получено при изучении мышьяка и сурьмы (см. ниже).

Таллий (фиг. 79). Для таллия нет подогнанных псевдопотенциалов  $v(q)$ .

Углерод (табл. 16, фиг. 80) [172—174]. Псевдопотенциалы, подогнанные в работах [172, 173], приводят к нужному значению ширины запрещенной зоны, а также позволяют правильно



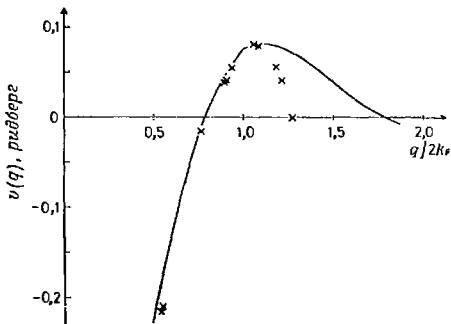
Фиг. 80. Псевдопотенциал углерода.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [76]. Подогнанные точки взяты из табл. 16, причем два вида крестов относится к двум разным подгонкам. Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур.

описать расположение минимумов в зоне проводимости и другие характеристики этого типа. Вместе с тем оптические спектры, наблюдаемые на опыте, воспроизводятся недостаточно хорошо. Здесь удовлетворительного согласия с опытом удалось добиться лишь недавно в рамках нелокальной теории [174].

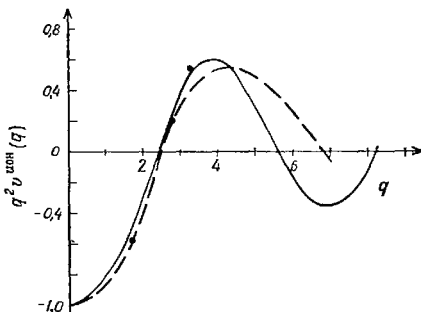
Кремний (табл. 16, фиг. 81, 82) [7, 84, 126, 204]. Интересно, что точки, полученные для чистого кремния и для  $Mg_2Si$ , аккуратно укладываются на одну и ту же кривую. В применении к чистому кремнию Брост, Козн и их сотр. аппроксимировали псевдопотенциал отдельного атома сферически симметричным выражением. В более поздней работе [126] были явно приняты во внимание заряды на связях; псевдопотенциал  $v^{ион}(q)$  голого иона (фиг. 82) был получен вычитанием вкладов от зарядов на связях и от экранирующих зарядов.

Германий (табл. 14, 16, фиг. 83) [7, 66, 84, 144, 190, 204]. Все точки, подогнанные по трем веществам, Ge,  $Mg_2Ge$  и GeTe, попадают на одну и ту же кривую. Туда же попадает и точка  $q_0$ , найденная из функций  $a(q)$  для жидкости (правда, последнее число обладает значительной неопределенностью, см. § 17).



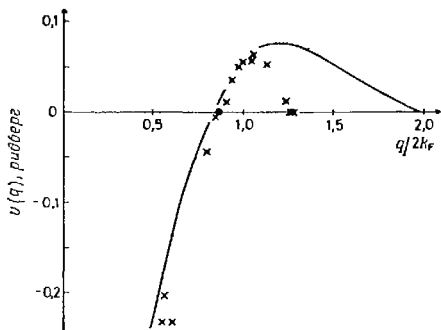
Ф и г. 81. Псевдопотенциал кремния.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 16. Одна точка вышла за пределы фигуры.



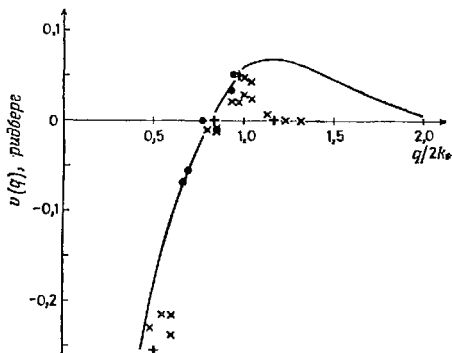
Ф и г. 82. Значения  $q^2 v_{\text{ион}}(q)$  для кремния, нормированные на единицу при  $q = 0$ .

По оси абсцисс отложены значения  $q$  в единицах  $2\pi/a$ , где  $a$  — постоянная решетки. Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]; пунктирная кривая — результат наилучшей подгонки по фоновому спектру; точки получены в работе [228] по методу Филлипса [18, 19], причем использовались параметры псевдопотенциала из работы [84].



Фиг. 83. Псевдопотенциал германия.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Одна точка вышла за пределы фигуры.

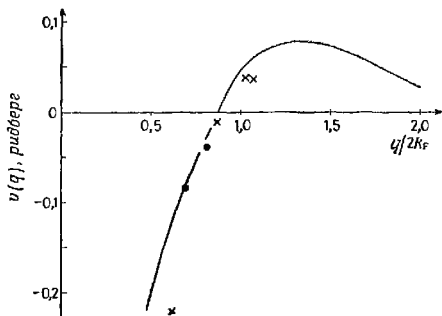


Фиг. 84. Псевдопотенциал олова.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Две точки вышли за пределы фигуры. Точки + относятся к серому олову. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

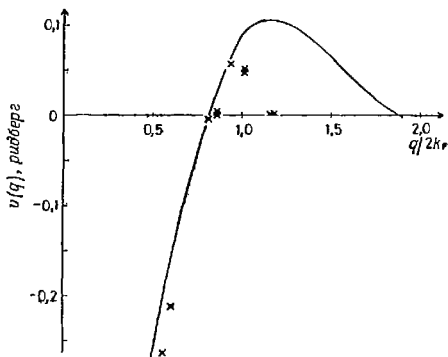
**Олово** (табл. 14, 16, фиг. 84) [7, 32, 71, 140, 145, 197, 200, 204, 220, 251, 252]. Точки, полученные подгонкой оптического спектра серого олова (со структурой алмаза) и поверхности Ферми белого (металлического) олова, ложатся на гладкую кривую (фиг. 84). При этом точка, соответствующая наименьшему значению  $q$ , лежит очень низко, что, по-видимому, связано с ковалентным экранированием [18, 19]. Величины  $v(q)$ , полученные из данных о полупроводниковых соединениях, вместе с двумя значениями  $q_0$ , которые дает функция  $a(q)$  для жидкого металла, группируются вокруг указанной кривой (разность между двумя значениями  $q_0$  дает меру их неточности). Величина  $q_0$ , полученная подгонкой модели пустого остова под сопротивление жидкого металла (табл. 15), не вполне согласуется с другими данными. Точная подгонка данных о поверхности Ферми была обещана в работе [251]. Псевдопотенциалу, полученному Бровманом и Каганом [252] с помощью фононного спектра, возможно, не следует придавать слишком большого значения. Действительно, названные авторы, кроме взаимодействия (16.7), описываемого псевдопотенциалом, вводили еще дополнительно подбираемые силы взаимодействия между ближайшими соседями.

**Свинец** (табл. 14—16, фиг. 85) [3, 26, 31, 32, 40, 68, 99, 131, 200]. Точки, полученные как подгонкой поверхности Ферми, так и по данным о полупроводниковом соединении PbTe, попадают на одну и ту же гладкую кривую (фиг. 85). Исключение составляют лишь «полупроводниковые» точки с наименьшими значениями  $q$ ; они, как обычно, лежат несколько ниже кривой, видимо, в результате ковалентного экранирования. Величина  $q_0/2k_F = 0,84$ , найденная по сопротивлению жидкого металла (табл. 15), находится в достаточно хорошем согласии с остальными результатами. То же относится и к оптическим данным [131] (табл. 14). Все эти точки лежат близко от кривой для модельного потенциала (фиг. 85), слегка измененная форма которого позволяет хорошо описать фононный спектр [3]. В работе [99] было показано, что с помощью кривой  $v(q)$ , проходящей более или менее близко от всех этих точек, не удается объяснить изменение поверхности Ферми под давлением. Возможно, эта неудача связана с пренебрежением эффектами нелокальности, которые здесь, по-видимому, достаточно сильны (см. [40] и § 5), или же со спин-орбитальным взаимодействием. Все же она вызывает известное удивление, ибо в случае индия данные по влиянию давления удается успешно интерпретировать [9, 10]. Лин и Клейнман [40] сумели описать оптические и другие характеристики соединений PbS, PbSe и PbTe в рамках подгоночной модели с нелокальным потенциалом и с учетом спин-орбитального взаимодействия. Однако они не привели функцию  $v(q)$ ,



Ф и г. 85. Псевдопотенциал свинца.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Одна точка вышла за пределы фигуры. Величина  $q_2$  указана в табл. 15.

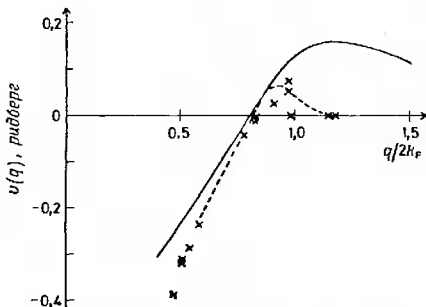


Ф и г. 86. Псевдопотенциал фосфора.

которую можно было бы нанести на график; эту функцию пужно вычислять по их данным.

**Фосфор** (табл. 16, фиг. 86) [7, 153, 154]. Точки укладываются на достаточно гладкую кривую, не слишком далеко отстоящую от модельного псевдопотенциала. Однако максимум на этой кривой совсем не так высок, как хотелось бы.

**Мышьяк** (табл. 14, 16, фиг. 87) [7, 86, 153, 154]. Псевдопотенциал, подогнанный по форме поверхности Ферми в работе



Фиг. 87. Псевдопотенциал мышьяка.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая взята из работы [86] (табл. 14). Подогнанные точки взяты из табл. 16. Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур.

[86] (см. пунктирную кривую на фиг. 87), дается аналитическим выражением (14.5) со следующими значениями параметров:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,1784 \text{ ридберг}; & A_2 &= 2,68 \text{ ат. ед.}; \\ A_3 &= 2,53 \text{ ат. ед.}; & A_4 &= 3,4 \text{ ат. ед.} \end{aligned}$$

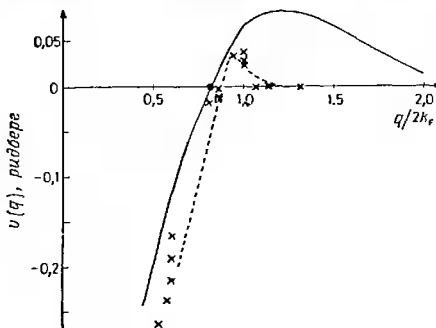
Результаты работ [7, 153, 154], посвященных изучению арсенида галлия, в общем хорошо согласуются друг с другом. Исключение составляет лишь небольшое различие в значениях  $v(q)$  при  $q/2k_F = 0,97$ . Эти результаты близки также к кривой для чистого мышьяка [86]. Фактически последняя тоже была получена сначала по данным о полупроводниковых соединениях (способом, описанным ниже в применении к сурьме) и лишь затем была подвергнута небольшой подгонке.

Сурьма (табл. 14, 16, фиг. 88) [7, 87, 146, 186]. Псевдопотенциал, подогнанный по данным о поверхности Ферми [87], дается выражением (14.5) со следующими значениями параметров:

$$A_1 = 0,1564 \text{ ридберг}; \quad A_2 = 2,367 \text{ ат. ед.};$$

$$A_3 = 3,260 \text{ ат. ед.}; \quad A_4 = 2,803 \text{ ат. ед.}$$

Между точками, полученными по данным о полупроводниковых соединениях [7, 186], имеется некоторый разброс. (Заметим,

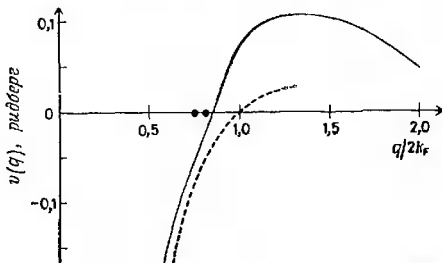


Фиг. 88. Псевдопотенциал сурьмы.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая взята из работы [87]. Подогнанные точки взяты из табл. 14 и 16. Две точки вышли за пределы фигуры.

что в работе [186], посвященной GaSb, учитывалось и спин-орбитальное взаимодействие.) Величина  $q_0$ , получающаяся из функций  $a(q)$  для жидкой сурьмы, согласуется с другими результатами в пределах той (не слишком высокой) точности, с которой она была определена (§ 17). Кривая, подогнанная по данным о поверхности Ферми [87], согласуется с точками, полученными для полупроводников, в пределах собственного их разброса. Фактически эта кривая была получена с помощью предварительных результатов Козна и Бергстрессера. Исторически это был первый случай, когда псевдопотенциал, подогнанный по данным для вещества одного типа (полупроводникового соединения), был затем использован для объяснения экспериментальных результатов, относящихся к веществу другого типа (полуметаллического элемента). На самом деле при таком переносе  $u(q)$  с одного вещества на другое была допущена

небольшая ошибка: именно, вместо полной величины антисимметричного псевдопотенциала к симметричной компоненте была добавлена лишь его половина. Однако в InSb антисимметричная часть псевдопотенциала весьма мала, и хорошее согласие с экспериментальными данными относительно поверхности Ферми сурьмы удалось получить без дальнейшей подгонки. В какой-то мере этот результат должен быть случайным: не лишне, однако, принять во внимание и следующие соображения. Пусть мы рассматриваем состояния, которые вблизи каждого атома обладают



Фиг. 89. Псевдопотенциал висмута.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая — результат Голина. Подогнанные точки взяты из табл. 14. Величина  $q_0$  указана в табл. 15.

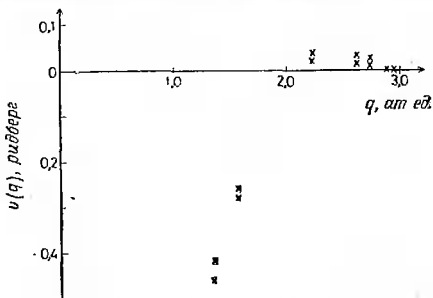
симметрией  $p$ -функций. Тогда кривую  $v(q)$  можно сдвигать вверх и вниз как целое, не изменяя расположения энергетических уровней. Действительно, указанная операция соответствует просто добавлению дельта-потенциала в начале координат;  $p$ -электроны этой добавки «не замечают». Как бы то ни было, рассмотренные только что результаты ознаменовали собой большой шаг вперед в нашем понимании свойств вещества, ибо ясно было, что дальнейший прогресс в теории полуметаллов не может быть связан просто с произвольными изменениями кривых  $v(q)$ .

Висмут (табл. 14, 15, фиг. 89) [32, 41, 140, 147]. В работе [41]<sup>1)</sup> было установлено, что приближение сферы Ферми (§ 2) в данном случае не пригодно и подгонка поверхности Ферми производилась в рамках теории с нелокальным  $v(q)$ . Различие

<sup>1)</sup> Мы благодарны д-ру Голину за предоставление графика кривой  $v(q)$ , полученному по данному им рецепту (см. фиг. 89).

между соответствующей кривой  $v(q)$  для висмута (фиг. 89) и аналогичными кривыми для мышьяка и сурьмы (фиг. 87 и 88) оказывается потрясающим. Видимо, это связано с использованием различных пробных формул для  $v(q)$ . Разумеется, это заставляет усомниться в ценности подгонки результатов для висмута с точки зрения дальнейшего их применения для других веществ. Как уже отмечалось, в случаях мышьяка и сурьмы пробные кривые для  $v(q)$  были сразу получены подгонкой данных о полупроводниковых соединениях. Неясно, в какой мере существенно наличие на фиг. 89 двух точек, полученных из функции  $a(q)$  для жидкого металла (§ 17). Величине  $q_0$ , определенной по сопротивлению жидкого металла (табл. 15), вряд ли стоит придавать значение.

Кислород (табл. 16, фиг. 90) [159, 191]. Модельный псевдопотенциал здесь еще не рассчитан. Две подгонки (табл. 16) дают результаты, очень близкие друг к другу. Следует, однако,



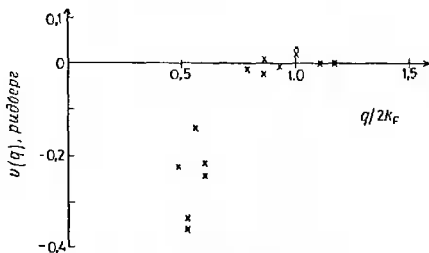
Фиг. 90. Псевдопотенциал кислорода.

Модельный псевдопотенциал не рассчитан. Подогнанные точки взяты из табл. 16. В качестве нормировочного объема для  $v(q)$  [см. 2.10] принят объем, приходящийся на одну молекулу в кристалле  $MgO$ .

обратить внимание на значительную неопределенность результатов, связанную с необходимостью интерполировать антисимметричную часть псевдопотенциала (§ 18 и 19) всего по двум точкам.

Сера (табл. 16, фиг. 91) [7, 8, 40, 153, 154]. Модельный псевдопотенциал не рассчитан. Подогнанные точки получены по данным о соединениях  $ZnS$  и  $CdS$  (см. примечание к табл. 16). Между точками имеется некоторый разброс. Кроме того, они не

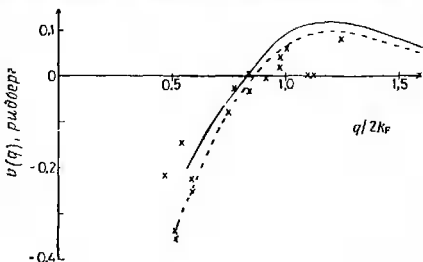
достигают таких больших положительных значений, каких можно было бы ожидать на основании сравнения с селеном (см. ниже).



Фиг. 91. Псевдопотенциал серы.

Модельный псевдопотенциал не рассчитан. Подогнанные точки взяты из табл. 16. Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур.

Селен (табл. 16, фиг. 92) [7, 8, 40, 153, 154, 202]. Сэндруку [202] удалось успешно интерпретировать оптические спектры тригонального селена с помощью псевдопотенциала  $v(q)$ , изо-



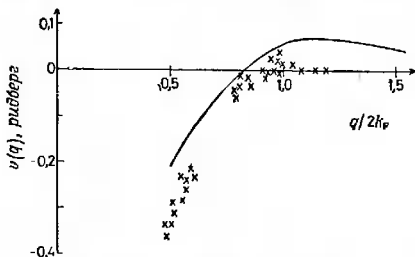
Фиг. 92. Псевдопотенциал селена.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Пунктирная кривая подогнана по данным о законе дисперсии электронов в селене [202]. Подогнанные точки взяты из табл. 16. Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур

браженного на фиг. 92 пунктирной кривой. Этот псевдопотенциал был получен эмпирической интерполяцией между модельным псевдопотенциалом и данными Қозна и Бергстрессера [7]. В этом случае имеется слишком много существенных векторов обратной решетки, чтобы можно было независимо варьировать

все компоненты  $v(q)$ . В действительности частоты, отвечающие некоторым порогам поглощения, не совсем точно совпадали с опытом; было, однако, ясно, что это можно исправить с помощью лишь небольшой дополнительной подгонки псевдопотенциала. В работе [40] была выполнена подгонка псевдопотенциала по данным о солях свинца, однако, чтобы получить оттуда функцию  $v(q)$ , определенную согласно равенству (20.1), нужны еще некоторые вычисления.

Теллур (табл. 16, фиг. 93) [7, 40, 197, 200]. Все подогнанные точки относятся к полупроводниковым соединениям. Они располагаются в разумной близости от одной гладкой кривой. Последняя, однако, проходит в области гораздо более отрицательных значений  $v(q)$ , чем модельный потенциал (фиг. 93). Подогнанный псевдопотенциал  $v(q)$  еле-еле принимает положительные



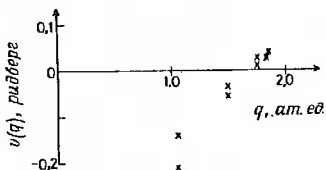
Фиг. 93. Псевдопотенциал теллура.

Сплошная кривая отвечает модельному псевдопотенциалу [13, 47]. Подогнанные точки взяты из табл. 16. Обратите внимание на отличие масштаба от большинства других фигур.

значения, что весьма удивительно для элемента с четырьмя  $p$ -электронами. В настоящее время это явление еще не объяснено. Возможно, оно связано с переносом заряда в частично-ионных соединениях, однако в этом случае следовало бы ожидать и противоположной аномалии для соответствующих электроположительных элементов. Некоторые указания на нее имеются в случае кадмия, но не цинка, олова и свинца. Результаты работы [40] нельзя сравнить с данными других авторов, не вычислив сначала соответствующие матричные элементы.

Хлор (табл. 16, фиг. 94) [194, 195, 253]. Модельный потенциал (в том смысле, как и для других элементов [47]) не вычислен. Однако в работе Абаренкова и Антоновой [253] был рассчитан

псевдопотенциал, создаваемый отрицательным ионом  $\text{Cl}^-$  для лишнего электрона. Точки, подогнанные по экспериментальным



Фиг. 94. Псевдопотенциал хлора.

Модельный потенциал не рассчитан. Подогнанные точки взяты из табл. 16. В качестве нормировочного объема для  $v(q)$  [см. формулу (2.10)] принят объем, приходящийся на одну молекулу в кристалле  $\text{KCl}$ .

данным для  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  (фиг. 94), укладываются на гладкую кривую обычного вида.

## § 21. Выводы, сопоставления и закономерности

Пришло время вернуться к обсуждению вопроса, поставленного в гл. I: *можно ли с помощью единого псевдопотенциала  $v(q)$  описывать рассеяние электрона атомом при всех обстоятельствах?* Строго говоря, ответ должен быть отрицательным. Однако весьма обнадеживающим кажется обстоятельство, отмеченное в § 20. Именно, мы видим, как много точек для каждого элемента укладывается на одну и ту же кривую или, во всяком случае, достаточно близко к ней, чтобы можно было делать полезные физические выводы. Мы уже перечислили многие и многие работы, посвященные детальной интерпретации различных свойств алюминия (гл. I и § 17 и 20), а также использованию псевдопотенциалов полупроводниковых соединений  $\text{AIII}^{\text{V}}$  для расшифровки зонной структуры мышьяка и сурьмы (§ 20). Уже сейчас расчеты зонной структуры с помощью подогнанных псевдопотенциалов используются для предварительного отбора тернарных полупроводниковых соединений — дабы определить материалы, наиболее удобные для изготовления приборов. Можно привести и другие примеры, включая последовательную интерпретацию оптических свойств полупроводников (§ 18 и 19).

Прежде чем переходить к обсуждению деталей и сомнений, резюмируем вкратце основные положительные результаты § 20. Самая жесткая проверка нашей гипотезы состоит в сопоставлении точек, подогнанных по данным о металлах и полупроводниках. Для иония они прекрасно укладываются на одну кривую

(фиг. 78). Так же обстоит дело и для галлия (фиг. 75), хотя в этом случае имеется несколько больший разброс среди самих «полупроводниковых» точек. То же относится и к свинцу (фиг. 85), хотя для него имеется не слишком много данных, и к цинку (фиг. 67), если по причинам, обсуждаемым в § 20, из всех полупроводниковых его соединений ограничиться только теллуридом цинка. В случае олова можно избежать осложнений, связанных с необходимостью работать с соединениями, и непосредственно сравнивать результаты для серого и белого олова (фиг. 84). Не будем обращать внимания на величину  $q_0$ , которую дает исследование жидкого металла (эта величина содержит значительную погрешность, см. § 17). Остальные точки, подогнанные по эффекту де Гааза — Ван Альфена в металлической модификации (белое олово) и по оптическим характеристикам полупроводника со структурой алмаза (серое олово), хорошо ложатся на одну и ту же кривую.

Далее надлежит сопоставить друг с другом псевдопотенциалы, подогнанные по данным о зонной структуре идеального кристалла (оптические характеристики или форма поверхности Ферми), и псевдопотенциалы, полученные при исследовании искажений структуры (фононные спектры) или — в случае галлия и ртути — при сравнении энергий различных структур. Для алюминия (фиг. 74) и натрия (фиг. 58) кривые, полученные по фононным спектрам, проходят очень близко от точек, подогнанных по форме поверхности Ферми. Аналогично ведет себя несколько видоизмененный модельный псевдопотенциал Апималу и др. [3] для свинца (§ 20). В случае галлия одна из лучших кривых  $[V_R(12)]$  на фиг. 77 для поверхности Ферми почти совпадает с одной из лучших кривых  $[V_I(6)]$  или  $V_I(7)$  на фиг. 76], полученных по данным об энергиях кристаллических модификаций и о фазовых переходах. (Исключение составляет лишь «хвост» в области больших волновых чисел  $q$ ; его мы еще обсудим.) В случае ртути ситуация не столь ясна, ибо нелокальные эффекты там сильнее, а структурных данных меньше (§ 20). Из полупроводников в рассматриваемом аспекте детально изучен только кремний. Для него также точки, полученные по данным о структуре зон и по фононному спектру, укладываются на одну кривую (фиг. 82). Исключение составляет лишь последняя точка  $V(111)$ ; заметим, что именно она с наибольшей ошибкой определяется из опыта и располагается непосредственно перед обрывом  $v(q)$  (§ 12), используемым при исследовании структуры зон.

Наконец, мы можем сравнить друг с другом псевдопотенциалы, полученные из данных о различных полупроводниках. Результаты для кремния (фиг. 81) неправдоподобно хороши, хотя мы сравниваем чистый кремний со структурой алмаза и

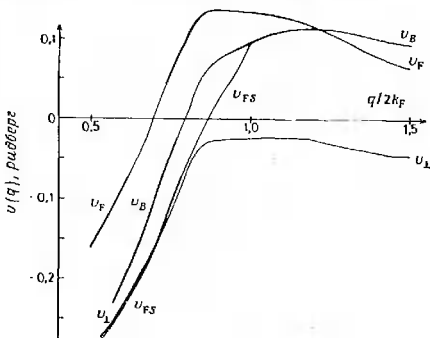
частично-ионный материал  $Mg_2Si$ . Для теллура разброс результатов оказывается несколько большим (фиг. 93). Здесь в нашем распоряжении имеются данные о соединениях типа  $A^{IV}B^{VI}$ , о теллуриде олова и т. д. В случаях галлия, индия, фосфора, мышьяка и сурьмы мы имеем данные только для полупроводников группы  $A^{III}B^{V}$  со структурой цинковой обманки. Здесь опять результаты, полученные для различных соединений, согласуются друг с другом.

Отнесясь к нашим данным несколько более критически, мы увидим, что для каждого элемента различные подогнанные точки не ложатся точно на одну гладкую кривую. Иногда их разброс оказывается вполне заметным. Основные источники ошибок здесь связаны с аппроксимациями и с произвольными предположениями. Как мы уже подчеркивали, дело здесь не в плохой работе (по крайней мере, если речь идет о результатах, включенных в § 20)<sup>1)</sup>. *Просто экспериментальные данные не содержат достаточного количества информации.* Так, в случае оптических спектров возбужденные состояния уширены за счет конечности времени жизни. Соответственно с полной определенностью удается выделить лишь несколько критических точек. Число десятичных знаков в выражениях для  $\nu(111)$  и  $\nu(200)$  [см. (11.12)] свидетельствует о точности, с которой Ашкрофту [81] удалось подогнать данные по эффекту де Гааза — Ван Альфена в алюминии с помощью всего только двух чисел. Нелокальная форма псевдопотенциала потребовалась лишь для устранения последних небольших расхождений при подгонке новых, фантастически точных и многочисленных данных по магнию [42] и др. Правда, для других элементов нелокальные эффекты могут быть сильнее, однако это не меняет общей точки зрения. Псевдопотенциалы нелокальны по своей природе (для иллюстрации этого факта мы включили фиг. 95). *Однако в большинстве физических явлений главную роль играет рассеяние электронов на поверхности Ферми или вблизи нее, и этот факт в значительной степени маскирует нелокальные эффекты* (см. § 2 и 26).

В случае полупроводниковых соединений недостаток информации проявляется в том, что симметричную  $V^S$  и антисимметричную  $V^A$  части псевдопотенциала обычно удается получить для двух, трех или четырех значений  $g$ , причем, вообще говоря, не одних и тех же для  $V^S$  и  $V^A$ . Чтобы найти псевдопотенциалы  $\nu(q)$  для отдельных элементов, приходится *интерполировать* данные, что неизбежно вносит в расчет элемент субъективности (§ 19). Мы надеемся, что в § 20 этот источник неопределенности

<sup>1)</sup> Правда, в нескольких случаях, например при изучении поверхности Ферми ртути, осталась еще возможность улучшить результаты с помощью более изощренной процедуры подгонки.

был сведен до минимума, поскольку все результаты для полупроводников обрабатывались одинаковым образом одним и тем же человеком<sup>1)</sup>. Однако неопределенности все же остаются, и различные авторы, обрабатывающие одни и те же исходные данные, могут прийти к несколько различным результатам [153, 154, 159, 186].



Фиг. 95. Влияние нелокальных эффектов на матричный элемент псевдопотенциала  $\langle k | v | k + q \rangle$  кадмия, взятый на уровне Ферми [217].

Во всех случаях вектор  $k$  лежит на сфере Ферми. Величина  $v_F$  описывает рассеяние вперед, т. е. случай, когда вектор  $k+q$  параллелен  $k$  и больше его по абсолютной величине. Рассеяние назад, включающее случай, когда вектор  $k+q$  параллелен  $k$ , но меньше его, или антипараллелен  $k$ , описывается псевдопотенциалом  $v_B$ . Псевдопотенциал  $v_{FS}$  соответствует векторам  $k+q$ , заканчивающимся на сфере Ферми, а псевдопотенциал  $v_L$  — векторам  $k+q$ , перпендикулярным  $k$ . Аналогичные кривые для алюминия можно найти в работах [11, 13].

В тех случаях, когда сложной или искаженной структуре отвечают близко отстоящие друг от друга векторы обратной решетки, обычно подгоняют постоянные в аналитической формуле для  $u(q)$ . При этом многое зависит от выбора формулы (§ 14). Отметим, в частности, что изображенные на фиг. 87—89 псевдопотенциалы мышьяка и сурьмы, с одной стороны, и висмута — с другой, сильно отличаются друг от друга. Все они удовлетворительно описывают экспериментальные данные о поверхностях Ферми. Очень правдоподобно, однако, что различия в форме в основном связаны с использованием двух разных алгебраических выражений.

<sup>1)</sup> Признательность авторов д-ру Фонгу за эту кропотливую работу нельзя выразить словами.

Более интересно сопоставить друг с другом явления экранирования в металлах и полупроводниках. Во втором случае имеют место эффекты ковалентности и ионности (под последним мы подразумеваем перенос заряда в частично-ионных соединениях типа ZnS). На первый взгляд можно было бы ожидать, что псевдопотенциалы данного элемента в металле и полупроводнике окажутся далеко не одинаковыми. Действительно, распределения внешних электронов (т. е. валентных электронов и электронов проводимости, см. гл. 1) в полупроводнике и металле должны отличаться друг от друга. И все же, как уже отмечалось, мы, по-видимому, везде находим одинаковые псевдопотенциалы. Как это понять? Здесь надо обратить внимание на три обстоятельства. Прежде всего, вернемся к формуле, приведенной в § 3:

$$v(q) = \frac{v_{\text{ion}}(q)}{\epsilon(q)}. \quad (21.1)$$

Как говорилось в § 3, длины первых векторов обратной решетки  $g$  в таком типичном металле, как алюминий, оказываются несколько меньшими  $2k_F$ . При этом диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(g)$  обычно равна 1,1—1,2; для определенности положим  $\epsilon(g) = 1,15$ . Только часть этой величины ( $\epsilon - 1 = 0,15$ ) описывает эффект экранирования. Для типичного значения  $v(g) = 0,05$  ридберг с экранированием связано менее 0,01 ридберг. Другими словами, если бы степени экранирования в металле и полупроводнике различались в два раза, то вблизи точки  $q \approx 2k_F$  это привело бы к различию псевдопотенциалов не более чем на 0,01 ридберг.

Попытаемся несколько глубже разобраться в причинах этого. Разложим плотность электронов  $\rho(r)$  и потенциал  $V(r)$  в ряды Фурье. Тогда уравнение Пуассона приводит к следующему соотношению между компонентами  $\rho(q)$  и  $V(q)$ :

$$V(q) = \frac{4\pi z e^2}{\Omega q^2} \rho(q). \quad (21.2)$$

Здесь компонента  $\rho(q)$  определена как доля средней плотности заряда  $z/\Omega$ . Согласно данным, приведенным в табл. 17 (§ 20), типичное значение  $\Omega$  близко к 200 ат. ед. Однако в некотором смысле оно представляет собой нормировочный объем как для всего потенциала  $V(q)$ , так и для атомного псевдопотенциала  $v(q)$ . Суть дела состоит в том, что нас интересуют очень большие волновые числа — такие, что множитель  $q^{-2}$  в правой части (21.2) приводит к достаточной малости потенциала, даже если функция  $\rho(q)$  описывает заметную флуктуацию плотности заряда. Формула (3.5) для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$  становится очень прозрачной, если пренебречь обменным

членом в квадратных скобках. Сравнимая разность  $\epsilon - 1$  с выражением (21.2), видим, что функция  $\chi(q)$  представляет собой плотность заряда  $\rho(q)$ , создаваемую единичным потенциалом. Как и следовало ожидать на основании теории возмущений, величина  $\chi(q)$  порядка  $E_{F0}^{-1}$  [см. (3.6)]. Это означает, что плотность заряда  $\rho(q)$  по порядку величины равна  $V(q)/E_{F0}$ . В металле это составляет примерно 0,1, в полупроводнике — несколько больше. Выражаясь на языке уравнения (21.2), можно сказать, что *флуктуации плотности  $\rho(q)$  могут быть весьма велики, но благодаря множителю  $4\pi z/(\Omega q^2)$  соответствующие изменения потенциала все же оказываются малыми*. Этот вывод никоим образом не связан с теорией возмущений или с приближением свободных электронов. Филипс [18, 19] детально исследовал экранирующие заряды и заряды на связях в кремнии и пришел к выводу, что в применении к компоненте  $V(111)$  (равной 0,2 ридберг) отличие от металлического экранирования составляет всего 0,04 ридберг. Для еще больших чисел  $g$  этим отличием практически можно пренебречь. Можно пойти еще дальше и сравнить сами функции  $\chi(q)$  для металла и для полупроводника. Значения  $\chi(q)$  определяются стандартным энергетическим знаменателем, просуммированным по всем занятым состояниям:

$$\chi(q) = \sum_{E(k) < E_F} [E(k) - E(k+q)]^{-1}. \quad (21.3)$$

Равенство (3.6) получится, если воспользоваться законом дисперсии для свободных электронов,  $E(k) = k^2$ . В полупроводнике поверхность Ферми все еще можно аппроксимировать сферой [18, 19, 123, 124, 254]; однако выражение для энергии  $E(k)$  содержит и ширину запрещенной зоны. Последняя, хотя и не слишком мала, составляет все же лишь часть  $E_{F0}$ . В результате при малых волновых числах  $q$  разность  $E(k) - E(k+q)$  сильно отличается от своего значения для свободных электронов и соответственно функция  $\chi(q)$  не имеет ничего общего с выражением (3.6). Однако при  $q \geq 2k_F$  мы «перепрыгиваем через щель» и формула (21.3) дает примерно то же, что и для свободных электронов [18, 19, 123—125]. Необходимо отметить, однако, что все эти соображения теряют силу, коль скоро речь идет о самых малых векторах  $g$  обратной решетки в полупроводниках. В не слишком плотно упакованных ковалентных структурах есть векторы обратной решетки, длины которых близки к  $k_F$  ( $g \geq k_F$ ). Так, например, в решетке типа алмаза  $g(111) = 1,1 k_F$ . Соответствующие компоненты потенциала экранируются не так сильно, как в металле. Иначе говоря, величина  $v(g)$  оказывается примерно на 0,04 ридберг более отрицательной, чем можно было бы ожидать в пренебрежении отмеченной только

что особенностью [18, 19]. Этот эффект ясно прослеживается на многих фигурах § 20: при  $q/2k_F > 0,5$  «полупроводниковые» точки систематически оказываются ниже модельного псевдопотенциала для алюминия, галлия, индия, кремния, германия, олова, свинца, фосфора, мышьяка, сурьмы, селена, теллура и цинка. Исключения составляют сульфид и селенид цинка, у которых, как говорилось в § 20, наблюдаются некоторые особенности. Правда, фиг. 82 (для кремния) наводит на мысль, что небольшая часть указанного различия может быть связана с погрешностями в модельном потенциале голого иона. Наконец, важно отметить, что полная энергия сцепления (следовательно, частоты фононов и т. д.) непосредственно выражается через величины  $\chi(q)$  и  $\epsilon - 1$ . Соответственно при ее вычислении ковалентные эффекты могут оказаться существенными, даже если их вклад в псевдопотенциал сравнительно невелик [18, 19, 126].

Эффекты ионности (т. е. переноса заряда) на фиг. 57—94 заметить труднее. Аллен<sup>1)</sup> заметил, что при  $q \geq 2k_F$  точки для магния, цинка и кадмия, подогнанные по данным о полупроводниковых соединениях типа  $A^{II}-B^{VI}$ , лежат существенно выше кривой для модельного потенциала (мы пренебрегаем сульфидом и селенидом кадмия, как особыми случаями). С другой стороны, точки, относящиеся к селену и теллуру (фиг. 92 и 93), расположены ниже указанной кривой. Это может быть связано со степенью ионности. На первый взгляд отклонения имеют неправильный знак: электроны должны были бы перейти от цинка к селену, делая цинк более, а селен менее «притягивающим». Если бы перенесенные заряды концентрировались в центрах атомов, то точки, отвечающие цинку, лежали бы ниже модельной кривой, а отвечающие селену — выше. Однако в действительности заряд более или менее равномерно распределяется по атомной сфере радиуса  $R_a$ . Пусть перенесены  $\Delta$  электронов. При этом в псевдопотенциале  $v(q)$  появляется слагаемое

$$\pm \left( \frac{4\pi\Delta}{\Omega q^2} \right) [3x^{-3} (\sin x - x \cos x)]_{x=qR_a}. \quad (21.4)$$

Осциллирующий множитель в (21.4) представляет собой просто фурье-образ плотности заряда, равномерно распределенной внутри сферы радиуса  $R_a$ . Он и может объяснить изменение знака. Однако учет еще одного обстоятельства заставляет усомниться в справедливости этих соображений. Именно при  $q > 2k_F$  точки, отвечающие теллуриду кадмия, действительно расположены выше кривой модельного потенциала. Однако они не попадают выше точек, изображающих подогнанный псевдопотенциал в металле (фиг. 68). Так же обстоит дело и для селена

<sup>1)</sup> J. W. Allen, частное сообщение, 1969.

(фиг. 92): кривая, отвечающая чистому селену, проходит там же, где расположены и точки для соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Далее, рассматривая такие же графики для кремния (фиг. 81), видим, что точки, отвечающие как чистому кремнию, так и соединению  $Mg_2Si$ , ложатся на одну и ту же кривую, хотя во втором случае следовало бы ожидать эффектов переноса заряда. Наконец, подставив в формулу (21.4) типичные численные значения, можем убедиться, что при  $q \geq 2k_F$  вклад в  $v(q)$  при переносе одного электрона составляет менее 0,003 ридберг. На большие значения  $\Delta$  рассчитывать трудно. Здесь уместно напомнить известное высказывание Слэтера [255] о том, что ионные кристаллы с одинаковым правом можно рассматривать и как совокупности заряженных сфер-ионов, и как совокупности нейтральных сфер-атомов (разумеется, с различными радиусами). Итак, мы приходим к выводу, что *даже в существенно ионных соединениях перенос заряда не влияет заметным образом на псевдопотенциал  $v(q)$* . Эффект, замеченный Алленом<sup>1)</sup>, следует приписать систематической ошибке, допущенной при вычислении модельных псевдопотенциалов.

Наибольшие расхождения между различными подогнанными псевдопотенциалами имеют место на хвосте, соответствующем большим значениям  $q$  (к таковому, грубо говоря, мы относим волновые числа, удовлетворяющие неравенству  $q/2k_F \geq 1,5$ ). Весь опыт, накопленный в § 20, показывает, что при подгонке законов дисперсии для электронов можно оборвать псевдопотенциал  $v(q)$  при  $q \approx 3k_F$ . Теоретически мы рассматривали этот вопрос в связи с неравенством (12.3). В самом деле, псевдопотенциал даже необходимо оборвать, дабы не напороться на осложнения, связанные с недостатком информации и произволом в выборе псевдопотенциала (§ 12). Как уже говорилось, получающийся таким путем псевдопотенциал в какой-то мере зависит от структуры. Некоторые проявления такой зависимости мы видели (см., например, точки для окиси магния на фиг. 66). Замечательно, однако, что точки на фиг. 83, отвечающие как чистому германию, так и соединениям  $Mg_2Ge$  и  $GeTe$ , прекрасно укладываются на одну гладкую кривую, несмотря на все различные структуры указанных веществ. Дело здесь, видимо, в том, что в большинстве правильных кристаллов атомы сравнительно далеко отстоят друг от друга. На языке § 1 это означает, что радиус сферы, внутри которой мы переходим к псевдопотенциалу, может быть выбран весьма большим — больше радиуса атомного остова  $R_c$ . Соответственно псевдопотенциал  $v(q)$  можно определять в меньшей области  $q$ -пространства. Однако при изучении фононного спектра, когда нас интересует как раз

<sup>1)</sup> J. W. Allen, частное сообщение, 1969.

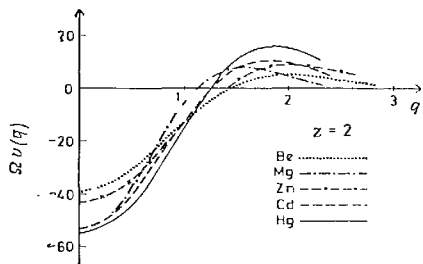
результат сближения атомов друг с другом, *надо знать псевдопотенциал в большей области  $q$ -пространства*, которой в координатном пространстве отвечает сфера меньшего радиуса. То же относится и к структурам типа галлия, в которых имеются весьма близкие соседи [89]. Как отмечалось в § 12 и 14, здесь лучше оборвать псевдопотенциал при  $q \approx 4k_F$  [см. формулу (12.5)]. Разумеется, эту оценку можно рассматривать лишь как весьма грубый рецепт [55]. Эффект заметен на фиг. 59, 74, 75 и 82, относящихся соответственно к калию, алюминию, галлию и кремнию. Далее, в работах [3, 250] было показано, что, слегка варьируя параметр  $A_2$  в модельном псевдопотенциале, можно с успехом описать фононные спектры. Хотя полное обоснование этого шага отсутствует, основной эффект, по-видимому, связан с расширением области хвоста модельного псевдопотенциала.

Вернемся теперь в последний раз к основному вопросу: насколько хорошо определен псевдопотенциал? С проблемами экранирования и переноса заряда в различных веществах мы уже справились. Сейчас речь идет об отсутствии единственности во всем методе псевдопотенциала в целом (§ 1). Практический ответ состоит в том, что псевдопотенциал хорошо определен, если оборвать функцию  $v(q)$  или другим способом зафиксировать хвост так, чтобы не варьировать  $v(q)$  по произволу при больших волновых числах  $q$ . Это означает, что для данного материала обычно используемые (и описанные нами) способы подгонки обеспечивают хорошую сходимость, коль скоро мы ограничиваемся практически разумной точностью. Пределы последней устанавливаются в сущности объемом информации, содержащейся в экспериментальных данных, используемых для подгонки. Однако сходимость существенно зависит от фиксации хвоста. Непосредственная проверка [85] показала, что результаты подгонки становятся неоднозначными, как только допускаются произвольные вариации псевдопотенциала  $v(q)$  при больших  $q$  (§ 12). *Поэтому обрывание атомного псевдопотенциала (или другой способ фиксации хвоста) нельзя рассматривать ни как грубую аппроксимацию, ни как демонстрацию нашего невежества относительно поведения  $v(q)$  при больших волновых числах. Фактически эта операция составляет важный элемент любого способа подгонки; она необходима, дабы обеспечить сходимость этого процесса к правильному ответу. В то же время, коль скоро хвост псевдопотенциала оборван (или фиксирован иным путем), значения псевдопотенциала при меньших волновых числах становятся более или менее однозначными.* Действительно, мы можем варьировать псевдопотенциал в пределах сферы радиуса  $R$  в координатном пространстве (§ 1), по возможности его сглаживая. Добившись максимального подавления высоких гармоник  $v(q)$ , можем думать, что мы получили

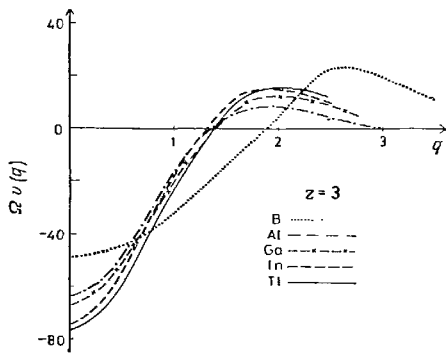
«настоящий» псевдопотенциал. В строго математическом смысле слова он, конечно, определен не однозначно. Вопрос о том, где можно оборвать псевдопотенциал, зависит от того, сколь тесно мы хотим сблизить атомы, т. е., как уже указывалось, от радиуса  $R$ . Такова, однако, лишь схема рассуждений, которой следует пользоваться в конкретных приложениях. Нет смысла требовать невозможного, надеясь решить все проблемы с помощью одного точного псевдопотенциала для каждого данного элемента. По нашему мнению, успехи метода псевдопотенциала связаны и будут связаны с двумя дополняющими друг друга линиями исследования. Во-первых, надо использовать наилучшим образом подогнанные псевдопотенциалы для полуквантитативной трактовки тех физических явлений, которые слишком сложны, чтобы в них можно было разобраться другим путем; во-вторых, надо подгонять псевдопотенциалы по разным физическим характеристикам, коль скоро опыт дает о них достаточный объем информации, и проверять, в какой мере результаты согласуются друг с другом. Проблема неоднозначности псевдопотенциала фактически есть не более чем мираж. По мнению авторов, разброс точек на фигурах § 20 в основном обусловлен не столь математической неоднозначностью, сколь недостатком информации, содержащейся в экспериментальных данных (в смысле, уже нами обсуждавшемся). Однако, *желая получить псевдопотенциалы с наибольшей областью применимости, лучше всего, видимо, ввести монотонный хвост, простирающийся до примерно  $4k_F$ , а не обрывать его так резко, как это делается в большинстве работ, посвященных структуре зон.*

Нам осталось лишь *обсудить закономерности, наблюдаемые в группах и периодах периодической системы элементов*<sup>1)</sup>. Мы подойдем к этому вопросу в основном эмпирически. Действительно, исследование систематических различий между соседними элементами может помочь в уточнении псевдопотенциалов. Грубо говоря, псевдопотенциал можно характеризовать точкой  $q_0$ , где он проходит через нуль, высотой максимума  $v_{\text{макс}}$ , достигающегося правее  $q_0$ , и (уже рассматривавшейся нами) точкой обрыва хвоста. Пока, в сущности, нет никаких теоретических соображений по поводу того, сколь высок должен быть максимум. Величина  $q_0$  в первом приближении зависит от радиуса ионного остова. К этому добавляется еще влияние нелокальных эффектов — от отсутствия в остове состояний с  $l = 1$  в первом периоде до релятивистского увеличения энергии сцепления в последнем периоде (см. § 5 и 10). В случае изолированных

<sup>1)</sup> Дальнейшая дискуссия в значительной степени основана на неопубликованной работе Дж. Аллена, который любезно передал нам большую часть фиг. 96 и первый вариант фиг. 97. Авторы очень благодарны д-ру Аллену за предоставление этой работы.

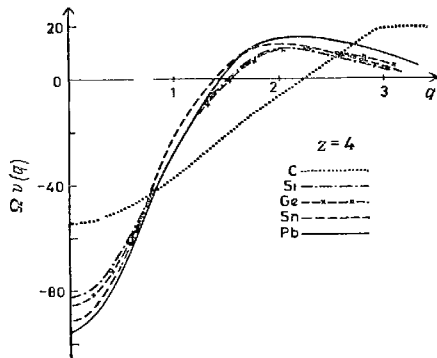


a

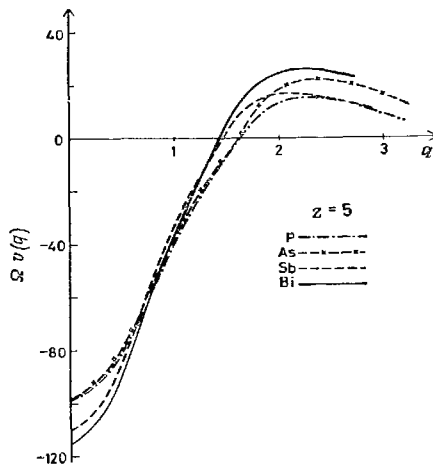


b

Фиг. 96. Величины  $\Omega v(q)$ , вычисленные с помощью модельного псевдопотенциала [13, 47, 76], как функции  $q$ .  
 а, б, в, г—результаты для элементов с номерами групп периодической системы  $z=2, 3, 4$  и 5 соответственно.



в



г

атомов некоторые из этих эффектов в свою очередь рассматривались в рамках теории псевдопотенциала [30].

Закономерности, наблюдаемые внутри каждой группы, удобно выявлять с помощью (теоретически рассчитанных) модельных псевдопотенциалов (§ 10), предоставив возможность читателю самому подкорректировать сказанное в свете результатов § 20 и табл. 18. В противоположность § 20 мы построили на фиг. 96 модельные псевдопотенциалы, откладывая по оси абсцисс волновое число  $q$  в абсолютных единицах, а не в единицах  $2k_F$ .

Таблица 18

Величины  $q_0/2k_F$ ,  $q_0$  и  $v_{\max}$   
для модельных и подогнанных псевдопотенциалов  
Из работ [13, 47, 76]

Элемент	$q_0/2k_F$		$q_0$ , ат. ед.		$v_{\max}$ , ридберг	
	модельный	подогнанный	модельный	подогнанный	модельный	подогнанный
Li	0,77	—	0,91	—	0,095	—
Na	0,89	0,99	0,87	0,97	0,022	0,02
Be	0,70	—	1,44	—	0,100	—
Mg	0,78	0,78	1,13	1,13	0,045	0,06
Zn	0,85	0,85	1,42	1,42	0,086	0,13
Cd	0,86	0,86	1,28	1,28	0,070	0,12
Hg	0,88	0,92	1,27	1,33	0,098	—
B	0,77	—	1,87	—	0,45	—
Al	0,73	0,75	1,35	1,39	0,076	—
Ga	0,80	0,85	1,40	1,49	0,096	0,09
In	0,83	0,90	1,32	1,43	0,085	0,08
Tl	0,90	—	1,39	—	0,076	—
C	0,77	—	2,25	—	0,51	—
Si	0,78	0,80	1,50	1,53	0,082	0,08
Ge	0,83	0,87	1,53	1,60	0,075	0,06
Sn	0,82	0,84	1,42	1,46	0,068	0,05
Pb	0,88	0,90	1,47	1,50	0,078	0,04
P	0,82	0,84	1,64	1,68	0,106	0,06
As	0,81	0,83	1,63	1,65	0,157	0,06
Sb	0,82	0,87	1,48	1,57	0,083	0,03
Bi	0,85	1,00(?)	1,45	1,70(?)	0,107	0,03(?)
O	—	—	—	2,0	—	0,03
S	—	0,87	—	1,77	—	0,03
Se	0,84	0,88	1,57	1,75	0,115	0,08(?)
Te	0,83	0,89	1,53	1,64	0,073	0,02
Cl	—	—	—	1,7	—	0,03

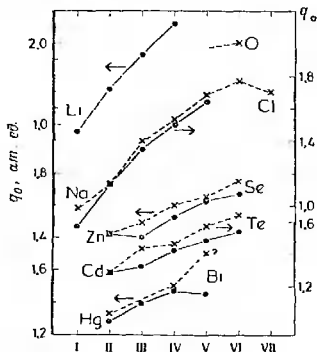
Примечание. Значение  $v_{\max}$  (подогнанный) для Al составляет 0,09 (металл) и 0,14 (полупроводник).

В зависимости от цели более удобным оказывается тот или иной способ изображения  $v(q)$ . В любом случае атомный объем [11] и, следовательно, величина  $k_F$  определяются сочетанием многих факторов. Это может привести к искажению закономерностей, если рассматривать  $v(q)$  как функцию аргумента  $q/2k_F$ . По оси ординат на фиг. 96 отложены значения  $\Omega v(q)$ : согласно равенствам (2.7) и (3.4), они в большей степени характеризуют атом. Щелочные металлы не включены ввиду того, что в калии, рубидии и цезии велико влияние  $d$ -зон, расположенных над уровнем Ферми (§ 5 и 20). По той же причине наша группа II состоит из бериллия, магния, цинка, кадмия и ртути и не совпадает с обычно рассматриваемой группой III. В результате при изучении последовательности значений  $q_0$  на фиг. 96 видно, что Mg выпадает из общего ряда. Это согласуется с некоторыми наблюдавшимися на опыте свойствами соединений  $A^{IVVI}$ ). К фиг. 96 мало что можно добавить. В целом при переходе к большим атомным номерам  $Z$  значение  $q_0$  в пределах каждой группы слегка убывает — в согласии с тем фактом, что атомные  $s$ -состояния становятся связанными относительно сильнее, нежели  $p$ -состояния (§ 5 и 10). Однако главное впечатление от фиг. 96 состоит в том, сколь сходны друг с другом псевдопотенциалы всех атомов. Не очень ясно даже, откуда вообще берутся различия между атомами данной группы. В действительности наш метод построения полного псевдопотенциала  $v(q)$  как раз подчеркивает это сходство. Вполне разумные и существенные различия между элементами можно увидеть, построив в увеличенном масштабе область вблизи  $q_0$ , куда чаще всего попадают самые важные векторы обратной решетки (см., например, работу [256], посвященную сплавам двухвалентных металлов друг с другом). В каждом семействе кривых на фиг. 96 элементы первого ряда выделяются особенно большими значениями  $q_0$ . Причины этого уже обсуждались в § 5 и 10. На фигурах § 20 максимумы функции  $v(q)$  для этих элементов также оказываются значительно выше, чем для других. Однако это связано в основном с малостью атомных объемов, входящих в нормировку  $v(q)$ ; соответственно на фиг. 96 это почти не видно.

В табл. 18 указаны значения  $q_0$  и  $v_{\max}$ , которые получаются, если провести кривые, просто соединяя друг с другом подогаанные точки § 20. Для сравнения приведены те же величины, получающиеся для модельного псевдопотенциала. Каждый элемент рассматривался сам по себе без каких-либо попыток обеспечить плавный переход от одного к другому. Что касается  $v_{\max}$ , то подогаанные величины лежат значительно выше, чем для модельного потенциала в группе II, и ниже, чем в группах

1) J. W. Allen, частное сообщение, 1969.

V и VI. Как уже говорилось, это составляет, по-видимому, систематический дефект модельного потенциала, проявляющийся также и в значениях  $q_0$ . Если кривая  $v(q)$  лежит ниже, то  $q_0$  возрастает. Параметр  $q_0$ , по-видимому, наилучшим образом определяется подогнанными точками; вариации его определяют знак возмущения в этой важной области  $q$ , возникающего при



Фиг. 97. Величины  $q_0$  как функции номера группы  $z = I, II, \dots, VII$  для каждого периода элементов [221].

Точки, соединенные сплошными линиями, получены с помощью модельного потенциала, а крестики, соединенные пунктирными линиями, соответствуют подогнанным псевдопотенциалам. Обратите внимание на то, что для первого периода масштаб в 2 раза меньше, чем для других.

замене одного элемента другим. Поэтому на фиг. 97 мы отложили величины  $q_0$  из табл. 18, выраженные в абсолютных единицах, а не в единицах  $2k_F$ . По указанным выше причинам кривые для подогнанных величин обладают более крутым наклоном, чем для модельного потенциала.

Наконец, видно, что, проводя кривые через точки, подогнанные в § 20, и сглаживая и экстраполируя закономерности, представленные в табл. 18 и на фиг. 96 и 97, мы могли бы получить приемлемый псевдопотенциал для любого из рассмотренных выше элементов, включая и оставшиеся фтор, бром и йод в группе VII и азот в первом коротком периоде. Таким образом, можно было бы составить единственный набор «лучших псевдопотенциалов». Мы все же воздержались от этого, полагая, что это скорее задача будущих исследований, а не цель нынешнего обзора. Заметим также, что большинство подогнанных результатов было получено совсем недавно, и создание такой стройной системы есть очевидная программа на будущее. Однако даже теперь общий успех метода подгонки подтверждает наше мнение (гл. I), что будущее не за чисто теоретическими расчетами псевдопотенциала. Исключения могут составить лишь

некоторые расчеты принципиального характера, а также вспомогательные вычисления для дальнейшей подгонки. В работе [55] были исправлены все наиболее важные недостатки модельного потенциала; при этом был получен и быстро убывающий хвост при больших  $q$ . Нет сомнения, что эти расчеты можно распространить на большее число элементов. Однако и тогда не станет ясно, имеют ли физический смысл различия в длинах хвоста  $v(q)$  для разных элементов или они связаны просто с методом вычислений. В самом деле в рассматриваемой области мы уже не имеем дела с рассеянием на сфере Ферми; соответственно влияние нелокальных эффектов может оказаться столь существенным, что вся дискуссия в какой-то мере потеряет смысл (см. § 2 и фиг. 95). Выполненная в работе [55] «оптимизация», по-видимому, приводит и к известному улучшению всего псевдопотенциала  $v(q)$ . И все же сомнительно, может ли какой-нибудь расчет из «первых принципов», выполненный с учетом всех факторов, претендовать на то, что его результат существенно точнее того, что дает модельный псевдопотенциал. Во всяком случае, располагая кривыми § 20, табл. 18 и фиг. 97, для большого числа элементов можно уже сейчас сделать много.

В этой связи стоит отметить последние работы [159, 191, 194, 195], посвященные ионным кристаллам  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{MgO}$ . На первый взгляд попытка рассматривать эти вещества с помощью псевдопотенциалов и приближения свободных электронов вызывает удивление. Подчеркием, однако, что псевдопотенциал не обязан быть малым и теорией возмущений пользоваться не обязательно. Дело в том, что разложение по плоским волнам становится осмысленным, если предварительно исключить из рассмотрения внутренние состояния (или избавиться в фазовых сдвигах от слагаемых, кратных  $\pi$ , см. § 1). При этом указанное разложение в принципе перестает отличаться от методов присоединенных или ортогонализированных плоских волн. Мы уже ссылались на точку зрения Слэтера [255], согласно которой ионные кристаллы можно с равным правом рассматривать и как совокупность ионов и как совокупность нейтральных атомов. Таким образом, цитированные работы открыли путь для применения подогнанных псевдопотенциалов в теории более широкого класса веществ, чем прежде. Правда, результаты, полученные по данным для  $\text{MgO}$  (фиг. 66) и  $\text{NaCl}$  (фиг. 58), несколько не согласуются с другими точками, хотя для  $\text{Mg}$  они постепенно сближаются в области малых волновых чисел  $q$ . Однако величины, о которых идет речь, были получены как разности двух больших чисел (приходилось комбинировать симметричные и антисимметричные части псевдопотенциала). Сейчас еще явно слишком рано судить, сколь плодотворен этот метод в применении к ионным кристаллам.

### 5. ЗАМЕЧАНИЯ, ДОБАВЛЕННЫЕ ПОСЛЕ ОКОНЧАНИЯ РУКОПИСИ И ПРИ КОРРЕКТУРЕ АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

К § 16 и разделу «Магний» (§ 20). В работе [115] был описан фоновый спектр магния; при этом особое внимание уделялось нелокальным эффектам и влиянию корреляции и обмена.

К разделу «Литий» (§ 20). В работе [257] был описан фоновый спектр лития.

К разделам «Натрий», «Магний», «Алюминий» (§ 20). В работах [258, 259] были описаны фоновые спектры указанных веществ, подогнаны их поверхности Ферми, вычислены энергии связи кристаллов и сопротивление жидких металлов.

К разделу «Бериллий» (§ 20). В работе [260] выполнена более точная подгонка поверхности Ферми бериллия с помощью нелокального псевдопотенциала. Результаты с точностью до 0,006 ридберг согласуются с тем, что дает модельный псевдопотенциал.

К разделу «Кадмий» (§ 20) и к § 21. В работе [261] был несколько изменен модельный потенциал кадмия с тем, чтобы одновременно описать *как* форму поверхности Ферми, *так* и оптические характеристики. Результат не согласуется с подогнанным псевдопотенциалом из работы [244] (и из работы [217]). Максимальное значение подогнанного псевдопотенциала  $v(q)$  оказывается на 0,02 ридберг больше, чем у модельного. С другой стороны, оно меньше, чем полученное в работе [217] (фиг. 68). См. также ниже.

К разделу «Индий» (§ 20). В работе [262] была подогнана поверхность Ферми индия с учетом спин-орбитального взаимодействия. Использовались новые измерения по эффекту де Гааза — Ван Альфена, причем один из выводов Ашкрофта был изменен. Результаты с точностью до 0,01 ридберг согласуются с данными работ [9, 10]. Именно:  $V(111) = -0,0559$  ридберг,  $V(002) = -0,0227$  ридберг,  $V(200) = 0,00673$  ридберг, параметр спин-орбитального взаимодействия  $\lambda = 0,1288$  ридберг. См. также работу [263].

К § 21. В работе [264] были проделаны подробные расчеты, относящиеся к полупроводниковым соединениям, включая и сплавы типа  $Ga_xIn_{1-x}As$ . За основу был принят модельный псевдопотенциал [13, 47] с учетом всех эффектов нелокальности и энергетической зависимости; затем он слегка подгонялся под оптические характеристики. Экранирование учитывалось по методу Пенна [123, 124]; применялось обрывание как в  $q$ -, так и в  $k$ -пространстве (см. ниже). Параметр обрыва зависел от радиуса остова. Поскольку в абсолютной шкале (фиг. 97) значения  $q_0$  особенно велики для элементов с большими атомными номерами, именно в этом случае влияние обрывания оказы-

ваются наиболее существенным. В результате подогнанные значения  $v(q)$  для элементов V и VI групп попадают заметно ниже главного пика (§ 21). Элементы первого периода имеют необычно малые атомные объемы. Таким образом, при переходе от чистых элементов к полупроводниковым соединениям параметр  $E_F$  [47] заметно изменяется; на этот предмет была введена соответствующая поправка. После некоторого дальнейшего уменьшения величины нелокальности получилось хорошее согласие с опытом. Это наводит на мысль, что погрешности модельного потенциала скорее всего правильно исправляются указанным выше путем и, видимо, не связаны с неизвестной систематической ошибкой для элементов с большой валентностью (в отличие от того, что говорилось в § 21).

**К § 21.** Сейчас имеется несколько указаний на то, что степень нелокальности модельного псевдопотенциала [13, 47] и оптимизированного модельного псевдопотенциала [55] слишком велика, чтобы можно было добиться хорошего согласия с экспериментом. Этот вывод вытекает из опыта, накопленного Леттингоном при подгонке зонной структуры кадмия [261] и различных полупроводников [264]. В цитированных работах выяснилось, что в согласии с теоретической рекомендацией [265] матричный элемент  $\langle k + q | v | k \rangle$  в полупроводниках надо вычислять, вводя обрывание не только по  $q$  (§ 12 и 21), но и по  $k$  и  $|k + q|$ . Это очень правдоподобно, ибо отвечает в сущности выбору какой-то более гладкой формы псевдопотенциала в пределах остова, отличающейся от обычной прямоугольной ямы с ее острым углом в точке  $R_M$ . Далее в нелокальные слагаемые был введен экранирующий множитель  $\epsilon^{-1}(q)$ . Это не то, что требуется теорией [25], но то, что оказалось необходимым эмпирически.

**Фазовые сдвиги (§ 8 и 15).** В калии  $s$ - и  $p$ -вклады в величину запрещенной зоны малы и анизотропия поверхности Ферми в значительной мере определяется  $d$ -компонентами псевдопотенциала. Ли обнаружил, что форму поверхности Ферми легче подгонять с помощью фазовых сдвигов [64], чем с помощью нелокального модельного потенциала вида (6.7) [43]. По-видимому, наиболее удобно здесь выражение (8.2), поскольку каждый член там представляется в виде произведения функции от энергии  $E$  на величину, зависящую от векторов  $k + g$  и  $k + g'$ . В работе [266] исследовалось, как меняются фазовые сдвиги при перемещении по всей энергетической зоне. При записи выражения для энергии  $E$  в форме ККРЗ и ППВ [см. (8.1)] нуль ее совпадает с нулем ячеистого потенциала. Предполагается, что последний отождествляется со значением потенциальной энергии в пространстве «между атомами»; само это значение в известных пределах можно подгонять. Если отождествить его с фермиевской

энергией газа свободных электронов,  $E_{F0} = \frac{1}{2}k_F^2$ , то фазовые сдвиги окажутся очень малыми, а сумма Фриделя (см. § 5 гл. 5 книги [14]) — почти равной нулю. Если, однако, за начало энергии  $E$  принять величину  $\frac{1}{3}E_{F0}$ , то фазовые сдвиги будут больше, а сумма Фриделя почти совпадет с зарядом иона  $z$ . Тогда можно воспользоваться выражениями ППВ и ККРЗ (без всякого дальнейшего экранирования) и построить с их помощью кривые  $v(q)$ , очень похожие на те, что изображены на фиг. 5 и 57—93. Небольшой корректировкой энергетического параметра можно добиться того, чтобы при  $q \rightarrow 0$  они стремились к  $-\frac{2}{3}E_{F0}$ . В любом случае оба предложенных здесь подхода допускают физическую интерпретацию [267, 268].

**Подгонка поверхности Ферми (§ 15).** Пендри [269] предложил новый способ вычисления функции  $k(E)$  из секулярного уравнения; этот способ может найти себе применение для расчета формы поверхности Ферми.

**Температурная зависимость ширины запрещенных зон (§ 17—21).** Теперь уже ясно, что ширины запрещенных зон заметно зависят от температуры. Эта зависимость описывается [270, 271] множителем Дебая — Уоллера в структурном факторе  $S(g)$  [см. (2.6)]. Она влияет, например, на результаты определения функции  $v(g)$  по оптическим данным. В частности, учет ее, по-видимому, позволяет [272] примирить друг с другом результаты работ по исследованию поверхности Ферми [217, 244] и по оптическому спектру [261] кадмия. Теоретические результаты для температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводника также оказываются [273, 274] в хорошем согласии с опытом.

**Температура перехода в сверхпроводящее состояние, эффективная масса и температурная зависимость эффективной массы (§ 17).** В работе [275] для шестнадцати простых металлов, а также для кальция, стронция и бария были вычислены значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние и параметра  $\lambda$ , описывающего увеличенную эффективную массу за счет взаимодействия электронов с фононами, причем использовались уже подогнанные псевдоспонтенциалы. В этой же работе даются ссылки на более ранние исследования; там же рассматривается задача о сопротивлении металла и об определении параметров ферми-жидкости. Температурная зависимость изменения эффективной массы за счет электрон-фононного взаимодействия была вычислена также [274] для шестнадцати непериодических металлов. Результаты для цинка хорошо согласуются с низкотемпературными данными по циклотронному резонансу.

**Щелочные металлы (§ 20).** В работе [277] были заново рассмотрены псевдопотенциалы тяжелых щелочных металлов, причем особое внимание уделялось  $d$ -компоненте амплитуды рассеяния.

**Благородные металлы (§ 20).** Псевдопотенциалы благородных металлов были вычислены и сопоставлены с опытом в работе [278]. Использовался метод Харрисона [279], который приводит к выражению типа (6.10). В работе [280] была рассчитана зонная структура меди (использовался метод эмпирического псевдопотенциала с учетом нелокальной  $d$ -компоненты). Результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и с теоретическими расчетами, основанными на других методах.

**К разделу «Ртуть» (§ 20).** Чтобы объяснить некоторые аномальные свойства ртути и ее сплавов, Эванс [281] использовал псевдопотенциал со значительно более интенсивной  $d$ -компонентой, чем это было принято в предыдущих работах.

**К разделу «Индий» (§ 20).** Новые измерения и трактовка псевдопотенциала индия содержатся в работе [282].

**К разделу «Таллий» (§ 20).** Псевдопотенциал таллия был подогнан по форме поверхности Ферми в работе [283].

**$d$ -компонента псевдопотенциала (§ 5).** Ряд недавних работ был посвящен более тщательному изучению  $d$ -компонент псевдопотенциалов тех атомов, которые занимают место либо непосредственно перед группами переходных металлов, либо сразу за ними. Это, очевидно, атомы тяжелых щелочных [64, 277] и щелочноземельных металлов, с одной стороны, и атомы благородных металлов [65, 278, 280] и элементов группы IIВ — Zn, Cd, Hg [217, 244, 281] — с другой. Модельный потенциал (§ 10) здесь ненадежен, ибо параметр  $A_2$  приходится определять с помощью далекой экстраполяции от атомного терма к уровню Ферми. Общій вывод, по-видимому, сводится к тому, что влияние  $d$ -компоненты сильнее, чем это предсказывают расчеты по методу модельного псевдопотенциала [47, 76]. За исключением этого момента, остается еще значительная неразбериха. Так, у ртути [281] учет  $d$ -компоненты, по-видимому, приводит к более отрицательным значениям  $v(g)$ . В золоте эффект скорее всего имеет обратный знак. Действительно,  $s$ - и  $p$ -компоненты там дают [221], видимо, небольшой или отрицательный вклад в псевдопотенциал  $v(g)$ , в то время как вся функция  $v(g)$  в золоте, как известно, положительна. Остается также неясность с величиной эффекта: непонятно, почему он «велик» в ртути [281] и «мал» в меди. Некоторые соображения о роли  $d$ -компоненты псевдопотенциала при определении величины энергетической щели в меди уже высказывались в работе [44]. Можно подойти к этому вопросу и с другой стороны, замечая, что в результате гибридизации верхние уровни  $L_1$  и  $X_1$  должны подняться как раз настолько, насколько опускаются нижние уровни  $L_1$  и  $X_1$ . Последний сдвиг можно вычислить, повторяя расчеты с учетом и без учета гибридизации [46]. В результате для вклада в псевдопотенциал  $v(g)$

получаем 0,04 ридберг. Очевидно, здесь необходим дальнейший более полный теоретический анализ.

## Приложение А

### Математические замечания о нелокальных операторах

Оператор  $Q$ , действуя на данную функцию  $\varphi(\mathbf{r})$ , переводит ее в другую функцию  $\Phi(\mathbf{r})$  того же аргумента  $\mathbf{r}$ :

$$Q\varphi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}). \quad (\text{ПА.1})$$

Оператор называется *линейным*, если удвоение функции  $\varphi$  влечет за собой удвоение  $\Phi$ . Иначе говоря, функция  $\varphi$  никогда не должна возводиться в квадрат и к ней не должны добавляться постоянные, не зависящие от  $\varphi$ . Все псевдопотенциалы, рассматриваемые в настоящем обзоре, представляют собой линейные операторы.

Оператор  $Q$  называется *локальным*, если его действие сводится к умножению функции  $\varphi(\mathbf{r})$  на некоторую заданную функцию того же аргумента  $\mathbf{r}$  [скажем,  $Q(\mathbf{r})$ ]:

$$Q\varphi(\mathbf{r}) = Q(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}). \quad (\text{ПА.2})$$

Все другие операторы *нелокальны*. Например, выражение  $Q\varphi$  можно определить с помощью функции (ядра)  $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$Q\varphi(\mathbf{r}) = \int Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (\text{ПА.3})$$

Квантовомеханические матричные элементы в этом случае имеют вид

$$\langle \psi | Q | \varphi \rangle = \int \int \psi^*(\mathbf{r}) Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{ПА.4})$$

Запись с помощью ядра  $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  дает нам удобный общий способ обозначения нелокального оператора  $Q$ . Подобно тому как соотношение (ПА.3) содержит операцию интегрирования, оператор  $Q$  может содержать и производные. Так, например, обстоит дело в случае псевдопотенциала (8.1), если переписать его в пространстве координат. В настоящем обзоре, однако, такие операторы явно не используются.

Часто приходится иметь дело с разложением функции  $\varphi(\mathbf{r})$  по собственным функциям момента количества движения  $\varphi_l$ :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_l \varphi_l(\mathbf{r}), \quad (\text{ПА.5})$$

$$\varphi_l(\mathbf{r}) = \sum_m \chi_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (\text{ПА.6})$$

где через  $Y_{lm}$  обозначены сферические гармоники. Оператор проектирования  $\mathcal{P}_l$  выбирает из функции  $\varphi$  компоненту  $\varphi_l$

$$\mathcal{P}_l \varphi(\mathbf{r}) = \varphi_l(\mathbf{r}). \quad (\text{ПА.7})$$

Этот оператор, безусловно, нелокален. В явном виде его можно определить равенством

$$\mathcal{P}_l = \sum_m Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi'), \quad (\text{ПА.8})$$

причем, согласно (ПА.3),

$$\mathcal{P}_l \varphi(\mathbf{r}) = \sum_m \left[ \int Y_{lm}^*(\theta', \varphi') \varphi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{ПА.9})$$

В силу взаимной ортогональности функций  $Y_{lm}$  подстановка выражений (ПА.5) и (ПА.6) в правую часть (ПА.9) сразу дает формулу (ПА.7). Пользуясь соотношениями (ПА.5) и (ПА.7), можно вывести тождество

$$\sum_l \mathcal{P}_l = 1. \quad (\text{ПА.10})$$

Оно выражает тот факт, что при сложении всех компонент данной функции вновь получается она сама. Многие псевдопотенциалы содержат операторы  $\mathcal{P}_l$  и записываются в виде

$$Q = \sum_l f_l(\mathbf{r}) \mathcal{P}_l, \quad (\text{ПА.11})$$

$$Q\varphi = \sum_l f_l(\mathbf{r}) \varphi_l,$$

$$Q\varphi = \sum_{l,m} f_l(\mathbf{r}) \chi_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{ПА.12})$$

Здесь через  $f_l(\mathbf{r})$  обозначены произвольные множители при  $\varphi_l(\mathbf{r})$ . Обычно они зависят только от  $|\mathbf{r}|$ ; при этом правая часть (ПА.12) автоматически представляет собой разложение по собственным функциям оператора момента количества движения.

Другой вид нелокальности имеет место, когда оператор  $Q$  зависит от  $E$ . Вряд ли это можно назвать нелокальностью в строгом математическом смысле слова, однако удобно рассматривать зависимость псевдопотенциала от  $E$  таким же путем, как и его зависимость от  $K$  и  $K'$ . Последняя, как мы знаем, появляется в выражении (2.7) благодаря нелокальности псевдопотенциала. В этой связи, например, выражение

$$Q(E) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{ПА.13})$$

само по себе бессмысленно. В частности, не следует подставлять туда  $E = 1/2K^2$ . Дело в том, что выражения типа (ПА.13) появляются в нашей теории только при вычислении волновой или

псевдодолновой функции  $\psi_E$ , принадлежащей некоторому собственному значению  $E$ . Таким образом, параметр  $E$  в выражении (П.А.13) представляет собой энергию определенного состояния, фурье-компонента волновой функции которого есть  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^1$ .

## Приложение Б

### Свертывание секулярного уравнения

Дадим прежде всего другой вывод свернутого секулярного уравнения  $n$ -го порядка (11.7) и (11.8), эквивалентного бесконечному секулярному определителю (1.6). Для простоты записи приведем алгебраические преобразования для случая  $n = 2$ . Переход к общему случаю тривиален. Пусть волновая функция имеет вид

$$\psi = \sum a_i (\text{ПВ}_i), \quad (\text{ПБ.1})$$

где через  $(\text{ПВ}_i)$  обозначена плоская волна с волновым вектором  $\mathbf{k} - \mathbf{g}_i$ . Тогда секулярное уравнение (1.6) эквивалентно системе уравнений

$$(T_1 - E + V_{11}) a_1 + V_{12} a_2 + \sum' V_{1l} a_l = 0, \quad (\text{ПБ.2a})$$

$$V_{21} a_1 + (T_2 - E + V_{22}) a_2 + \sum' V_{2l} a_l = 0, \quad (\text{ПБ.2б})$$

$$V_{i1} a_1 + V_{i2} a_2 + (T_i - E) a_i + \sum' V_{il} a_l = 0. \quad (\text{ПБ.2в})$$

Здесь очевидным образом изменены обозначения: мы перенумеровали векторы обратной решетки  $\mathbf{g}_i$  и обозначили кинетическую энергию  $1/2(\mathbf{k} - \mathbf{g}_i)^2$  через  $T_i$ . Штрих у знака суммы в уравнениях (ПБ.2) означает, что слагаемые с  $i = 1$  и  $i = 2$  надо опустить. Решая эту систему уравнений, будем считать, что коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  велики (и по крайней мере их надо явно удерживать), а все остальные коэффициенты  $a_i$  малы (порядка  $V$ ). Уравнение (ПБ.2в) можно переписать в виде

$$a_i = \frac{V_{i1} a_1 + V_{i2} a_2}{E - T_i} + \sum' \frac{V_{il} a_l}{E - T_i}. \quad (\text{ПБ.3})$$

Прежде всего мы пренебрегаем последним членом в правой части (ПБ.3). Тогда, подставляя (ПБ.3) в уравнения (ПБ.2a) и (ПБ.2б), получаем

$$\begin{aligned} (T_1 - E + V_{11} + \sum' \frac{V_{1l} V_{l1}}{E - T_l}) a_1 + (V_{12} + \sum' \frac{V_{1l} V_{l2}}{E - T_l}) a_2 &= 0, \\ (V_{21} + \sum' \frac{V_{2l} V_{l1}}{E - T_l}) a_1 + (T_2 - E + V_{22} + \sum' \frac{V_{2l} V_{l2}}{E - T_l}) a_2 &= 0. \end{aligned} \quad (\text{ПБ.4})$$

<sup>1)</sup> Видимо, авторы хотят сказать, что здесь производится разложение по плоским волнам, причем роль фурье-компоненты играет величина  $Q(E)$ . — *Прим. ред.*

Отсюда вытекает обычное секулярное уравнение второго порядка с новым псевдопотенциалом  $\bar{V}$ , определяемым равенством

$$\bar{V}_{11} = V_{11} + \sum' \frac{V_{1l}V_{l1}}{E - T_l} \quad (\text{ПБ.5})$$

и т. д. в согласии с формулой (11.8).

Поправки более высокого порядка можно получить, решая уравнение (ПБ.3) итерациями. Это означает, что, определяя коэффициент  $a_l$  в первом приближении, мы должны положить  $a_j = 0$  в правой части (ПБ.3). Полученный результат снова подставляется в правую часть и дает следующее приближение и т. д. Общий член выражения (11.8) имеет вид

$$\sum_{h, h', \dots, h''} \frac{V_{gh}V_{hh'} \dots V_{h''g'}}{\left[E - \frac{1}{2}(k-h)^2\right] \left[E - \frac{1}{2}(k-h')^2\right] \dots \left[E - \frac{1}{2}(k-h'')^2\right]}. \quad (\text{ПБ.6})$$

Формулу (ПБ.6) можно вывести также из соотношения (11.5), вычисляя  $C^{-1}$  с помощью итераций из уравнения

$$(C^{-1}) = (C_0^{-1}) + (C_0^{-1})V(C^{-1}). \quad (\text{ПБ.7})$$

Здесь

$$C = C_0 + V, \quad (\text{ПБ.8})$$

$$C_0 = \left[ \frac{1}{2}(k-h)^2 - E \right] \delta_{hh'},$$

$$C_0^{-1} = \left[ \frac{1}{2}(k-h)^2 - E \right]^{-1} \delta_{hh'}. \quad (\text{ПБ.9})$$

Перегруппировывая члены высшего порядка, можно ввести в знаменатели (11.8) и (ПБ.6) дополнительное слагаемое  $-V_{hh}$ . После этого все поправки оказываются явно инвариантными относительно сдвига начала отсчета энергии. Действительно, последняя операция приводит к добавлению постоянной ко всем диагональным матричным элементам псевдопотенциала  $V$  и к энергии  $E$ . Заметим, что, проделав указанную перегруппировку, мы должны опустить в правой части (ПБ.6) все диагональные элементы с  $h = h'$ .

Свернув секулярное уравнение вплоть до первого порядка, мы получим из (11.8) собственные значения энергии:

$$\frac{1}{2}k^2 + V_{00} + \sum' \frac{V_{0h}V_{h0}}{E - \frac{1}{2}k^2} + \dots \quad (\text{ПБ.10})$$

Штрих у знака суммы означает, что здесь опущено слагаемое с  $h = 0$ . Выражение (ПБ.10) совпадает с обычным рядом теории возмущений в форме Бриллюэна—Вигнера. Фактически наши

формулы представляют собой его обобщение на случай  $n$  вырожденных или почти вырожденных состояний: с помощью теории возмущений задача сводится к секулярному уравнению  $n$ -го порядка, которое описывает взаимодействие между  $n$  состояниями с новым потенциалом  $V$  и должно решаться точно.

### Благодарности

Мы признательны д-ру Д. Уэйру, составившему и продемонстрировавшему нам первый «зоологический» набор подогнанных псевдопотенциалов. Этот набор был получен по принципам, которым мы следуем в § 20; он послужил стимулом к настоящей работе и составил неоценимую ее основу. Д-р Дж. Аллен независимо начал делать нечто очень похожее; ему принадлежит значительная часть идей, относящихся к изображению систематических закономерностей в § 21. Терпеливому и искусному труду д-ра К. Фонга мы обязаны всей обработкой данных о псевдопотенциалах, полученных для полупроводников, см. § 20. Д-р С. Голли и д-р Т. Бергстрессер консультировали нас по поводу трактовки спин-орбитального взаимодействия. Р. Пини и д-р Д. Уэйр предоставили в наше распоряжение весь свой практический опыт подгонки фоновых спектров. То же сделал д-р Н. Ашкрофт в связи с задачей о поверхности Ферми. Д-р С. Голли, д-р Р. Джекобс, Дж. Шивли, Дж. Инглсфилд и Р. Боули любезно вычислили некоторые псевдопотенциалы для фигур. Большое число авторов посылало нам свои результаты до их публикации. Некоторые теоретические соображения, вошедшие в гл. 2, до сих пор еще не высказывались в столь явной форме. Многие из них обязаны своим возникновением многочисленным беседам с д-рами М. Козном, Л. Фаликовым, У. Харрисоном, Дж. Филипсом и Дж. Займаном.

### ЛИТЕРАТУРА<sup>1)</sup>

1. Ashcroft N. W., Guild L. J., Phys. Lett., 14, 23 (1965).
2. Ashcroft N. W., Wilkins J. W., Phys. Lett., 14, 285 (1965).
3. Animalu A. O. E., Bonsignori F., Bortolani V., Nuovo Cimento, 44B, 159 (1966).
4. Weaire D., Thesis, Univ. of Cambridge, 1968.
5. Carbotte J. P., Dynes R. C., Phys. Lett., 25A, 685 (1967).
6. Carbotte J. P., Dynes R. C., Phys. Lett., 25A, 532 (1967).
7. Cohen M. L., Bergstresser T. K., Phys. Rev., 141, 789 (1966).
8. Bergstresser T. K., Cohen M. L., Phys. Rev., 164, 1069 (1967).
9. O'Sullivan W. J., Shirber J. E., Anderson J. R., Sol. Stat. Comm., 5, 525 (1967).

<sup>1)</sup> Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода. —  
Прим. ред.

10. *Ashcroft N. W., Lawrence W. E.*, Phys. Rev., **175**, 938 (1968).
11. *Heine V.*, в книге: «The Physics of Metals: 1. Electrons», (ed. J. M. Ziman), Cambridge Univ. Press, London—New York, (1968). (Имеется перевод: «Физика металлов. 1. Электроны», изд-во «Мир», 1972.)
12. *Ziman J. M.*, Adv. Phys., **13**, 89 (1964).
13. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
14. *Ziman J. M.*, Principles of the Theory of Solids, Cambridge Univ. Press, London—New York, 1964. (Имеется перевод: Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, изд-во «Мир», 1966.)
15. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **112**, 685 (1958).
16. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
17. *Cohen M. H., Heine V.*, Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
18. *Phillips J. C.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 550 (1968).
19. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **166**, 832; **168**, 905, 912, 917 (1968).
20. *Sham L. J.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1963.
21. *Sham L. J., Ziman J. M.*, Sol. Stat. Phys., **15**, 221 (1963).
22. *Sham L. J.*, Proc. Roy. Soc., **A283**, 33 (1965).
23. *Kleinman L.*, Phys. Rev., **160**, 585 (1967); **172**, 383 (1968).
24. *Shaw R. W.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), в печати.
25. *Animalu A. O. E.*, Phil. Mag., **11**, 379 (1965).
26. *Ashcroft N. W.*, Phys. Lett., **23**, 48 (1966).
27. *Abarenkov I. V., Heine V.*, Phil. Mag., **12**, 529 (1965).
28. *Abarenkov I. V., Heine V.*, Techn. Rep. № 1, Cavendish Lab., Cambridge, 1965.
29. *Austin B. J., Heine V., Sham L. J.*, Phys. Rev., **127**, 276 (1962).
30. *Austin B. J., Heine V.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 928 (1966).
31. *Ashcroft N. W., Langreth D. C.*, Phys. Rev., **155**, 682 (1967).
32. *Ashcroft N. W., Langreth D. C.*, Phys. Rev., **159**, 500 (1967).
33. *Ashcroft N. W.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C1**, 232 (1968).
34. *Lin P. J., Phillips J. C.*, Adv. Phys., **14**, 257 (1965).
35. *Jacobs R.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C1**, 1296, 1307 (1968).
36. *Herring C.*, Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
37. *Antoncik E.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **10**, 314 (1959).
38. *Herman F., Skillman S.*, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
39. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **36**, 57 (1930).
40. *Lin P. J., Kleinman L.*, Phys. Rev., **142**, 478 (1965).
41. *Golin S.*, Phys. Rev., **166**, 643 (1968).
42. *Kimball J. C., Stark R. W., Mueller F. M.*, Phys. Rev., **162**, 600 (1967).
43. *Lee M. J. G., Falicov L. M.*, Proc. Roy. Soc., **A304**, 319 (1968).
44. *Heine V.*, Phys. Rev., **153**, 673 (1967).
45. *Hodges L., Ehrenreich H., Lang N. D.*, Phys. Rev., **152**, 505 (1968).
46. *Mueller F. M.*, Phys. Rev., **153**, 659 (1967).
47. *Animalu A. O. E., Heine V.*, Phil. Mag., **12**, 1249 (1965).
48. *Weaire D.*, Proc. Phys. Soc., **92**, 956 (1967).
49. *Rooke G. A.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C1**, 776 (1968).
50. *Rice T. M.*, Ann. Phys., **31**, 100 (1965).
51. *Silverstein S. D.*, Phys. Rev., **128**, 631, 130, 912 (1963).
52. *Hedin L., Lundqvist S.*, Sol. Stat. Phys., **23** (1969).
53. *Heine V., Abarenkov I.*, Phil. Mag., **9**, 451 (1964).
54. *Shaw R. W., Jr., Harrison W. A.*, Phys. Rev., **163**, 604 (1967).
55. *Shaw R. W., Jr.*, Phys. Rev., **174**, 769 (1968).
56. *Guiliano E. S., Ruggeri R.*, будет опубликовано.
57. *Shaw R. W., Jr.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), **C2**, 2350 (1969).
58. *Slater J. S.*, Phys. Rev., **51**, 846 (1937).

59. Ziman J. M., Proc. Phys. Soc., 86, 337 (1965).
60. Korringa J., Physica, 13, 392 (1947).
61. Kohn W., Rostoker N., Phys. Rev., 94, 1111 (1954).
62. Johnson K. H., Phys. Rev., 150, 429 (1966).
63. Pendry J. B., Sapari G., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 841 (1969).
64. Lee M. J. G., Phys. Rev., 178, 953 (1969).
65. Lee M. J. G., Phys. Rev., в печати.
66. Beleznyay F., будет опубликовано.
67. Phillips J. C., Sandrock R., Phys. Rev., 174, 663 (1969).
68. Anderson J. R., Gold A. V., Phys. Rev., 139A, 1459 (1965).
69. Animalu A. O. E., Phil. Mag., 13, 53 (1966).
70. Dishman J. J., Rayne J. A., Phys. Rev., 166, 728 (1968).
71. Weisz G., Phys. Rev., 149, 504 (1966).
72. Schiff L. I., Quantum Mechanics, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1955, p. 253 (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959).
73. Mueller D. J., Numerische Mat., 8, 72 (1966).
74. Wilkinson J. H., Computer Journ., 3, 23 (1960).
75. Heine V., Nozières P., Wilkins J. W., Phil. Mag., 13, 741 (1966).
76. Animalu A. O. E., Proc. Roy. Soc., 294, 376 (1966).
77. Abarenkov I., Techn. Rep. № 2, Cavendish Lab., Cambridge, 1965.
78. Animalu A. O. E., Techn. Rep. № 3, Cavendish Lab., Cambridge, 1965.
79. Animalu A. O. E., Techn. Rep. № 4, Cavendish Lab., Cambridge, 1965.
80. Winkler H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2nd ed., Springer, Berlin, 1955, Table II.
81. Ashcroft N. W., Phil. Mag., 8, 2055 (1963).
82. Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 1960. (Имеется перевод: В. Хейне, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.)
83. Melz P. J., Phys. Rev., 152, 540 (1966).
84. Brust D., Phys. Rev., 134, A1337 (1964).
85. Kane E. O., Phys. Rev., 146, 558 (1966).
86. Lin P. J., Falicov L. M., Phys. Rev., 142, 441 (1966).
87. Falicov L. M., Lin P. J., Phys. Rev., 141, 562 (1966).
88. Reed W. A., будет опубликовано.
89. Inglesfield J., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1337 (1968).
90. Shoenberg D., в книге: «The Physics of Metals: I. Electrons» (ed. J. M. Ziman), Cambridge Univ. Press, London—New York, 1968. (Имеется перевод: «Физика металлов. I. Электроны», изд-во «Мир», 1972.)
91. Tinkham M., Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw Hill, New York, 1964.
92. Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E., Phys. Rev., 50, 58 (1936). (Имеется перевод в книге: Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, изд-во «Наука», 1970.)
93. Herring C., Phys. Rev., 52, 365 (1937). (Имеется перевод в книге: Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, изд-во «Наука», 1970.)
94. Лифшиц И. М., Погорелов А. В., ДАН СССР, 96, 1143 (1954).
95. Shoenberg D., Stiles P. J., Proc. Roy. Soc., A281, 6 (1964).
96. Mueller F. M., Phys. Rev., 148, 636 (1966).
97. Mueller F. M., Priestley M. G., Phys. Rev., 148, 638 (1966).
98. Lee M. J. G., Proc. Roy. Soc., A295, 440 (1966).
99. Anderson J. R., O'Sullivan W. J., Schirber J. E., Phys. Rev., 153, 721 (1967).
100. Ashcroft N. W., Phys. Rev., 140, 935 (1965).
101. Harrison W., Phys. Rev., 129, 2503, 2512 (1963).
102. Heine V., Weaire D., Phys. Rev., 152, 603 (1966).
103. Cochran W., в книге: «Lattice Dynamics» (ed. R. F. Wallis), Pergamon Press, Oxford, 1965.

104. Cochran W., в книге: «Phonons» (ed. R. W. H. Stevenson), Oliver and Boyd, Edinburgh — London, 1966.
105. Harrison W. A., в книге: «Phonons» (ed. R. W. H. Stevenson), Oliver and Boyd, Edinburgh — London, 1966.
106. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 2nd ed., Wiley, New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.)
107. Vanko S. H., Taylor R., Keech G. H., Can. Journ. Phys., 43, 1187 (1965).
108. Stedman R., Nilsson G., Phys. Rev., 145, 492 (1966).
109. Kohn W., Phys. Rev. Lett., 2, 393 (1959).
110. Cowley R. A., Woods A. D. B., Dolling G., Phys. Rev., 150, 487 (1966).
111. Krebs K., Phys. Rev., 138, 143 (1965).
112. Shukla M. M., Dayal B., Phys. Stat. Sol., 16, 513 (1966).
113. Nozières P., Pines D., Phys. Rev., 111, 442 (1958).
114. Langreth D. C., Phys. Rev., 181, 753 (1969).
115. Shaw R. W., Pynn R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 207 (1969).
116. Schneider T., Stoll E., Phys. Kondens. Materie, 5, 330 (1966).
117. Weaire D., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 210 (1968).
118. Ballentine L. E., Can. Journ. Phys., 46, 2567 (1968).
119. Pick R., Sarma G., Phys. Rev., 135, A1363 (1964).
120. Nozières P., The Theory of Interacting Fermi Systems, Benjamin, New York, 1963, p. 287.
121. Pettrick C. J., будет опубликовано.
122. Броуман Е. Г., Каган Ю., Холас А., ЖЭТФ, 57, 1635 (1969).
123. Penn D., Phys. Rev., 128, 2093 (1962).
124. Srinivasan G., Phys. Rev., 178, 1244 (1969).
125. Nara H., Journ. Phys. Soc. Japan, 20, 778 (1965).
126. Martin R. M., Phys. Rev. Lett., 21, 536 (1968); Chem. Phys. Lett., 2, 268 (1968); Phys. Rev., будет опубликовано.
127. Jones D., Lettington A. H., Proc. Phys. Soc., 92, 948 (1967).
128. Lettington A. H., в книге: «Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys» (ed. F. Abeles), North Holland Publ., Amsterdam, 1966, p. 147.
129. Blythe H. J., Lettington A. H., Phys. Lett., 24A, 305 (1967).
130. Головашкин А. И., Копелиович А. И., Мотулевич Г. П., ЖЭТФ, 63, 2053 (1967).
131. Головашкин А. И., Мотулевич Г. П., ЖЭТФ, 53, 1526 (1967).
132. Ziman J. M., Phil. Mag., 6, 1013 (1961).
133. Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M., Phil. Mag., 7, 865 (1962).
134. Edwards S. F., Phil. Mag., 3, 1020 (1958); 6, 617 (1961); Proc. Roy. Soc., A267, 518 (1962); Proc. Phys. Soc., 85, 1 (1965).
135. Faber T. E., Adv. Phys., 15, 547 (1966).
136. Ashcroft N. W., Lerner J., Phys. Rev., 145, 83 (1966).
137. Ho P. S., Phys. Rev., 169, 523 (1968).
138. Hodges C., Phil. Mag., 15, 371 (1967).
139. Weaire D., Phil. Mag., 18, 213 (1968).
140. North D. M., Enderby J. E., Egelstaff P. A., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1075 (1968).
141. Rivlin V. G., Waghorne R. M., Williams G. I., Phil. Mag., 126, 1169 (1966).
142. Kruh R. F., Clayton G. T., Head C., Sandlin G., Phys. Rev., 129, 1479 (1963).
143. Ascarelli P., Phys. Rev., 143, 36 (1966).
144. Hendus H., Zs. Naturforsch., 2, 505 (1947).
145. Wagner C. N. J., Ocken H., Joshi M. L., Zs. Naturforsch., 20a, 325 (1965).
146. Müller H. K. F., Hendus H., Zs. Naturforsch., 12, 102 (1957).
147. Sharrah P. C., Petz J. I., Kruh R. F., Journ. Chem. Phys., 32, 241 (1960).

148. Hughes A. J., Jones D., Lettington A. H., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc., C2, 102 (1969).
149. Fukai Y., Phys. Lett., 27A, 416 (1968).
150. Brust D., Phillips J. C., Bassani F., Phys. Rev. Lett., 9, 94 (1962).
151. Brust D., Cohen M. L., Phillips J. C., Phys. Rev. Lett., 9, 389 (1962).
152. Saslow W., Bergstresser T. K., Fong C. Y., Cohen M. L., Brust D., Sol. Stat. Comm., 5, 667 (1967).
153. Walter J. P., Cohen M. L., Phys. Rev., 183, 763 (1969).
154. Petroff Y., Balkanski M., Walter J. P., Cohen M. L., Sol. Stat. Comm., 7, 459 (1969).
155. Cohen M. H., Phil. Mag., 3, 762 (1958).
156. Phillips J. C., Sol. Stat. Phys., 16 (1965).
157. Van Hove L., Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
158. Phillips J. C., Phys., 104, 1263 (1956).
159. Fong C. Y., Saslow W., Cohen M. L., Phys. Rev., 168, 992 (1968).
160. Shaktee K. L., Rowe J. E., Cardona M., Phys. Rev., 174, 828 (1968).
161. Seraphin B. O., Hess R. B., Phys. Rev. Lett., 14, 138 (1965).
162. Löwdin P., Journ. Chem. Phys., 19, 1396 (1951).
163. Bloom S., Bergstresser T. K., Sol. Stat. Comm., 6, 465 (1968).
164. Saravia L. R., Brust D., Phys. Rev., 176, 915 (1968).
165. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Short R. A., в книге: «Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State» (ed. P. O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966, p. 381.
166. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Van Dyke J. P., Skillman S., в книге: «Methods in Computational Physics» (eds. B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg), Vol. 8, Academic Press, New York, 1968, p. 193.
167. Cardona M., Pollak F. H., Phys. Rev., 142, 530 (1966).
168. Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Phys. Rev., 160, 649 (1967).
169. Saravia L. R., Brust D., Phys. Rev., 171, 916 (1968).
170. Brust D., Phys. Rev., 139, 489 (1965).
171. Keown R., Phys. Rev., 150, 568 (1966).
172. Saravia L. R., Brust D., Phys. Rev., 170, 683 (1968).
173. Saslow W., Bergstresser T. K., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., 16, 354 (1966).
174. Hemstreet L. A., Jr., Fong C. Y., Cohen M. L., будет опубликовано.
175. Groves S., Paul W., Phys. Rev. Lett., 11, 194 (1963).
176. Herman F., Journ. Electron., 1, 103 (1955).
177. Cohen M. L., Phillips J. C., Phys. Rev., 139, A912 (1965).
178. Walter J. P., Cohen M. L., Petroff Y., Balkanski M., в печати.
179. Phillip H. R., Ehrenreich H., Phys. Rev., 129, 1550 (1963).
180. Greenaway D. L., Phys. Rev. Lett., 9, 97 (1962).
181. Matatagai E., Thompson A. G., Cardona M., Phys. Rev., 176, 950 (1968).
182. Cohen M. L., II—VI Semiconducting Compounds — 1967 International Conference (ed. D. G. Thomas), Benjamin, New York, 1967, p. 462.
183. Cardona M., Harbeke G., Proc. Intern. Conf. Semicond. Paris., Dunod Cie, Paris (1964).
184. Baars J. W., II—VI Semiconducting Compounds — 1967 International Conference (ed. D. G. Thomas), Benjamin, New York, 1967, p. 631.
185. Bergstresser T. K., Cohen M. L., Williams E. W., Phys. Rev. Lett., 15, 66 (1965).
186. Cahn R. N., Cohen M. L., Phys. Rev., в печати.
187. Bergstresser T. K., Cohen M. L., Phys. Lett., 23, 8 (1966).
188. Aven M. et al., Journ. Appl. Phys. (Suppl.), 32, 2261 (1961).
189. Birman J. L., Phys. Rev., 115, 1493 (1959).
190. Паува Э. И., ФТТ, 1, 407 (1959).
191. Cohen M. L., Lin P. J., Roessler D. M., Walker W. C., Phys. Rev., 155, 992 (1967).
192. Roessler D. M., Walker W. C., Phys. Rev., 159, 733 (1967).

193. Roesler D. M., Wnlker W. C., Phys. Rev., 166, 599 (1968).
194. Fong C. Y., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., 21, 22 (1968).
195. Fong C. Y., Cohen M. L., Phys. Rev., 185, 1168 (1969).
196. Haensel R., Kunz C., Sasaki T., Sonntag B., Phys. Rev. Lett., 20, 1436 (1968).
197. Lin P. J., Saslow W., Cohen M. L., Sol. Stat. Comm., 5, 893 (1967).
198. Dimmock J. O., Melngailis I., Strauss A. J., Phys. Rev. Lett., 16, 1193 (1966).
199. Cohen M. L., Tung Y., Allen P. B., 1968 Intern. Colloquium IV—VI Compounds, Journ. Phys. (Paris), 29, 1631 (1968).
200. Tung Y. W., Cohen M. L., Phys. Rev., 180, 823 (1969).
201. Allen P. B., Cohen M. L., Phys. Rev., 177, 704 (1969).
202. Sandrock R., Phys. Rev., 169, 642 (1968).
203. Au-Yang M. Y., Cohen M. L., Sol. Stat. Comm., 6, 855 (1968).
204. Au-Yang M. Y., Cohen M. L., Phys. Rev., 178, 1358 (1969).
205. Scouler W. J., Phys. Rev., 178, 1353 (1969).
206. Au-Yang M. Y., Cohen M. L., Phys. Rev., 178, 1279 (1969).
207. Donaghy J. J., Stewart A. T., Phys. Rev., 164, 391 (1967).
208. Hodgson J. N., в книге: «Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys» (ed. F. Abelcs), North-Holland Publ., Amsterdam, 1966, p. 60.
209. Cochran W., Proc. Roy. Soc., A276, 308 (1963).
210. Okumura K., Templeton I. M., Proc. Roy. Soc., A287, 89 (1965).
211. Gerhardt U., Phys. Rev., 172, 651 (1968).
212. Segall B., Phys. Rev., 125, 109 (1962).
213. Burdick G. A., Phys. Rev., 129, 138 (1963).
214. Micah E. T., Young W. H., будет опубликовано.
215. North D. M., Enderby J. E., Egelstall P. A., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1075 (1968).
216. Wingfield B. F., Enderby J. E., Phys. Lett., 27A, 704 (1968).
217. Falicov L. M., будет опубликовано.
218. Brandt G. B., Rayne J. A., Phys. Rev., 148, 644 (1966).
219. Ashcroft N. W., Lawrence W. E., будет опубликовано.
220. Stafleu M. D., de Vroomen A. R., Phys. Stat. Sol., 23, 683 (1967).
221. Ham F. S., Phys. Rev., 128, 82, 2524 (1962).
222. Cohen M. H., Heine V., Adv. Phys., 7, 395 (1958).
223. Schiff B., Proc. Phys. Soc., A67, 2 (1954).
224. Callaway J., Phys. Rev., 124, 1824 (1961).
225. Glasser M. L., Callaway J., Phys. Rev., 109, 1541 (1958).
226. Schlosser H., Marcus P. M., Phys. Rev., 131, 2529 (1963).
227. Rice T. M., Phys. Rev., 175, 858 (1968).
228. Martin R. M., Phys. Rev. Lett., 21, 536 (1968).
229. Micah E., Young W. H., Phil. Mag., 19, 613 (1969).
230. Cooper B. R., Ehrenreich H., Philipp H. R., Phys. Rev., 138, 1622 (1962).
231. Lettington A. H., Phys. Lett., 9, 98 (1964).
232. Faulkner J. S., Davis H. L., Joy H. W., Phys. Rev., 161, 656 (1967).
233. Meuller F. M., Phillips J. C., Phys. Rev., 157, 600 (1967).
234. Taylor R., будет опубликовано.
235. Chodorow M., Phys. Rev., 55, 675 (1939); Ph. D. thesis, MIT (1939).
236. Messiah A., Quantum Mechanics, Vol. II, North-Holland Publ., Amsterdam, 1962, p. 807.
237. Stafleu M. D., van't Hof-Grootenboer A. E., Proc. Intern. Conf. Low Temperature Phys., 11th St. Andrews, Scotland, 1968.
238. Tripp J. H., Gordon W., Everett P. M., Stark R. W., Phys. Lett., 26A, 98 (1967).
239. Watts B. R., Proc. Roy. Soc., A282, 521 (1964).
240. Allen P. B., Cohen M. L., Sol. Stat. Comm., 7, 677 (1969).

241. Allen P. B., Cohen M. L., Falicov L. M., Kasowski R. V., Phys. Rev. Lett., 21, 1794 (1968).
242. Wingsfield B. F., Ederby J. E., Phys. Lett., 27A, 704 (1968).
243. Harrison W. A., Phys. Rev., 126, 497 (1962).
244. Stark R. W., Falicov L. M., Phys. Rev. Lett., 19, 795 (1967).
245. Tsui D. C., Stark R. W., Phys. Rev. Lett., 16, 19 (1966).
246. Adams P. D., Phys. Rev. Lett., 21, 1324 (1968).
247. Shaw R. W., Jr., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2335 (1969).
248. Vasvari B., Animalu A. O. E., Heine V., Phys. Rev., 154, 535 (1967).
249. Vasvari B., Heine V., Phil. Mag., 15, 731 (1967).
250. Animalu A. O. E., Phys. Rev., 161, 445 (1967).
251. Craven J. E., Stark R. W., Phys. Rev., 138, 849 (1968).
252. Бровман Е. Г., Қазан Ю., ЖЭТФ, 52, 557 (1967).
253. Abarenkov I. V., Antonova I. M., Phys. Stat. Sol., 20, 643 (1967).
254. Heine V., Jones R. O., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 719 (1969).
255. Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2. McGraw-Hill, New York, 1965, p. 106.
256. Inglesfield J., Acta Met., 17, 1395 (1969).
257. Schneider T., Stoll E., будет опубликовано.
258. Schneider T., Stoll E., в книге: «Neutron Inelastic Scatterings», Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.
259. Stoll E., Schneider T., Phys. Kondens. Materie, 8, 58 (1968).
260. Tripp J. H., Everett P. M., Gordon W. L., Stark R. W., Phys. Rev., 180, 669 (1969).
261. Jones D., Lettington A. H., будет опубликовано.
262. Hughes A. J., Shepherd J. P. G., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 661 (1969).
263. Hughes A. J., Lettington A. H., Phys. Lett., 27A, 241 (1968).
264. Jones D., Lettington A. H., Sol. Stat. Comm., 7, 1319 (1969).
265. Jacobs R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 1206 (1969).
266. Cooper B. R., Kreiger E. L., будет опубликовано.
267. Lee M. J. G., будет опубликовано.
268. Heine V., Lee M. J. G., будет опубликовано.
269. Pendry J. B., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2273 (1969).
270. Keffer C., Hayes T. M., Bienenstock A., Phys. Rev. Lett., 21, 1676 (1968).
271. Kasowski R. V., Falicov L. M., Phys. Rev. Lett., 22, 1001 (1969).
272. Kasowski R. V., будет опубликовано.
273. Walter J. P., Zucca R. R. L., Cohen M. L., Shen Y. R., Phys. Rev. Lett., 24, 102 (1970).
274. Tsang Y. W., Cohen M. L., будет опубликовано.
275. Allen P. B., Cohen M. L., Phys. Rev., 187, 525 (1969).
276. Allen P. B., Cohen M. L., будет опубликовано.
277. Bortolani V., Calandra C., будет опубликовано.
278. Moriarty J. A., будет опубликовано.
279. Harrison W. A., Phys. Rev., 181, 1036 (1969).
280. Fong C. Y., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., 24, 306 (1970).
281. Evans R., будет опубликовано.
282. Higgins R. I., Kaehn H. D., Condon J. H., Phys. Rev., будет опубликовано.
283. Carocci F. A., Holtham P. M., Parsons D., Priestly M. G., будет опубликовано.
- 284\*. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической физике, Физматгиз, 1961.
- 285\*. Velicky V., Sak I., Phys. Stat. Sol., 16, 147 (1966).
- 286\*. Раиба Э. И., Эдельштейн В. М., Письма в ЖЭТФ, 9, 475 (1969); ЖЭТФ, 58, 1428 (1970).

### III. ТЕОРИЯ СИЛ СЦЕПЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СХЕМЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

---

В. ХЕЙНЕ\* и Д. УЭЙР\*

Мы будем рассматривать теорию псевдопотенциала в применении к исследованию свойств простых металлов с *sp*-связью. При этом основное внимание будет уделяться зависимости полной энергии от структуры. Помимо вопроса о том, почему у простых металлов релизуются те или иные структуры, мы разберем также следующие вопросы: закон дисперсии фононов, дефекты упаковки, упорядочение сплавов и его связь с электроотрицательностью, структура жидких металлов, различные интерпретации эффектов ковалентной связи. Мы начнем с элементарного введения, цель которого состоит в общей обрисовке теории путем рассмотрения основных ее особенностей и выяснения ее связи с прежними идеями о природе металлической связи. Изложим детали формализма, включая и исследование условий его применимости. Приведем и проанализируем результаты многочисленных расчетов структурных свойств различных элементов. Далее будем использовать теорию для объяснения наблюдаемых тенденций в изменении структуры при перемещении по периодической таблице.

#### 1. ОБЩИЙ ОБЗОР

##### § 1. Введение

Предмет данного обзора составляет квантовая теория сил сцепления в кристаллических структурах простых металлов. Под последними понимаются металлы, силы сцепления в которых обусловлены *sp*-электронами, причем заполненные внутренние *d*- или *f*-оболочки не играют сколько-нибудь существенной роли. Следовательно, из рассмотрения исключаются переходные, редкоземельные и актиноидные элементы, хотя время от времени некоторые результаты и идеи будут иметь столь общий характер, что они окажутся применимыми и к этим элементам. С другой стороны, полупроводники IV группы со структурой алмаза и

---

\* Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, England.

полуметаллы V группы — As, Sb и Bi — в некоторой степени тоже рассматриваются в данном обзоре (гл. 4 и 9), так же как и некоторые простые сплавы (гл. 11).

Метод псевдопотенциала дает нам исключительно простую и ясную теорию зависимости энергии сцепления простых металлов от структуры, выражая в единой формуле энергию системы атомов при произвольном их расположении (с некоторыми оговорками, упоминаемыми в § 8). В рамках этой теории можно исследовать ряд физических характеристик вещества, включая упругие постоянные, закон дисперсии фононов и энергию дефектов упаковки. Хотя некоторое внимание и будет уделено всем упомянутым очевидным приложениям теории, нашей основной целью будет объяснение наблюдаемых кристаллических структур как самих элементов, так и их сплавов. Этот вопрос, будучи по сути дела едва ли не центральным в физическом металловедении, был предметом значительного количества исследований за последнюю половину столетия — с тех пор как он был поставлен. Многие из работ носили спекулятивный характер; они появились на свет в силу важности проблемы, несмотря на отсутствие в то время достаточно подробной модели металла, изучение которой могло бы дать однозначные ответы на все поставленные выше вопросы. Ведущую роль здесь играли три основные идеи. Преобладание плотно упакованных структур у металлов и очевидная важность соображений об упаковке при определении структур некоторых сплавов привели к появлению теоретической модели типа «укладки бильярдных шаров». Корреляция между структурой и концентрацией электронов, на которую впервые указал Юм-Розери [1], привела к предположению о важности пересечений поверхности Ферми с гранями зоны Бриллюэна. И наконец, к простым металлам часто применялась теория ковалентной связи [2] с неявным предположением о важной роли длин связей и углов между ними. Из этих трех идей первая утверждает важность короткодействующих сил отталкивания, вторая включает в рассмотрение сложные дальнедействующие силы (соответствующие эффектам, локализованным в пространстве *обратной* решетки), третья предполагает, что углы между связями также должны учитываться в теории. Теории, основанные на подобных идеях, в целом не пошли дальше качественной или полуэмпирической стадии.

Интенсивное изучение зонной структуры металлов примерно за последнее десятилетие привело к созданию необходимой теоретической основы для более систематического и последовательного изучения данной проблемы, чем это было возможно ранее. Возникающая при этом теория как раз и излагается в настоящем обзоре. Эта теория имеет несомненное достоинство простоты. Поэтому особенно обидно, что она привлекла внимание

в основном теоретиков — специалистов по зонной структуре, которые ее развивали, а не внимание тех ученых, которые пожелали бы применить ее к конкретным задачам. Необходимость перекинуть мост между, грубо говоря, металлургами и физиками была одним из стимулов к написанию данного обзора. Глава I будет представлять собой по существу замкнутый набросок обзора в целом. Этот набросок содержит явно упрощенное изложение теории; часто встречающиеся замечания относительно трудностей или усложнений, на которые в гл. I смотрят сквозь пальцы и которые тщательно исследуются в последующих главах, должны восприниматься со всей серьезностью. Однако можно надеяться, что такой компактный и легко усваиваемый очерк основных идей, развиваемых в последующих главах, будет служить в качестве не столь изощренного и менее трудно преодолимого при первом чтении введения в предмет.

В гл. 2 и 3 дается подробный вывод формул, описывающих структурную зависимость полной энергии металла в терминах псевдопотенциала. Там же обсуждаются условия применимости этих формул, а также различные аппроксимации, используемые в теории и ее уточнения. В гл. 4 рассматривается вопрос о ковалентности и об ее связи с данной теорией. Гл. 5 представляет собой обзор конкретных расчетов, выполненных к настоящему времени, и предваряет гл. 6—9, где даются компактные сведения о работах по каждому элементу или группе элементов в форме, которую легко использовать для справок. В гл. 10 в рамках настоящей модели обсуждаются различные тенденции в периодической таблице. Глава 11 посвящена некоторым последним приложениям метода псевдопотенциала к теории сплавов. В гл. 12 рассматривается ряд различных задач, которые все имеют отношение к данному обзору, но с трудом укладываются в какую-либо из его глав.

## § 2. Исторический очерк

В настоящем параграфе мы не намереваемся излагать полную историю развития представлений о структуре металлов — это было бы необъятной задачей. Мы хотим лишь отметить принципиальные моменты в развитии представленной здесь теории. Если не детали, то дух ее восходит к работе Мотта и Джонса [3], появившейся в тридцатых годах. В этой работе металлы, а на самом деле и некоторые неметаллы, как, например, алмаз, рассматривались в приближении почти свободных электронов (ПСЭ), причем плоскости зоны Бриллюэна строились в расширенном  $k$ -пространстве вблизи поверхности Ферми. Экспериментальное подтверждение применимости модели почти свободных электронов было дано в работе Скиниера по измерению

рентгеновских спектров металлов в «мягкой» области<sup>1)</sup>. Согласно этим опытам, плотности состояний и полные ширины занятых зон оказываются удивительно близкими к тому, что получилось бы в газе почти свободных электронов, энергетический спектр которого лишь слегка модифицирован наличием запрещенных зон, причем ширины последних малы по сравнению с шириной разрешенной зоны. Что касается причин реализации тех или иных структур, то было ясно, что наличие граней зоны Бриллюэна и, следовательно, возникновение разумной по величине энергетической щели вблизи сферы Ферми понижает полную энергию системы. Энергия электронов, занимающих состояния ниже щели, уменьшается за счет возникновения последней; заселенность этих состояний больше, чем у состояний выше щели, энергия которых повысилась. Таким образом, реализация структуры типа алмаза для элементов с валентностью, равной 4, и структуры типа висмута при валентности, равной 5, объяснялась путем построения зоны Джонса<sup>2)</sup>. Последняя приблизительно совпадает со сферой Ферми и содержит правильное число электронов на атом.

Одним из наиболее интересных ранних приложений этих идей было исследование правила Юм-Розери для границ  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в сплавах благородных металлов типа латуни. В работе [3] было предположено, что корреляцию границ  $\alpha - (\alpha + \beta)$  и  $(\alpha + \beta) - \beta$  со средним числом  $z$  электронов на атом<sup>3)</sup> можно объяснить тем, что первая зона Бриллюэна касается сферы Ферми при  $z = 1,36$  для  $\alpha$ -фазы (г. ц. к.) и при  $z = 1,48$  для  $\beta$ -фазы (о. ц. к.). Эти числа грубо отвечают соответственно максимальному и минимальному значениям  $z$ , характеризующим границы  $\alpha - (\alpha + \beta)$  и  $(\alpha + \beta) - \beta$  [3]. Затем в 1937 г. появилась работа [5]. В ней были собраны все законы дисперсии  $E(k)$  для занятых состояний и было показано, что энергии г. ц. к. и о. ц. к.

<sup>1)</sup> См. стр. 125—128 в книге [3].

<sup>2)</sup> Замечание относительно обозначений: мы будем говорить о плоскостях зоны Бриллюэна с индексами вектора обратной решетки  $g$ , изображаемого обычным образом [4], в соответствии с геометрией примитивной ячейки, независимо от того, исчезает или нет структурный множитель [3] благодаря взаимному расположению атомов внутри ячейки. Выражение «зона Бриллюэна» мы сохраним только за первой, или «приведенной», зоной. Все последующие зоны, сконструированные из подходящих граней зоны Бриллюэна, мы будем называть *зонами Джонса*. Обычно выбираемые для этой цели грани лежат вблизи сферы Ферми, и им отвечают довольно большие структурные множители. Наши волновые векторы  $k$  всегда будут принадлежать расширенному  $k$ -пространству [4], если не будет оговорено противное.

<sup>3)</sup> Мы будем использовать символ  $z$  для обозначения полного числа  $s$ - и  $p$ -электронов на атом, называя это число для краткости «валентность». Действительно, это есть число электронов, образующих зону проводимости (или «валентную зону» в случае полупроводников). В сплавах тот же символ обозначает число электронов на атом.

структур совпадают при значении  $z = 1,43$ <sup>1)</sup>. Эта работа вызвала немалое замешательство. Во-первых, неясно было, связан ли результат Джонса прямым образом с тем фактом, что сфера Ферми для газа свободных электронов касается граней зоны при  $z = 1,36$  и  $z = 1,48$ , или это просто численное совпадение. Сингулярности Ван Хофа [4] на кривой плотности состояний, описанных в работе [3], возникают, когда истинная поверхность Ферми касается граней зоны; по расчетам [5] это случается при значении  $z = 1,04$ . Теперь мы знаем, что энергетическая щель имеет даже большую величину, чем предполагал Джонс, и что поверхность Ферми касается граней зоны уже при значении  $z = 1$  для всех трех благородных металлов Cu, Ag, Au. Несмотря на все попытки выяснить этот вопрос, *интерпретация правил Юм-Розери, по нашему мнению, остается неясной*. Мы вновь вернемся к этому вопросу в § 5, 6 и 40.

Метод Джонса, включающий суммирование по энергиям всех занятых состояний в зоне почти свободных электронов, по сути дела совпадает с нашим. Однако эта более ранняя работа была ограничена недостаточностью сведений о ширинах запрещенных зон и о том, как эти ширины зависят от структуры. С развитием концепции псевдопотенциала как этот вопрос, так и условия применимости приближения почти свободных электронов в целом стали значительно более ясными. В то же время экспериментальные работы по исследованию поверхностей Ферми дали чувствительный способ проверки правильности описания зонной структуры в терминах псевдопотенциала. Тем, что мы с уверенностью можем применять метод псевдопотенциала для сравнения структур в данном контексте, мы в значительной мере обязаны успехам теории псевдопотенциала в целом. Необходимый формализм для такого приложения теории изложен в работах [6, 7], которые до сих пор остаются примерами мастерски сделанного и ясного анализа предмета. Первые детальные расчеты и анализ следствий, вытекающих из такой теории, были проведены в работах [8—10]. В то же время в работах [11, 12] был сформулирован метод расчета частот фононов на аналогичной основе: рассчитывалась энергия кристалла, искаженного замороженной волной в решетке, откуда легко находилась и частота соответствующей колебательной моды. Далее были выполнены многие работы по приложениям рассматриваемого здесь метода [13—16], в которых внимание концентрировалось на свойствах, связанных с числом электронов на атом  $z$ , а также работы авторов данного обзора [17—19], работа [20] и другие, упоминаемые в гл. 5.

<sup>1)</sup> Применение теории зон Бриллюэна к задаче о равновесии металлических фаз было дано в работах С. Т. Конобеевского. — *Прим. ред.*

Трудность, которая замедляла развитие теории на ранней ее стадии и которая теперь настолько отошла на задний план, что о ней легко забыть, состоит в проблеме самосогласованного расчета отклика электронного газа на внешнее возмущение с учетом эффектов обмена и корреляции. Важный вклад в решение этой проблемы был сделан в работе [21]. Там было показано, что уточненную трактовку электронного газа с позиций современной теории многих тел можно привести к простой форме теории возмущений в рамках обобщенного метода самосогласованного поля. Таким образом, формулы, полученные в работах [7, 22] уже включают — в принципе точно — все многочастичные эффекты. В работах [11, 12, 23] было показано, как можно с хорошей точностью включить эффекты обмена и корреляции в практические расчеты, используя метод работы [24].

### § 3. Псевдопотенциал

Общая черта всех упоминавшихся выше материалов с *sp*-связью состоит в том, что закон дисперсии электронов  $E(\mathbf{k})$  в них удается более или менее удовлетворительно описать в приближении почти свободных электронов (ПСЭ)<sup>1)</sup>. Насколько эффективно это приближение, видно из фиг. 1, где изображена поверхность Ферми для свинца. Видно, что она почти совпадает со сферой Ферми (радиуса  $k_F$ ) для свободных электронов. Исключения составляют лишь пересечения с гранями зоны Бриллюэна. По величине имеющихся там отклонений можно оценить величину энергетической щели; она составляет 1—2 эВ, что мало по сравнению с шириной разрешенной зоны или с энергией Ферми для свободных электронов (фиг. 2)<sup>2)</sup>

$$E_{F0} = \frac{1}{2} k_F^2. \quad (3.1)$$

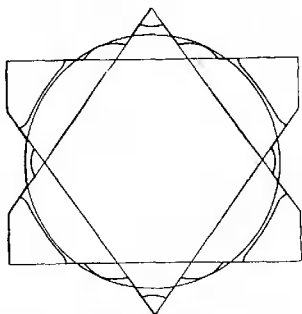
Энергетические щели возникают в результате брэгговского отражения электронов проводимости; при этом малая величина щелей предполагает слабость рассеяния электронов любым атомом. Последнее не означает, что мал фактический атомный потенциал, как полагалось в первом исследовании ПСЭ [3], однако рассеивает этот потенциал сравнительно слабо, и поэтому удобно заменить его более слабым эффективным потенциалом, который приводит к тем же характеристикам рассеяния<sup>3)</sup>. В прошлом этот потенциал назывался *псевдопотенциалом*, если

<sup>1)</sup> См. стр. 59 в книге [3] или книгу [4].

<sup>2)</sup> Мы будем использовать атомную систему единиц (ат. ед.) всюду ( $\hbar = m = e = 1$ ). Численные значения энергии обычно проводятся в ридбергах (1 ридберг =  $1/2$  ат. ед.  $\approx 13,6$  эВ).

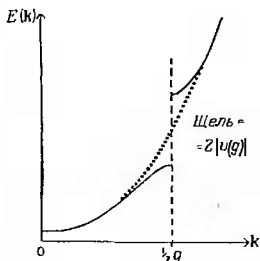
<sup>3)</sup> См. статью I, книгу [25], гл. 1 в книге [26], гл. 3 в книге [3] и гл. 1 и 2 в статье II.

он конструировался из первых принципов, и модельным потенциалом, если его восстанавливали по экспериментально определенным спектроскопическим уровням свободного атома. Для практических целей разница между двумя методами невелика, и мы будем обычно пользоваться термином «псевдопотенциал»



Фиг. 1. Сечение (100) экспериментально определенной ферми-поверхности свинца (из работы [326]).

Показаны также сфера Ферми для свободных электронов и грани зоны Бриллюэна.



Фиг. 2. Закон дисперсии  $E(k)$  для почти свободных электронов (сплошная кривая) и закон дисперсии для свободных электронов (точечная кривая).

В первом случае имеется энергетическая щель на грани зоны Бриллюэна.

в обоих случаях. Этот термин мы будем применять и для других потенциалов, рассчитанных методом присоединенных плоских волн (ППВ) или другими методами, использующими фазовые сдвиги [4]<sup>1)</sup>.

Величины, характеризующие наблюдаемые физические свойства вещества, обычно довольно непосредственно выражаются через фурье-образ псевдопотенциала

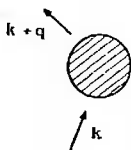
$$v(q) = \Omega^{-1} \int v(r) \exp(-iq \cdot r) dr. \quad (3.2)$$

Здесь через  $\Omega$  обозначен атомный объем, а через  $v(r)$  — сферически-симметричный псевдопотенциал атома в пространстве координат. Матричный элемент, описывающий рассеяние падающего электрона из состояния с импульсом  $k$  в состояние с

<sup>1)</sup> См. также статью I. [Фактически авторы часто пользуются терминами «потенциал» и «псевдопотенциал» на равных основаниях (имея в виду второй из них, если явно не оговорено противное). — Прим. ред.]

импульсом  $k + q$ , есть просто фурье-образ  $v(q)$ <sup>1)</sup> (фиг. 3); далее в низшем порядке теории возмущений величина энергетической щели, появляющейся при пересечении сферы Ферми границы зоны Бриллюэна, соответствующей вектору обратной решетки  $g$ <sup>2)</sup>, равна  $2|v(g)|$ <sup>3)</sup> (фиг. 2). Здесь мы будем использовать термины «энергетическая щель» и «фурье-компоненты псевдопотенциала» как синонимы, забывая о множителе 2.

Нашу картину твердого тела (или жидкости) в целом грубо можно представить так, как показано на фиг. 4, где движущиеся электроны (стрелки) рассеиваются атомами (черными ящиками). Чтобы полностью описать ситуацию, необходимо лишь



Фиг. 3. К определению псевдопотенциала  $v(q)$  через амплитуду рассеяния атомом.

$k$  — волновой вектор падающей волны;  $k + q$  — волновой вектор рассеянной волны.

точно определить псевдопотенциал  $v(q)$  и координаты атомов. Эти две характеристики определяют волновые функции электронов и энергетические уровни, а следовательно, и полную энергию кристалла. Основываясь на этом, мы сможем исследовать, какие кристаллические структуры энергетически наиболее выгодны при данных обстоятельствах. Типичная зависимость фурье-компоненты псевдопотенциала  $v(q)$  от импульса  $q$  изображена на фиг. 5 для конкретного случая алюминия [27]; точки на кривой соответствуют значениям  $v(g)$  при  $g(111)/(2k_F) = 0,78$  и  $g(200)/(2k_F) = 0,88$ . (Эти отношения свойственны г. ц. к. решетке [28].) Вопрос о том, почему фурье-компонента  $v(q)$  имеет в общем такой вид, обсуждался в ряде работ<sup>4)</sup>. Систематические различия между этими кривыми для разных элементов можно прямо связать с различием химических

<sup>1)</sup> Строго говоря, псевдопотенциал зависит от четырех переменных, и мы должны были бы писать  $v(q, k, |k + q|, E)$ , однако зависимость от импульса передачи  $q$  наиболее важна, так что пока мы будем избегать явного упоминания остальных переменных. См. § 9—12 данного обзора и § 2 и 16 статьи II.

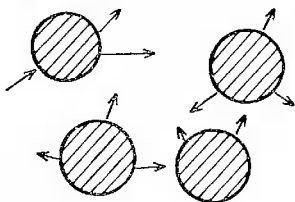
<sup>2)</sup> Мы будем использовать символ  $q$  для обозначения непрерывной переменной (импульса) и символ  $g$ , если подразумевается вектор обратной решетки.

<sup>3)</sup> В полном выражении для энергетической щели в приближении ПСЭ имеются и члены более высокого порядка по малому параметру теории возмущений, которыми мы будем пренебрегать. Далее, если примитивная ячейка содержит более одного атома, мы будем вводить фактор  $S(g)$ , где  $S$  — рентгеновский структурный фактор (см. § 5).

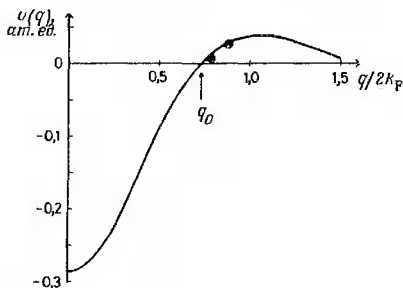
<sup>4)</sup> См., например, § 2—4 статьи II.

и физических свойств. Например, волновое число  $q_0$  (фиг. 5), при котором функция  $v(q)$  проходит через нуль, связано с раз-

Фиг. 4. Волновые функции электронов в твердом теле или в жидкости можно рассматривать в рамках представления о многократном рассеянии электронов атомами.



мером заполненной оболочки атома и в меньшей степени с величиной энергии  $s$ -протомирования в свободном атоме<sup>1)</sup>. Ма-



Фиг. 5. Псевдопотенциал алюминия (из работы [27]).

Черные кружки — значения  $v(q)$  для векторов обратной решетки (111) и (200), соответствующие экспериментально определенному виду поверхности Ферми. Кривая была рассчитана с помощью модельного псевдопотенциала. Конечно, теоретическая кривая не должна проходить точно через эмпирические точки, но ясно, что требуется лишь небольшая корректировка, чтобы обеспечить это совпадение. Таким путем можно получить хорошую интерполяцию  $v(q)$  почти во всем диапазоне изменения аргумента.

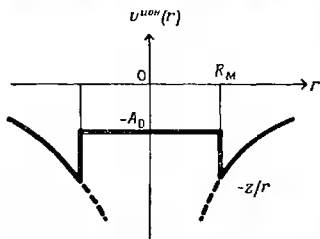
лый размер оболочки и наличие сильно связанного  $s$ -уровня приводит к увеличению числа  $q_0$ . Так или иначе, сейчас как теория, так и опыт дают уже обширную информацию о псевдопотенциалах многих элементов<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> См. § 4—6 статьи II и работу [29].

<sup>2)</sup> См. статью II.

#### § 4. Металлическая связь и атомный объем

Экспериментально замечено, что, когда металл имеет различные аллотропические формы, разница их атомных объемов составляет обычно не более нескольких процентов [30]. Соответственно напрашивается вывод, что при сопоставлении возможных структур данного металла достаточно рассматривать только те из них, которые отвечают одному и тому же атомному объему. Именно этому обстоятельству мы в большей степени и обязаны простотой современной теории структурных энергий. С другой



Фиг. 6. Модельный псевдопотенциал «голого» иона, представленный в конфигурационном пространстве (а не после преобразования Фурье в обратном пространстве).

стороны, имея в виду этот факт, естественно предположить, что в первом приближении абсолютную энергию связи металла можно вычислять в рамках модели, не зависящей от структуры. Предельно простую модель такого типа мы сейчас и рассмотрим.

Начнем с модели свободного электронного газа:

$$E(k) = V_0 + \frac{1}{2} k^2. \quad (4.1)$$

Здесь через  $V_0$  обозначен средний псевдопотенциал в системе, возникающий, когда мы просто вносим положительные ионы, например  $Al^{3+}$ , в газ свободных электронов с плотностью  $z$  электронов на атом (в случае алюминия  $z = 3$ ). К сожалению, этот псевдопотенциал не равен значению  $v(q)$  при  $q = 0$ , определенному из кривой <sup>1)</sup> типа изображенной на фиг. 5.

Псевдопотенциал «голого» иона удобно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} v^{\text{ион}}(r) &= -A_0 \quad \text{для } r < R_M, \\ v^{\text{ион}}(r) &= -\frac{z}{r} \quad \text{для } r > R_M. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Глубина ямы  $A_0$  выбирается так, чтобы получить правильное сечение рассеяния электрона данным ионом. Можно использовать и экспериментально определенные значения спектроскопи-

<sup>1)</sup> См. статью II.

ческих уровней одного электрона в поле данного свободного иона [31]. Если радиус  $R_M$ , указанный на фиг. 6, выбрать равным радиусу атомного остова  $R_c$ , то глубина ямы  $A_0$  оказывается почти равной нулю [31]. Это есть так называемая модель пустого остова [29, 32]. Обратение  $A_0$  почти в нуль отражает основную в теории псевдопотенциала теорему о компенсации<sup>1)</sup>. Однако выбор  $R_M = R_c$  отнюдь не обязателен; значения параметров  $A_0$  и  $R_M$ , подогнанные для 29 элементов, были протабулированы в работах [31, 33—38]<sup>2)</sup>.

К псевдопотенциалу иона  $v^{\text{ион}}$  надо добавить потенциал однородного электронного газа в атомной ячейке, аппроксимируемой сферой атомного радиуса  $R_a$ :

$$\frac{3z}{2R_a} \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{r}{R_a} \right)^2 \right] \quad \text{для } r < R_a, \\ \frac{z}{r} \quad \text{для } r > R_a. \quad (4.3)$$

Вне сферы радиуса  $R_a$  этот потенциал в точности компенсируется псевдопотенциалом  $v^{\text{ион}}$ ; соответственно надо вычислить лишь среднее значение суммы потенциала (4.3) и  $v^{\text{ион}}$  внутри указанной сферы:

$$V_0 = -\frac{0,3z}{R_a} + \frac{1,5zR_M^2}{R_a^3} - \frac{A_0R_M^3}{R_a^3}. \quad (4.4)$$

Для вычисления полной энергии выражение (4.1) надо просуммировать по всем занятым состояниям. В результате (в расчете на атом) мы получим

$$zV_0 + \frac{3}{5} zE_{F0}. \quad (4.5)$$

В этот результат надо внести еще две поправки. Во-первых, при суммировании одноэлектронных энергий (4.1) электростатическая энергия самодействия электронного газа всегда считается дважды; следовательно, из выражения (4.5) надо вычесть энергию однородной отрицательно заряженной сферы, равную  $0,6z^2/R_a$ . Во-вторых, надо добавить энергию обмена и корреляции свободного электронного газа. Удобно ввести обычный параметр

$$r_s = z^{-1/3} R_a,$$

характеризующий плотность электронного газа: очевидно,  $r_s$  есть радиус сферы, в среднем содержащей один электрон. Тогда пол-

<sup>1)</sup> См. статью I и § I и 4 статьи II.

<sup>2)</sup> В работе [34] содержатся поправки и дополнения к статье [33]. В работе [36] приведены таблицы для  $v(q)$  с учетом и без учета фактора затухания для 25 элементов в соответствии с графиками работы [33], за исключением Cd, Ca, Sr и Ba. Таблицы  $v(q)$  для Cd, Ca, Sr, Ba, V, C и P даны в работе [37].

ная энергия на атом в атомных единицах записывается в виде

$$U_0 = z \frac{1,105}{r_s^2} - z \frac{0,458}{r_s} + zU_c(r_s) - \frac{0,9z^2}{R_a} + \frac{3z^2}{2R_a} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 - A_0 z \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^3. \quad (4.6)$$

Радиусы  $r_s$  и  $R_a$  здесь также выражены в атомных единицах<sup>1)</sup>. Первый член в правой части (4.6) представляет собой кинетическую энергию,  $^{3/5}E_{F0}$ , в расчете на один электрон. Вторым и третьим членами описывают обменную и корреляционную энергии электронного газа (значение  $U_c(r_s)$  приведено в работе [33]). Четвертый член происходит от первой части потенциала (4.4) и от электростатической энергии самодействия; наконец, последние два слагаемых отражают вклад прямоугольной ямы в потенциал (4.4). Величина  $U_0$  представляет собой полную энергию системы, отсчитанную от энергии разделенных понов и электронов. Соответственно обычная энергия связи дается выражением

$$B = I - U_0, \quad (4.7)$$

где  $I$  — полная энергия ионизации атома, отвечающая удалению всех  $z$  валентных электронов.

Таблица I

Значения атомного радиуса  $R_a$ , измеренные на опыте и вычисленные по формуле (4.6)

По Уэйру, неопубликовано; см. в работе [26]

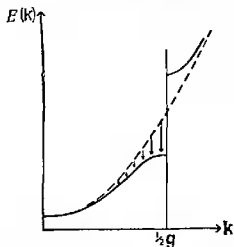
	Li	Be				
$R_a$ (эксп.)	3,26	2,35				
$R_a$ (рассч.)	3,76	3,07				
	Na	Mg	Al	Si		
$R_a$ (эксп.)	3,93	3,34	2,98	3,18		
$R_a$ (рассч.)	4,24	3,70	3,26	2,99		
	K	Zn	Ga	Ge	As	Se
$R_a$ (эксп.)	4,86	2,90	3,15	3,31	3,26	3,51
$R_a$ (рассч.)	5,36	3,09	3,09	2,96	2,87	2,71
	Ca	Cd	In	Sn	Sb	Te
$R_a$ (эксп.)	4,12	3,26	3,47	3,51	3,65	3,79
$R_a$ (рассч.)	4,48	3,30	3,38	3,26	3,14	3,03
	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
$R_a$ (эксп.)	4,66	3,35	3,58	3,65	3,85	
$R_a$ (рассч.)	5,41	2,88	3,09	3,18	3,18	

Мы можем теперь продифференцировать выражение (4.6) и найти равновесное значение атомного радиуса  $R_a$ , миними-

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 300.

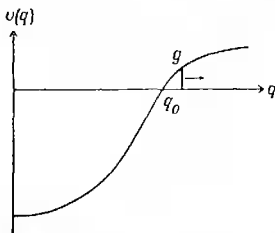
рующее полную энергию  $U_0$ . (Заметим, что здесь и в дальнейшем атомный радиус  $R_a$  определяется как радиус сферы, объем которой равен среднему объему, приходящему на один атом в кристалле.) Результаты такого расчета сравниваются с экспериментом в табл. 1.

В целом согласие достигается в пределах  $\sim 10\%$ . Учитывая тот факт, что мы используем только модель свободных электронов, это согласие очень обнадеживает, хотя ошибки и стано-



Фиг. 7. Энергия электрона в твердом теле.

Видно, что для импульсов  $|k| < \frac{1}{2}|g|$ , где  $g$  — вектор обратной решетки, энергия электрона в твердом теле меньше, чем энергия свободного электрона.



Фиг. 8. Псевдопотенциал атома  $v(q)$ .

Показано также типичное положение вектора обратной решетки  $g$  (схематически). Здесь рассматривается случай  $g > q_0$ . Увеличение  $g$  приводит к возрастанию ширины запрещенной зоны  $2|v(g)|$ .

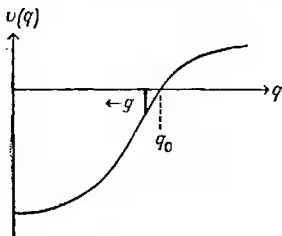
вятся более существенными для сильно ковалентных материалов с  $z \geq 4$ .

Для двух и трехвалентных металлов область изменения рассчитанных значений  $R_a$  перекрывает область наблюдаемых значений  $R_a$ . Разница между этими значениями меняется систематическим образом, а именно наблюдаемый радиус  $R_a$  (эксп.) меньше вычисленного  $R_a$  (рассч.) для алюминия и больше, чем  $R_a$  (рассч.) для таллия, находящегося в конце III группы (табл. 1). Попытаемся теперь объяснить этот добавочный систематический эффект, учитывая наличие запрещенных зон [которыми мы до сих пор полностью пренебрегали в формулах (4.1), (4.5) и т. д.]. На фиг. 7 изображен закон дисперсии в рамках приближения ПСЭ; следует особенно обратить внимание на понижение уровней с учетом появления щели. Разумеется, уровни, расположенные над щелью, поднимаются настолько же, насколько опускаются уровни, лежащие ниже ее, и если бы были заняты все состояния вплоть до бесконечно большой энергии, то наличие щели ничего не изменило бы. Однако фактически заняты только состояния,

лежащие ниже уровня Ферми  $E_F$ , который расположен где-то вблизи первых существенных запрещенных зон. По этой причине *результатирующий эффект всегда состоит в общем понижении полной энергии  $U$* . Величина вклада зонной структуры  $U_{bs}$  в энергию пропорциональна *квадрату* ширины запрещенной зоны:

$$U_{bs} \sim - [v(g)]^2. \quad (4.8)$$

Это утверждение следует из детальной теории, излагаемой в следующем параграфе, но в его правдоподобии можно убедиться и на данном этапе, заметив, что энергетическая щель определяется удвоенным *модулем* псевдопотенциала  $v(g)$ , так что

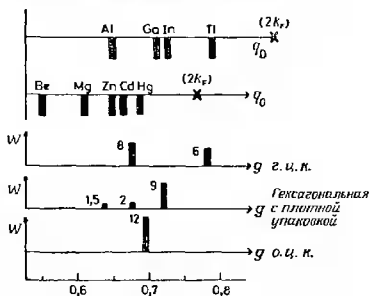


Фиг. 9. Псевдопотенциал атома  $v(q)$ .

Здесь рассматривается случай  $g < q_0$ . Уменьшение  $g$  приводит к возрастанию ширины запрещенной зоны  $2|v(g)|$ .

энергия зонной структуры  $U_{bs}$  не зависит от знака  $v(g)$ . В любом случае из фиг. 7 ясно, что *чем больше ширины запрещенной зоны, тем больше и вклад зонной структуры  $U_{bs}$  в полную энергию*. Это — все, что нам сейчас нужно. На фиг. 8 представлена функция  $v(q)$  и указан первый вектор обратной решетки  $g$ . В случае о. ц. к. решетки наименьшие векторы  $g$  образуют набор 12 эквивалентных векторов обратной решетки (110); все другие векторы значительно больше по величине, и пока что мы будем ими пренебрегать (см. § 5). В г. ц. к. решетке имеются два набора коротких векторов обратной решетки: (111) и (200); длины их примерно одинаковы (фиг. 5). Будем пока рассматривать их все вместе как один простой набор и вновь пренебрежем всеми более длинными векторами обратной решетки. Гексагональной решетке с плотной упаковкой отвечают несколько близких по величине векторов  $g$ , которые снова можно рассматривать как единый набор. Вероятно, то же относится и ко всем разумно плотно упакованным структурам, так что чисто качественно фиг. 8 представляет их все. Заметим теперь, что значение псевдопотенциала  $v(g)$  на фиг. 8 попадает в область крутого наклона кривой  $v(q)$ . Так в действительности и обстоит

дело в случае алюминия (фиг. 5). Если кристалл несколько сжать, то обратная решетка растянется и псевдопотенциал  $v(g)$  в точке  $g$  возрастет: увеличение ширины запрещенной зоны в свою очередь поведет к понижению энергии зонной структуры  $U_{bs}$ . Таким образом, добавление энергии зонной структуры  $U_{bs}$  в полную энергию  $U_0$  (4.6) сдвигает равновесное значение атомного радиуса алюминия в область меньших значений, т. е. в направлении лучшего согласия с опытом.

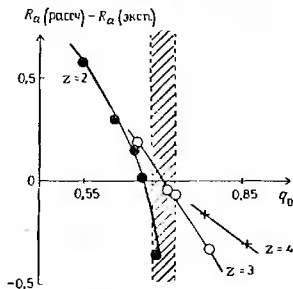


Фиг. 10. Значения  $q_0$  (и  $2k_F$ ) для двухвалентных и трехвалентных элементов и положения векторов обратной решетки  $g$  вместе с их структурными весами  $W(g)$ , определенными в § 5 (из работы [17]).

Величины  $q_0$ ,  $2k_F$  и  $g$  приведены в единицах  $2\pi/R_a$ , где  $R_a$  — атомный радиус. Шкала взята относительно растянутой.

Для других элементов ситуация качественно остается той же самой — с той лишь разницей, что для некоторых веществ (типа таллия) значения существенных векторов обратной решетки  $g$  оказываются слева от точки  $q_0$ , где псевдопотенциал  $v(q)$  проходит через нуль (фиг. 9). Основной принцип увеличения ширины запрещенной зоны теперь благоприятствует уменьшению величины  $g$ , т. е. увеличению атомного радиуса  $R_a$  опять в направлении лучшего согласия с опытом (табл. 1). Для двух- и трехвалентных элементов положения вектора  $q_0$  относительно векторов обратной решетки графически указаны на фиг. 10. Как уже отмечалось, первые векторы  $g$  для всех трех простых структур имеют почти равные длины (отметим, что нуль на горизонтальной оси на фиг. 10 лежит далеко слева). Значения  $q_0$  взяты из работ по расчетам модельных псевдопотенциалов, ссылки на которые уже были приведены [33—38]. Для многих элементов сейчас уже найдены значения, лучше совпадающие

с экспериментальными данными [II], но расчеты с модельным псевдопотенциалом имеют более прозрачный характер и количественно достаточно удовлетворительно отражают ситуацию [II]. Для элементов Be, Mg, Zn, Cd и Al значения  $q_0$  меньше длин существующих векторов обратной решетки  $g$ , для Tl имеет место обратная ситуация, а для Hg, Ga и In значение  $q_0$  лежит вблизи или между значениями этих векторов  $g$ . Это



Фиг. 11. Зависимость разности между атомным радиусом, рассчитанным с помощью простой формулы (4.6) (см. табл. 1), и наблюдаемым атомным радиусом от  $q_0$ . Величина  $q_0$  дана в единицах  $2\pi/R_a$ . Концы векторов обратной решетки для трех простых структур, представленных на фиг. 10, лежат в заштрихованной области.

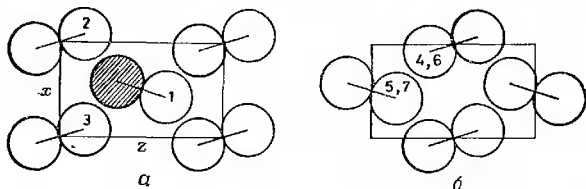
в общем согласуется со знаками разностей между атомными радиусами, найденными экспериментально и вычисленными теоретически в модели свободных электронов (табл. 1). На фиг. 11 показано систематическое поведение этой разности в зависимости от волнового числа  $q_0$ .

Различие между наблюдаемыми и теоретическими значениями равновесных атомных радиусов оказывается здесь довольно существенным (порядка 10% для  $z = 2, 3, 4$ ). Тем не менее рассмотренные расчеты в известной мере все же объясняют, почему атомные объемы различных фаз так мало отличаются друг от друга. Действительно, видно, что рассматриваемые здесь не зависящие от структуры члены в выражении для полной энергии играют главную роль при определении равновесной плотности вещества.

## § 5. Влияние псевдопотенциала на кристаллическую структуру

Вернемся теперь к нашей основной теме, а именно к вычислению и сопоставлению энергий различных кристаллических структур. Рассмотрим прежде всего эффекты, которые существенно зависят от вида фурье-образа псевдопотенциала  $v(q)$  и тесно связаны с рассуждениями предыдущего параграфа. Мы

видели, как понижается энергия зонной структуры, если изменить вектор обратной решетки  $g$  так, чтобы увеличилась ширина запрещенной зоны. Качественные следствия, вытекающие из этого утверждения, исследуются в данном параграфе. Наши рассуждения здесь будут вновь упрощены. Их следует рассматривать скорее как примерный тип рассуждений, характерных для данной теории, а не как перечисление всех факторов, ответственных за возникновение кристаллической структуры металлов, выбранных для иллюстрации метода. С более подробным



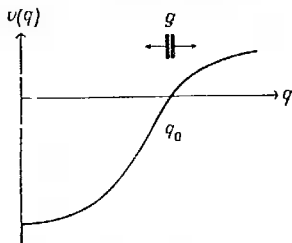
Фиг. 12. Чередующиеся атомные слои ( $a$  и  $b$ ) в кристалле галлия, приводящие к наличию семи ближайших соседей у рассматриваемого заштрихованного атома.

Три из ближайших соседей располагаются в той же плоскости, но два — в плоскостях, расположенных выше и ниже.

рассмотрением этого вопроса читатель может ознакомиться в последующих главах данного обзора. По причинам, изложенным выше, мы всюду будем ограничиваться исследованием различных структур, обладающих одинаковым атомным объемом. Среди всех рассматриваемых здесь металлов законность такого ограничения вызывает известные сомнения только в случае Ga. Разумеется, более низкое значение энергии данной фазы по сравнению с энергией любой другой конкурирующей фазы того же атомного объема составляет *необходимое* условие ее устойчивости при абсолютном нуле температуры. Мы будем считать, что это условие можно рассматривать и как *достаточное*.

Большинство металлов кристаллизуется в простой структуре, гранецентрированной кубической, объемноцентрированной кубической или гексагональной с плотной упаковкой. Три заметных исключения составляют Hg, Ga и In. Ртуть имеет две аллотропические модификации  $\alpha$  и  $\beta$ , получаемые из г. ц. к. решетки путем соответственно ромбоэдрического и тетрагонального искажений. Индий тоже обладает структурой, получаемой из г. ц. к. путем тетрагонального искажения, причем отношение осей  $c/a$  составляет 1,08. Галлий имеет три модификации, стабильные или метастабильные при различных температурах и умеренных

давлениях. Обычная его форма имеет уникальную структуру с семью ближайшими соседями у каждого атома (фиг. 12). Во всех этих случаях, конечно, нельзя ожидать существования аналитического доказательства выгодности той или иной структуры. Вопрос о том, какая из бесчисленного множества возможных форм отвечает наимпзшей энергии, носит чисто количественный характер. Вряд ли имеет смысл вычислять энергии всех этих форм, так как природа уже дала нам ответ. Что мы можем сделать, это установить известные принципы, позволяющие понять



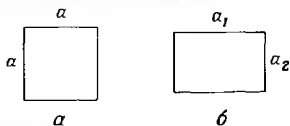
Фиг. 13. Псевдопотенциал  $v(q)$ . Указана область  $k$ -пространства вблизи точки  $q_0$ , куда попадают концы некоторых векторов обратной решетки. При искажении структуры кристалла этот набор векторов расщепляется.

происхождение тех или иных особенностей наблюдаемой структуры. Например, в случае галлия интересно понять, почему в этом кристалле число ближайших соседей равно семи.

На фиг. 13, в значительной мере аналогичной фиг. 8 и 9, изображен набор векторов обратной решетки  $g$ , расположенных вблизи вектора  $q_0$  [последний, как всегда, отвечает обращению в нуль фурье-образа  $v(q)$ ]. В § 4 мы уже видели, как растет ширина запрещенной зоны (и, следовательно, уменьшается полная энергия) при увеличении или уменьшении длины вектора  $g$ , когда он удаляется от  $q_0$ . Имеется, однако, и еще одна возможность, а именно мы всегда имеем дело с наборами векторов обратной решетки. Так, в г. ц. к. решетке имеется восемь векторов типа (111) и шесть типа (200), а о. ц. к. решетке отвечает двенадцать векторов типа (110). Если кристалл деформировать сдвигом, то набор векторов обратной решетки может расщепиться, причем длины некоторых из них увеличатся, а длины других уменьшатся (фиг. 14). Векторы  $g$  с большей длиной приведут к росту ширины отвечающей им запрещенной зоны,  $2|v(g)|$ , сдвигаясь от значения  $q_0$  направо (фиг. 13), а векторы  $g$  с меньшей длиной — сдвигаясь налево. Во всех этих случаях полная энергия уменьшается. Следовательно, можно ожидать, что простые симметричные структуры окажутся нестабильными, если какие-то существенные векторы обратной решетки окажутся

вблизи  $q_0$ . Отсюда мы еще не узнаем, какая именно искаженная или сложная структура будет реализоваться; можно, однако, сформулировать общий принцип, согласно которому при прочих равных условиях энергия кристалла понижается, если векторы обратной решетки по возможности избегают соседства с точкой  $q_0$ .

Как видно из фиг. 10, именно так обстоит дело в случае Hg, Ga и In. Согласно фиг. 10 [см. там три зависимости  $W(g)$ ], первой группе векторов обратной решетки отвечает почти одна и та же длина — 0,7 ат. ед. Напомним, что нуль горизонтальной



Фиг. 14. Тетрагональное искажение простой кубической решетки (а) при растяжении в направлении  $[100]$  (б).

Набор векторов обратной решетки первоначальной длины  $2\pi/a$  расщепляется на два с длинами векторов  $2\pi/a_1$  и  $2\pi/a_2$  соответственно.

шкалы лежит далеко слева, так что длины этих векторов  $g$  отличаются друг от друга только на несколько процентов. На фиг. 10 отмечены также положения векторов  $q_0$  для ряда элементов. Ясно, что среди всех двух- и трехвалентных металлов только у ртути, галлия и индия векторы  $q_0$  попадают как раз между векторами обратной решетки трех рассматриваемых простых структур. Иначе говоря, векторы  $g$  для этих структур попадают в окрестность  $q_0$ . Соответственно можно ожидать, что отвечающие им энергии будут выше, чем у несколько искаженных или, может быть, более сложных структур.

Для дальнейшего нужна уже количественная теория. Полиую энергию системы можно записать в виде

$$U = U_0 + U_E + U_{bs}, \quad (5.1)$$

где два последних члена зависят от структуры и в сумме называются иногда *структурной энергией*:

$$U_s = U_E + U_{bs}.$$

В соотношении (5.1) первое слагаемое  $U_0$  есть не зависящая от структуры энергия заряженной атомной сферы; в первом приближении величина  $U_0$  дается выражением (4.6). Энергия  $U_E$  связана с электростатической эвальдовской энергией системы точечных зарядов в однородном электронном газе. Основная часть ее, равная  $-0,9 z^2 e^2 / R_0$ , уже включена в член  $U_0$ ; оставшаяся часть, зависящая от структуры, обозначена через  $U_E$ . Кулонов-

ское отталкивание благоприятствует реализации простых симметричных структур, для которых энергия  $U_E$  довольно мала (табл. 2).

Таблица 2

Энергия Эвальда для различных простых структур  
[в единицах  $-z^2e^2/(2R_0)$ ]

Структура	Энергия Эвальда	Литература
о. ц. к.	1,79186	[157]
г. ц. к.	1,79175	[157]
Гексагональная с плотной упаковкой	1,79168	[157]
Простая гексагональная	1,77464	[187]
Простая кубическая	1,76012	[157]

*Примечание.* В работе [157] подтверждены результаты ранних расчетов, упомянутых в § 20, за исключением малой поправки в случае г. ц. к. решетки. Как в случае гексагональной с плотной упаковкой, так и в случае простой гексагональной решетки имеются в виду структуры с соотношением осей, минимизирующим энергию Эвальда (см. § 20).

Действительно, в этом случае ячейка Вигнера — Зейтца близка к сферической, а энергия  $U_E$  быстро возрастает при любом искажении решетки и, таким образом, стабилизирует простые структуры. Наконец, энергия зонной структуры  $U_{bs}$  обусловлена наличием запрещенных зон, т. е. отличием электроного газа от газа свободных электронов, как это было описано в § 4. Мы будем вычислять эту энергию во втором порядке теории возмущений, полагая

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum'_{\mathbf{g}} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}. \quad (5.2)$$

Первые два слагаемых в правой части (5.2) уже включены в энергию  $U_0$  [ср. с формулой (4.1)], поэтому нас интересует лишь последний член. Вблизи границ запрещенной зоны это выражение дает плохое приближение для закона дисперсии  $E(\mathbf{k})$ . В самом деле на границах зоны Бриллюэна, где  $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2$ , оно даже расходится. Однако при вычислении суммы ошибки для состояний, лежащих выше и ниже щели, взаимно компенсируются, и, как показывает тщательный анализ (§ 15), формула (5.2) дает все же правильное выражение для полной энергии (во втором порядке теории возмущений). В расчете на один ион мы имеем

$$U_{bs} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k} < k_F} \sum'_{\mathbf{g}} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}. \quad (5.3)$$

Отметим, что во втором порядке теории возмущений в формуле (5.3) можно выполнять суммирование просто по сфере для свободных электронов, не интересуясь фактической формой поверхности Ферми (§ 15).

В формуле (5.3) через  $V$  обозначен полный псевдопотенциал кристалла<sup>1)</sup>, который мы теперь должны определить. Прежде всего разместим положительные ионы в однородном электронном газе по узлам решетки, координаты которых суть  $R_j$ . Таким образом мы получим полный псевдопотенциал<sup>2)</sup>

$$\text{const} + \sum_g' S(g) v^{\text{ион}}(g) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (5.4)$$

выраженный через псевдопотенциал отдельного иона  $v^{\text{ион}}$

$$v^{\text{ион}}(g) = \Omega^{-1} \int v^{\text{ион}}(r) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.5)$$

Здесь  $\Omega$  — атомный объем, а  $S$  — структурный фактор, отнесенный к одному атому:

$$S(\mathbf{g}) = n^{-1} \sum_j \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_j). \quad (5.6)$$

<sup>1)</sup> Мы будем использовать прописную букву  $V$  для обозначения псевдопотенциала всего кристалла и строчную букву  $v$  для обозначения псевдопотенциала отдельного атома или иона.

<sup>2)</sup> Формулу (5.4) легко вывести непосредственно. Выражения такого типа всегда получаются при вычислении фурье-образов от суперпозиций  $N$  локализованных функций в объеме  $N\Omega$ :

$$F(\mathbf{r}) = \sum_a f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a).$$

Коэффициент Фурье этой суммы есть

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= (N\Omega)^{-1} \int F(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= (N\Omega)^{-1} \int \sum_a f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= (N\Omega)^{-1} \sum_a \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a) \int f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)] d\mathbf{r} = \\ &= \left[ N^{-1} \sum_a \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a) \right] \left\{ \Omega^{-1} \int f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}, \end{aligned}$$

откуда вытекает формула (5.4). Первый множитель здесь представляет собой обычный рентгеновский структурный фактор  $S$ . В случае регулярного кристалла он отличен от нуля, только если вектор  $\mathbf{q}$  совпадает с вектором обратной решетки  $\mathbf{g}$ ; при этом все элементарные ячейки дают одинаковый вклад в сумму, и структурный фактор  $S$  можно записать в простом виде (5.6). Для жидкости или разупорядоченного твердого тела  $S(\mathbf{q})$  есть непрерывная функция вектора  $\mathbf{q}$ ; при этом выражение в квадратных скобках будет совпадать с правой частью (5.6), если за элементарную ячейку принять весь объем, содержащий  $N$  атомов.

Суммирование по  $j$  в формуле (5.6) ведется по  $n$  атомам элементарной ячейки. Пусть теперь электронный газ релаксирует, экранируя полный потенциал. При этом каждая фурье-компонента  $S(\mathbf{g})v^{\text{ион}}(\mathbf{g})$  уменьшается в  $\epsilon(\mathbf{g})$  раз, где через  $\epsilon(\mathbf{g})$  обозначен некоторый экранирующий множитель. Соответственно полный псевдопотенциал запишется в виде

$$V(\mathbf{r}) = \text{const} + \sum'_{\mathbf{g}} S(\mathbf{g})v(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (5.7)$$

$$v(\mathbf{g}) = \frac{v^{\text{ион}}(\mathbf{g})}{\epsilon(\mathbf{g})}, \quad (5.8)$$

где из суммы по  $\mathbf{g}$  снова исключено слагаемое с  $\mathbf{g} = 0$ . В случае газа свободных электронов экранирующий множитель  $\epsilon(q)$  можно записать в виде

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} [1 - f(q)] \chi(q), \quad (5.9)$$

где

$$\chi(q) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k} < k_F} \left[ \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 \right]^{-1}, \quad (5.10a)$$

$$\chi(q) = -\frac{1}{2} z \left( \frac{2}{3} E_{F0} \right)^{-1} \left( \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right). \quad (5.10b)$$

Суммирование здесь включает оба направления спина; с точностью до множителя в квадратных скобках правая часть (5.9) представляет собой обычное выражение для диэлектрической проницаемости, впервые полученное Линдхардом<sup>1)</sup>. Множитель  $1 - f$  введен для учета обменных и корреляционных эффектов; функция  $f(q)$  определяется в § 10 [см. в особенности формулы (10.53) и (10.63)]. Вид множителя  $\chi(q)$  связан с тем, что функция  $\epsilon(q)$  вычисляется с помощью простой теории возмущений. Суммирование в формуле (5.10) проводится по всем  $Nz$  электронам, где  $N$  — число атомов. Множитель, стоящий перед выражением в квадратных скобках в формуле (5.9), представляет собой удвоенный фурье-образ кулоновского потенциала электронов, принимающих участие в экранировании.

Матричный элемент в числителе формулы (5.3), как теперь видно, есть просто произведение  $S(\mathbf{g})v(\mathbf{g})$ . Анализируя выражение (5.10a), мы получаем

$$\begin{aligned} U_{bs} &= N^{-1} \sum'_{\mathbf{g}} |S(\mathbf{g})|^2 [v(\mathbf{g})]^2 \sum_{\mathbf{k} < k_F} \left[ \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \right]^{-1} = \\ &= \sum'_{\mathbf{g}} |S(\mathbf{g})|^2 [v(\mathbf{g})]^2 \chi(\mathbf{g}). \end{aligned} \quad (5.11)$$

<sup>1)</sup> См. [4].

Фактически выражения (5.3) и (5.11) в том виде, в каком они написаны, еще не полны, и надо добавить один член. Действительно, в любой теории самосогласованного поля (Хартри и Хартри — Фока) полная энергия системы не есть просто сумма одноэлектронных энергий, как мы полагали при выводе формул (5.3) и (5.11), — в противном случае электростатическая энергия взаимодействия электронной системы подсчитывалась бы дважды. Один раз ее следует вычесть. Выражение для этой энергии имеет вид

$$\frac{1}{2} \Omega \sum_{\mathbf{g}} \rho(\mathbf{g}) V^{\text{эк}}(\mathbf{g}), \quad (5.12)$$

где  $V^{\text{эк}}(\mathbf{g})$  — экранирующий потенциал газа электронов и  $\rho(\mathbf{g})$  — соответствующая плотность заряда электронов, связанная с отклонением их распределения от пространственно однородного. Используя формулу (5.8), можно записать экранирующий потенциал в виде

$$\begin{aligned} V^{\text{эк}}(\mathbf{g}) &= V(\mathbf{g}) - V^{\text{юн}}(\mathbf{g}) = S(\mathbf{g}) [v(\mathbf{g}) - v^{\text{юн}}(\mathbf{g})] = \\ &= S(\mathbf{g}) v(\mathbf{g}) [1 - \varepsilon(\mathbf{g})]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Плотность заряда  $\rho(\mathbf{g})$  можно вычислить с помощью возмущенной волновой функции электрона:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{g}}' \frac{S(\mathbf{g}) v(\mathbf{g})}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (5.14)$$

Каждое произведение  $\psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}}$  дает в  $\rho(\mathbf{g})$  вклад

$$S(\mathbf{g}) v(\mathbf{g}) \left[ \frac{1}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2} + \frac{1}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2} \right]. \quad (5.15)$$

Соответственно [с учетом (5.10)] полную плотность  $\rho(\mathbf{g})$  можно записать в виде

$$\rho(\mathbf{g}) = 2\Omega^{-1} S(\mathbf{g}) v(\mathbf{g}) \chi(\mathbf{g}). \quad (5.16)$$

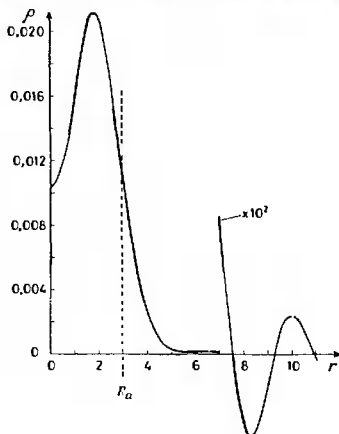
Подставляя формулы (5.16) и (5.13) в выражение (5.12) и вычитая его из правой части (5.11), получаем правильную формулу для энергии на атом

$$U_{b\alpha} = \sum_{\mathbf{g}}' |S(\mathbf{g})|^2 [v(\mathbf{g})]^2 \chi(\mathbf{g}) \varepsilon(\mathbf{g}). \quad (5.17)$$

Этим выражением не следует пользоваться вместо (5.11). Единственное различие между формулами (5.11) и (5.17) состоит в появлении множителя  $\varepsilon(\mathbf{g})$  в правой части последней. Этот множитель стремится к единице при больших значениях  $q$ , он равен 1,1—1,2 уже для первых наборов векторов обратной решетки,

так что при качественной трактовке отличим его от единицы можно пренебречь. Заметим, что формула (5.17) правильно учитывает поправки на обмен и корреляцию в неоднородном электронном газе (см. § 10).

Отметим попутно, что функция  $\rho(g)$ , (5.16), имеет вид суммы перекрывающихся плотностей зарядов *сферических псевдоатомов* [25, 39] (фиг. 15)<sup>1)</sup>. Полный заряд, отнесенный к одному



Фиг. 15. Плотность заряда для нейтрального «псевдоатома», т. е. плотность заряда, рассчитанная с помощью псевдоволновых функций без учета осцилляций истинной волновой функции внутри атомного остова (см. фиг. 27).

атому, равен пределу произведения  $2v(g)\chi(q)$  при  $q \rightarrow 0$ . Предельное значение потенциала  $v(g)$  равно  $-2/3 E_{F0}^2$ , а предел функции  $\chi(q)$  есть  $-3/4 z E_{F0}^{-1}$ ; таким образом, как и следовало ожидать, мы получаем  $z$  электронов на атом.

В выражении (5.17) полезно несколько перегруппировать множители. Последние три множителя целиком зависят от природы рассматриваемого элемента и не зависят от кристаллической структуры; их произведение называется *характеристической функцией зонной структуры*

$$\Phi_{bs}(q) = [v(q)]^2 \chi(q) \epsilon(q). \quad (5.18)$$

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 315.

<sup>2)</sup> См. гл. 5 в книге [4], § 3 в статье II и работы [40, 41].

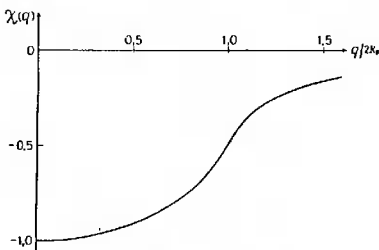
Векторы обратной решетки образуют наборы  $n_g$  эквивалентных векторов, которым отвечают одинаковые значения  $|S|^2$  [так, например, обстоит дело в случае восьми векторов типа (111)]. Полезно объединить их, используя для всего набора полный *структурный вес*

$$W(g) = n_g |S(g)|^2. \quad (5.19)$$

Тогда выражение (5.17) примет вид

$$U_{bs} = \sum_g W(g) \Phi_{bs}(g). \quad (5.20)$$

Суммирование ведется здесь только по значениям модуля вектора  $|g|$ , а не по индивидуальным векторам  $g$ . Выражение (5.20)

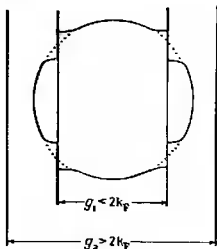


Фиг. 16. Характеристическая функция  $\chi(q)$ .

Она дана в единицах  $1/2z (2/3 E_{F0})^{-1}$ .

наиболее удобно для численных расчетов. Функция  $\chi(q)$  изображена на фиг. 16. Она имеет логарифмическую особенность при  $q = 2k_F$ , но, как отмечено в книге [25], эта особенность столь слаба, что заметить ее на фигуре не удастся. Существенно лишь, что функция  $\chi$  всюду отрицательна в соответствии с соотношением (4.8) и с замечаниями, сделанными в § 4. Как и можно было ожидать, функция  $\chi(q)$  быстро убывает по модулю при значениях аргумента, превышающих  $2k_F$ . По этой причине грани зоны Бриллюэна, удаленные от поверхности Ферми, слабо влияют на закон дисперсии электронов  $E(\mathbf{k})$  и на энергию зонной структуры  $U_{bs}$  (фиг. 17). В то же время грани зоны, отвечающие векторам  $g$  с длинами, меньшими  $2k_F$ , пересекают сферу Ферми и дают существенный вклад в выражение (5.20). Плоскость  $g = 2k_F$ , которая только касается сферы Ферми, не дает аномально большого вклада в энергию зонной структуры; более того, при прочих равных условиях ее вклад оказывается даже меньшим,

чем от границ с  $g < 2k_F$ . Однако именно здесь и имеет максимум (формально даже обращается в бесконечность) производная от характеристической функции  $\Phi_{bs}(q)$ . Следовательно, ти-

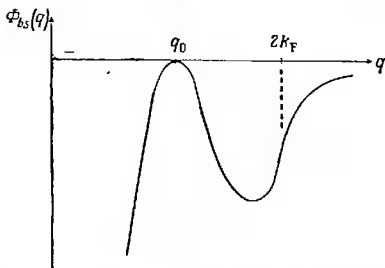


Фиг. 17. Два случая взаимного расположения поверхности Ферми и граничной зоны Бриллюэна.

Если вектор обратной решетки, соответствующий данной грани, удовлетворяет условию  $g_1 < 2k_F$ , то грани зоны пересекают поверхность Ферми, при  $g_2 > 2k_F$  поверхность Ферми целиком лежит внутри зоны Бриллюэна.

пичная кривая для функции  $\Phi_{bs}(q)$  имеет вид, показанный на фиг. 18.

Фиг. 19 иллюстрирует на примере галлия [17, 42, 43] сформулированный выше основной принцип, согласно которому векторы

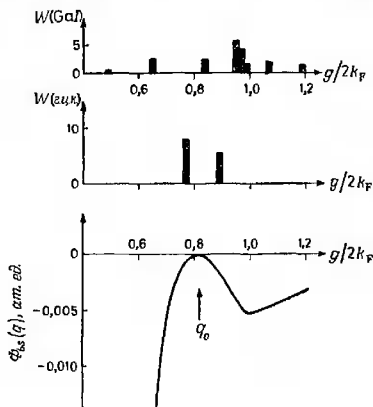


Фиг. 18. Характеристическая функция зонной структуры  $\Phi_{bs}(q)$  для элемента, у которого  $q_0 < 2k_F$  (схематично).

Максимум функции в точке  $q_0$  [где  $v(q)$  проходит через нуль] возникает из-за наличия множителя  $[v(q)]^2$  в формуле (5.18), а спад функции при  $q > 2k_F$  связан с поведением множителей  $\chi(q)$  и  $v(q)$ .

обратной решетки избегают близости к  $q_0$ . В средней части фигуры изображены структурные веса  $W(g)$  для г. ц. к. решетки — структуры, которую можно было бы ожидать для Ga по аналогии с алюминием. Как уже отмечалось в связи с фиг. 10, два набора

векторов обратной решетки (111) и (200) оказываются недалеко от  $q_0$ , в области, где функция  $\Phi_{bs}(q)$  достигает относительно больших значений. В верхней части фигуры показаны структурные веса для фактически реализующейся решетки галлия. Видно, что вблизи точки  $q_0$ , где ранее были сосредоточены векторы обратной решетки г.ц.к. структуры, гистограмма структурных



Фиг. 19. Характеристическая функция зонкой структуры  $\Phi_{bs}(q)$  для галлия со структурными весами  $W(g)$  для г.ц.к. и GaI структур (из работы [43]).

весов имеет провал; центр же тяжести кривой структурного веса сместился к точке  $g \approx 2k_F$ , где функция  $\Phi_{bs}(q)$  имеет минимум. В табл. 3 приведены результаты численных расчетов [42]. Видно, что всем трем наблюдаемым структурам галлия отвечают меньшие значения энергии, чем простым симметричным структурам. Можем также с удовлетворением отметить, что энергия оказывается минимальной для обычной стабильной структуры GaI. Эти заключения не меняются, если псевдопотенциал слегка варьировать — в пределах точности теперешних наших сведений о нем [11, 42].

Для более глубокого понимания проблемы полезно преобразовать выражение (5.20), переписав его в координатном представлении. Запишем структурный фактор  $S$  в виде выражения в квадратных скобках, приведенного в примечании на стр. 315

Таблица 8

Часть  $U_s$  полной энергии галлия, зависящая от структуры, для трех наблюдаемых и одной гипотетической структур  
Атомный объем  $\Omega = 130,5$  ат. ед. По данным работы [42]

Структура	$U_s$ , ат. ед. на атом
Ga I	-0,0856
Ga II	-0,0585
Ga $\beta$	-0,0692
г. ц. к.	-0,0570
о. ц. к.	-0,0552
Гексагональная с плотной упаковкой	-0,0577

(включая и сумму по всем атомам). Тогда выражение (5.17) с учетом формулы (5.18) принимает вид

$$U_{bs} = N^{-2} \sum_i \sum_l \sum_q \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i)] \Phi_{bs}(q). \quad (5.21)$$

Сумма по  $q$  описывает не что иное, как обратное преобразование Фурье от функции  $\Phi_{bs}(q)$ , поскольку сумма  $N^{-1} \sum_q$  эквивалентна интегралу

$$\Omega (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{q}.$$

Таким образом,

$$U_{bs} = \frac{1}{2} N^{-1} \sum_i \sum_l \Phi_{bs}(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i|), \quad (5.22)$$

где

$$\Phi_{bs}(R) = 2\Omega (2\pi)^{-3} \int \Phi_{bs}(q) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{q}. \quad (5.23)$$

При переходе от формулы (5.21) к (5.22) были опущены некоторые члены, не зависящие от структуры. Таким образом, *энергию зонной структуры можно выразить через сферически симметричный межатомный потенциал*. Легко показать, что на больших расстояниях  $R$  функция  $\Phi_{bs}(R)$  описывает кулоновский потенциал притяжения. Последний взаимно уничтожается с настоящим кулоновским потенциалом взаимного отталкивания ионов. Этого и следовало ожидать, ибо слагаемые в полной энергии, зависящие от структуры зон, описывают реакцию газа свободных электронов на псевдопотенциал ионов. Иначе говоря, они описывают экранирование, которое в металлах полностью уничтожает кулоновский потенциал ионов на больших расстояниях от них.

В силу сказанного естественно перегруппировать члены в формуле (5.1), добавив к функции зонной структуры  $\Phi_{bs}(R)$  потенциал кулоновского отталкивания. При этом мы получаем полный межатомный потенциал:

$$\Phi(R) = \frac{z^2}{R} + \Phi_{bs}(R) = \frac{z^2}{R} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}(q) \exp(iq \cdot R) dq. \quad (5.24)$$

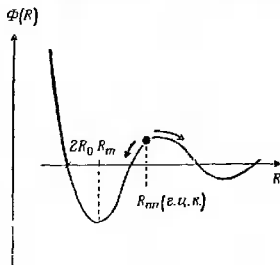
Кривая  $\Phi(R)$  схематически показана на фиг. 20. Асимптотически на больших расстояниях  $R$  имеют место фриделевские осцилляции [13, 14]<sup>1)</sup>

$$\Phi(R) \sim \left\{ 18\pi z^2 \frac{[v(2k_F)]^2}{k_F^3} \right\} \frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3}. \quad (5.25)$$

Математически эти осцилляции появляются в данном formalизме как следствие того, что асимптотический вид фурье-образа потенциала определяется сингулярностью функции  $\Phi_{bs}(q)$

Фиг. 20. Межатомный потенциал  $\Phi(R)$ , соответствующий перераспределению атомов в пространстве при неизменном общем объеме.

Отметим сильное отталкивание (типа экранированного кулоновского) на малых расстояниях  $R < 2R_0$ . Далее, в точке  $R = R_m$ , потенциал имеет минимум, где стремятся расположиться ближайшие соседи; еще дальше расположен небольшой осциллирующий хвост. Если 12 ближайших соседей в г. ц. к. или гексагональной с плотной упаковкой решетках попадают, как показано на фигуре [ $R_{12}$  (г. ц. к.)], на пик потенциала, то энергия кристалла может уменьшиться при таком перераспределении атомов, когда одни из них сближаются, а другие удаляются друг от друга (показано стрелками).

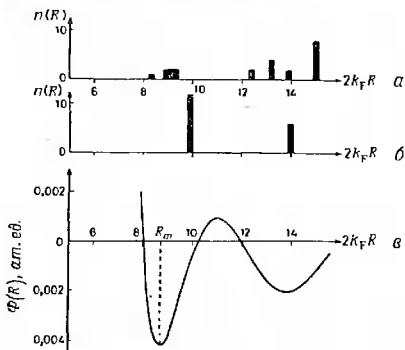


при  $q = 2k_F$ . Однако несколько первых осцилляций, и в особенности положение первого минимума, по-видимому, в не меньшей мере связаны с формой псевдопотенциала одного иона  $v(q)$ .

Вернемся теперь к рассмотрению кристалла галлия. Самое важное замечание относительно потенциала  $\Phi(R)$ , определяемого формулой (5.24), состоит в том, что это не есть полный межатомный потенциал, а только потенциал перегруппировки атомов при постоянном полном объеме. В него не включены содержащиеся в формуле для  $U_0$  члены, зависящие только от объема, например кинетическая и обменная энергии электронного газа. Одно из основных свойств металлов состоит в том, что там действуют большие, зависящие от объема силы, такие, что их никак нельзя представить в виде парных взаимодействий. Так,

<sup>1)</sup> См. также книгу [4].

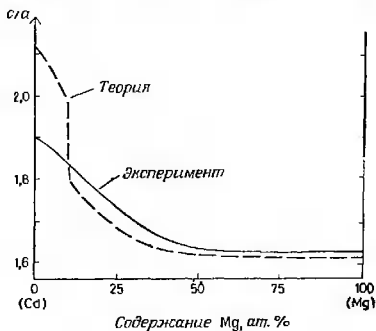
упругие постоянные непереходных металлов даже приблизительно не удовлетворяют соотношениям Коши [44]. Таким образом, расстояние между ближайшими соседями, вообще говоря, не обязано совпадать с точкой минимума функции  $\Phi(R)$  (фиг. 20). В случае алюминия и магния такое совпадение с хорошей точностью имеет место; если, однако, рассмотреть гипотетическую г. ц. к. решетку галлия, то расстояние между ближайшими соседями оказывается дальше первого минимума



Фиг. 21. а — число соседей  $n(R)$  на расстоянии  $R$  в галлии; б — то же в г. ц. к. структуре; в — потенциал взаимодействия  $\Phi(R)$ .

(фиг. 20). Можно ожидать поэтому, что энергия понизится, если одни атомы сблизятся до расстояния  $R_m$  (точки минимума), а другие разойдутся так, что расстояние между ними станет близким к точке второго минимума функции  $\Phi(R)$ , — все это, разумеется, при приблизительном сохранении средней плотности атомов. Так и обстоит дело в галлии, как показано на фиг. 21. На фиг. 21, б показано расположение близких соседей (в координатном пространстве) для г. ц. к. решетки, причем 12 ближайших соседей расположены на расстоянии, близком к точке первого максимума функции  $\Phi(R)$ . В действительной структуре галлия (фиг. 21, а) соседних атомов на таких расстояниях нет вообще, а семь ближайших соседей сдвинулись на расстояние  $R_m$ , близкое к точке минимума  $\Phi(R)$ . Остальные пять атомов сдвинулись так, что расстояние между ними стало близко к точке второго минимума  $\Phi(R)$ . Теперь мы можем объяснить, почему в структуре галлия имеется именно семь ближайших соседей. Ответ

состоит в следующем: это есть максимальное число атомов, которые можно расположить на энергетически выгодном расстоянии  $R_m$ , не превышая средней плотности атомов. Последняя величина задается значением атомного объема, которое в свою очередь определяется частью полной энергии  $U_0$ , зависящей от объема. В работе [43] была сделана попытка выразить это утверждение в количественной форме. Получилось, что число ближайших соседей должно равняться  $7 \pm 1$ . Итак, мы приходим

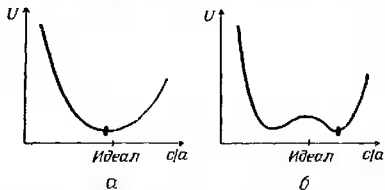


Фиг. 22. Зависимость отношения  $c/a$  от состава сплавов CdMg (из работы [45]).

к следующему выводу: существование искаженных или сложных структур ртути [45, 46], галлия [42, 43] и индия [17] можно рассматривать как результат несовместимости объемнозависящих сил, отражаемых энергией  $U_0$ , с представлением о центральном характере межатомного потенциала  $\Phi(R)$ . Если бы реализовались простые, достаточно плотно упакованные структуры, то условие сохранения атомного объема, связанное с наличием энергии  $U_0$ , заставило бы атомы разместиться скорее вблизи максимума (а не минимума) функции  $\Phi(R)$ . Энергия системы понижается при таком перераспределении атомов, которое минимизирует функцию  $\Phi(R)$  без существенного изменения энергии  $U_0$ .

Обсудим теперь кратко некоторые другие эффекты, обусловленные той же причиной. Самый прямой из них связан с величиной отношения осей  $c/a$  в двухвалентных металлах [45]: Be, Mg, Zn и Cd. У бериллия и магния это отношение близко к своему идеальному значению  $c/a \approx 1,63$ , у цинка и кадмия оно

оказывается существенно бóльшим (1,86 и 1,89 соответственно). Более того, в сплавах CdMg указанное отношение не изменяется гладким образом от одного предельного случая к другому, а очень быстро растет [47] при концентрации Cd около 60% (фиг. 22). Это наводит на мысль о нестабильности идеальной структуры. Далее, большая величина  $c/a$  означает, что шесть ближайших соседей, расположенных в плотно упакованных плоскостях, сдвигаются ближе к центральному атому, в то время как шесть ближайших соседей в соседних верхней и нижней

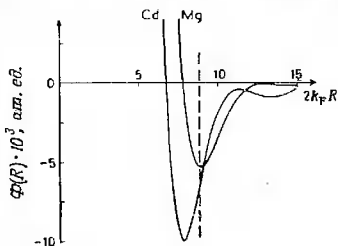


Фиг. 23. Зависимость полной энергии  $U$  от отношения  $c/a$  в металлах с гексагональной плотно упакованной структурой (весьма схематично).

а — для металла с отношением  $c/a$ , близким к идеальному,  $\partial^2 U / \partial (c/a)^2 > 0$ ; б — для металла с отношением  $c/a$ , значительно бóльшим идеального,  $\partial^2 U / \partial (c/a)^2 < 0$ ; небольшое изменение энергии приведет к тому, что отношение  $c/a$  станет значительно меньше идеального.

плоскостях отодвигаются дальше. Иначе говоря, мы имеем здесь в точности тот же тип перераспределения атомов, о котором шла речь в связи с фиг. 20. В случае гексагональной структуры с плотной упаковкой свойства симметрии кристалла отнюдь не требуют стационарности полной энергии  $U$  при идеальном значении  $c/a$ . При наличии только центральных сил, монотонно зависящих от расстояния, можно было бы ожидать, что это условие окажется почти обязательным в силу симметрии расположения 12 ближайших соседей. Известно, например, что энергия Эвальда  $U_E$  имеет минимум при значениях, очень близких к идеальному ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ). Соответствующая кривая для полной энергии  $U$  как функция отношения  $c/a$  в указанном случае имела бы примерно такой же вид, как на фиг. 23, а. Равновесная конфигурация при этом отвечает отношению  $c/a$ , близкому к идеальному. Однако для взаимодействия типа изображенного на фиг. 20 можно ожидать, что полная энергия  $U$  будет меняться так, как показано на фиг. 23, б. Равновесное значение  $c/a$  при этом будет заметно больше или заметно меньше идеального. По-видимому, оба эти случая реализуются в сплавах типа CuZn [48], причем отношение  $c/a \ll (c/a)_{\text{идеал}}$  резко меняется на  $c/a \gg (c/a)_{\text{идеал}}$  при  $z = 1,9$ . В любом случае ясно, что когда кривизна  $\partial^2 U / \partial (c/a)^2$

меняет знак, то можно ожидать чрезвычайно *быстро* изменения отношения  $c/a$  от идеального значения (фиг. 23, *a*) до значения, далекого от идеального (фиг. 23, *b*). Такое объяснение подтверждается детальными расчетами, обзор которых дается в § 28. На фиг. 24 изображен межатомный потенциал магния. Среднее расстояние между ближайшими соседями отвечает минимуму потенциала, в то время как у кадмия оно лежит правее минимума, как на фиг. 20. Минимум потенциала в кадмии расположен ближе к началу координат, чем минимум потенциала



Фиг. 24. Межатомный потенциал  $\Phi(R)$  для магния и кадмия (из работы [45]).

Пунктирная линия указывает расстояние между ближайшими соседями для идеального отношения  $c/a$ .

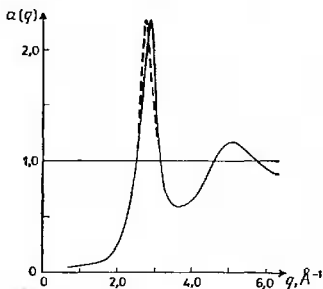
в магнии, потому что значение  $q_0$  в первом случае больше (фиг. 10). Вероятно, таким же путем можно объяснить и происхождение структур белого олова, мышьяка, сурьмы и висмута (§ 32 и 33).

В работах [17, 45] было высказано предположение, что некоторые из этих эффектов проявляются и при температурах *выше точки плавления*. Из табл. 3 видно, что в случае галлия энергия, выигрываемая при таком перераспределении атомов, по порядку величины составляет около 0,02 ат. ед. Эта цифра может быть несколько завышена, ибо мы пренебрегли эффектами нелокальности (§ 11); все же она, по всей вероятности, сравнима (по меньшей мере!) со значениями  $kT = 0,003$  ат. ед. в точке плавления. Величина, измеряемая при исследовании рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов, есть «интерференционная функция»

$$a(q) = \langle N | S(q) |^2 \rangle; \quad (5.26)$$

угловые скобки здесь означают тепловое усреднение по всем атомным конфигурациям. Эта функция соответствует структурному весу  $W(q)$ , определяемому формулой (3.19). Обычно она имеет вид пунктирной кривой, показанной на фиг. 25, причем положение пика отвечает примерно расстоянию между ближайшими соседями в твердом теле (будучи выражено в подходящих

безразмерных единицах) и очень мало меняется при переходе от одного металла к другому. В некоторых жидких металлах пик так или иначе искажается, иногда вплоть до появления добавочного пика или плеча. Ранее сведения об этих эффектах были довольно противоречивыми благодаря ненадежности прежних измерений; в настоящее время, однако, указанные факты, по-видимому, хорошо установлены. Примером может служить недавнее исследование жидкого цинка, выполненное в работе [49]. Соответствующие результаты измерения «интерференционной функции» показаны на фиг. 25. Видно, что пик несколько



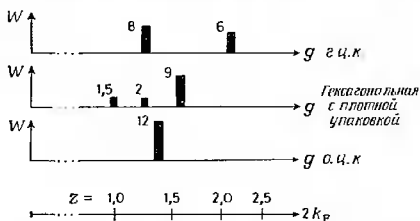
Фиг. 25. Интерференционная функция  $a(q)$  для жидкого цинка (из работы [49]).

Сплошная кривая получена экспериментально; необходимо отметить, что фронт убывания функции  $a(q)$  круче, чем фронт возрастания. Пунктирная кривая — экспериментальные результаты для других металлов, представленные в том же масштабе, причем фронт возрастания функции  $a(q)$  круче фронта убывания.

искажается, сдвигаясь в область больших значений  $q$ . Это легко объяснить тем, что векторы обратной решетки «избегают» области вблизи  $q_0$ ; последняя точка в данном случае лежит сразу слева от искаженного пика. Аналогичные, но более существенные искажения пика «интерференционной функции»  $a(q)$  у ртути и галлия можно объяснить аналогичным путем (§ 44). Рассмотрим влияние вида псевдопотенциала на структуру, вернемся теперь к выражению (5.17) для  $U_{bs}$  и исследуем влияние другого сомножителя  $\chi$ , зависящего только от плотности электронов  $z^1$ ). Как уже отмечалось, для интересующих нас значений импульса  $q$  диэлектрическая проницаемость почти равна единице, так что на нее можно не обращать внимания. Будем также рассматривать (пока) псевдопотенциал  $v(q)$  как постоянную. Можно ожидать, что это приближение окажется наиболее удовлетворительным для металлов, у которых значение  $q_0$  гораздо меньше длины первых векторов обратной решетки, т. е. для бериллия, магния, цинка, алюминия (фиг. 10) и для благородных металлов.

<sup>1)</sup> См. примечание 3 на стр. 298.

Физическая причина, по которой функция  $\chi(q)$  имеет такой вид, как на фиг. 16, также уже указывалась. Повторим это рассуждение: при значениях  $q \gg 2k_F$  функция  $\chi(q)$  мала, так как соответствующие грани зоны Бриллюэна лежат далеко от сферы Ферми, в то время как при  $q < 2k_F$  они ее пересекают (фиг. 17).



Фиг. 26. Величины векторов обратной решетки  $g$  вместе с их структурными весами  $W(g)$  для г. ц. к., гексагональной плотно упакованной и о. ц. к. структур по отношению к величине  $2k_F$  при различных числах электронов на атом  $z$ .

Поэтому начнем с очень грубой аппроксимации, заменяя  $\chi(q)$  ступенчатой функцией

$$\chi(q) = \begin{cases} 0 & \text{для } q > 2k_F, \\ \text{отрицательной постоянной} & \text{для } q < 2k_F. \end{cases} \quad (5.27)$$

В этом случае выражение для энергии зонной структуры  $U_{bs}$  принимает вид

$$U_{bs} \sim - (\text{Полный вес } W \text{ при } g < 2k_F). \quad (5.28)$$

Видим, что энергия  $U_{bs}$  выражается здесь через полный структурный вес  $\sum_{g < 2k_F} W(g)$ . Пользуясь указанным приближением,

мы можем определить по фиг. 26, какая из трех обычных структур отвечает наименьшей энергии. При  $z = 1$  величина  $2k_F$  несколько превышает длину наименьшего вектора  $g$  плотно упакованной гранецентрированной решетки. Следовательно, последняя обладает наименьшей энергией, причем полный структурный вес  $W$  равен 1,5. Это согласуется с реализацией указанной структуры у лития и натрия при очень низких температурах. Почему благородные металлы не кристаллизуются в той же решетке, пока еще не вполне ясно; см., однако, § 27. При  $z = 1,5$  из фиг. 26 ясно, что наибольший структурный вес  $W = 12$

при  $g < 2k_F$  имеет о. ц. к. решетка. Это согласуется с наблюдаемыми структурами сплавов типа  $\beta$ -латуни. При  $z = 2$  в согласии с формулой (5.28) наименьшей энергией снова обладает границентрированная структура с плотной упаковкой. Именно в ней и кристаллизуются бериллий, магний, цинк и кадмий. Наконец, при  $z = 3$  победителем выходит г. ц. к. структура, в которой кристаллизуется алюминий. Конечно, эти рассуждения переупрощены почти до предела. И все же самую суть дела они, по-видимому, отражают (см. § 21).

Более полное исследование г. ц. к. и гексагональной плотно упакованной структур было выполнено в работе [14], в которой рассматривалась устойчивость указанных структур относительно образования двойников и различных дефектов упаковок. Поскольку число ближайших соседей и расстояния между ними оставались фиксированными, была использована асимптотическая форма (5.25) потенциала межатомного взаимодействия. Результаты исследования приведены в табл. 4. Качественно они вполне согласуются с тем, что можно было бы ожидать из рассмотрения фиг. 26, если только исключить из рассмотрения о. ц. к. структуру.

Таблица 4

Области устойчивости относительно образования дефектов упаковки в г. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой структурах  
По данным работ [14, 15]

Структура	Область $z$
г. ц. к.	$1,36 < z < 1,66;$ $2,10 < z < 3,53$
Гексагональная с плотной упаковкой	$1 \leq z \leq 1,27; 1,66 < z < 2,29;$ $3,53 < z$

В заключение можно спросить, какой из вариантов теории — в координатном пространстве или в пространстве векторов обратной решетки — оказывается более полезным? Мы свободно переходили от одного представления к другому, и математически они, конечно, эквивалентны. Большинство вычислений удобнее проводить в обратном пространстве, ибо наличие осциллирующего хвоста межатомного потенциала в координатном пространстве приводит к значительным трудностям со сходимостью. Формулировка в терминах парного потенциала с необходимостью приводит к некоторым качественным выводам, к которым трудно было бы прийти, исходя из другой точки зрения. Отметим, например, вывод о существовании довольно хорошо опреде-

ленного диаметра «твердого шара»  $2R_0$ ; при  $R < 2R_0$  потенциал оказывается сильным и отталкивающим, а при  $R > 2R_0$  сравнительно слабым и осциллирующим. Это налагает очевидное ограничение на расположение ближайших соседей, которое может иметь место при неизменном объеме, коль скоро мы интересуемся структурой со сравнительно низкой энергией. Кроме того, многие задачи несколько упрощаются, если пользоваться координатным пространством. Примером может служить сравнительный анализ гранецентрированной кубической и плотно упакованной гексагональной структур (распределение ближайших соседей в обеих этих структурах одно и то же). Координатное представление, конечно, обладает внутренней привлекательностью: парные потенциалы того или иного вида всегда были популярны в полуэмпирических моделях. Однако при применении этих парных потенциалов никогда нельзя упускать из виду ограничительные условия, при которых они были получены. Во-первых, их можно использовать, только рассматривая перестановки атомов — при неизменной плотности среды. Во-вторых, они имеют строгий смысл только в условиях применимости теории возмущений; вместе с тем предположение о ее применимости трудно оправдать, не переходя к рассмотрению в обратном пространстве (§ 17).

## § 6. Бильярдные шары, связи или зоны Бриллюэна?

Набросав краткий очерк теории кристаллических структур в рамках метода псевдопотенциала, попытаемся теперь сопоставить ее с традиционными представлениями в этой области, упомянутыми во введении (§ 1). Интересно выяснить, в какой мере наша теория развивает прежние представления или противоречит им. Простейшее из них — модель «бильярдных шаров». Согласно последней, структуры сплавов определяются способом упаковки атомов, каждый из которых имеет свой собственный, точно определенный размер. В какой мере оправдана такая картина с нашей точки зрения? Здесь есть два аспекта. Во-первых, мы убедились, что в чистых элементах самые большие силы зависят только от концентрации электронов и не зависят от структуры; в основном они и определяют величину атомного объема. Для сплавов соответствующая теория еще не создана. Однако некоторые теоретические соображения вкупе с накопленным опытом позволяют предположить, что в сплаве каждый атом примерно сохраняет свой объем так, как если бы это был малый макроскопический образец исходного элемента (см. § 38). В связи с этим интересно отметить, что во многих случаях определенный выше объем атома оказался лучшей характеристикой его размеров, нежели радиус «твердого шара», определенный

по расстоянию между ближайшими соседями [30]. Далее, энергия группировки атомов в условиях постоянства атомного объема характеризуется потенциалом межатомного взаимодействия  $\Phi(R)$ . Как показано на фиг. 20, этот потенциал становится сильно отталкивающим на расстояниях  $R$ , меньших некоторого критического значения  $2R_0$ . Мы уже видели, как влияет это обстоятельство на кристаллическую структуру галлия; аналогичных последствий можно ожидать и для сплавов. Заместим, что потенциал  $\Phi$  непосредственно влияет на расстояние между соседними атомами — в отличие от упоминавшихся выше сил, зависящих от объема. Отметим, что все это не имеет никакого отношения к прямому взаимодействию между атомными остовами, вычисляемому по теории Борна — Майера; последнее считалось в нашей модели пренебрежимо малым в силу малости самих остовов.

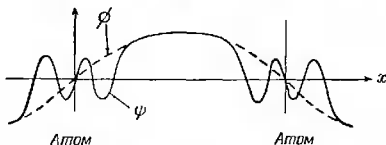
Вопрос об интерпретации металлических структур в рамках предположений о *локализованных связях* более сложен. Мы, конечно, разделяем некоторые из основных предпосылок теории Паулинга [2, 50, 51]. Так, мы согласны, что в металлах между всеми ближайшими соседями возникают одинаковые связи и электроны очень сложным образом резонируют между ними. В физике все это называется электронным газом, и существует обширная литература, посвященная самосогласованному подходу к эффектам обмена и корреляции в такой системе. Эти исследования носят гораздо более фундаментальный и количественный характер, чем любые работы по теории металлов, основанные на химическом подходе. Например, энергия обмена и корреляции в газе свободных электронов, которую мы с самого начала включили в выражение (5.1), известна с точностью до 0,005 ат. ед. на электрон или даже лучше. Как мы увидим в § 10, теория структурных энергий, изложенная в § 5, при надлежащей интерпретации позволяет оценить изменения энергии обмена и корреляции электронного газа при возникновении запрещенных зон; практически, однако, этот эффект оказывается очень малым. С другой стороны, такой подход, по-видимому, никак не связан с теорией чисел валентности Паулинга. Мы имеем дело с полным числом  $s$ - и  $p$ -электронов на атом, как оно определено в периодической системе Д. И. Менделеева. Всякая подгонка этого параметра исключается — даже если бы мы задались целью получить значение «эффективной валентности», совпадающее с заранее принятым числом электронов на атом при интерпретации структур сплавов.

Попробуем теперь выразить теорию структурной энергии, развитую в § 5, на языке связей в координатном пространстве. Рассмотрим единичственную плоскость  $g$  зоны Бриллюэна. Пусть псевдопотенциал  $\nu(g)$  положителен. Тогда, согласно обычной трак-

товке энергетической щели по методу ПСЭ (через секулярное уравнение второго порядка), волновая функция на границе зоны имеет вид

$$\psi = \sin\left(\frac{1}{2} \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\right).$$

Принимая во внимание симметрию этого выражения относительно узла решетки  $\mathbf{r} = 0$ , можно сказать, что оно описывает чистое  $p$ -состояние. Фактически это есть связывающее  $p$ -состояние с максимумом электронной плотности  $|\psi|^2$  посередине между атомами (фиг. 27). Равным образом и другие состояния вблизи нижней границы щели, изображенные на фиг. 7, с пониженными значениями энергии содержат  $p$ -компоненту с большей



Фиг. 27. Вещественная волновая функция  $\phi$  для состояний  $p$ -типа с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , лежащим на грани первой зоны Бриллюэна.

амплитудой, чем в обычной плоской волне  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Это отвечает накоплению заряда в пространстве между атомами. Другими словами, *понижение энергии рассматриваемых состояний происходит за счет формирования «гибридизованных  $sp$ -связей»*. Интересно отметить, что уменьшение атомного радиуса (§ 4), связанное с увеличением псевдопотенциала  $v(\mathbf{g})$ , коррелирует с увеличением степени  $sp$ -гибридизации и накоплением заряда на связи.

Эти металлические связи в двух отношениях отличаются, например, от ковалентной связи в алмазе. *Во-первых, металлическим связям нельзя сопоставить локализованные электроны*. Хорошо известно, что в случае изолятора с заполненными зонами детерминант, составленный из блоховских функций, можно преобразовать в детерминант из функций Ванье [4]; последние представляют собой не что иное, как связывающие орбитали [52]. В случае металла с частично заполненными зонами и с поверхностью Ферми, лежащей в области непрерывного спектра, такое преобразование невозможно. Накопление заряда здесь происходит благодаря модуляции плотности электронного газа, содержащего, как уже упоминалось выше, все электроны, «резонирующие между связями». *Во-вторых, в металлах связи не ориентированы относительно друг друга в каком-либо определенном*

направлении. (Это не противоречит тому факту, что в разных аллотропных формах простых металлов «углы между связями» часто оказываются существенно различными.) До тех пор пока ширины запрещенных зон малы по сравнению с энергией Ферми  $E_{\text{Ф}}$ , плотность заряда можно с хорошей точностью вычислять в низшем порядке теории возмущений. Как уже отмечалось в связи с формулой (5.16) и фиг. 15, это приводит к тому, что полную плотность заряда можно представить в виде суммы сферически симметричных псевдоатомных плотностей заряда. Последние, правда, не столь сильно локализованы, как плотности зарядов свободных атомов. Наоборот, они занимают сравнительно большие объемы и сильно перекрываются, что и приводит к почти однородной суммарной плотности заряда (фиг. 15). Как бы то ни было, плотность заряда на связях возникает в результате перекрытия этих металлических атомов [7, 25]; в любом желаемом направлении можно образовать любое количество таких связей.

Пусть теперь псевдопотенциал  $v(g)$  отрицателен, как это имеет место, например, в таллии и в свинце. Тогда на нижней границе щели мы получаем антисвязывающее состояние  $s$ -типа:

$$\psi = \cos\left(\frac{1}{2} g \cdot r\right).$$

Ему отвечает пониженная плотность заряда в пространстве между атомами; то же верно и для электронного газа в целом. Следует заметить, однако, что понижение энергии зонной структуры  $U_{\text{Б}}$  не зависит от знака псевдопотенциала  $v(g)$ . Таким образом эти антисвязывающие состояния образуют такие же сильные связи, как и любые другие, — чем больше «степень антисвязывания», тем крепче! Фактически электроны (как всегда!) движутся в области пониженной (псевдо)потенциальной энергии. Когда псевдопотенциал  $v(g)$  положителен, это есть область вдали от центров, т. е. посередине между атомами, где и образуются связи; на малых расстояниях  $r$  псевдопотенциал сравнительно велик вследствие большой глубины прямоугольной ямы  $A_0$  (фиг. 6). Когда псевдопотенциал  $v(g)$  отрицателен, энергетически более выгодными оказываются области вблизи центров. Это связано либо с малостью размеров атомного остова («пустой остов» не играет роли), либо с относительно низким расположением уровня  $A$  в данной прямоугольной яме. Последнее обстоятельство имеет место для некоторых атомов в соответствии с их химическими свойствами. Тенденция к накоплению электронов вблизи центра атома, т. е. к образованию относительно сильно связанной  $6s^2$ -оболочки, наблюдается в элементах от ртути до висмута.

Обратимся теперь к дальнейшему рассмотрению зон Бриллюэна или Джонса<sup>1)</sup>. Как отмечалось во введении, со времен работы Мотта и Джонса [3] в теории металлов создалась традиция придавать особое значение относительному расположению границ зоны Бриллюэна (или зоны Джонса) и сферы (или поверхности) Ферми. При таком подходе особая устойчивость металлических структур связывается с одним из следующих обстоятельств:

- а) сфера Ферми касается грани зоны;
- б) поверхность Ферми касается грани зоны;
- в) зона Джонса полностью заполнена.

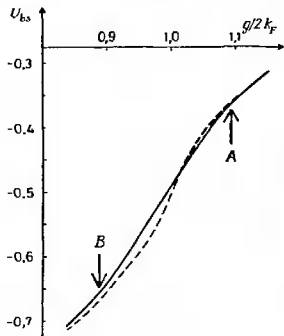
Влияние этих идей и их очевидный успех при объяснении правил Юм-Розери в сплавах типа  $\text{CuZn}$  привели к тому, что основным фактором, определяющим кристаллическую структуру, стало считаться число электронов на атом  $z$ .

Надо признать, что, коль скоро речь идет о теории, развивавшейся в течение 30 лет, перечисленные выше возможности показывают только верхушку айсберга. Однако все эти работы имеют общую черту: они основаны на приближении жесткой зоны, для которого характерно пренебрежение зависимостью энергетических щелей от структуры или от состава вещества. При всей радикальности этого приближения прием его на мгновение и исследуем зависимость энергии от положения грани зоны относительно сферы Ферми при неизменной величине щели. Пренебрежем влиянием всех граней зоны, кроме одной, соответствующей вектору обратной решетки  $g$ , а также отбросим не относящиеся к делу усложнения типа нелокальности псевдопотенциала. Тогда в рамках принятой модели можно точно прямыми аналитическими методами просуммировать все одноэлектронные энергии вплоть до уровня Ферми. Результат такого расчета [53] показан на фиг. 28. Там же для сравнения изображен и результат, полученный по теории возмущений. Видно, что как теория возмущений, так и точный расчет приводят к одному и тому же выводу. Какой-либо особой устойчивости, связанной с касанием сферы или поверхности Ферми гранью зоны, не наблюдается. Более того, энергия  $U_{\text{вс}}$  меняется особенно сильно как раз вблизи точки, где сфера Ферми должна бы коснуться грани зоны. Несмотря на недавно опубликованные соображения [14, 26], нам все же не кажется возможным на этом основании оправдать обычное объяснение правил Юм-Розери (см. § 40). Однако, глядя на фиг. 28, можно предположить, что более существенную роль играет соприкосновение грани зоны со сферой Ферми для свободных электронов, а не с реальной (искаженной) поверхностью Ферми.

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 298.

Этот вывод согласуется с эмпирически найденными числами, фигурирующими в правилах Юм-Розери.

С другой стороны, имеются случаи, когда опыт убедительно указывает на важную роль соприкосновения границ зоны с действительной поверхностью Ферми. Здесь наша простая модель очевидным образом терпит неудачу. Наиболее ясно понятым

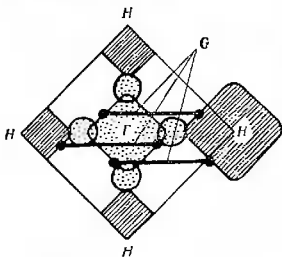


Фиг. 28. Зависимость энергии зонной структуры (на зон)  $U_{Bz}$  от величины  $g/2k_F$  для одной плоскости зоны Бриллюэна без учета очень малого кулоновского члена (5.12) (из работы [53]).

Энергетическая щель принята равной  $2V = 0,4E_{\text{ГФ}}$ . Значения энергии, полученные на основании точного расчета (сплошная кривая) и расчета с помощью теории возмущений по второму приближению (пунктирная кривая), приведены в единицах  $\frac{1}{2} zV^2 E_{\text{ГФ}}^{-1}$ ; при этом результат теории возмущений есть просто функция  $\chi$ , представленная на фиг. 16. Точки A и B указывают соответственно значения вектора  $g$ , где истинная поверхность Ферми впервые касается грани зоны Бриллюэна и где она впервые пересекает эту грань. Отметим, что в этих точках почти незаметно никаких особенностей на кривой  $U_{Bz}$ , изображенной в масштабе, значительно более растянутом по сравнению с фиг. 16. Более подробно см. § 15.

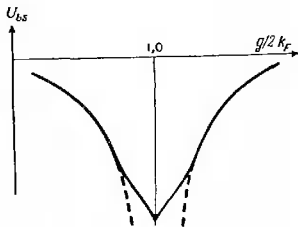
примером, несколько выходящим за рамки данного обзора, может служить антиферромагнетизм хрома. На фиг. 29 изображена поверхность Ферми хрома; она содержит несколько плоских участков, отличающихся на волновой вектор  $G$ . Когда образуется сверхструктура и появляется новый вектор обратной решетки  $G$ , у всех пар соответствующих точек возникает энергетическая щель. При этом энергия системы уменьшается, так как занятым оказывается только нижнее состояние (ср. с фиг. 7). Таково происхождение антиферромагнетизма хрома [54]. Заметим, что величина вектора  $G$ , соединяющего плоский участок поверхности Ферми с эквивалентным ему, хорошо согласуется с наблюдаемым волновым вектором волны спиновой плотности. Наличие щели в энергетическом спектре уменьшает площадь поверхности Ферми, что и сказывается на величине удельной теплоемкости электронов [55]. Плотность электронов может несколько увеличиваться или уменьшаться при образовании сплава, что в свою очередь приводит к расширению электронной поверхности Ферми около точки  $\Gamma$  и к сжатию дырочной поверхности Ферми около точки  $H$ . Соответствующее изменение вектора  $G$  также коррелирует с наблюдаемым на опыте изменением длины волны спиновой плотности. Причина этой связи между

вектором  $\mathbf{G}$  и поверхностью Ферми ясна из рассмотрения фиг. 7. В одномерном случае полная энергия минимальна, когда запрещенная зона возникает как раз на «поверхности» Ферми. Действительно, в этом случае занято максимальное число состояний с малой энергией (лежащих под запрещенной зоной), а все верхние состояния свободны. Кривая зависимости энергии зонной структуры  $U_{bs}$  от аргумента  $g$  изображена (для одномерного



Фиг. 29. Сечение (100) поверхности Ферми хрома.

Оно включает два квадратных куска; один — электронный (обозначен точками) вокруг точки  $\Gamma$ , другой — дырочный (заштрихован) вокруг точки  $H$ . Соответствующие точки на параллельных поверхностях этих кусков соединены волновым вектором  $\mathbf{G}$ ; последний немного меньше, чем  $\Gamma H$ .



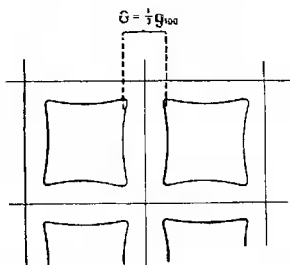
Фиг. 30. Зависимость энергии зонной структуры  $U_{bs}$  (схематично) для одномерного электронного газа от  $g$  без учета кулоновского взаимодействия (как и на фиг. 28).

Точный результат (сплошная кривая) достигает минимума, когда граница зоны точно совпадает с поверхностью Ферми. Результат, полученный во втором приближении теории возмущений (пунктирная кривая), расходится ( $U_{bs} \rightarrow -\infty$ ) в той же точке.

случая) на фиг. 30. Как и следовало ожидать, она имеет минимум при  $g = 2k_F$ . Заметим, что в трехмерном случае (фиг. 28) вид этой кривой оказывается совсем другим. Результаты решения одномерной задачи можно сразу использовать в случае хрома, так как соответствующие куски поверхности Ферми в этом веществе расположены практически параллельно друг другу (фиг. 29). Это и объясняет происхождение тесной связи между поверхностью Ферми и наблюдаемой на опыте длиной спиновой волны.

Что касается кристаллических структур, сверхструктур и антифазных доменов, то и там наблюдаются некоторые эффекты, которые, по-видимому, допускают аналогичную интерпретацию. Ситуация, вполне аналогичная случаю хрома, может иметь место в сплавах типа  $\beta$ -латуни. Поверхность Ферми этих сплавов [56] во второй зоне Бриллюэна показана на фиг. 31. Эта

поверхность образуется путем перекрытия отдельных участков на гранях зоны  $\{100\}$ . Довольно плоские участки поверхности Ферми отстоят друг от друга на расстоянии  $G \approx \frac{1}{3}g_{100}$ . Этим и можно объяснить возникновение некоторых низкотемпературных сверхструктур в сплавах типа  $\beta$ -латуни, а также в решетке  $\gamma$ -латуни, образованной на основе  $3 \times 3 \times 3$  примитивных ячеек упорядоченной  $\beta'$ -фазы [57]. Однако при попытке применить здесь ту же теорию, что и для хрома, возникает одна трудность<sup>1)</sup>. Именно вернемся к теории возмущений и вычислим функцию  $\chi(q)$  для одномерной задачи, пользуясь равенством (5.10а). Мы увидим,



Фиг. 31. Поверхность Ферми по второй зоне для сплава типа  $\beta$ -латуни.

Виды относительно плоские участки, расстояние между которыми составляет примерно  $G = \frac{1}{3}g_{100}$ .

что эта функция расходится при  $q = 2k_F$ ; она изображена пунктирной линией на фиг. 30. Основываясь на формуле (5.17), можно было бы, следовательно, сказать, что энергетически весьма выгодно появление вектора обратной решетки, равного  $2k_F$ . При этом, однако, игнорируется то обстоятельство, что функция  $\epsilon(q)$  [формула (5.9)] также содержит множитель  $\chi(q)$ . Таким образом, в силу (5.8) то же относится и к экранированному псевдопотенциалу  $v(q)$ . Согласно равенству (5.7), энергия зонной структуры  $U_{be}$  пропорциональна выражению

$$\frac{[v^{\text{ном}}(g)]^2 \chi(g)}{\epsilon(g)}. \quad (6.1)$$

Таким образом, расходимости функции  $\chi(g)$  в числителе и знаменателе взаимно сокращаются. Величина щели, пропорциональная  $v^{\text{ном}}(g)/\epsilon(g)$ , была бы равна нулю! Ясно, что вопрос требует дальнейшего исследования; вероятно, то же относится и к антифазным доменам, обнаруженным в сплаве  $\text{CuAuII}$  и в других

<sup>1)</sup> G. Uval, частное сообщение, 1968.

сплавах [58, 59]. Так же как и в хrome, размеры доменов меняются с изменением размера поверхности Ферми при образовании сплава. Это не оставляет сомнений в том, что эффект обязан своим происхождением контакту соответствующей грани зоны Бриллюэна с поверхностью Ферми. Связь этих эффектов с одномерным случаем была отмечена в работе [56]. До сих пор, однако, в теории не был учтен факт, что в одномерном случае электронный газ бесконечно сильно экранируется при  $q = 2k_F$  [56, 57].

Согласно третьей из указанных выше идей (пункт *в*), особая устойчивость связывается со случаем, когда заполняется зона Джонса. Если грани зоны в отдельных местах (как в случае GaI [43]) или всюду (как в случае  $\gamma$ -латушей [3]) касаются сферы Ферми, то теория, рассматривающая влияние каждой грани по отдельности, будет несостоятельной. Следовательно, значительное понижение энергии, связанное с рассматриваемым эффектом, вовсе не исключается нашими соображениями, но количественная трактовка здесь очень трудна, если только не обращаться к численным методам или к простой изотропной модели зонной структуры, предложенной в работе [60] для полупроводников IV группы. Дальнейшие замечания по поводу эффектов, связанных с учетом многих граней зоны, можно найти в § 15, 40 и в гл. 8.

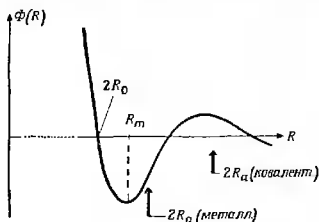
## § 7. Ковалентная связь

До сих пор мы рассматривали в основном простые металлы, утверждая, что для адекватного описания их структур достаточно воспользоваться вторым приближением теории возмущений. Что можно сказать относительно ковалентно связанных материалов? В частности, почему элементы с большим значением числа электронов на атом  $z$  образуют довольно рыхлые ковалентные структуры в отличие от плотно упакованных структур, типичных для металлов с числом  $z \leq 3$ ? Из обычной теории валентных связей это сразу неясно. Например, можно было бы ожидать, что алюминий, содержащий один  $p$ -электрон<sup>1)</sup>, будет похож на хлор, у которого в  $p$ -оболочке имеется одна дырка. Далее могло бы показаться, что, обладая электронной конфигурацией  $s^2p$ , алюминий будет так же легко образовывать направленные гибридные валентные связи, как и кремний или фосфор с их конфигурациями  $s^2p^2$  и  $s^2p^3$ . Алюминий, и правда, в подходящем химическом окружении образует ковалентные комплексы; при прочих равных условиях можно ожидать, что структура с насыщенными ковалентными связями будет

<sup>1)</sup> Во внешней оболочке. — *Прим. ред.*

очень стабильной. Следовательно, правильным образом поставленный вопрос будет звучать иначе: почему элементы с числом  $z \leq 3$  образуют в чистом виде плотно упакованные металлические структуры в отличие от ковалентно связанных элементов с  $z \geq 4$ ?

Ответ вновь можно получить в рамках представления о конкуренции между зависящей от объема энергией  $U_0$  и энергией парного взаимодействия  $\Phi(R)$ . В сущности здесь применимы те же соображения (§ 5), которые позволили нам понять, почему



Фиг. 32. Межатомный потенциал  $\Phi(R)$  (схематически).

Указаны типичные значения удвоенного атомного радиуса  $2R_\alpha$  для ковалентного (большие  $z$ ) и металлического (малые  $z$ ) элементов.

число ближайших соседей в кристаллической решетке галлия равно семи; надо лишь продвинуться на шаг дальше [19, 62]. Как и прежде, силы, зависящие от объема, самые большие, и именно они в большей или меньшей степени определяют величину атомного объема, т. е. значение атомного радиуса  $R_a$ , введенного в § 4 (см. табл. 1). Однако расположение атомов определяет межатомный потенциал  $\Phi(R)$ . В настоящее время он вычислен для многих элементов (см. § 35). На фиг. 32 изображена кривая зависимости потенциала  $\Phi(R)$  от расстояния  $R$ , указаны также значения  $2R_\alpha$ , типичные для ковалентных и металлических элементов. Можно ожидать, что расстояние между ближайшими соседями будет близко к  $R_m$ ; в точке  $R_m$  потенциал имеет минимум. Во всяком случае, расстояние  $R_m$  не может быть меньше диаметра «твердого шара»  $2R_0$ , где потенциал  $\Phi(R)$  становится сильно отталкивающим. Для ковалентных элементов атомный диаметр  $2R_\alpha$  много больше расстояния между ближайшими соседями  $R_{nn} \approx R_m$  (фиг. 32). Соответственно кристаллическая структура должна быть довольно рыхлой с занятыми областями пространства, в противном случае ее атомный объем не будет соответствовать столь большому атомному радиусу  $R_a$ . Иначе говоря, для элементов с большими значениями  $z$  радиусы шаров оказываются гораздо меньше атомных радиусов  $R_a$ . Расстояние между ближайшими соседями при этом может оказаться и небольшим по сравнению с  $R_a$  (вспомним,

что последний радиус определяется средним объемом, приходящимся на один атом). Следовательно, становится возможной рыхлая ковалентная структура типа структуры алмаза, в которой  $R_{nn}/2R_a = 0,70$ . Однако в случае элементов с малыми значениями  $z$  радиус  $R_0$  лишь немного меньше  $R_a$ , и соседние атомы не могут располагаться слишком близко друг к другу. Соответственно становится неизбежным возникновение плотно упакованной структуры с большим координационным числом, например г. ц. к. или гексагональной решетки с плотной упаковкой, где  $R_{nn}/2R_a = 0,91$ . Эта тенденция обсуждается далее в гл. 10, где утверждается, что значение  $R_0$  определяется радиусом ионного остова  $R_c$  и размерами облака экранирующих электронов. При  $z = 1$  или  $z = 2$  отношение  $R_0/R_a$  обычно больше или равно 0,8, так что возможны только плотно упакованные структуры. Это отношение уменьшается с ростом  $z$  в основном за счет уменьшения радиуса ионного остова; при этом становится возможным образование рыхлых ковалентных структур.

Интересную роль здесь играет бор: из всех элементов III группы он представляет собой исключение, которое лишь подтверждает правило. Отсутствие  $p$ -состояний в электронных оболочках всех элементов первого короткого периода приводит к некоторой специфичности псевдопотенциала  $v(q)$ <sup>1)</sup>. Расчет [19] показывает, что у бора радиус  $R_0$  оказывается много меньше его атомного радиуса. Это (в отличие от алюминия) и делает возможным существование ковалентной структуры.

К сожалению, более подробное исследование ковалентных структур оказывается слишком сложным; теория, излагавшаяся в § 5, разваливается здесь сразу в нескольких местах. (Более того, можно даже усомниться в нашем праве использовать парный потенциал, полученный по теории возмущений, для качественной трактовки условий возникновения ковалентности структур.) Как уже упоминалось, рассуждения § 5 основаны на теории возмущений по псевдопотенциалу  $v$  с учетом членов порядка  $v^2$  в энергии и порядка  $v$  в плотности заряда и т. п. Так, Харрисон [25] сумел удачно рассчитать *распределение заряда* в кремнии. Плотность заряда оказалась почти равной нулю в направлениях, противоположных связям, а на связях заряд накапливался. При этом, однако, плотность заряда представлялась просто суммой плотностей сферически распределенных атомных зарядов. Соответственно она не содержала специфической добавки «заряда на связи», в образовании которого, как иногда думают [63—66], и состоит вся суть ковалентной связи. Мартин [65], а также Филиппс<sup>2)</sup> получили довольно разумные результаты для частот

<sup>1)</sup> См. § 5 и 20 статьи II.

<sup>2)</sup> J. C. Phillips, частное сообщение, 1969.

продольных фононов; как и для металлов, расчет основывался просто на формуле (5.17). Поперечные моды, однако, таким путем не удается удовлетворительно описать. Эти моды зависят от сил, изгибающих связи; по-видимому, эти силы обусловлены в основном электростатическим отталкиванием зарядов на связях<sup>1)</sup>. Одна из наиболее ярких характеристик ковалентных материалов состоит в наличии *запрещенной зоны*, отделяющей занятые связывающие состояния от вакантных антисвязывающих. Все электроны должны находиться внутри зоны Джонса<sup>2)</sup>, объем которой как раз для этого достаточен. Более того, поскольку это не слишком увеличивает кинетическую энергию, зона Джонса, вероятно, имеет почти сферическую форму, и *большое количество ее граней охватывает сферу Ферми*, что приводит к дальнейшему понижению энергии (§ 6). Другая особенность довольно рыхлых структур состоит в том, что там имеются весьма короткие векторы обратной решетки  $|g| \approx k_F$ . При этом компонента  $v(g)$  уже не мала по сравнению с энергией Ферми, и, например, вклад ее в ширину запрещенной зоны во *втором порядке* теории возмущений может оказаться сравнимым с вкладом от других компонент псевдопотенциала  $v(g)$  в первом порядке [67, 68]. Далее, линейная теория экранирования, основанная на выражении (5.10б), становится теперь несостоятельной: надо, пользуясь выражением (5.10а), ввести новую *ковалентную функцию экранирования* с учетом паличия щели в энергетическом спектре [69]<sup>3)</sup>. При  $q \approx 2k_F$  экранирование в диэлектрике не отличается от экранирования в металле, но при малых волновых числах  $q$  оно становится менее эффективным. Это приводит к уменьшению отрицательного значения экранированного псевдопотенциала  $v(g)$  на величину порядка 0,02 ат. ед. по сравнению с тем, что было бы в отсутствие щели [64].

Мы не будем здесь далее развивать эти идеи; отметим лишь, что в структуре алмаза можно проследить связь между наличием запрещенной зоны, ковалентным экранированием и зарядом на связи, а также выяснить, как они все зависят от эффектов высшего порядка [63, 66, 68]. Пока важно отметить, что, перечислив эти эффекты, мы можем опознать по ним тенденцию к ковалентности в некоторых структурах, с которыми мы будем иметь дело. Например, в галлии имеется несколько граней зоны с величиной  $g$ , чуть меньшей  $2k_F$ . Несомненно, эти грани почти касаются поверхности Ферми, что и обуславливает высокое сопротивление галлия вдоль кристаллографической оси  $c$ . Возможно, с этим связаны и тот факт, что один из ближайших сосе-

1) J. C. Phillips, частное сообщение, 1969.

2) См. примечание 2 на стр. 298.

3) G. Yuval, частное сообщение, 1968.

дей лежит немного ближе к выбранному атому, чем шесть других, образуя нечто вроде двухатомной молекулы [43]. Ковалентность представляет собой по сути эффект, видимый в координатном пространстве, причем длины связей и углы между ними поразительно мало зависят от наличия всех атомов, помимо рассматриваемых двух-трех. Следовательно, описание ковалентных эффектов в  $k$ -пространстве, столь полезном в теории металлов, с неизбежностью приведет к осложнениям. Однако решения этой задачи избежать нельзя, ибо не существует вещества, которое было бы чисто металлическим или чисто ковалентным (оставим пока в стороне ионные кристаллы). В кремнии основная (вертикальная) энергетическая щель очень мала по сравнению с энергией Ферми  $E_{F0}$ ; по этой причине металлические свойства сохраняются у него в скрытой форме. Например, известно, что фононный спектр кремния не удастся полностью объяснить без учета сильно действующих сил осцилляционного характера, типичных для металлов [70]. При всем этом концепция псевдопотенциала сама по себе остается справедливой; непригодной становится лишь теория возмущений. В таких условиях надо не продирается с тяжелым трудом через высшие приближения теории возмущений, а создавать новую теорию, которая бы последовательно принимала во внимание все существенные эффекты [63—66, 68].

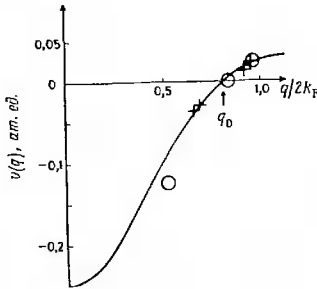
## § 8. Область применимости метода

В настоящем параграфе рассматриваются различные вопросы, направленные, однако, к одной цели: установить область применимости второго приближения теории возмущений для вычисления структурных энергий. Начнем с перечисления некоторых приложений, выходящих за рамки непосредственной трактовки кристаллических структур.

*Фононные частоты и упругие постоянные* по сути дела представляют собой меру изменения энергии при бесконечно малом искажении кристаллической структуры. По этой причине их можно исследовать с помощью теории, изложенной в § 5. Такая задача послужила недавно предметом нескольких обзоров [25, II, 71—73]. Следовательно, здесь достаточно лишь отметить связь этих расчетов с проблемой кристаллической структуры. Множество фононных мод охватывает все возможные типы (бесконечно малых) искажений решетки, и частотный спектр фононов можно использовать для калибровки нашей характеристической функции зонной структуры  $\Phi_{bs}(q)$ , определяемой (5.18). Частоты фононов могут оказаться довольно чувствительными к изменениям псевдопотенциала  $v(q)$ ; между тем в нем имеется некоторая неопределенность [73], связанная с эффектом

нелокальности (§ 11), обменом и корреляцией (§ 10). Тот факт, что данная функция  $\Phi_{bs}(q)$  правильно воспроизводит измеряемый на опыте фононный спектр металла, может, следовательно, служить веским основанием для дальнейшего ее применения в теории кристаллической структуры. Полной гарантии все же здесь нет, так как изучение фононного спектра дает сведения только о поведении функции  $\Phi(R)$ , определяемой (5.24), в бесконечно малой окрестности узлов решетки, а не во всем межзольном пространстве.

В ходе рассуждений мы постоянно полагали, что нечто, называемое псевдопотенциалом, на самом деле существует и более



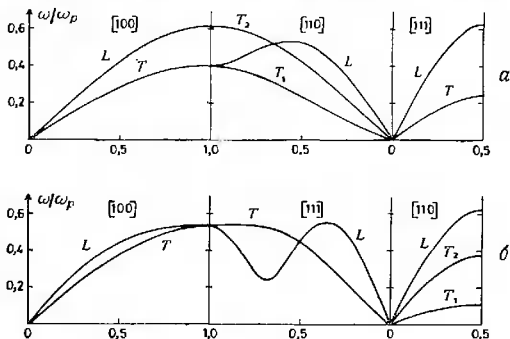
Фиг. 33. Псевдопотенциал олова  $v(q)$ .

Величина  $q$  дана в единицах  $2k_F$ . Крестики — значения  $v(q)$ , соответствующие экспериментально восстановленной поверхности Ферми для металлического белого олова; кружки — значения  $v(q)$ , определенные по спектру оптического поглощения серого олова со структурой алмаза. Кривая — вычисленная. Отметим, что экспериментальные точки для металла и для полупроводника ложатся на одну кривую, кроме точки  $q \approx k_F$  для структуры алмаза. Последняя точка лежит несколько ниже кривой, так как при малых волновых числах  $q$  экранирование в полупроводниках не столь эффективно, как в металлах (см. статью 11).

того не зависит от кристаллической структуры вещества. По первому пункту заметим следующее: в то время как математически псевдопотенциал определяется с известной долей произвола, практически эта проблема не так уж страшна, хотя ею и нельзя полностью пренебрегать. Соображения, связанные с этой точкой зрения, рассматриваются в статье II; там же дается сопоставление псевдопотенциалов  $v(q)$  одного и того же элемента в разных структурах. Здесь достаточно сказать, что, по-видимому, использование одного и того же псевдопотенциала данного элемента в разных структурах оправдано, коль скоро должным образом нормирован объем и т. д. (см., например, фиг. 33).

Фононные частоты представляют собой меру жесткости данного материала и, следовательно, несут информацию об его стабильности. Если расчет дает мнимую частоту (вычисляется всегда величина  $\omega^2$ , которая может оказаться отрицательной), то отсюда следует, что данная структура неустойчива относительно деформации соответствующей нормальной координаты. Упругая константа  $c_{44}$  в алюминии хотя и положительна, но слишком мала по величине, если принять во внимание величину энергии

Эвальда или соотношения Коши. Наблюдаемое ее значение [74] равно 2,8 (в единицах  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>). Вклад в нее от энергии Эвальда (§ 5) составляет 17,2 ед. ( $17,2 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>) и, следовательно, вклад энергии зонной структуры, определяемый простым вычитанием, равен  $-14,4 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>. Столь большая отрицательная величина означает, что с точки зрения энергии



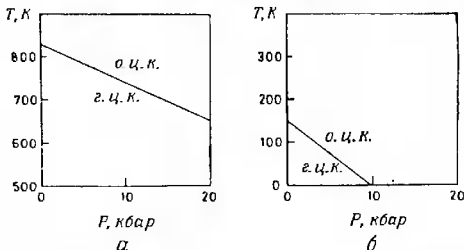
Фиг. 34. Кривые дисперсии фононов  $\omega(Q)$  для симметричных направлений в гранецентрированном кубическом (а) и объемноцентрированном кубическом (б) стронции (из работы [76]).

Частота  $\omega(Q)$  дана в единицах плазменной частоты. Указаны продольная (L) и поперечная (T) моды.

зонной структуры решетке металла было бы очень выгодно исказиться. Вряд ли это должно нас удивлять: константа  $c_{44}$  относится к ромбоэдрическому сдвигу, а векторы обратной решетки типа  $\{111\}$ , группа которых расщепилась бы при таком сдвиге, очень близки к точке  $q_0$  (фиг. 10).

Наконец, фононный спектр имеет прямое отношение к проблеме устойчивости кристаллической структуры при *конечных температурах*. Все вычисления структурной энергии до сих пор относились к случаю абсолютного нуля температуры; при конечной температуре необходимо учесть энергию теплового возбуждения и энтропию. Известно, что в некоторых случаях энтропийный член ответствен за фазовые переходы, например из г. д. к. в о. ц. к. структуру [75]. Единственный расчет подобного типа, выполненный к настоящему времени, относится к стронцию [76]. Рассчитанные кривые дисперсии фононов изображены на фиг. 34. Из фиг. 34, б видно, что в о. ц. к. структуре самая низко-

частотная поперечная ветвь отвечает направлению [110]. Дело в том, что атомы особенно легко скользят друг над другом в направлении [111]; о. ц. к. решетка из твердых шаров была бы даже неустойчива относительно такого сдвига [75]. Благодаря наличию этой низкочастотной моды о. ц. к. решетка обладает большей энтропией и, следовательно, меньшей свободной энергией при высоких температурах (фиг. 35). Увеличение давления также стабилизирует о. ц. к. структуру в связи с изменением



Фиг. 35. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) фазовые диаграммы стронция под давлением (из работы [76]).

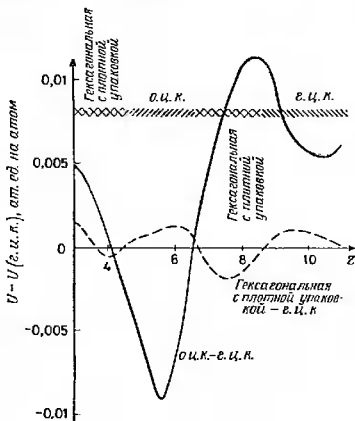
энергии зонной структуры  $U_{bs}$ . Фазовая диаграмма (фиг. 35), равно как и разности энтропий и объемов различных фаз [76], рассчитывается на удивление хорошо, особенно если учесть тот факт, что все энергии вычислялись прямо из уравнения Шредингера без каких-либо произвольных поправок. [Говоря абсолютно честно, одна подгонка все же была сделана. Именно эмпирически было обнаружено, что требуется несколько изменить параметр  $A_2$  в модельной псевдопотенциале Абаренкова, Анималу и Хейне, чтобы получить хорошее согласие с опытом для других металлов [77]; то же было сделано и здесь. Принято считать (см. статью II), что необходимость введения указанной поправки связана с видом фурье-компоненты псевдопотенциала  $v(q)$  при больших значениях  $q \approx 3k_F$ . Мы тем не менее считаем эти результаты просто замечательными. Они представляют собой первый пример расчета фазовой диаграммы из первых принципов.]

Другое очевидное приложение метода псевдопотенциала состоит в расчете энергии дефектов упаковки разных видов в плотно упакованных металлах. Этот вопрос подробно обсуждался в работах [18, 78]. Здесь возникает естественное искушение перечислить огромное количество возможных приложений теории к исследованию других типов дефектов кристаллической структуры. В самом деле, метод уже использовался для изучения

вакансий [25] и атомов внедрения [79]. Нельзя, однако, упускать из виду тот факт, что наша модель основана на теории возмущений. К несчастью, никто пока не сумел ясно и строго оправдать ее применение в довольно сложном случае реального кристалла (см. § 17). Часто говорят, что псевдопотенциал изолированного атома мал. Он, однако, мал по сравнению с истинным потенциалом, но отнюдь не мал по сравнению с кинетической энергией свободного электронного газа: при малых значениях  $q$  матричные элементы обеих этих энергий — одного порядка величины. Следовательно, оправдать использование теории возмущений можно не просто заявлением о достаточной малости атомного псевдопотенциала, а утверждением, что *малы матричные элементы его для волновых векторов  $q$ , лежащих вблизи типичных для металлов векторов обратной решетки*. Другими словами, электрон никогда не испытывает действия больших матричных элементов псевдопотенциала отдельного атома, отвечающих малым значениям  $q$ : при рассмотрении кристалла в целом соответствующие матричные элементы псевдопотенциалов различных атомов взаимно уничтожаются. В случае дефекта в идеальном в других отношениях кристалле это счастливое обстоятельство уже не имеет места и рассуждения надо пересмотреть. Дефекту упаковки в плотно упакованной структуре не отвечает появление каких-либо дополнительных векторов обратной решетки, соответствующих малым  $q$ ; с другой стороны, при искажении решетки продольным фофоном оказывается малым структурный фактор для таких векторов (если только мала амплитуда возмущения). Однако в случае вакансии или атома внедрения вывод о несостоятельности теории возмущений кажется, вообще говоря, неизбежным. Правда, при малых  $q$  структурные факторы дополнительных векторов обратной решетки можно сделать сколь угодно малыми, беря кристалл достаточно больших размеров; однако число таких векторов будет расти в обратной пропорции. Очевидно, для оценки сходимости ряда теории возмущений существенно как раз произведение этих двух величин. Поэтому нам кажется, что теория псевдопотенциала не составляет панацеи от всех зол. Она не может заменить собой прискорбно отсутствующий общий метод расчета энергии многих интересных дефектов. (К числу последних относятся, в частности, межфазные границы в мартенсите, столь популярные в современной металлургии.) Напротив, надо быть очень осторожным, применяя эту теорию к любой задаче, отличной от сопоставления простых кристаллических структур или небольших искажений их.

Аналогичная трудность возникает при попытке применить теорию к проблеме сплавов. Структурам типичных сплавов отвечают, в частности, векторы обратной решетки с длиной, близкой к половине длины  $g$  первого вектора обратной решетки

соответствующей базисной структуры. Эти векторы связаны с матричными элементами *разности* псевдопотенциалов компонент [25]. Такая ситуация не благоприятствует использованию теории возмущений, *если только компоненты сплава не имеют почти одинаковой валентности*. В последнем случае разность их псевдопотенциалов при малых значениях  $q$  мала. Еще одно ограничение



Ф и г. 36. Зависимость разности  $U - U_{г.ц.к.}$  для переходного металла от числа  $z$  электронов на атом (из работы [82]).

Сплошная кривая:  $U$  — полная энергия о.ц.к. структуры; пунктирная кривая:  $U$  — полная энергия гексагональной плотно упакованной структуры. В верхней части фигуры указаны области фактического существования той или иной структуры для всех трех серий переходных металлов. Согласно расчета с опытом вполне хорошее.

необходимо ввести при изучении энергии упорядочения: здесь возникают трудности, если атомные объемы металлов-компонентов не являются почти одинаковыми. Оказывается, что для трех металлов — магния, кадмия и ртути — перечисленные требования выполняются, и Инглсфилду удалось в рамках данной теории удовлетворительно описать структуры сплавов этих металлов (гл. 10). По причине, изложенной выше, неясно, сколь полезной может быть теория псевдопотенциала в менее специальных случаях.

Мы уже уделили некоторое внимание непригодности данной модели для описания ковалентно связанных элементов. Остается

обсудить случай *переходных металлов*. Общая идея, которую мы пытались иллюстрировать на фиг. 4, здесь все еще применима: надо найти удобный способ описания характеристик рассеяния. В случае переходных металлов это суть фазовые сдвиги  $\eta_2$  для  $d$ -электронов [26, 80] ( $l = 2$ ), причем

$$\operatorname{tg} \eta_2(E) = \frac{1}{2} \frac{W}{E_d - E}. \quad (8.1)$$

Мы имеем здесь резонанс ширины  $W$ : именно так обстоит дело, если энергия падающего электрона близка к  $d$ -уровню  $E_d$  данного атома. Поэтому можно надеяться построить теорию переходных металлов в терминах двух постоянных  $W$  и  $E_d$  [26, 80], так же как это было сделано в случае непереходных металлов с помощью псевдопотенциала  $v(q)$ . Однако алгебраическая структура этой теории будет совсем другой, ибо энергетическая зависимость фазового сдвига (8.1) играет существенную роль в физике переходных металлов. С другой стороны, переходя от выражения (5.3) к (5.11), мы приняли псевдопотенциал  $v(g)$  за постоянную величину и вынесли его за знак суммирования по энергиям занятых состояний. Конечно, и в теории псевдопотенциала это только приближение, но хорошее приближение: в случае  $s$ - и  $p$ -электронов оно ухватывает существо дела. Развитие теории переходных металлов в этом направлении находится пока в младенческом возрасте; однако на фиг. 36 представлены некоторые последние результаты по вычислению относительных энергий различных кристаллических структур [81, 82].

## 2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

### § 9. Псевдопотенциал иона и другие параметры теории

В гл. 1 был изложен упрощенный вариант теории псевдопотенциала в применении к расчету структурной энергии. Там мы выяснили основные идеи и качественные особенности теории, не отвлекая внимание читателя на обсуждение деталей. Теперь вернемся к исходному пункту и сделаем подробный расчет, восстанавливая эти детали. Выполняя эту программу, мы будем пользоваться модельным псевдопотенциалом, предложенным Абаренковым, Анималу и Хейне [31, 33—38, 40]. Это приведет к некоторой потере общности метода, но только на уровне самых мелких деталей расчета, основная же структура теории сохранится для псевдопотенциала любого типа [83].

Как должно быть ясно уже из гл. 1, в рассматриваемой теории мы непосредственно вычисляем полную энергию металла, решая точное многоэлектронное уравнение Шредингера. Разумеется,

при этом приходится вводить некоторые достаточно ясно сформулированные приближения. Исходный пункт теории [соотношения (5.4) — (5.8)] составляет потенциал *голого иона*, т. е. атома, лишённого всех электронных оболочек выше первой заполненной (например, иона  $Al^{3+}$  в случае алюминия). Этот потенциал можно с достаточной точностью рассчитать из первых принципов, решая уравнения Хартри—Фока. При этом можно при желании учесть даже малые эффекты корреляции либо в рамках теории возмущений, либо вводя конфигурационное взаимодействие. Затем одним из нескольких различных методов можно ввести соответствующий псевдопотенциал. Однако, следуя Абаренкову, мы минуем эту процедуру и сразу сконструируем *модельный псевдопотенциал*, причем для определения необходимых параметров используем доступную экспериментальную информацию об энергетических уровнях свободных атомов и ионов. Положим [31]<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} v^{\text{ион}} &= -A_l \quad \text{для } r < R_M, \\ v^{\text{ион}} &= -\frac{z}{r} \quad \text{для } r > R_M \end{aligned} \quad (9.1)$$

(см. фиг. 6), где  $R_M$  — произвольный радиус, обычно не меньший радиуса «голого» иона  $R_c$ , и не больший радиуса плотно упакованных сфер. Вне  $R_M$  действует чисто кулоновский потенциал свободного иона. Поскольку величина  $v^{\text{ион}}$  представляет собой потенциал взаимодействия «валентного» электрона или «электрона проводимости» с ионом, глубина ямы  $A_l$  подбирается так, чтобы рассчитанные из (9.1) уровни энергии одного добавленного электрона в поле иона  $Al^{3+}$  совпадали со спектроскопически наблюдаемыми уровнями  $3s, 4s, \dots, 3p, 4p, \dots, 3d$  и т. д. Для уровней с различными орбитальными квантовыми числами  $l$  нужно брать разные значения  $A_l$ ; таким образом, потенциал  $v^{\text{ион}}$  в действительности представляет собой нелокальный оператор<sup>2)</sup>

$$v^{\text{ион}} = - \sum_l A_l(E') \mathcal{P}_l \quad \text{для } r < R_M, \quad (9.2a)$$

$$v^{\text{ион}} = -\frac{z}{r} \quad \text{для } r > R_M. \quad (9.2b)$$

Здесь через  $\mathcal{P}_l$  обозначен проекционный оператор, выбирающий из волновой функции, на которую он действует, компоненту с соответствующим орбитальным квантовым числом. Нелокаль-

<sup>1)</sup> Объяснение причин именно такого выбора читатель может найти в статье I.

<sup>2)</sup> Элементарное изложение теории нелокальных операторов можно найти в приложении А к статье II.

ность оператора  $v^{\text{non}}$ , которая сохраняется в случае экранированного псевдопотенциала  $v$ , конечно, усложняет алгебраические детали расчета величины  $U_0$ ,  $v(q)$  и  $\Phi_{\text{bs}}(q)$ , как это будет видно в § 11 и 13. Например, матричный элемент  $\langle k+q|v|k\rangle$ , определяющий рассеяние электрона из состояния  $k$  в  $k+q$  (фиг. 3), зависит теперь не только от импульса передачи  $q$ , но и от каждой из всех трех величин  $|k+q|$ ,  $k$  и  $q$ . Вариация диагонального элемента  $\langle k|v|k\rangle$  по  $k$  приводит к понятию эффективной массы  $m_k$ . Нелокальность приводит в еще к одному важному физическому следствию, а именно к тому, что характеристическая функция зонной структуры  $\Phi_{\text{bs}}(q)$  становится более гладкой и не обращается в нуль при некотором значении импульса  $q = q_0$  (см. § 11). Однако не надо преувеличивать значение нелокальности. Для многих элементов периодической таблицы все величины  $A_l$  примерно одинаковы для всех  $l$ . В качестве типичного примера можно привести алюминий, для которого, согласно [33—35],  $A_0 = 1,38$ ,  $A_1 = 1,64$ ,  $A_2 = 1,92$  при  $R_M = 2,0$  (все в атомных единицах). Иногда удобно определить подходящее среднее значение  $A$  (с большим весом для компонент  $l = 0$  и 1) и переписать выражение (9.2а) в виде

$$v^{\text{non}} = -A - \sum_l (A_l - A) \mathcal{P}_l \quad \text{для } r < R_M, \quad (9.2b)$$

где нелокальность содержится лишь во втором слагаемом. Если выбрать значение  $R_M$  равным радиусу  $R_c$  «голового» иона, то часто все коэффициенты  $A_l$  оказываются очень малыми [29]<sup>1)</sup>. Этот факт используется в модели *пустой сердцевин* Ашкрофта [32], согласно которой

$$\begin{aligned} v^{\text{non}} &= 0 & \text{для } r < R_c, \\ v^{\text{non}} &= -\frac{z}{r} & \text{для } r > R_c, \end{aligned} \quad (9.3)$$

причем радиус *пустой сердцевин*  $R_c$  подбирается из условия равенства  $A$  нулю. Очевидно, выражение (9.3) имеет приближенный характер, поскольку нелокальный член выражения (9.2в) полностью опущен. В лучших расчетах [20, 41, 83—85] использовался другой подход, а именно для каждого значения  $l$  в выражении (9.2а) подбирали свое значение  $R_{Ml}$ , удовлетворяющее соотношению

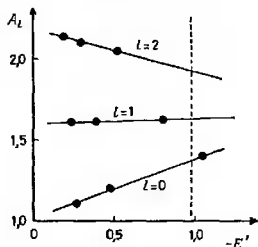
$$A_l = \frac{z}{R_{Ml}}. \quad (9.4)$$

При этом потенциал  $v^{\text{non}}$  уже не имеет разрывов в точках  $r = R_{Ml}$ . Такая *оптимизация* в значительной мере исключает нефизические осцилляции фурье-образа  $v^{\text{non}}(q)$ , определяемого

<sup>1)</sup> Вопрос о том, когда и почему это так, рассматривается в статьях I и II настоящей книги.

(5.5), при больших значениях  $q$ . Следовательно, не возникает и проблемы сходимости сумм по векторам обратной решетки, появляющихся, например, при вычислении структурных энергий. В более ранних расчетах эта проблема приводила к значительным трудностям; нам же теперь не придется обращаться к искусственным приемам, типа введения затухающего множителя [33—35], чтобы достичь приемлемой сходимости рядов.

Следующая трудность заключается в том, что значения  $A_0$ , подобранные для ионных 3s- и 4s-уровней, не вполне совпадают друг с другом. Таким образом, величины  $A_l$  в выражении



Фиг. 37. Типичный пример процедуры интерполяции для определения глубины потенциальных ям  $A_l$  (алюминий).

Точками обозначены значения  $A_l$ , определенные для некоторых энергий по спектроскопическим данным. Данные для других энергий, в частности на уровне Ферми (пунктирная линия), получены линейной интерполяцией.

(9.2 а) следует рассматривать как *функции энергии*. Обычно из опыта определяются значения  $A_l$  в трех точках, после чего производится линейная интерполяция или экстраполяция, как это показано на фиг. 37. При этом возникает вопрос, какая величина представляет собой истинную энергию электрона проводимости? Рассмотрим сначала уравнение Шредингера в области, близкой к данному иону. Можно написать

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{\text{ион}} + V^{\text{ост}}\right)\psi = E\psi. \quad (9.5)$$

Здесь  $v^{\text{ион}}$  — потенциал или псевдопотенциал данного иона,  $V^{\text{ост}}$  — потенциал всех остальных ионов и электронов. Преобразуя уравнение (9.5) к виду

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{\text{ион}}\right)\psi = (E - V^{\text{ост}})\psi, \quad (9.6)$$

найдем, что если аппроксимировать потенциал  $V^{\text{ост}}$  его средним значением  $\langle V^{\text{ост}} \rangle$  в рассматриваемой области, то уравнение (9.6) в точности совпадет с уравнением Шредингера для одного электрона в поле свободного иона. Таким образом, для электрона проводимости с энергией  $E$  правильное значение  $E'$ , пущное

для определения величины  $A_l(E')$  в формуле (9.2а), есть

$$E' = E - \langle V^{\text{ост}} \rangle. \quad (9.7)$$

Энергетическая зависимость глубины ямы  $A_l(E')$  математически связана со свойством ортогональности волновых функций внутренних и валентных электронов, что приводит к эффективному отталкиванию внешних электронов от сердцевинки иона. Появление этой *ортогонализационной дырки* в плотности электронов проводимости в известной мере эквивалентно введению *эффективного заряда* иона  $z^* = z(1 + \alpha)$  [25, 83, 86] (см. § 12 и 13). Поскольку осциллирующая составляющая истинной волновой функции в области сердцевинки иона была вырезана из псевдволновой функции (фиг. 27 и 43 и § 12), член  $z\alpha$  представляет собой поправку к псевдоплотности заряда. Между прочим, из-за энергетической зависимости величин  $A_l$  число аргументов функции  $\langle k + q | v(E) | k \rangle$  увеличивается до четырех; тем не менее мы часто будем сокращенно обозначать ее просто через  $v(q)$ , так же как и в гл. 1. Далее величины  $A_l$  в выражении (9.2а) зависят от энергии  $E$ , а последняя в свою очередь сама зависит от  $A_l$ ; получающееся в результате условие самогласования определяет эффективную массу  $m_E$ .

В какой мере все эти замечания относительно нелокальности, энергетической зависимости и ортогонализационной дырки специфичны для рассматриваемого нами модельного псевдопотенциала? Нелокальность есть свойство почти любого псевдопотенциала, за редкими исключениями [к числу их относится, например, модель пустой сердцевинки (9.3)]. Более того, некоторые псевдопотенциалы [87, 88] обладают еще одним неприятным свойством, а именно неэрмитовостью. Однако в настоящем обзоре мы не будем рассматривать такие псевдопотенциалы, поскольку они в значительной мере вытеснены из обращения модельными псевдопотенциалами, особенно в оптимизированной форме Шоу [20, 41, 83—85]. Наличие ортогонализационной дырки тоже представляет собой общую особенность всех псевдопотенциалов. Действительно, псевдопотенциалы и вводят, в частности, для того, чтобы можно было получить гладкую псевдволновую функцию, фурье-разложение которой содержало бы небольшое число плоских волн (в данном контексте число 100 можно считать небольшим). Следовательно, ортогонализационную дырку надо ввести, дабы в дальнейшем получить правильную плотность заряда. Большинство псевдопотенциалов зависит от энергии (это совершенно очевидно при записи в рамках методов ортогонализированных плоских волн или присоединенных плоских волн [4]), и создается впечатление, что ортогонализационная дырка всегда связана с этой энергетической зависимостью. Правда, некоторые псевдопотенциалы [86—89] не

зависят от энергии, но в этом случае ортогонализационная дырка появляется другим путем [86, 89].

В гл. I уже отмечалось, какую важную роль играет *самосогласованное экранирование* псевдопотенциала свободными электронами. Этот вопрос исследуется в § 10 с учетом роли *обмена и корреляции* электронов. В § 13 все отдельные вопросы, которые мы обсуждали, сведены в единую теорию. Все основные положения теории кратко суммируются в § 14.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть (см. § 3), что замена истинных потенциалов псевдопотенциалами в принципе представляет собой *точное преобразование* уравнения Шредингера. Это преобразование уже в течение десятилетий использовалось при расчетах зонной структуры методами ортогонализированных или присоединенных плоских волн. В этом смысле данное преобразование логически не связано с использованием *теории возмущений*. Однако при вычислении полной энергии кристалла с учетом эффектов самосогласования, обмена и корреляции существенную роль играет использование методов теории возмущений. Истинные атомные потенциалы приводят к возникновению связанных состояний и *не могут* дать сходящихся выражений для интересующих нас энергий. Введение псевдопотенциалов исключает связанные состояния и, следовательно, представляет собой *необходимый шаг*, предшествующий применению теории возмущений. Однако само по себе введение псевдопотенциала отнюдь еще не гарантирует точности выражения для полной энергии во втором порядке теории возмущений. Вопрос о сходимости ряда теории возмущений — это длинная и темная история, и его рассмотрение мы отложим до гл. 3. Здесь достаточно лишь сказать, что в последующих главах будут даны примеры применения метода псевдопотенциала в специально выбранных случаях, когда этот метод приводит к хорошим результатам. Вообще говоря, в случае идеального кристалла со сравнительно плотной упаковкой можно чувствовать себя в относительной безопасности, однако этого нельзя сказать, если в кристалле имеются точечные дефекты.

## § 10. Экранирование, обмен и корреляция

Мы начнем исследование экранирования в газе свободных электронов с приближения Хартри, а затем перейдем к уточнениям, связанным с обменом и корреляцией.

Рассмотрим поведение обычного электронного «желе» во внешнем электрическом поле. Пусть потенциал последнего  $V_{\text{app}}$  столь мал, что результирующий полный потенциал можно считать *линейной* функцией приложенного потенциала:

$$V_{\text{final}} \sim V_{\text{appl}}$$

Линейность теории приводит к тому, что без потери общности мы можем ограничиться рассмотрением единственной пространственной фурье-компоненты приложенного потенциала

$$V_{\text{app1}} = V_a (e^{iq \cdot r} + e^{-iq \cdot r}). \quad (10.1)$$

Мы сгруппировали здесь комплексно сопряженные члены, поскольку теория имеет более ясный вид, если все потенциалы вещественны. После того как электронный газ перераспределится, экранируя внешний потенциал (10.1), в среде возникнет некоторый пока неизвестный результирующий потенциал

$$V_{\text{final}} = V (e^{iq \cdot r} + e^{-iq \cdot r}). \quad (10.2)$$

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(q)$  определяется соотношением

$$V = \frac{V_a}{\epsilon(q)}; \quad (10.3)$$

ее вид можно найти, выполняя самосогласованный расчет потенциала  $V$ . Электронный газ «чувствует» полный потенциал  $V_{\text{final}}$ , складывающийся из приложенного потенциала  $V_{\text{app1}}$  и экранирующего потенциала Хартри  $V_{\text{Hartree}}$ , создаваемого самим электронным газом,

$$V_{\text{Hartree}} = V_H (e^{iq \cdot r} + e^{-iq \cdot r}), \quad (10.4)$$

т. е.

$$V = V_a + V_H. \quad (10.5)$$

Следовательно, волновую функцию электрона в первом приближении теории возмущений по потенциалу можно записать в виде

$$\begin{aligned} \psi_k = & \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{(N\Omega)^{1/2}} + \frac{V}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2} \frac{\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]}{(N\Omega)^{1/2}} + \\ & + \frac{V}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2} \frac{\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]}{(N\Omega)^{1/2}}, \quad (10.6) \end{aligned}$$

где  $N$  — число атомов;  $\Omega$  — объем, приходящийся на один атом. Плотность электронов с импульсом  $\mathbf{k}$ , т. е.  $\psi_k^* \psi_k$ , с точностью до членов первого порядка по  $V$  определяется выражением

$$\begin{aligned} \psi_k^* \psi_k = & (N\Omega)^{-1} + \frac{V}{N\Omega} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2} + \\ & + \frac{V}{N\Omega} \frac{\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2} + \text{Компл. сопр.} \quad (10.7) \end{aligned}$$

Чтобы найти полную плотность электронов, надо просуммировать выражение (10.7) по всем состояниям  $k$  (с учетом спина), лежащим внутри сферы Ферми радиуса  $k_F$ ; тогда

$$\rho_{\text{экрэн}} = \rho_{\text{эк}} (e^{iq \cdot r} + e^{-iq \cdot r}), \quad (10.8)$$

где

$$\rho_{\text{эк}} = \frac{V}{N\Omega} \sum_{k < k_F} \left\{ \left[ \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (k + q)^2 \right]^{-1} + \left[ \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (k - q)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (10.9)$$

Поскольку сфера Ферми симметрична, оба слагаемых в правой части (10.9) после суммирования дадут одну и ту же функцию  $\chi(q)$ , определяемую выражением (5.10):

$$\rho_{\text{эк}} = 2 \frac{V}{\Omega} \chi(q). \quad (10.10)$$

Теперь потенциал  $V_{\text{Hartree}}$  можно рассчитать из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V_{\text{Hartree}} = -4\pi e^2 \rho_{\text{эк}}. \quad (10.11)$$

Учитывая (10.4) и (10.8), находим

$$V_H = \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{\text{эк}}. \quad (10.12)$$

Комбинируя выражения (10.4), (10.5), (10.10) и (10.12), получаем<sup>1)</sup>

$$\frac{V_a}{\varepsilon(q)} = V_a + \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} 2\chi(q) \frac{V_a}{\varepsilon(q)}. \quad (10.13)$$

Мы привели вывод уравнения (10.13), дабы продемонстрировать физическое существо дела. Фактически это уравнение повторяет утверждение (10.5) о том, что полный потенциал  $V$  складывается из приложенного потенциала  $V_a$  и экранирующего потенциала  $V_H$ . Левая часть уравнения (10.13) совпадает с определением (10.3) полного потенциала  $V$  (или  $\varepsilon$ ). В правой части, так же как и в формуле (10.5), стоит сумма приложенного потенциала  $V_a$  и экранирующего потенциала  $V_H$ . Сомножители этого второго слагаемого, начиная с последнего, имеют следующий смысл:  $V_a/\varepsilon$  — экранированный потенциал  $V$ , который «чувствует» электрон;  $2\chi(q)$  — характеристика возмущения, определяющая плотность заряда  $\rho_{\text{эк}}$ , возникающего под действием потенциала  $V$ ; наконец,  $4\pi e^2/(\Omega q^2)$  — фурье-образ кулоновского потенциала. Из уравнения (10.13) немедленно находим

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} \chi(q). \quad (10.14)$$

<sup>1)</sup> Мы явно ввели множитель  $e^2$ , так что уравнение (10.13) записано в произвольной системе единиц.

Это выражение идентично выражению (5.9), за исключением множителя  $[1 - f(q)]$ , входящего в последнее и связанного с обменом и корреляцией.

Следующий шаг от экранирования потенциала отдельного иона (10.1) к экранированию системы псевдоионов [формулы (5.4) — (5.8)] почти тривиален, так как в линейной теории экранирования все фурье-компоненты экранируются по отдельности и результаты складываются. Однако мы подробно проследим за ходом этих рассуждений, поскольку с формулой (5.4) связан один небольшой парадокс. С одной стороны, казалось бы, однородный газ электронов не дает вклада в полный потенциал  $V(\mathbf{r})$ , кроме постоянной [см. формулу (5.4)]; с другой стороны, из уравнения Пуассона  $\nabla^2 V = -4\pi e^2 \rho$  следует, что однородная плотность  $\rho$  должна давать вклад и во вторую производную потенциала  $V$ , а не только в его среднее значение. Определим плотность заряда одного иона  $\rho^{\text{ион}}(r)$  из уравнения

$$\nabla^2 v^{\text{ион}}(r) = -4\pi e^2 \rho^{\text{ион}}(r). \quad (10.15)$$

Это уравнение, строго говоря, не имеет физического смысла, но, поскольку  $v^{\text{ион}}(r)$  есть псевдопотенциал, ему соответствует полный заряд  $ze$ . Если ионы помещены в однородный газ электронов, то полная плотность заряда есть

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{z}{g} + \sum_I \rho^{\text{ион}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|). \quad (10.16)$$

Фурье-компонента функции  $\sum_I \rho^{\text{ион}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|)$  при  $g \neq 0$  есть  $S(g)\rho^{\text{ион}}(g)^1$ ; где  $\rho^{\text{ион}}(g)$  — фурье-образ  $\rho^{\text{ион}}(r)$ . Таким образом, уравнение (10.16) принимает вид

$$\rho(\mathbf{r}) = 0 + \sum_g' S(g)\rho^{\text{ион}}(g) \exp(ig \cdot \mathbf{r}). \quad (10.17)$$

Мы здесь оставили слагаемое 0, дабы указать, что компонента с  $g = 0$ , т. е. среднее значение плотности заряда, обращается в нуль вследствие условия электрической нейтральности. Потенциал, соответствующий плотности заряда (10.17), найдем, подставляя это выражение в уравнение Пуассона:

$$-g^2 V(g) = -4\pi e^2 \rho(g). \quad (10.18)$$

Аналогичным образом связаны между собой величина  $v^{\text{ион}}(g)$  и плотность заряда  $\rho^{\text{ион}}(g)$ . Отметим, что уравнение (10.18) не определяет нулевую фурье-компоненту потенциала  $V(0)$ . Таким образом, потенциал, соответствующий плотности заряда (10.17), определяется следующим выражением:

$$V(\mathbf{r}) = \text{const} + \sum_g' S(g) v^{\text{ион}}(g) \exp(ig \cdot \mathbf{r}). \quad (10.19)$$

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 315.

Выражение (10.19) идентично (5.4). Экранированный потенциал (5.7) теперь определяется из линейной теории экранирования, как уже было отмечено. Заметим, что постоянные в выражениях (5.4) и (5.7) не равны друг другу и ни одну из них нельзя определить без конкретизации граничных условий на поверхности металла.

Прежде чем включать эффекты *обмена и корреляции* в расчет экранирования, удобно несколько отвлечься от последней проблемы и рассмотреть эти эффекты в целом. Учет обмена и корреляции всегда составлял большую проблему при вычислении энергий связи и возбуждения в молекулах, однако наш случай значительно проще, так как мы исследуем возмущение в газе свободных электронов и можем использовать некоторые очень мощные методы теории многих тел. [Мы используем термин «газ свободных электронов» не в смысле отсутствия кулоновского взаимодействия или пренебрежения им, а в смысле пренебрежения — для начала — влиянием периодического потенциала решетки. Такая модель невозмущенного «железа» была нашей отправной точкой при рассмотрении энергии сцепления в § 4 и 5 и при определении функции  $\epsilon(q)$ .] В результате наше исследование проблемы обмена и корреляции окажется более полным, чем любой подобный расчет для молекул, кроме вычисления сильного конфигурационного взаимодействия в очень маленьких молекулах. В настоящее время неточности в расчете, связанные с обменом и корреляцией, меньше, чем неточность определения самого псевдопотенциала. То же можно сказать и о самосогласовании. Может показаться удивительным тот факт, что мы столь легко отбрасываем проблемы самосогласования и корреляции, которые были настоящим пугалом при расчетах энергии химической связи. Дело в том, что при расчете атомных свойств по методу Хартри или Хартри — Фока условие самосогласования для внешних электронов достигается очень медленно (а может, и вовсе не достигается, если не предпринять специальных мер!). Медленность сходимости связана с тем, что изменение потенциала приводит к изменению положения энергетического уровня и, следовательно, к изменению экспоненциального хвоста волновой функции, а с ней и плотности заряда и, наконец, самого потенциала. В этом смысле граница атома или молекулы подвижна — она изменяется в процессе расчета. Напротив, в твердом теле электроны замкнуты в жестких границах. Имеется очевидное первое приближение для распределения электронов: однородное. В одной атомной ячейке данных размеров находится точно  $z$  электронов и число их не изменяется при изменении потенциала; пользуясь уравнением Пуассона (10.18), можно показать, что лишь очень значительное перераспределение заряда внутри ячейки приведет к заметному изменению потенциала. Наличие границы у изолиро-

ванного атома или молекулы усложняет и расчет корреляции электронов в этих случаях по сравнению с твердым телом. Действительно, на границе электронная плотность спадает до нуля, и энергия кулоновского взаимодействия  $e^2/r_s$  уменьшается при этом менее быстро, чем энергия Ферми  $1/2 k_F^2$ . Соответственно эффект корреляции становится относительно все более и более заметным. Еще одно важное обстоятельство состоит в том, что исторически методика функций Грина для исследования проблемы многих тел была создана физиками, в то время как химики до недавнего времени концентрировали свои усилия на выполнении все более и более громоздких расчетов конфигурационного взаимодействия.

Прежде всего необходимо выделить вклад обмена и корреляции в полную энергию кристалла  $U$  и в закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$ . Представления о пространстве волновых векторов  $\mathbf{k}$  и о законе дисперсии  $E(\mathbf{k})$  обычно связывают с движением одной независимой частицы (электрона); фактически, однако, они сохраняют смысл и в случае электронного газа со взаимодействием. При этом  $E(\mathbf{k})$  есть закон дисперсии квазичастицы в смысле Ландау<sup>1)</sup> (фиг. 38); функция  $E(k)$  определяется как спектр собственных значений квазиодноэлектронного уравнения Шредингера<sup>2)</sup>

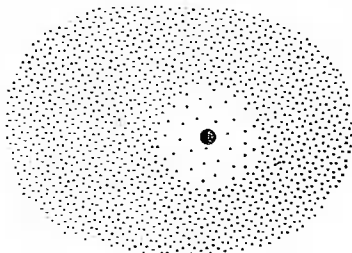
$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n + V_H + \Sigma \right) \psi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}. \quad (10.20)$$

Здесь  $V_n$  — потенциал ядра и других «внешних» зарядов,  $V_H$  — электростатический хартриевский потенциал электронного облака, а массовый оператор  $\Sigma$  можно рассматривать как потенциал обменной и корреляционной дырки, окружающей электрон (фиг. 38). Все трудности, связанные с учетом корреляции электронов, заключены в нелокальном и зависящем от энергии операторе  $\Sigma$ . Он, однако, точно определен в теории многих тел, где разработаны весьма уточненные методы для приближенного расчета его [91]. На поверхности сферы Ферми энергия квазичастицы  $E(\mathbf{k})$  вещественна, но в других областях  $\mathbf{k}$ -пространства она имеет мнимую часть, определяющую время жизни квазичастицы. Благодаря конечности времени жизни квазичастицы щели в

<sup>1)</sup> Мы будем скорее следовать более ранней работе Шэма [11], чем позднему формализму Кона и Шэма [90]. Последний имеет менее прямое отношение к теории Ландау и к запрещенным зонам в энергетическом спектре. Более полный обзор теории Ландау можно найти в статье Хейне [26] (гл. 1) и в работах [91—93].

<sup>2)</sup> Вывод уравнения (10.20) можно найти в работе [91] [см. там формулы (13.10) и (33.1) и § 22]. См., кроме того, работу [94]. Это уравнение применимо к атомам, молекулам и изоляторам (см. § 36 в работе [91]). В советской литературе уравнение (10.20) часто называют эффективным уравнением Шредингера [95]. Впервые оно было получено в работе [96]. — *Прим. ред.*

энергетическом спектре несколько замазываются, однако в интересующей нас области энергий вблизи энергии Ферми  $E_F$  этот эффект слишком мал, чтобы его надо было учитывать; во всяком случае он вряд ли заметно влияет на полную энергию системы, расчет которой и составляет основную нашу задачу.



Фиг. 38. Квазичастица Ландау, состоящая из одного электрона (черный кружок) и окружающей его области с пониженной электронной плотностью (обменная и корреляционная дырка).

Если в общем уравнении (10.20) слагаемое  $\Sigma$  есть оператор сложного вида, то для свободного электронного газа  $\Sigma(k)$  — просто добавочное слагаемое в выражении для энергии квазичастицы

$$E(k) = \frac{1}{2} k^2 + \Sigma(k). \quad (10.21)$$

Величину  $\Sigma(k)$  можно разделить на две части: обменную  $\Sigma_{об}(k)$  и корреляционную  $\Sigma_{кор}(k)$ , но это не принесет нам никакой пользы. В теории многих тел нет какого-либо основания для такого подразделения, поскольку внешняя часть обменной и корреляционной дырки связана только с корреляцией, в то время как обмен дает вклад только экранированное ближкодействие между электронами [97]. На практике, если рассчитывать  $\Sigma_{об}(k)$  из уравнений Хартри — Фока с «голым» кулоновским взаимодействием, обнаружится, что обменная часть  $\Sigma_{об}(k)$  сильно зависит от волнового вектора  $k$  и имеет бесконечную производную по  $k$  при  $k = k_F$ . Однако такое поведение нефизично.

Полное выражение для  $\Sigma(k)$  почти постоянно при изменении энергии от дна зоны до почти удвоенного значения энергии Ферми<sup>1)</sup>. Таким образом, полная ширина зоны<sup>2)</sup> почти не отли-

1) См. фиг. 43 и 44 в работе [91].

2) См. табл. IV в работе [91].

чается от своего зоммерфельдовского значения  $E_{F0} = \frac{1}{2}k_F^2$ ; вклад от производной  $(d\Sigma/dk)_F$  в скорость или в «эффективную массу» на поверхности Ферми для электронного газа в области  $2,0 \leq r_s \leq 3,0$ <sup>1)</sup>, т. е. почти для всех элементов периодической таблицы<sup>2)</sup>, составляет менее 5%. Фактически в этой области значений  $r_s$  рассматриваемые поправки к скорости и к эффективной массе столь малы, что различные вычисления [91, 98, 99] дают для них разные знаки. Мы будем полностью пренебрегать этими поправками. Вклад от обмена и корреляции  $U_{об, кор}$  в *полную энергию* кристалла (в атомных единицах)<sup>3)</sup> можно записать как сумму обменной энергии  $0,458/r_s$  в приближении Хартри — Фока и корреляционной энергии  $U_{кор}$ :

$$U_{об, кор} = \frac{0,458}{r_s} + U_{кор}. \quad (10.22)$$

В таком разбиении тоже нет особого физического смысла, однако в данном случае оно удобно, так как корреляционная энергия  $U_{кор}$  слабо зависит от расстояния  $r_s$ . Обзор работ по вычислению корреляционной энергии  $U_{кор}$  можно найти в статье [91]<sup>4)</sup>, таблица интерполированных значений  $U_{кор}$  составлена Анималу и Хейне [33]. Формула для  $U_{кор}$  (в атомных единицах) имеет вид [100]:

$$U_{кор} \approx -0,0575 + 0,0155 \ln r_s. \quad (10.23)^5$$

Все данные о корреляционной энергии совпадают в пределах 0,005 ат. ед. и имеют достаточно надежную абсолютную точность. Между энергией  $U_{об, кор}$  и значением  $\Sigma(k_F)$  на поверхности Ферми существует следующее соотношение:

$$\Sigma(k_F) = \frac{d}{d\rho}(\rho U_{об, кор}); \quad (10.24)$$

здесь  $\rho$  — электронная плотность. Согласно равенству (10.24), при добавлении одного электрона на уровень Ферми полная энергия системы увеличивается на величину

$$E_F = \frac{1}{2}k_F^2 + \Sigma(k_F). \quad (10.25)$$

<sup>1)</sup> Как и в § 4, под  $r_s$  мы понимаем радиус сферы, содержащей в среднем один электрон.

<sup>2)</sup> См. табл. VII в работе [91].

<sup>3)</sup> См. примечание 2 на стр. 300.

<sup>4)</sup> См. в ней фиг. 13.

<sup>5)</sup> Формула (10.23) справедлива, строго говоря, лишь в «приближении высокой плотности», когда  $r_s \gg 1$ . — Прим. ред.

Поскольку, как мы уже видели,  $\Sigma(k)$  почти не зависит от волнового вектора  $k$  внутри занятой части зоны, мы будем писать

$$\Sigma(k) \approx \Sigma(k_F). \quad (10.26)$$

Теперь мы можем учесть эффекты обмена и корреляции при расчете экранирования (10.1)–(10.14). Следуя теории [11, 12], равенства (10.1)–(10.12) можно переписать в прежнем виде, за исключением определения (10.5) результирующего потенциала  $V$ , действующего на электрон. Экранирование приложенного потенциала  $V_a$  означает, что где-то накапливается дополнительный заряд [как это описывается выражениями (10.8)–(10.10)], и электрон, помимо приложенного потенциала  $V_a$  и потенциала Хартри  $V_H$ , «чувствует» еще дополнительный потенциал [101]  $\Delta\Sigma$ , связанный с обменом и корреляцией электронов, участвующих в экранировании. Учтя в уравнение (10.20), можно написать

$$V = V_a + V_H + \Delta\Sigma. \quad (10.27)$$

В линейном приближении величина  $\Delta\Sigma$  пропорциональна плотности экранирующего заряда  $\rho_{\text{эк}}$ , и проще всего предположить, что коэффициент пропорциональности есть среднее значение энергии взаимодействия  $I(q)$  между данным электроном и остальными электронами. Это предположение мы обсудим далее более критически. Таким образом, вместо кулоновского потенциала  $4\pi e^2/q^2$ , фигурирующего в выражении (10.12), имеем

$$\Delta\Sigma = I(q) \rho_{\text{эк}}. \quad (10.28)$$

Пользуясь формулой (10.27), получаем теперь выражение, аналогичное (10.13):

$$\frac{V_a}{\epsilon_e(q)} = V_a + \frac{2}{\Omega} [C(q) + I(q)] \chi(q) \frac{V_a}{\epsilon_e(q)}, \quad (10.29)$$

где для краткости кулоновский потенциал обозначим через  $C(q)$ :

$$C(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad (10.30)$$

а диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$  приписан индекс  $e$ , дабы подчеркнуть, что величина

$$\frac{V_a}{\epsilon_e(q)} = V, \quad (10.31a)$$

$$\frac{V_a}{\epsilon_e(q)} = V_a + V_H + \Delta\Sigma \quad (10.31b)$$

есть эффективная потенциальная энергия электрона с учетом обмена и корреляции. Введем обозначение

$$I(q) = -f(q) \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad (10.32)$$

где  $-f(q)$  — некоторый множитель. Перегруппировывая слагаемые в выражении (10.29), находим вместо (10.14) следующую формулу для диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_e(q) = 1 - 2\Omega^{-1} C(q) [1 - f(q)] \chi(q). \quad (10.33)$$

Этот результат идентичен формуле (5.9) для  $\epsilon(q)$ . Соотношения (10.31) и (10.33) определяют потенциал в одноэлектронном уравнении Шредингера (10.20), а следовательно, и щели в энергетическом спектре. В данном контексте экранированный потенциал  $V_a/\epsilon_e(q)$  играет роль экранированного псевдопотенциала (см. § 5):

$$V(g) = S(g) v(g) = \frac{S(g) v^{\text{ион}}(g)}{\epsilon(g)}, \quad (10.34)$$

и мы можем отождествить вычисленную выше диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_e(q)$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(q)$ , введенной в § 5. Вычислим теперь энергию  $U_{bs}$  электронного газа, связанную с потенциалом ионов  $V_a$ . Первос приближение, как и в случае (5.11), дает

$$2 \left[ \frac{V_a}{\epsilon_e(q)} \right]^2 \chi(q). \quad (10.35)$$

Множитель 2 возник благодаря учету комплексно сопряженных членов в формуле (10.1). Из полученного результата надо вычесть энергию однократного электрон-электронного взаимодействия (энергию Хартри, энергию обмена и т. д.), как это ясно видно из уравнений Хартри — Фока. Последняя [для членов с волновыми векторами  $q$  и  $-q$  в формуле (5.12)] определяется следующим выражением:

$$\Omega \rho_{\text{эк}}(V_H + \Delta\Sigma) = \Omega 2 \frac{V}{\Omega} \chi \left[ \frac{V_a}{\epsilon_e} - V_a \right], \quad (10.36a)$$

или

$$\Omega \rho_{\text{эк}}(V_H + \Delta\Sigma) = 2 \left( \frac{V_a}{\epsilon_e} \right)^2 \chi (1 - \epsilon_e). \quad (10.36b)$$

Здесь использованы соотношения (10.10) и (10.31). Вычитая (10.36) из (10.35), находим

$$U_{bs} = 2 \left[ \frac{V_a}{\epsilon_e(q)} \right]^2 \chi(q) \epsilon_e(q), \quad (10.37)$$

что в точности совпадает с формулой (5.17). Следовательно, полученные в § 5 результаты относительно энергии  $U_{bs}$  и характеристической функции зонной структуры  $\Phi_{bs}$  остаются в силе и в рамках нашей обобщенной схемы самосогласованного поля, коль скоро мы отождествили диэлектрическую проницаемость из

§ 5 [формула (5.9)] с величиной  $\epsilon_a(q)$ , вычисленной в данном параграфе [формула (10.33)]. Заметим, что формулу (10.37) можно привести к более простому виду:

$$U_{bs} = 2V(q) V_a(q) \chi(q). \quad (10.38)$$

Следует отметить, что столь удобное соотношение между формулами (10.35) и (10.36) не случайно и сохраняется при несколько более сложной, чем (10.31а), связи между нелокальными потенциалами  $V$  и  $V_a$ . Общий вклад в одноэлектронную энергию, связанный со щелью в зонной структуре  $2|V|$ , всегда имеет вид

$$2V^2\chi. \quad (10.39)$$

Аналогично экранирующий заряд  $\rho_{\text{эк}}$  в формуле (10.36а) связан с полным потенциалом  $V$ , в то время как второй множитель в (10.36а) по определению есть эффективный потенциал  $V - V_a$ , создаваемый электронами (с учетом обмена). Таким образом, формула (10.36) всегда имеет вид

$$2(V\chi)(V - V_a). \quad (10.40)$$

Вычитая (10.40) из (10.39), получаем формулу (10.38), причем без использования соотношения (10.31а).

Наш подход, хотя в нем и были учтены многочастичные эффекты, остается все же в значительной степени одноэлектронным по своему характеру. Соответственно могут возникнуть сомнения в правильности результата (10.37) при оценке его с позиций теории многих тел. В связи с этим имеет смысл испробовать альтернативный подход к данной задаче, предложенный в работах [7, 11, 12] и Пайнсом<sup>1)</sup>. В обычной электростатике два заряда  $Q_1$  и  $Q_2$ , расположенные на расстоянии  $r$  друг от друга в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , обладают потенциальной энергией взаимодействия  $Q_1Q_2/(\epsilon r)$ . Это утверждение есть определение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , коль скоро среда линейна. С другой стороны, ту же энергию можно записать в виде  $Q_2V_1(r)$ , где  $V_1(r)$  — потенциал, создаваемый зарядом  $Q_1$ . Подчеркнем, что величина  $V_1$  определяется как потенциал, действующий на пробный заряд  $Q_2$ ; по этой причине мы снабдим соответствующую диэлектрическую проницаемость индексом  $p$  («протон» в отличие от «электрона»), т. е. будем писать  $\epsilon_p$ . Далее мы можем точно определить полную энергию системы, если среда линейна, т. е. если можно ограничиться членами до второго порядка по потенциалу пробных зарядов. Если плотность внесенных зарядов есть

$$Q(e^{iq\cdot r} + e^{-iq\cdot r}), \quad (10.41)$$

<sup>1)</sup> D. Pines, частное сообщение, 1966.

то энергия записывается в виде

$$\frac{N\Omega Q^2 C(q)}{\epsilon_p(q)} = N \left( \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \right)^{-1} \frac{V_a^2}{\epsilon_p(q)}. \quad (10.42)$$

В формуле (10.42) мы выразили энергию через потенциал  $V_a$ , созданный зарядом (10.41). В терминах § 5 энергия неэкранированного взаимодействия, отвечающая случаю  $\epsilon_p = 1$ , есть не что иное, как энергия Эвальда. Энергия зонной структуры  $U_{bs}$  получается вычитанием энергии Эвальда из выражения (10.42) с последующим делением на число атомов  $N$  (чтобы получить энергию в расчете на один атом):

$$U_{bs} = \Omega [C(q)]^{-1} V_a^2 [\epsilon_p^{-1}(q) - 1]. \quad (10.43)$$

Чтобы сравнить этот результат с формулой (10.37), надо вычислить диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_p(q)$ . Используя соотношение (10.27), находим, что на пробный заряд протона действует потенциал  $V_a + V_H$ , но не потенциал  $\Delta\Sigma$ , поскольку обмен с электронным газом в данном случае отсутствует:

$$\frac{V_a}{\epsilon_p(q)} = V_a + V_H = V_a + \frac{2}{\Omega} C(q) \chi(q) \frac{V_a}{\epsilon_e(q)}. \quad (10.44)$$

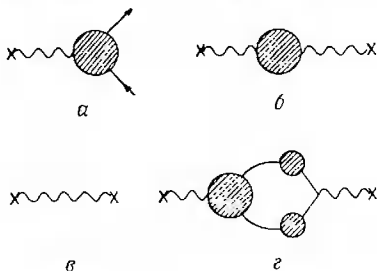
Отметим, что в левой части (10.44) стоит диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_p$ , а в правой  $\epsilon_e$ . Выражение (10.44) можно переписать в виде

$$\frac{1}{\epsilon_p} - 1 = \frac{2C\chi}{\Omega\epsilon_e}, \quad (10.45)$$

где мы для краткости опустили аргумент  $q$ . Видно теперь, что выражение (10.43), справедливое с точностью до второго порядка по приложенному потенциалу  $V_a$ , совпадает с выражением (10.37) [или (10.38)] и, следовательно, подтверждается правильность формул, выведенных в § 5 и в рамках нашего обобщенного метода самосогласованного поля [10]. Важная особенность формулы (10.45) состоит в том, что обмен и корреляция влияют только на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_e(q)$ : в числителе правой части нет никакого поправочного множителя. В кристаллах с достаточно плотной упаковкой диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_e(q)$  уменьшается примерно до 1,1—1,2 уже для первых векторов обратной решетки, причем средняя энергия взаимодействия  $I(q)$  ответственна примерно за  $1/3$  разницы между этим значением и единицей ( $\epsilon_e - 1 \approx 0,1 \div 0,2$ ). Этим и объясняется малость поправок, хотя они увеличиваются при меньших значениях волнового вектора  $q$ , что, например, видно из фоновых спектров [19, 85]<sup>1)</sup>. Естественно, уместно спросить: обладает

<sup>1)</sup> См. § 16 статьи II.

ли общностью вывод об отсутствии поправочных членов в числителе правой части (10.45)? Вообще говоря, ответ должен быть отрицательным. Тем не менее близкий аналог формулы (10.45) можно обнаружить и в точной теории многих тел. Следуя рассуждениям Хейне и др. [102], определим  $\epsilon_e^{-1}$  как сумму всех диаграмм типа показанной на фиг. 39, а с исключенными собственно



Фиг. 39. Диаграммы теории возмущений.  
Крестиком обозначен внесенный внешний заряд.

энергетическими вставками на входящих и выходящих электронных линиях. Обычно такая диаграмма называется вершинной поправкой. В обозначениях книги [92] имеем

$$\epsilon_e^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E) = (z_{\mathbf{k}} z_{\mathbf{k} + \mathbf{q}})^{1/2} \Lambda_1^{\infty}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E). \quad (10.46)$$

Диаграммы, определяющие истинную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_p^{-1}(q)$ , относятся к типу, показанному на фиг. 39, б. Все взаимодействия, кроме «затравочного» (фиг. 39, в), можно представить в общем виде, изображенном на фиг. 39, г; складывая их, мы получаем искомое общее соотношение

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_p(q)} - 1 &= \int \int \Lambda_1^{\infty}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E) G(\mathbf{k}, E) G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, E) C(q) d\mathbf{k} dE = \\ &= C(q) \int \int \epsilon_e^{-1}(z_{\mathbf{k}} z_{\mathbf{k} + \mathbf{q}})^{-1/2} G(\mathbf{k}, E) G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, E) d\mathbf{k} dE. \end{aligned} \quad (10.47)$$

Чтобы проследить, как это равенство приближенно сводится к соотношению (10.45), запишем гриновскую функцию  $G(\mathbf{k}, E)$  в виде

$$G(\mathbf{k}, E) = \frac{z_{\mathbf{k}}}{E - \bar{E}(\mathbf{k})} + \text{Члены порядка } 1 - z. \quad (10.48)$$

Если пренебречь зависимостью обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_e^{-1}$  от энергии  $E$  и от импульса  $k$ , то после интегрирования по энергии под знаком интеграла по импульсу в правой части (10.47) останется выражение

$$z^2 [E(k) - E(k + q)]^{-1}.$$

Последнее после интегрирования по  $k$  дает в точности величину  $2\chi(q)$  [см. (5.10)], если только выполняется приближенное равенство

$$\Sigma(k) \approx \Sigma(k_F).$$

Один из множителей  $z$  сократится с  $(zz)^{-1/2}$  в соотношении (10.47). Если в окончательном выражении отбросить члены первого порядка по  $1 - z$  (где  $z < 1$ ), результат (10.47) сведется к ранее полученному выражению (10.45) для диэлектрической проницаемости  $\epsilon_p$ . Следовательно, можно надеяться, что ошибка в определении *вида* правой части (10.45) не превосходит 10%. Устремляя импульс  $q$  к нулю ( $q \rightarrow 0$ ), можно проверить это утверждение непосредственным точным вычислением  $\epsilon_p$  и  $\epsilon_e$  в рамках теории многих тел. Левая часть выражения (10.45) при стремлении импульса к нулю стремится к  $-1$ . С другой стороны, правую часть этого выражения можно записать в виде

$$\frac{2\chi}{z} \left( \frac{C}{\Omega/z} - \frac{1}{\epsilon_e} \right). \quad (10.49)$$

Предел первого сомножителя при  $q \rightarrow 0$  можно найти с помощью формулы (5.106), а предел второго сомножителя, если импульс  $k$  лежит на поверхности Ферми, есть не что иное, как фермиевская скорость  $v$  ( $q \rightarrow 0$ ), вычисленная в работе [102]<sup>1)</sup>. Окончательно мы получаем

$$-\frac{(v/3E_{F0})^{-1}}{n(E_F)}, \quad (10.50)$$

где  $n(E_F)$  — истинная плотность состояний на сфере Ферми (с учетом многочастичных эффектов). Как уже было замечено в связи с соотношением (10.26), поправка к плотности состояний  $n(E_F)$  за счет этих эффектов столь мала, что даже ее знак остается под вопросом; таким образом, отношение (10.50) практически стремится к  $-1$ , т. е. к тому же пределу, что и левая часть соотношения (10.47).

<sup>1)</sup> См. в ней формулы (24) — (29).

Теперь, обосновав используемый нами формализм, *вернемся к рассмотрению функций*  $I(q)$  *и*  $f(q)$ <sup>1)</sup>, *фигурирующих в формуле (10.32). В соответствии с самим определением (10.32) величина*  $I(q)$  *отрицательна. Основной вклад в*  $I(q)$  *дает обменное взаимодействие, которое в формуле (10.29) вычитается из прямого кулоновского. В случае когда экранирующему электрону с импульсом*  $k$  *передан импульс*  $q$ , *матричный элемент энергии обменного взаимодействия имеет вид*

$$\frac{4\pi e^2}{|q - k|^2} \quad (10.51)$$

Хаббард [24] предположил, что среднее значение выражения (10.51) для импульсов  $k < k_F$  приближенно равно

$$\frac{4\pi e^2}{q^2 + k_F^2} \quad (10.52)$$

В работах [11, 12] была введена энергия экранированного кулоновского взаимодействия, характеризующаяся параметром экранирования  $k_s^2$ . Приняв во внимание, что обмен имеет место только между электронами с параллельными спинами, мы должны включить множитель  $1/2$  и получить окончательно

$$f(q) = \frac{\frac{1}{2} q^2}{q^2 + k_F^2 + k_s^2} \quad (10.53)$$

Это наиболее часто используемая форма записи функции  $f(q)$ . В качестве параметра экранирования  $k_s^2$  (в атомных единицах) обычно берется величина, несколько меньшая, чем получается в приближении Томаса — Ферми:

$$k_s^2 \approx \frac{2k_F}{\pi} = \frac{1}{2} (k_s^2)_{\text{Thomas-Fermi}} \quad (10.54)$$

При больших значениях импульса  $q$ , т. е. на малых расстояниях, обменное взаимодействие приводит к эффективному отталкиванию электронов с параллельными спинами. По этой причине Хаббард и предложил такую форму записи  $f(q)$ , чтобы выполнялось соотношение

$$f(q \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} \quad (10.55)$$

<sup>1)</sup> Приводимое ниже замечание было добавлено после того, как статья была закончена. В работах [103—106], появившихся совсем недавно, рассчитывались диэлектрические проницаемости  $\epsilon_p$  или  $\epsilon_e$ . Правда, окончательные результаты не были выражены через функцию  $f(q)$ , что затрудняет непосредственное сравнение с нашим результатом. Однако уже беглое рассмотрение работ [104, 105] заставляет предположить, что величина  $f(q)$  возрастала бы до максимального значения (большее  $1/2$ ) при промежуточных значениях импульса  $q$ . Наиболее полную последнюю трактовку можно найти в статье [107].

Правда, как было указано Баллентайном<sup>1)</sup>, этот результат не вполне точен; более правильное значение предела  $f(q \rightarrow \infty)$  лежит между  $1/2$  и  $1$ . Практически, однако, область больших значений импульса передачи  $q$  не представляет существенного интереса, так как там произведение  $C(q)\chi(q)$ , фигурирующее в формуле (10.33), очень мало, и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_e$  становится почти равной единице. Однако вычисление диэлектрической проницаемости  $\epsilon_p(q)$  при больших значениях  $q$  может быть полезным для оценки функции  $f(q)$  при промежуточных значениях импульса передачи  $q^2$ . Чтобы получить информацию о величине  $f(q)$ , можно рассчитать  $\epsilon_p(q)$  и затем использовать соотношение между  $\epsilon_p(q)$  и  $f(q)$ , вытекающее из формул (10.45) и (10.33):

$$[\epsilon_p(q)]^{-1} - 1 = 2\Omega^{-1}C\chi[1 - 2\Omega^{-1}C(1 - f)\chi]^{-1}. \quad (10.56)$$

Как отмечалось в связи с формулой (10.43), в левой части (10.56) стоит величина, существенно нам необходимая. В то же время правая часть (10.56) представляет собой алгебраическое выражение, эквивалентное (10.37) и (10.38) и формулам, приведенным в § 5 для энергии зонной структуры  $U_{bs}$  и характеристической функции  $\Phi_{bs}$  (которые мы в действительности и вычисляем). Таким образом, даже если соотношение (10.45) не вполне верно, мы можем использовать (10.56) как операционное определение функции  $f(q)$ . Таким путем можно точно найти явный вид  $f(q)$  при малых импульсах  $q$ . Мы имеем<sup>3)</sup>

$$[\epsilon_p(q)]^{-1} - 1 = -1 + \left[ \frac{1}{4\pi e^2} \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho U) \right] q^2 + O(q^4), \quad (10.57)$$

где  $U$  — полная энергия системы (в расчете на электрон):

$$U = \frac{3}{5} E_{FD} + U_{об. кор}, \quad (10.58)$$

а вторая производная представляет собой не что иное, как обратную величину сжимаемости. Когда пробный заряд (10.41) вносится в электронный газ, электроны движутся по направлению к нему, понижая электростатическую энергию; вместе с тем, однако, происходит и локальное сжатие электронного газа. Условие равновесия этих сил, как следует из элементарных соображений, приводит к формуле (10.57). Положим теперь

$$f(q) = a \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 + b \left( \frac{q}{k_F} \right)^4 + \dots, \quad (10.59)$$

<sup>1)</sup> L. Ballentine, частное сообщение, 1968.

<sup>2)</sup> См. примечание на стр. 368.

<sup>3)</sup> Это есть формулы (1.47) и (3.62) из работы [93].

разложим правую часть (10.56) по степеням  $q$  и сравним результат с правой частью (10.57). Получим

$$a = -\frac{k_F^2}{4\pi e^2} \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho U_{\text{об, кор}}) \right]. \quad (10.60)$$

Это есть точное соотношение. Подставляя сюда выражения (10.22) и (10.23), находим<sup>1)</sup>

$$a \approx \frac{1}{4} (1 + 0,0254r_s). \quad (10.61)$$

Точный множитель  $1/4$  связан с обменным членом. Поправка, возникшая при учете корреляции, мала, так как корреляционная энергия относительно слабо зависит от плотности электронного газа, и, следовательно, корреляция не препятствует накоплению экранирующего заряда вблизи пробного. По тем же причинам мы считаем, что коэффициент  $b$  в выражении (10.59) близок по величине к своему значению, вычисленному Ма с учетом только обмена<sup>2)</sup>:

$$b_{\text{об}} = 0,122. \quad (10.62)$$

Насколько точно функция  $f(q)$  в форме Хаббарда—Шэма (10.53) удовлетворяет этим предельным значениям? При  $r_s = 3$  формула (10.53) в пределе при  $q \rightarrow 0$  дает почти правильное значение (10.61) для коэффициента  $a$ ; однако зависимость от  $r_s$  получается неверной. С другой стороны, можно, как это первоначально делал Шэм [11], определить параметр экранирования  $k_s^2$  таким образом, чтобы предел выражения (10.53) для функции  $f(q)$  приводил к формуле (10.61), и таким образом получить выражение для функции  $f(q)$  без каких-либо параметров. Однако, что бы ни предпринимать, функция  $f(q)$  в форме Хаббарда—Шэма приводит к отрицательному значению коэффициента  $b$  в разложении (10.59), в то время как правильное значение (10.62) для  $b_{\text{об}}$  положительно. Следовательно,  $f(q)$  должна возрастать с ростом  $q$  быстрее, чем это вытекает из (10.53). Шоу [85] предложил следующее выражение для функции  $f(q)$ :

$$f(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 (1 + 0,0254r_s) \right] \right\}. \quad (10.63)$$

<sup>1)</sup> В отличие от авторов работы [85] мы не считаем, что вычисления, выполненные для электронного газа большой плотности, имеют какое-либо отношение к металлам. Далее, используя в (10.59) разложение для корреляционной энергии  $U_{\text{кор}}$  газа высокой плотности [формула (5.121) из работы [93]], мы получили бы корреляционную поправку к  $a$ , отличающуюся от результата работы [85].

<sup>2)</sup> Расчет Ма содержится в статье [85].

Предельное значение (10.63) совпадает с (10.55) и приводит к (10.61) без введения в функцию  $f(q)$  дополнительных параметров. Правда, и в этой форме функция приводит к отрицательному, но меньшему, чем раньше, значению коэффициента  $b$ . Чтобы получить положительное значение  $b$ , совпадающее с (10.62), можно было бы ввести еще одну подходящую функцию в правую часть (10.63). Но все это — тонкие детали. Как уже отмечалось, конкретные расчеты не слишком чувствительны к виду функции  $f(q)$ , и многие из более ранних расчетов (и некоторые последние) были проделаны вообще без введения дополнительной функции<sup>1)</sup>. Сейчас стало ясным [19, 85]<sup>2)</sup>, что это слишком решительная мера, а учет корреляционной функции  $f(q)$  в форме (10.53) или (10.63) приводит лишь к небольшому увеличению объема численных расчетов. Клейнман [108]<sup>3)</sup> и Баллентайн<sup>4)</sup> предложили учитывать поправки за счет обмена и корреляции в несколько другой форме. Представляют интерес недавние расчеты Гробмана [110], поскольку они относятся к промежуточным значениям импульса  $q$ . В приближении Хартри — Фока с экранированным обменом был найден следующий результат<sup>5)</sup> для вектора обратной решетки  $g(110)$  в патрии:

$$\frac{\varepsilon_e^{-1} - \varepsilon_p^{-1}}{\varepsilon_e^{-1}} = 0,15 - 0,18. \quad (10.64)$$

Пользуясь формулами (10.33) и (10.45), мы получаем

$$\frac{\varepsilon_e^{-1} - \varepsilon_p^{-1}}{\varepsilon_e^{-1}} = -2\Omega^{-1}C\chi f. \quad (10.65)$$

Сравнивая выражения (10.65) и (10.64), находим  $f = 0,8 \div 1,0$ . Этот результат кажется несколько завышенным, особенно если учесть, что экранирование обмена должно, по всей вероятности, уменьшить величину  $f$ . Если же это значение  $f$  верно, то выражения (10.53) и (10.63) содержат серьезную ошибку, так как они определяют монотонно возрастающую функцию, стремящуюся к пределу  $1/2$ <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> См. книгу [25].

<sup>2)</sup> См. также § 16 в статье II.

<sup>3)</sup> См. также работу [109].

<sup>4)</sup> L. Ballentine, частное сообщение, 1968.

<sup>5)</sup> Мы не согласны с некоторыми замечаниями автора работы [110] относительно ее связи с нашими работами. Гробман (частное сообщение, 1969) теперь согласен, что его потенциал  $V$  соответствует нашему  $v^{\text{non}}/\varepsilon_e$ . Мы полагаем, что из уравнений (2.1) — (2.3) работы Гробмана следует, что его потенциал  $\bar{V}$  соответствует нашему  $v^{\text{non}}/\varepsilon_p$ . Потенциалы  $V$  и  $\bar{V}$  на фиг. 3 работы [110] приводят к значению отношения (10.64), равному 0,18, в то время как в тексте дается значение 0,15.

<sup>6)</sup> См. примечание на стр. 368.

Аналогичные вычисления были описаны в работе [111]. У нас возникли некоторые сомнения в правильности этого расчета: потенциал  $V_T$  определяется там через величину, которую мы обозначили через  $\epsilon_p$  (см. (2.4) и (3.10) из работы [111]), и там же утверждается, что именно эта величина входит в одночастичный гамильтониан ((3.2) из работы [111]), в то время как наш потенциал в гамильтониане есть  $V_{\text{вртл}}/\epsilon_s$ . Может оказаться, однако, что это семантический вопрос, зависящий от способа разделения полного гамильтониана на части.

Если принять результат Вайзера [111], то вычисленный им потенциал  $U_1$  в наших обозначениях равен  $v^{\text{ион}}/\epsilon_L$ , где  $\epsilon_L$  — функция Липпхарта: она дается формулой (10.14) или (5.9) без множителя  $(1-f)$ . Сравним окончательный результат работы [111] для энергии  $E_{\text{Hartree}} + E_{\text{кор}}$  с нашими формулами (5.17) или (10.37) для величины  $U_{bs}$  и, таким образом, определим эквивалентную функцию  $f(q)$ , которая воспроизводит результаты Вайзера. Получим

$$f = \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - 1}, \quad (10.66)$$

где

$$\alpha = \frac{F_{\text{RPA}} + F_{\text{LF}}}{F_{\text{H}}}. \quad (10.67)^1$$

Функция  $f(q)$ , определенная таким образом, достигает своего максимального значения, равного примерно 0,8 (т. е. большего  $1/2$ , как и в [110]), при  $q \approx 2k_F$ , затем она падает до отрицательных значений при  $q \gg 2,6k_F$ . Конечно, такое поведение совершенно отличается от предсказываемого формулами (10.53) и (10.63), и вопрос требует дополнительного исследования<sup>2)</sup>. К сожалению, как уже отмечалось ранее, эти эффекты сравнимы с неопределенностью в определении самого псевдопотенциала, что весьма затрудняет решающую экспериментальную проверку.

Наконец, мы должны рассмотреть обмен и корреляцию в полной системе, когда ионы помещены в электронный газ. Волновые уравнение (10.20) для одной квазичастицы содержат слагаемые

$$\Sigma_{\text{об, обол}} + \Sigma_{\text{кор, обол}} + \Sigma_{\text{об, пр}} + \Sigma_{\text{кор, пр}} \quad (10.68)$$

где индексы обозначают обмен (об) и корреляцию (кор) между электронами замкнутых оболочек (обол) и электронами проводимости (пр). Член  $\Sigma_{\text{об, кор, обол}}$  включен в ионный потенциал  $v^{\text{ион}}$ , значение которого подгоняется к наблюдаемым энергетиче-

<sup>1)</sup> Величины  $F_{\text{RPA}}$ ,  $F_{\text{H}}$ ,  $F_{\text{LF}}$ , входящие в формулу (10.67), пропорциональны вкладам в энергию электронного газа, вычисленным в приближении хаотических фаз, приближении Хартри и с учетом локального поля соответственно. — *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> См. примечание на стр. 368.

ским уровням. Для члена  $\Sigma_{об, кор, пр}$  в качестве первого приближенного значения мы берем значение, определяемое формулами (10.24) и (10.26) для свободного электронного газа. Теперь в уравнениях Хартри — Фока обменное взаимодействие различных электронов просто складывается, и, таким образом, выражение (10.68) представляется разумным. Однако корреляционные члены складывать нельзя: это видно хотя бы из факта очень слабой зависимости корреляционной энергии  $U_{кор}$  от плотности электронов. Если, имея в виду соотношение (10.24), предположить, что корреляционная часть массового оператора  $\Sigma_{кор}$  тоже насыщается (т. е. не зависит от плотности электронов), то мы получим

$$\Sigma_{кор, обол+пр} \approx \Sigma_{кор, обол} \approx \Sigma_{кор, пр} \quad (10.69)$$

При этом выражение (10.68) можно переписать в более удобном виде

$$\begin{aligned} \Sigma_{об, кор, обол+пр} &= \Sigma_{об, обол} + \Sigma_{об, пр} + \Sigma_{кор, обол+пр} \approx \\ &\approx \Sigma_{об, кор, обол} + \Sigma_{об, кор, пр} - \Sigma_{кор, пр} \end{aligned} \quad (10.70)$$

Именно такая процедура использовалась Анималу и Хейне [33]. Хотя эта схема и не безупречна [101], но все-таки она, вероятно, лучше, чем ничего. Во всяком случае на этом примере выяснена одна из некоторых неточностей в определении тонких особенностей полного потенциала; она присуща не только методам, основанным на введении псевдопотенциала. Заметим также, что роль поляризации замкнутых оболочек, иногда учитываемая с помощью потенциала, убывающего с расстоянием  $r$  пропорционально  $r^{-4}$ , эффективно принимается во внимание и в аппроксимации модельного псевдопотенциала; надо лишь должным образом подобрать параметр  $A$ . В самом широком смысле для наших целей годится потенциал любой формы, если только он правильно воспроизводит энергетические уровни или фазовые сдвиги при рассеянии на истинном потенциале. При этом наш выбор чисто кулоновского потенциала (9.26) вне сферы радиуса  $R_M$  не приводит к потере общности расчета. В металле потенциал, связанный с поляризацией замкнутой оболочки, конечно, экранируется на определенном расстоянии вместе со всеми потенциалами ионов, как это и должно быть.

## § 11. Нелокальность и приближение сферы Ферми

В § 9 мы уже определили, что имеется в виду под нелокальностью псевдопотенциала<sup>1)</sup>, а также выяснили, в каком смысле и почему псевдопотенциал является нелокальным. В данном

<sup>1)</sup> См. примечание 2 на стр. 350.

параграфе мы рассмотрим, каким образом нелокальность ионного псевдопотенциала  $v^{\text{ион}}$  повлияет на расчет экранирования и энергии зонной структуры  $U_{bs}$ , выполненный в § 10. Часто в таких расчетах используется некоторое квазилокальное приближение сферы Ферми, которое, как мы увидим, может привести к заметным ошибкам. В конце концов именно нелокальность диагональных матричных элементов псевдопотенциала приводит к понятию эффективной массы  $m_k$ .

Как было указано в § 9, матричные элементы псевдопотенциала  $\langle k+q | v^{\text{ион}} | k \rangle$  зависят теперь не только от  $q$ , но и от величины  $|k+q|$  и  $k$ . Выясним, как надо вычислять матричный элемент нелокального оператора того типа, что фигурирует в выражении (9.2):

$$f_l(r) \mathcal{P}_l, \quad (11.1)$$

где  $f_l(r)$  — некоторая произвольная функция. Проекционный оператор  $\mathcal{P}_l$  выбирает только компоненту с орбитальным квантовым числом  $l$ ,

$$4\pi i^l j_l(kr) \sum_m Y_{lm}^*(\theta_k; \phi_k) Y_{lm}(\theta; \phi), \quad (11.2)$$

из плоской волны [112]

$$\exp(ik \cdot r) = j_0(kr) + 3ij_1(kr) \cos \theta_{k,r} + \dots; \quad (11.3)$$

здесь  $Y_{lm}$  — сферическая функция;  $\theta_k, \phi_k$  — полярные углы вектора  $k$ . Поскольку функция  $f_l(r)$ , по предположению, зависит лишь от модуля  $|r|$ , свойство ортогональности сферических функций обеспечивает тот факт, что только  $l$ -я компонента плоской волны  $\exp[-i(k+q) \cdot r]$  комбинируется с функцией (11.2). Тогда формула сложения сферических функций приводит к выражению [112]

$$\begin{aligned} \langle k+q | f_l(r) \mathcal{P}_l | k \rangle &= \\ &= N^{-1} \left[ 4\pi \Omega^{-1} \int j_l(|k+q|r) f_l(r) j_l(kr) r^2 dr \right] (2l+1) P_l(\cos \theta_{k,k+q}). \end{aligned} \quad (11.4)$$

Здесь через  $P_l$  обозначен полином Лежандра, произведение  $(N\Omega)^{-1}$  связано с нормировкой, причем множитель  $N^{-1}$  обычно включают в структурный фактор, а  $\Omega^{-1}$  — в определение фурье-образа ионного потенциала  $v^{\text{ион}}(q)$  [как в формулах (5.4) и (5.5)]. Полные выражения для соответствующих интегралов в случае прямоугольной потенциальной ямы вида (9.2) можно найти в статье II [формула (6.7)].

Обратимся теперь к рассмотрению нелокального экранирования [36]. Пусть, как и в гл. 1, величина  $v$  представляет собой экранированный псевдопотенциал, соответствующий ионному

псевдопотенциалу  $v^{\text{ион}}$ , но соотношение между ними уже не имеет прежнего простого вида

$$v(q) = \frac{v^{\text{ион}}(q)}{\epsilon(q)}. \quad (11.5)$$

Вместо этого положим [ср. (10.27)]

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v^{\text{ион}} | \mathbf{k} \rangle + v^{\text{эк}}(q), \quad (11.6)$$

где  $v^{\text{эк}}(q)$  — экранирующий потенциал, включающий как потенциал Хартри  $V_{\text{H}}$ , так и корреляционный потенциал  $\Delta\Sigma$  из (10.27). Потенциал Хартри  $V_{\text{H}}$ , конечно, локализован: это есть электростатический потенциал некоторого электронного облака. Корреляционный потенциал  $\Delta\Sigma$  в принципе нелокален, как уже было отмечено в связи с формулой (10.51), но он становится локальным, если ввести, как мы обычно и делаем, усредненное значение энергии взаимодействия  $I(q)$  [формула (10.28)]. Таким образом, экранирующий потенциал  $v^{\text{эк}}$  становится локальным и зависит только от импульса передачи  $q$ . Отметим также, что полный потенциал в кристалле получается из выражения (11.6) путем умножения на структурный фактор  $S(q)$ . Хотя этот множитель удобно пока опустить, рассматривая экранирование как бы одного иона, фактически его присутствие всегда подразумевается. Действительно, возможность применения теории возмущений в значительной мере связана с ролью этого множителя (гл. 3).

Чтобы избежать слишком громоздких обозначений, определим энергию эффективного электрон-электронного взаимодействия соотношением

$$v^{\text{эл-эл}}(q) = \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} [1 - f(q)]. \quad (11.7)$$

Это есть не что иное, как уменьшенное за счет обмена поле, которое действует на один электрон со стороны другого. В соответствии с расчетом плотности экранирующего заряда по теории возмущений [см. (10.6) — (10.12)] запишем выражение (11.6) в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle &= \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v^{\text{ион}} | \mathbf{k} \rangle + v^{\text{эл-эл}}(q) N^{-1} \sum_{\mathbf{x} < k_{\text{F}}} \frac{2 \langle \mathbf{x} + \mathbf{q} | v | \mathbf{x} \rangle}{\frac{1}{2} \kappa^2 - \frac{1}{2} (\kappa + \mathbf{q})^2}. \end{aligned} \quad (11.8)$$

Это есть аналог формулы (10.29). Потенциал экранирования  $v^{\text{эк}}(q)$  представлен здесь в виде произведения фурье-образов энергии электрон-электронного взаимодействия и плотности заряда как следствие теоремы о свертке. Представив полный потенциал  $v$  в виде суммы ионного  $v^{\text{ион}}$  и экранирующего  $v^{\text{эк}}$

потенциалов, можем переписать последний член в выражении (11.8) в виде

$$v^{\text{ЭК}}(q) = 2v^{\text{ЭЛ-ЭЛ}}(q) \left\{ \left[ N^{-1} \sum'_{\kappa < k_{\text{F}}} \frac{(\kappa + q | v^{\text{ИОН}} | \kappa)}{\frac{1}{2}\kappa^2 - \frac{1}{2}(\kappa + q)^2} \right] + v^{\text{ЭК}}(q) \chi(q) \right\}. \quad (11.9)$$

Суммирование по  $\kappa$  в последнем слагаемом удалось выполнить явно, так как благодаря локальности потенциала  $v^{\text{ЭК}}(q)$  его можно было вынести за знак суммы. Перегруппировка членов в выражении (11.9) дает

$$v^{\text{ЭК}}(q) = v^{\text{ЭЛ-ЭЛ}}(q) \frac{N^{-1} \sum'_{\kappa < k_{\text{F}}} \frac{2(\kappa + q | v^{\text{ИОН}} | \kappa)}{\frac{1}{2}\kappa^2 - \frac{1}{2}(\kappa + q)^2}}{\epsilon(q)}, \quad (11.10)$$

где  $\epsilon(q)$  — та же диэлектрическая проницаемость [11, 12, 23]:

$$\epsilon(q) = 1 - 2v^{\text{ЭЛ-ЭЛ}}(q) \chi(q), \quad (11.11)$$

что и в формулах (5.9) и (10.33). Этим завершается расчет экранирования. В случае локального потенциала изолированного иона  $v^{\text{ИОН}}(q)$  равенство (11.10) принимает вид

$$v^{\text{ЭК}}(q) = \frac{v^{\text{ИОН}}(q)[1 - \epsilon(q)]}{\epsilon(q)}, \quad (11.12)$$

и из выражения (11.6) вытекает формула (11.5), что и следовало ожидать. Практически удобно подразделить незэкранированный потенциал произвольным образом на локальную и нелокальную части [36], как это делалось при записи выражений (9.2б) и (9.2в). Тогда локальная часть потенциала экранируется в соответствии с формулой (11.12), а нелокальная — по формуле (11.10). Как уже указывалось в связи с выражением (9.2в), для многих псевдопотенциалов нелокальная часть не очень велика и для первых векторов обратной решетки в плотно упакованной структуре потенциал экранирования  $v^{\text{ЭК}}$  уменьшает полный потенциал только на 10—20%. При этом неплохое приближение получается [36], если вычислять матричный элемент ионного потенциала

$$\langle k + q | v^{\text{ИОН}} | k \rangle$$

нелокальным образом, а экранирование учитывать просто по формуле (11.5). Ясно, что полностью нелокальный расчет эффекта экранирования формально выполняется столь же непосредственным путем, сколь и в локальном случае; практически, однако, это приводит в необходимости численного расчета несоб-

ственного интеграла <sup>1)</sup>, в то время как расчет по формуле (11.5) в нелокальном случае совершенно гривнален.

Аналогичный интеграл возникает и при расчете энергии зонной структуры, вычисление которой как раз и составляет основную задачу настоящей статьи. Пренебрегая членами, не зависящими от структуры, мы можем записать эту энергию как сумму энергий, вычисленных во втором порядке теории возмущений для состояний, лежащих внутри сферы Ферми, за вычетом энергии самодействия электронов — в точности так же, как и при выводе соотношений (5.11)—(5.17) и (10.35)—(10.37). Выделив снова структурный фактор  $|S(\mathbf{g})|^2$ , как и в выражениях (5.19) и (5.20), запишем выражение для энергии зонной структуры в виде

$$\Phi_{bs}(q) = N^{-1} \sum_{\mathbf{x} < k_F} \frac{\langle \mathbf{x} | v | \mathbf{x} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{x} + \mathbf{q} | v | \mathbf{x} \rangle}{\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{x} + \mathbf{q})^2} - \left( N^{-1} \sum_{\mathbf{x} < k_F} \frac{\langle \mathbf{x} + \mathbf{q} | v | \mathbf{x} \rangle}{\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{x} + \mathbf{q})^2} \right) v^{\text{эк}}(q). \quad (11.13)$$

С помощью соотношения (11.6) это можно переписать в изящной форме:

$$\Phi_{bs}(q) = N^{-1} \sum_{\mathbf{x} < k_F} \frac{\langle \mathbf{x} | v | \mathbf{x} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{x} + \mathbf{q} | v^{\text{мон}} | \mathbf{x} \rangle}{\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{x} + \mathbf{q})^2}, \quad (11.14)$$

аналогичной формуле (10.38). Легко проверить, что в случае локального потенциала выражение (11.14) сводится к (5.18). Хотя подынтегральное выражение в формуле (11.14) расходится на границах зоны Бриллюэна, интеграл все же остается конечным, так как вклады с разных сторон границы взаимно уничтожаются. Возможность использовать теорию возмущений второго порядка, несмотря на эти расходимости, будет более полно исследована в гл. 3.

Для расчета характеристической функции зонной структуры  $\Phi_{bs}(q)$  и энергии зонной структуры  $U_{bs}$  часто используется квазилокальное приближение сферы Ферми<sup>2)</sup>. Матричный элемент  $v(q)$  определяется через полный нелокальный псевдопотенциал соотношением

$$v(q) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle,$$

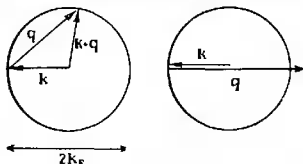
<sup>1)</sup> Практические детали обращения с подобными интегралами можно найти в работе [113]. Относящийся к этому материал можно найти также в статьях [20, 114].

<sup>2)</sup> Этот вопрос подробно обсуждается в статье II, особенно в § 2, II, 12, 14 и 21.

где

$$\begin{aligned} |k| &= |k+q| = k_F & \text{для } q < 2k_F, \\ |k| &= k_F, \quad k \parallel -q & \text{для } q > 2k_F; \end{aligned} \quad (11.15)$$

затем этот матричный элемент вставляется в выражения, полученные в § 5 для локальных потенциалов. Выбор матричного элемента иллюстрируется на фиг. 40. Это приближение эквивалентно следующему: мы точно вычисляем те члены суммы в правой части уравнения (11.14), которые имеют наибольший вес за



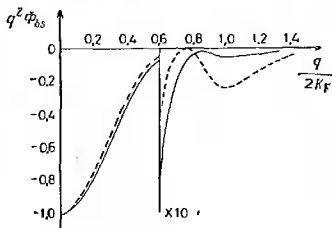
Фиг. 40. Иллюстрация выбора состояний  $k$  и  $k+q$  для оценки матричного элемента псевдопотенциала  $v(q) = \langle k+q | v | k \rangle$  в приближении сферы Ферми [см. (11.15)].

счет малости знаменателей, а остальные слагаемые рассматриваем приближенно.

Это приближение очень удобно как для качественных рассуждений, так и в вычислительном отношении, ибо как раз матричные элементы потенциала на уровне Ферми были рассчитаны Анималу [33, 37, 38] для многих элементов; им также были протабулированы характеристические функции зонной структуры, полученные в этом приближении [113]. Как было показано в статье II, при изучении поверхностей Ферми приближение сферы Ферми оправдано. Действительно, геометрические соотношения (11.15) определяют места пересечения границ зоны Бриллюэна со сферой Ферми, и это как раз те области, где наличие запрещенных зон наиболее существенно сказывается на форме поверхности Ферми. Однако, как подчеркнуто в работах [20, 83], рассмотренное приближение, вообще говоря, не годится для количественного расчета энергии зонной структуры. В самом деле, в последнем случае надо выполнять суммирование по всей области внутри сферы Ферми, и значительный вклад дадут довольно большие области в  $k$ -пространстве, далекие от областей, определенных соотношениями (11.15). Фактически вклады в интеграл (11.14) от областей, лежащих непосредственно над и под границей зоны Бриллюэна, взаимно уничтожаются — это имеет место как в теории возмущений, так и в точных расчетах. Таким образом, основной вклад в интеграл (11.14) дают области  $k$ -пространства, лежащие довольно глубоко внутри сферы Ферми. Основное следствие отсюда состоит в том, что функция  $\Phi_{bs}(q)$  более не обращается в нуль при некотором значении  $q = q_0$ , а ее минимум, лежащий выше  $q_0$ , оказывается не таким уж острым.

Это можно видеть на примере типичной кривой для алюминия, показанной на фиг. 41. Хотя в случае алюминия характеристическая функция почти обращается в нуль, нелокальность потенциала уменьшает амплитуду ее колебаний  $AB$  в области значений  $q$ , близких к  $2k_F$ , почти в 3 раза. Это замечание относится к той части характеристической функции  $\Phi_{bs}(q)$ , которая связана с эффектами, рассматриваемыми в § 4 и 6 (векторы обратной решетки не совпадают с  $q_0$ ). Следовательно, нелокальность псевдопотенциала существенна для описания названных эффектов, хотя пока

Фиг. 41. Сравнение характеристической функции  $\Phi_{bs}$ , рассчитанной в приближении сферы Ферми, с характеристической функцией  $\Phi_{bs}$ , рассчитанной в полной нелокальной теории (из работы [20]). Функция  $q^2\Phi_{bs}$  дана в единицах  $\Omega/2\pi z^*{}^2$ . За дальнейшими деталями отсылаем читателя к § 13 и 23.



еще мало известно, насколько она существенна. Парадоксально (и пока не вполне понятно), что хотя нелокальность столь значительно уменьшает амплитуду колебаний характеристической функции, как это показано на фиг. 41, тем не менее с помощью квазилокального приближения сферы Ферми были получены вполне разумные результаты для закона дисперсии фононов в алюминии [77]. Аналогичные замечания можно сделать и относительно других простых металлов. Между прочим, есть некоторые указания на то, что в случае модельного псевдопотенциала Анималу и Хейне [33] эффект нелокальности, возможно, несколько завышен [115, 116]; неизвестно, однако, относится ли это и к оптимизированной форме псевдопотенциала, предложенной Шоу [83].

Таким образом, характеристическая функция  $\Phi_{bs}(q)$ , рассчитанная в приближении сферы Ферми, дает плохое приближение для функции, вычисленной в рамках полной нелокальной теории. Недавно было высказано [117] предположение, что приближение сферы Ферми все же можно оправдать, если воспользоваться специальным преобразованием секулярного детерминанта, которое в значительной мере учитывает свойство нелокальности псевдопотенциала. Если это правильно, то, может быть, таким путем удастся разрешить указанный выше парадокс. Пока что, однако, кажется, что нам не обойтись без численного интегрирования, необходимого в полной нелокальной теории!

Возможно, в смысле учета нелокальности теорию удастся улучшить, с самого начала пользуясь эффективной массой  $m_k$  [11, 85], которая отражает зависимость диагональных компонент псевдопотенциала от волнового вектора  $k$  [45, 118]<sup>1)</sup>. Эта масса определяется соотношением

$$m_k = \left[ 1 + k^{-1} \left( \frac{\partial}{\partial k} \right) \langle k | v^{\text{ном}} | k \rangle \right]^{-1}. \quad (11.16)$$

Если величину  $m_k$  считать постоянной (скажем, вычисленной на уровне Ферми), то она появляется в качестве множителя в выражении для энергии зонной структуры всюду, где есть энергетический знаменатель. В области значений  $q$ , существенной в теории простых кристаллических структур, поправку на эффективную массу можно грубо учесть, просто умножая выражение для энергии зонной структуры на  $m_k$ , как это сделано в работе [45]. Однако, строго говоря, представление об эффективной массе надо ввести с самого начала, дабы она входила и в поправку на экранирование [118]. Может также оказаться необходимым ввести зависимость эффективной массы от волнового вектора  $k$  [118].

В заключительной части этого параграфа мы обсудим связь между предложенной здесь теорией и теорией псевдопотенциала в применении к изучению свойств поверхности Ферми. Действительно, вопрос о нелокальности имеет к этой проблеме прямое отношение. Формально теория псевдопотенциала одна и та же независимо от того, используется ли она для исследования сил сцепления или деталей закона дисперсии на поверхности Ферми. Практически, однако, акценты в этих двух областях, которые Харрисон [25] называет соответственно «атомной» и «электронной», оказываются различными, и эта разница на первый взгляд приводит к противоречию. При исследовании поверхности Ферми интерес представляет обычно влияние псевдопотенциала на небольшое количество состояний, находящихся на уровне Ферми и близких к границам запрещенных зон; очевидно, они отвечают существенно несферическим участкам поверхности Ферми. Таким образом, при полумэмпирическом подходе эффект нелокальности обычно можно игнорировать [11]; с другой сто-

<sup>1)</sup> Как было показано в статье [119], расчет эффективной массы, проделанный в § 6 работы [33], ошибочен. Отметим также, что необходимо различать вклады в среднюю эффективную массу  $m^*$  в зоне, происходящие соответственно от нелокальности и от энергетической зависимости псевдопотенциала [118, 119]. Последний вклад будет рассматриваться в следующем параграфе. В данной теории для учета всех поправок в эффективную массу нельзя просто поставить звездочки над всеми массами  $m$ . Дело в том, что энергетическая зависимость и нелокальность псевдопотенциала приводят к существенно различным эффектам.

роны, в чисто теоретическом плане можно ввести хорошее локальное приближение, выбрав подходящие матричные элементы полного нелокального потенциала в соответствии с соотношениями (11.15). (При таком подходе нелокальность диагональных матричных элементов потенциала не учитывается в расчете, однако ее можно отразить, введя эффективную массу, которая обычно не слишком сильно отличается от единицы (в атомных единицах) [II, 119].) Дальнейшее упрощение расчета при изучении свойств поверхности Ферми достигается путем исключения из теории матричных элементов, соответствующих векторам обратной решетки  $g > 2k_F$ . Прделав операцию свертки секулярного детерминанта, можно исключить эти матричные элементы, введя малые поправки к оставшимся матричным элементам. В результате модифицированные матричные элементы псевдопотенциала, соответствующие векторам обратной решетки  $g < 2k_F$ , даются выражениями [II]

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | v^{\text{сверт}} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | v | \mathbf{k} \rangle + \\ + \sum_{\mathbf{g}' > 2k_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | v | \mathbf{k} + \mathbf{g}' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{g}' | v | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g}')^2}. \quad (11.17)$$

Для простоты здесь не указана зависимость матричных элементов от энергии и опущены соответствующие структурные факторы. Процедура свертки подробно описана в статье II. Окончательная теория со «сверткой» включает поправки, зависящие от структуры и от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , как к диагональным, так и к недиагональным матричным элементам псевдопотенциала. Обычно, однако, имеют дело только с одной определенной структурой, а эффекты, связанные с зависимостью матричных элементов потенциала от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , не заметны по причине, указанной выше. Соответственно обе поправки оказываются просто константами, и теория в упрощенном ее варианте выглядит вполне разумной. Совсем иначе, однако, обстоит дело при вычислении энергий зонной структуры. Необходимость интегрировать по всем занятым состояниям означает, что нелокальность *играет* важную роль; к тому же мы не можем использовать теорию в «свернутой» ее форме, не приняв во внимание, что поправочные члены к «свернутому» потенциалу зависят от волнового вектора и от структуры вещества. Соответственно использование процедуры свертки мало что дает в смысле простоты или практического удобства по сравнению с обычным методом, когда суммирование по всем более удаленным векторам обратной решетки выполняется непосредственно. Итак, фактически нет никакого противоречия между двумя внешне не согласующимися друг с другом утверждениями. Первое из них связано с полуэмпирическим подходом к изучению поверхности Ферми и

состоит в том, что в указанной задаче модель локального псевдопотенциала достаточно хороша, а векторы обратной решетки, превышающие  $2k_F$ , не играют роли. Второе утверждение (см. статью II) состоит в том, что при сравнении энергий зонной структуры надо использовать целокальную теорию с учетом всех векторов обратной решетки, по крайней мере вплоть до  $4k_F$ .

## § 12. Энергетическая зависимость и ортогонализационная дырка

В предыдущем параграфе мы не обращали внимания на следующие два аспекта теории псевдопотенциала, которые, если их учесть, приводят к малым, но важным поправкам. Во-первых, не был учтен тот факт, что псевдопотенциал зависит от энергии. Во-вторых, в расчетах использовалась плотность заряда, вычисленная методом псевдопотенциала. Она отличается от истинной плотности заряда, и в расчет необходимо ввести соответствующую поправку.

Согласно рецепту § 9, псевдопотенциал строится так, чтобы, подставив его в уравнение Шредингера, мы получили волновые функции, правильные (с точностью до нормировки) во всем пространстве, кроме областей, непосредственно прилегающих к каждому иону ( $r < R_M$ ). В каждой такой области (или даже в меньшей, определяемой условием  $r < R_C$ ) истинные волновые функции обычно осциллируют, поскольку они должны быть ортогональны к волновым функциям заполненных оболочек (последние функции практически отличны от нуля только в этой области). Вся суть теории псевдопотенциала<sup>1)</sup> состоит в том, что псевдволновые функции не содержат таких осцилляций и что большая кинетическая энергия, связанная с осцилляциями истинной волновой функции, преобразуется в «псевдопотенциальную». Это и приводит к уже знакомой нам «компенсации» глубокой потенциальной ямы в области атомного остова и к замене истинного потенциала на слабый псевдопотенциал.

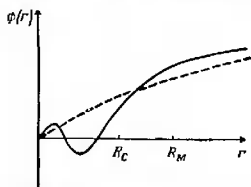
Соотношение между истинной и псевдволновой функциями иллюстрируется на фиг. 42. Заметим, что с точностью до постоянного нормирующего множителя истинная и псевдволновая функции совпадают друг с другом в области вне атомного остова. Это означает, что полная плотность заряда в одной атомной ячейке металла ведет себя так, как показано на фиг. 43. Пунктирная линия там изображает однородную плотность заряда, приближенно рассчитанную методом псевдопотенциала. Истин-

<sup>1)</sup> Это положение недавно было подвергнуто сомнению в работе [89], где приводится обоснование теории псевдопотенциала, независимое от вопроса о сглаживании волновых функций. См. также [120].

ная плотность заряда в области, занятой остовом, уменьшена [41]. Об этом говорят как о наличии «ортогонализационной дырки», образование которой компенсируется увеличением плотности заряда во внешней области. Обозначим через  $z\alpha$  величину заряда, вытолкнутого из области внутренних оболочек (эту величину мы сейчас определим более точно). Очевидно,

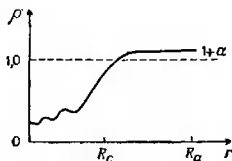
$$\alpha \leq \left(\frac{R_c}{R_a}\right)^3. \quad (12.1)$$

Видим, что благодаря малости атомного остова по сравнению с атомной ячейкой рассматриваемый эффект не очень велик; типичное значение правой части (12.1) составляет 0,1. По этой



Фиг. 42. Схематическое изображение радиальной части типичной волновой функции  $\phi(r)$  в области «сердцевинки» иона (сплошная кривая) и соответствующей псевдopotенциальной функции (пунктирная кривая).

Нормировка в обоих случаях одна и та же.



Фиг. 43. Схематическое изображение плотности заряда электронов проводимости в металле.

Плотность  $\rho$  дана в единицах  $z/\Omega$ . Видно уменьшение плотности в области «сердцевинки» иона, которое компенсируется соответствующим увеличением плотности во внешней области.

причине в ранних расчетах [33] величина  $\alpha$  только грубо оценивалась из неравенства (12.1). Однако в работе [41] было показано, что выталкивание истинных волновых функций из области атомного остова математически связано с энергетической зависимостью псевдопотенциала; поскольку последнюю можно определить по способу, описанному в § 9, параметр  $\alpha$  можно рассчитать [41]. Определим параметр  $z\alpha$  выражением

$$z\alpha = N^{-1} \sum_{E(k) < E_F} \int d\tau (\phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) - \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r})). \quad (12.2)$$

Здесь через  $\phi$  и  $\psi$  обозначены псевдopotенциальная и истинная волновые функции. Они предполагаются одинаковыми в области вне замкнутых оболочек, причем истинная волновая функция нормирована на единицу в пределах атомной ячейки. Пользуясь этим выражением, можно показать [1, 41], что в илшем

порядке теории возмущений величина  $\alpha$  дается выражением

$$\alpha = 3k_F^{-3} \int^{k_F} dk k^2 \left[ \frac{\partial}{\partial E} \langle \mathbf{k} | v^{\text{non}}(E) | \mathbf{k} \rangle \right]_{E=E_k}. \quad (12.3)$$

Если определить эффективную массу  $m_E$  соотношением [II, 118, 119]

$$m_E = 1 - \frac{\partial}{\partial E} \langle \mathbf{k} | v^{\text{non}}(E) | \mathbf{k} \rangle \quad (12.4)$$

и считать ее постоянной (скажем, равной своему значению на уровне Ферми), то соотношение (12.3) примет еще более простой вид:

$$\alpha = 1 - m_E. \quad (12.5)$$

Отметим, что эффективная масса  $m_E$  есть мера уширения энергетических зон, связанного с энергетической зависимостью диагональных компонент псевдопотенциала. Нелокальность (зависимость от волнового вектора  $\mathbf{k}$ ) приводит к аналогичной эффективной массе  $m_k$ , определенной в предыдущем параграфе. Полную среднюю эффективную массу можно определить соотношением [II, 118, 119]

$$m^* = m_E m_k. \quad (12.6)$$

Вычислив величину  $\alpha$  из соотношения (12.2) или каким-либо другим образом, можно приближенно представить разность между истинной плотностью заряда и плотностью заряда, рассчитанной методом псевдопотенциала, как положительный заряд  $z\alpha$ , однородно размазанный по атомному остову  $r < R_c$ , и однородный компенсирующий фон во внешней области  $r > R_c$ . Удобно включить потенциал, связанный с этой разностью, в *голый* псевдопотенциал. Тогда самосогласованный расчет можно проводить так же, как и раньше, только при оценке поправочных членов, связанных с двойным суммированием энергии электрон-электронного взаимодействия, вычисленную плотность заряда надо исправить, как указано выше. Однако благодаря непосредственной связи (12.3) между наличием ортогонализационной дырки и энергетической зависимостью псевдопотенциала было бы непоследовательно учитывать поправки, связанные с первым фактором, не принимая в то же время во внимание второй. К нему мы сейчас и обратимся. Мы увидим, что соотношение (12.3) есть нечто большее, чем просто удобное выражение для вычисления  $\alpha$ . Фактически здесь скрывается ключ к важному упрощению теории. Последнее состоит в том, что большую часть поправок, связанных с наличием ортогонализационной дырки и с энергетической зависимостью псевдопотенциала, удастся отра-

знить просто при расчете энергии Эвальда, причем все, что требуется, — это ввести эффективную валентность  $z^*$ :

$$z^* = z(1 + \alpha); \quad (12.7)$$

при этом в энергию зонной структуры указанные поправки включать уже не нужно. Интуитивно кажется ясным, что в конце концов именно такая эффективная валентность должна появиться в выражении для энергии Эвальда. Действительно, последняя представляет собой энергию всей системы, т. е. электростатическую энергию ионов и ортогонализационных дырок на однородном фоне компенсирующего заряда, если только пренебречь недиагональными компонентами псевдопотенциала. Однако, каким образом это получается, — вопрос достаточно деликатный. Во-первых, следует вспомнить, что, согласно § 9, интерполяционная формула для энергии, определяющая величину псевдопотенциала при расчете закона дисперсии электрона, имеет вид

$$E'_k = E_k - \langle V^{\text{ост}} \rangle. \quad (12.8)$$

В первом приближении теории возмущений вклад в энергию за счет «голового» потенциала дается выражением

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \langle k | v^{\text{ион}}(E_k - \langle V^{\text{ост}} \rangle) | k \rangle = \\ = 3k_F^{-3} \langle k | v^{\text{ион}}(E_k - \langle V^{\text{ост}} \rangle) | k \rangle. \end{aligned} \quad (12.9)$$

Получившийся результат зависит от структуры вещества только через структурную зависимость аргумента  $E_k - \langle V^{\text{ост}} \rangle$ . Рассмотрим сначала структурно-зависимый член, появляющийся за счет слагаемого  $\langle V^{\text{ост}} \rangle$ . Это есть среднее значение потенциальной энергии электрона в поле всех остальных ионов и электронов в области вблизи данного иона. Обратим особое внимание на член, связанный с потенциалом окружающих ионов (и однородного фона). Этот вклад в интерполяционную энергию в выражении (12.9) пропорционален энергии Эвальда с коэффициентом пропорциональности  $2z^{-1}$ . Замечая, что в формуле (12.3) величина  $\alpha$  пропорциональна производной от потенциала по энергии, видим, что структурно-зависимый член в выражении (12.9) равен энергии Эвальда, умноженной на коэффициент  $z\alpha \times 2z^{-1} = 2\alpha$ . Удобную переформулировку этого выражения для полной энергии обычно приписывают Пикку и Сарма [86]. Следует заметить, однако, что используемый названными авторами псевдопотенциал не зависит от энергии, и, таким образом, на первый взгляд их результат не имеет отношения к вышеприведенным рассуждениям. Однако структурная зависимость потенциала  $\langle V^{\text{ост}} \rangle$ , упомянутая выше, есть просто проявление неаддитивности псевдопотенциала, а псевдопотенциалы, не зависящие от энергии

(в частности, используемые в работе [86]), не аддитивны по другим причинам. В статье [86] псевдопотенциал был не аддитивен, ибо он выражался через операторы проекции на каждую из занимаемых оболочек. Эти операторы действовали на потенциалы, создаваемые как данным ионом, так и всеми остальными ионами. Результат для поправочного члена в точности совпадает с приведенным выше.

Еще некоторый вклад в величину  $\langle V_{\text{ост}} \rangle$  связан с отклонением плотности заряда от предполагавшегося выше однородного распределения. Ясно, что этот вклад зависит от структуры. Оказывается [83], что это слагаемое в значительной мере компенсирует поправку к энергии самодействия за счет ортогонализацииной дырки. Последнюю энергию надо вычесть из суммы одноэлектронных энергий; в результате остается лишь слагаемое  $\alpha^2$ , которое прибавляется к множителю  $(1 + 2\alpha)$  при энергии Эвальда. Окончательно получается множитель  $(1 + \alpha)^2$ , который и удобно включить в определение эффективной валентности согласно формуле (12.7). В работе [86] член  $\alpha^2$  не был найден, но в любом случае он второго порядка по малому параметру  $\alpha$  и, следовательно, обычно пренебрежимо мал.

Мы основывались главным образом на выводах работ [41, 83], в которых используется выбранный нами тип псевдопотенциала. Аналогичные результаты получаются, однако, и в работах [10, 25], где использовалась другая форма псевдопотенциала из семейства, введенного в работе [88]. В этом случае слагаемое  $\langle V_{\text{ост}} \rangle$  рассматривается как «остовный сдвиг» псевдопотенциала.

Здесь надо заметить, что использование эффективных зарядов в той форме, в какой это было здесь описано, подвергалось некоторой критике в работах [122, 123]. В последней работе энергетическая зависимость диагональных матричных элементов псевдопотенциала не учитывалась вообще. Поскольку именно она составляет основную причину появления поправок на эффективный заряд, не удивительно, что в теории [123] таковых не оказалось. Правильность возражений, изложенных в работе [122] и основанных на методе ОПВ, здесь более трудно оценить. Может быть, это просто вопрос «бухгалтерин расчета» [83].

Несколько модифицированный вариант теории, учитывающий энергетическую зависимость псевдопотенциала, был предложен в работе [45]. Этот вариант тоже основан на вычислении энергии в первом приближении теории возмущений и сводится к учету структурной зависимости закона дисперсии электронов  $E_k$  в выражении (12.9). Так же как структурная зависимость величины  $\langle V_{\text{ост}} \rangle$  приводит к поправочному множителю в выражении для энергии Эвальда, структурная зависимость закона дисперсии  $E_k$  проявляется в виде множителя  $m_E$  или  $(1 + \alpha)$  в выражении для энергии во втором порядке теории возмущений по  $U$ .

Согласно равенству (12.5),  $m_E = 1 + \alpha$  в первом порядке по  $\alpha$ . Эта поправка вместе с поправкой на эффективную массу  $m_k$ , рассмотренной в конце предыдущего параграфа, приводит к полной поправке на «эффективную массу», имеющей вид множителя  $m_E/m_k$  в выражении для энергии зонной структуры [45]. Видимо, последний множитель легче всего получить, рассматривая секулярную матрицу, как сделано в статье II. Этот множитель приводит к довольно важным следствиям при сравнении структурных энергий для различных кристаллических структур [45]. Однако приближение, в котором он получен, неприменимо при малых значениях волнового вектора  $q$ , когда нельзя пренебрегать энергетической зависимостью недиагональных матричных элементов псевдопотенциала, как делалось в работе [45]. Все это приводит к серьезным трудностям в некоторых приложениях, например при расчете фононных спектров [118]. Таким образом, желательно более тщательное исследование поправок на эффективную массу [118].

В связи с вопросом об энергетической зависимости псевдопотенциала надо заметить, что в формулировке теории, предложенной в работах [41, 83], учитывалась и соответствующая зависимость недиагональных матричных элементов псевдопотенциала, так как член нулевого порядка  $k^2/2$  в законе дисперсии  $E_k$  включен в выражение для интерполяционной энергии. Тем самым снимается трудность, встретившаяся в более ранней работе [33]. Там было обнаружено, что матричные элементы экранированного псевдопотенциала на уровне Ферми, вычисленные по формулам (11.15), не имеют правильного длинноволнового предела, равного  $2/3 E_{\text{FO}}$ . По этой причине в работе [33] была введена произвольная поправка в диэлектрическую проницаемость. Согласно работе [41], указанное противоречие устраняется, если учесть энергетическую зависимость недиагональных матричных элементов псевдопотенциала.

### § 13. Общая теория структурной зависимости полной энергии

Наиболее полная и последовательная трактовка структурной зависимости полной энергии в рамках теории псевдопотенциала (типа описанного в § 9) дана в работах [20, 83, 118]<sup>1)</sup>. Одновременное изложение всех аспектов теории, затронутых в § 9—12, — слишком трудоемкое дело. Поэтому мы не будем повторяться, а просто приведем сводку результатов в единой форме.

Так же как и в других формулировках теории псевдопотенциала (в особенности в упрощенном варианте гл. I), структур-

<sup>1)</sup> См. также [265]. — Прим. ред.

ная зависимость полной энергии подразделяется на энергию Эвальда  $U_E$  и энергию зонной структуры  $U_{bs}$

$$U = U_E + U_{bs}. \quad (13.1)$$

Энергия Эвальда  $U_E$  содержит в результате перегруппировки различных слагаемых (§ 12) эффективную валентность  $z^*$ , определяемую соотношениями (12.3) и (12.7). Это есть электростатическая энергия гочечных ионов с зарядами  $z^*$ , помещенных в однородный компенсирующий фон. В случае идеальной кристаллической структуры ее удобно записать в виде (в расчете на один ион)

$$U_E = \alpha_E \frac{z^{*2}}{2R_a}. \quad (13.2)$$

Типичные значения безразмерного параметра  $\alpha_E$ , характеризующего данную кристаллическую структуру, приведены в табл. 2. Иногда удобно определять энергию Эвальда по отношению к ее значению при  $\alpha_E = -1,8$ . Последнее получается, если аппроксимировать ячейку Вигнера — Зейтца сферой и пренебречь взаимодействием с другими такими ячейками. Детали расчета величины  $\alpha_E$  приводятся в § 20. Оставшийся вклад, связанный с энергией зонной структуры, получается, если характеристическую функцию  $\Phi_{bs}(q)$ , умноженную на квадрат структурного фактора [формула (5.17)], просуммировать по векторам обратной решетки. Сама функция  $\Phi_{bs}(q)$ , однако, выражается теперь через интеграл, который надо брать численно. Следуя Шоу, мы прежде всего дадим выражение для функции  $\Phi_{bs}(q)$  в приближении Хартри, которое представляет собой простое выражение типа (11.14), т. е. интеграл от произведения матричных элементов «голого» и экранированного псевдопотенциалов, поделенный на энергетический знаменатель. Такой простой вид для характеристической функции  $\Phi_{bs}(q)$  не получается в общей теории, учитывающей обмен и корреляцию между электронами методом § 10. Однако Шоу показал, что поправки к функции за счет указанных эффектов можно представить в виде сравнительно простого *слагаемого*, добавляемого к результату приближения Хартри.

В приближении Хартри функция  $\Phi_{bs}$  дается выражением

$$\Phi_{bs}(q) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} dk \frac{\langle k | v^0 | k + q \rangle \langle k + q | v | k \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} (k + q)^2}. \quad (13.3)$$

Здесь  $v^0$  — «голый» псевдопотенциал плюс потенциал ортогонализационной дырки, рассматриваемой (в данном случае) как точечный заряд величины  $\alpha$ ; коэффициент  $\alpha$  определяется формулой (12.3). Другой пункт, который надо отметить в связи с выражением (13.3), состоит в том, что здесь подразумевается

наличие энергетической зависимости недиагональных матричных элементов псевдопотенциала, фигурирующих под знаком интеграла. Практически эта зависимость учитывается специальным выбором параметра модельного псевдопотенциала; последние зависят от энергии  $E_k$  состояния, на которое действует псевдопотенциал. В нулевом порядке мы имеем

$$A_I(E_k) = A_I(E_F) + \left( \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} k_F^2 \right) \left( \frac{\partial A_I}{\partial E} \right). \quad (13.4)$$

Здесь  $E_F$  — энергия Ферми, отнесенная к уровню вакуума и содержащая поправку  $\langle V_{ост} \rangle$ , вычисленную в рамках структурно-независимого приближения (§ 9). Выражение для матричного элемента  $\langle k + q | v | k \rangle$ , экранированного в приближении Хартри, аналогично формулам § 11 с той лишь разницей, что здесь учитываются и энергетическая зависимость псевдопотенциала и влияние ортогонализационной дырки.

Аддитивная поправка на обмен и корреляцию имеет вид

$$\Delta \Phi_{bs} = - \frac{\Omega q^2}{8\pi} \left[ \frac{\epsilon(q)}{\epsilon_e(q)} \right] f(q) [v_e(q)]^2. \quad (13.5)$$

Здесь через  $\epsilon$  и  $\epsilon_e$  обозначены диэлектрические проницаемости, вычисленные соответственно в приближении Хартри [формула (10.14)] и в приближении Хаббарда — Шэма [формула (10.33)]. Они связаны друг с другом соотношением

$$\epsilon_e(q) - 1 = [1 - f(q)] [\epsilon(q) - 1], \quad (13.6)$$

где функцию  $f(q)$  можно выбрать одним из способов, описанных в § 10. Последняя еще неопределенная величина в формуле (13.5) это фурье-образ полного потенциала всех электронов  $v_e(q)$  (включая и вклад за счет ортогонализационной дырки):

$$\langle k + q | v_e | k \rangle = \langle k + q | v | k \rangle - \langle k + q | v^{non} | k \rangle. \quad (13.7)$$

Потенциал  $v_e(q)$  локализован и, следовательно, зависит лишь от импульса передачи  $q$ .

Для многих целей удобно ввести нормированную характеристическую функцию зонной структуры, полагая

$$\Phi_{bs}^N(q) = - \frac{q^2 \Omega}{2\pi z^2} \Phi_{bs}(q). \quad (13.8)$$

При  $q \rightarrow 0$  эта функция должна стремиться к единице, дабы компенсировать расходящийся (как  $q^{-2}$ ) член в энергии Эвальда. В работе [85] было показано, что это действительно имеет место для характеристической функции, определенной приведенными выше формулами. На фиг. 41 уже был показан пример характеристической функции, вычисленной в работах [20, 83] по формуле (13.8).

Последнее улучшение теории, несколько раз уже упоминавшееся в предыдущих параграфах данной главы, состоит во введении поправок, связанных с эффективной массой и отражающих зависимость диагональных матричных элементов псевдопотенциала от энергии и от волнового вектора. В работах [45, 119] был предложен приближенный подход к этой проблеме, заключающийся во введении поправочного множителя  $m_h/m_E$  в выражение для характеристической функции  $\Phi_{bs}(q)$ . (Определения даются выражениями (11.16) и (12.4), а простые доказательства — в работах [11, 45].) Как уже отмечалось, эта аппроксимация оправдана только при сравнении энергий кристаллических структур или в других аналогичных задачах, в которых существенны большие значения волнового вектора  $q$ . Недавно в статье [118] вся теория была переработана с целью включить поправки, связанные с эффективной массой, строгим и последовательным образом и в особенности учесть зависимость массы от волнового вектора  $k$  в отличие от работы [45], где рассматривались постоянные массы  $m_h$  и  $m_E$ . Необходимость такого усложнения теории остается под вопросом, и мы не будем обсуждать здесь детали этой работы, что потребовало бы пересмотра практически всех использованных нами соотношений. Показательно в смысле того, как далеко мы продвинулись в развитии теории, что даже столь небольшие поправки оказываются в настоящее время достойными серьезного внимания.

В заключение нам кажется полезным перечислить возможные пункты противоречий между работами, дабы облегчить судьбу читателя, желающего детально изучить теорию по статьям [31, 33—35, 40, 41, 83—85, 118]<sup>1)</sup>. В связи с первоначальными расчетами [33] необходимо отметить следующее.

а. В области атомного остова был добавлен потенциал в виде прямоугольной ямы, что позволило описать выход энергии корреляции на насыщение в этой области большой плотности заряда.

б. При расчете вклада в потенциал за счет ортогонализации дырки параметр  $\alpha$  был уменьшен вдвое, чтобы учесть уменьшение потенциала за счет обмена.

в. Расчет экранирования выполнялся в пренебрежении энергетической зависимостью псевдопотенциала.

г. В выражение для диэлектрической проницаемости был произвольным образом введен множитель  $(1 + \alpha/2)$ , дабы обеспечить правильное поведение матричного элемента потенциала  $\langle k + q | v | k \rangle$  на уровне Ферми при  $q \rightarrow 0$  (предельное его значение должно составлять  $2/3 E_{F0}$ ).

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 380.

д. Эффективные массы были введены при расчете экранирования для щелочных металлов и при том способом, который сейчас нельзя считать удовлетворительным.

Авторы работ [41, 83—85], переформулировав теорию, ввели в нее следующие изменения.

е. Радиус потенциальной ямы  $R_M$  менялся в зависимости от момента количества движения, связанного с данной компонентой псевдопотенциала. Затем было обнаружено, что трудности со сходимостью фурье-разложений исчезают, если выбрать радиус  $R_M$  так, чтобы компоненты псевдопотенциала были возможно более гладкими в координатном пространстве.

ж. Процедура «а» была отброшена (неясно, неверна ли она вообще; во всяком случае, смысл этого приближения туманен).

з. Было обнаружено, что учет энергетической зависимости псевдопотенциала при расчете экранирования делает ненужной произвольную процедуру «д».

и. Не нужно было уменьшать вдвое параметр  $\alpha$ , так как уменьшение потенциала ортогонализационной дырки за счет обмена было принято во внимание явным образом при учете обменных поправок к экранированию [85].

к. Глубины потенциальных ям  $A_l$  не объявлялись равными  $A_{l_0}$  при  $l \geq l_0$ , где  $l_0$  — наибольшее орбитальное квантовое число данного иона (обычно  $l_0 = 2$ ). Вместо этого использовался обычный кулоновский потенциал  $-z/r$  для всех компонент с большими значениями момента количества движения [124].

л. Процедура «д» (введение поправок на эффективную массу) не использовалась, но в самой последней [118] из упомянутых выше работ был указан правильный путь учета этих поправок.

## § 14. Основные особенности теории

Основные особенности общей теории, описывающей зависимость полной энергии от структуры, во многом совпадают с особенностями локальной теории, изложенной в гл. 1. Последние были детально рассмотрены в § 5. Они состояли в следующем.

### *Формулировка в терминах пространства обратной решетки*

а. Характеристическая функция зонной структуры имеет пик вблизи волнового вектора  $q_0$ , при котором формфактор (11.15) проходит через нуль. Однако этот пик в значительной мере уменьшается в полной нелокальной теории, особенно при расчете по методу работы [83].

б. Характеристическая функция имеет слабую (логарифмическую) особенность при  $q = 2k_F$ .

### Формулировка в терминах конфигурационного пространства

в. Эффективный парный потенциал (5.24), получающийся из функции зонной структуры  $\Phi_{bs}(q)$  обратным фурье-преобразованием, описывает сильное отталкивание на расстояниях, меньших некоторого типичного значения. Последнее обычно близко к расстоянию между ближайшими соседями.

г. Потенциал осциллирует на средних и больших расстояниях; асимптотически он имеет вид, сходный с выражением (5.25).

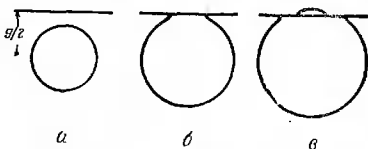
Применение этих положений для интерпретации наблюдаемых кристаллических структур и других свойств металлов уже рассматривалось в § 5; в дальнейшем мы также еще встретимся с этими вопросами. Однако в последнем исследовании [83], выполненном в рамках общей теории, есть одна особенность, которой оно заметно отличается от расчетов, основанных на приближении сферы Ферми, равно как и от других вычислений в рамках нелокальной теории. Эта особенность заключается в том, что в большинстве случаев эффективный парный потенциал  $\Phi(R)$  не имеет никакого минимума при значениях  $R$ , близких к расстоянию между ближайшими соседями. Согласно работе [83], потенциал  $\Phi$  во многих случаях остается отталкивающим вплоть до примерно вторых ближайших соседей. В этом нет ничего явно неправильного. В частности, следует помнить о большой энергии, зависящей от объема. Ее надо добавить в выражение для энергии, полученное путем суммирования парных потенциалов. Таким образом, кристаллическая структура отнюдь не обязана быть устойчивой относительно вариаций объема, если рассматриваются только парные потенциалы. Неясным, однако, остается следующее: опровергает ли работа [83] соображения, основанные на других расчетах, например [10, 25] для Al, в которых указанный минимум парного потенциала был обнаружен (с очевидными последствиями в теории кристаллической структуры), или результаты работы [83] включают те же эффекты в более скрытом виде.

### 3. ВЫХОД ЗА ПРЕДЕЛЫ ВТОРОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

#### § 15. Законность использования второго приближения теории возмущений

В настоящей главе мы обсудим, в какой мере оправдано использование второго приближения теории возмущений, а также рассмотрим некоторые трудности, возникающие при попытках выйти за его пределы.

Законность использования теории возмущений для вычисления структурной энергии отнюдь не очевидна. Действительно, вблизи границ запрещенных зон выражения для закона дисперсии электронов, полученные во втором приближении, расходятся. Тот факт, что сходящийся интеграл, полученный интегрированием этих выражений по сфере Ферми, дает хорошее приближение к интегралу от *правильных* выражений для энергии внутри *поверхности* Ферми, сам по себе достаточно удивителен. Прежде чем объяснить, в чем здесь дело, проиллюстрируем этот факт на одном простом примере. Именно рассмотрим влияние



Фиг. 44. Три различные возможности взаимного расположения поверхности Ферми и грани зоны Бриллюэна в однозонной модели.

одной грани зоны Бриллюэна, соответствующей вектору обратной решетки  $\mathbf{g}$ . Эта модель ранее использовалась [25, 125] для исследования точности второго приближения теории возмущений. Однако в указанных работах производилось разложение различных величин по степеням псевдопотенциала с целью показать, что при этом получаются только ошибки порядка выше  $v^2$ . Мы же, следуя работе [53], дадим *точное* решение этой модельной задачи. Пренебрежем несущественными в данном случае усложнениями, такими, как нелокальность. Тогда закон дисперсии электронов найдем из секулярного уравнения

$$\det \begin{vmatrix} \frac{1}{2} k^2 - E & v(\mathbf{g}) \\ v(\mathbf{g}) & \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (15.1)$$

Абсолютное значение матричного элемента псевдопотенциала  $|v(\mathbf{g})|$  обозначим просто через  $v$ . Разумеется, решение уравнения (15.1) тривиально; вычисление интегралов, возникающих при подсчете числа состояний, лежащих ниже заданной энергии  $E_{\text{макс}}$  и полной энергии  $U_{\text{полн}}$ , также не представляет труда. Ответ оказывается несколько громоздким. Это связано с различными возможностями выбора пределов интегрирования. Последние определяются тем, касается или нет грань зоны Бриллюэна поверхности  $E_h = E_{\text{макс}}$  или пересекает ее. Эти три

возможности представлены соответственно на фиг. 44, *a—в*. Результаты записаны в виде формул (15.2)—(15.9). Удобно ввести величины

$$B = (2g^2 E_{\text{макс}} + 4v^2)^{1/2}, \quad (15.2)$$

$$A_1 = 2E_{\text{макс}} + \frac{g^2}{4} + B, \quad (15.3)$$

$$A_2 = \text{макс} \left\{ \begin{array}{l} 2E_{\text{макс}} + \frac{g^2}{4} - B \\ 0 \end{array} \right\}, \quad (15.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} C_1 = \sqrt{A_1} \pm \sqrt{A_2} \\ C_2 = \sqrt{A_1} \mp \sqrt{A_2} \end{array} \right\} \text{ для } E_{\text{макс}} \geq \frac{g^2}{8}, \quad (15.5)$$

$$D_1 = \frac{1}{2}g^2 + B - g\sqrt{A_1}, \quad (15.6)$$

$$D_2 = \left\{ \begin{array}{l} 2v \\ \left| \frac{1}{2}g^2 - B \right| - g\sqrt{A_2} \end{array} \right\} \text{ для } A_2 \begin{cases} = 0, \\ \neq 0. \end{cases} \quad (15.7)$$

Тогда общее число состояний (на один ион) с энергией, меньшей  $E_{\text{макс}}$ , дается выражением

$$n = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left\{ C_1 \left( \frac{4}{3} E_{\text{макс}} - \frac{1}{12} g^2 \right) + C_2 \frac{1}{6} B + \frac{2v^2}{g} \ln \frac{D_2}{D_1} \right\}, \quad (15.8)$$

а полная энергия этих состояний (на один ион) есть

$$\begin{aligned} U_{\text{полн}} = & \frac{\Omega}{8\pi^2} \left\{ C_1 \left( \frac{8}{5} E_{\text{макс}}^2 - \frac{1}{20} g^2 E_{\text{макс}} - \frac{23}{20} v^2 - \frac{1}{160} g^4 \right) + \right. \\ & \left. + C_2 B \left( \frac{1}{10} E_{\text{макс}} + \frac{1}{2} v^2 g^{-2} + \frac{1}{80} g^2 \right) + v^2 \left( \frac{1}{2} g - 2v^2 g^{-3} \right) \ln \frac{D_2}{D_1} \right\}. \quad (15.9) \end{aligned}$$

В большинстве приложений число  $n$  полагается равным числу электронов на ион  $z$ , и, следовательно, роль  $E_{\text{макс}}$  играет точная энергия Ферми  $E_F$ . Исключив ее из выражений (15.8) и (15.9), мы получим вновь выражение для полной энергии  $U_{\text{полн}}$  (под полной энергией здесь понимается сумма одноэлектронных энергий без учета поправки на двойной подсчет энергии электрон-электронного взаимодействия, введенной в § 5). Прodelать процедуру исключения алгебраически не удастся, но это легко сделать другим способом — графически. Прежде чем обратиться к результатам такого рода расчетов, отметим один замечательный факт: разложение выражений (15.8) и (15.9) по степеням  $v$  до членов второго порядка включительно дает в точности тот же результат, что и полученный во втором приближении теории возмущений для сферической поверхности Ферми. В любой тео-

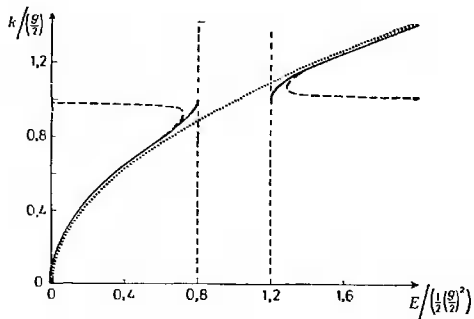
риц, в которой применение метода возмущений оправдано с *самого начала*, это было бы, разумеется, тривиально. В данном случае, однако, это далеко не так. Рассмотрение более высоких членов разложений можно найти в работах [25, 53, 125].

На фиг. 28 уже были представлены кривые для полной энергии как функции вектора обратной решетки  $g$ , вычисленные [при заданных значениях  $z$  и  $v(g)$ ] по формулам (15.8) и (15.9) и во втором приближении теории возмущений. На фиг. 45, *в* представлены довольно сходные кривые для полной энергии как функции  $z$  (и, следовательно, энергии Ферми  $E_F$ ), вычисленные при постоянных значениях  $v$  и  $g$ . На фиг. 45, *а* и *б* изображены также дисперсионная кривая для электронов и кривая плотности состояний, вычерченные так, чтобы была ясна взаимосвязь между ними. Отметим, что на фиг. 45, *в* представлено лишь отклонение полной энергии от ее значения для свободных электронов

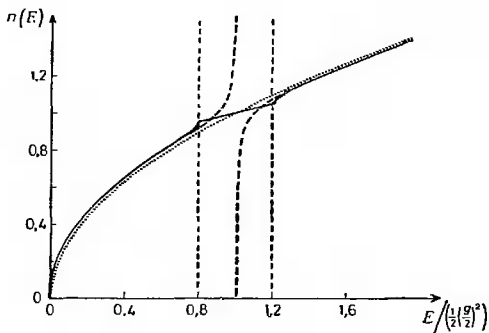
$$U_{bs} = U_{\text{полн}} - \frac{3}{5} z \left( \frac{1}{2} k_F^2 \right). \quad (15.10)$$

Если бы мы изобразили саму кривую для полной энергии  $U_{\text{полн}}$ , то различие между результатом теории возмущений и точным результатом оказалось бы вообще незаметным, хотя ширина запрещенной зоны в данном случае была выбрана довольно большой (фиг. 45, *а*). Различие очень мало, даже когда мы изображаем разностию величину  $U_{bs}$ . Итак, *теория возмущений, будучи плохо применимой для вычисления закона дисперсии и плотности состояний, тем не менее дает прекрасное приближение для величины полной энергии*, даже если речь идет об изменении последней при пересечении сферы Ферми гранью зоны Бриллюэна.

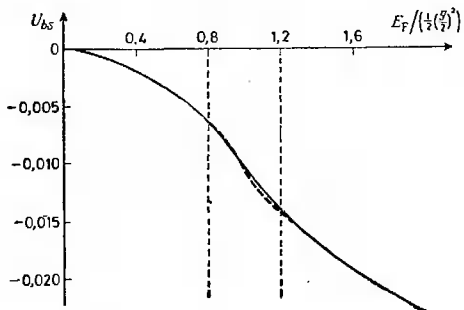
Чтобы понять, как влияет наличие границы зоны Бриллюэна на полную энергию, удобно воспользоваться фиг. 46. Отклонение поверхности Ферми от сферической дает вклад порядка выше  $v^2$ . Если им пренебречь, вклады от областей со знаками «+» и «-» взаимно компенсируются. Это легко доказать как для модели, используемой в данном параграфе, так и в рамках теории возмущений, если только псевдопотенциал локализован. Вот почему не имеют значения расходимости членов ряда теории возмущений с обеих сторон энергетической щели. Таким образом, остается вклад только от области, заштрихованной на фиг. 46. Густота штриховки обозначает, что состояния вблизи щели возмущены наиболее сильно. Однако вследствие отмеченной выше взаимной компенсации вклад в полную энергию дает лишь сравнительно малое число состояний вблизи щели. Вот почему практически важен учет нелокальности. Дело не только в том, что оказывается необходимым выполнять суммирование по области, ограниченной всей сферой Ферми, что само по себе предполагает возможную значимость нелокальности, но сверх того вклады от, ка-



a



b



c

залось бы, самых важных областей, прилегающих к границам энергетической щели, фактически взаимно компенсируются. Последнее обстоятельство как раз и объясняет, почему «работает» теория возмущений, почему ошибочны ранние исследования, в которых этот факт не был замечен, и, наконец, почему, по всей вероятности, невозможно построить полную теорию энергии зонной структуры, основываясь на локальных псевдопотенциалах.

Изложенные соображения приводят к необходимости по новому оценить ранние исследования «взаимодействия зоны Бриллюэна с поверхностью Ферми», опиравшиеся в основном на интуитивные представления о природе указанного «взаимодействия». Как мы видели, эти представления оказываются просто неверными. Повторим еще раз, что как в рамках рассматриваемой здесь модели, так и в теории возмущений энергия зонной структуры не проходит через минимум, когда зона Бриллюэна пересекает или касается сферы или поверхности Ферми, если только ширина энергетической щели остается постоянной. Более того, энергия зонной структуры в этой области изменяется плавно — на соответствующей кривой нет никаких загибов или иных явных особенностей качественного характера. Будем последовательно дифференцировать выражение

$$\frac{dU_{bs}}{dz} = E_F, \quad (15.11)$$

пользуясь при этом соотношениями

$$\frac{dz}{dE_F} = n(E_F) \quad (15.12)$$

и

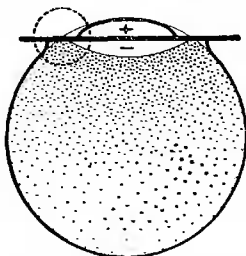
$$\frac{d}{dz} = [n(E_F)]^{-1} \frac{d}{dE_F}. \quad (15.13)$$

Фиг. 45. Влияние одной грани зоны Бриллюэна, соответствующей вектору обратной решетки  $g$ , на закон дисперсии (а), плотность состояний (б) и отклонение полной энергии металла от своего значения для газа свободных электронов (в).

Матричный элемент локального псевдопотенциала принят равным  $v(g) = 0,1(g/2)^2$ . Плотность состояний  $n(E)$  дана в единицах  $6\sqrt{2} z k_F^{-3} g^{-1}$ , а энергия зонной структуры  $U_{bs}$  — в единицах  $24z k_F^{-3} g^{-5}$ . Она представлена как функция (истинной) энергии Ферми  $E_F$ , т. е. рассматриваемая физическая ситуация соответствует изменению числа электронов на атом  $z$  при неизменной структуре и ширине запрещенной зоны (см. фиг. 28). На фигуре представлены результаты для газа свободных электронов (точечные кривые), результаты теории возмущений (пунктирные кривые) и точные результаты (сплошные кривые); вертикальные линии обозначают точки, где поверхность Ферми касается грани зоны или пересекает ее.

Тогда легко показать, что корневые особенности Ван Хова, содержащиеся в плотности состояний, приводят к бесконечным разрывам только у третьей и высших производных от энергии зонной структуры  $U_{bs}$ , рассматриваемой как функции  $z$ . В силу непрерывности первой и второй производных этой функции она оказывается очень гладкой — даже более гладкой, чем результат второго приближения теории возмущений (последний приводит к очень слабой особенности уже в первой производной).

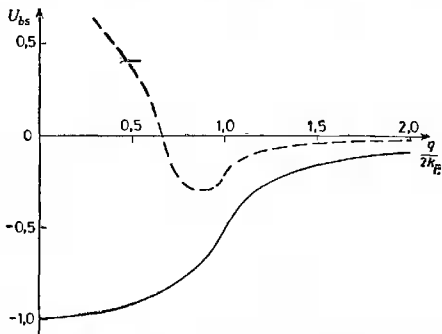
Отметим, что рассматриваемая здесь модель очень тесно связана с упомянутой в § 2 моделью Джонса [5], использованной им



Фиг. 46. Различные области, дающие вклад в полную энергию. Области, отмеченные знаками «+» и «-», дают взаимно уничтожающиеся вклады при интегрировании по сфере Ферми. Ошибка, возникающая при замене поверхности Ферми сферой в области внутри круга, очевидно, имеет порядок величины по крайней мере  $O(v^2)$ . Фактически ошибка пропорциональна только  $O(v^4)$ .

для расчета относительных энергий г. ц. к. и о. ц. к. решеток сплавов благородных металлов. В самом деле выражение для изменения закона дисперсии за счет наличия энергетической щели оказывается в точности одним и тем же в обеих моделях. Разница заключается в том, что в работе [5] влияние каждой грани зоны Бриллюэна учитывалось только в пределах конуса со сферическим углом  $4\pi/N_p$ , где  $N_p$  — число эквивалентных граней зоны в данном наборе. При этом отбрасывается значительная часть эффекта от каждой щели (фиг. 46). Кажется более разумным просто складывать *полные* возмущения, связанные с каждой из граней и вычисленные либо с помощью теории возмущений, либо в рамках рассматриваемой здесь модели. Сколь велико различие между так полученными результатами и результатами Джонса, видно из фиг. 47 (она относится к случаю простой кубической решетке). Приведенные там результаты были получены во втором приближении теории возмущений, а не по более точным формулам (15.8) и (15.9). Мы, однако, видели, что при этом получается хорошее приближение. Рассмотрение фиг. 46 наводит на мысль, что пренебрегая влиянием грани зоны за пределами указанного выше конуса, мы получаем лишь очень грубое приближение; это подтверждается как в теории возмущений, так и

при более точных методах расчета. Вкупе с выводами § 40 эти соображения означают, что успех модели Джонса обусловлен лишь случайным совпадением; он не может служить, как это ду-



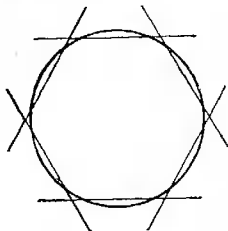
Фиг. 47. Зависимость энергии зонной структуры (на топ)  $U_{bs}$  от  $q/2k_F$  при учете одной грани зоны Бриллюэна.

Расчет выполнен по теории возмущений; результат выражен в единицах  $\frac{2}{3} \epsilon z V^2 k_F^{-2}$ . Сравниваются результаты, полученные путем суммирования по всей сфере Ферми (сплошная кривая) и по конусу с телесным углом  $\frac{1}{6}\pi$  (пунктирная кривая).

мали ранее, доказательством правильности бытующих идей о «взаимодействии зоны Бриллюэна с поверхностью Ферми».

Не следует упускать из вида, что наши результаты были получены в рамках модели, учитывающей только одну грань зоны Бриллюэна. В случае поливалентных металлов поверхность Ферми всегда пересекает много граней зоны Бриллюэна. Вклад в полную энергию от областей, близких к местам пересечения двух или более граней зоны, может в некоторых случаях приводить к важным эффектам, не учитываемым во втором приближении теории возмущений. Однако выходить за рамки второго приближения, кажется, вообще говоря, непрактичным. В третьем приближении удалось получить некоторые очень сложные формулы для энергии; они будут упомянуты в § 16. Однако при выводе их были приняты весьма радикальные аппроксимации — настолько радикальные, что возникает вопрос, имеют ли вообще конечные формулы какой-либо смысл. Возможен, но вряд ли привлекателен альтернативный подход, состоящий в вычислении полной энергии различных кристаллических структур через полный

закон дисперсии электронов. При этом мы пришли бы к довольно хитрым задачам, связанным с численным интегрированием по занятым состояниям; кроме того, осложнения типа, например, нелокальности потребовали бы более серьезного внимания, чем им уделяется при традиционных расчетах зонной структуры в рамках метода псевдопотенциала. Тем не менее этот путь расчета, видимо, нельзя считать невозможно трудным. Более того, за неимением лучшего такой подход используется в настоящее время для исследования структур переходных металлов [81, 82].



Фиг. 48. Зона Джонса, образованная большим числом граней и примерно совпадающая со сферой Ферми.

Наиболее известный пример такой ситуации —  $\gamma$ -латунь.

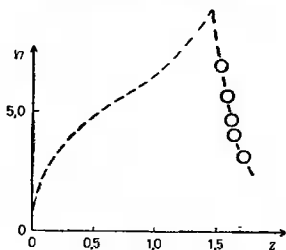
Обычно считают, что в теории простых металлов вряд ли стоит так уж идти напролом. Действительно, многие факты здесь — по крайней мере качественно — удается объяснить в рамках теории возмущений, которая допускает единообразный подход к задаче и к тому же обладает достоинствами концептуальной и практической простоты. Однако в настоящее время указанный выше метод уже используется и в ряде простых случаев [126]. На данной стадии развития теории дальнейшие замечания относительно фактической важности эффектов, не учитываемых во втором приближении теории возмущений, могут основываться лишь на ситуации и на интерпретации экспериментальных данных.

Рассмотрим крайний случай, когда симметричная зона Джонса ограничена большим количеством плоскостей, причем объем зоны приблизительно равен объему сферы Ферми (фиг. 48). Как видно из фиг. 45, в, результаты второго приближения теории возмущений не дают никаких оснований для предположения об особой устойчивости такой конфигурации. Однако большинство состояний вблизи уровня Ферми здесь соседствует более чем с одной гранью зоны Бриллюэна. Следовательно, влияние разных энергетических щелей на энергию зонной структуры в данном случае нельзя рассматривать по отдельности, как это делается во втором приближении теории возмущений. По этой причине мы не можем возражать и против соображений об осо-

бой устойчивости рассматриваемой конфигурации. Классическим примером здесь может служить  $\gamma$ -латунь [127], в которой 36 граней зоны, равноотстоящих от начала координат в  $k$ -пространстве, образуют грани зоны Джонса. Последняя содержит около 1,7 электрона на ион. На фиг. 49 видно, как резко падает плотность состояний  $\gamma$ -латуни, когда число электронов на ион приближается к этому значению  $z$ . Кривая была получена по данным об электронной теплоемкости [128, 129]. Правда, утверждение о том, что особенности плотности состояний как функции

Фиг. 49. Зависимость плотности состояний  $n(E)$  на уровне Ферми от числа электронов  $z$  на ион для  $\gamma$ -латуни  $CuZn$  (экспериментальные данные из работы [128]).

Плотность  $n(E)$  дана в единицах число электронов  $\cdot$  ион $^{-1} \cdot$  ат. ед. $^{-1}$ . Пунктирная кривая показывает ориентировочный ход при малых  $z$  и не основана на какой-либо точной теории.



энергии могут быть только типа Ван Хова, как и в случае единственной грани зоны Бриллюэна (фиг. 45, б), остается в силе и здесь. Таким образом, в аналитическом смысле энергия должна быть гладкой функцией плотности электронов с непрерывными производными до второго порядка включительно. Тем не менее изменение плотности состояний на фиг. 49 столь велико, что и в полной энергии можно ожидать ясно выраженного эффекта. В самом деле соблазнительно аппроксимировать зону Джонса сферой; тогда мы приходим к чему-то вроде одномерной задачи, рассмотренной в § 6, и можно ожидать минимума энергии, когда число электронов достигает критического значения (зона Джонса заполняется целиком). Однако острого изгиба, как на фиг. 30, в точном смысле все же быть не может. До тех пор пока плотность состояний в действительности не обращается в нуль где-либо внутри разрешенной зоны, этот изгиб отсутствует, но, конечно, можно ожидать резкого изменения энергии зонной структуры  $U_{bs}$  при приближении значения  $z$  к критическому. Это все, что требуется для объяснения соответствующего правила Юм-Розери (см. § 40).

Большинство поливалентных металлов лежит где-то между предельными случаями, представленными, с одной стороны, латунию, а с другой — металлами, для которых применимо второе приближение теории возмущений. Приведенные выше результаты

для случая единственной грани зоны Бриллюэна лишь частично свидетельствуют в пользу справедливости теории возмущений. Примером может служить индий. С одной стороны, искажение его структуры удается объяснить в рамках теории возмущений; с другой стороны, есть веские экспериментальные свидетельства о корреляции между величинами  $c/a$  и  $z$  в сплавах индия, что указывает на важность каких-то специфических черт поверхности Ферми. Было высказано предположение, что при определении равновесного значения  $c/a$  существенную роль играет степень заполнения углов зоны Бриллюэна. Это объяснение согласуется с опытом; однако оно находится на уровне, выходящем за пределы теории возмущений. Суть дела обсуждается в гл. 7.

Конечно, теория возмущений может оказаться неприменимой и по совершенно элементарной причине: если ширина энергетической щели станет слишком большой, т. е. сравнимой с энергией Ферми  $E_F$ . В случае простых металлов с обычной структурой этого не бывает. Произвольные структуры, однако, совсем другое дело. Там энергетические щели могут появиться при малых значениях  $q$ , когда компоненты  $v(q)$  велики. С этим в известной мере и связано происхождение «ковалентных» эффектов высшего порядка, дающих вклад в энергию связи полупроводников IV группы периодической системы элементов (гл. 4).

Наконец, теория возмущений может стать непригодной при появлении сильных локализованных возмущений; к числу последних относятся, например, вакансии, атомы внедрения или примесные атомы, валентности которых сильно отличаются от валентности атомов матрицы. Недостатки теории возмущений в применении к исследованию таких задач рассматриваются в § 17.

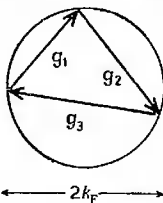
## § 16. Третье приближение теории возмущений

Самосогласованный расчет полной энергии металла в третьем приближении теории возмущений по псевдопотенциалу представляет собой очень трудную задачу. Помимо трудностей, связанных с условием самосогласования, надо принять во внимание и отклонение поверхности Ферми от сферической, коль скоро вычисления выйдут за рамки второго приближения теории возмущений. До сих пор никто еще не брался за это; лишь в работе [130] было выполнено суммирование по энергиям всех состояний, заключенных внутри сферы Ферми, причем энергии вычислялись в третьем приближении с использованием локального псевдопотенциала. Слагасмое третьего порядка в выражении для полной энергии можно записать в виде

$$U = \sum_{123} S(g_1) v(g_1) S(g_2) v(g_2) S(g_3) v(g_3) F(g_1, g_2, g_3). \quad (16.1)$$

Функция  $F$  здесь имеет особенности не только, когда  $g_i = 2k_F$  (как в слагаемом второго порядка), но и когда векторы обратной решетки  $g_1, g_2, g_3$  образуют треугольник, вписанный в круг радиуса  $k_F$  (фиг. 50). При выполнении этого условия различные ребра зоны Бриллюэна, образованные пересечением ее граней, тангенциальны сфере Ферми.

Вывод формулы для функции  $F$ , фигурирующей в выражении (16.1), равно как и исследование деталей ее поведения, очень сложны и здесь не приводятся. Эта функция, вероятно, могла бы



Фиг. 50. Три вектора обратной решетки  $g_i$ , вписанные в сферу Ферми.

Эта картина отвечает условию возникновения сингулярности в выражении для энергии электронов, заполняющих сферу Ферми (в третьем приближении теории возмущений).

пригодиться для грубой оценки членов третьего порядка в некоторых специальных случаях; пока неясно, однако, в какой мере она полезна для рассуждений количественного характера.

Упомянутые выше особенности могли бы привести к некоторым интересным эффектам, но они пока еще не исследованы.

## § 17. Сильные возмущения, фазы и $t$ -матрицы

Хорошо известно, что в теории рассеяния электронов на одном центре точное решение задачи можно получить с помощью метода фаз [131]. Последний в предельном случае малых фаз сводится к теории возмущений (к борновскому приближению). Тот факт, что в теории простых металлов часто оказывается успешным применение теории возмущений, иногда приписывают малости (по модулю  $\pi$ ) фаз рассеяния электронов изолированными атомами. Фактически, однако, это лишь приятная иллюзия: если явно вычислить указанные фазы, пользуясь псевдопотенциалом  $v(q)$ , они оказываются отнюдь не малыми. Это обстоятельство привело Зеегера [132] к ряду критических замечаний по поводу применения теории возмущений для расчета структурной энергии. В работе [133], хотя и не отрицается полностью возможность использования теории возмущений, все же высказывается мысль, что эффективный межатомный потенциал лучше определять по методу фаз. Поскольку настоящий обзор в основном касается приложений (иногда довольно успешных)

теории возмущений, эти возражения представляют парадокс, который нам предстоит разрешить.

Сделаем сначала одно предварительное замечание. Именно в интересующей нас области энергий или в каком случае нельзя пользоваться теорией возмущений по истинному атомному потенциалу [134]: последний достаточно велик, чтобы образовать связанные состояния, отвечающие энергетическим уровням атомного остова. Соответствующий псевдопотенциал «слаб» в том специальном техническом смысле, что он не образует этих связанных состояний. Последнего, однако, еще отнюдь не достаточно, чтобы гарантировать сходимость ряда теории возмущений и тем более возможность ограничиться вторым ее приближением, с которым мы здесь имеем дело. Иначе говоря<sup>1)</sup>, замена потенциала на псевдопотенциал означает его ослабление путем исключения из всех фаз чисел, кратных  $\pi$  (в дальнейшем все фазы будут пониматься только в этом смысле). Остаток, однако, все же может оказаться, например, порядка  $\pi/2$  и, следовательно, может быть велик в смысле теории возмущений.

Полезно напомнить некоторые известные результаты [131] из теории рассеяния плоской волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  на изолированном центре. Пусть фазы рассеяния равны  $\eta_l(k)$ . Амплитуда рассеяния на угол  $\theta$  в состоянии с волновым вектором  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  дается выражением

$$f(\theta) = k^{-1} \sum_l (2l + 1) \exp[i\eta_l(k)] \sin[\eta_l(k)] P_l(\cos \theta), \quad (17.1)$$

где  $P_l$  — полином Лежандра.  $t$ -Матрица пропорциональна амплитуде  $f(\theta)$ :

$$t(q, k, |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) = \frac{2\pi}{\Omega} f(\theta). \quad (17.2)$$

Это определение применимо при условии  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{q}|$ , но его можно и расширить. Матрица рассеяния  $t(q)$  имеет размерность энергии и сводится к потенциалу  $v(q)$ , если все фазы малы. Пусть изолированный рассеивающий центр находится в газе свободных электронов, и пусть полный заряд притянутых им экранирующих электронов равен  $z$ . Тогда фазы рассеяния в поле (экранированного) потенциала должны удовлетворять правилу сумм Фриделя [4]

$$z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(k_F). \quad (17.3)$$

Аппроксимируя  $\sin \eta$  его аргументом  $\eta$ , а  $\exp(i\eta)$  в формуле (17.1) — единицей, получаем

$$t(0) \approx -\frac{2}{3} E_{F0}. \quad (17.4)$$

<sup>1)</sup> См. статью I.

Таким образом, при фазах порядка  $\pi/2$  предельное соотношение

$$v(q \rightarrow 0) = -\frac{2}{3} E_{F0} \quad (17.5)$$

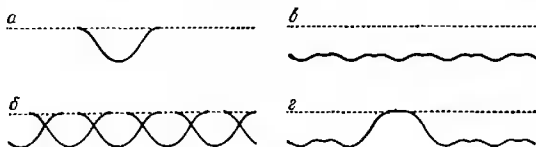
в сочетании с правилом сумм Фриделя эквивалентно утверждению, что параметр теории возмущений  $v/E_{F0}$  порядка единицы. Асимптотическое поведение плотности экранирующего заряда описывается выражением

$$\Delta\rho(r) \sim ar^{-3} \cos(2k_F r + \phi). \quad (17.6)$$

Мы имеем здесь хорошо известные фриделевские осцилляции. Параметры  $a$  и  $\phi$  связаны с амплитудой рассеяния (и, следовательно, с фазами) на уровне Ферми соотношением

$$a \exp(i\phi) = -\frac{1}{4} \pi^{-3} k_F \Omega t(2k_F). \quad (17.7)$$

В пределе малых фаз асимптотический вид плотности заряда сводится к ее значению, вычисленному в первом приближении теории возмущений: величина  $a$  пропорциональна  $v(2k_F)$ , а  $\phi$



Фиг. 51. Потенциал твердого тела согласно формуле (17.10).

$a$ —потенциал  $v(r)$  одного атома;  $b$ —перекрывающиеся потенциалы  $v(|r-R_l|)$  плотно упакованных атомов;  $c$ —полный потенциал  $V(r)$  для того же случая;  $d$ —полный потенциал твердого тела при наличии вакансии.

обращается в нуль. Уже отсюда, не входя в дальнейшие детали, можно видеть, на чем основана критика теории возмущений: фазы могут оказаться столь большими, что величина  $\phi$  будет порядка  $\pi/2$ , а параметр теории возмущений  $v/E_{F0}$ —порядка единицы. Отсюда делается якобы очевидный (и неверный!) вывод, что теория возмущений никак не сможет правильно описать поведение электронов в силовом поле ионов в твердом теле.

Причина, по которой методы теории возмущений все же применимы для описания типичных металлических структур, кроется не в том, что малы псевдопотенциалы отдельных атомов, а в том, какова их сумма: они складываются так, что *гладким оказывается результирующий полный псевдопотенциал  $V(r)$* . Этот достаточно элементарный, но часто не замечаемый факт, проиллюстрирован на фиг. 51. Отметим, что наличие очень уж большого перекрытия потенциалов ближайших соседей при этом

отнодь не обязательно. Разумеется, в случае идеального кристалла удобнее рассматривать обратную решетку, записывая псевдопотенциал в форме типа (5.7):

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \sum_{\mathbf{g}}' S(\mathbf{g}) v(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}). \quad (17.8)$$

На языке фурье-образов сделанное выше утверждение означает, что для типичных металлических структур в сумме (17.8) нет слагаемых с векторами обратной решетки (кроме  $\mathbf{g} = 0$ ), для которых псевдопотенциал был бы велик в области малых  $q$ . Член  $V_0$  в разложении (17.8), конечно, может быть велик, но его можно включить в начало отсчета энергии; соответственно он не влияет на сходимость ряда теории возмущений по псевдопотенциалу. В идеальном кристалле «проявляются» только фурье-компоненты индивидуальных атомных потенциалов, отвечающие векторам обратной решетки  $\mathbf{g}$  и потому малые (фиг. 5). Большие по величине фурье-компоненты при малых значениях волнового вектора  $q$  не играют роли. Это и делает возможным применение теории возмущений, оправдывая картину, обрисованную в статьях I и II. В рамках этой картины экранирующий заряд, связанный с каждым атомом, не зависит от всех других (если не учитывать осложнений, вызванных зависимостью псевдопотенциала от энергии). Как говорилось в § 5, это естественным образом приводит к картине независимых «псевдоатомов» [39] с плотностью заряда  $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ , составляющих металл в целом. При этом полная плотность заряда  $\rho(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|). \quad (17.9)$$

Псевдопотенциал (17.8) аналогичным образом можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = [V_0 - v(0)] + \sum_j v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|), \quad (17.10)$$

где через  $v(r)$  обозначен фурье-образ  $v(q)$ .

Однако опасно было бы забывать, что картина независимых псевдоатомов основана на теории возмущений, и ни откуда не следует, что она непременно справедлива и для произвольного расположения ионов. Особенно несостоятельной будет она при наличии вакансии (фиг. 51,  $\epsilon$ ); в этом случае имеется локализованный потенциал, сравнимый по величине с кинетической энергией электронов  $E_{F0}$ . Разложение (17.8) при этом следует переписать в более общем виде

$$V_0 + \sum_q' S(q) v(q) \exp(iq \cdot \mathbf{r}). \quad (17.11)$$

Суммирование здесь производится по всему  $q$ -пространству и включает большие по величине матричные элементы псевдопотенциала  $v(q)$  при малых значениях волнового вектора  $q \ll k_F$ .

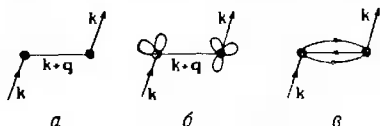
Оставаясь формально справедливым в первом порядке теории возмущений по  $v$ , выражение (17.9) уже не дает теперь хорошего приближения. Итак, следует признать, что, *вообще говоря*, возражения против применения теории возмущений совершенно справедливы; есть, однако, веские основания доверять ее результатам в некоторых частных случаях, включая исследование *типичных металлических структур*.

Интересный объект для исследования представляют собой фононы. Как упоминалось в § 1 и 2, закон дисперсии фононов  $\omega(\mathbf{Q})$  легко выразить через энергию замороженных колебаний решетки (§ 20). Теория возмущений при этом остается справедливой даже в случае длинноволновых продольных фононов, когда играют роль большие фурье-компоненты  $v(q)$  при малых  $q$ : дело в том, что амплитуду волны можно считать сколь угодно малой. Так, например, оказывается, что в формуле (5.1) энергия Эвальда  $U_E$ , вычисленная без использования теории возмущений, в точности компенсируется энергией зонной структуры  $U_{bs}$ , вычисленной во втором приближении теории возмущений. Так и должно быть, чтобы частота фонона  $\omega(\mathbf{Q})$  могла обратиться в нуль при  $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ . Известно также, что в задаче о рассеянии электронов фононами результаты теории возмущений точно справедливы при малых значениях волнового вектора  $q$  [103]<sup>1)</sup>. Таким образом, присутствие в разложении (17.11) компонент с малыми значениями  $q$  само по себе еще недостаточно для дискредитации теории возмущений, и каждый конкретный случай надо рассматривать по отдельности. Здесь нелегко установить какой-либо точный математический критерий. Например, в случае вакансии произведение  $S(q)v(q)$ , которое фактически только и входит в ряд теории возмущений, имеет порядок  $1/N$ , где  $N$  — число атомов в кристалле. Рассматривая только картину в  $q$ -пространстве, можно было бы поддаться искушению и сделать вывод, что в этом случае теория возмущений применима, ибо число атомов  $N$  может быть сколь угодно велико. Однако фазы множителей  $S(q)$  таковы, что в конфигурационном пространстве, складываясь, все компоненты приводят к большому значению возмущающего потенциала вблизи вакансии. В общем мы полагаем, что необходимое условие применимости теории возмущений есть *разумно однородное распределение атомной плотности заряда* — такое, чтобы полный псевдопотенциал  $V(\mathbf{r})$  не испытывал больших флуктуаций. Следовательно, можно ожидать, что теория возмущений будет пригодна для изучения *дефектов упаковки* (§ 21). Возможно, что другой такой пример представляют собой *жидкие металлы*. В этом случае при больших значениях  $q$ , когда велик структурный фактор  $S(q)$ , оказываются малыми величины  $v(q)$ .

<sup>1)</sup> См. § 13 из работы [23].

С другой стороны, при малых волновых числах  $q$ , когда компоненты  $v(q)$  велики, мало значение структурного фактора  $S(q)$  и мы имеем дело с длинноволновыми флуктуациями плотности малой амплитуды. По этой причине мы в отличие от Гринвуда [135] полагаем, что теория возмущений применима и в этом случае, так же как и при рассеянии электронов фононами (см. выше).

Даже в тех случаях, когда допустимо использовать теорию возмущений, хотелось бы иметь возможность выйти за рамки второго приближения (5.17), кроме того, хотелось бы исследовать и те задачи (например, о вакансиях), когда она заведомо неудовлетворительна. Могут ли здесь помочь нам методы фаз



Фиг. 52. Диаграммы теории возмущений для энергии зонной структуры  $U_{bs}$ , включающие рассеяние на двух атомах.

Атомы изображены черными кружками. В обычное выражение (5.18) во втором приближении теории возмущений входят только диаграммы типа *a*.

или  $t$ -матрицы, дающие точное решение задачи о рассеянии на одном изолированном центре [136, 137]? Посмотрим сначала, как строится формальная теория, а потом зададимся вопросом, куда она нас приведет. В случае ячеистых потенциалов псевдопотенциал можно выразить через фазы [11, 136], но эта процедура по существу не продвигает нас ни на шаг, поскольку она дает лишь другое представление для псевдопотенциала. В работах [138, 139]  $t_j$ -матрицы отдельных атомов  $j$  были вычислены через их псевдопотенциал (с учетом самосогласованного экранирования), после чего для полной матрицы всего кристалла была принята аддитивная аппроксимация

$$T = \sum_j t_j, \quad (17.12)$$

а затем, наконец, были рассчитаны поправки к формуле (17.12). Все это с необходимостью проделывалось численными методами, и расчеты в целом оказались более чем громоздкими. В работе Ювала<sup>1)</sup> вычислялась энергия зонной структуры  $U_{bs}$  с точностью до второго порядка по матрице  $t$ . На языке диаграмм это соответствует суммированию всех графиков типа изображенного на фиг. 52, б: здесь точно учитывается многократное рассеяние на каждом отдельном атоме, а рассеяние на парах атомов опи-

<sup>1)</sup> G. Uval, частное сообщение.

сывается лишь в первом приближении<sup>1)</sup>. Если — в духе гл. 1 — предположить, что матрица  $t$  зависит только от  $q$ , и пренебречь поправкой на межэлектронное взаимодействие (5.12), то результат удастся записать в аналитическом виде типа (5.11):

$$U_{bs} = \sum_{\mathbf{g}} |S(\mathbf{g})|^2 \operatorname{Im} \{ [t(\mathbf{g})]^2 [\psi(\mathbf{g}) + i\chi(\mathbf{g})] \}. \quad (17.13)$$

Здесь через  $\chi$  и  $\psi$  обозначены соответственно функция (5.10) и результат ее преобразования по Гильберту:

$$\psi(q) = -\frac{1}{2} z \left( \frac{2}{3} E_{F0} \right)^{-1} \min \left( \frac{q}{8k_F}, \frac{k_F}{2q} \right). \quad (17.14)$$

В отличие от  $\chi(q)$  функция  $\psi(q)$  имеет резкий излом при  $q = 2k_F$ . По этой причине она может приводить к более заметным физическим эффектам, например к особенностям Кона в фононном спектре. Выражение (17.13) можно преобразовать по образцу перехода от формулы (5.21) и (5.22) и выразить энергию зонной структуры  $U_{bs}$  через потенциал парного взаимодействия  $\Phi_{bs}(R)$ . При этом слагаемые с  $\psi$  и  $\chi$  в (17.13) комбинируются так, что потенциал  $\Phi_{bs}(R)$  при больших  $R$  обнаруживает фриделевские осцилляции:

$$\Phi_{bs}(R) \sim |t(2k_F)|^2 R^{-3} \cos(2k_F R + 2\phi) \quad (17.15)$$

с фазой  $2\phi$  [см. (17.6) и (17.7)]. Это было обнаружено также в работе [140] для случая магнитных взаимодействий. В работе [133] использовался потенциал взаимодействия с фазой, равной только  $\phi$ . Оказалось, однако, что этот вывод основывался на теореме Корлесса и Марча [141], справедливой лишь в линейном приближении Хартри и, следовательно, неприменимой при более точных расчетах. В рамках указанных выше приближений (два изолированных центра рассеяния в газе свободных электронов) вывод формулы (17.15), по-видимому, верен. Не вполне ясно, однако, не были ли при интегрировании по энергиям занятых состояний потеряны члены, зависящие от структуры вещества.

Примем пока предположения о независимости  $t$ -матрицы от  $k$  и о возможности пренебречь электростатическими поправками к энергии электрона и спросим себя: в какой мере оправдан в этих условиях общий подход, основанный на формулах (17.12) и (17.13)? Можно думать, что выражение (17.15) правильно описывает взаимодействие между двумя далеко удаленными друг от друга примесными центрами, помещенными в газ свободных электронов [140]. Действительно, отброшенные нами диаграммы типа изображенной на фиг. 52, в дают вклады более высокого порядка по степеням обратного расстояния между при-

<sup>1)</sup> Как известно, роль параметра разложения здесь играет концентрация атомов, выраженная в единицах характерной длины, определяющей быстроту спада атомного псевдопотенциала. — *Прим. ред.*

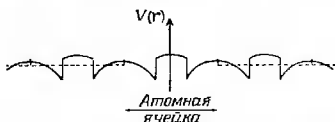
месями  $R$ , чем оставленные. Может быть, также это выражение имеет смысл и для переходных металлов с высокой концентрацией рассеивающих центров, поскольку внутриатомные взаимодействия в этом случае доминируют над межатомными. Однако для кристаллов непериодических элементов выражения (17.12) и (17.13), вероятно, совсем неправильны. Действительно, значения фаз и элементов  $t$ -матрицы определяются в основном вкладом от области малых волновых чисел  $q$ , где компоненты  $v(q)$  велики. Итерационный метод Беннемана [138, 139] как раз на этом и основан. Но в идеальном кристалле компоненты с малыми значениями  $q$  просто не входят в фурье-разложение полного потенциала. В этом случае играет роль как раз потенциал перекрывающихся атомных остовов, экранируемых притягиваемым ими зарядом, — этот тип взаимодействия и приводит к возникновению запрещенных зон и металлической связи (§ 6). В методе  $t$ -матрицы внимание концентрируется на суммировании *некоторых* диаграмм, включающих матричные элементы потенциала с малыми значениями  $q$  (фиг. 52, б); в случае же идеального кристалла сумму всех этих диаграмм надо положить равной нулю, если только вектор  $q$  не совпадает с одним из векторов обратной решетки. В теории возмущений слагаемые  $q \neq g$  вообще не появляются, что и позволяет вычислить физически важные члены типа изображенного на фиг. 52, в. Другими словами, в результате сильного перекрытия орбит псевдоатомов в твердом теле или в жидкости все или почти все компоненты потенциала с малыми значениями  $q$  взаимно компенсируются. Исключение составляет лишь нулевая компонента ( $q = 0$ ), которая включается в начало отсчета энергии. Подход, основанный на формуле (17.12), в данном случае неприменим, поскольку наибольший вклад в атомную  $t$ -матрицу дают большие компоненты  $v(q)$  с малыми значениями  $q$ , а члены высшего порядка, которые должны были бы их компенсировать, отбрасываются. Соответственно ошибки могут оказаться значительными. Иллюстрации ради примем на момент довольно радикальную аппроксимацию, полагая компоненты  $v(q)$  для алюминия (фиг. 5) равными нулю при  $q \geq q_0$ . Тогда ширина запрещенной зоны (а с ней и энергия зонной структуры) обратится в нуль, в то время как фазы и элементы  $t$ -матрицы будут еще велики. Другой пример дают нам жидкие металлы. Как уже указывалось, в этом случае рассеяние при малых значениях  $q$  хорошо описывается в рамках теории возмущений без предварительного учета многократного рассеяния на отдельных атомах с помощью  $t$ -матрицы.

Хотя пока еще не удалось развить удовлетворительный подход в рамках теории  $t$ -матрицы, он все же может быть полезен, чтобы выразить атомные псевдопотенциалы  $v(q)$  через фазы рассеяния. Должны ли при этом фазы удовлетворять правилу

сумм Фриделя (17.3)? Если их вычислять через введенный ранее псевдопотенциал  $v(q)$ , то в силу (17.5) правило сумм приближенно выполняется [20]. Точно, однако, оно не удовлетворяется, ибо мы пользовались линейной теорией экранирования. В любом случае остается некоторая неясность в определении фаз при большой концентрации рассеивающих центров. На фиг. 53 изображен полный псевдопотенциал в нескольких атомных ячейках; он вычислен в рамках очень простой модели по формулам (4.2) и (4.3) вместо (5.7) и (17.9). Чтобы вычислить фазы, надо найти радиальную волновую функцию  $\mathcal{R}_l(r, E)$  в области действия атомного потенциала (в данной модели это есть сфера радиуса  $R_a$ ) и сшить ее с «хвостом»

$$(\text{const}) [j_l(kr) - \eta_l(kr) \text{tg } \eta_l], \quad (17.16)$$

описывающим свободное движение вне атомной сферы. В формуле (17.16) через  $1/2 k^2 = E$  обозначена энергия, *отсчитанная от некоторого подходящего уровня*. В кристалле за начало отсчета энергии удобно принять средний потенциал  $V_0$ , определяемый (4.4), т. е. дно зоны. Тогда величина  $k$  равна волновому



Фиг. 53. Потенциал  $V(r)$  в твердом теле.

Потенциал определяется в модели с атомными сферами [формулы (4.2) или (4.3)]. *Пунктирная линия* — средний потенциал; она представляет собой естественный нуль отсчета энергии при определении фаз рассеяния в твердом теле. Обычно радиус  $R_M$  в этой модели выбирается так, чтобы разрывы потенциала  $V(r)$  при  $|r| = R_M$  были малы или равны нулю; следовательно, изменения потенциала  $V(r)$  на фигуре преувеличены.

числу плоской волны в рассматриваемой зоне [см. формулу (4.1)], а фазы оказываются очень малыми. Так, для алюминия получается <sup>1)</sup>  $\eta_0 = -0,221$ ,  $\eta_1 = 0,107$  и  $\eta_2 = 0,014$ . Мало и значение суммы Фриделя: в рассматриваемом случае оно составляет 0,11. Дело в том, что при нашем выборе начала отсчета энергии средний потенциал возмущения равен нулю, а атомная сфера уже содержит  $z$  электронов, однородно распределенных по объему. Конечно, рассматриваемую модель можно принарядить, принимая во внимание наличие ортогонализационной дырки и т. д.; можно также ввести самосогласованное начало отсчета энергии, полагая  $I(q=0) \approx 0$  или приравнивая нулю сумму Фриделя (хотя и здесь остается мало эстетичное геомет-

<sup>1)</sup> Мы благодарны Дж. Шайвли за этот расчет.

рическое различие между атомной сферой и атомной ячейкой). Однако ни одно из этих уточнений не изменит основной картины явлений, в которой фазы оказываются малыми, а сумма Фриделя равной или почти равной нулю. Эта картина очень естественно описывает достаточно плотно упакованные структуры; из нее можно исходить также при вычислении энергии дефектов упаковки или разности энергий гексагональных плотно упакованных и г. ц. к. решеток в материалах типа благородных металлов, где, судя, например, по величине щели в точке  $L$ , псевдопотенциал довольно велик [11, 142, 143]. Однако рассматриваемая модель, как и любая другая основанная на использовании ячеистого потенциала, абсолютно непригодна для описания систем с длинноволновыми флуктуациями плотности (фононы, жидкие металлы). Средний локальный потенциал в этом случае также содержит длинноволновые флуктуации, определяемые выражениями (17.5) или (17.11). Они получаются, если сумма Фриделя равна  $z$ . Однако, как уже говорилось, правильное значение амплитуды названных флуктуаций дастся теорией возмущений без предварительного введения  $t$ -матрицы для атомного потенциала. При рассмотрении потенциала атома внедрения или вакансии сумма Фриделя также должна равняться  $z$ . Сами по себе такие центры рассеяния удобно было бы описывать с помощью фаз, однако этот подход нехорош для описания кристалла-матрицы, ибо, как уже отмечалось, при этом суммируются не те диаграммы, которые важны на самом деле.

Итак, мы видим, что метод фаз полезен в задаче о рассеянии на изолированных вакансиях или атомах внедрения в газе свободных электронов, а также при расчете энергии взаимодействия двух таких дефектов. Однако такой подход в общем не имеет преимуществ перед теорией возмущений при изучении твердых тел, жидкостей или других конденсированных систем рассеивающих центров. Фактически этот шаг иногда есть шаг в ложном направлении.

#### 4. КОВАЛЕНТНОСТЬ

##### § 18. Описание ковалентности в $k$ -пространстве

Полное рассмотрение теории ковалентной связи и ковалентных структур в твердом теле выходит за рамки настоящей статьи, так как наиболее важные исследования в этой области были выполнены слишком недавно [63, 64, 144--147], чтобы попасть в данный обзор, и уже послужили предметом другого обзора [66]. Мы ограничимся здесь лишь несколькими замечаниями; тем не менее по твердому убеждению автора физика твердого тела позвонит с совершенно новой стороны осмыслить ряд вопросов, которые до сих пор по традиции оставались в сфере ведения химии.

Некоторые основания к тому уже упоминались в § 10 при обсуждении обмена и корреляции. Пусть, например, мы желаем исследовать углерод-углеродную связь. В кристалле алмаза только такие связи и есть, в то время как даже в случае простейшей молекулы этана возникают добавочные осложнения, связанные с наличием атомов водорода, с «граничными» эффектами, обязанными малости размеров, и с более низкой симметрией системы. По крайней мере эти возражения можно было бы привести. Более того, некоторые методы теории псевдопотенциала [146—148] и теории многих тел [91], развитые в связи с исследованием твердых тел, можно распространить и на молекулы.

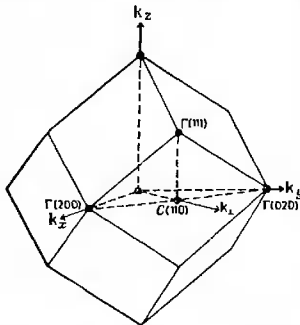
Видимо, первый вопрос, который надо поставить, состоит в следующем: почему увеличение валентности  $z$  приводит к изменению структуры от плотно упакованной металлической (при  $z = 1$  и  $2$ ) к более рыхлой ковалентной (при  $z \geq 4$ ) и почему при промежуточных значениях валентности образуются более сложные структуры (например, Ga,  $z = 3$ , и белое олово,  $z = 4$ ). Как мы увидим в § 35, на этот вопрос можно ответить уже в рамках второго приближения теории возмущений.

Второй вопрос, которому и посвящен настоящий параграф, состоит в исследовании электронной структуры типичного материала с ковалентной связью. Следуя работе [68], обратимся к полупроводникам со структурой алмаза — кремнию и германию. Обычно ковалентные структуры описывают в конфигурационном пространстве с помощью таких понятий, как координационные числа, длины связей и углы между ними. Это правильное описание. Действительно, из опыта известно, что связи с одной стороны атома почти не зависят от того, что происходит с другой стороны. Однако весь аппарат функций Блоха и зон Бриллюэна построен в  $k$ -пространстве, и надо понять, как там проявляет себя ковалентная связь. В противном случае мы не сможем выяснить, например, в какой мере наша теория кристаллической структуры Ga (§ 5) может считаться теорией ковалентной связи. В § 19 будет показано, как, следуя Филинсу и его соавторам, можно обобщить нашу трактовку металлических структур на структуры типа алмаза, цинковой обманки и вюрцита. Для этой цели надо лишь ввести в теорию некоторые простые, но важные модификации. Мы, однако, не будем рассматривать работы [146—148], в которых развивается новый подход к задаче.

Материал с ковалентной связью обычно представляет собой изолятор или полупроводник; связывающие состояния, образующие валентную зону, в нем полностью заполнены и отделены запрещенной зоной от свободных антисвязывающих состояний, которым отвечают зоны проводимости. Очевидно, прежде всего надо определить подходящую зону Джонса, которая содержала бы правильное число электронов на атом. Для алмаза (фиг. 54)

и графита такие зоны были построены Моттом и Джонсом [3]<sup>1)</sup>. Так, например, закон дисперсии электронов в кремнии, полученный из более привычной его формы в зоне Бриллюэна добавлением подходящих векторов обратной решетки, имеет вид дисперсионной кривой для свободных электронов при довольно больших значениях  $k$ , причем последняя пересекает границу зоны (фиг. 55). Более подробно эта задача рассматривается в работе [68].

Когда сфера Ферми касается изнутри большого количества граней зоны, возникает дополнительное понижение энергии, рассмотренное в § 15 на примере  $\gamma$ -латуни. Также обстоит дело [43]



Фиг. 54. Зона Джонса для полупроводников со структурой алмаза, содержащих четыре электрона на атом.

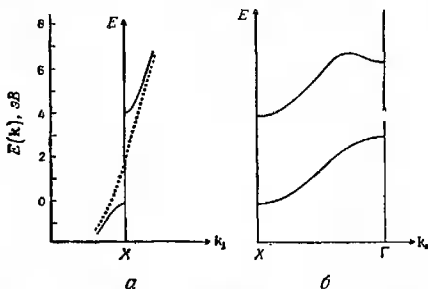
Грани зоны суть грани [220] зоны Бриллюэна. Координаты точек высокой симметрии даны в единицах  $2\pi/a$ . Все углы зоны проецируются на центр  $\Gamma$  приведенной зоны Бриллюэна, а центры  $S = \pm(1, 1, 0)$  грани зоны Джонса — на точку  $X(0, 0, 1)$  зоны Бриллюэна.

в галлии, где длины всех векторов обратной решетки (113), (211), (202), (022) и (004) лежат в интервале  $g/2k_F = 0,95 \div 0,99$ . Чтобы объяснить этот факт, достаточно взглянуть на характеристическую функцию зонной структуры  $\Phi_{bs}(q)$  (фиг. 19). Действительно, функция  $\chi(q)$  имеет особенность при  $q = 2k_F$ , а компонента  $v(q)$  уменьшается до нуля при  $q = q_0$ . Комбинация этих двух факторов приводит к появлению резкого минимума  $\Phi_{bs}(q)$  в указанной области волновых чисел; соответственно уже во втором приближении теории возмущений обнаруживается тенденция к группировке векторов обратной решетки в этой же области. Перечисленные выше грани зоны образуют как бы шапку над сферой Ферми вблизи оси  $k_z$ , что и приводит к низкой электропроводности галлия в этом направлении.

Что касается потенциала, то главную роль в случае сравнительно рыхлой ковалентной структуры играет следующее обстоя-

<sup>1)</sup> Зона, построенная в работе [3] для графита, содержит 3 электрона на атом, а не 4 и относится только к  $\sigma$ -связям. Ее можно расширить и на предмет учета  $\pi$ -электронов.

тельство: элементарная ячейка здесь относительно велика (в единицах атомного радиуса  $R_a$ ), и, следовательно, длины векторов обратной решетки  $g$ , измеренные в обычном масштабе ( $gR_a$  или  $g/2k_F$ ), относительно малы. Пришняя во внимание обычную



Фиг. 55. Законы дисперсии для электронов в кремнии вблизи центра  $\mathcal{C}$  грани зоны Джексона.

*a*—волновой вектор  $k$  перпендикулярен грани зоны; отметим быстро возрастающую параболу (точечная линия), деформирующуюся в обычную кривую со щелью; *б*—волновой вектор  $k$  лежит в плоскости грани, энергия растет по параболическому закону, эффективная масса с точностью до нескольких процентов равна единице и расстояние между двумя ветвями постоянно (отклонения заметны только вблизи углов зоны Джексона). Эти кривые представляют собой увеличенные копии кривых закона дисперсии  $E(k)$ , рассчитанных в работе [153]. Они получились после выбора соответствующей зоны и направлений движения от точки  $X$  зоны Бриллюэна.

форму функции  $v(g)$  (фиг. 5), видим, что при малых значениях аргумента  $g$  псевдопотенциал  $v(g)$  отрицателен и велик по

Таблица 5

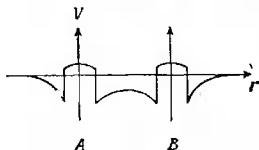
Псевдопотенциал  $v(g)$  для полупроводников IV группы

Элемент	$v(111)$ , ат. ед.	$v(220)$ , ат. ед.	$v(311)$ , ат. ед.
Si	-0,105	0,02	0,04
Ge	-0,115	0,005	0,03
Sn	-0,100	0,00	0,02

модулю; соответственно теория возмущений здесь неприменима<sup>1)</sup>. В табл. 5 приведены значения первых трех фурье-ком-

<sup>1)</sup> Как мы уже подчеркивали в § 17, ослабление потенциала в результате замены его на псевдопотенциал (с исключением уровней внутренней оболочки) математически оправдано всегда, даже, например, в случае структуры NaCl [151]. Остающаяся часть потенциала, однако, может быть или не быть достаточно малой, тем самым оправдывая или не оправдывая примененные теории возмущений. Потенциалы, с которыми мы встречаемся в ковалентных структурах, «велики» в этом последнем смысле.

понент  $v(g)$  для кремния, германия и серого олова. Этих величин достаточно для описания зонной структуры указанных веществ [152, 153]. Видно, что компоненты  $v(111)$  довольно велики по модулю. Из геометрических соображений ясно, что главная роль их состоит в обеспечении малости псевдопотенциала в промежутках между соседними атомами, где и образуются связи (фиг. 56). Воспользовавшись теорией возмущений для вычисления, например, полной плотности заряда, мы обнаружили бы, что члены второго порядка по компоненте  $v(111)$  сравнимы с членами первого порядка по другим компонентам  $v(g)$  [67]. Следовательно, общая теория § 5 оказывается в данном случае несостоятельной; вместе с ней рухнет и вывод о возможности



Фиг. 56. Псевдопотенциал кремния вдоль линии, соединяющей два соседних атома A и B (схематически).

Видна область пониженного потенциала между атомами и отталкивающая «сердцевина» атомов.

представить полную плотность заряда как суперпозицию плотностей заряда сферических псевдоатомов [см. § 5, 6 и 17, особенно в связи с формулой (5.16), фиг. 15 и формулой (17.9)]. В области между соседними атомами, где потенциал мал, устремляются дополнительные электроны сверх тех, которые были бы там в результате простого наложения сферических псевдопотенциалов. Возникающий при этом дополнительный заряд мы будем называть *зарядом на связи*  $Q_{св}$ . Его величину для структуры алмаза можно оценить [68], так как там существенна только фурье-компонента  $v(111)$ , а ее эффект можно выделить и рассмотреть особо. Таким путем для  $Q_{св}$  получаем около 0,2 электрона; тот же результат ранее был найден Филипсом (§ 19).

Влияние большой компоненты  $v(111)$  сказывается также и на ширине запрещенной зоны в точке X, отвечающей волновому вектору  $k_C = (1, 1, 0)$  (в единицах  $2\pi/a$ ). На фиг. 54 эта точка, представляющая собой центр грани зоны Джонса, обозначена буквой C. В низшем приближении метода ПСЭ ширина запрещенной зоны  $E_G$  составляет просто  $2|v(220)|$ . Однако, как показано в приложении Б к статье II, при учете членов высшего порядка имеем

$$E_G = 2V_{эфф}(220) = 2 \left\{ v(220) + \sum_g' \frac{\langle -k_C | V | k_C - g \rangle \langle k_C - g | V | k_C \rangle}{\frac{1}{2} k_C^2 - \frac{1}{2} (k_C - g)^2} \right\}. \quad (18.1)$$

Суммирование ведется здесь по всем векторам  $g$ , исключая  $g = (2, 2, 0)$ . Нас интересуют сейчас лишь слагаемые, у которых оба множителя в числителе содержат фурье-компоненты типа  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ . Следовательно, промежуточные состояния  $k_C - g$  сводятся к набору  $(0, 0, \pm 1)$ . Подставляя в (18.1) выражения для структурных факторов и т. д., получаем [68]

$$E_G = 2v(220) + \frac{2[v(111)]^2}{\frac{1}{2}(110)^2 - \frac{1}{2}(001)^2}. \quad (18.2)$$

В табл. 6 приведены значения обоих слагаемых в правой части (18.2) и их суммы для кремния, германия и олова. Как видно,

Таблица 6

Компоненты псевдопотенциала и значения ширины запрещенной зоны в точке  $X$  для полупроводников со структурой алмаза

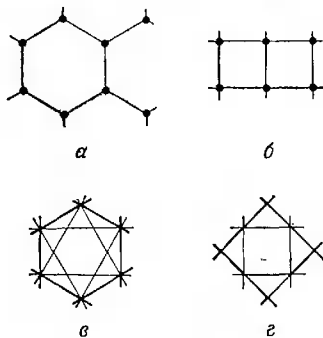
Из работ [68, 153]

Элемент	Псевдопотенциал, ат. ед.			Ширина запрещенной зоны ат. ед.			
	$v(111)$	$v(220)$	$v(311)$	$2v(220)$	второй порядок	полная (расч.)	полная (эксп.)
Si	-0,105	0,020	0,04	0,04	0,12	0,16	0,15
Ge	-0,115	0,005	0,03	0,01	0,15	0,16	0,16
Sn	-0,100	0,000	0,02	0,00	0,15	0,15	0,13

знаки обоих слагаемых одинаковы, что и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны; при этом второе слагаемое в формуле (18.2) больше первого. Таким образом, ширина энергетической щели между связывающими и антисвязывающими состояниями в высшем порядке теории возмущений непосредственно выражается через фурье-компоненту  $v(111)$ . Очевидно, только этого и можно было ожидать, поскольку как раз компонента  $v(111)$  описывает ход псевдопотенциала в тех областях, где образуются связи.

В заключение заметим, что второе приближение, рассмотренное в гл. 1, уже предсказывает существование гибридных  $sp$ -связей, описываемых в терминах перекрывающихся сферических псевдоатомов. Это уже есть проявление ковалентности в том смысле, что существование изотропных металлических связей (с неограниченным числом связей на атом) согласуется с условиями упаковки атомов при заданной средней их плотности. (Последняя, как мы уже знаем, определяется слагаемыми в потенциале  $V_0$ , зависящими от объема.) То, что можно было бы назвать истинной ковалентностью, возникает в результате крушения теории возмущений во втором приближении за счет того,

что радиус первой координационной сферы в обратной решетке относительно мал и, следовательно, соответствующие фурье-компоненты  $v(g)$  велики. Последнее обстоятельство приводит к появлению дополнительных зарядов на связях в областях между атомами. Соответственно возникают трехчастичные вклады в полную энергию, зависящие от углов между связями. Местоположение щели между связывающими и антисвязывающими состояниями совпадает с положением следующих за ближайшими



Фиг. 57. Двумерные структуры (а и б) с одинаковыми межатомными расстояниями с тремя и четырьмя ближайшими соседями соответственно и зоны Бриллюэна (в и г) для этих структур.

Зоны, обозначенные жирными линиями, содержат по три и по четыре электрона на атом соответственно.

соседями граней зоны Бриллюэна, при этом величина щели обусловлена в основном наличием нескольких малых векторов  $g$  обратной решетки, которым отвечают большие значения  $v(g)$ .

К настоящему времени детально изучена только структура алмаза. Легко убедиться, однако, что приведенные выше качественные рассуждения справедливы и в применении к слоистой структуре графита (фиг. 57) и к зоне Джонса [3]<sup>1)</sup>, содержащей 3  $\sigma$ -электрона на атом. Остается, однако, неясным, каким образом условия, формулируемые в  $k$ -пространстве, определяют структуру с правильным числом  $z$  ближайших соседей в обычном пространстве координат. Следующие соображения могут рассматриваться лишь как ориентировочные. Рассмотрим две двумерные структуры, изображенные на фиг. 57. Каждый атом

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 414.

у них имеет соответственно 3 и 4 ближайших соседа. В рамках простой картины ковалентной связи можно было бы ожидать, что такие структуры будут возникать, когда в атомах имеется соответственно 3 и 4 электрона, способных образовать связи в данной плоскости. Пусть в обоих случаях расстояние  $a$  между ближайшими соседями будет одно и то же. Тогда, грубо говоря, для обеих структур одинаковыми будут и размеры первых и вторых координационных сфер (в обратной решетке). По аналогии с алмазом грани зоны Джонса отвечают волновым векторам второй координационной сферы, и, следовательно, объемы этих зон в обоих случаях одинаковы. Чтобы одинаковые объемы (площади) в  $k$ -пространстве содержали соответственно 3 и 4 электрона на атом, отвечающие им объемы (площади) в пространстве координат должны относиться как  $1/3$  к  $1/4$ . Похоже, что это условие выполняется полуавтоматически: чем больше число ближайших соседей, тем меньше объем (площадь) на атом. В нашем конкретном примере отношение площадей равно  $1,30a^2/a^2$ , т. е. очень близко к  $4/3$ ; фактически вторые зоны содержат в точности 3 и 4 электрона на атом. (Для структуры, изображенной на фиг. 57,  $a$ , это, строго говоря, есть четвертая зона, так как на элементарную ячейку приходится два атома.)

В заключение интересно было бы выяснить, случайно ли знаки обоих слагаемых в правой части (18.1) оказываются одинаковыми. Обозначим через  $g$  один из векторов обратной решетки, принадлежащих ко второй координационной сфере, охватывающей зону Джонса, а через  $g_1$  и  $g_2$  векторы первой координационной сферы. Пусть при этом

$$g = g_1 + g_2. \quad (18.3)$$

Заметим, что компонента  $v(g)$  обычно положительна, а компоненты  $v(g_1)$  и  $v(g_2)$  отрицательны. Поэтому условие совпадения знаков двух слагаемых в формуле (18.1) сводится к требованию, чтобы совпадали знаки структурного фактора  $S(g)$  и произведения  $S(g_1)S(g_2)$ . Далее имеем

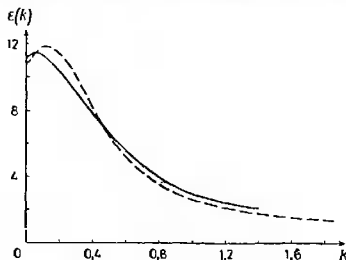
$$\begin{aligned} S(g_1)S(g_2) &= \sum_{i,j} \exp[-(ig_1 \cdot R_i + ig_2 \cdot R_j)] = \\ &= \sum_i \{\exp[-i(g_1 + g_2) \cdot R_i]\} \left\{ \sum_j \exp[-ig_2 \cdot (R_j - R_i)] \right\}. \end{aligned} \quad (18.4)$$

В числе слагаемых суммы, фигурирующей в квадратных скобках, заведомо есть единица (она отвечает случаю  $i = j$ ); другие слагаемые имеют самые различные фазы. Если этими слагаемыми пренебречь, то суммирование по  $i$  легко выполняется, а множитель в фигурных скобках представляет собой не что иное, как структурный фактор  $S(g)$ . Этим и устанавливается искомое

соотношение между знаками. Изложенные соображения носят, разумеется, поверхностный характер. Тем не менее они позволяют думать, что два члена в формуле (18.1) складываются друг с другом чаще, чем вычитаются.

## § 19. Диэлектрическое экранирование

В настоящем параграфе мы, следуя Филиппсу и его соавторам, попытаемся обобщить теорию, изложенную в гл. 1, на случай ковалентно связанных полупроводников. При этом будут



Фиг. 58. Диэлектрическая проницаемость изотропного полупроводника. Сплошная линия — из работы [60]; пунктирная линия — из работы [69]. Оба расчета относятся к кремнию; расчет [69] выполнен для направления [100].

сохранены наши основные идеи, а в случае металлов обобщенная схема сведется к рассмотренной в § 5 теории, основанной на втором приближении метода возмущений [63—66, 144, 145]. Хотя и верно, что в применении к ковалентным материалам попытка ограничиться только вторым приближением по псевдопотенциалу оказывается несостоятельной, как было показано в § 18, эта неудача все же не столь катастрофична, чтобы лишить нас надежды на спасение. Точнее говоря, закон дисперсии электронов вблизи границ запрещенной зоны все еще довольно близок к простой форме ПСЭ (фиг. 55); более сложным оказывается лишь вопрос о самой ширине щели (§ 18). В излагаемом ниже варианте обобщенной теории величина щели  $E_G$  как раз и становится основным параметром. Это есть вертикальная ширина запрещенной зоны, должным образом усредненная по граням зоны Джонса.

Чтобы определить потенциал  $\mu$ , следовательно, полную энергию в духе § 5, надо знать, во-первых, диэлектрическую проницаемость  $\epsilon(q)$  и, во-вторых, величины зарядов на связях. Фи-

липс [63] показал, как найти эти параметры, измеряя лишь одну величину  $\epsilon(0)$  — обычную статическую диэлектрическую проницаемость. Связующим звеном здесь служит формула для  $\epsilon(q)$ , полученная в рамках модели Пенна [60]. Она основана на предположениях, что зона Джонса имеет вид, изображенный на фиг. 54, а закон дисперсии  $E(k)$  сферически симметричен и выглядит примерно так, как в одномерном случае ПСЭ. Это хорошее приближение, ибо, как мы видели, в значительной части каждой из граней зоны Джонса, величина щели  $E_G$  оказывается постоянной, а изменение энергии  $E(k)$  на поверхности грани мало по сравнению с полной шириной валентной зоны ( $\sim 0,7$  ат. ед.). В указанных условиях функцию  $\epsilon(q)$  можно вычислить явно [60]; при этом получается удовлетворительное согласие [74] с более подробными расчетами, основанными на точном законе дисперсии  $E(k)$  (фиг. 58). Более того, предельное значение  $\epsilon(q)$  при  $q \rightarrow 0$  совпадает со статической диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(0)$ ; в рамках данной модели

$$\epsilon(0) = 1 + A \left( \frac{\hbar \omega_p}{E_G} \right)^2. \quad (19.1)$$

Здесь через  $\omega_p$  обозначена плазменная частота, а через  $A$  — константа порядка единицы. Следовательно, вместо  $\epsilon(0)$  в качестве исходного параметра теории можно выбрать среднюю ширину запрещенной зоны  $E_G$ .

Полный потенциал в кристалле теперь можно вычислить почти так же, как это делалось в § 5. Экранирование псевдопотенциала ионов  $v^{\text{ион}}(g)$  описывается с помощью диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q)$ ; как и раньше, это приводит нас к представлению о сферическом псевдоатоме. Теперь, однако, последний уже не является электрически нейтральным. В металле  $\epsilon \rightarrow \infty$  при  $q \rightarrow 0$ , чем и обеспечивается полная электростатическая экранировка на больших расстояниях. С другой стороны, согласно формуле (19.1), полный заряд псевдоатома в диэлектрике равен  $z/\epsilon(0)$ . Этот заряд должен компенсироваться зарядом электронов, которые не входят в состав нейтрального псевдоатома. Предполагается, что эта добавочная электронная плотность целиком сосредоточена в зарядах на связях. Таким образом, на каждую из своих связей  $z$  каждый атом поставляет заряд  $1/\epsilon(0)$ . Соответственно заряд на одной связи (поставляемый двумя атомами) оказывается равным

$$Q_{\text{св}} = \frac{2}{\epsilon(0)}. \quad (19.2)$$

Как эмпирически, так и с теоретической точки зрения [68] заряд на связи, по-видимому, должен быть сильно локализован; при

вычислении фоновых частот в кремнии [65] (§ 34) он полагался просто точечным.

В таком соединении, как GaAs, средний потенциал [153]<sup>1)</sup>

$$v^S(g) = \frac{1}{2} [v^{\text{Ga}}(g) + v^{\text{As}}(g)] \quad (19.3)$$

очень схож с потенциалом германия — элемента, занимающего промежуточное положение между галлием и мышьяком. Вклад в величину щели дает как средний потенциал, так и разность потенциалов

$$v^A(g) = \frac{1}{2} [v^{\text{As}}(g) - v^{\text{Ga}}(g)], \quad (19.4)$$

в чем можно убедиться на примере структуры цинковой обманки, пользуясь опять формулой (18.2). Выберем начало координат посередине между атомами; тогда радиусы-векторы последних будут равны  $\pm \tau$ , где  $\tau = a \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right)$ . Для произвольного вектора обратной решетки  $g$  фурье-компонента  $V(g)$  полного потенциала в кристалле имеет вид

$$V(g) = v^S(g) \cos g \cdot \tau + i v^A(g) \sin g \cdot \tau. \quad (19.5)$$

Заметим, что мнимая единица  $i$  входит вместе с множителем  $v^A$ . Отсюда явствует, что мнимая часть компоненты  $V(220)$  равна нулю, так что в рамках ПСЭ разность  $v^A$  не дает вклада в ширину щели в точке  $X$ . Однако, как отмечалось в § 18, это приближение совершенно неудовлетворительно. Надо принять во внимание большие фурье-компоненты,

$$\begin{aligned} V(111) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-v^S(111) + i v^A(111)], \\ V(11\bar{1}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [v^S(111) + i v^A(111)], \end{aligned} \quad (19.6)$$

влияние которых, как и в формулах (18.1) и (18.2), проявляется во втором приближении теории возмущений. В результате для ширины запрещенной зоны получаем

$$E_G = 2v^S(220) + \frac{2[v^S(111)]^2 + 2[v^A(111)]^2}{\frac{1}{2}(110)^2 - \frac{1}{2}(001)^2}. \quad (19.7)$$

Таким образом, можем положить

$$E_G = E_h + \frac{C^2}{E_{F0}}, \quad (19.8)$$

<sup>1)</sup> См. также § 18 статьи II.

где через  $E_h$  обозначена гомеополлярная щель, связанная с псевдопотенциалами  $v^S$  и  $v^A$ . Величина  $E_{F0}$  — фермиевская энергия свободного электронного газа — введена здесь просто как масштаб измерения знаменателя в формуле (19.7). Следовательно, величина  $C$  или  $C^2$  может служить мерой *ионности*<sup>1)</sup> рассматриваемого соединения. Фактически в работе [63] использовалось несколько иное соотношение:

$$E_G^2 = E_h^2 + C^2. \quad (19.9)$$

Величина  $C$  здесь отличается от фигурирующей в выражении (19.8), но она тоже пропорциональна разности атомных псевдопотенциалов компонент данного соединения.

Метод, развитый в работе [63], был лишь однажды доведен до уровня детальных расчетов, типичных для металлов: в работе [65] был рассчитан фононный спектр кремния (см. также § 32).

В заключение упомянем некоторые последние достижения в рассматриваемой области. В работе [154] был сформулирован очень общий подход к расчету фононных спектров, пригодный для материалов как с металлической, так и с ковалентной связью. В работе [155] была выяснена связь этого подхода с методом, изложенным в работе [156], относящейся к колебательным спектрам молекул. В работе [144] было обнаружено превосходное согласие между значениями ионности, определяемыми по формуле (19.9), и значениями энергии сцепления материалов с тетрагональной структурой, начиная с серого олова и алмаза и кончая окисью бериллия. Наконец, в работе [145] для широкого класса соединений рассматривались условия возникновения структур типа NaCl, типа вюрцита и цинковой обманки.

## Б. ОБЗОР ПРИЛОЖЕНИИ

### § 20. Вычисление констант Эвальда

Как мы видели, при вычислении структурных энергий в обратном пространстве, что практически наиболее удобно, расчет подразделяется на две части: вычисление энергии Эвальда и расчет энергии зонной структуры. Как мы увидим, в обоих случаях приходится суммировать аналогичные ряды, так что обе задачи решаются в сущности одновременно. И все же их удобно разделить в основном потому, что энергия Эвальда определяется только структурой, если забыть о простых масштабных множителях. Безразмерный параметр  $\alpha_E$ , определенный в § 13, для каждой данной структуры надо вычислить только один раз;

<sup>1)</sup> Английский термин: ionicity. — Прим. ред.

значение его для большинства простых структур можно найти в литературе. Некоторые из них <sup>1)</sup> уже были приведены в табл. 2. (§ 5). Значение  $\alpha_E$  для гексагональной решетки с плотной упаковкой приведено только при идеальном значении отношения осей. Заметим, что условие минимальности энергии Эвальда при этом отношении осей ни из каких условий симметрии не вытекает. В книге [25] протабулированы значения  $\alpha_E$  для некоторого интервала значений  $c/a$ ; согласно этим данным, энергия Эвальда все же минимизируется при значении  $c/a$ , близком, если не в точности равном, идеальному. Позднее в работе [157] было показано, что минимум энергии Эвальда приходится на значение  $c/a = 1,636$ , а не на идеальное значение, равное 1,633, но эта малая разница не изменяет энергию Эвальда в пределах точности табл. 2. Данные [157], цитируемые в табл. 2, подтверждают более ранние результаты работ [25, 158—160], за исключением малой поправки к значению  $\alpha_E$  для г. ц. к. решетки, полученному в работе [158].

Вклады энергии Эвальда в расчет фононных частот для г. ц. к. и о. ц. к. структур также представлены в виде таблиц [161]. То же относится и к упругим постоянным решеток г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой [162, 163] и даже к некоторым упругим постоянным третьего порядка [163, 164].

Ясно, что в будущем для многих приложений не будет нужды вновь вычислять энергию Эвальда. В случаях, когда это все же оказывается необходимым, обычно применяют так называемый *метод Эвальда — Фукса* [158]. Любая попытка непосредственно вычислить энергию Эвальда, суммируя энергии кулоновского взаимодействия всех ионов в конфигурационном пространстве, встречается с серьезными трудностями со сходимостью. Это связано с дальнедействующим характером кулоновского потенциала. Простое фурье-преобразование ряда не меняет дела, ибо фурье-образ кулоновского потенциала, пропорциональный  $q^{-2}$ , все еще не убывает достаточно быстро при больших импульсах  $q$ . Метод Эвальда — Фукса как раз и позволяет разделить энергию кулоновского взаимодействия на две части. Одна из них быстро затухает, обеспечивая сходимость рядов в конфигурационном пространстве, а вторая дается рядами, сходящимися после выполнения преобразования Фурье<sup>2)</sup>. Есть много способов выбрать вспомогательные функции, фигурирующие в этом методе [166], но, по-видимому, выбор Фукса [158] не хуже всякого другого. Соответствующее выражение для параметра  $\alpha_E$

<sup>1)</sup> Энергии Эвальда для других структур, не имеющих столь общего интереса, можно найти в книге [25], в табл. 3 и на фиг. 96 и 97 данного обзора.

<sup>2)</sup> Детали этой процедуры можно найти в работах [20, 25, 165, 166]. Сам метод основан на работах [167, 168].

имеет вид

$$\alpha_E = 3R_a^{-2} \sum_g' |S(g)|^2 g^{-2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\eta}\right) + \\ + R_a N^{-1} \sum_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j}' |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} G(\eta^{1/2} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \\ - \left[2R_a \eta^{1/2} \pi^{-1/2} + \frac{3}{4} R_a^{-2} \eta^{-1}\right]. \quad (20.1)$$

В этой формуле  $\mathbf{g}$  — ненулевой вектор обратной решетки,  $S(\mathbf{g})$  — структурный фактор,  $\mathbf{r}_i$  — вектор прямой решетки,  $G$  — дополнительный интеграл ошибок,

$$G(x) = 2\pi^{-1/2} \int_x^\infty \exp(-x^2) dx,$$

а  $R_a$  — атомный радиус. При практическом использовании формулы (20.1) необходимо выбрать значение произвольного параметра  $\eta$ , причем при любом конечном его значении ряды в формуле (20.1) будут сходящимися. Быстрота их сходимости определяется выбранным значением  $\eta$ . При расчете без помощи вычислительных машин удобно выбрать значение  $\eta$  таким образом, чтобы оба ряда сходились примерно одинаково быстро; в этом случае в обеих суммах можно сохранить лишь несколько членов. Соответствующее значение  $\eta$  легко найти с помощью следующих соображений. Во-первых, отметим, что функция  $G(x)$  асимптотически ведет себя как

$$G(x) \sim 2x^{-1} \exp(-x^2). \quad (20.2)$$

Выражение (20.2) хорошо аппроксимирует функцию  $G(x)$  в формуле (20.1) для значений  $\eta$ , обеспечивающих быструю сходимость сумм в координатном пространстве. В приближении (20.2) выражения под знаками обеих сумм оказываются идентичными по форме и содержат примерно одинаковые весовые множители. (Следствия отсюда будут обсуждаться в § 45.) Теперь нетрудно уравнивать скорости сходимости обоих рядов, заметив, что типичные расстояния между узлами в прямой и обратной решетках примерно равны  $2R_a$  и  $2\pi/(2R_a)$ . Следовательно, значение  $\eta$ , при котором оба ряда сходятся одинаково быстро, можно найти, приравняв друг другу выражения

$$\exp\left[-\left(\frac{\pi}{R_a}\right)^2 \frac{1}{4\eta}\right] \quad \text{и} \quad \exp[-\eta(4R_a)^2].$$

Это дает

$$4\eta R_a^2 = \left(\frac{\pi}{R_a}\right)^2 \frac{1}{4\eta},$$

или

$$\eta = \frac{\pi}{(4R_a)^2}. \quad (20.3)$$

Почти то же значение можно получить и другим путем — минимизируя выражение в квадратных скобках в формуле (20.1); при этом минимизируется также и сумма обоих рядов, поскольку левая часть (20.1) не зависит от  $\eta$ .

При расчете на ЭВМ часто бывает предпочтительнее выбрать такое значение  $\eta$ , чтобы одной из сумм можно было пренебречь. При этом обычно стараются избавиться от сумм в пространстве координат. Дело в том, что энергию зонной структуры удобнее вычислять в пространстве обратной решетки, и тогда суммирование можно выполнить тем же путем.

## § 21. Детали различных приложений, включая расчет закона дисперсии фононов и энергии дефектов упаковки

Вычислив при подходящей плотности характеристическую функцию зонной структуры  $\Phi_{b_s}(q)$ , можно непосредственно применить метод псевдопотенциала для сопоставления энергий обычных кристаллических структур. При этом значения энергий Эвальда в большинстве случаев можно взять из более ранних работ, как обсуждалось в § 20. Учет энергии зонной структуры приводит лишь к необходимости рассчитать еще векторы обратных решеток рассматриваемой кристаллической структуры и соответствующие структурные факторы и затем вычислить характеристическую функцию по формуле (5.20). Также прост и расчет большинства упругих постоянных: для их вычисления надо лишь сравнить энергии равновесной и деформированной решеток. Упругие постоянные получаются при этом как вторые производные от энергии по величине напряжения [3]. Другие приложения теории обычно оказываются несколько более сложными из-за необходимости вычислять более трудные суммы со структурными факторами. Определив структурный фактор  $S(\mathbf{q})$  для всех импульсов  $\mathbf{q}$ , мы можем рассчитать как энергию зонной структуры, так и энергию Эвальда, если последняя еще неизвестна. Здесь мы рассмотрим задачи о колебаниях решетки и о дефектах упаковки. Помимо непосредственного сопоставления энергий кристаллических структур именно эти проблемы занимали до сих пор основное место в приложениях метода псевдопотенциала.

Расчет закона дисперсии фононов (т. е. частоты  $\omega$  как функции волнового вектора  $\mathbf{Q}$  для различных ветвей колебательного спектра решетки) довольно подробно рассматривается в работах [23, 25, 71—73]<sup>1)</sup>. Харрисон показал, что непосредственное использование результатов второго приближения теории возмущений приводит очень простым путем к той же формуле, которая была получена более сложным образом Шэмом [11, 12, 23]. Наместим здесь ход его рассуждений. Мы опустим при этом многие стандартные усложнения теории колебаний решетки, предположив, что в равновесной кристаллической структуре имеется только один атом на примитивную ячейку Бравэ; ограничимся также вычислением частот колебаний решетки с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , направленным вдоль оси симметрии. В этом случае нормальные моды колебаний можно найти с помощью одних лишь соображений симметрии. Направление вектора поляризации  $\mathbf{a}_Q$ , указывающего, куда смещаются атомы при колебаниях, обычно также очевидно для каждой ветви спектра. Итак, задача состоит в вычислении частоты данного колебания, при котором смещения ионов из положений равновесия  $\bar{\mathbf{R}}_i$  описываются выражением

$$\mathbf{R}_i(t) = \bar{\mathbf{R}}_i + 2x\mathbf{a}_Q \cos \omega_Q t \cos \mathbf{Q} \cdot \bar{\mathbf{R}}_i. \quad (21.1)$$

Здесь  $\mathbf{a}_Q$  — единичный вектор,  $x$  — половина амплитуды колебания. В соответствии с обычным приближением Борна — Оппенгеймера мы считаем, что полная энергия колеблющегося кристалла в любой момент времени  $t$  складывается из энергии *статической* решетки, координаты узлов которой в данный момент  $t$  даются формулой (21.1), и кинетической энергии ионов. Вычислив (с точностью до второго порядка по  $x$ ), как изменяется энергия решетки при статической ее деформации «замороженным» колебанием, мы легко найдем и частоту колебаний.

Подставим выражение (21.1) в общую формулу для структурного фактора

$$S(\mathbf{q}) = N^{-1} \sum_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) \quad (21.2)$$

и разложим квадрат модуля полученного выражения в ряд по величине  $x$  с точностью до членов порядка  $x^2$ . Если вектор  $\mathbf{q}$  равен вектору  $\mathbf{g}$  обратной решетки недеформированной структуры, получим следующий результат<sup>2)</sup>:

$$|S(\mathbf{q})|^2 = 1 - 2|\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_Q|^2 x^2 [\cos \omega_Q t]^2. \quad (21.3)$$

С другой стороны, при  $\mathbf{q} = \mathbf{g} \pm \mathbf{Q}$  (включая  $\mathbf{g} = 0$ ) мы имеем

$$|S(\mathbf{q})|^2 = |\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_Q|^2 x^2 [\cos \omega_Q t]^2. \quad (21.4)$$

<sup>1)</sup> См. также статью II.

<sup>2)</sup> Подробности вычисления можно найти в гл. 7 книги [25].

Влияние деформации проявляется в появлении «векторов-спутников»  $\pm \mathbf{Q}$ ; их вес пропорционален квадрату амплитуды деформации. В соответствии с формулой (21.3) этот добавочный структурный вес в точности компенсируется уменьшением структурного веса векторов обратной решетки нулевого порядка. Таким образом, энергия зонной структуры, связанная с искажением, дается выражением [25, 73]

$$\delta U_{bs}(\mathbf{Q}) = x^2 [\cos \omega_Q t]^2 \left\{ \sum_{\mathbf{g}} |(\mathbf{g} + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{a}_Q|^2 \Phi_{bs}(\mathbf{g} + \mathbf{Q}) + \sum_{\mathbf{g}} |(\mathbf{g} - \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{a}_Q|^2 \Phi_{bs}(\mathbf{g} - \mathbf{Q}) - 2 \sum'_{\mathbf{g}} | \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_Q|^2 \Phi_{bs}(\mathbf{g}) \right\}. \quad (21.5)$$

С помощью результатов предыдущего параграфа аналогичное выражение можно записать и для изменения энергии Эвальда, связанного с деформацией. Надо лишь заменить в формуле (21.5) функцию  $\Phi_{bs}(q)$  на выражение

$$2\pi x^{-2} \Omega^{-1} q^{-2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right),$$

где значение  $\eta$  выбрано достаточно большим, чтобы вклад в энергию Эвальда от суммы в координатном пространстве был пренебрежимо мал. Отсюда тривиальным образом (из условия постоянства полной энергии) для частоты колебаний получим выражение

$$M\omega_Q^2 = \delta U(\mathbf{Q}) = \delta U_{bs}(\mathbf{Q}) + \delta U_E(\mathbf{Q}). \quad (21.6)$$

Правую часть здесь надо вычислить, как указано выше, при  $x = 1$  и  $t = 0$ ; через  $M$  обозначена масса иона.

В связи с приведенными выше формулами необходимо сделать некоторые замечания. Во-первых, надо отметить, что в первых двух суммах в правой части (21.5) сохранены члены с  $\mathbf{g} = 0$ . Они, однако, обращаются в нуль в случае чисто поперечных мод, когда, по определению, скалярное произведение  $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_Q) = 0$ . Для чисто или частично продольных мод слагаемые с  $\mathbf{g} = 0$  отличны от нуля. Легко видеть, что в пределе при  $\mathbf{Q} \rightarrow 0$  слагаемые в правой части (21.5) с отличными от нуля векторами  $\mathbf{g}$  взаимно уничтожаются. Но частота колебаний в этом же пределе ( $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ ), как и должно быть в любой нейтральной системе, обращается в нуль. Следовательно, члены с вектором  $\mathbf{g} = 0$  в выражениях для энергий  $U_{bs}$  и  $U_E$  должны точно взаимно уничтожаться. Это условие запишем в виде

$$\lim_{q \rightarrow 0} q^2 \Phi_{bs}(q) = -\frac{1}{2} M\omega_p^2. \quad (21.7)$$

Здесь  $\omega_p$  — частота плазмона, определяемая выражением

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi z^*}{M\Omega}, \quad (21.8)$$

где  $z^*$  — эффективная валентность. Условию (21.7) должна удовлетворять функция  $\Phi_{bs}(q)$ , вычисляемая в рамках любой общей теории структурных энергий. В противном случае осмысленное описание колебаний решетки оказалось бы невозможным. В теории, изложенной в гл. 4, это условие удовлетворяется [83].

До сих пор мы для простоты рассматривали только структуры с одним атомом на примитивную ячейку Бравэ и колебания решетки с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , параллельным оси симметрии. В более общем случае тип нормальных колебаний, соответствующих данному вектору  $\mathbf{Q}$ , не удастся определить в общем виде сколько-нибудь простым путем. Чтобы выделить нормальные моды, здесь приходится рассматривать уравнения движения для нескольких координат, выполняя по дороге диагонализацию [25]. Например, так надо поступать при рассмотрении гексагональной плотно упакованной решетки, в которой на примитивную ячейку приходится по два атома. Однако, несмотря на усложнение вычислений, эта процедура все же не отражается на основных чертах теории, которую мы сейчас рассмотрим.

Как всегда, в задаче о расчете структурной энергии во втором приближении теории возмущений описанную только что трактовку можно перевести на язык преобразований Фурье. При этом получается формулировка теории в терминах эффективных парных потенциалов. В связи с осцилляциями парного потенциала на больших расстояниях это не очень полезно, но все же небезынтересно, поскольку в прошлом анализ экспериментальных дисперсионных кривых для фононов в большинстве случаев проводили, основываясь на энергии взаимодействия в конфигурационном пространстве (при этом обычно ограничивались одной-двумя координационными сферами). Когда такая модель (с учетом лишь центральных сил) оказывалась несостоятельной, пытались спасти ее, вводя в рассмотрение нецентральные силы. Так как теория псевдопотенциала включает только центральные силы и так как она, как мы увидим, позволяет удовлетворительно рассчитывать частоты колебаний решетки для нескольких металлов, можно думать, что физически более оправдан был бы учет более далеких координационных сфер в рамках модели с центральными силами<sup>1)</sup>. Заключение же относительно природы и важности нецентральных сил в металлах [169], основанные на модели

<sup>1)</sup> Обзор попыток описать дисперсионные кривые для фононов иным путем — с помощью параметризованной формы функции  $\Phi_{bs}(q)$  — можно найти в статье II.

взаимодействия только между ближайшими соседями, вероятно, обманчивы. Касаясь вопроса о дальнедействующих силах, интересно вновь обратиться к асимптотическому выражению (5.25) для потенциала парного взаимодействия. Как мы помним, вид (5.25) связан с сингулярным поведением функции  $\Phi_{bs}(q)$  при  $q = 2k_F$ . Сингулярность приводит к возникновению небольших скачков на дисперсионных кривых для фононов, когда длина какого-нибудь из векторов  $|\mathbf{g} + \mathbf{Q}|$  совпадает с  $2k_F$ . Это похоже на хорошо известную *коновскую особенность*, наблюдаемую на указанных кривых. Различие между этими двумя эффектами состоит в том, что коновские особенности наблюдаются, когда конец одного из векторов  $\mathbf{g} + \mathbf{Q}$  попадает на *истинную* поверхность Ферми. Последнее условие несколько отличается от указанного выше соотношения. По этой причине положения коновских особенностей слегка сдвинуты по сравнению со значениями  $Q$ , вычисленными по формуле  $|\mathbf{g} + \mathbf{Q}| = 2k_F$ , и изменяются по величине при искажении поверхности Ферми. Фактически их можно использовать для определения формы поверхности Ферми [170]. В этой связи в работе [171] был предложен интересный способ определения положений коновских особенностей (которые не всегда хорошо различимы). Именно для подгонки дисперсионных кривых использовалась модель с силовыми постоянными с учетом только ближайших соседей. При этом коновские особенности, связанные с дальнедействующими силами, были исключены автоматически. Таким путем удалось описать экспериментальные кривые с точностью до небольших скачков, которые как раз и составляли коновские особенности. Положения последних можно было затем определить, составляя разности между вычисленными и наблюдаемыми дисперсионными кривыми для фононов.

То обстоятельство, что теорию псевдопотенциала можно сформулировать в терминах парного потенциала, в течение долгого времени приводило к путанице в вопросе о выполнении соотношений Коши между упругими постоянными [44]<sup>1)</sup>. Эти соотношения применимы для любых структур, равновесие которых обеспечивается *только* силами парного взаимодействия. В данном случае указанное условие *не выполняется*. Действительно, парными потенциалами можно пользоваться только в том случае, когда ионы перераспределяются при постоянной средней плотности кристалла; с другой стороны, равновесное расположение ионов определяется *как* этими парными силами, *так* и большими силами, зависящими от объема<sup>2)</sup>.

При изучении гексагональных металлов становятся существенными условия Борна — Хуана [172], составившие пред-

<sup>1)</sup> См. также § 4 из работы [162].

<sup>2)</sup> См. работу [6] из предисловия редактора. — *Прим. ред.*

мет недавней дискуссии в работе [173]<sup>1)</sup>. Эти условия надо рассматривать всякий раз, когда исследуется кристаллическая структура, полная энергия которой не является автоматически стационарной по отношению к малым искажениям симметрии. Дело в том, что ряд соотношений между частотами фононов вытекает из условия устойчивости структуры относительно малых искажений ее. По этой причине нельзя правильно воспроизвести спектр фононов, пользуясь какой бы то ни было системой сил, энергия которой не стационарна относительно указанных искажений. В случае металлов с гексагональной плотно упакованной структурой система сил должна быть такова, чтобы равновесие достигалось при наблюдаемом на опыте значении  $c/a$  [173, 174].

Обратимся теперь к проблеме *расчета энергии дефектов упаковки*. Формулировка теории в обратном пространстве для этого случая обсуждалась в некоторой мере в работах [14, 25, 78, 175, 176]. Возможен, однако, случай дефектов упаковки, возникающих при перестройке плотно упакованных плоских атомных слоев в плотно упакованной структуре. При этом — как формально, так и с точки зрения численного расчета — более простой оказывается трактовка в *координатном пространстве*, основанная на рассмотрении *энергии взаимодействия между слоями*. Мы рассмотрим

Таблица 7

Порядок упаковки в различных плотно упакованных структурах

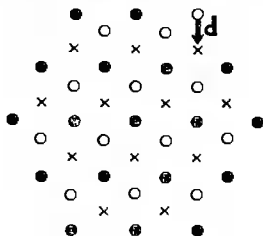
Структура	Порядок упаковки
Г. ц. к. { идеальная дефект вычитания дефект внедрения двойник	$A B C A B C A B C A B C$
	$A B C A B C * B C A B C A$
	$A B C A B C * B * A B C A B$
	$A B C A B C * B A C B A C$
Гексагональная с плотной упаковкой { идеальная деформационный дефект дефект внедрения двойник	$A B A B A B A B A B A B$
	$A B A B A B * C A C A C A$
	$A B A B A B * C * A B A B A$
	$A B A B A B * C B C B C B$
Двойная гексагональная с плотной упаковкой $SrTi$	$A B A C A B A C A B A C$
	$A B C A B A B C A B A B$

здесь именно этот вариант теории, основываясь главным образом на работах [14, 15].

Во-первых, определим различные типы дефектов упаковки, которые представляют интерес при рассмотрении структур с

<sup>1)</sup> Поправки к работе [173] даны в статье [174].

плотной упаковкой. Разные варианты порядка следования слоев, приводящие к тому или иному типу дефектов, указаны в табл. 7. Буквами *A*, *B* и *C* обозначены три различных типа расположения плотно упакованных слоев. Плотная упаковочная структура возникает, если уложить эти слои так, чтобы ни один из указанных трех типов расположения не повторялся в следующем слое<sup>1)</sup> (фиг. 59). В табл. 7 включены также две другие структуры с плотной упаковкой, о которых мы будем говорить в дальнейшем.



Фиг. 59. Три различных положения, *A*, *B*, *C*, плотно упакованных слоев.

Они обозначены соответственно ●, ×, ○. Будучи расположены в любой последовательности (без немедленного повторения), они образуют плотно упаковочную структуру.

Это двойная гексагональная структура с плотной упаковкой и структура самария.

Начнем с формулы (5.24) для полного межатомного потенциала. Ее можно записать в виде

$$\Phi(R) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[ \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi z^2}{\Omega q^2} \right] \exp(iq \cdot R) dq. \quad (21.9)$$

Конечно, вместо валентности  $z$  сюда следует подставить эффективную валентность  $z^*$ , введенную в гл. 2. Просуммируем выражение (21.9) по двум параллельным плотно упакованным слоям, отстоящим друг от друга на расстоянии  $nh$  и смещенным друг относительно друга на вектор  $\rho$ . Если указанные слои принадлежат одной из рассматриваемых здесь структур с плотной упаковкой, то этот вектор всегда можно выбрать равным нулю или  $\pm d$ , где  $d$  — вектор, показанный на фиг. 59. Для энергии

<sup>1)</sup> Строго говоря, такие структуры будут плотно упакованными, если расстояние между слоями  $h$ , которое мы полагали постоянным, хотя это и не диктуется соображениями симметрии во всех случаях, связано с расстоянием  $a$  между атомами в плотно упакованном слое соотношением

$$h = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} a.$$

Так, например, обстоит дело в г.ц.к. решетке. Излагаемая здесь теория не ограничивается только этим случаем, хотя некоторые сделанные нами качественные замечания и не будут верны, если структура не обладает достаточно плотной упаковкой.

взаимодействия двух слоев (отнесенных к единице площади) получим

$$\phi(nh, \rho) = \omega^{-1} \sum_i \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \int \left( \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi z^2}{\Omega q^2} \right) \exp(iq_x nh) \times \\ \times \exp(iq_{\perp} \cdot (R_i + \rho)) dq. \quad (21.10)$$

Здесь  $\omega$  — площадь, приходящаяся на один атом в плотно упакованном слое; вектор  $q$  разложен на две компоненты:  $q_x$ , перпендикулярную плоскости дефекта, и  $q_{\perp}$ , параллельную ей. Через  $R_i$  обозначены векторы решетки, лежащие в плоскости плотно упакованного слоя.

Интегралы по  $q_x$  и  $q_{\perp}$  в формуле (21.10) факторизуются, и мы можем использовать равенство

$$\sum_i \exp(iq_{\perp} \cdot R_i) = \frac{(2\pi)^2}{\omega} \sum_{g_{\perp}} \delta(q_{\perp} - g_{\perp}). \quad (21.11)$$

Здесь через  $g_{\perp}$  обозначены векторы двумерной решетки, обратной рассматриваемой плоской плотно упакованной решетке с постоянной  $a$ . Эта обратная решетка тоже плотно упакованная; постоянная ее равна  $(2\pi/a) \cdot (\sqrt{3}/2)$ . Сумма в правой части равенства (21.11) равна нулю, если только вектор  $q_{\perp}$  не совпадает с одним из векторов обратной двумерной решетки. Постоянный множитель, стоящий перед  $\delta$ -функцией в правой части (21.11), можно определить, аккуратно выполняя предельный переход, когда число атомов в слое стремится к бесконечности.

Подставляя выражение (21.11) в формулу (21.10), получаем

$$\phi(nh, \rho) = \frac{h}{2\pi\omega} \sum_{g_{\perp}} \exp(i g_{\perp} \cdot \rho) I(nh, g_{\perp}), \quad (21.12)$$

где

$$I(nh, g_{\perp}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \Phi_{bs}[(g_{\perp}^2 + q_x^2)^{1/2}] + \right. \\ \left. + \frac{2\pi z^2}{\Omega(g_{\perp}^2 + q_x^2)} \right) \exp(iq_x nh) dq_x. \quad (21.13)$$

Нам надо сравнить энергии структур, указанных, например, в табл. 7. Очевидно, для этой цели достаточно знать, как зависит от величины  $nh$  энергия, затрачиваемая на смещение пары плоскостей из эквивалентных позиций (например,  $A-A$ ) в неэквивалентные (например,  $A-B$ ). В первом случае вектор  $\rho = 0$ , а

во втором  $\rho = \pm d$ . Следовательно, искомая энергия (на единицу площади) дается выражением

$$\Delta\phi(nh) = \sum_{g_{\perp}}' [\cos(g_{\perp} \cdot d) - 1] I(nh, g_{\perp}). \quad (21.14)$$

Отметим, что в эту сумму можно не включать член с  $g_{\perp} = 0$ , поскольку он равен нулю. Теперь можно исследовать разности энергий различных плотно упакованных структур в зависимости от числа плотно упакованных слоев, находящихся в эквивалентных позициях. Расстояния между слоями при этом считаются заданными. В табл. 8 приведены относительные веса  $C_n$  нескольких соседних слоев, находящихся в эквивалентных позициях для перечисленных в табл. 7 идеальных кристаллических структур.

Таблица 8

Относительный вес  $C_n$   $n$  ближайших эквивалентных плоскостей для  $n = 1 \div 4$

Структура \ $n$	1	2	3	4
г. ц. к.	0	1	0	1
Гексагональная с плотной упаковкой	0	$\frac{2}{3}$	0	$\frac{1}{3}$
Двойная гексагональная с плотной упаковкой	0	$\frac{1}{2}$	0	1
Sm	0	0	1	0

Разность энергий (на один ион) между любыми двумя структурами дается простой формулой

$$U = \omega \sum_{n=1}^{\infty} (C_n^{(a)} - C_n^{(b)}) \Delta\phi(nh). \quad (21.15)$$

Разность энергий дефектной  $f$  и бездефектной структур (на единицу площади дефекта) дается выражением

$$U = \sum_{n=1}^{\infty} (N_n^{(f)} - N_n) \Delta\phi(nh). \quad (21.16)$$

Здесь  $N_n$  — число плотно упакованных слоев в эквивалентных позициях. Эту изящную формулу для энергии дефекта упаковки можно еще несколько упростить, заметив, что в сумму в правой части (21.16) не входят слагаемые, соответствующие первым ближайшим соседям. Это наводит на мысль об использовании асимптотического выражения для энергии  $\Delta\phi$ . Такой подход ис-

пользовался в работе [15]; было показано, что возникающие ряды можно точно просуммировать с помощью хорошо известных формул для рядов типа

$$\sum_1^{\infty} n^{-1} \sin(n\theta).$$

Эти результаты будут полезны и при уточнении расчетов [15]. Действительно, вычитая асимптотическое выражение для энергии взаимодействия из численно рассчитанного ее значения, мы приходим к случаю остаточных *короткодействующих сил*, с которыми очень легко работать. Иначе говоря, в задачах рассматриваемого типа легко избежать обычных осложнений, связанных со сходимостью рядов.

В работе [15] были получены следующие асимптотические выражения для функции  $I(x, g_{\perp})$ . Надо различать два случая:  $g_{\perp} < 2k_F$  и  $g_{\perp} > 2k_F$ . Полагая

$$2\kappa_1 = (4k_F^2 - g_{\perp}^2)^{1/2}, \quad (21.17)$$

$$2\kappa_2 = (g_{\perp}^2 - 4k_F^2)^{1/2}, \quad (21.18)$$

мы имеем следующие асимптотические выражения:

$$I(x, g_{\perp}) \sim -\frac{C\kappa_1}{8\pi k_F^3} \frac{\sin(2\kappa_1 x)}{(2k_F x)^2}, \quad \text{если } g_{\perp} < 2k_F, \quad (21.19)$$

$$I(x, g_{\perp}) \sim -\frac{C\kappa_2}{8\pi k_F^3} \frac{\exp(-2\kappa_2 x)}{(2k_F x)^2}, \quad \text{если } g_{\perp} > 2k_F. \quad (21.20)$$

Через  $C$  здесь обозначен постоянный весовой множитель. Он совпадает с соответствующим множителем в асимптотическом выражении для энергии межатомного взаимодействия,

$$\Phi(R) \sim C \left[ \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \right], \quad (21.21)$$

и зависит от точного вида принятой модели. С точностью до этого множителя оба асимптотических выражения (21.19) и (21.20) зависят только от валентности рассматриваемого металла  $z$ . В случае щелочных металлов  $z = 1$  и все векторы  $g_{\perp} > 2k_F$ . Следовательно, полная энергия взаимодействия между слоями (21.12) в асимптотической области экспоненциально убывает с расстоянием. Это означает, что при сравнении энергий плотно упакованных структур достаточно учитывать вклады только от первых ближайших слоев. При  $z = 2, 3, 4$  условию  $g_{\perp} > 2k_F$  <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 432.

удовлетворяют только первые шесть эквивалентных векторов  $g_{\perp}$ ; связанный с ними осциллирующий вклад (21.19) доминирует в асимптотическом выражении для полной энергии взаимодействия [15]. Подставив выражение (21.19) в формулу (21.16), получим энергию дефекта упаковки в виде ряда, который точно суммируется; соответствующие результаты приведены в работе [15]. Заметим, что в рамках этого метода знаки разностей энергий различных плотно упакованных структур зависят только от числа электронов на атом  $z$ . В табл. 4 уже были представлены полученные этим методом [14, 15] результаты исследования устойчивости г. ц. к. и гексагональной плотно упакованной структур в зависимости от изменения  $z$  от 1 до 4. Расчеты [177] в известной мере отражают фактически наблюдаемые тенденции образования г. ц. к. или гексагональной плотно упакованной структур при изменении числа  $z$ , хотя дело и усложняется возникновением искаженных структур.

Особенно интересен случай одновалентных металлов. Поскольку энергия взаимодействия между плоскостями на больших расстояниях экспоненциально убывает, взаимодействием между плоскостями, отстоящими друг от друга на расстоянии больше  $2h$ , обычно можно пренебречь. Далее можно показать [18], что функция  $\phi(2h)$ , определенная соотношением (21.12), всегда положительна. Соответственно можно ожидать, что в рамках метода псевдопотенциала гексагональная плотно упакованная структура всегда окажется самой выгодной для одновалентных металлов. Другие структуры, включая г. ц. к., будут обладать большей энергией. Это и получалось во всех расчетах § 26, выполненных к настоящему времени для щелочных металлов. Мы имеем здесь хороший пример того, как результат, непосредственно очевидный при формулировке теории в конфигурационном пространстве, затуманивается, если работать в обратном пространстве. Общий вывод о кристаллизации всех одновалентных металлов в гексагональной плотно упакованной решетке, (а не в любой другой с плотной упаковкой) в целом согласуется с опытом в случае щелочных металлов, но резко противоречит ему для благородных металлов: последние обладают г. ц. к. структурой с довольно большими энергиями дефектов упаковки [14] (см. § 27). Это означает, что благородные металлы нельзя рассматривать в рамках принятой выше формы теории возмущений<sup>1)</sup>.

Другой вопрос, представляющий общий интерес, относится к справедливости разных соотношений между энергиями  $\gamma$  дефек-

<sup>1)</sup> Один из расчетов, выполненных методом псевдопотенциала, а именно [209], находится в довольно интригующем противоречии с этим заключением; там для энергии дефекта упаковки у г. ц. к. меди было получено большое положительное значение.

тов упаковки различных типов. Например, в рамках эмпирического подхода [179] часто используются следующие соотношения:

$$\gamma_{\text{внутр}} \approx \gamma_{\text{внешн}} \approx 2\gamma_{\text{двойн}} \quad \text{для г. ц. к. решетки,} \quad (21.22)$$

$$\gamma_{\text{внешн}} \approx \frac{3}{2} \gamma_{\text{внутр}} \approx 3\gamma_{\text{двойн}} \quad \text{для гексагональной плотно упакованной решетки.} \quad (21.23)$$

Они основаны на гипотезе центральных парных сил и на пренебрежении взаимодействием между всеми атомными слоями, кроме первых и вторых соседних. Видим, что в рамках данной теории для щелочных металлов эти соотношения вполне оправданы, ибо там энергия взаимодействия между слоями экспоненциально затухает с расстоянием между ними. Однако в случае металлов с  $z > 1$  соотношения (21.22) и (21.23) могут быть лишь приблизительно справедливыми. Согласно работам [15, 78], для polyvalентных металлов эти соотношения верны с точностью до 25%.

Заметим, что в наши расчеты не входят матричные элементы псевдопотенциала с волновыми векторами  $q$ , меньшими наименьшего из векторов обратной решетки  $g_{\perp}$ ; с другой стороны, величина последнего обычно того же порядка, что и волновое число  $q_0$ , при котором псевдопотенциал первый раз обращается в нуль. Следовательно, как и в случае идеальных кристаллических структур, большие матричные элементы псевдопотенциала с малыми значениями  $q$  вовсе не входят в кристаллический потенциал. Это подтверждает интуитивное представление о гладкости потенциала в пространстве координат и соответственно о возможности пользоваться теорией возмущений независимо от того, присутствует или отсутствует дефект упаковки в плотно упакованной структуре. Для других типов дефектов это уже неверно.

Мы здесь ограничились рассмотрением только дефектов упаковки в структурах, составленных из плотно упакованных слоев, так как они наиболее важны практически и только их и рассматривали в рамках теории псевдопотенциала. Разумеется, теорию вполне можно применить и для исследования других типов дефектов.

С дальнейшими подробностями относительно структур с плотной упаковкой читатель может познакомиться в § 46.

## § 22. Расчеты с помощью псевдопотенциалов, предложенных Остином, Хейне и Шэмом

В этом и двух последующих параграфах мы кратко рассмотрим основные приложения теории псевдопотенциала к расчету структурных свойств вещества. Эти параграфы образуют как бы

основу для обзора теорий кристаллических структур простых металлов, который будет дан в последующих главах.

Первоначально теория псевдопотенциала формулировалась в виде, сильно отличающемся от того, что излагалось в предыдущих главах настоящего обзора. Ее происхождение связано с перегруппировкой слагаемых в методе ППВ, отмеченной Филиппсом и Клейнманом [121]. Названные авторы определили псевдопотенциал следующим выражением:

$$V_{ps}^{PK} = V + \sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c|. \quad (22.1)$$

Здесь через  $|c\rangle$  обозначена волновая функция электрона заполненной оболочки с энергией  $E_c$ , а через  $V$  — полный потенциал. Как и в теории, изложенной в гл. 2, это есть, в принципе, точное преобразование, и, строго говоря, собственных значений гамильтониана оно менять не должно. Практически, однако, такое преобразование приходится выполнять с «голым» потенциалом, пользуясь затем теорией возмущений для учета эффекта экранирования.

В работе [88] псевдопотенциал был записан в очень общем виде:

$$V_{ps}^{AHS} = V + \sum_c |c\rangle \langle F_c|, \quad (22.2)$$

где  $F_c$  — произвольная функция. Путем конкретизации выражения (22.2) были получены псевдопотенциалы различных видов. Отметим, в частности, выражение, предложенное Харрисоном:

$$V_{ps}^H = V + \sum_c |c\rangle \langle c| (E_k^{(1)} - E_c), \quad (22.3)$$

где через  $E_k^{(1)}$  обозначена энергия интересующего нас электронного состояния, вычисленная в первом приближении по псевдопотенциалу  $V_{ps}^H$ . Между псевдопотенциалами (22.3) и (22.1) имеется очевидная связь. Другой пример псевдопотенциала того же типа дает нам Шэм [11, 12]:

$$V_{ps}^S = V - \sum_c |c\rangle \langle c| V. \quad (22.4)$$

Представляя гамильтониан в виде  $H = T + V$ , можно переписать псевдопотенциал (22.4):

$$V_{ps}^S = V + \sum_c |c\rangle \langle c| (E_k^{(0)} - E_c), \quad (22.5)$$

где  $E_k^{(0)}$  — энергия свободного электрона:

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2}.$$

Теория, использующая такие псевдопотенциалы, была изложена в статье I; кроме того, метод расчета структурных энергий детально описан в книге [25]. По этим причинам мы ограничимся здесь лишь перечислением большинства задач, решенных к настоящему времени путем использования указанных выше псевдопотенциалов. Настоящий параграф можно, таким образом, рассматривать как дополнение к обзору Харрисона [25].

Вслед за предварительным расчетом структуры цинка [9]<sup>1)</sup>, выполненным без помощи ЭВМ, в работах [10, 25] были успешно рассчитаны структурные характеристики натрия, магния и алюминия. Использовалось второе приближение теории возмущений, причем псевдопотенциал был взят в виде (22.3). Весь подход был подобен изложенному в гл. 2; таким образом, нелокальность псевдопотенциала была полностью принята во внимание. Значения относительных энергий для г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной плотно упакованной структур оказались в согласии с опытом в том смысле, что энергия, отвечающая фактической структуре данного вещества, была минимальной. Варьируя отношение  $c/a$ , удалось вычислить равновесное его значение для магния, которое находится в прекрасном согласии с опытом. Хорошие результаты получились также при расчете упругих модулей сдвига. Менее удачным оказался расчет закона дисперсии фононов вдоль осей симметрии для алюминия даже с подгонкой по экспериментальным точкам [10, 25]. Вероятно, это неудача, по крайней мере отчасти, обусловлена пренебрежением обменными и корреляционными поправками при трактовке межэлектронного взаимодействия. Они, видимо, дают ощутимый вклад в закон дисперсии при малых волновых числах  $q$ . Харрисон вычислил также производные от упругих постоянных по давлению, энергии дефектов упаковки, энергии образования вакансий и изменения энергии при плавлении. Результаты этих расчетов приводятся в книге [25]; в данный обзор, однако, не включены результаты расчета последних двух величин. Это связано с тем, что задача о вакансиях выходит за пределы применимости теории возмущений; с другой стороны, расчет энергии плавления встречается с трудностями, отмеченными уже в книге [25] и связанными с точностью определения структуры жидкости.

Закон дисперсии фононов в рамках метода псевдопотенциала подробно вычислялся в работах Шэма [11, 12], где использовалась несколько отличная от выражения (22.4) форма псевдопо-

<sup>1)</sup> Необычный вид закона дисперсии, полученный в цитированной работе, связан с принятым в ней специальным способом группировки различных структурно зависящих слагаемых. Такой способ существенно отличается от принятого сейчас. Это и привело к другому определению эффективных зарядов. По той же причине и выражение для закона дисперсии не оказалось отрицательно определенным (каким оно обычно бывает).

тенциала. Формализм, развитый в этих работах и использованный там для расчета закона дисперсии фононов в натрии, по существу совпадает с изложенным в предыдущем параграфе и с формализмом Харрисона. Однако в отличие от последнего Шэм принял во внимание эффекты обмена и корреляции (в рамках приближения, описанного в § 10<sup>1</sup>). Было получено вполне хорошее согласие с экспериментом. Следует отметить, однако, что это согласие не может служить такой решающей проверкой верности метода, каковой является расчет закона дисперсии фононов для полivalentных металлов. Дело в том, что с ростом числа электронов на атом  $z$  вклады энергии Эвальда и энергии зонной структуры в искомую частоту фонона все в большей и большей степени взаимно сокращаются.

Дальнейшие вычисления с использованием псевдопотенциала типа (22.4) проведены в работах [16, 180]. Там были найдены относительные энергии г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной плотно упакованной решеток для лития, натрия, калия, бериллия, магния, кальция и алюминия, а также упругие постоянные и законы дисперсии фононов для щелочных металлов; обмен и корреляции между электронами проводимости не принимались во внимание. Результаты этих расчетов оказались в некоторых отношениях менее удовлетворительными, чем предыдущие. В частности, неверно были предсказаны равновесные структуры калия и кальция.

Более новые расчеты по методу Харрисона описаны в работе [181]<sup>2</sup>) (закон дисперсии фононов в магнии) и в работах [182, 183]<sup>3</sup>) (упругие постоянные и закон дисперсии фононов в бериллии). В работе [79] метод Харрисона был применен к изучению энергий межузельных ионов в натрии, магнии и алюминии; по-видимому, однако, эта задача опять выходит за пределы применимости теории возмущений.

В работе [184] метод Харрисона был (как это и предлагалось самим автором) обобщен на случай сплавов простых металлов: была рассчитана энергия упорядочения сплава  $\text{LiMg}$  (§ 42).

Хотя в рассмотренных выше расчетах и было получено удовлетворительное согласие с опытом, такие псевдопотенциалы в последнее время уступают место модельному псевдопотенциалу

<sup>1</sup>) При расчете закона дисперсии фононов в натрии была принята во внимание и энергия отталкивания замкнутых оболочек по Борну — Майеру. Правда, эффекты, связанные с этим отталкиванием, оказались очень малыми и при том не вполне определенной величины (благодаря малости лонных радиусов простых металлов). По этой причине в настоящем обзоре указанные эффекты полностью игнорируются.

<sup>2</sup>) В работе [181] были использованы неправильные уравнения для фононовых частот. Исправленные результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными дисперсионными кривыми (отклонения составляют до 20%).

<sup>3</sup>) См. § 47.

Абаренкова, Анималу и Хейне, который мы и использовали при рассмотрении формализма теории в гл. 2. Перейдем теперь к обсуждению расчетов, выполненных с помощью этого псевдопотенциала. Последний с самого начала обещает как большую точность, так и большую простоту. Действительно, его параметры определяются по известным из опыта спектроскопическим уровням, что в известной мере позволяет уклониться от решения трудных задач, связанных с расчетом потенциала  $V$ , фигурирующего в выражениях (22.3) или (22.5). Рассматривая недавние расчеты, мы убеждаемся, что в самых благоприятных случаях эта надежда оправдывается.

### § 23. Расчеты, использующие модельный псевдопотенциал

Модельный псевдопотенциал Абаренкова, Анималу и Хейне был введен и довольно детально рассмотрен в гл. 2. Там же обсуждались и недавно предложенные Шоу и Харрисоном методы оптимизации и уточнения псевдопотенциала такого типа.

Все ранние приложения модельного псевдопотенциала к расчету структурной энергии были выполнены [12, 33—35] с помощью приближенных выражений для энергии обмена и корреляции (§ 10). Обычно использовалось также приближение сферы Ферми, т. е. расчет проводился в рамках формализма локального псевдопотенциала с использованием, однако, матричных элементов  $v(q)$ , вычисленных из полного неколокального потенциала по формуле (11.15). Первым из интересующих нас приложений был расчет закона дисперсии фононов для щелочных металлов и алюминия [77]; результаты оказались вполне удовлетворительными. Позднее в работе [76] было выполнено сопоставление энергий о. ц. к. и г. ц. к. структур щелочноземельных металлов и была исследована возможность фазового перехода г. ц. к.  $\rightarrow$  о. ц. к. Метод псевдопотенциала использовался при этом для расчета законов дисперсии электронов и фононов (а следовательно, и температуры Дебая) для обеих структур при различных значениях плотности кристалла. Проблема сходимости, упомянутая в § 9, была устранена не с помощью множителя затухания, обрезающего большие значения волнового числа  $q$ , а просто путем выбора параметра  $A_2 = -z/R_M$ .

Определение псевдопотенциалов указанного типа для многих элементов с *sp*-связями впервые позволило проследить за систематическими изменениями свойств вещества по мере перемещения по периодической таблице. Это было сделано в работе [17], в которой рассматривались тенденции образования тех или иных кристаллических структур, а также возможное возникновение искаженных структур. Далее последовало большое число под-

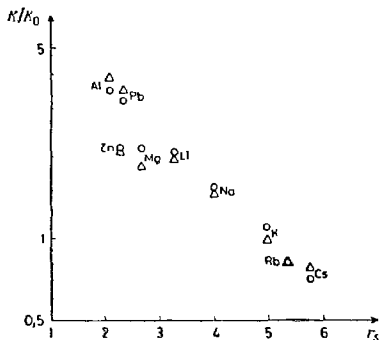
робных расчетов [42, 45, 46, 78, 101, 173—175, 170, 185—188], причем все они были выполнены в рамках приближения сферы Ферми и тех или иных аппроксимаций для эффективного заряда и эффективной массы; трудности со сходимостью решались либо путем введения множителя затухания, либо с помощью произвольного обрезания рядов при больших волновых числах  $q$ . В работах [189—191] этот метод был применен к исследованию сплавов. В большинстве случаев такие расчеты оказались безуспешными. Тем не менее становилось все более и более ясным, что по причинам, обсуждавшимся в § 15, пользуясь приближением сферы Ферми, вряд ли можно рассчитывать на более близкое соответствие теории с опытом.

В недавних работах [20, 84] содержались два существенных нововведения: во-первых, трудности со сходимостью были устранены с помощью процедуры оптимизации [41, 85], о которой упоминалось в § 9; во-вторых, приближение сферы Ферми уже не использовалось. Протабулированные в цитированных работах законы дисперсии электронов были затем использованы для вычисления фононных частот в магнии [85], натрии [192] и алюминии [192]. Результаты оказываются удивительно точными, если только учесть эффекты обмена и корреляции, как в § 10. В работе [124] было показано, что должный учет нелокальности псевдопотенциала важен также при расчете закона дисперсии фононов в литии. В этой же работе критиковалось приближение, принятое Шоу при рассмотрении компонент псевдопотенциала с более высокими значениями момента количества движения. Последние важны только в случаях, подобных литию, когда в заполненной оболочке нет  $p$ -состояний (§ 26). В работе [193] результаты Шоу были использованы для вычисления упругих постоянных гексагональных металлов. К сожалению, несмотря на отличное согласие с экспериментом, полученное во всех упомянутых выше расчетах, результаты применения данного метода для сравнения энергий различных кристаллических структур [83] все еще оставляют желать лучшего. Сопоставление энергий г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой структур для лития, бериллия, натрия, магния, алюминия, кальция, кадмия и индия в целом дало результаты, согласующиеся с опытом; однако для кальция и индия теоретически самой выгодной оказалась гексагональная решетка с плотной упаковкой, что, видимо, не соответствует действительности. Вдобавок рассчитанные значения отношения осей в гексагональных металлах оказались слишком близкими к идеальному значению  $8^{1/3}$ . Таким образом, несмотря на известное уточнение теории, расхождение с опытом все еще имеет место. Возможно, его удастся устранить при дальнейшей модификации расчета [118], связанной с введением эффективных масс.

## § 24. Разные другие расчеты

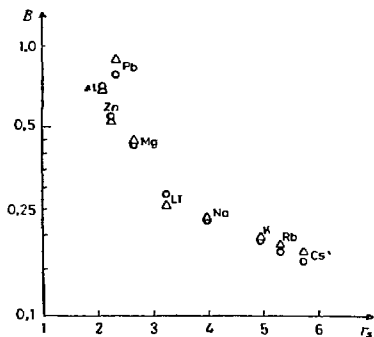
В настоящем параграфе мы укажем некоторые другие типы расчетов структурной энергии с использованием метода псевдопотенциала, которые отличаются от двух основных типов расчетов, описанных в § 22 и 23. Прежде всего следует назвать вычисления, выполненные в рамках модели пустого остова [32], используемой Ашкрофтом и др. Возможно, это есть наиболее привлекательная и простая модель псевдопотенциала, содержащая все *качественные* черты полной теории и поэтому неизменно сохраняющая педагогический интерес, как бы неточна она ни была в тех или иных конкретных случаях. В § 9 мы уже рассматривали псевдопотенциал, используемый в этой модели; он локализован и не зависит от энергии. «Голый» псевдопотенциал отдельного иона здесь полагается равным нулю для расстояний  $r < r_e$ , где величина  $r_e$  приблизительно равна радиусу атомного остова. Фурье-образ этого псевдопотенциала  $v(q)$  похож на фурье-образ модельного псевдопотенциала в приближении сферы Ферми; в действительности радиус  $r_e$  часто выбирается так, чтобы первый нуль фурье-образа этого псевдопотенциала, отвечающий волновому числу  $q_0 = \pi/(2r_e)$ , совпадал с нулем фурье-образа модельного псевдопотенциала. Рассматривая в дальнейшем расчеты для отдельных элементов, мы не будем сколько-нибудь подробно останавливаться на результатах, полученных в рамках модели пустого остова или ей подобных (например, в модели точечных ионов) [25]. Причины такого выбора материала будут изложены в следующем параграфе. В настоящем параграфе мы лишь упомянем некоторые из таких вычислений. Впечатляющий пример дает нам расчет, выполненный в работе [194]. Он заслуживает более подробного рассмотрения. Вычислялись энергия связи и сжимаемость девяти простых элементов. Использовалась модель пустого остова с радиусом  $r_e$ , определенным по данным о поверхности Ферми или о сопротивлении жидкого металла. При вычислении полной энергии системы для энергии корреляции использовалось выражение Нозьера и Пайнса [93], а в выражение для диагональной компоненты псевдопотенциала был включен один подгоночный параметр<sup>1)</sup>. Последний подбирался так, чтобы получить правильное значение равновесной плотности вещества. Несомненно, при такой подгонке различные дефекты модели «замазываются» (почему мы и не считаем нужным излагать здесь в деталях многие расчеты такого типа). Тем не менее получающееся согласие с экспериментальными значениями энергии связи и сжимаемости просто удивительно (фиг. 6f и 6i).

<sup>1)</sup> Во всем остальном формализм совпадал с изложенным в гл. I.



Ф и г. 60. Сравнение экспериментальных и теоретических значений сжимаемости  $K$  (из работы [194]).

Δ—экспериментальные значения; ○—теоретические значения. Сжимаемость дана в единицах сжимаемости газа свободных электронов  $K_0 = 1,7r_s^6$



Ф и г. 61. Сравнение экспериментальных и теоретических значений энергии связи (из работы [194]).

Δ—экспериментальные значения; ○—теоретические значения. Энергия связи дана в ат. ед. на один электрон проводимости,

Модель пустого остова использовалась также для рассмотрения эффективного межатомного взаимодействия [195, 196] и фоновых спектров щелочных металлов [197]. Недавно в работе [164] использовался формализм статьи [194] (с небольшой подгонкой радиуса  $r_0$ , дабы получить правильные значения упругих постоянных второго порядка). Здесь также было достигнуто вполне хорошее согласие с экспериментальными значениями упругих постоянных третьего порядка у Li, Na, K и Rb.

Имеется немало и других расчетов, в которых производилась подгонка параметров псевдопотенциала по данным о тех или иных физических характеристиках; при этом часто имелся в виду расчет других физических величин. Особенно популярным был этот метод при расчете фоновых спектров и упругих постоянных. Обзор этих работ можно найти в статье II.

Большое разнообразие как возможных выборов псевдопотенциала, так и областей применения теории заставляет нас прекратить здесь дальнейшее обсуждение этого вопроса. Некоторые из таких расчетов, которые по тем или иным причинам остались в тени в данном обзоре, например работы [161, 198—205], относятся к расчету или подгонке упругих постоянных и фоновых спектров. Можно упомянуть также работы [206—208], где была произведена подгонка фоновых спектров различных простых металлов и «исправленный» таким путем псевдопотенциал использовался для исследования энергетической выгодности тех или иных структур этих металлов. Отметим еще следующие работы: [209] (дефекты упаковки), [210] (тензор деформаций в Mg), [211] (параметры Грюнаузена, сжимаемость и коэффициент термического расширения как функции температуры) и [212] (релаксация решетчатого околов вакансий). Наконец, самые последние работы перечислены в § 47.

## § 25. Выбор материала для обзора

Прежде чем перейти к рассмотрению кристаллических структур элементов с *sp*-связями, имеет смысл уделить известное внимание общим вопросам, которые возникают перед автором любого подобного обзора. Речь идет о мотивах, стимулировавших данные исследования в прошлом, настоящем и, возможно, в будущем. На основании ответов на эти вопросы и был сделан выбор представленного здесь материала, который охватывает область от наиболее фундаментальных теоретических исследований до полуэмпирических моделей с подгоночными параметрами.

Вероятно, все согласятся, что задача о предсказании кристаллических структур представляет собой в основном интеллектуальное упражнение. Действительно, слово «предсказание» здесь

чаще всего используется неправомерно, ибо кристаллические структуры большинства металлов и сплавов уже известны! По этой причине польза от создания успешной теории кристаллических структур кажется не слишком большой. Если добавить сюда тот факт, что в заявлении «А1 имеет г. ц. к. решетку» содержится слишком мало информации, весь предмет вряд ли покажется подходящим объектом изучения. Однако вопрос о типе кристаллической структуры играет столь фундаментальную роль в физике твердого тела и в металлургии, что в течение долгого времени он возбуждал любопытство исследователей. Можно было бы ожидать, что более полезным окажется правильное описание других физических свойств, характеристики которых тоже можно исследовать в рамках данной теории, как, например, упругих постоянных или фоновых спектров. Это и в самом деле так. Верно, однако, и то, что теория описывает лишь самые поверхностные черты имеющихся сейчас экспериментальных данных; она мало что говорит о возможности экстраполировать или интерполировать эту информацию. Непосредственная практическая необходимость в теоретических результатах появляется, по-видимому, лишь тогда, когда рассматриваются свойства дефектов. В самом деле, у нас мало возможностей получить экспериментальную информацию о таких важных вопросах, как релаксация решетки около вакансии, структура ядра дислокации или расположение атомов в мартенситной фазе. К несчастью, именно в таких случаях на теорию меньше всего можно полагаться [исключая расчет энергии дефектов упаковки (§ 21)]. Как мы уже неоднократно подчеркивали, только регулярная упаковка в идеальных металлических структурах обеспечивает достаточную гладкость потенциала, чтобы можно было использовать теорию возмущений. Таким образом, хотя и можно надеяться, что существующие методы можно обобщить на случай указанных только что очень интересных задач, это дело будущего.

В связи с приведенными выше соображениями в последующих главах обзора мы будем рассматривать в основном расчеты, исходящие непосредственно из первых принципов. Действительно, с точки зрения чистой, а не прикладной науки они гораздо более удовлетворительны. С этой точки зрения расчеты, в которых несколько параметров подгоняются под экспериментальные данные, менее поучительны. Несомненно, в будущем исследовании, например, сплавов окажется наиболее эффективным в рамках модели, параметры которой подобраны так, чтобы более или менее точно описать свойства отдельных компонент. Однако на теперешней ранней стадии развития теории действительно важными кажутся расчеты, которые по крайней мере близки к первым принципам. Мы не будем слишком догматич-

ными, применяя этот критерий при выборе материала для данного обзора. Некоторые из расчетов с подгонкой достигли такой степени количественного успеха или качественного прояснения в существе дела, что не рассмотреть их здесь невозможно. В качестве примера можно привести упомянутую в предыдущем параграфе работу [194], где в рамках простой полуэмпирической модели были успешно вычислены значения энергии связи и сжимаемости многих металлов; при этом в теории был всего один подгоночный параметр, подбираемый так, чтобы получить правильное значение равновесной плотности вещества. Другим примером может служить работа [265] относящаяся к фоновому спектру белого олова (§ 32). Сделанные в ней качественные выводы о природе сил связи чрезвычайно интересны, несмотря на использование большого количества подгоночных параметров.

Говоря о расчетах, выполненных из первых принципов и содержащих минимум приближений, следует особо отметить работы [10, 83, 180]. Эти исследования излагаются здесь подробно. Мы обсудим также расчеты более приближенного характера, например связанные с приближением сферы Ферми (§ 11), если только из них можно извлечь ясные качественные идеи.

## 6. ОДНОВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

### § 26. Щелочные металлы

При выборе объектов исследования в рамках теории псевдопотенциала предпочтение отдавалось часто щелочным металлам — литию, натрию, калию, рубидию и цезию. Этот случай особенно прост, поскольку в указанных металлах число валентных электронов  $z = 1$ , и соответственно в г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой решетках ни одна из плоскостей зоны Бриллюэна с отличным от нуля структурным весом не пересекает сферы Ферми. Это означает, что здесь не возникает отмеченной в § 15 проблемы эффектов высшего порядка, связанных с близостью сферы Ферми к двум или более плоскостям зоны (к данной проблеме мы еще вернемся при рассмотрении многовалентных металлов). Более того, вклад энергии зонной структуры в полную энергию здесь сравнительно невелик. [В основном это связано с видом функции  $\chi$  (фиг. 16).] Правда, в случае простых кристаллических структур малой оказывается и разность энергий Эвальда, благодаря чему и разность энергий зонной структуры все же надо учитывать. Однако в задаче об упругих модулях сдвига ею оказывается можно пренебречь. Следовательно, это та область, где теоретические результаты не слишком чувствительны к ошибкам в определении псевдопотенциала. И все же можно указать лишь один щелочной металл,

в применении к которому не возникает сколько-нибудь существенных сомнений в обоснованности тех или иных деталей теории псевдопотенциала. Это — натрий. Его можно считать идеальным объектом для исследования по методу псевдопотенциала. В случае лития отсутствие  $p$ -состояний в заполненной оболочке приводит к очень сильной целокальности псевдопотенциала; здесь возникает вопрос, как удобнее всего обращаться с довольно большой  $p$ -компонентой последнего [124]. С другой стороны, у калия, рубидия и цезия имеются  $d$ -уровни, расположенные не слишком высоко над уровнем Ферми. Это приводит к трудностям при определении компонент псевдопотенциала с  $l = 2$  по методу § 9, поскольку при таких обстоятельствах линейная экстраполяция может оказаться и не слишком успешной.

Таблица 9

Рассчитанные значения энергии гексагональной плотно упакованной, о. ц. к. и г. ц. к. структур

Выбор значения  $c/a$  определяется минимумом энергии. Энергии даны в единицах  $10^{-4}$  ат. ед./ион; за начало отсчета выбрана минимальная энергия

Элемент Структура	Li		Na			K	
	[20, 83]	[180]	[20, 83]	[180]	[10]	[20, 83]	[180]
Гексагональная с плотной упаковкой (мин)	0	0*	0	0	0*	0	0
о. ц. к.	0,4	1,2	0,8	2,0	1,9	0,8	0,8*
г. ц. к.	0,5	0,7	0,8	0,7	0,2	0,8	0,3

Примечание. Звездочкой (\*) отмечены структуры, реализующиеся на опыте при низких температурах.

Таблица 10

Рассчитанные и экспериментальные равновесные значения отношения осей

Элемент	Li			Na		
	[20, 83]	[180]	[187]	[20, 83]	[180]	[10]
Теория	1,623		1,597	1,633	1,580	1,629
Эксперимент		1,637			1,634	

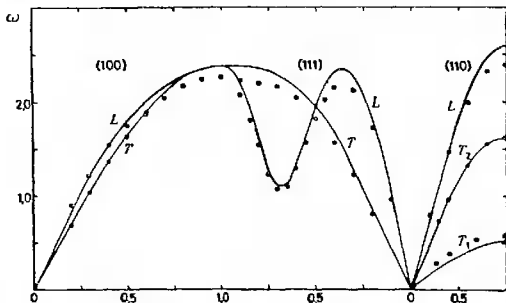
В табл. 9 и 10 представлены результаты наиболее полных расчетов, выполненных с целью сравнения энергий простых кристаллических структур для лития и натрия. Эти расчеты согласуются как друг с другом, так и с опытом: энергетически самой выгодной оказывается гексагональная решетка с плотной упа-

ковкой. При низких температурах оба указанных металла действительно обладают такой структурой. При высоких температурах, однако, их решетки становятся кубическими объемноцентрированными [213]<sup>1)</sup>. В случае калия расчеты [83, 180] свидетельствуют о наибольшей выгодности гексагональной решетки с плотной упаковкой. Это не согласуется с экспериментом, поскольку калий имеет о. ц. к. структуру [214]. Для рубидия и цезия, также кристаллизующихся в о. ц. к. решетке, подобные расчеты не были проведены. Весьма вероятно, однако, что и здесь будет то же расхождение теории с опытом, ибо с точки зрения теории псевдопотенциала эти металлы очень схожи с калием. Это противоречие остается пока неразрешенным, хотя наши соображения, конечно, связаны с  $d$ -уровнями, лежащими непосредственно над уровнем Ферми. Когда такие уровни попадают на саму поверхность Ферми или располагаются непосредственно под ней, представленная здесь теория псевдопотенциала терпит полный крах. Так обстоит дело в благородных и переходных металлах. Рассмотрение их в сущности выходит за рамки данного обзора, хотя в следующем параграфе мы уделим им некоторое внимание, имея в виду историческую значимость этих металлов и их сплавов. Если  $d$ -уровни лежат выше уровня Ферми, как у калия, рубидия и цезия, то теория псевдопотенциала все еще может быть применима; при этом, однако, более подробного исследования требуют осложнения, связанные с учетом компонента псевдопотенциала с  $l = 2$  (см. конец § 30). С другой стороны, судя по результатам работы [207], можно думать, что модель с локальным псевдопотенциалом не содержит чего-либо фундаментально неверного. В цитированной работе параметры псевдопотенциала подбирались по фоновым спектрам (натрий и калий) или по упругим постоянным (литий, рубидий и цезий); расчет энергии привел к правильным выводам о реализации гексагональной с плотной упаковкой структуры у лития и о. ц. к. структур у рубидия и цезия. Для калия, правда, теория предсказала гексагональную структуру с плотной упаковкой, однако вычисленное значение ее энергии лежит только на  $2 \cdot 10^{-6}$  ат. ед. на ион ниже энергии о. ц. к. решетки. Надо отметить, что, согласно упомянутым здесь расчетам, у всех щелочных металлов гексагональная с плотной упаковкой решетка обладает меньшей энергией, чем г. ц. к. Этот вывод согласуется с принципом, который мы изложили в § 21 [14, 15]: именно такое соотношение энергии должно иметь место для одновалентных металлов. Соответственно возникает интерес к вопросу о том, почему цезий и,

<sup>1)</sup> Коль скоро речь идет о хорошо известных структурах, мы будем, как правило, ссылаться на книгу [213], указывая соответствующие источники только для менее известных случаев.

возможно, рубидий [23] под давлением приобретают г. ц. к. решетку. Однако этот вопрос, по-видимому, еще не рассматривался.

В табл. 10 приведены экспериментальные и теоретические равновесные значения для отношений осей у гексагональных щелочных металлов. Неясно, почему расчет [180] не дал правильных, почти идеальных, значений названного отношения для лития и натрия (которые были получены в работах [10, 83]).



Фиг. 62. Дисперсионные кривые для фононов в Na (из работы [192]). Точками отмечены экспериментально определенные частоты  $\omega(Q)$ . Частоты фононов выражены в единицах  $10^{13}$  рад/с, а длины волновых векторов — в единицах  $2\pi/a$ ,  $\sqrt{2}(2\pi/a)$  и  $\sqrt{3}(2\pi/a)$  для ветвей (100), (110) и (111) соответственно.

В свете замечаний, сделанных в начале этого параграфа, удивительно неудачным следует признать также результат расчета упругих модулей сдвига для лития, натрия и калия: расхождение с опытом здесь достигает 50%. Многократно рассчитывались также и другие структурные характеристики щелочных металлов. Мы не будем здесь рассматривать эти расчеты; отметим лишь отличное согласие с экспериментом, достигнутое в теории фононных спектров натрия и калия [192] (фиг. 62); расчет основывался на формализме [83]. В ряде работ были проделаны многочисленные расчеты закона дисперсии фононов и упругих постоянных [12, 77, 124, 161, 185, 196, 198, 200—202, 206, 208], энергии связи и сжимаемостей [194] (§ 24) и даже таких тонких характеристик, как постоянные Грюнайзена [211], коэффициентов термического расширения [211], упругих постоянных третьего порядка [164, 211], не говоря уже о сравнении энергий кристаллических структур [196, 207]. Подводя итоги, можно сказать, что

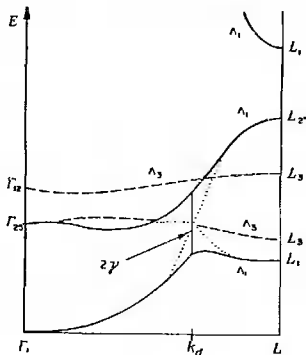
теория, основанная на простом модельном псевдопотенциале с подгоночными параметрами, позволяет прекрасно объяснить структурные свойства одновалентных металлов.

## § 27. Благородные металлы

В случае меди, серебра и золота с  $s$ - и  $p$ -компонентами волновой функции электрона проводимости можно обращаться в основном так же, как и в щелочных металлах: можно пользоваться удобно определенными псевдопотенциалами. Однако если

Фиг. 63. Закон дисперсии электронов в меди вдоль направления  $[111]$ .

Указана симметрия состояний. Две пунктирные линии  $\Gamma_{12}^{\Lambda_3} L_3$  и  $\Gamma_{25}^{\Lambda_3} L_3$  отвечают дважды вырожденным  $d$ -зонам с пренебрежимо малой гибридизацией. Две нижние зоны с симметрией  $\Lambda_1$  суть гибридизованные ПСЭ  $d$ -зоны; точками показано, какой вид они имели бы в отсутствие гибридизации. Линия от  $\Gamma_1$  до  $L_2'$  была бы чистой ПСЭ зоной, а линия от  $\Gamma_{25}'$  до нижней точки  $L_1$  — пятой  $d$ -зоной: они пересекались бы в точке  $k_d$ . Гибридизация снимает вырождение и зоны раздвигаются в точке пересечения на величину  $2\gamma(k_d)$ , где  $\gamma(k)$  — энергия гибридного взаимодействия.



так поступить и с компонентами, отвечающими большим орбитальным квантовым числам, то простая ПСЭ зона проводимости, которая получилась бы при такой трактовке, перекрылась бы в рассматриваемых материалах с узкими  $d$ -зонами. Последние представляют собой предельный случай, противоположный приближению ПСЭ. Дело в том, что в пределах данной атомной ячейки  $d$ -компонента электронной волновой функции испытывает действие сильного притягивающего потенциала, и поэтому она практически локализована в области атомного остова. Это есть скорее известный из зонной теории случай *сильно* (а не слабо) *связанных* электронов. Возникающие здесь плоские  $d$ -зоны лежат в середине широкой зоны почти свободных электронов, составленной в основном из состояний  $sp$ -типа. В результате  $sp$ - и  $d$ -компоненты гибридизируются и зоны перестраиваются; при этом возникает довольно сложный закон дисперсии (фиг. 63). На языке теории рассеяния можно было бы сказать, что здесь

имеется узкий резонанс при энергии, отвечающей  $d$ -зоне. Такая смешанная ситуация приводит к необходимости обратиться к смешанной теории. Таковая была дана в недавних работах по резонансному рассеянию [26, 80, 215—218]. Последнее характеризуется двумя параметрами — шириной резонанса  $W$  и средней энергией  $E_d$  [это уже отмечалось в связи с формулой (8.1)]. Названных параметров достаточно, чтобы определить ширину и форму  $d$ -зон, степень гибридизации и зависимость энергии гибридизационного взаимодействия  $\gamma(k)$  от волнового числа  $k$ . Законы дисперсии для всех зон определяются как собственные значения модельного гамма-тонна [219], сконструированного в соответствии с указанными выше соображениями:

$$\mathcal{H}_M = \left[ \begin{array}{c|c} \text{ПСЭ} & \text{Гибридизация} \\ \text{зоны проводимости} & \gamma \\ \hline & dd \\ & 5 \times 5 \\ & \text{сильно связанные} \\ & \text{электроны} \end{array} \right] \quad (27.1)$$

Здесь возникает следующий важный вопрос. Можно ли объяснить структурные свойства благородных металлов, используя ту же технику, что и в случае простых металлов, т. е. игнорируя  $d$ -зоны и обращаясь с благородными металлами как с простыми одновалентными, или же наличие  $d$ -зон сильно влияет на свойства благородных металлов? Вопрос достаточно важен, поскольку именно эти металлы и их сплавы всегда вызывали очень большой интерес (§ 40). Конечно, есть известные теоретические причины, позволяющие ожидать, что теория псевдопотенциала будет (в слегка измененной форме) справедлива и в этом случае. Известно также, что поверхности Ферми у некоторых сплавов благородных металлов, как и у них самих, имеют тот же вид, что и в случае ПСЭ. Однако, отвечая на поставленный вопрос в практическом смысле, следует, по-видимому, признать теорию псевдопотенциала в данном случае неадекватной действительности. В самом деле, как и в случаях лития и натрия, эта теория отдает предпочтение гексагональной плотно упакованной структуре. Точные причины этой неудачи пока что не ясны.

Рассмотрим данный вопрос несколько подробнее. В переходных металлах  $d$ -зоны только частично заполнены; в то же время именно эти состояния в основном ответственны за энергию сцепления и за разность энергий различных структур [81, 82], которая представлена на фиг. 36. Однако в благородных металлах  $d$ -зоны заполнены, и можно показать, что в модели сильно связанных электронов сумма энергий всех этих состояний представ-

ляет собой просто постоянную, не зависящую от структуры кристалла. По крайней мере так обстоит дело в случаях г. ц. к. и гексагональной структур с одинаковыми числами ближайших соседей и одними и теми же межатомными расстояниями. Структуру о. ц. к. можно и не рассматривать. Теоретические расчеты и эмпирические соображения указывают, что (в соответствии с рассуждениями § 4) *sp*-электроны благородных металлов стремятся занять меньший атомный объем, чем наблюдается в действительности. Следовательно, влияние этих электронов проявляется в том, что атомы стремятся расположиться возможно ближе друг к другу, в то время как отталкивание заполненных *d*-оболочек определяет нижний предел расстояния между ближайшими соседями. Таким образом, структура должна быть плотно упакованной [3], и по теории [14, 15] наименьшей энергии должна была бы отвечать гексагональная решетка с плотной упаковкой. Проблема состоит в том, чтобы объяснить, почему возникает г. ц. к. структура.

Во-первых, закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  в области *выше d-зон* можно описать с помощью псевдопотенциала, в котором эффекты гибридизации с ниже расположенными *d*-зонами учитываются с любой степенью точности [26, 215, 221, 222]. При этом  $\gamma$ -часть матрицы (27.1) можно рассматривать как возмущение и включить ее в эффективный псевдопотенциал. Последний мы запишем в упрощенном схематическом виде:

$$v_{\text{эфф}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = v + \frac{\gamma(\mathbf{k})\gamma(\mathbf{k}')}{E - E_d}. \quad (27.2)$$

Здесь через  $v$  обозначены *s*- и *p*-компоненты псевдопотенциала плюс любые остаточные *d*-компоненты, не включенные в резонансный член. Между прочим, гибридизационные члены в формуле (27.2) для диагональных матричных элементов дают довольно скромный вклад в структурно не зависящую энергию [223].

Во-вторых, применение теории возмущений можно оправдать задним числом. Дело в том, что для любого секулярного уравнения сумма собственных значений детерминанта равна сумме его диагональных элементов. Следовательно, если гибридизация несколько уменьшает энергию занятых состояний, то полная энергия пустых состояний, расположенных выше энергии Ферми, должна соответственно возрасти. Поэтому можно рассчитать энергию  $U_{bs}$ , вычисляя структурную энергию для всех состояний выше  $E_F$ , где выражение (27.2) сохраняется в силе, и затем изменить знак. Формально мы восстановили здесь результаты, аналогичные полученным в § 5, за исключением того, что при интегрировании надо учесть нелокальный характер псевдопотенциала (27.2) и зависимость его от энергии. Соответственно

можно ожидать, что теория, развитая в работах [14, 15] и основанная на асимптотическом поведении потенциала взаимодействия, будет применима и в данном случае. Действительно, г. ц. к. и гексагональная с плотной упаковкой структуры различаются только по вторым и более далеким координационным сферам. Рассматривая возможные причины, по которым эта теория все же оказалась несостоятельной, можно было бы спросить: не являются ли фазовые сдвиги столь большими, что угол  $2\phi$  в формуле (17.15) становится близким к  $\pi$ ? При этом знак характеристической функции  $\Phi_{\text{вс}}(R)$  изменился бы, что и привело бы к большей энергетической выгодности г. ц. к. структуры. Трудность, однако, состоит в том, что при энергии Ферми  $E_F$  фазовые сдвиги с орбитальным числом  $l = 2$  очень малы: будет ли сумма Фриделя равна 0 или 1 (§ 17), фазовые сдвиги с  $l = 2$  слишком малы [133], чтобы привести к радикальному различию между благородными металлами и литием и натрием. Другим подтверждением сравнительно малой роли фазовых сдвигов с  $l = 2$  может служить тот факт, что  $d$ -компонента псевдопотенциала ответственна лишь за одну треть энергетической щели  $L_1 - L_2$  на гексагональной грани зоны Бриллюэна в меди (фиг. 63) [215, 224]. Другую причину неудачи теории можно было бы связать с наличием шеек на поверхностях Ферми благородных металлов. Этой точке зрения, однако, противоречат расчеты, результаты которых представлены на фиг. 28. Есть также и экспериментальные данные, что энергия дефекта упаковки, тесно связанная с разностью энергий гексагональной плотно упакованной и г. ц. к. структур, лишь незначительно изменяется, когда концентрация электронов уменьшается и шейки исчезают [225—227]. Наконец, корреляция между  $d$ -электронами различных атомов, по-видимому, дает в энергию сцепления вклад порядка 0,04 ат. ед., однако трудно понять, почему бы эта корреляция благоприятствовала образованию г. ц. к. структуры по сравнению с гексагональной плотно упакованной. Наше предварительное мнение состоит в том, что изложенная выше трактовка гибридизации недостаточна. Из фиг. 63 следует, что гибридизация не слишком сильно влияет на высоко лежащие ( $L_3$ )  $d$ -зоны. Однако она приводит к понижению энергий нижних зон, расположенных около граней зоны Бриллюэна (например, вблизи точки  $L_1$ ). Этот эффект в известной мере специфичен как раз для г. ц. к. структуры. Так, в гексагональных кристаллах все  $d$ -зоны гибридизуются примерно одинаково. Необходимо поэтому более детально исследовать проблему гибридизации. Недавно в работах [226, 227] таким путем было получено положительное значение энергии дефекта упаковки для г. ц. к. меди, что эквивалентно утверждению о более низкой энергии г. ц. к. структуры по сравнению с гексагональной плотно упакованной.

## 7. ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

## § 28. Двухвалентные гексагональные металлы

Вопрос о вариациях отношения осей у двухвалентных гексагональных металлов и их сплавов составлял в прошлом излюбленную тему дискуссий [228] о структуре простых металлов в рамках модели жесткой зоны [3]. По этой причине мы подробно рассмотрим данную задачу прежде, чем перейти к изучению конкурирующих кристаллических структур, упругих постоянных и т. д.

Разница в величине отношения осей у магния ( $c/a \approx$  идеал.), с одной стороны, и у цинка и кадмия — с другой, в прошлом приписывалось предпологаемому различию поверхностей Ферми, а именно пересечению поверхности Ферми гексагональной гранью зоны Бриллюэна во втором случае и отсутствию такового в первом. Считалось, что возникновение такого пересечения с определенной гранью зоны Бриллюэна приводит к сжатию зоны в направлении, перпендикулярном рассматриваемой грани. Согласно расчетам, изложенным в § 15, для этого, видимо, нет никаких оснований, но такая идея бытовала в литературе в течение долгого времени. Было сделано лишь несколько попыток выразить эту идею в количественной форме [229, 230], но указанные работы были довольно сложны и малосодержательны. С другой стороны, с указанной точки зрения изящно объяснялось совершенно *внезапное* увеличение отношения осей в разупорядоченных сплавах  $MgCd$  [47] при концентрации  $Cd$  около 60%. Именно указывалось, что как раз в этой точке происходит предполагаемое пересечение поверхности Ферми с гранью зоны Бриллюэна. Более того, различные эксперименты со сплавами магния, казалось, тоже подтверждают эту идею, поскольку были обнаружены резкие изменения постоянной решетки при достижении определенной концентрации электронов. Предполагалось, что это также связано с возникновением пересечения [213, 228]. Однако теперь рассматриваемая модель уже не выдерживает критики. Помимо теоретического вопроса о важности пересечений поверхности Ферми с гранями зоны вообще, в настоящее время известно [231], что данное конкретное пересечение имеет место и в самом магнии. Кроме того, позднейшие измерения [213, 232] вариации параметров решетки у сплавов магния в большинстве случаев не подтвердили первоначальных наблюдений.

Рассматриваемая задача была вновь исследована в работе [45] в рамках теории псевдопотенциала. Мы сейчас дадим объяснение вариаций отношения осей у этих металлов, как оно следует из результатов цитированной работы,

Во-первых, поставим задачу в несколько более ясном виде, протабулировав отношения осей интересующих нас металлов (табл. 11). Заметим, что в эту таблицу можно включить и ртуть:

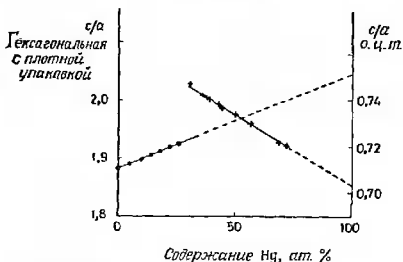
Таблица 11

Отношения осей у гексагональных простых двухвалентных металлов

Элемент	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
$c/a$	1,57	1,62	1,86	1,89	2,0—2,1

*Примечание.* Ртуть не существует в гексагональной решетке с плотной упаковкой; приведенное здесь значение  $c/a$  получено экстраполяцией данных для разупорядоченных сплавов CdHg, как показано на фиг. 64.

значение отношения осей, которое она имела бы в гексагональной плотно упакованной решетке, можно оценить путем экстраполяции данных для сплавов. Законность такой экстраполяции,

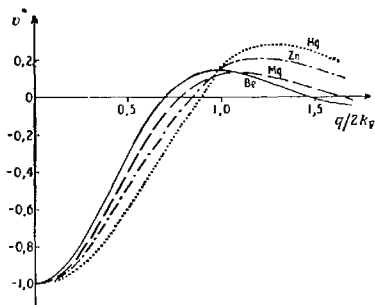


Фиг. 64. Экспериментальные значения отношений осей  $c/a$  в разупорядоченных сплавах CdHg.

Кружками обозначены сплавы с гексагональной плотно упакованной структурой [213]; крестиками — сплавы с о.ц.т. структурой [327]. Значение  $c/a$  для чистой о.ц.т. ртути ( $\beta$ -фаза), близкое к экспериментальному (0,707), и значение  $c/a$  для гипотетической гексагональной плотно упакованной структуры ртути получены линейной экстраполяцией.

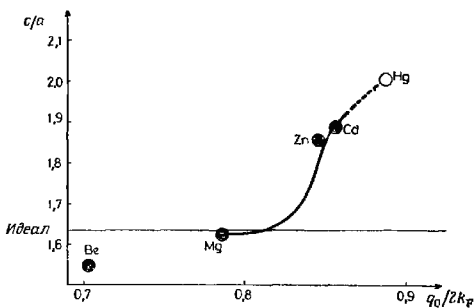
показанной на фиг. 64, подтверждается успехом линейной экстраполяции данных об отношении осей в тетрагональных сплавах CdHg: при этом получается значение, близкое к наблюдаемому у чистой тетрагональной  $\beta$ -ртути.

Псевдопотенциалы этих металлов, рассчитанные в работе [33—35], изображены на фиг. 65. Будучи изображены в подходящем безразмерном масштабе, эти кривые довольно схожи друг с другом. Основное качественное различие между ними



Фиг. 65. Модельные псевдопотенциалы для простых двухвалентных металлов.

Псевдопотенциалы даны в единицах  $\frac{1}{2}E_{F0}$ . Псевдопотенциалы кадмия и цинка в этих единицах совпадают.



Фиг. 66. Зависимость наблюдаемых значений  $c/a$  для двухвалентных металлов от величины  $q_0$ .

Черными кружками обозначены экспериментальные значения. Сплошная линия воспроизводит данные для разупорядоченных сплавов  $MgCd$ . Значение  $c/a$  для гипотетической гексагональной плотно упакованной структуры ртути получено экстраполяцией данных для сплавов  $CdHg$ .

состоит в положении  $q_0$  первого нуля псевдопотенциала. Поэтому интересно изобразить зависимость отношений  $c/a$  от  $q_0$ , что и сделано на фиг. 66. Там показаны и данные для упомянутых выше сплавов (значения  $q_0$  для них получены линейной интерполяцией между соответствующими значениями  $q_0$  для чистых металлов).

Рассмотрим разложение полной энергии металла с гексагональной плотно упакованной структурой в ряд по отклонению истинного отношения осей от идеального:

$$U = A + B\lambda + C\lambda^2 + \dots, \quad (28.1)$$

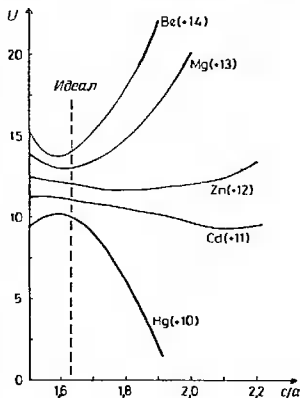
где

$$\lambda = \left(\frac{c}{a}\right) - \left(\frac{c}{a}\right)_{\text{идеал}}. \quad (28.2)$$

Энергия Эвальда дает пренебрежимо малый вклад в значение коэффициента  $B$ , который, следовательно, почти целиком обусловлен энергией зонной структуры. Зависимость величины  $B$  от качественной формы псевдопотенциала обсуждалась в работе [17]. Там был сделан вывод об уменьшении коэффициента  $B$  с ростом  $q_0$ , что и приводит к увеличению отношения  $c/a$ . Эти рассуждения предлагались в качестве объяснения хода кривой на фиг. 66. Последующие расчеты с использованием псевдопотенциала, изображенного на фиг. 65, на самом деле подтвердили вывод о поведении коэффициента  $B$ ; вместе с тем было показано, что это обстоятельство лишь частично ответственно за наблюдаемый на опыте ход отношений осей. Как показано на фиг. 67, расчеты воспроизводят наблюдаемое изменение указанного отношения при переходе от одного элемента к другому. При этом большие значения отношения осей у цинка, кадмия и ртути связаны с уменьшением коэффициента  $C$  при *квадратичном* члене в формуле (28.1). У цинка и кадмия коэффициент  $C$  равен нулю или мал по модулю и отрицателен; у ртути он отрицателен. Отсюда следует очень естественное объяснение внезапного роста  $c/a$  в сплавах  $MgCd$ : его можно соотнести с исчезновением коэффициента  $C$ . Данное объяснение проверялось расчетом, результаты которого изображены в виде кривой на фиг. 22 (гл. 1). В ходе расчета псевдопотенциал и другие параметры предполагались линейно изменяющимися в интервале между элементами; это приближение обсуждается в § 37—41. За исключением ступенчатого роста отношения  $c/a$  в области примерно 90%  $Cd$ , связанного со слабой рябью на рассчитанной кривой зависимости полной энергии  $U$  от отношения осей  $c/a$ , получено качественное согласие с экспериментом.

Изложенная только что интерпретация поведения  $c/a$  в сплавах  $CdMg$  позволяет провести аналогию между этим явлением и возникновением гранцентрированной тетрагональной (г. ц. т.)

структуры в сплавах InTl при концентрации индия выше 73 ат. % (гл. 8). В последнем случае было экспериментально продемонстрировано, что данный переход связан с исчезновением соответствующей упругой постоянной  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  у г. ц. к. сплава [233]. Постановка аналогичного опыта в случае сплавов CdMg была бы в высшей степени интересна [234]. При условии, когда отношение близко к идеальному, а изменение его пропорционально коэффициенту  $C$  в формуле (27.1), соответствующая упругая постоянная представляет собой комбинацию  $C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ . В настоящей модели предполагается, что при добавлении кадмия к магнию последняя величина должна уменьшаться,



Фиг. 67. Зависимость полной энергии  $U$  от отношения  $c/a$  для простых гексагональных металлов. Расчет выполнен с помощью модельного псевдопотенциала (в единицах  $10^{-3}$  ат. ед./ион). Кривые смещены по вертикали на величины, приведенные в скобках.

стремясь к нулю при концентрации кадмия около 60—70 ат. % (в этой области отношение  $c/a$  начинает быстро возрастать). Упругая постоянная в данном случае не должна обращаться в нуль, но должна достичь минимума вблизи 60—70 ат. % Cd. После этого она будет вновь возрастать до значения, отвечающего чистому кадмию. Последнее примерно такое же, как и в чистом магнии. Такие измерения были бы очень полезны для проверки нашей интерпретации. Действительно, при всей привлекательности последней корректность ее нельзя еще считать полностью доказанной, поскольку в некоторых других расчетах [83], выполненных методом псевдопотенциала, подобные эффекты не были обнаружены.

Поучительно рассмотреть эту проблему в терминах эффективных парных потенциалов. Последние, вычисленные для Cd и Mg с помощью приведенных выше псевдопотенциалов<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Включение поправок на эффективную массу было проведено в слишком грубой форме. По этой причине здесь не выполняется условие взаимной компенсации слагаемых, отвечающих энергии Эвальда и энергии зонной струк-

представлены на фиг. 24 (гл. 1). Для Mg расстояние между ближайшими соседями  $R_n$  в г. ц. к. и гексагональной плотно упакованной структурах (при идеальном значении  $c/a$ ) почти совпадает с расстоянием до первого минимума потенциала парного взаимодействия  $\Phi(R)$ . Это означает, что энергия взаимодействия между ближайшими соседями дает большой положительный вклад в величину коэффициента  $C$  при квадратичном члене в формуле (28.1). Действительно, отклонение величины  $c/a$  от идеального значения приводит к расщеплению группы ближайших соседей на две подгруппы по шести атомов в каждой, расположенных на расстояниях (в первом порядке по  $\lambda$ )

$$R \approx R_n \left( 1 \pm \frac{\lambda}{1,63} \right). \quad (28.3)$$

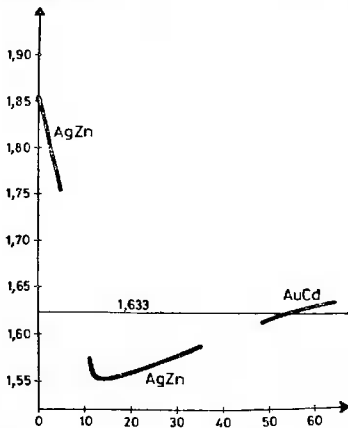
В случае кадмия минимум потенциала  $\Phi(R)$  приходится на значение  $R$ , значительно меньшее расстояния между ближайшими соседями (фиг. 24). Соответственно вклад ближайших соседей в величину коэффициента  $C$  почти равен нулю. Этот сдвиг кривой  $\Phi(R)$ , по-видимому, в большой степени ответствен за изменение величины  $C$ . Последнее в свою очередь приводит к изменению отношения осей от  $c/a \approx 1,63$  для бериллия и магния до  $c/a \gg 1,63$  для цинка, кадмия и ртути<sup>1)</sup>.

В связи с этим вопросом интересно рассмотреть неупорядоченные сплавы двухвалентных металлов с благородными металлами. Выборочные данные [48] об изменении отношения осей с концентрацией благородных металлов в таких сплавах изображены на фиг. 68. Хотя некоторые детали поведения этих кривых кажутся в настоящее время необъяснимыми в рамках рассматриваемой здесь теории (особенно изменение  $c/a$  вблизи перехода от  $c/a \ll 1,63$  к  $c/a \gg 1,63$ ), общий характер результатов, по-видимому, понятен: его можно интерпретировать с точки зрения представлений о неустойчивости плотно упакованных структур по отношению к вариациям величины  $c/a$ , как это делалось выше. Выяснение точных причин резкого скачка этого отношения от  $c/a \ll 1,63$  до  $c/a \gg 1,63$  следует отложить до того времени, когда будут выполнены расчеты для рассматриваемой системы.

туры, при малых  $q$ . Это обстоятельство несущественно при сопоставлении простых кристаллических структур, однако оно приводит к необычному виду парных потенциалов. Дабы исправить этот дефект, в диэлектрическую проницаемость  $\epsilon(q)$  был произвольно включен добавочный множитель  $(m_k m_e)^{-1}$ . При больших значениях  $q$  он не влияет на результаты.

<sup>1)</sup> По-видимому, идея о возможности объяснить возникновение искаженных структур у цинка и кадмия с помощью парных центральных сил разумной формы (с учетом добавочных больших слагаемых, зависящих от объема) впервые была высказана в работе [235]. Однако эта идея не получила тогда общего признания [236]. См. также примечание на стр. 459.

Как мы увидим в следующем параграфе, указанные факторы, ответственные за большие значения  $c/a$  у цинка и кадмия, аналогичны тем, что обуславливают возникновение искаженной структуры  $\alpha$ -ртути. В этом состоит еще одна отрадная черта принятой нами точки зрения.



Фиг. 68. Выборочные данные об изменении отношения  $c/a$  с концентрацией в сплавах цинка и кадмия с благородными металлами. Обширная сводка этих данных приведена в работе [48].

В табл. 12 и 13 собраны наиболее полные расчеты по сопоставлению различных кристаллических структур рассматриваемых металлов [10, 83, 180]. В случае бериллия энергетически самой выгодной оказалась [83, 180] гексагональная плотно упакованная решетка, что согласуется с опытом. Однако ни в одной из цитированных работ не удалось получить вполне удовлетворительного значения для отношения осей. (То же значение  $c/a$ , что и в работе [180], было получено в работе [45]; см. фиг. 67.) В случае магния во всех трех процитированных работах была предсказана верная структура и было получено примерно правильное значение  $c/a$ , так что согласно с экспериментом можно считать вполне удовлетворительным. Цинк до сих пор еще не был объектом расчета на основе полной теории (с учетом нелокальности). Исключение составляет лишь давний расчет Харрисона, выполненный без помощи ЭВМ; степень точности его

Таблица 12

Рассчитанные значения энергии гексагональной плотно упакованной, о. ц. к. и г. ц. к. структур Be, Mg, Cd

Выбор значения  $c/a$  определяется минимумом энергии.

Энергии даны в единицах  $10^{-4}$  ат. ед./ион; за начало отсчета выбрана минимальная энергия

Элемент \ Структура	Be		Mg			Cd
	{20, 83}	{180}	{20, 83}	{180}	{10}	{20, 83}
Гексагональная с плотной упаковкой (миц.)	0	0*	0	0	0*	0*
о. ц. к.	30,7	47,2	9,7	13,0	21,4	10,4
г. ц. к.	33,3	41,5	3,5	15,8	11,4	0,8

Примечание. Звездочкой (\*) отмечены структуры, реализующиеся на опыте при низких температурах.

Таблица 13

Рассчитанные равновесные значения отношения  $c/a$  для Be, Mg и Cd

Экспериментальные значения см. в табл. 11

Элемент	Be		Mg			Cd
	{20, 83}	{180}	{20, 83}	{180}	{10}	{20, 83}
$c/a$	1,621	1,592	1,630	1,625	1,619	1,665

неяска [9]. Харрисону все же удалось получить приблизительно верное значение отношения осей, однако рассчитанная им энергия г. ц. к. структуры оказалась меньше, чем для гексагональной плотно упакованной решетки. Расчет [45] (фиг. 67), выполненный в приближении сферы Ферми, также дает примерно правильное значение отношения осей.

Расчет Шоу [83] для кадмия приписывает наименьшую энергию гексагональной плотно упакованной решетке, но не воспроизводит наблюдаемого на опыте очень большого значения  $c/a$  (табл. 13); последнее было получено уже в обсуждавшейся выше работе [45]<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Это противоречие может вызвать известное сомнение в правильности нашей интерпретации отношения осей. Возможно, что оно в какой-то мере связано с пренебрежением поправками на эффективную массу в работе Шоу (в отличие от работы Уэйра [45]). Эти поправки довольно малы для Na, Mg и Al, для которых Шоу получил превосходные результаты; для большинства других простых металлов [118, 119] они, однако, могут оказаться существенными.

Интересную тенденцию, выявленную в рассматриваемых расчетах, составляет устойчивое уменьшение энергии г. ц. к. решетки по сравнению с энергией гексагональной плотно упакованной. Это было обнаружено и в работах [18, 45, 78, 175], где использовалось приближение сферы Ферми. Эта тенденция достигает кульминации в случае  $\alpha$ -Hg, где имеет место г. ц. к. подобное соединение плотно упакованных слоев. Расчеты работы [78] в основном связаны с энергией дефектов упаковки; в них также обнаруживается та же тенденция. Однако абсолютные значения энергий дефектов упаковки, найденные в [78], по-видимому, слишком малы. Это замечание скорее всего относится к расчетам Харрисона [25] для внутренних дефектов в магнии. Действительно, полученное в [25] значение энергии ( $50 \text{ эрг/см}^2$ ) много меньше экспериментально найденной величины ( $280 \pm 100 \text{ эрг/см}^2$ ) [237].

В связи с вопросом о дефектах упаковки надо отметить один интересный опыт [238]. Там была сделана попытка измерить изменение отношения  $c/a$ , связанное с дефектами упаковки в кадмии. В этом металле порядок соединения плотно упакованных слоев локально такой же, как и в г. ц. к. структуре. Соответственно можно ожидать, что внутри дефекта упаковки отношение  $c/a$  будет уменьшаться, приближаясь к идеальному значению, отвечающему симметричной кубической структуре. Конечно, локальное изменение  $c/a$  может происходить только за счет изменения константы  $c$  при фиксированном значении  $a$ , так что вся структура при этом сжимается. Следовательно, внутри дефекта нельзя ожидать идеального значения  $c/a$ , но заметное изменение указанного отношения все же могло бы иметь место. Фактически никакого изменения  $c/a$  обнаружено не было, причем точность опыта составляла около 1%. Этот довольно удивительный результат можно объяснить на основании тех же представлений, которые уже использовались нами для интерпретации значений  $c/a$  у кадмия. В терминах парных потенциалов искажение гексагональной плотно упакованной решетки кадмия связывается со взаимодействием между ближайшими соседями, расстояние между которыми не меняется при изменении типа упаковки. Таким образом, в случае кадмия с г. ц. к. структурой можно ожидать той же неустойчивости относительно искажений вдоль тригональной оси, что и в случае кадмия с гексагональной плотно упакованной структурой с идеальным значением  $c/a$ . Это означает, что если локально изменить характер упаковки, то силы сдвига, стремящиеся изменить величину  $c/a$ , будут малы; по очень грубой оценке [19], результирующее изменение  $c/a$  будет составлять примерно  $-1/2\%$ .

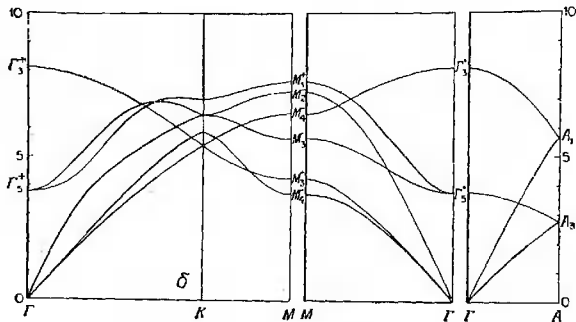
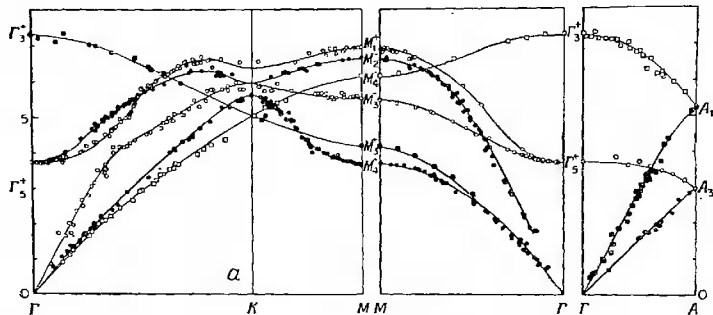
В связи с этим интересен также вопрос о возможных фазовых переходах в магнии под давлением. В работе [239] на

основе рентгеновских данных было высказано предположение, что по крайней мере в магнии должен происходить переход к двойной гексагональной плотно упакованной решетке (упоминавшейся в § 21). Если это верно, то можно было бы объяснить и аномальное изменение отношения осей, обнаруженное в магнии под давлением [239, 240]. Поскольку подобные аномалии были найдены и у цинка, и у кадмия [240], этот факт косвенно наводит на мысль, что и в случае этих металлов может иметь место переход к двойной гексагональной решетке с плотной упаковкой. Однако расчеты по методу псевдопотенциала показали [78], что такой переход несовместим с каким-либо разумным выбором псевдопотенциала, по крайней мере в рамках локальной теории. Заметим, что выводы работы [239] покоятся на не столь большом числе данных, чтобы можно было считать их вполне определенными. Таким образом, вопрос об указанном фазовом переходе остается в настоящее время открытым, являя собой вызов как теории, так и опыту. Необходимо отметить, что есть еще два опыта, результаты которых трудно примирить с рассматривавшимся выше. Во-первых, в работе [241] не удалось наблюдать аналогичные аномальные скачки отношения  $c/a$  при изменении давления. (Правда, интересующие нас здесь значення давления лежали на границе исследуемой области.) Во-вторых, указанное выше значение энергии дефекта упаковки в магнии [237] оказывается очень большим.

В последнее время большой интерес был проявлен к расчету упругих постоянных и фононных спектров рассматриваемых металлов. Из многих работ, выполненных к настоящему времени, следует особенно отметить расчет закона дисперсии фононов в магнии, изложенный в статье [85]. Этот расчет основывался на первых принципах. Тем не менее степень согласия с экспериментом, в нем достигнутая, оказалась лучшей, чем во многих работах, использовавших несколько подгоночных параметров! Некоторые результаты работы [85] представлены на фиг. 69.

В более ранней работе [173], выполненной (для того же металла) в приближении сферы Ферми, было достигнуто только качественное согласие с опытом. Также лишь грубое качественное соответствие с опытом было достигнуто в работе [188] в том же приближении при вычислении упругих постоянных бериллия, магния, цинка и кадмия. Положение заметно улучшилось после того, как была использована полная теория Шоу [193]. Все же то отличное совпадение теории с опытом для всего фононного спектра, которое демонстрируется на фиг. 69, у бериллия и кадмия обнаружено не было<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Pynn, частное сообщение, 1969.



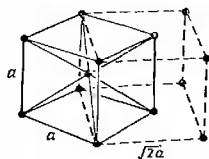
Фиг. 69. Дисперсионные кривые для фононов в Mg.

*a* — найденные экспериментально; *б* — рассчитанные в работе [85] в рамках полной нелокальной теории псевдопотенциала с учетом поправок на обмен и корреляцию. По оси ординат отложена частота в  $10^{12}$  Гц.

Имеется также несколько исследований, выполненных методом Харрисона. Во-первых, это первоначальная работа самого Харрисона; в ней вычислялась упругая постоянная, соответствующая изменению  $c/a$  у магния [25]. Во-вторых, это довольно успешные расчеты фононного спектра и упругих постоянных бериллия [182, 183]<sup>1)</sup> и магния [181]<sup>2)</sup>. Выполнялись и другие расчеты [186, 199, 204, 209, 210], но они были в значительной степени перекрыты работами, рассмотренными выше, и поэтому здесь обсуждаться не будут.

## § 29. Ртуть

Ртуть стоит как бы в стороне от рассмотренных в предыдущем параграфе двухвалентных элементов, поскольку она не образует гексагональной решетки с плотной упаковкой. При комнатной температуре  $\alpha$ -ртуть имеет ромбоэдрическую [213,



Фиг. 70. Иллюстрация эквивалентности о. ц. т. и г. ц. т. структур.

Можно видеть, что о. ц. к. структура эквивалентна г. ц. т. с отношением осей  $c/a = 1/\sqrt{2}$ .

242] решетку; ее можно рассматривать как г. ц. к. решетку, искаженную ромбоэдрическим сдвигом (сжатием вдоль оси [111]). С другой стороны, низкотемпературная форма ртути имеет структуру, получающуюся из г. ц. к. большим тетрагональным искажением [213, 243], причем отношение  $c/a$  составляет примерно 0,50. Может быть, естественнее рассматривать эту структуру как получающуюся из о. ц. к. тетрагональным искажением; в таком случае отношение осей равно 0,707. Эквивалентность двух указанных способов описания данной структуры проиллюстрирована на фиг. 70. Из этой фигуры видно, что о. ц. к. решетку можно рассматривать как гранецентрированную тетрагональную с отношением осей, равным  $1/\sqrt{2}$ .

С точки зрения более старых теорий между структурами цинка, кадмия и ртути не было сколько-нибудь очевидной связи, кроме того, что все они не идеально упакованы. Весьма удовлетворительно поэтому, что в рамках развиваемого здесь подхода структура  $\alpha$ -ртути возникает как естественное продолже-

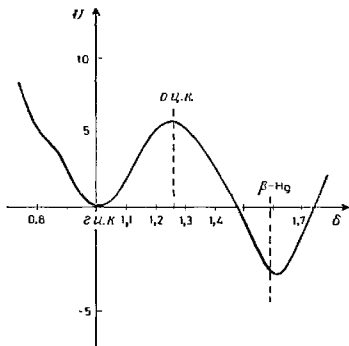
<sup>1)</sup> См. § 47 настоящей статьи.

<sup>2)</sup> См. примечание 2 на стр. 440.

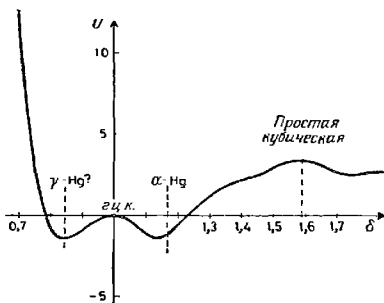
ние тенденций, обнаруженных в ряду бериллий, магний, цинк, кадмий, а именно тенденций к большей выгодности г. ц. к. структуры по сравнению с гексагональной плотно упакованной и к увеличению неустойчивости относительно вариаций  $c/a$ . Поскольку последние тенденции в большой степени связаны со взаимодействием между ближайшими соседями, она не зависит от того, каким образом укладываются плотно упакованные слои. В случае г. ц. к. упаковки это есть как раз та ромбоэдрическая неустойчивость, о которой говорилось выше. Есть, однако, одна особенность. Именно, рассмотрим для г. ц. к. структуры формулу, аналогичную (28.1); фигурирующий в ней коэффициент  $B$  для гексагональных металлов Zn, Cd и Hg был отрицательным. Это использовалось в расчетах, результаты которых показаны на фиг. 67. Теперь, однако, по соображениям симметрии указанный коэффициент обращается в нуль. Это означает, что если г. ц. к. ртуть неустойчива относительно подобного искажения, то еще неясно, каким образом будет искажаться структура. Фактически искажение  $\alpha$ -ртути соответствует уменьшению  $c/a$  по сравнению с идеальным значением этого отношения (т. е. сжатию, а не растяжению вдоль оси [111]).

Идея о возможности интерпретировать структуру  $\alpha$ -ртути как результат неустойчивости г. ц. к. решетки впервые была высказана в работе [17]. Там использовались соображения, связанные с рассмотрением обратной решетки. Как указывалось в гл. I, если существует набор векторов обратной решетки, лежащих вблизи нуля псевдопотенциала  $q_0$ , то энергия зонной структуры благоприятствует неустойчивости решетки относительно ее искажения, при котором указанный набор расщепляется. Это как раз случай г. ц. к. ртути: величина  $q_0$  там почти совпадает с длинами векторов обратной решетки (111), набор которых расщепляется при ромбоэдрическом искажении. Так как тетрагональное искажение соответствует расщеплению набора векторов обратной решетки (200), концы которых лежат не в области выпуклой кривизны функции  $\Phi_{bs}(q)$  вблизи  $q_0$ , а скорее в области *вогнутой* кривизны вблизи  $2k_F$ , было высказано предположение, что г. ц. к. ртуть должна быть метастабильна относительно тетрагональных искажений. Однако, как отмечалось выше, тетрагональное искажение  $\beta$ -ртути очень велико. Оно приводит к тому, что структурный вес вблизи точки  $q_0$  становится гораздо меньше, чем для простых структур. Соответственно естественно было думать, что и это искажение можно объяснить в рамках теории псевдопотенциала.

Расчет [45] изменения полной энергии при ромбоэдрическом и тетрагональном искажениях г. ц. к. ртути, выполненный в приближении сферы Ферми, качественно (но не количественно) подтвердил эти рассуждения. Структура г. ц. к. оказалась



а



б

Фиг. 71. Зависимость полной энергии  $U$  ртути от искажения г. ц. к. решетки (из работы [46]).

а — при тетрагональном искажении; б — при ромбоэдрическом искажении. Объем — неизменный. Мерой искажения служит величина  $\delta$  линейного сжатия вдоль оси искажения. Отмечены значения  $\delta$ , соответствующие реализующимся на опыте структурам ртути;  $U$  приводится в единицах  $10^{-3}$  ат. ед./ион.

действительно неустойчивой относительно ромбоздрического искажения [45] и метастабильной относительно тетрагонального. Однако в обоих случаях минимуму энергии отвечали искажения, довольно далекие от наблюдаемых на опыте. Тенденция к переоценке неустойчивости ртути в этих расчетах была отмечена также в расчетах для гипотетической гексагональной плотно упакованной структуры ртути (результаты их приведены на фиг. 67). Чтобы уменьшить степень неустойчивости до правильной величины, оказалось необходимым заметно (на 40%) понизить энергию зонной структуры. Если это сделать, то минимум энергии будет довольно точно соответствовать наблюдаемой структуре (фиг. 71).

В работе [244] сообщается о существовании третьей фазы ртути, структура которой еще не определена. На основании упомянутых выше расчетов Уэйр [46] предположил, что эта  $\gamma$ -структура возникает в результате искажения, противоположного тому, которое приводит к  $\alpha$ -ртути (фиг. 71, б); единственная другая простая возможность состоит в образовании гексагональной решетки с плотной упаковкой при  $c/a \approx 2,0$ . Однако предварительные рентгеновские данные [245], по-видимому, не подтверждают эту гипотезу, и  $\gamma$ -структура остается загадочной [246], по крайней мере в настоящее время.

Всегда наблюдалось стремление интерпретировать структуру ртути через углы между связями [243]. Вероятно, это было связано с ощущением невозможности объяснить столь асимметричные структуры в терминах изотропных взаимодействий. Рассмотренные выше исследования показывают, что происхождение по крайней мере  $\alpha$ - и  $\beta$ -структур можно понять в рамках схемы парных взаимодействий типа описанного в предыдущих главах. По-видимому, нет причин, по которым аналогичные соображения нельзя было бы использовать и в случае жидкой ртути (см. § 44).

Наконец, стоит отметить, что обычное допущение о пренебрежимой малости взаимодействия остов — остов в данном случае можно поставить под сомнение, ибо размеры замкнутых оболочек у ионов ртути довольно велики [247]<sup>1)</sup>. Это обстоятельство надо принимать во внимание при любых попытках улучшить расчеты, описанные в данном параграфе.

### § 30. Щелочноземельные металлы: кальций, барий и стронций

В рамках теории псевдопотенциала щелочноземельные металлы рассматривались в работе [76]. Из всех исследований, вы-

<sup>1)</sup> Согласно работе [33], у ртути  $R_c = 2,1$  ат. ед.,  $R_a = 3,35$  ат. ед. С другой стороны, расстояние между ближайшими соседями в  $\alpha$ -ртути составляет 5,7 ат. ед.  $\approx 1,4$  ( $2R_c$ ).

полненных до сих пор по методу псевдопотенциала, эта работа претендует едва ли не на наибольшую полноту. Действительно, автор ее, сопоставляя г. ц. к. и о. ц. к. структуры этих металлов, не ограничился условиями  $T = 0$  и  $p = 0$ , а сделал попытку учесть влияние конечных значений температуры и давления. Для обеих структур при различных значениях атомного объема были вычислены фононные спектры, которые затем использовались для расчета вкладов фононов во внутреннюю энергию и энтропию вещества. (Вкладом фононов во внутреннюю энергию при  $T = 0$ , т. е. энергией нулевых колебаний, обычно пренебрегают по сравнению с энергией кристаллической структуры. В данном случае нулевая энергия по порядку величины оказалась равной  $10^{-5}$  ат. ед./ион, что составляет действительно пренебрежимо малую величину.) В случае стронция удалось получить фазовую диаграмму, качественно согласующуюся с опытом. Результаты этого расчета уже были представлены на фиг. 35. Равновесной структурой при  $T = 0$  и  $p = 0$  оказалась г. ц. к.; значения давления  $p$  и температуры  $T$ , отвечающие фазовым переходам к другим структурам, получились в 5 раз меньше фактически наблюдаемых. Решетки кальция и бария при  $T = 0$  и  $p = 0$  оказались о. ц. к. без каких-либо фазовых переходов в дальнейшем. В случае бария эти выводы справедливы: его решетка и в самом деле о. ц. к., исключая давления выше 0,5 Мбар, когда она переходит в гексагональную плотно упакованную [248]. Последнее противоречие на первый взгляд можно отнести за счет неполного учета эффектов нелокальности в цитированной работе. Однако расчет [180] для Са, в котором приближение сферы Ферми не использовалось, привел к еще большему несоответствию с опытом (табл. 14): энергия о. ц. к. решетки, согласно [180], получилась большей, чем в случае г. ц. к., и, сверх того, самая низкая энергия отвечала гексагональной плотно упакованной структуре.

Таблица 14

Расчитанные значения энергии гексагональной плотно упакованной, о. ц. к. и г. ц. к. структур Са

Из работы [180]. Выбор значения  $ca$  определяется минимумом эн. гш. Энергии даны в единицах  $10^{-4}$  ат. ед./ион; за начало отсчета выбрана минимальная энергия

Структура	Энергия
Гексагональная с плотной упаковкой (мин.)	0
о. ц. к.	13,0
г. ц. к.	15,8

*Примечание.* На опыте при низкой температуре реализуется г. ц. к. решетка.

Очевидно, здесь необходимо дальнейшее исследование. Псевдопотенциалы рассматриваемых элементов имеют необычный вид [II, 33], что связано с близостью  $d$ -зоны к уровню Ферми. Эти зоны влияют на псевдопотенциал, делая его в высшей степени нелокальным и зависящим от энергии. Это обстоятельство позволяет усомниться в законности приближений, использованных в работе Анималу [76]. Наличие широкой пустой  $d$ -зоны как раз над уровнем Ферми уже влияет на некоторые занятые состояния посредством механизма гибридизации (§ 27). По-видимому, в о. ц. к. решетке этот эффект более заметен, чем в г. ц. к. [81, 82, 247]. Это согласуется и с тем фактом, что уже при сравнительно небольшом давлении в стронции становится более выгодной о. ц. к. решетка, хотя и не слишком плотно упакованная. Последнее предположение связано с уширением  $d$ -зоны при уменьшении объема, что способствует гибридизации. В гексагональной плотно упакованной решетке все  $d$ -зоны участвуют в гибридизации более равномерно, чем в о. ц. к. и г. ц. к. структурах, где гибридизация затрагивает только самую нижнюю  $d$ -зону. По этой причине гибридизация способствует возникновению о. ц. к. и г. ц. к. структур, а не гексагональной плотно упакованной.

## 8. ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Настоящая глава посвящена трехвалентным металлам — алюминию, галлию, индию и таллию.

Излюбленным объектом приложения теории псевдопотенциала всегда был алюминий, и настоящая глава не составляет исключения. В табл. 15 представлены результаты расчета энергии различных кристаллических структур, взятые из работ [10,

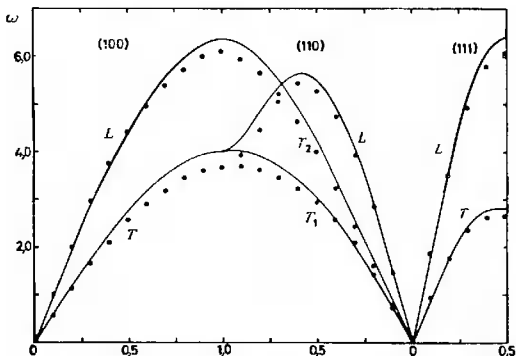
Таблица 15

Расчитанные значения энергии гексагональной плотно упакованной, о. ц. к. и г. ц. к. структур Al  
 Выбор значения  $s/a$  определяется минимумом энергии. Энергии даны в единицах  $10^{-4}$  ат. ед./ион; за начало отсчета выбрана минимальная энергия

Структура	Энергия		
	[20, 83]	[180]	[10]
Гексагональная с плотной упаковкой (мш.)	4,2	15,4	18,6
о. ц. к.	26,0	64,6	69,6
г. ц. к.	0	0	0

Примечание. На опыте при низкой температуре реализуется г. ц. к. решетка.

83, 180]. Из всех трех работ следует, что в согласии с опытом наименьшей энергией обладает г. ц. к. структура. Неплохое согласие с опытом дал расчет упругих модулей сдвига [10, 25]. Однако полученное в работе [25] значение сжимаемости (вычисленное по методу длинных волн из закона дисперсии) в 5 раз отличается от экспериментального. Возможно, что это связано с пренебрежением обменными и корреляционными эффектами.



Фиг. 72. Фононный спектр алюминия (из работы [192]).

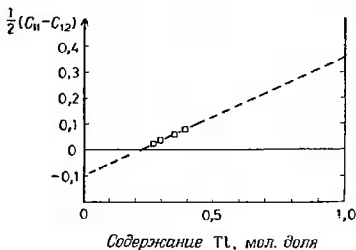
Единицы те же, что и на фиг. 62. Точками отмечены экспериментально определенные частоты фононов [328].

Хотя в работе [77] было получено вполне хорошее согласие с опытом для закона дисперсии фононов, причем было использовано приближение сферы Ферми, наиболее успешные расчеты, выполненные до сих пор, следует искать в работе [192], основанной на методе Шоу [83, 85] (с учетом поправок на обмен и корреляцию). Повторим еще раз, что сопоставление расчетов [192] с опытом почти не оставляет желать лучшего (фиг. 72).

Что касается других приложений, то надо упомянуть работы [10, 25], где были вычислены производные от упругих постоянных по давлению; результаты согласовались с опытом лишь с точностью до множителя 2. (Гораздо лучше результаты были получены в работе [192].) Харрисон табулировал также значения парного потенциала  $\Phi(R)$ . Впоследствии они были использованы [249] для расчета энергии внутреннего дефекта упаковки, причем последняя оказалась равной  $253 \text{ эрг/см}^2$ . Как это значение, так и результат Ходжеса [18, 78], равный  $195 \text{ эрг/см}^2$ , видимо,

совместимы с экспериментально найденной величиной  $200 \pm \pm 50$  эрг/см<sup>2</sup> [179]. Ходжес [18, 78] вычислил также энергию образования двойника, получив для нее 70 эрг/см<sup>2</sup>. что, по крайней мере, грубо правильно [179].

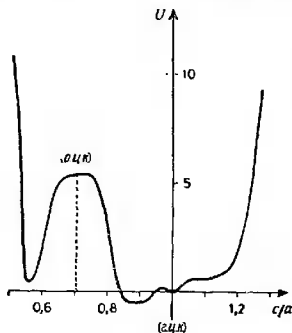
Было выполнено много других расчетов структурных свойств алюминия на основании метода псевдопотенциала [II, 25, 79, 161, 194, 200, 206—209]; мы, однако, не будем здесь подробно на них останавливаться.



Фиг. 73. К определению упругой постоянной  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  гипотетического г. ц. к. индия путем экстраполяции данных для г. ц. к. сплавов InTl (из работы [233]).

Оба следующих трехвалентных металла — галлий и индий — кристаллизуются в искаженных структурах. Как отмечалось в § 5, тенденцию этих металлов к образованию искаженных структур можно объяснить близостью концов нескольких первых векторов обратной решетке к точке  $q_0$ , в которой псевдопотенциал проходит через нуль. Рассмотрим сначала более простой случай индия. Согласно [17], образование решетки индия — гранецентрированной тетрагональной (г. ц. т.) с отношением осей  $c/a = 1,08$  — можно связать с неустойчивостью г. ц. к. структуры относительно тетрагонального искажения: последнее расщепляет набор векторов обратной решетки (200), лежащих вблизи точки  $q_0$ . (См. фиг. 10. Экспериментальные данные свидетельствуют, что точка  $q_0$  лежит довольно близко к концам векторов из набора (200) [II].) Неустойчивость г. ц. к. решетки In можно изящно продемонстрировать путем экстраполяции упругих постоянных сплавов InTl [233] (фиг. 73). Расчет с использованием приближения сферы Ферми [17] привел к слишком большой неустойчивости с равновесным значением  $c/a = 1,25$ . Результат более современного расчета [250], основанного на методе Шоу [83] (с учетом обмена и корреляции), показан на фиг. 74, где

изображена кривая зависимости полной энергии от величины тетрагонального искажения. Согласно работе [250], обнаружено, что хотя г. ц. к. решетка устойчива относительно тетрагонального искажения, однако абсолютного минимума энергия достигает при значении  $c/a \approx 0,9$ . Этот результат не столь плох, как



кажется на первый взгляд. Добавление к индию около 15% олова или свинца приводит к резкому изменению отношения осей [213] (от  $c/a > 1,0$  до  $c/a < 1,0$ ) — в точности так же, как добавление одновалентного металла к цинку или кадмию влечет за собой переброс отношения  $c/a$  с одной сто-

Фиг. 74. Зависимость полной энергии  $U$  индия от отношения  $c/a$  (из работы [250]).

Единицы —  $10^{-3}$  ат. ед./ион.

роны от идеального значения на другую. Поэтому можно думать, что истинная кривая зависимости полной энергии от величины  $c/a$  будет такой же, как на фиг. 74, с тем лишь исключением, что появится еще один немного более глубокий минимум при  $c/a > 1,0$ .

Кроме этого противоречия, расчет Шоу [83] (табл. 16) приводит к значительно большей энергетической выгодности гексагональной плотно упакованной решетки по сравнению с г. ц. к.

Таблица 16

Рассчитанные значения энергии гексагональной плотно упакованной, о. ц. к. и г. ц. к. структур In  
Из работ [20, 83]. Выбор значения  $c/a$  определяется минимумом энергии. Энергии даны в единицах  $10^{-4}$  ат. ед./ион; за начало отсчета выбрана минимальная энергия

Структура	Энергия
Гексагональная с плотной упаковкой (мн.)	0
о. ц. к.	7,6
г. ц. к.	5,1

Примечание. В действительности индий обладает г. ц. т. структурой (т. е. слегка искаженной г. ц. к.).

структурой. Причины этого расхождения с опытом пока совершенно неясны. Имются некоторые экспериментальные данные, свидетельствующие об известной неточности данной теории в применении к индию. Мы имеем в виду корреляцию между значениями  $c/a$  и числом электронов на атом  $z$  в сплавах индия [251]. В рамках второго приближения теории возмущений для такой корреляции не видно никаких причин. В работе [252]<sup>1)</sup> высказывалась мысль, что углы зоны Бриллюэна было бы энергетически выгодно касаться сферы Ферми. Эта точка зрения требует дальнейшего исследования. Весьма правдоподобно, однако, что какой-то эффект такого типа действительно определяет равновесные значения отношения осей в решетках указанных сплавов. Таким образом, нам кажется, что в основном за образование искаженной структуры индия отвечает эффект, рассмотренный Хейне и Уэйром [17]. Однако детали относительного расположения поверхности Ферми и зоны Бриллюэна также играют немаловажную роль.

Как и в случае других искаженных структур простых металлов, в литературе можно найти более старую трактовку, в основном базирующуюся на идеях теории химической связи [254, 255]. Теперь, однако, этот подход кажется несостоятельным.

Никакие другие структурные свойства индия в рамках теории псевдопотенциала еще не исследовались. Исключение составляет лишь подгоночный расчет фононного спектра, содержащийся в статье [204].

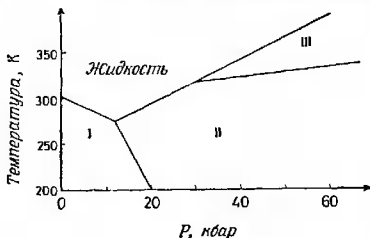
Искаженные структуры галлия довольно подробно рассматривались в работах [42, 43]. Высказанные там качественные идеи уже использовались во введении к настоящему обзору, и нет нужды здесь их повторять. Однако замечания, сделанные в гл. I, ограничивались обычным кристаллом GaI, в то время на опыте обнаружены еще по крайней мере две структуры (фиг. 75). Галлий I имеет орторомбическую решетку, описанную в § 5. Галлий II кристаллизуется в г. ц. т. решетке, аналогичной решетке индия, но с отношением осей  $c/a = 1,13$  [256]<sup>2)</sup>. Третья фаза галлия, структура которой была установлена на опыте, есть Gaβ. Эта фаза, метастабильная при абсолютном нуле температуры, образуется при замерзании переохлажденного жидкого галлия при температуре — 16,3°С. Пока неясно, та ли эта фаза, что и фаза Ga III (фиг. 75). Она обладает другой орторомбической структурой с четырьмя атомами в элементарной ячейке [257]. Если рассматривать эту фазу в свете теории направленных связей, то она имеет мало общего с фазой GaI. Однако в рамках теории псевдопотенциала она отличается от плотно

<sup>1)</sup> В работе [253] были сделаны некоторые уточнения.

<sup>2)</sup> То же получил и Макуэн (D. B. McWhan, частное сообщение, 1968).

упакованных структур примерно так же, как и Ga I [42]. В обратном пространстве структурный вес распределен так, чтобы избежать точки  $q_0$ . С другой стороны, в пространстве координат ближайшие соседи располагаются в точках минимума парного потенциала, и расстояния между ними примерно на 10% меньше расстояний между ближайшими соседями в плотно упакованных структурах [42].

Согласно работе [42] (табл. 3), энергии трех указанных структур меньше энергии любой обычной более простой структуры. (В случае алюминия аналогичный расчет дает ту же разность между энергиями решеток типа Ga I и г. ц. к., но с другим знаком — г. ц. к. структура оказывается более выгодной.)



Фиг. 75. Фазовая диаграмма галлия (схематически) [329].

Далее энергия Ga I оказалась меньшей, чем у более симметричных структур, получающихся из нее путем небольших смещений атомов. Инглсфилд [42] пытался также исследовать фазовый переход Ga I  $\rightarrow$  Ga II под давлением. Выяснилось, что этот переход можно объяснить, если согласиться на некоторую произвольную подгонку в ходе расчета.

Создается впечатление, что теория псевдопотенциала дает удовлетворительное объяснение структур галлия с принятой степенью подробности. Последняя оговорка сделана потому, что пока еще не полностью изучена устойчивость различных структур относительно малых искажений. Предварительные расчеты фононного спектра Ga I [258] показывают, что здесь теория псевдопотенциала дает плохие результаты. Дальнейшее исследование фонониного спектра должно быть в высшей степени интересным с точки зрения роли различных «ковалентных» эффектов. В качественной и полуколичественной форме влияние последних на устойчивость Ga I рассматривалось в работе [43]. Названные эффекты включают поправки второго порядка к ширинам запрещенных зон; учитывается также то обстоятельство, что от-

дельные участки поверхности Ферми как бы вложены в «чашечки», образованные несколькими пересекающимися гранями зоны Бриллюэна (§ 15). Как и в случае индия, здесь должна быть проделана большая и кропотливая работа, но основная причина возникновения искаженных структур у галлия, по-видимому, уже хорошо понята.

Что касается структур таллия, то здесь к настоящему времени сделано не так много. Этот металл интересен в том отношении, что в зависимости от температуры и давления он может кристаллизоваться во всех трех простых структурах: о. ц. к., г. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой. В связи с этим интересно заметить, что из всех простых металлов, значения  $q_0$  для которых изображены на фиг. 10, только два — бериллий и таллий — вообще могут кристаллизоваться в о. ц. к. решетке. При этом для одного из них точка  $q_0$  расположена гораздо левее максимума кривой структурного веса о. ц. к. структуры, а для другого — гораздо правее. Отметим также, что в г. ц. к. решетке таллия точка  $q_0$  лежит вблизи концов векторов обратной решетки из набора (200). Соответственно эта структура почти неустойчива относительно тетрагонального искажения, расщепляющего указанный набор: согласно данным о сплавах InTl (фиг. 73), упругая постоянная  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  составляет только  $0,32 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>.

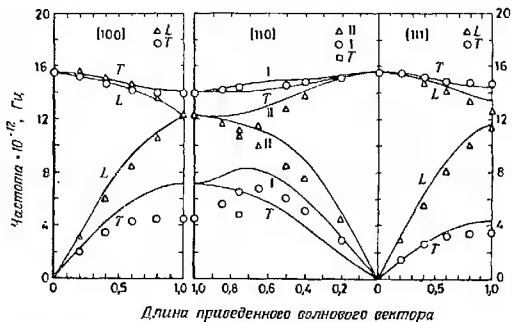
В работах [18, 78] сравнивались энергии г. ц. к. и (идеальной) гексагональной плотно упакованной решеток таллия (использовалось приближение сферы Ферми). Энергия г. ц. к. структуры оказалась на  $2 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион меньше. Хотя знак этой разности и верен, но по величине она, вероятно, слишком велика, поскольку таллий с гексагональной плотно упакованной структурой, устойчивый при низких температурах и нулевых давлениях, принимает структуру г. ц. к. под действием сравнительно умеренного давления [248].

## в. IV и V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

### § 31. Полупроводники IV группы

Полупроводники IV группы, кристаллизующиеся в решетке алмаза, — кремний, германий и серое олово — частично уже рассматривались в § 18 и 19. Наша цель там состояла в том, чтобы показать, как на языке псевдопотенциала описывается ковалентная связь. Хотя Филипс [63, 64, 66] и предложил, *между прочим*, схему расчета структурных энергий, к настоящему времени выполнен лишь один детальный расчет. Мы имеем в виду вычисление [65] фононного спектра кремния (фиг. 76). Частоты фононов вдоль симметричных направлений в k-пространстве

были рассчитаны в рамках модели с силами трех типов. Прежде всего было принято во внимание взаимодействие между ионами. Для этой цели использовался почти тот же метод, что и в теории псевдопотенциала для металлов; различие состояло лишь в том, что для диэлектрической проницаемости [63] было взято выражение, полученное в рамках модели Пенна [60, 61]. Как отмечалось в § 19, голый псевдопотенциал при этом экранируется



Фиг. 76. Фононный спектр кремния (из работы [65]).

Проведена некоторая подгонка под экспериментальные данные. Экспериментальные данные взяты из работ [330, 331].

неполностью. По идее Филиппса [63], оставшаяся часть экранирующего заряда  $z/\epsilon_0$  отождествляется с зарядом на локализованных тетраэдрических связях. Соответственно в данной модели появляются добавочные силы, описывающие взаимодействия между связями и между связями и ионами. При вычислении этих сил взаимодействующие заряды рассматривались как точечные. Параметры модели подгонялись под экспериментальные данные, причем нелокальность псевдопотенциала не принималась во внимание. Тем не менее результирующий псевдопотенциал оказался близким к тому, который можно было бы построить по оптическим данным о структуре зон [11]. Это обстоятельство позволяет надеяться, что расчет более полный, чем указанное предварительное исследование, также может привести к хорошему согласию с опытом.

В работе [214] теория псевдопотенциала была использована для изучения дислокаций в кремнии и германии. Задача решалась так же, как и в теории металлов; пока неясно, в какой мере оправдан этот подход.

## § 32. Четырехвалентные металлы: олово и свинец

При нулевых значениях температуры и давления олово представляет собой полупроводник, так называемое серое олово, упоминавшееся в предыдущем параграфе. Однако при высоких температурах реализуется металлическая структура — белое олово. Кроме того, под давлением олово испытывает фазовый переход [248] в о. ц. т. (или г. ц. т.) решетку с отношением осей для о. ц. т. решетки, равным 0,92 [259]. Можно думать, что для олова характерна и простая гексагональная структура<sup>1)</sup>. Действительно, хотя последняя и не наблюдается у чистого олова, она возникает при добавлении к нему малых количеств любого из по крайней мере 14 других металлов [260, 262]. Очевидно, этот случай исключительно интересен. До сих пор, однако, он еще не исследовался с должной полнотой в рамках теории псевдопотенциала. По-видимому, решетка белого олова становится устойчивой, по крайней мере частично, благодаря ковалентным эффектам. Действительно, она представляет собой не что иное, как искаженный вариант алмазной структуры серого олова, и получается из нее сжатием вдоль кубической оси [213]. Как отметили Хейне и Уэйр [17], структурные веса в белом олове распределяются так, чтобы избежать точки  $q_0$ . Отсюда был сделан вывод, что это обстоятельство способствует устойчивости структуры. Однако, даже если это так, вряд ли данный фактор играет решающую роль. В самом деле кремний и германий, для которых эти соображения несправедливы, тем не менее принимают структуру белого олова под давлением [214]. Таким образом, природа сил связи в белом олове требует дальнейшего изучения.

В работе Уэйра и Вильямса [187] было замечено, что у сплавов олова, обладающих простой гексагональной решеткой, отношения осей лежат в пределах от 0,92 до 0,95; названные авторы предложили объяснение этого факта в рамках теории псевдопотенциала. Выяснилось, что энергия Эвальда достигает минимума при  $c/a = 0,928$  (§ 45). Учет энергии зонной структуры, вычисленной в приближении сферы Ферми, лишь слегка сдвигает этот минимум, если использовать параметры и псевдопотенциал, соответствующие белому олову. В случае псевдопотенциала Анималу и Хейне [33] для величины  $c/a$  получилось значение 0,915; оно лишь очень незначительно изменилось при умеренных вариациях псевдопотенциала. Значение  $c/a$  для чистого олова, полученное из данных для сплавов, составляет  $0,925 \pm 0,005$ , так что согласие можно считать удовлетворительным. Малые изменения отношения  $c/a$  при сплавлении не рассматривались. В этой связи надо отметить, что в рамках данной модели нет

<sup>1)</sup> Не путать с гексагональной плотно упакованной решеткой!

никаких оснований для корреляции между величиной  $c/a$  и числом электронов на атом  $z$  (существование такой корреляции предполагалось на основании прежних результатов для этих сплавов [251—263]). И действительно, более новые экспериментальные данные не слишком хорошо согласуются с предположением о наличии такой корреляции [260—262].

Структура о. ц. т. олова, возникающая под давлением, очень кратко рассматривалась в работе [264]. На первый взгляд здесь возникает некоторое противоречие с одним из утверждений данного обзора. Именно, как уже неоднократно отмечалось, симметричная структура должна искажаться так, чтобы расщепился любой набор векторов обратной решетки, лежащих слишком близко к точке  $q_0$ . В данном случае в наборе (200), который расщепляется при тетрагональном искажении о. ц. к. решетки, длины векторов близки не к значению  $q_0$ , а к значению  $2k_F$ . В точке  $2k_F$  функция  $\Phi_{bs}(q)$  имеет кривизну другого знака, что препятствует искажению. Однако в области, очень близкой к точке  $2k_F$ , где лежат векторы (200), функция  $\Phi_{bs}(q)$  испытывает небольшие колебания, связанные с сингулярностью при  $q = 2k_F$ . В результате появляется малая область, где кривизна  $\Phi_{bs}(q)$  отрицательна; соответственно для малых искажений вклад в энергию зонной структуры от этого набора векторов понижается.

Обратимся теперь к фоновому спектру белого олова. Задача о нем послужила предметом интересной работы Бровмана и Кагана [265]. В принятой там модели при вычислении квадрата частоты фонона учитывались не только вклады от энергии Эвальда и от псевдопотенциала (§ 21), но и нецентральные силы общего вида, действующие между ближайшими соседями. Использовался псевдопотенциал простого вида с двумя подгруппочными параметрами. Еще три параметра пришлось ввести для описания сил между ближайшими соседями. По предположению, эти силы отражали наличие ковалентных эффектов, природа которых не конкретизировалась. Оказалось, что эвальдовские вклады сами по себе приводят к чисто мнимым значениям частот для ряда ветвей фононного спектра. Таким образом, при учете только кулоновского взаимодействия между ионами рассматриваемая структура оказалась неустойчивой. Учет вклада от энергии зонной структуры в рамках принятой модели мало что изменил в этом отношении. Однако учет добавочных нецентральных сил взаимодействия между ближайшими соседями привел к отличному совпадению всего теоретически вычисленного фононного спектра с экспериментальными данными. Более того, псевдопотенциал, полученный путем такой подгонки, оказался очень близким к псевдопотенциалу, протабулированному в работе [33]. Таким образом, было установлено, что для объяс-

нения структуры белого олова необходим учет ковалентных эффектов, рассмотрение которых выходит за рамки обычной теории возмущений. Как уже отмечалось выше, этого и следовало ожидать.

По-видимому, сколько-нибудь детальной трактовки кристаллической структуры свинца до сих пор еще нет. Исключение составляют лишь работы [18, 175], в которых исследовались в приближении сферы Ферми г. ц. к. и гексагональная плотноупакованная решетка; энергия первой оказалась на  $3 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион меньше энергии второй. Знак этой разности верен, но величина, вероятно, слишком велика. (Кстати, обратим внимание на одну интересную задачу, которая еще ждет своего решения. Она заключается в интерпретации фазового перехода [248], происходящего в свинце при высоких давлениях, когда г. ц. к. структура сменяется какой-то неизвестной — предположительно гексагональной с плотной упаковкой.)

Фононный спектр г. ц. к. свинца вычислялся в работах [25, 161, 266] (методом псевдопотенциала с подгоночными параметрами). В данном случае компенсация вкладов от энергии Эвальда и от энергии зонной структуры происходит особенно точно [161]. Это обстоятельство в большой степени ответственно за то, что аномалии Кона на дисперсионных кривых необычайно ясно выражены. (В терминах координатного пространства последнее означает, что существенны осцилляции парного потенциала взаимодействия на больших расстояниях. По этой именно причине и оказалось необходимым принять во внимание 17 координационных сфер [267], дабы успешно подогнать силовые постоянные.)

Работы по расчету фононных спектров свинца из первых принципов в печати еще не появлялись<sup>1)</sup>. В работе [266], однако, упоминаются неопубликованные результаты Анималу и др. [77], показывающие, что приближение сферы Ферми в данном случае неудовлетворительно. В той же работе [266] вычислялась энергия дефекта упаковки, для чего использовались различные формы функции  $\Phi_{bs}(q)$ , подогнанные по фононным спектрам. Результаты колеблются в области от 7 до 35 эрг/см<sup>2</sup>, что вполне сравнимо с экспериментальной оценкой 25 эрг/см<sup>2</sup> [268].

### § 33. Полуметаллы V группы

Структуры полуметаллов — мышьяка, сурьмы и висмута — можно рассматривать как результат двух малых искажений простой кубической решетки. Эти искажения суть ромбоэдрический

<sup>1)</sup> Недавно Коулхард [192] опубликовал такое исследование. (Примечание авторов при корректуре английского издания.)

сдвиг и направленное вдоль оси [111] малое относительное смещение двух взаимопроникающих г. ц. к. решеток, на которые можно разложить простую кубическую решетку. Существует простое химическое объяснение тенденции всех перечисленных металлов к образованию структуры, похожей на простую кубическую (в которую они переходят под давлением [248]). Речь здесь идет об образовании связывающих  $p^3$ -орбиталей. Этот вопрос был пересмотрен в работе [269] на основе тщательного исследования типичных законов дисперсии для элементов V группы и соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$ . Вычисления производились для простой кубической решетки, для решетки мышьяка и для промежуточных структур. Выяснилось, что химическую интерпретацию действительно можно перевести на язык закона дисперсии; тонкие детали последнего вблизи уровня Ферми как раз и оказались ответственными за искажение структуры. В результате такого искажения элемент становится полуметаллом, что приводит к понижению энергии<sup>1)</sup>. При всем исчерпывающем характере этой трактовки ее все же нельзя признать окончательной, ибо не было предпринято никаких попыток рассчитать полную энергию различных структур.

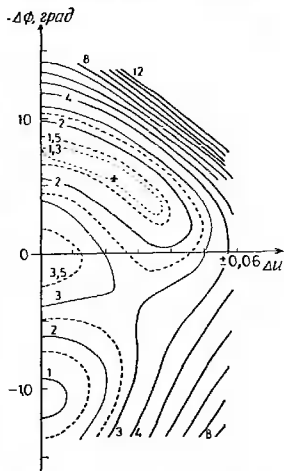
Для мышьяка энергии различных структур были рассчитаны в работе [270] на основе теории возмущений (как для металлов). В работе [271] использовался локальный псевдопотенциал, подогнанный по закону дисперсии. В силу полуметаллического характера рассматриваемых элементов (§ 15) здесь нельзя было надеяться получить полное описание зависимости энергии от структуры. Дело в том, что в данном случае расчет такого типа недооценивает вклад от состояний, близких к уровню Ферми; эти состояния как раз находились в центре внимания в более ранней работе [269]. Таким образом, расчет [270] в некотором смысле дополняет рассуждения Коэна и др. [269]. Последние авторы интересовались малыми вариациями закона дисперсии вблизи уровня Ферми и связанными с ним изменениями в степени заполнения зон. С другой стороны, в работе [270] вычислялось изменение полной энергии большинства занятых состояний, связанное с изменениями ширины запрещенных зон. Известный успех последнего расчета (фиг. 77) заставляет думать, что и эту часть проблемы нельзя игнорировать. Таким образом, расчет не только показал, что простая кубическая решетка энергетически выгоднее г. ц. к., о. ц. к. и гексагональной плотно упакованной структур, но и позволил правильно предсказать тип неустойчивости (фиг. 77). Действительно будем независимо варьировать ромбоэдрический угол  $\phi$  и величину  $u$  (обычный параметр, описывающий относительное смещение

<sup>1)</sup> См. [3].

двух г. ц. к. подрешеток). Тогда оказывается, что теоретически рассчитанный минимум энергии отвечает значениям этих параметров, близким к фактически наблюдаемым у мышьяка. Однако немного более глубокий минимум имеет место для простой ромбоэдрической структуры ( $\phi \approx 70^\circ$ ). Как этот расчет, так и работа Козна и др. представляют собой по существу только исследования разведочного типа. Все же они, по-видимому, открывают путь к (не достигнутому еще) полному

Фиг. 77. Линии постоянной полной энергии мышьяка в координатах  $\Delta\phi$  и  $\Delta u$  (из работы [270]).

Цифры, поставленные около линий, обозначают величину энергии в единицах  $5 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион относительно произвольно выбранного нуля энергии. Диаграмма относится к структурам, получающимся из простой кубической путем вариации ромбоэдрического угла  $\phi$  и относительного смещения  $u$  двух ромбоэдрических подрешеток, из которых можно разложить простую кубическую структуру. Для простой кубической решетки  $\phi = 60^\circ$  и  $u = 0,25$ . У наблюдаемой на опыте структуры мышьяка значения  $\phi = 54,554^\circ$  и  $u = 0,22768$  отмечены на диаграмме крестом; они довольно точно попадают в точку минимума рассчитанной энергии.



пониманию свойств указанных элементов и связанных с ними соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$ .

Наконец, упомянем недавний расчет фононного спектра соединения  $SnTe$  [272]. Это соединение представляет собой полупроводник со структурой типа  $NaCl$  (т. е. простой кубической, если считать все атомы эквивалентными). В фононном спектре его имеется очень низко лежащая поперечная ветвь оптических фононов ( $Q = 0$ ). Это означает, что рассматриваемая структура почти неустойчива относительно искажений типа характерного для структуры мышьяка. В работе [272] использовалась теория псевдопотенциала в виде, сформулированном для ковалентных полупроводников Филипсом (см. § 18). Оказалось, что для хорошего описания фононного спектра достаточно ввести лишь несколько подгоночных параметров. Таким путем автору удалось рассчитать температурную зависимость частоты упомянутой выше фононной моды в полном согласии с опытом в широком интервале температур [272].

## 10. ТЕНДЕНЦИИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

### § 34. Тенденции поведения псевдопотенциала

Факторы, влияющие на форму псевдопотенциала  $v(q)$ , и тенденции, наблюдающиеся при перемещении по периодической таблице, уже обсуждался в статье II (см. там особенно § 4, 5, 10, 20 и 21). По-видимому, однако, есть смысл повторить и здесь некоторые важнейшие соображения. Как и в ряде других мест настоящего обзора, мы ограничимся здесь лишь исследованием точки  $q_0$ ; отсюда, однако, не следует, что это единственный важный параметр, характеризующий псевдопотенциал  $v(q)$ . В самом деле, мы уже подчеркивали в § 11, что свойство нелокальности псевдопотенциала в известной мере лишает параметр  $q_0$  особой значимости при рассмотрении структурных свойств вещества. И все же этот параметр остается самым полезным и притом единственным, который сейчас можно как-то вычислить теоретически; он же наилучшим образом определяется по экспериментальным данным о псевдопотенциале  $v(q)$  (см. табл. 18 статьи II). Полная квантовая теория кристаллической структуры находится еще в младенческом возрасте; настоящий обзор лишь в какой-то мере указывает область, подлежащую дальнейшему исследованию.

Принеся все эти извинения, вернемся к рассмотрению параметра  $q_0$ . За наилучшими (в настоящее время) его значениями для обширного ряда элементов мы будем постоянно обращаться к табл. 18 и фиг. 97 статьи II. Наиболее заметная тенденция состоит в общем увеличении  $q_0$  (в абсолютных единицах) с ростом числа электронов на атом,  $z$ , в каждом ряду периодической таблицы (см. фиг. 97 статьи II). Приняв еще во внимание более медленную зависимость  $q_0$  от атомного радиуса  $R_a$ , мы получим

$$q_0 R_a \sim z^{1/2}. \quad (34.1)$$

Поскольку фермиевское волновое число  $k_F$  пропорционально  $z^{1/3} R_a^{-1}$ , из формулы (34.1) следует, что отношение  $q_0/2k_F$  почти постоянно. В самом деле, значение

$$\frac{q_0}{2k_F} = 0,8 \quad (34.2)$$

на удивление хорошо характеризует многие элементы (см. табл. 18 статьи II). Происхождение формулы (34.1) связано с поведением радиуса замкнутой оболочки  $R_c$ . Последняя величина уменьшается с ростом  $z$ , так как больший заряд ядра

сильнее притягивает электроны оболочки. Порядок величины этого эффекта можно оценить, рассматривая водородоподобную орбиту с радиусом, пропорциональным  $1/Z_e$ , где  $Z_e$  — эффективный заряд. Внешняя оболочка атомного остова имеет конфигурацию  $s^2p^6$  и содержит восемь электронов, так что на них действует заряд ядра, равный  $8+z$ . Однако, выбрав любой из этих электронов, мы увидим, что половина из оставшихся семи в среднем ближе к нему, чем ядро. Это приводит к экранировке последнего, и в результате мы получаем

$$Z_e = 8 + z - 3,5 = 4,5 + z. \quad (34.3a)$$

Далее, как уже указывалось, можно ожидать, что

$$R_c \sim \frac{1}{Z_e}. \quad (34.3b)$$

Согласно (34.3b), радиус  $R_c$  уменьшается в 2,4 раза при изменении  $z$  от 1 до 8. В действительности более удобная формула имеет вид

$$\frac{R_c}{R_a} = 0,51z^{-1/3}. \quad (34.4)$$

Согласно (34.4), радиус  $R_c$  уменьшается при изменении  $z$  от 1 до 8 в 2 раза. Как видно из табл. 17, формула (34.4) дает хорошие результаты во всем интересующем нас интервале значений  $z$  от 1 до 6 (в пределах отклонений у отдельных атомов).

Таблица 17

Отношения радиуса атомного остова к радиусу атомов для типичных элементов: сопоставление с формулой (34.4)

$z$	Элемент	$R_c$ , ат. ед.	$R_a$ , ат. ед.	$z^{1/3}R_c/R_a$	$z$	Элемент	$R_c$ , ат. ед.	$R_a$ , ат. ед.	$z^{1/3}R_c/R_a$
1	Na	1,85	3,39	0,47	2	Zn	1,57	2,90	0,68
2	Mg	1,47	3,34	0,55	3	Ga	1,17	3,15	0,53
3	Al	1,08	2,98	0,53	4	Ge	0,83	3,31	0,39
4	Si	0,74	3,18	0,37	5	As	0,89	3,26	0,47
5	P	0,66			6	Se	0,66	3,51	0,34
6	S	0,64							

Примечание. Значения  $R_c$  взяты из работы [332]; значения  $R_a$  (эксп.) — из табл. 1.

Свяжем теперь радиус  $R_c$  с величиной  $q_0$ , пользуясь модельным псевдопотенциалом «пустого остова» [32]<sup>1)</sup>. Получим

$$q_0 \sim \frac{1}{R_c}.$$

<sup>1)</sup> См. равенства (4.2) или (4.4) статьи II. В настоящем контексте мы отождествляем радиус пустого остова  $R_e$  с радиусом атомного остова  $R_c$ .

С учетом равенства (34.4) это дает

$$q_0 \sim \frac{z^{1/2}}{R_a}.$$

Вновь пользуясь соотношением

$$k_F \sim \frac{z^{1/2}}{R_a},$$

находим

$$q_0 \sim k_F.$$

Коэффициент в формуле (34.4) выбран так, чтобы получить в точности равенство (34.2). Таким образом, мы видим, что с увеличением числа  $z$  радиус атомного остова  $R_c$  уменьшается примерно как  $z^{-1/2}$ . В модели пустого остова это приводит к соответствующему росту величины  $q_0$ .

Вторая тенденция состоит в постепенном уменьшении значения  $q_0$  или  $q_0/2k_F$  при перемещении к элементам с большим атомным номером  $Z$  (внутри каждой группы с данным значением числа  $z$ ). Рассмотрим типичную кривую  $v(q)$ ; пусть вектор обратной решетки  $g$  будет по модулю больше  $q_0$  (фиг. 8), так что псевдопотенциал  $v(g)$  положителен. Ясно, что чем меньше  $q_0$ , тем больше потенциал  $v(g)$  [если только значение  $g$  не лежит за максимумом псевдопотенциала  $v(q)$ ]. В § 6 мы уже видели, каким образом большой псевдопотенциал  $v(g)$  приводит к возникновению состояний  $p$ -типа с малой энергией на границе зоны Бриллюэна. Заметим теперь, что у элементов первого короткого периода (валентные электроны  $2s2p$ ) нет внутренних  $1p$ -орбиталей, которые могли бы компенсировать компоненту псевдопотенциала с  $l=1$ . Таким образом, на  $2p$ -электроны действует полный атомный потенциал, а на  $2s$ -электроны — обычный псевдопотенциал (с вырезанной  $1s$ -оболочкой) (статьи I, II). В результате энергия  $p$ -состояний оказывается заметно ниже, чем у  $s$ -состояний [29, 273]. Это обстоятельство отражается в величине параметров  $A_l$  — глубин потенциальных ям (§ 9). По той же причине фурье-образам псевдопотенциала  $v(q)$  для элементов первого периода отвечают довольно малые значения  $q_0$  и необычно высокие максимумы при больших волновых числах (§ 20 и 21 статьи II). Противоположная ситуация имеет место для элементов с большим атомным номером, особенно для элементов, принадлежащих  $6s6p$ -периоду: у них  $s$ -состояния связаны необычно сильно. Как правило, этот эффект рассматривается как релятивистский; хорошо известно, к каким особенностям атомных и химических свойств он приводит. Например, у таллия и свинца подоболочка  $6s^2$  связана столь сильно, что эти элементы ведут себя в основном как одно- и двухвалентный. Влияние этого эффекта на псевдопотенциал

$v(q)$  состоит в увеличении  $q_0$ . В результате для типичных векторов  $g$  псевдопотенциал  $v(g)$  оказывается отрицательным, в силу чего  $s$ -состояния на границах зоны Бриллюэна лежат ниже  $p$ -состояний (§ 6). Резюмируя, мы можем сказать, что в пределах группы элементов с заданным значением  $z$  числом  $q_0$  или отношение  $q_0/2k_F$  в общем увеличивается с атомным номером  $Z$ .

Эти и некоторые более тонкие детали поведения атомных и ионных энергетических уровней и радиусов рассматривались Остином и Хейне [29]. Здесь еще стоит отметить только один пункт: псевдопотенциалы  $v(q)$  элементов K, Rb, Cs, Ca, Sr и Ba, после которых начинаются группы переходных металлов, искажаются благодаря присутствию пустой  $d$ -зоны почти над уровнем Ферми [11]. Действительно, эта  $d$ -зона влияет уже на состояния, лежащие на уровне Ферми и сразу под ним; это приводит к большей выгодности о. ц. к. структуры по сравнению с г. ц. к. и гексагональной плотно упакованной (§ 26 и 30).

### § 35. Тенденции в межатомном взаимодействии

В настоящем параграфе мы рассмотрим тенденции, наблюдающиеся в поведении потенциала межатомного взаимодействия  $\Phi(R)$  [они, естественно, связаны с тенденциями поведения псевдопотенциала  $v(q)$ , рассмотренными в предыдущем параграфе]. Простейшие свойства преобразования Фурье позволяют сделать вывод: тенденция к росту  $q_0$ , обнаруженная в § 34, приводит к уменьшению радиусов  $R_m$  и  $R_0$ . Здесь через  $R_m$  обозначено расстояние, на котором функция  $\Phi(R)$  достигает минимума, а через  $2R_0$  — расстояние, на котором она первый раз проходит через нуль; таким образом, величину  $R_0$  можно интерпретировать как радиус «жесткой сердцевины» (см. фиг. 20 и 32). Детальные расчеты [62]<sup>1)</sup>, равно как и исследование упрощенных моделей, рассматриваемых ниже, действительно подтверждают этот вывод. Разумеется, в принципе теория содержит два параметра,  $q_0$  и  $k_F$ , а не один, причем второй из названных параметров входит через диэлектрическую проницаемость  $\epsilon(q)$  и через функцию  $\chi(q)$  [см. формулу (5.18)]. Оказывается, однако, что плотность электронов влияет на значения  $R_m$  и  $R_0$  слабее, чем  $q_0$ , ибо длина экранирования в теории Томаса — Ферми пропорциональна только  $k_F^{-1/2}$ . Это обстоятельство было отмечено также

<sup>1)</sup> Потенциал  $\Phi(R)$  для 29 элементов был рассчитан Боули, который исходил из модельного псевдопотенциала (§ 9) и использовал «локальную» форму теории, как в § 5. Результаты расчета не были полностью опубликованы, поскольку использованные в нем приближения были подвергнуты критике (§ 11), а также потому, что М. Аппаппилаи начал аналогичные расчеты в рамках полностью нелокальной теории в формулировке Шоу (§ 9). Мы благодарны Боули, предоставившему нам свои результаты.

в работе [42] в связи с исследованием фазовых переходов в галлии под давлением: выяснилось, что при сжатии кристалла радиус  $R_m$  практически не изменяется. Мы приходим к выводу, что часть кривой  $\Phi(R)$  вблизи ее минимума в большей степени определяется псевдопотенциалом  $v(q)$ , а не фермиевским волновым числом  $k_F$  (в отличие от осцилляций Фриделя на больших расстояниях  $R$ ). Следовательно, мы можем без особых опасений непосредственно перейти от тенденции роста  $q_0$  (§ 34) к тенденции уменьшения радиусов  $R_0$  и  $R_m$ . Приняв это утверждение, читатель может перейти прямо к § 36, где рассматриваются кристаллические структуры. Остальная часть настоящего параграфа посвящена доказательству высказанного утверждения и созданию картины атома в виде яйца по-шотландски<sup>1)</sup>: замкнутая атомная оболочка (яйцо) окружено и экранировано электронным газом (сосисочный фарш) (см. фиг. 15). Отметим, что экранирование определяет как раз то расстояние, на котором еще эффективно кулоновское отталкивание между двумя ионами. Следовательно, наша модель дает радиус «жесткой сердцевины»  $R_0$ , а не атомный радиус  $R_a$ , который был определен раньше как мера атомного объема.

Конкретный расчет, который мы рассмотрим, отвечает росту числа  $z$  по мере перемещения вдоль какого-либо одного периода периодической системы. Будем считать, что число  $q_0$  меняется от элемента к элементу в соответствии с формулами (34.1) и (34.2). Это типично для трех средних периодов, начинающихся с элементов Na, Si и Ag (табл. 18 из статьи II). Для

Таблица 18

Зависимость радиуса жесткого остова  $R_0$  от валентности  $z$

$z$	1	2	3	4
Отношение				
$R_0/R_a$ (рассч.)	0,98	0,82	0,78	0,73
$R_0/R_a$ [соотношение (35.3)]	1,00	0,84	0,76	0,71

Примечание. Значения  $R_0/R_a$  (рассч.) взяты из работы [19].

псевдопотенциала  $v(q)$  примем модель пустого остова, так что  $q_0$  определяется радиусом  $R_0$ , вычисляемым по формуле (34.4). Значение  $R_a$  будем считать фиксированным ( $R_a = 3,3$  ат. ед. или  $\Omega = 150$  ат. ед.; см. табл. 17). Потенциал  $\Phi(R)$  теперь

<sup>1)</sup> Читателю, незнающему с этим термином, сообщаем, что речь идет о яйце, сваренном вкрутую и завернутом в слой сосисочного фарша толщиной около одного дюйма.

можно вычислить по формуле (5.24); результаты для  $R_0$  [19] представлены в табл. 18. Как и следовало ожидать, значение  $R_0$  уменьшается с ростом  $z$ . Действительно, обе величины  $R_c$  и  $r_s$  ( $\sim 1/k_F$ ) уменьшаются с ростом  $z$ , т. е.  $q_0$  и  $k_F$  увеличиваются.

Попытаемся теперь согласовать результаты этого расчета с простой эвристической формулой, основанной на модели яйца по-шотландски. В рамках модели пустого остова псевдопотенциал в области остова повышен по сравнению со средним его значением в атомной ячейке. Электроны поэтому отталкиваются от остова, а не притягиваются к нему; соответственно эта область не играет существенной роли в экранировании ионного заряда. Псевдопотенциал меньше всего в области, следующей непосредственно за остовом. Там, следовательно, и накапливается экранирующий заряд (см. фиг. 15). (Отсюда — модель яйца по-шотландски.) Как уже подчеркивалось, это экранирование определяет радиус  $R_0$ . Можно ожидать, что последний будет определяться формулой следующего типа:

$$R_0 \approx R_c + 1,5\lambda_{TF}. \quad (35.1)$$

Здесь  $\lambda_{TF}$  — длина экранирования Томаса — Ферми, а произвольно выбранный множитель 1,5 обеспечивает «полное» экранирование. Далее,

$$\lambda_{TF} \sim k_F^{-1/2} \sim z^{-1/6} R_a^{1/2}. \quad (35.2)$$

При  $R_a \approx 3$  длина экранирования  $\lambda_{TF}$  составляет около 1 ат. ед. Пользуясь формулой (34.4) для  $R_c$  и считая радиус  $R_a$  постоянным, можем переписать равенство (35.1) в виде:

$$\frac{R_0}{R_a} = 0,5z^{-1/6} + 0,5z^{-1/6}. \quad (35.3)$$

Это соотношение дает результаты, совпадающие с данными табл. 18 с точностью до 3%.

Теперь можно предпринять и попытку более серьезного обоснования нашей картины. Полный потенциал взаимодействия  $\Phi(R)$  дается формулой (5.24). При этом характеристическую функцию  $\Phi_{bs}(q)$  удобно представить в следующем виде:

$$\Phi_{bs}(q) = -\frac{1}{2} z^2 \left( \frac{4\pi}{\Omega q^2} \right) \Phi_{bs}^N(q). \quad (35.4)$$

Выражение (35.4) составлено так, что  $\Phi_{bs}^N(0) = 1$ . [Функция  $\Phi_{bs}^N(q)$  для алюминия изображена на фиг. 41.] С точностью до фриделевских осцилляций, связанных с наличием особенности при  $q = 2k_F$ , поведение потенциала  $\Phi(R)$  на больших расстояниях определяется видом характеристической функции  $\Phi_{bs}(q)$

при малых  $q$ . По этой причине представим функцию  $\Phi_{bs}^N(q)$  в гауссовом виде:

$$\Phi_{bs}^N(q) \sim \exp\left(-\frac{1}{4}\gamma^2 q^2\right). \quad (35.5)$$

Параметр  $\gamma$  выберем так, чтобы обеспечить правильную кривизну  $\Phi_{bs}^N(q)$  в начале координат. Пользуясь моделью пустого острова<sup>1)</sup> для псевдопотенциала  $v(q)$  и разлагая функцию  $\Phi_{bs}(q)$  в ряд по  $q^2$  до второго порядка, из формул (5.18), (5.9), (5.10) и (10.59) получаем

$$\gamma^2 = R_c^2 + 4\frac{\Omega}{8\pi} |\chi(0)| - 4\left(\frac{a}{k_F}\right)^2. \quad (35.6)$$

Последнее слагаемое здесь связано с обменом и корреляцией, а коэффициент  $a$  определяется формулой (10.59). В соответствии с выражением (10.61) мы можем положить коэффициент  $a = 1/4$ . Однако вообще учет этого члена в столь простой схеме был бы, вероятно, излишним педантизмом, и впредь мы это слагаемое опустим. Второе слагаемое в правой части (35.6) можно выразить через параметр экранирования Томаса — Ферми  $\lambda_{TF}$ :

$$\lambda_{TF}^2 = \frac{\Omega}{8\pi} |\chi(0)|. \quad (35.7)$$

Следовательно,

$$\gamma^2 \approx R_c^2 + 4\lambda_{TF}^2. \quad (35.8)$$

Осталось лишь дать параметру  $\gamma$  физическую интерпретацию. Имея в виду предположение (35.5), мы можем вычислить фурье-образ (5.24), определив тем самым явный вид потенциала  $\Phi(R)$ . Интеграл, который при этом надо вычислить, имеет тот же вид, что и интеграл, встречающийся в методе Эвальда (§ 20); его можно выразить через функцию ошибок. С физической точки зрения функция  $\Phi(R)$  описывает потенциал положительного точечного заряда величины  $z^2$  [первый член в формуле (5.24)], окруженного равным по величине отрицательным зарядом, распределенным с плотностью

$$\rho(r) \sim \exp\left(-\frac{r^2}{\gamma^2}\right). \quad (35.9)$$

Все это образование в целом электрически нейтрально, так что на больших расстояниях потенциал быстро убывает до нуля [асимптотически, как  $r^{-2} \exp(-r^2/\gamma^2)$ ]; параметр, определяющий скорость этого убывания, есть  $r/\gamma$ . Таким образом, можно предположить, что

$$R_0 \sim \gamma = [R_c^2 + 4\lambda_{TF}^2]^{1/2}. \quad (35.10)$$

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 485.

Это выражение согласуется с тем ранее обнаруженным нами фактом, что радиус  $R_0$  увеличивается с ростом  $R_c$  и  $\lambda_{TF}$  (т. е. с уменьшением  $k_F$ ), хотя по форме выражение (35.10) не вполне совпадает с формулой (35.1).

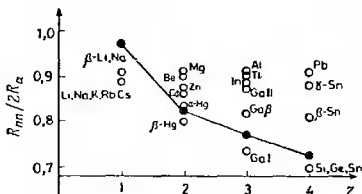
Разумеется, различный выбор функций, представляющих  $\Phi_{bs}(q)$ , приводит к слегка различным формулам. Так, предельный случай, противоположный (35.5), мы получаем, полагая

$$\Phi_{bs}^N(q) = \left( \frac{\sin 2qR_c}{2qR_c} \right)^2. \quad (35.11)$$

Это выражение аппроксимирует функцию  $\Phi_{bs}(q)$  в области импульсов  $q \approx q_0$ , а не в области малых  $q$ , как в формуле (35.5). В случае (35.11) радиус  $R_0$  вообще не будет зависеть от плотности электронов. Следовательно, мы приходим к выводу, что на данном этапе своего развития теория в целом подтверждает картину, даваемую формулой (35.1), но отнюдь ее не уточняет.

### § 36. Тенденции в кристаллической структуре

Вернемся здесь к общему рассмотрению кристаллических структур, начатому в первых двух параграфах гл. 7. Для наших целей удобно характеризовать структуру отношением  $\frac{1}{2}R_{nn}/R_a$ ,



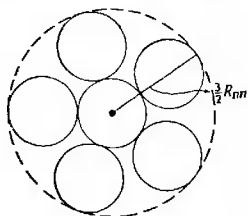
Фиг. 78. Отношение расстояния между ближайшими соседями к удвоенному атомному радиусу  $R_{nn}/2R_a$  для структур, наблюдающихся у различных элементов.

Черными кружками отмечены значения  $R_0/2R_a$ , где  $R_0$  — радиус жесткого остова, вычисленный с помощью модельного потенциала (§ 35) (см. табл. 19).

где  $R_{nn}$  — расстояние между ближайшими соседями, а  $R_a$  — атомный радиус (определенный, как и раньше, по атомному объему). Если величина  $\frac{1}{2}R_{nn}/R_a$  достигает примерно 0,9, то структура является плотно упакованной; число ближайших соседей здесь велико, как и бывает у типичных металлов (фиг. 78). С другой стороны, ковалентные структуры более рыхлые, там

лишь несколько соседних атомов расположено относительно близко друг к другу (в единицах  $R_a$ ); соответственно отношение  $1/2 R_{nn}/R_a$  там невелико — около 0,7 (фиг. 78). Сложные или искаженные металлические структуры (Ga, In, Hg, Sn и, может быть, As, Sb, Bi) образуют промежуточную категорию.

Ориентировочную связь между числом ближайших соседей  $C$  и отношением  $1/2 R_{nn}/R_a$  можно получить с помощью модели,



Фиг. 79. Группа атомов, состоящая из центрального атома и  $C$  ближайших соседей.

Радиус большой сферы, охватывающей группу, равен  $1/2 R_{nn}$ ; в этой сфере содержится  $C+1$  атомов.

изображенной на фиг. 79. Именно допустим, что объем сферы большого радиуса на этой фигуре равен объему  $C+1$  атомов

$$\frac{4}{3} \pi \left( \frac{3}{2} R_{nn} \right)^3 \approx (C+1) \frac{4}{3} \pi R_a^3, \quad (36.1)$$

отсюда

$$\frac{1}{2} \frac{R_{nn}}{R_a} = \frac{1}{3} (C+1)^{1/3}. \quad (36.2)$$

В действительности внутрь сферы, изображенной на фиг. 79, частично попадают и атомные ячейки вторых ближайших соседей. Поэтому выражение (36.2) можно заменить следующим:

$$\frac{1}{2} \frac{R_{nn}}{R_a} = 0,385 (C+1)^{1/3}. \quad (36.3)$$

Константа выбрана здесь так, чтобы получить правильное значение  $1/2 R_{nn}/R_a = 0,906$  для г. ц. к. и гексагональной с плотной упаковкой структур. В случае структуры алмаза ( $C=4$ ) формула (36.3) дает  $1/2 R_{nn}/R_a = 0,66$ , в то время как правильное значение есть 0,70.

Перечислим кратко причины, по которым отношение  $1/2 R_{nn}/R_a$  удобно выбрать для характеристики структур. Радиус  $R_a$  определяется в основном силами, зависящими от объема, которые не имеют никакого отношения к структуре (§ 4 и 5). Межатомный потенциал  $\Phi(R)$  естественным образом определяет радиус  $R_0$  жесткого атомного остова данного элемента (§ 5 и 7). В основе определения структуры лежит следующий принцип: бли-

жайшие соседи предпочитают находиться в первом минимуме потенциала  $\Phi(R)$  на расстоянии, немного большем  $2R_0$ , но ни в коем случае не меньшем  $2R_0$ . Таким образом, мы имеем

$$\frac{1}{2} \frac{R_{nn}}{R_0} \geq \frac{R_0}{R_a}. \quad (36.4)$$

Как видно из фиг. 78, это неравенство хорошо выполняется, если взять значения  $R_0$ , вычисленные в § 35 для различных атомов (на фигуре они указаны черными кружками).

В § 34 мы отметили две главные тенденции в изменении псевдопотенциала  $v(q)$  при переходе от одного элемента к другому. Во-первых, волновое число  $q_0$  увеличивается с числом электронов на атом  $z$ , внутри данного периода таблицы Д. И. Менделеева; во-вторых,  $q_0$  увеличивается с ростом атомного номера  $Z$  внутри данной группы при постоянном значении  $z$ . В § 35 отмечалось, что обе эти тенденции приводят к уменьшению отношения  $R_0/R_a$  с ростом  $z$ , чего и можно было ожидать на основании наивного рассмотрения фурье-образов. Это приводит к увеличению степени ковалентности или к образованию искаженных металлических структур. Обе тенденции очень хорошо иллюстрируются периодом от Na до P и группой от Be до Hg; в табл. 19 указаны соответствующие кристаллические

Таблица 19

Значения  $R_0/R_a$ , рассчитанные в работе [62] с использованием модельного псевдопотенциала

Li	Be	B	C		
0,80	0,83	0,51	0,50		
Na	Mg	Al	Si	P	
0,88	0,81	0,79	0,70	0,67*	
				0,91*	
K	Zn	Ga	Ge	As	Se
0,92	0,72	0,72	0,78*	0,93	0,86
			0,89*		
	Cd	In	Sn	Sb	Te
	0,72	0,82*	0,91	0,86	0,82
		1,02			
	Hg	Tl	Pb	Bi	
	0,58	0,89	0,92	0,88	

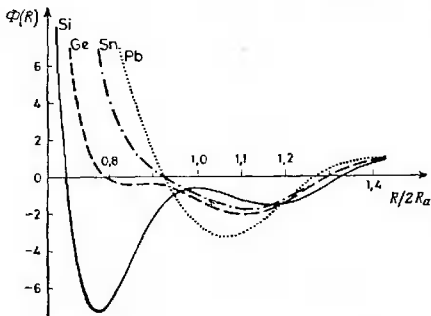
Примечание. Звездочкой (\*) отмечены неточные значения, которые получаются, когда потенциал  $\Phi(R)$  не имеет нормального вида.

структуры и теоретически рассчитанные значения  $R_0/R_a$ . Последнее отношение было получено [62]<sup>1)</sup> с помощью модельного потенциала, причем функция  $\Phi(R)$  вычислялась в локальном

<sup>1)</sup> См. также примечание на стр. 487.

приближении (приближении сферы Ферми, § 11), а радиус  $R_0$  отождествлялся с расстоянием, где потенциал  $\Phi(R)$  проходит через нуль (фиг. 20).

Так как значение  $q_0$  в табл. 19 растет как в направлении сверху вниз, так и слева направо, мы могли бы ожидать, что линии равно искаженных или равно ковалентных структур будут проходить из нижнего левого в верхний правый угол таблицы. В некотором смысле это так, например от ртути и кадмия



Фиг. 80. Зависимость потенциалов межатомного взаимодействия элементов IV группы от  $R/2R_a$  (из работы Р. Боули [178]).

$R_a$  — атомный радиус в единицах  $10^{-3}$  ат. ед.

(большие значения  $c/a$ ) к индию и галлию. Однако тенденция уменьшения координационного числа явно нарушается в нижней правой части таблицы. Структуры таллия, олова и свинца не более рыхлые, чем у элементов, расположенных непосредственно над ними или (в случае таллия и свинца) слева от них. Это должно быть как-то связано с действием обеих тенденций одновременно. Что именно происходит, ясно из фиг. 80: вся структура кривой  $\Phi(R)$  сдвигается, как и надо, в область малых расстояний  $R$ , но первая осцилляция смазывается совершенно. Тот же эффект, который виден на фиг. 80 для ряда кремний — олово, заметен и на кривых, вычисленных Боули<sup>1)</sup> для перехода от фосфора и мышьяка к галлию и таллию. Природа этого эффекта еще не исследована; возможно, дело в том, что, когда отношение  $q_0/2k_F$  приближается к единице, минимум функции  $\Phi_{bs}(q)$  (фиг. 18) быстро уменьшается по амплитуде.

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 487.

Другое нарушение тенденции наблюдается в первом периоде при переходе от лития к углероду. Расположенные там элементы (кроме бериллия) обладают малыми радиусами  $R_0$ , несмотря на малые значения  $q_0$ . Эта особенность, вероятно, возникает из-за того, что высота максимума псевдопотенциала  $v(q)$  здесь намного больше, чем у других элементов (§ 34). Тем не менее малость отношения  $R_0/R_a$  у бора (табл. 19) немедленно объясняет, почему он имеет рыхлую ковалентную структуру — с малым числом близких соседей, в то время как, например, в алюминии это не имеет места из-за большего значения  $R_0/R_a$ .

Итак, мы сумели связать тенденции в кристаллической структуре с простыми атомными свойствами — размерами атомного остова, относительной силой связи  $s$ - и  $p$ -оболочек. При этом в качестве промежуточного звена используются тенденции и в поведении псевдопотенциала  $v(q)$  (§ 34).

## 11. СПЛАВЫ

### § 37. Введение

Настоящая глава неизбежно будет носить фрагментарный характер. Хотя некоторые из основных идей нашего обзора восходят еще к работам Джонса, когда только что были сформулированы правила Юм-Розери для границ стабильности фаз, тем не менее число современных работ, посвященных количественному описанию сплавов, все еще ничтожно. В дальнейшем в некоторых параграфах (например, в § 41) мы попытаемся обобщить теорию псевдопотенциалов на случай сплавов двух элементов, сделав ее строгой в той же мере, что и теорию для чистых элементов, о которой шла речь до сих пор. Остальные параграфы будут более расплывчаты: в них мы лишь покажем, как представляет себе проблему во всей совокупности специалист по теории твердого тела; мы отдаем себе отчет в том, что подбор экспериментальных данных и теоретических идей подчас субъективен и, возможно, спорен. У нас был большой соблазн «решить» подобные проблемы, просто отмахнувшись от них. Но как может физик серьезно обсуждать, например, применение идеи о контакте поверхности Ферми с гранями зоны Бриллюэна к сплавам, ничего не сказав о том, как он относится к так называемой модели «жестких» зон? В любом случае, если бы мы ограничились только теми аспектами, для которых возможно сколько-нибудь разумное количественное описание, перед нашими глазами предстала бы довольно странная теория сплавов, где подробно рассматриваются лишь факты, подтверждающие предвзятые взгляды теоретиков, а вовсе не те, которые имеют научное значение.

Юм-Розери [274] сформулировал следующие три главные характеристики, определяющие структуру сплава. Прежде всего это *размер атома*. О нем мы будем говорить в § 38. Вторая важная характеристика есть так называемая разность *электроотрицательностей*; она может быть хорошо определена с помощью псевдопотенциала, например как глубина ямы  $A_0$  в выражении (4.2). Поэтому мы рассмотрим эффекты электроотрицательности в § 43 после того, как в § 41 теория псевдопотенциалов во втором приближении теории возмущений будет обобщена на случай сплавов. Расчеты энергий упорядочения и границ растворимости мы обсудим в § 42, там же мы рассмотрим и типы упорядочения. Наконец, третья характеристика, важная в ряде случаев, есть *число электронов на атом  $z$* ; связанные с ней эффекты мы обсудим в § 40 после подробной экскурсии в § 39 к модели жестких зон, или, как мы ее часто называем, обычной зонной модели.

Говоря все это, мы имеем в виду сплавы элементов с внешними *sp*-электронами, т. е. элементов, которым посвящена вся эта книга, включая благородные металлы как предельный случай, но исключая собственно переходные металлы.

### § 38. Атомный объем и межатомное расстояние

В действительности существуют три аспекта понятия «атомный размер». Прежде всего это — *объем атома*. В гл. 1 мы видели, что для чистых элементов потенциал, зависящий только от объема, дает вклад в  $U_0$  примерно на порядок больший, чем межатомный «конфигурационный» потенциал  $\Phi(R)$ . Поэтому не удивительно, что и в сплавах размеры атомов играют очень большую роль. Более того, *объем, приходящийся на один атом в сплаве, часто является более фундаментальной характеристикой, чем расстояние между ближайшими соседями; на это, в частности, обратили внимание Кинг [30], Массальский [275, 276] и Невитт [277].*

Нелегко, однако, найти достаточные основания утверждать, что атом А, скажем в сплаве АВ, будет занимать тот же самый объем, что и в чистом металле А. Расчеты § 4 показывают, что ион А внутри капли электронной жидкости, содержащей  $z_A$  электронов, находится в равновесии, если радиус капли равен  $R_A$ ; аналогично для иона В. Эти результаты остаются справедливыми и теперь. Вопрос состоит лишь в том, что происходит, когда мы помещаем рядом атомы А и В. Если мы соберем вместе все атомы А или В, ничего существенно важного не произойдет, потому что плотность электронов вокруг атомов А или В, которую мы уже учли, является просто плотностью маленькой части всего однородного электронного газа. Но когда мы помещаем атомы А и В рядом, мы сталкиваем друг с другом два

различных электронных газа с разными плотностями и уровнями Ферми. Если бы мы соединили вместе два макроскопических куска металлов А и В, мы бы сказали, что между ними существует контактная разность потенциалов. Последняя связана с переносом небольшого числа электронов между двумя кусками, в результате чего в свою очередь создается тонкий дипольный слой. Оказывается, что такой перенос заряда столь мал, что *даже один единственный атом можно рассматривать*, по крайней мере в нулевом приближении, как *маленький макроскопический кусок металла*. Для этого есть два основания. Во-первых, длина экранирования Томаса — Ферми  $\lambda_{TF}$  очень мала — обычно 1 ат. ед. или даже менее, т. е. значительно меньше, чем радиус атома. Во-вторых, единица электронного заряда в некотором смысле столь велика, что переносимый заряд в расчете на один атом оказывается относительно малым. Если атом А окружен только атомами В и наоборот и существует контактная разность потенциалов  $V$ , то заряд, переносимый через «поверхность атома»  $4\pi R^2$ , равен

$$Q = VR^2\lambda_{TF}. \quad (38.1)$$

Если  $V = 1$  эВ = 0,037 ат. ед.,  $\lambda_{TF} = 1$  ат. ед. (такая величина типична для металлов, например алюминия) и  $R = 3$  ат. ед., то заряд  $Q$  равен  $1/3$  заряда электрона, что составляет (для алюминия) лишь 10%-ное возмущение заряда в расчете на один атом. Подробный расчет [191] показывает, что даже столь малый перенос заряда приводит к довольно большой разности электроотрицательностей.

Хотя атомный объем является основной величиной, определяющей размер атома, бывают случаи, когда главной характеристикой следует считать *межатомное расстояние*; это, в частности, имело место, когда мы обсуждали структуры элементов (гл. I и 10). Мы можем определить потенциалы взаимодействия  $\Phi_{AA}(R)$ ,  $\Phi_{AB}(R)$  и  $\Phi_{BB}(R)$  для атомов в сплаве так же, как это делалось в случае чистого элемента (§ 41); эти потенциалы будут, вероятно, иметь такой же вид, как и в чистом металле (фиг. 20), — с минимумом в точке  $R_m$  и радиусом твердой сферы  $R_0$ . Из § 35 следует, что радиус твердой сферы является важной физической характеристикой атомов и его можно представить в виде суммы двух слагаемых [см., в частности, выражение (35.1)]. Изменение средней электронной плотности по сравнению с тем ее значением, которое имел чистый элемент, по-видимому, не сильно влияет на  $R_0$ , поскольку величина  $\lambda_{TF}$  в (35.1) слабо зависит от электронной плотности; во всяком случае, если для атомов А она увеличится, то для атомов В уменьшится. Таким образом, можно ожидать, что сплавы галлия, например, будут обладать сложными структурами

с небольшим числом относительно близких соседей по тем же причинам, что и чистый металл<sup>1)</sup>.

Третий аспект, который мы имели в виду, — это *борн-майеровское* отталкивание между заполненными оболочками ионных остовов. Хорошо известно<sup>2)</sup>, что именно это взаимодействие определяет параметр решетки в благородных металлах. В концентрированных твердых растворах, когда пары атомов благородного металла не являются больше ближайшими соседями, их характерные атомные объемы, определяемые газом электронов проводимости, становятся, так же как и в чистых металлах, несколько меньшими. Это подробно прослежено Невиттом [277]. До сих пор детально не исследовано, играет ли борн-майеровское отталкивание какую-нибудь роль, когда устанавливается наименьшее расстояние между атомами Hg, или это чисто псевдопотенциальный эффект того же типа, что и обсуждавшиеся в § 5, 35 и 36. Читатель, интересующийся соответствующими оценками, может обратиться к работам Слэтера [278] и Хофмейстера [279].

### § 39. Критика обычной зонной модели (модели жестких зон)

В гл. I в основе нашей теории для чистых элементов лежал тот факт, что существует энергетическая зонная структура  $E(\mathbf{k})$ , причем все занятые состояния лежат ниже  $E_F$ , и их-то энергии мы должны просуммировать. В упорядоченном сплаве на этом же пути трудности не возникает, потому что все еще существует периодичность. Однако в неупорядоченном твердом растворе теорема Блоха уже несправедлива; в результате мы не можем надлежащим образом определить вектор  $\mathbf{k}$ , и встает вопрос, остается ли применимой вся теория. Второе основание для беспокойства возникает в связи с одним парадоксом, касающимся в равной мере неупорядоченных и упорядоченных сплавов. Основная черта теории металлов состоит в том, что мы используем зонную модель, в которой все электроны из всех атомов находятся в блоховских состояниях и могут свободно двигаться по всему кристаллу. С количественной точки зрения такой подход отличается от подхода, в котором используются локализованные атомные волновые функции. В случае изолятора все зоны заполнены, и оба подхода математически эквивалентны; однако для металла, когда имеется свободная поверхность Ферми, это не так, и необходимо пользоваться блоховской моделью. Поэтому в сплаве все электроны, поставляемые атомами обоих

<sup>1)</sup> См. § 41.

<sup>2)</sup> См., например, гл. IV в книге [3].

типов, описываются (если сплав упорядоченный) блоховскими функциями  $\psi_{\mathbf{k}}$  в обычной зоне  $E(\mathbf{k})$ . Парадокс состоит в том, что атом А в сплаве тем не менее очень похож на такой же атом А в чистом металле; об этом мы уже говорили в § 38 в связи с объемом атома и полным электронным зарядом атомной ячейки. Именно эти вопросы мы и будем обсуждать в настоящем параграфе. Обычную зонную модель для всех электронов часто называют моделью жестких зон. Этот термин несколько неправилен. Нет никаких оснований для того, чтобы зона оставалась жесткой: энергетические щели между разрешенными зонами могут быть и действительно являются медленно меняющимися функциями концентрации. Вопросы, на которые необходимо ответить, следующие: существуют ли вообще зоны, как с их помощью можно описать локальные атомные свойства сплавов и в какой мере аппарат, включающий в себя понятия «вектор  $\mathbf{k}$ » и «зона Бриллюэна», можно применить к неупорядоченным сплавам<sup>1)</sup>?

Отметим прежде всего, что уже небольшая переформулировка теории гл. I показывает, что *никаких практических или идейных трудностей не возникает, коль скоро мы основываемся на теории возмущений* (во втором приближении для энергии и в первом приближении для волновой функции). Отправной точкой для нас служит однородный электронный газ с плотностью, средней для сплава, в который мы затем погружаем псевдоионы А и В. Теория возмущений гарантирует, например, что, если  $z_A > z_B$ , псевдоион А обладает большей силой притяжения, т. е. электронная плотность оказывается большей вблизи узлов, занятых ионами А. Атомный полшар для атома А будет почти электронейтральным и электронная плотность почти сравняется с плотностью в чистом металле. Эти плотности, однако, не будут совершенно одинаковыми, поскольку в качестве исходных мы рассматривали электронные газы разных плотностей, хотя и очень близких. Можно ожидать, что и другие локальные свойства в окрестности атома А подобным же образом окажутся почти повторением того, что мы увидели бы в чистом металле А, но чтобы подробно изучить эти эффекты, потребуется довольно много усилий. Что же касается существования имеющего смысл вектора  $\mathbf{k}$  в неупорядоченных сплавах, то здесь удобно вообще избежать представления об одноэлектронных состояниях и об их волновых функциях и работать исключительно с волновыми функциями всей системы в целом. Невозмущенная волновая функция основного состояния представляет собой большой детерминант, построенный из волновых функций — плоских волн —

<sup>1)</sup> Понятие «энергетическая зона» (разрешенная или запрещенная) можно определить точно в применении к любой макроскопической системе частиц (в том числе и к сплавам); см. [333]. — *Прим. ред.*

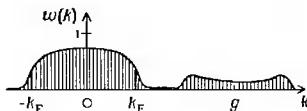
всех занятых состояний внутри сферы Ферми, а невозмущенные возбужденные состояния описываются аналогичными детерминантами, включающими, однако, и плоские волны, отвечающие состояниям за пределами этой сферы. Далее, необходимо воспользоваться многочастичной теорией возмущений для системы в целом, и мы придем к тому же ответу (5.17) (или к его обобщенной форме, если имеется два типа атомов) для полной энергии, не делая никаких предположений о том, что происходит с одночастичными состояниями под влиянием возмущения. Фактически мы это неявно предполагали, используя выражение (5.17) при описании жидких металлов (§ 44) или дефектов упаковки (§ 21), когда периодичность решетки отсутствует. Результат, конечно, содержит функцию  $\chi(q/2k_F)$ , где  $k_F$  — фермиевский волновой вектор для исходного свободного электронного газа средней плотности.

Если мы хотим учесть влияние одной грани зоны Бриллюэна, то аргументы теории возмущений во втором приближении оказываются полностью удовлетворительными. Как мы видели в § 6, для совершенного чистого металла форма реальной поверхности Ферми даже в более высоких приближениях теории возмущений, как правило, меняется незначительно. Поэтому тот факт, что в неупорядоченном сплаве поверхность Ферми размыта из-за рассеяния (см. ниже), по-видимому, также не слишком важен. Однако в § 6 и 15 мы видели, что в чистых металлах *реальная форма поверхности Ферми* («реальная» в смысле ее отличия от сферы Ферми) может иметь значение, если на ней имеются довольно плоские (или «вкладываемые») участки или (и) в области вблизи нее имеется много плоскостей зоны Бриллюэна. Поэтому мы все-таки должны исследовать вопрос о поверхности Ферми в неупорядоченном сплаве. Как и раньше, мы начнем с рассмотрения свободного электронного газа средней плотности и поместим в него фиктивные псевдоионы с псевдопотенциалом, равным среднему псевдопотенциалу для атомов А и В:

$$\bar{v}(q) = cv_B + (1 - c)v_A, \quad (39.1)$$

где  $c$  — концентрация атомов В. Мы предположим, что узлы образуют периодическую структуру, так что на этой промежуточной стадии мы строго получим некоторую зонную структуру  $E(k)$  с блоховскими функциями  $\psi_k$  и поверхностью Ферми. Это так называемое *приближение виртуального кристалла*. Теперь мы «включим» отклонения  $v_A - \bar{v}$  и  $v_B - \bar{v}$  в узлах А и В, считая их возмущениями, и снова воспользуемся многочастичной теорией возмущений, которую можно в принципе сформулировать до бесконечного порядка. Волновую функцию возмущенного основного состояния естественно разложить по детерминантам из

невзмущенных блоховских функций, и тогда можно подсчитать, в какие детерминанты входит та или иная блоховская функция  $\psi_k$  и как велики коэффициенты при этих детерминантах. Таким образом, мы строго определим весовую функцию  $\omega(k)$ , принимающую значения между 0 и 1, которая указывает, какая доля состояний  $\psi_k$  входит в основное состояние. Функция  $\omega(k)$  довольно сильно напоминает функцию Ферми (фиг. 81),



Фиг. 81. Весовая функция  $\omega(k)$  для неупорядоченного сплава.

Функция в основном сконцентрирована в начале координат и имеет «спутники» вблизи узлов обратной решетки  $g$ . Невзмущенная поверхность Ферми виртуального кристалла проходит через точки  $\pm k_F$ , где  $\omega(k)$  уменьшается примерно вдвое. Последнее свойство можно использовать для определения поверхности Ферми сплава.

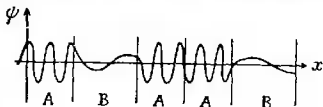
а расстояние порядка  $\Delta k$ , на котором происходит размытие поверхности Ферми, можно связать со средней длиной  $l$  свободного пробега электронов при рассеянии:

$$\Delta k \sim \frac{1}{l}. \quad (39.2)$$

Конечно, рассеяние электронов на фононах приводит к аналогичному эффекту, причем обе длины свободного пробега сравнимы по величине. Обычно в концентрированных твердых растворах рассеяние на атомах примеси преобладает, но возможен и противоположный случай, и тогда сплав вблизи абсолютного нуля температуры является лучшей моделью идеального кристалла, чем чистый металл при комнатной температуре. Так, эффект де Гааза — Ван Альфена (который зависит от того, насколько слабо размыта поверхность Ферми) наблюдался [280] в сплавах CuZn вплоть до концентраций 0,3% Cu. «Шейки» на поверхности Ферми в направлениях [111]  $\alpha$ -фазы концентрированных сплавов CuAl были обнаружены в экспериментах по аннигиляции позитронов [281]. Другие примеры приведены в статье [129]. Однако главное заключается в том, что *состояния, лежащие в области уровня Ферми, не настолько важны, чтобы размытие существенно сказалось на полной энергии*. Для одной грани зоны Бриллюэна это показано на фиг. 46 (§ 15), в этом случае большая часть понижения энергии связана с состояниями, лежащими глубоко внутри сферы Ферми. То же самое остается, вероятно, справедливым и в более сложных ситуациях

(за исключением, быть может, ситуации одномерного типа, рассмотренной в § 6).

Лучше понять, о чем идет речь, можно, если рассмотреть некоторую типичную волновую функцию для одного измерения (фиг. 82) и весовую функцию  $\omega(k)$ , изображенную на фиг. 81. В одномерном случае справедлива точная теорема, которая утверждает, что  $(N + 1)$ -я собственная функция должна иметь ровно  $N$  узлов (нулей). Далее среднее расстояние между узлами, т. е. средняя длина волны, будет определять главную фурье-компоненту волны, которая точно совпадает с  $(N + 1)$ -й плоской волной — волновой функцией в «ящике» с постоянным потенциалом



Фиг. 82. Электронная волновая функция в одномерном сплаве.

Видно, что вблизи узлов, занятых атомами А, плотность электронов велика, а вблизи узлов, занятых атомами В, мала. Длина волны здесь умышленно уменьшена по сравнению с реальной ситуацией, чтобы лучше подчеркнуть осцилляции. Амплитуда каждой функции должна также испытывать длинноволновые модуляции, которые, однако, усредняются при суммировании по нескольким близлежащим энергетическим уровням.

и такой же полной длиной, что и рассматриваемая цепочка атомов сплава. Поэтому волновая функция обладает некоторыми общими «зонными» свойствами, и, например, систематика состояний будет такой же, как для блоховских состояний. Если мы заполним  $N + 1$  состояние, то «края» весовой функции  $\omega(k)$  (фиг. 81) окажутся в тех же местах, что и границы распределения Ферми для свободных электронов. Существование спутников у функции  $\omega(k)$  делает ее значения в центральной области меньшими 1, не влияя на «ширину» функции в  $k$ -пространстве (фиг. 81). Аналогичные результаты получаются и в трехмерном случае, но математика там более сложная. Таким образом, в обычной зонной модели необходимо рассматривать электроны точно таким же образом, как и в чистых металлах, причем не нужно вводить никакой приведенной эффективной валентности; в принципе это все, что нам требуется в ряде случаев, таких, например, как расчет полной энергии, когда нет необходимости знать волновые функции.

В то же время, как видно из фиг. 82, функция  $\psi$  обладает ярко выраженными свойствами, присущими индивидуальным атомам, именно высокой плотностью и большим волновым вектором вблизи атомов А и противоположными свойствами вблизи атомов В. Большое значение волнового вектора в окрестности атома А вполне согласуется со средним значением волнового

вектора, которое дает обычная зонная модель (фиг. 82). Фридель (см., например, [282]) высказал предположение, что *волновые функции в сплаве всегда стремятся таким образом «подстроиться», чтобы локально, вблизи, скажем, атома А, как можно меньше отличаться от волновых функций в чистом металле А.* Это есть по существу квантовый аналог классической теоремы о том, что плотность энергии излучения черного тела в единице объема и единичном интервале частот не зависит от размеров, формы и природы излучающего тела, т. е. не зависит от граничных условий. В нашем случае неизменной остается «локальная плотность состояний» [282, 283]<sup>1)</sup>

$$n(E, \mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n),$$

$$n(E, \mathbf{r}) = \frac{1}{dE} \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad \text{для } E < E_n \leq E + dE, \quad (39.3)$$

$$n(E, \mathbf{r}) = [|\psi(\mathbf{r})|^2]_{\text{ср}} n(E);$$

она представляет собой плотность состояний  $n(E)$ , модулированную величиной  $|\psi|^2$  для типичных состояний с энергией  $E$ . Математически она равна мнимой части функции Грина:

$$n(E, \mathbf{r}) = \frac{1}{\pi} \text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}' = \mathbf{r}, E), \quad (39.4)$$

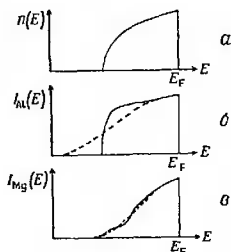
$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')}{E_n - E + i\delta}. \quad (39.5)$$

Физически функция Грина  $G$  описывает распространение электрона с энергией  $E$  из точки  $\mathbf{r}$  в точку  $\mathbf{r}'$ ; можно ожидать, что этот процесс не зависит от граничных условий и других свойств удаленных областей системы. Если применить нашу теорему об инвариантности к отдельному атому, можно рассматривать математически весь окружающий сплав как усложненное граничное условие. Легче всего в этом убедиться на одномерном примере, рассмотрев атом, расположенный в середине длинной цепочки. Наложим на концы этой цепочки граничное условие  $\psi = 0$  и проинтегрируем уравнение Шредингера внутри атомной ячейки в направлениях к ее левой и правой границам. В результате мы сможем найти  $\psi'/\psi$  (штрих означает производную) как функцию  $E$  на двух границах ячейки, в которых должна сшиваться волновая функция. При использовании теоремы об инвариантности необходимо принимать во внимание одно

<sup>1)</sup> Это понятие имеет и точный многоэлектронный смысл (см. примечание на стр. 499). — *Прим. ред.*

ограниченне: нельзя подходить к графиче ближе, чем на несколько длин волн. На самом деле размер атома меньше, чем несколько электронных длин волн, поэтому, строго говоря, попытка прибегнуть к теореме об инвариантности терпит неудачу. В сплаве, однако, реальная ситуация оказывается значительно менее пессимистичной, но чтобы найти поправки за счет эффекта размера, требуются некоторые выкладки.

С точки зрения сказанного выше легко объяснить наблюдаемые спектры мягкого рентгеновского излучения атомов Mg и Al



Фиг. 83. а — плотность состояний в сплаве MgAl; б — плотность состояний для атомов Al в сплаве; в — плотность состояний для атомов Mg.

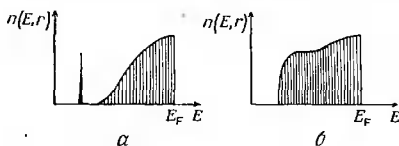
Сплошная линия — плотность состояний, умноженная на квадрат матричного элемента  $|\psi|^2$ ; пунктирная линия — та же величина, но сглаженная благодаря уширению.

в стехиометрическом сплаве MgAl [284, 285]<sup>1)</sup>. Они очень похожи на спектры чистых металлов Mg и Al, но имеют специфические ширины зон. Таким образом, энергетические спектры этих веществ в чистом металле и сплаве, очевидно, имеют зоны разной ширины, что противоречит предсказанию обычной зонной модели. На фиг. 83 показана плотность состояний  $n(E)$ . Видно, что состояния с низкой энергией «скапливаются» преимущественно вблизи атомов Al: в этих областях необходимо «набрать» по 3 электрона, потому эти состояния оказываются для электронов более предпочтительными. Если мы теперь умножим  $n(E)$  на  $|\psi|^2$ , то получим две совсем разные кривые для Al и Mg. Если еще внести поправку на уширение состояний за счет времени жизни электронов Оже, то мы обнаружим, что окончательные спектры имеют разные ширины (фиг. 83). В отсутствие уширения распределение интенсивности пропорционально

$$\sum_n |\langle \psi_n | p | \psi_c \rangle|^2 \delta(E - E_n) = \langle \psi_c | p \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) p' | \psi_c \rangle \sim n(E, \mathbf{r}), \quad (39.6)$$

<sup>1)</sup> В работе [286] выполнен расчет, подтверждающий сказанное в настоящем параграфе.

т. е. снова связано с функцией Грина и пропорционально локальной плотности состояний (если мы считаем остальные множители постоянными). Поэтому можно ожидать, что спектры снова отражают некоторые свойства чистых металлов Al и Mg. Даже если имеется связанное состояние, «вытесненное» из зоны (это могло бы случиться при большей разности валентностей компонентов сплава), полное число состояний все же сохраняется. Соответственно, то, что ушло в связанное состояние, вычитается из зоны проводимости (фиг. 84). Кроме того, электрон-электронное взаимодействие снова размост всю картину, и, следовательно,



Фиг. 84. Локальная плотность состояний на узле, занятом примесью в электронном газе.

а — когда взаимодействие достаточно сильное, чтобы вытеснить связанное состояние из зоны; б — когда взаимодействие не очень сильное. Приведенный результат относится к приближению независимых электронов (сглаживающий эффект электрон-электронного взаимодействия не включен).

между двумя случаями — без связанного состояния и с ним — останется очень небольшое отличие. Действительно, как было показано в работе [287], при переходе от одного случая к другому функция Грина не претерпевает разрывов.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что в обычной зонной модели для определения размера поверхности Ферми необходимо рассматривать все электроны так же, как и в случае чистого металла. Однако локально электронные волновые функции ведут себя таким образом, что функции Грина вблизи атомов А в сплаве АВ и в чистом металле очень похожи. Поэтому имеется ряд физических свойств, которые мы можем назвать *атомными свойствами* и которые зависят только от локального поведения функции  $G$ . Существуют вместе с тем и другие эффекты, связанные, например, с наличием граней зоны Бриллюэна; они локализованы в обратном пространстве и, следовательно, зависят от крупномасштабных свойств функции Грина в координатном пространстве. Последние определяются средним волновым вектором (как и в обычной зонной модели), поэтому естественно называть соответствующие эффекты в широком смысле слова *зонными свойствами*. Такая классификация свойств была четко проанализирована Коэном [22].

#### § 40. Правило Юм-Розери и связанные с ним вопросы

Любое обсуждение структуры сплавов не может оставить в стороне сформулированное Юм-Розери правило относительно сплавов благородных и polyvalentных металлов, которое сыграло большую роль в истории развития теории. Это правило, связывающее возникновение  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз с определенными значениями числа  $z$  электронов на атом, является одним из замечательных эмпирических правил металловедения. Оно получило такую большую известность, что вряд ли целесообразно его здесь запово формулировать. Мы поэтому отсылаем читателя к подробному обзору идей и фактов [288], на которых это правило основано<sup>1)</sup>. Мы хотели бы только попытаться запово оценить некоторые традиционные идеи в свете современных представлений. Поскольку массированная количественная атака еще только предстоит, мы попробуем на этой стадии обсудить интересующие нас вопросы до того, как в следующих параграфах будут более подробно исследованы некоторые аспекты теории псевдопотенциалов. Если мы примем для неупорядоченного сплава приближение виртуального кристалла [выражение (39.1)], то, коль скоро нас интересует полная энергия, мы придем с теоретической точки зрения просто к чистому металлу, построенному из «атомов», описываемых средними характеристиками компонент сплава.

Начнем с одного общего вопроса, которого мы уже несколько раз касались (см. § 5, 6, 15, 32 и гл. 8). Содержит ли современная теория что-нибудь, что позволило бы установить корреляцию между типом кристаллической структуры и величиной  $z$ ? В рамках теории возмущений во втором приближении, которой мы пользуемся, нет оснований ожидать появления *сильной* корреляции. Очевидным источником такой корреляции могла бы быть особенность, возникающая в полной энергии во втором приближении теории возмущений всякий раз, когда грани зоны Бриллюэна касаются сферы Ферми, но эта особенность, как уже подчеркивалось в § 6 и 15 (фиг. 28 и 45), исключительно слаба. Анализ эффектов особенности, или, что эквивалентно, фриделевских осцилляций в асимптотике потенциала межатомного взаимодействия  $\Phi(R)$ , приводит, конечно, к корреляции структур с величиной  $z$  для значений  $z$  от 1 до 4; эти структуры имеют общие черты с наблюдаемыми структурами элементов (как было отме-

---

<sup>1)</sup> В этой же работе содержатся также более подробные ссылки на ранние статьи о сплавах Юм-Розери.

чено Бландином и др. [14, 15]; см. также § 5 и 21)<sup>1)</sup>. Более того, если мы введем в теорию детальный вид псевдопотенциала, то окажется, что последний также коррелирует с  $z$ ; так, в § 34 мы уже пользовались приближенным соотношением  $q_0 \approx 0,8(2k_F)$ . Таким образом, общие тенденции и грубая корреляция структуры сплава с числом  $z$  появляются, по-видимому, уже в рамках настоящей теории. Повторяем, традиционные представления о том, что какая-то особая стабильность структуры связана с касанием граней зоны Бриллюэна сферой Ферми или поверхностью Ферми, в общем случае просто неверны. (В § 15 мы объясняли, что в смысле стабильности структуры ничего не меняется, если учесть влияние искажения поверхности Ферми, связанного с одной гранью зоны Бриллюэна.)

Существует, однако, много примеров удивительно тонкой корреляции между структурой и  $z$ , находящей свое проявление в фазах Юм-Розери. Каждый раз, когда такая корреляция четко устанавливается, это означает по крайней мере частичную удачу теории. Поэтому, пожалуй, стоит отметить, что в противоположность впечатлению, создаваемому благодаря существованию некоторых структур сплавов, явление *сильной* корреляции является скорее исключением, чем правилом! Каждый такой случай следует рассматривать индивидуально. Ниже мы проведем анализ для некоторых фаз Юм-Розери и одного или двух других случаев.

Начнем с  $\gamma$ -фазы, которая появляется в довольно узком интервале концентраций, примерно при  $z = 1,6 \div 1,7$ .  $\gamma$ -фаза — это собирательное название для нескольких различных структур, но все они очень похожи [288]. Как уже говорилось в § 15, эта фаза имеет зону Джонса, образованную 36 плоскостями и содержащую примерно 1,7 электрона на ион. Если в подобном случае поверхность Ферми тесно «впишется» в зону Джонса, наша теория станет неприменимой, и стабильность фазы, как полагают, будет связана именно с фактом контакта двух поверхностей, хотя количественно обосновать это очень трудно. Таким образом, традиционная интерпретация «заполнения зоны Джонса» (§ 6 и 15) представляется весьма разумной.

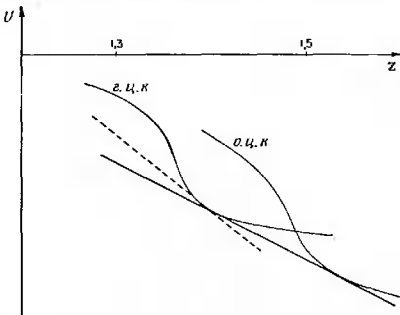
Случай  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз более сложен. Эти фазы неупорядоченные (в противоположность  $\gamma$ -фазе).  $\alpha$ -фаза представляет собой просто г. ц. к. решетку, типичную для самых благородных металлов, и, как оказывается, имеет, как правило, предел растворимости при значениях  $z$ , довольно близких к 1,36; в то же время  $\beta$ -фаза — это неупорядоченная о. ц. к. решетка, которая

<sup>1)</sup> Подобные же результаты были недавно получены в работах Шоу [20, 177], который вычислял решеточные суммы, используя асимптотический вид потенциала межатомного взаимодействия для гексагональной плотно упакованной, г. ц. к. и о. ц. к. структур.

возникает при высоких температурах и занимает на диаграммах состояния V-образную область с центром, отвечающим обычно значению  $z = 1,48$ . Указанные значения  $z$  — как раз те, при которых в каждом из упомянутых случаев появляется контакт сферы Ферми с первой зоной Бриллюэна. Если бы каждой из этих точек соответствовал минимум энергии, то обычное построение касательных к кривым свободная энергия — состав, с помощью которого определяются границы фаз, служило бы строгим объяснением правила Юм-Розери. Именно эта идея лежала в основе классических работ Мотта и Джонса, хотя уже тогда возникали некоторые сомнения: действительно ли следует ожидать минимума, когда *поверхность Ферми* или *сфера Ферми* касается грани зоны. Как уже объяснялось в § 2 и 6, расчеты Джонса, который суммировал одноэлектронные энергии, найденные из зонной структуры в приближении ПСЭ, и определял для границ  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз примерно правильные значения  $z$ , связывают именно с этими идеями и рассматривают как их обоснование. Однако расчеты Джонса встречают ряд возражений. Простейшее из них отмечалось в § 15. Оно сводится к тому, что эффект существования энергетической щели учитывался только в некотором конусе  $k$ -пространства, а мы теперь знаем, что такая процедура приводит к большой погрешности (фиг. 46 и 47). Кроме того, возникает вопрос о величине самой энергетической щели, не учитываются эффекты нелокальности и пренебрегается существованием  $d$ -зон. Последнее обстоятельство может оказаться очень важным: ведь в § 27 мы подчеркивали, что г. ц. к. структуры самих благородных металлов нельзя объяснить, не принимая во внимание  $d$ -зоны! Этот факт, а также то, что корреляции структуры и  $z$ , по-видимому, более типичны для сплавов благородных (или переходных) металлов с многовалентными металлами, чем для сплавов двух простых многовалентных металлов, наводит на мысль о важной роли  $d$ -зон, хотя это и противоречит нашему интуитивному ощущению, что корреляции просто связаны с той частью зонной структуры, которая описывается в приближении ПСЭ. Мы хотели бы отметить, что расчеты Джонса, хотя в них и используется общий подход, который остается справедливым и теперь, не могут быть обоснованы в деталях и, конечно, их нельзя рассматривать с идейной точки зрения как перспективные. Если не считать случайных исключений [13, 289], по-видимому, ясно, что в общем случае никакая особая стабильность структур не связана с касанием поверхностью Ферми или сферой Ферми граней зоны Бриллюэна.

Обратимся теперь к более современным аргументам. Рассчитанная по теории возмущений кривая полной энергии имеет точку перегиба со слабой логарифмической особенностью, которая отвечает касанию сферой Ферми граней зоны; в более точной

теории эта особенность «смазывается» (см. § 15). Нельзя ли разумным образом объяснить правила Юм-Розери для границ  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, если основывать на факте существования особенности? Такие попытки, разумеется, делались [14, 26]. На фиг. 85 показаны кривые полной энергии — как раз такие, которые очень заманчиво было бы постулировать; аналогичные зависимости были предложены Бландиным [14] и Хейне [26]. Однако у подобного объяснения есть одна трудность: возможность проведения



Фиг. 85. Схематическое изменение свободной энергии с составом в сплавах благородных металлов (теория возмущений).

второй общей касательной (пунктирная линия на фиг. 85) означает существование двухфазной области  $\alpha - \alpha'$  наряду с областью  $\alpha - \beta$ . Хорошо известно, что есть еще другие вклады в свободную энергию (равно как и в полную энергию), которые могут изменить картину, но пока объяснение не является убедительным. Таким образом, ситуация очевидна: ни обычные, традиционные идеи, ни современная теория не могут дать удовлетворительного объяснения правилам Юм-Розери. Время от времени высказывались и другие соображения [290—292], но и они ни к чему не привели. Например, предположим, высказанное в работе [291], о том, что граница  $\alpha$ -фазы связана с касанием поверхности Ферми граней (200) зоны Бриллюэна (узлы обратной решетки типа [200] лежат на второй координационной сфере по отношению к началу координат в  $k$ -пространстве), было бы справедливым, если бы на этих гранях существовала энергетическая щель<sup>1)</sup>, примерно равная 10 эВ, но это слишком большая

<sup>1)</sup> Авторы благодарны Т. Массальскому, который обратил их внимание на это обстоятельство.

величина<sup>1)</sup>. Принимая во внимание недавние успехи в понимании структурных свойств самих благородных металлов, можно утверждать, что уже настало время для решительной и основательной атаки на этот крепкий орешек (см. § 47).

Что же можно сказать о многих других примерах корреляции структуры с  $z$ ? Если оставить в стороне все неясные или нечеткие корреляции, то останется лишь небольшое число примеров, где корреляция действительно ярко выражена. Так, корреляция отношения  $c/a$  в простых гексагональных сплавах на основе Sn (§ 32) была установлена довольно давно и на недостаточно надежном экспериментальном материале; при более поздней «ревизии» она оказалась далеко не столь впечатляющей. То же самое относится и к сплавам Mg (§ 28). Примером надежно установленной корреляции может служить зависимость  $c/a$  от  $z$  в сплавах In (гл. 8) и зависимости периода от  $z$  во многих крупнопериодических сверхструктурах [58, 59]. В таких случаях детали поверхности Ферми, как правило, оказываются существенными (§ 15 и гл. 8). Каждый из этих случаев представляет несомненный интерес для изучения, но мы еще раз подчеркиваем, что они являются лишь исключениями из общего правила и что детали искажения поверхности Ферми *не* должны быть *важны* для стабилизации структуры.

#### § 41. Структура сплавов и теория псевдопотенциалов

В настоящем параграфе мы опишем основные черты теории псевдопотенциалов применительно к структурам сплавов. Теория возмущений для сплава в некотором смысле идентична той, которой мы пользовались для чистого металла. В нулевом приближении мы имеем однородный электронный газ, на который затем накладывается возмущающий потенциал; последний выражается через псевдопотенциалы  $v_A$  и  $v_B$  компонент сплава (как и раньше, мы рассматриваем бинарный сплав). Подобно тому как это было в случае чистого металла, у нас опять возникают осложнения с псевдопотенциалом, связанные с необходимостью учета эффективных зарядов, эффективных масс, нелокальности и зависимости псевдопотенциала от энергии. Все эти тонкости, возможно, должны приниматься во внимание при рассмотрении таким методом структурных свойств сплавов, однако они не очень существенны, если речь идет об общих чертах теории. Поэтому мы ими пренебрежем и будем пользоваться истинным зарядом иона  $z$  (а не эффективным  $z^*$ ); далее будем считать псевдопотенциалы  $v(q)$  функциями лишь волнового вектора  $q$ .

<sup>1)</sup> См., например, [142, 143].

Кроме того, мы будем сравнивать структуры только при постоянном объеме.

Важная черта теории возмущений, которой мы пользовались в гл. 1 для чистых металлов и снова будем применять к сплавам, — это ее *линейность*. Следовательно, экранирование каждого индивидуального иона определяется, как в § 5 и 10, соотношением (в случае атома А)

$$v_A(q) = \frac{v_A^{\text{ион}}(q)}{\epsilon(q)}, \quad (41.1)$$

где

$$\epsilon(q) = 1 - 2\Omega^{-1}C(q)(1 - f(q))\chi(q). \quad (41.2)$$

Легко проверить, что  $\epsilon(q)$  является функцией только  $z/\Omega$  и не зависит от положений других атомов. Далее, энергия взаимодействия любых двух ионов 1 и 2 также не зависит от положения всех остальных ионов и определяется выражением

$$\phi_{12}(R) = \frac{z_1 z_2}{R} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [v_1(q) v_2(q) \epsilon(q) \chi(q)] e^{iq \cdot R} dq; \quad (41.3)$$

$\phi_{12}$  снова является функцией только  $k_F$  или  $z/\Omega$ . Если ионы 1 и 2 — это ионы А и мы помещаем их в электронный газ с плотностью  $z_A/\Omega$  (присущей чистому металлу с атомным объемом  $\Omega$ ), то (41.3) есть просто переписанное выражение (5.24) из гл. 1. Однако оно остается справедливым и для сплава, плотность электронов в котором отличается от плотности электронов в чистых металлах-компонентах, если  $z$  — среднее число электронов на атом, а  $\Omega$  — *средний* атомный объем<sup>1)</sup>. Аналогичные выражения можно написать для потенциалов взаимодействия пар А—В и В—В. Все зависит от плотности электронов, поэтому даже в рамках теории возмущений мы не можем утверждать, что два атома типа А взаимодействуют в сплаве таким же образом, как и в чистом металле. С другой стороны, оказывается, что зависимость парных потенциалов от плотности электронов не играет существенной роли в конкретных расчетах [42], так что можно считать взаимодействия в чистом металле и в сплаве *приблизительно* одинаковыми<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Выражение (41.3) [равно как и (41.2)] справедливо, вообще говоря, при произвольном атомном объеме. В частности, равновесный атомный объем, который определяется из условия  $\partial U/\partial \Omega = 0$ , может отличаться от среднего. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Например, в случае сплавов Са обнаружены необычные структуры [293, 294], которые можно интерпретировать как тенденцию атомов Са располагаться на меньших межатомных расстояниях, чем те, которые диктуются обычными соображениями об атомных объемах (как для чистого металла см. § 5 и гл. 8).

На этом уровне обобщение теории на случай сплавов тривально. Однако в большинстве интересных случаев можно построить более тонкую теорию; нетрудно показать, что если все узлы эквивалентны<sup>1)</sup>, то для описания структур сплавов необходимо знать два парных потенциала, а не три, как говорилось выше [89, 90]. Этот вопрос не имеет ничего общего с теорией псевдопотенциалов, хотя, как мы сейчас увидим, он очень естественно возникает в этой теории, если формулировать ее в обратном пространстве. Принося извинения тем читателям, которые хорошо знакомы с такого рода формулировками (они обычны для большинства теорий упорядочения), мы все-таки приведем элементарное доказательство высказанного выше тезиса, прежде чем переходить к самой теории.

Рассмотрим выражение для полной энергии сплава в расчете на один ион, получаемое при суммировании парных взаимодействий:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} [\Phi_{AA}(R_{ij}) n_i^A n_j^A + \Phi_{AB}(R_{ij}) (n_i^A n_j^B + n_i^B n_j^A) + \Phi_{BB}(R_{ij}) n_i^B n_j^B], \quad (41.4)$$

где

$$R_{ij} = |R_i - R_j| \quad (41.5)$$

и

$$\left. \begin{array}{l} n_i^A = 1, \\ n_i^B = 0, \end{array} \right\} \text{если } i\text{-й узел занят атомом A,}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_i^A = 0, \\ n_i^B = 1, \end{array} \right\} \text{если } i\text{-й узел занят атомом B.} \quad (41.6)$$

Предположим теперь для простоты, что мы имеем сплав эквивалентного состава ( $c = 1/2$ ). Полагая

$$n_i = n_i^A - n_i^B \quad (41.7)$$

и замечая, что

$$n_i^A + n_i^B = 1, \quad (41.8)$$

мы видим, что выражение (41.4) можно записать с помощью величины  $n_i$ :

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} [\Phi_m(R_{ij}) + \Phi_a(R_{ij}) n_i n_j], \quad (41.9)$$

где

$$\Phi_m = \frac{1}{4} (\Phi_{AA} + \Phi_{BB} + 2\Phi_{AB}) \quad (41.10)$$

<sup>1)</sup> В данном случае эквивалентность означает, что все узлы одинаковым образом окружены другими узлами.

— средний парный потенциал, а выражение

$$\Phi_a = \frac{1}{4}(\Phi_{AA} + \Phi_{BB} - 2\Phi_{AB}) \quad (41.11)$$

может быть вслед за Инглсфилдом [189—191] названо потенциалом сплавления, хотя лучше было бы назвать его потенциалом упорядочения, поскольку совершенно очевидно, что оно имеет непосредственное отношение к проблеме упорядочения<sup>1)</sup>. В выражение (41.9) должен входить еще член

$$\frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} [\Phi_{AA}(R_{ij}) - \Phi_{BB}(R_{ij})] n_i, \quad (41.12)$$

который можно переписать в виде

$$\frac{1}{4N} \sum_i n_i \left\{ \sum_{j \neq i} [\Phi_{AA}(R_{ij}) - \Phi_{BB}(R_{ij})] \right\}; \quad (41.13)$$

легко видеть, что этот член обращается в нуль, если все узлы эквивалентны в указанном выше смысле<sup>2)</sup>, поскольку величина в квадратных скобках не зависит от  $i$ , а  $\sum_i n_i = 0$ .

После такого элементарного введения мы теперь дадим более полную формулировку, следуя Харрисону [25] и Инглсфилду [189, 190] (в последних работах особенно подчеркивается аспект теории, связанный с обратным пространством).

Прежде всего выделим в полном псевдопотенциале кристалла средний псевдопотенциал  $\bar{v}$ , определяемый выражением (39.1), и ту часть, которая связана с отличием компонентов сплава:

$$V(q) = S(q) \bar{v}(q) + [cS_A(q) - (1-c)S_B(q)] v_{\text{дн}}(q), \quad (41.14)$$

где

$$\begin{aligned} S_A(q) &= \frac{1}{N} \sum_i^A \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i, \\ S_B(q) &= \frac{1}{N} \sum_i^B \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i, \\ S(q) &= S_A(q) + S_B(q) \end{aligned} \quad (41.15)$$

(буквы А и В над знаками сумм означают суммирование соответственно по узлам, занятым атомами А и В) и

$$v_{\text{дн}}(q) = v_A(q) - v_B(q). \quad (41.16)$$

<sup>1)</sup> В отечественной литературе по аналогии с энергией смещения принято называть этот потенциал потенциалом смещения; см., например, [334, 335]. В дальнейшем мы будем пользоваться именно этими терминами. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> См. примечание на стр. 512.

Теперь теория возмущений во втором приближении (гл. I) приводит для энергии зонной структуры в расчете на один ион к выражению

$$U_{bs} = \sum_{\mathbf{g}} |S(\mathbf{g})|^2 \bar{v}^2(\mathbf{g}) \varepsilon(\mathbf{g}) \chi(\mathbf{g}) + \\ + \sum_{\mathbf{q}} [cS_A(\mathbf{q}) - (1-c)S_B(\mathbf{q})] \times [\text{Компл. сопр.}] v_{\text{диф}}^2(\mathbf{q}) \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}), \quad (41.17)$$

где  $\mathbf{g}$  — векторы обратной решетки кристаллической структуры [единственные векторы, для которых  $S(\mathbf{q}) \neq 0$ ]. Стоящая во второй сумме в квадратных скобках комбинация структурных факторов отлична от нуля для некоторых значений векторов  $\mathbf{q}$ , зависящих от природы и степени упорядочения. Отсутствие перекрестных членов в (41.17), которые должны были бы возникнуть при возведении в квадрат псевдопотенциала (41.14), связано с упрощением теории, о котором уже говорилось выше. Как показал Харрисон [25], это очевидно для случая, когда кристаллическая решетка, на базе которой построен сплав, представляет собой решетку Бравэ. Действительно, если  $\mathbf{q}$  — вектор обратной решетки, то

$$\exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i\} = 1 \quad (41.18)$$

для всех  $\mathbf{R}_i$  и поэтому

$$V(\mathbf{q}) = (1-c)v_A(\mathbf{q}) + cv_B(\mathbf{q}) = \bar{v}(\mathbf{q}); \quad (41.19)$$

в то же время если вектор  $\mathbf{q}$  не равен вектору обратной решетки, то  $S(\mathbf{q}) = 0$ , так что

$$V(\mathbf{q}) = [cS_A(\mathbf{q}) - (1-c)S_B(\mathbf{q})] v_{\text{диф}}(\mathbf{q}). \quad (41.20)$$

Отсюда легко убедиться, что выражение (41.17) для энергии зонной структуры действительно правильное. Инглесфилд показал, что выражение (41.17) справедливо также и для структур, не являющихся решетками Бравэ, если только все узлы их эквивалентны [189, 190]. Тогда полученный результат можно использовать в большинстве интересных случаев. Разумеется, эвальдовскую электростатическую энергию также можно представить аналогичным образом<sup>4)</sup>, и после преобразования Фурье мы получим окончательно следующую формулу, определяющую за-

<sup>4)</sup> Можно показать [336], что для полностью неупорядоченного сплава, в котором нет также ближнего порядка, член в электростатической энергии, аналогичный второму члену в (41.17), т. е. пропорциональный  $(z_A - z_B)^2$ , отсутствует и, следовательно, эвальдовская энергия равна электростатической энергии виртуального кристалла. — *Прим. ред.*

зависимость полной энергии от структуры и степени порядка при постоянном объеме:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi_m(R_{ij}) + c^2 \sum_{i \neq j}^{\Lambda\Lambda} \Phi_a(R_{ij}) + \\ + (1-c)^2 \sum_{i \neq j}^{\text{ВВ}} \Phi_a(R_{ij}) - 2c(1-c) \sum_{i \neq j}^{\Lambda\text{В}} \Phi_a(R_{ij}). \quad (41.21)$$

Здесь первая сумма берется по всем парам атомов, вторая — по парам атомов А и т. д. Потенциалы определены следующим образом:

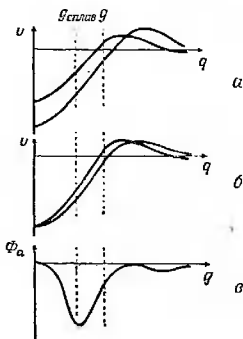
$$\Phi_m(R) = \frac{(z_A + z_B)^2}{4R} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \bar{v}^2(q) \varepsilon(q) \chi(q) e^{iq \cdot R} dq, \quad (41.22)$$

$$\Phi_a(R) = \frac{(z_A - z_B)^2}{4R} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int v_{\text{диф}}^2(q) \varepsilon(q) \chi(q) e^{iq \cdot R} dq, \quad (41.23)$$

а подстановка в  $\bar{v}$  и  $v_{\text{диф}}$  псевдопотенциалов  $v_A$  и  $v_B$  сразу же показывает, что наш более ранний результат (41.9) действительно является частным случаем (41.21) при  $c = 1/2$ . Таким образом, полученные соотношения представляют собой общие формулы теории псевдопотенциалов для структур сплавов. Отметим, что как в координатном, так и в обратном пространстве зависимость полной энергии от степени порядка четко выделена; она входит только через выражение, в котором фигурирует потенциал смещения  $\Phi_a(R)$  (или его фурье-образ).

Дальнейшее упрощение теории зависит от выбора более специальных условий; мы отложим рассмотрение этих случаев до следующего параграфа, который будет посвящен приложениям. Однако, прежде чем к ним переходить, мы хотели бы сделать несколько замечаний относительно *границ применимости теории*. Как правило, в том варианте теории, который формулируется в координатном пространстве, эти границы вовсе не очевидны. На фиг. 86 схематически иллюстрируется ситуация, возникающая в обратном пространстве. На фиг. 86, а и б изображен общий вид экранированных псевдопотенциалов компонент сплава. Как обычно, через  $g$  обозначен вектор обратной решетки кристаллической структуры, на базе которой построен сплав [по таким векторам осуществляется первое суммирование в выражении (41.17)], в то время как  $g_{\text{сплав}}$  — это некоторый типичный вектор из второй суммы (41.17), характеризующий «сверхструктуру» упорядоченного сплава. Отметим, что матричный элемент полного потенциала, соответствующий вектору  $g$ , — это матричный элемент *среднего* потенциала (взятый с весом,

равным определенному структурному фактору), а соответствующий  $g_{\text{сплав}}$  — матричный элемент *разности* двух потенциалов атомов-компонентов. В то время как первый обычно мал (как и в чистых металлах), второй мал, только если оба металла имеют одинаковые валентности и, следовательно, их псевдопотенциалы имеют одинаковые предельные значения при малых  $q$  (фиг. 86,б). Если же валентности металлов разные, то справедливость теории возмущений для полной энергии оказывается под вопросом,



Фиг. 86. а — общий вид экранированных псевдопотенциалов  $v(q)$ .

Фурье-образы нормированы на средний атомный объем  $\Omega$  двух компонентов в сплаве, имеющем «базисную» кристаллическую структуру с векторами обратной решетки  $g$ . Типичный упорядоченный сплав обладает «сверхструктурными» узлами обратной решетки  $g_{\text{сплав}}$ .

б — специальный случай, когда валентности атомов-компонент одинаковы, так что разность  $v(q)$  при  $q = g_{\text{сплав}}$  мала.

в — характеристическая функция смещения для того же случая.

хотя разность валентностей, равная 1, может оказаться еще не трагичной. Для того случая, когда валентности одинаковы, а именно на него, по крайней мере в настоящее время, стоит обратить основное внимание, функция  $\Phi_a(q)$  показана на фиг. 86,в. При этом качественно возникающая ситуация вполне ясна. Видно также, что значение  $g_{\text{сплав}}$  (которое определяется степенью и природой упорядочения)<sup>1)</sup> имеет тенденцию находиться вблизи минимума функции  $\Phi_a(q)$ .

## § 42. Некоторые приложения теории псевдопотенциалов

Наиболее интересные работы по исследованию структуры сплавов с помощью теории псевдопотенциалов — это работы

<sup>1)</sup> Если упорядоченная фаза термодинамически устойчива в некотором интервале температур и составов, то возможные значения векторов сверхструктур  $g_{\text{сплав}}$  определяются только симметрией исходной (неупорядоченной) решетки; см., например, [337]. — Прим. ред.

Хэйеса с соавторами [184] и Инглсфилда [189—191]<sup>1)</sup>. Хотя авторы первой работы подметили многие важные черты теории, определив псевдопотенциал в духе Харрисона [25] и учтв нелокальность псевдопотенциала, однако ими выполнен только один расчет энергии упорядочения в сплаве LiMg; для нее было получено значение  $2,7 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион. Это значение довольно разумное, но точных экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить его, пока нет [184]. Инглсфилд выбрал объектом всестороннего изучения сплавы Hg, Mg и Cd; его исследования кристаллических структур, расчеты энергий упорядочения и пределов растворимости оказались удивительно успешными. Прежде чем переходить к обсуждению этих работ, мы только отметим, в чем состоит специфика указанных сплавов с точки зрения теоретика. Во-первых, это небольшое отличие атомных объемов чистых металлов, что во многих отношениях облегчает работу. Во-вторых, валентности металлов одинаковы, поэтому теория возмущений вполне заслуживает доверия. В-третьих, использование Инглсфилдом простой локальной теории (о которой мы говорили в предыдущей главе) со значениями псевдопотенциалов  $v(q)$ , взятыми из таблиц модельных потенциалов [33—35] и определяемыми в приближении сферы Ферми, оказывается здесь значительно более надежным, чем в общем случае. Это связано с тем обстоятельством, что в разность псевдопотенциалов металлов, от которой зависят свойства, связанные с упорядочением, нелокальность дает очень незначительный вклад; в последнем можно убедиться, например, рассмотрев потенциал, который получается, если есть два подходящих модельных потенциала с характерными глубинами потенциальных ям  $A_i$ . (Таким образом, успех работы Инглсфилда не противоречит очевидной важности нелокальных эффектов, установленной в работе [184].)

Как уже говорилось выше, возможно дальнейшее упрощение теории, если атомный объем остается постоянным для всех структур и составов. По-видимому, это приближение является наиболее сомнительным из всех приближений, сделанных в работе [190]. Например, оригинальные расчеты для сплава HgMg, к обсуждению которых мы сейчас переходим, были выполнены при  $\Omega = 137,6$  ат. ед., т. е. при атомном объеме HgMg, который приблизительно на 13% меньше, чем атомные объемы Hg и Mg. Однако, пренебрегая разницей атомных объемов (а это вряд ли

<sup>1)</sup> Развитая в последние годы статистико-термодинамическая теория упорядочения [333, 334] позволяет априорным образом определить кристаллические структуры, температуры фазовых переходов и основные термодинамические характеристики упорядоченных фаз. В работе [335] соответствующий метод сформулирован в рамках теории псевдопотенциалов. — *Прим. ред.*

приведет к очень большим погрешностям), мы, безусловно, существенно упростим задачу.

Если средний атомный объем  $\Omega$  остается постоянным, то не зависящая от структуры часть энергии, которую мы не включали в приводимые выше соотношения, зависит от концентрации линейно, поскольку с изменением концентрации изменяется только вклад первого приближения теории возмущений [см. 4.4)]. Таким образом, мы имеем

$$U_0 = (1 - c)U_{0A} + cU_{0B}. \quad (42.1)$$

В этом случае удобно отсчитывать энергию сплава данной структуры от средней величины энергии чистых металлов А и В с той же структурой. Тогда эта энергия имеет вид

$$\Delta = U_a - c(1 - c) \sum_g |S(g)|^2 \Phi_a(g), \quad (42.2)$$

где  $\Phi_a$  — характеристическая функция сплава, определяемая соотношением

$$\Phi_a(q) = v_{\text{diff}}^2(q) \varepsilon(q) \chi(q), \quad (42.3)$$

а

$$U_a = \sum_q \Phi_a(q) [cS_A(q) - (1 - c)S_B(q)] \times [\text{Компл. сопр.}]. \quad (42.4)$$

Выражение (42.2) непосредственно следует из (42.1) и результатов предыдущего параграфа и означает, что для полного описания всех фаз сплавов данной системы с кристаллическими структурами, обладающими свойством эквивалентности узлов<sup>1)</sup> и одинаковыми средними атомными объемами  $\Omega$ , мы должны знать только а) энергии чистых металлов в интересующих нас кристаллических модификациях и б) функцию  $\Phi_a(q)$ . Именно таким образом была построена фиг. 87; на ней представлены относительные энергии Hg и Mg и интерметаллических фаз Hg<sub>2</sub>Mg и HgMg (фаза Hg<sub>2</sub>Mg — тетрагональная со структурой типа MoSi<sub>2</sub>, а фаза HgMg имеет структуру типа CsCl).

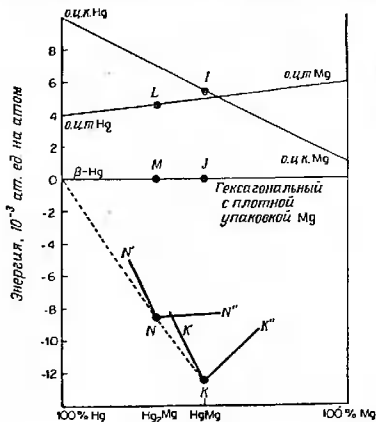
Энергию упорядочения можно вычислить непосредственно из выражения (42.2). При разупорядочении меняется только величина  $U_a$ ; для полностью случайного распределения атомов<sup>2)</sup>, которое обычно рассматривается при теоретических оценках:

$$U_a(\text{неупоряд.}) = c(1 - c) \frac{\Omega}{2\pi^2} \int \Phi_a(q) q^2 dq. \quad (42.5)$$

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 512.

<sup>2)</sup> То есть в отсутствие не только дальнего, но и ближнего порядка. — *Прим. ред.*

Этот результат в общем случае структур с эквивалентными узлами также требует более детального обсуждения [189, 190], чем в случае решеток Бравэ [25]. Рассчитанная энергия упорядочения оказывается равной  $6 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион для  $\text{HgMg}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион для  $\text{Hg}_2\text{Mg}$ . Сплавы остаются упорядоченными



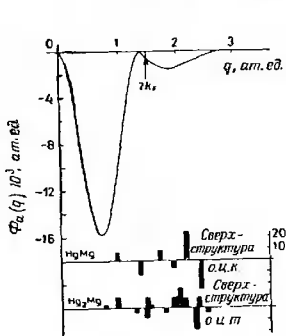
Фиг. 87. Диаграмма, демонстрирующая вычисленные значения энергии сплавов  $\text{HgMg}$ .

В качестве начала отсчета принята прямая линия, соединяющая энергии  $\beta\text{-Hg}$  и  $\text{Mg}$  с гексагональной плотно упакованной структурой (такой довольно произвольный выбор нуля энергии не влияет на выводы относительно упорядочения, растворимости и т. д.). Линии  $N'NN''$  — зависимость внутренней энергии при 0 К фазы  $\text{Hg}_2\text{Mg}$  от состава; линии  $K'KK''$  — то же для фазы  $\text{HgMg}$ . Отрезки  $LN$  и  $JK$  численно равны соответственно величинам  $\Delta(\text{Hg}_2\text{Mg})$  и  $\Delta(\text{HgMg})$ , определенным в тексте; отрезки  $MN$  и  $JK$  — энергии образования фаз.

вплоть до соответствующих им температур плавления  $T_m$ . Полученные значения энергий упорядочения значительно больше, чем  $kT_m$ , как и должно быть, однако никаких других возможностей экспериментальной проверки теории пока нет. Игглсфилд обсуждал также вопрос о пределах растворимости компонентов друг в друге. Если мы заменим  $N\delta$  взятых случайно атомов типа А в соединении АВ атомами типа В, то энергия изменится на величину

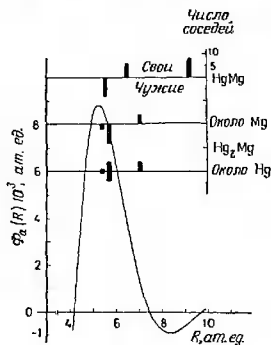
$$U_a(\text{упоряд.} + \delta) - U_a(\text{упоряд.}) = 4\delta[U_a(\text{неупоряд.}) - U_a(\text{упоряд.})]. \quad (42.6)$$

На основании результата (42.6) можно построить линии  $NN'$  и т. д. (фиг. 87); эти линии соответствуют энергиям упорядоченных сплавов, содержащих избыток случайно расположенных атомов А или В. Следовательно, появление фаз, устойчивых в очень узкой области составов, можно объяснить тем фактом, что линии  $NN'$  и т. д. лежат *выше* пунктирных линий, которые



Фиг. 88. Характеристическая функция смещения  $\Phi_a(q)$  для сплавов  $HgMg$ .

Показаны также узлы обратной решетки и соответствующие координационные числа для базисной кристаллической решетки и упорядоченных сверхструктур  $HgMg$  и  $Hg_2Mg$ .



Фиг. 89. Парный потенциал смещения  $\Phi_a(R)$ , определяющий энергию упорядочения и другие величины (см. текст).

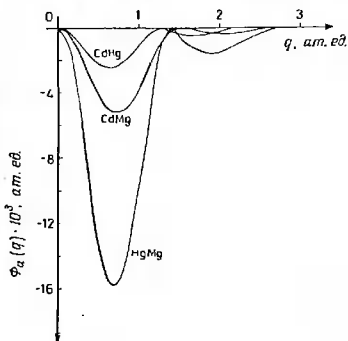
Здесь же показаны расстояния и соответствующие координационные числа для одинаковых и различных соседей в сплавах  $HgMg$  и  $Hg_2Mg$ .

соединяют точки, отвечающие энергиям различных фаз, а это в свою очередь связано с большими значениями энергий упорядочения. (При отличных от нуля температурах небольшая конечная ширина интервала концентраций, в которых устойчивы такие фазы, представляет собой эффект конфигурационной энтропии; его также можно рассчитать.)

На фиг. 88 показана функция  $\Phi_a(q)$ , использовавшаяся Инглсфилдом, а функция  $\Phi_a(R)$  в координатном пространстве изображена на фиг. 89; существование больших значений энергий упорядочения, очевидно, вытекает из вида этих кривых. Как следует из выражения (42.2), большие значения энергий упорядочения появятся в том случае, когда положения сверхструктурных узлов обратной решетки окажутся сконцентрированными в области минимума функции  $\Phi_a(q)$ . Заметим, что в координат-

ном пространстве энергетически выгоднее иметь ближайшими соседями «чужие» атомы, когда значения  $\Phi_a(R)$  велики; именно это имеет место в рассмотренных упорядоченных структурах (фиг. 89).

В работе [191], где обсуждаются и сравниваются эквивалентные сплавы в бинарных системах на основе Mg, Cd и Hg, была использована более простая модель, в которой разность псевдопотенциалов аппроксимировалась прямоугольной потенциальной ямой глубины  $A$  и ширины  $R_M$ . При условии, что величина



Фиг. 90. Характеристические функции смещения для сплавов HgMg, CdMg и CdHg, рассчитанные Инглсфилдом из первых принципов.

Сходство этих кривых в важной области вблизи первого минимума послужило основанием для более простой модели Инглсфилда, в которой все три кривые аппроксимируются одной функцией (но с разными коэффициентами).

$R_M$  — постоянная для всех трех систем (атомный объем также принимался равным несколько произвольной фиксированной величине 150 ат. ед.), глубина ямы  $A$  была определена путем подгонки к глубине минимума функции  $\Phi_a$ , полученной из расчетов с помощью модельных потенциалов [33], как и для сплава HgMg, рассмотренного выше (фиг. 90). Тогда различные характеристики сплава, включая  $U_a$  и энергию упорядочения, оказываются пропорциональными  $A^2$ . Значения энергий упорядочения, рассчитанные при произвольном выборе  $A = 1$ , приведены в табл. 20. Интересно посмотреть, насколько они зависят от структуры сплава. Для соединений CdMg и CdHg соответствующие значения суть  $0,8 \cdot 10^{-3}$  и  $0,5 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./пон. В случае CdMg это значение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [191, 295] (последние примерно на 25% меньше); можно ожидать, что теоретическая оценка несколько завышена, поскольку не принимался во внимание ближний порядок. Инглсфилд, используя этот результат, высказал предположение, что наблюдаемый [296] в CdHg фазовый переход при

Таблица 20

Энергии упорядочения структур типа HgMg, CdMg и CdHg

Тип структуры	Описание	$U_a$ (упорядоченной фазы)	Энергии упорядочения
HgMg CdMg	о. ц. к. Гексагональная плотно упакованная (в упорядоченном состоянии несколько искаженная, но этот эффект не учитывался)	-0,285 -0,262	0,060 0,037
CdHg	о. ц. т. (сходная с $\beta$ -Hg; см. § 29)	-0,270	0,045

*Примечание.* Вычислено Инглсфилдом [191]. Приняты значения:  $\Omega = 150$  ат. ед., радиус прямоугольной ямы  $R_M = 2,6$  ат. ед.; в качестве глубины ямы  $A$  берется разность псевдопотенциалов компонент. В расчете параметр  $A$  произвольно положен равным 1, поэтому чтобы получить теоретические значения энергии упорядочения в ат. ед./ион, необходимо приведенные в таблице величины умножить на  $A^2$  для реальных сплавов. Для CdHg, CdMg и HgMg величины  $A$  равны соответственно 0,10, 0,14 и 0,25.

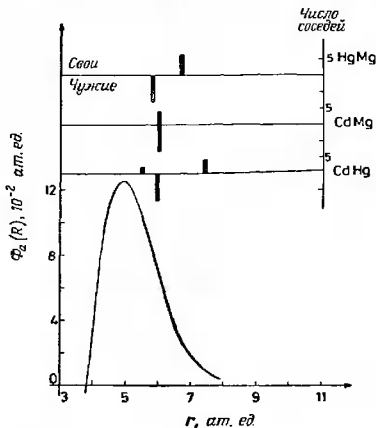
охлаждения ниже 260 К должен быть переходом типа порядок — беспорядок.

И снова анализ кривой  $\Phi_a(R)$ , изображенной на фиг. 91, объясняет, почему для указанных фаз энергетически так выгодно перейти в упорядоченное состояние.

Что же можно сказать о самих структурах, на базе которых образованы упорядоченные фазы? Инглсфилд объясняет их как результат конкуренции двух эффектов. Прежде всего он вычисляет среднюю энергию двух металлов-компонентов сплава — в той же кристаллической модификации. Эта величина  $\bar{U}$ , от которой удобно отсчитывать энергию сплава при анализе процессов упорядочения, оказывается, имеет решающее значение для определения структуры сплавов MgCd и CdHg. Конечно, если принимать во внимание только энергию  $\bar{U}$ , более выгодными будут структуры, тесно связанные с наблюдаемыми структурами чистых металлов-компонентов. Оставшийся член в энергии  $\Delta$ , определяемый выражением (42.2), пропорционален  $A^2$ , и его следует принимать во внимание, когда рассматривается соединение MgHg, поскольку для этого соединения величина  $A$  наибольшая. Учет энергии  $\Delta$  может привести к образованию структур ионного типа просто потому, что им отвечают большие энергии упорядочения. Именно такой и является структура MgHg (типа CsCl). Эти два вклада в относительные энергии различных структур показаны на фиг. 92. Мы увидим, что расчет, в котором параметры псевдопотенциала Hg определены так же, как это делал Уэйр [46] (§ 29), дает правильные струк-

туры для  $\text{CdHg}$  и  $\text{CdMg}$ ; однако, несмотря на правильную тенденцию в поведении величин, эффект  $\Delta$  не пересиливает эффекта  $U$ , и структура, найденная для  $\text{MgHg}$ , оказывается неверной.

В своих дальнейших расчетах Инглсфилд оценил энергию образования  $\text{CdMg}$ ; она равна  $-2,2 \cdot 10^{-3}$  ат. ед./ион, что грубо согласуется с экспериментальными данными [191, 297]. Он также

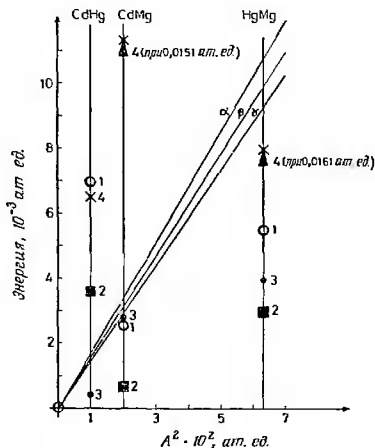


Фиг. 91. Парный потенциал смещения  $\Phi_a(R)$ , рассчитанный Инглсфилдом на основании простой модели с прямоугольной потенциальной ямой.

$R_M = 2,6$  ат. ед.; глубина ямы  $A$  произвольно положена равной 1, как и в табл. 20; здесь же показаны координационные числа и расстояния между одинаковыми и различными соседями в сплавах  $\text{HgMg}$ ,  $\text{CdMg}$  и  $\text{CdHg}$ .

нашел величину переноса заряда ( $\text{Mg} \rightarrow \text{Hg}$ ) в соединении  $\text{HgMg}$ ; она оказалась равной 0,34 электрона (фиг. 93). Вместе с тем было замечено, что концепция переноса заряда, по-видимому, не очень полезна, если речь идет о настоящей теории, хотя перенос заряда непосредственно связан с разностью псевдопотенциалов, а последняя лежит в основе теории упорядочения. Кроме того, следует отметить, что в обсуждавшихся работах нет никакого упоминания об ортогонализационной дырке (§ 12), которая для  $\text{Hg}$  значительно больше, чем для  $\text{Mg}$ , и, будучи принята во внимание, неизбежно снизит величину переноса заряда.

Дальнейшее обсуждение работы Инглсфилда мы продолжим в следующем параграфе<sup>1)</sup>.



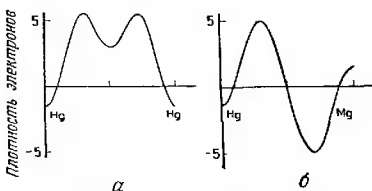
Фиг. 92. Диаграмма Инглсфилда [191], на которой сравниваются энергии различных упорядоченных сплавов Mg, Cd и Hg эквимолярного состава (см. табл. 20).

Энергия каждого сплава (отложена на вертикальной линии при значении  $A^2$ , отвечающем модели Инглсфилда) равна  $\bar{U} + \Delta$ ; значения  $\bar{U}$  отмечены различными значками с цифрами: 1—структура типа HgMg; 2—типа CdMg; 3—типа CdHg; 4—типа NaCl. Линии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  показывают изменения величины  $\Delta$  для разных структур в зависимости от  $A^2$ ;  $\alpha$ —структуры типа HgMg и NaCl,  $\beta$ —типа CdHg,  $\gamma$ —типа CdMg. Видно, что вклад  $\Delta$  способствует стабилизации «ионных» структур (т. е. типа HgMg и NaCl), но играет существенную роль лишь при больших  $A^2$  (этот параметр в теории Инглсфилда характеризует разность псевдопотенциалов компонентов сплава).

В заключение упомянем несколько других работ по теории сплавов, выполненных недавно с помощью теории псевдопотенциалов.

<sup>1)</sup> Здесь уместно упомянуть еще об одной интересной работе Инглсфилда [338]. В этой работе, анализируя возможные структуры интерметаллического соединения NaTi, автор приходит к выводу, что наблюдаемая структура В-32 устойчива лишь в том случае, если учитываются эффекты ковалентности в духе работы [68] (см. § 18). В рамках же обычной теории псевдопотенциалов, развитой выше, устойчивой оказывается структура В-2 (типа CsCl). — *Прим. ред.*

Берггрен [298] использовал модельный псевдопотенциал Ашкрофта и Лапгрета (§ 24) в качестве отправной точки для описания гидридов щелочных металлов (в частности LiH). Такая простая феноменологическая модель, содержащая два подгопочных параметра, характеризующих псевдопотенциал щелочного металла (эти параметры определяются на основании данных о свойствах чистых щелочных металлов), дает довольно



Фиг. 93. Электронная плотность  $\rho_a$ , соответствующая потенциалу смещения в HgMg.

$a$ —в направлении [100];  $b$ —в направлении [111]. Величина  $\rho_a$  дана в единицах  $10^3$  электрон/ат. ед. объема. Это только часть полной электронной плотности, но именно та часть, которая определяет перенос заряда. В этом расчете вклад ортогонализационной дырки в области сердцевинки иона не учитывался.

хорошие результаты для параметров решетки (табл. 21) и энергий сцепления. Сравнивая энергии LiH в кристаллических модификациях NaCl и CsCl, Берггрен пришел к выводу, что при низких температурах для LiH равновесной должна быть структура именно последнего типа, хотя при нормальных температурах наблюдается структура типа NaCl.

Таблица 21

Параметр решетки  $a$  для гидридов щелочных металлов  
(структура типа NaCl)  
Из работы [298]

Гидрид	Значения $a$ , ат. ед.	
	наблюдаемые	рассчитанные
LiH	7,72	7,92
NaH	9,24	9,06
KH	10,79	10,83
RbH	11,42	11,80
CsH	12,07	12,77

Примечание. Расчеты выполнены с помощью простого модельного псевдопотенциала, параметры которого определялись по экспериментальным данным для щелочных металлов.

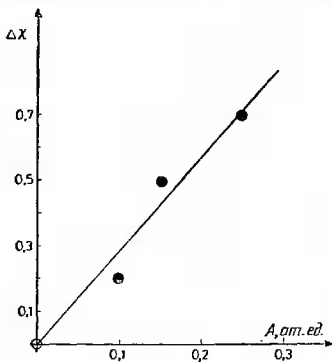
В двух недавних работах [203, 299] рассматривались в рамках феноменологических моделей псевдопотенциалов фононные спектры сплавов. В работе [292] проводилось исследование температурной зависимости упругих постоянных упорядоченного сплава  $\text{CuZn}$ , а в работе [203] — расчет закона дисперсии фононов в сплавах металлов системы  $\text{Ti} - \text{Pb} - \text{Bi}$ .

Модельные псевдопотенциалы использовались также для исследования жидких сплавов. Так, в работе Ашкрофта и Лангрета [195] обсуждается вид потенциалов парного взаимодействия и их роль в образовании структур (§ 44). Тамаки и Шюта [300] выполнили простой расчет теплоты смешения в сплавах  $\text{NaK}$  и получили значение, которое примерно на 40% меньше наблюдаемого.

### § 43. Электроотрицательность

Чтобы лучше оттенить один важный вопрос, мы выделили настоящий параграф, в котором продолжим обсуждение работ Инглсфилда [189—191], упомянутых выше.

При рассмотрении свойств сплавов [274] обычно обращают внимание на *разность электроотрицательностей*  $\Delta\chi$ . (Мы не останавливаемся на различных способах выбора шкалы отсчета этой величины.) Очень интересный аспект работ



Фиг. 94. Глубина ямы  $A$  (характеризующая разность псевдопотенциалов) как функция разности электроотрицательностей  $\Delta\chi$  в шкале Полинга. Кружками отмечены  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Hg}$ .

Инглсфилда состоит в том, что в этих электроотрицательность отождествляется с глубиной потенциальной ямы  $A$ , которая характеризует разность двух псевдопотенциалов. На фиг. 94 показана связь значений  $A$ , полученных из расчетов модельных потенциалов, с разностями электроотрицательностей для тех же элементов, отложенных в шкале Полинга [2]. Эти величины оказываются примерно пропорциональными друг другу. Таким образом, мы видим, что расчеты Инглсфилда представляют собой

фактически количественную теорию влияния разности электроотрицательностей на свойства сплавов. В частности, теория описывает увеличение переноса заряда и энергии упорядочения, усиление тенденции к ионным структурам, а также сужение области стабильности фаз при увеличении разности электроотрицательностей. С качественной точки зрения все эти эффекты знакомы тем, кто занимался фазами в сплавах. Новым является именно количественное описание. Можно надеяться, что теория будет обобщена и на случаи, выходящие за пределы рассмотренного выше тщательно выбранного и всесторонне исследованного случая.

## 12. РАЗНЫЕ ВОПРОСЫ И ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ

### § 44. Жидкие металлы

Структура жидких металлов и сплавов и ее связь с их кинетическими свойствами представляют в настоящее время большой интерес для исследователей<sup>1)</sup>. Проблема, возникающая в связи со структурой жидких металлов, может быть разбита на две части.

1. Какова природа межатомного взаимодействия?

2. Каким образом это взаимодействие определяет структуру?

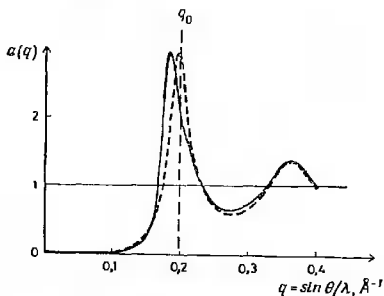
Так же как и в случае твердой фазы, теория псевдопотенциалов дает нам, по-видимому, адекватный ответ на первый вопрос. Второй вопрос представляется в настоящее время значительно более тонким и трудным, и вряд ли его стоит здесь обсуждать, поскольку в отличие от твердых металлов, когда структура (при  $T = 0$ ) целиком определяется лишь полной энергией, структура жидкости представляет сложную проблему статистической механики. Обычно принимаемая система аппроксимаций — так называемое приближение Перкуса — Йевника [302, 303] — приводит в случае взаимодействия твердых шаров к очень простому выражению [304] для интерференционной функции  $a(q)$ , определяемой (5.26) и непосредственно связанной с фурье-образом парной функции распределения в жидкости; единственная информация о структуре, легко получаемая из эксперимента над жидким металлом, содержится именно в этой функции. Как следует из работы [304], упомянутая теория неплохо описывает экспериментально наблюдаемую кривую  $a(q)$  для ряда простых металлов, если рассматривать взаимодействие в модели твердых шаров с плотностью упаковки  $\eta = 0,45$ . В дальнейшем Ашкфорт и Лангрет [195] показали, что такое значение  $\eta$  можно приближенно вывести из теории псевдопотенциалов, если счи-

<sup>1)</sup> См. подробный обзор [301] недавних достижений в этой области. (См. также [339]. — Прим. ред.)

тать радиус твердого шара равным половине расстояния, на котором эффективный парный потенциал становится сильно отталкивающим (наш радиус  $R_0$  из гл. 10). Они предложили определять в этом случае радиус твердого шара из соотношения

$$\Phi(R) - \Phi_{\text{мин}} \approx \frac{3}{2} kT. \quad (44.1)$$

Оказывается, что даже на таком довольно грубом уровне структуры простых жидких металлов можно понять совсем неплохо.



Фиг. 95. Структурный фактор  $a(q)$  жидкой ртути.

*Сплошная кривая*—экспериментальные значения; *пунктирная кривая*—результаты расчета в приближении твердых шаров Перкуса—Певика с коэффициентом заполнения  $\eta=0,48$ . Экспериментальные данные получены из измерений дифракции рентгеновских лучей (из работы [150]).

Основные черты функции  $a(q)$  (а следовательно, и радиальной парной функции распределения) определяются короткодействующими силами отталкивания, которые хорошо описываются теорией псевдопотенциалов. Только более тонкие детали  $a(q)$ , по-видимому, зависят от более точного вида  $\Phi(R)$ . В § 5 мы приводили в качестве примера данные [49] для Zn, демонстрирующие асимметрию первого пика, которую можно объяснить тенденцией избегать больших значений  $a(q)$  вблизи  $q_0$  [как и в случае твердого металла, когда роль  $a(q)$  играет  $|S(q)|^2$  [17]]. На фиг. 95 показан аналогичный, но еще более резко выраженный эффект в Hg, который можно объяснить подобным же образом [45]. У некоторых других металлов наблюдаются такие же искажения первого пика; из простых металлов самое сильное искажение у Ga [305]. В качестве других примеров можно привести Cd [306], Bi [307], Sb [308], Ge [309] и Sn [310]; не все из этих металлов обязательно простые (в смысле отсутствия ковалент-

ных эффектов). Объяснение тонкой структуры  $a(q)$  стремлением максимума сдвинуться относительно точки  $q_0$ , чтобы понизить энергию во втором приближении теории возмущений [17], представляется довольно разумным, хотя эта точка зрения не подвергалась до сих пор серьезному изучению.

Харрисон рассмотрел проблему изменения энергии при плавлении [25]. Хотя ее в принципе можно исследовать в рамках теории возмущений, однако на практике функция  $a(q)$ , описывающая структуру жидкости, по-видимому, не достаточно хорошо известна.

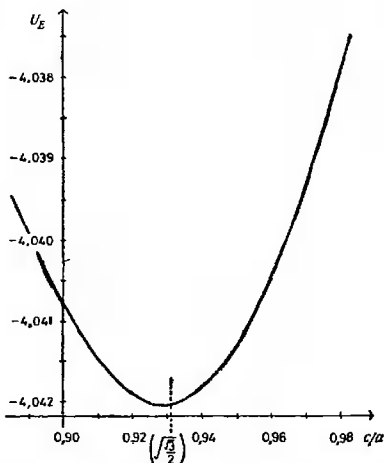
Вероятно, следовало бы еще упомянуть работы Кристмана [311—314], имеющие отношение как к настоящему параграфу, так и к § 38. В этих работах рассчитаны значения объемов атомных ячеек, переноса заряда и теплоты смещения жидких щелочных металлов; получено согласие с экспериментом в смысле качественных тенденций в поведении величин и грубое количественное согласие. Используемый метод близок к тому, который мы применяли в этой книге; он основывается на приближении ПСЭ, но модуляции волновых функций, связанные с отличием потенциалов в ячейках, занятых атомами разных компонент, рассматриваются не в рамках теории возмущений по псевдопотенциалу, а с помощью метода ППВ; мы не будем здесь приводить никаких деталей этой теории.

#### § 45. Структуры, у которых реальная и обратная решетки одинаковы

Уэйр и Уильямс [187] обратили внимание на забавное и хорошо известное свойство симметрии гексагональной решетки, а именно на то, что ее обратная решетка также является простой гексагональной. Таким же свойством обладает гранецентрированная тетрагональная структура (или объемно-центрированная тетрагональная структура; см. фиг. 70). В обоих случаях существует некоторое определенное значение отношения  $c/a$ , одинаковое как для реальной, так и для обратной решеток. Для простой гексагональной структуры  $c/a = (\sqrt{3}/2)^{1/2}$ , в то время как для гранецентрированной тетрагональной структуры  $c/a = 2^{-1/4}$ .

Рассчитав с помощью метода Эвальда — Фукса электростатическую энергию, определяемую выражением (20.1), можно убедиться, что при указанных значениях  $c/a$  эта энергия приблизительно стационарна. Если параметр Эвальда — Фукса  $\eta$  удовлетворяет требованию (20.3) и если дополнительная функция ошибок аппроксимируется выражением (20.2), то для критических значений  $c/a$  суммы по реальному и обратному пространствам, фигурирующие в (20.1), оказываются идентичными.

Множители, которым пропорциональны вклады этих сумм в энергию, также почти одинаковы (они относятся как  $\pi^2/6$ ). Отсюда следует вывод, что вариации  $c/a$  вблизи критического значения должны приводить примерно к одинаковым, но противоположного знака изменениям обеих сумм в энергии Эвальда,

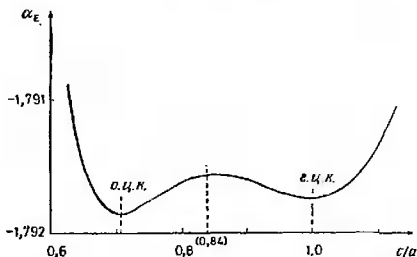


Фиг. 96. Зависимость энергии Эвальда простой гексагональной структуры от отношения  $c/a$  (из работы [187]).

Энергия дана в ат. ед./ион для случая  $z=4$ ,  $\Omega=181,5$ .

поскольку  $c/a$  для обратной решетки изменяется в сторону, противоположную изменению  $c/a$  для реальной решетки. Этот вывод подтверждается с удивительной точностью (фиг. 96 и 97). Заметим, что в случае гранецентрированной тетрагональной структуры эти соображения объясняют также, почему оказываются почти одинаковыми электростатические энергии г. ц. к. и о. ц. к. структур: если бы указанная симметрия, присущая методу Эвальда — Фукса, была точной, то кривая на фиг. 97 обладала бы строгой симметрией по отношению к замене  $c/a$  на  $2^{-1/2}(c/a)^{-1}$ , а это как раз и доказывало бы равенство энергий Эвальда г. ц. к. и о. ц. к. структур.

То, о чем мы только что говорили, является в значительной мере просто математическим курьезом, поэтому мы больше не будем останавливаться на этом вопросе. Отметим только, что отношение  $c/a$  в сплавах, обладающих простой гексагональной



Фиг. 97. Зависимость  $\alpha_E$  г. ц. т. (= о. ц. т.) структуры от  $c/a$ .

Расчет выполнен Алцапплан (в печати). Определение  $\alpha_E$  дается выражением (13.2).

структурой, обычно близко к тому, которое минимизирует энергию Эвальда (§ 32).

#### § 46. Дополнительные замечания о плотно упакованных структурах

Мы хотели бы еще подчеркнуть несколько моментов, следующих из работы Ходжеса [175] и относящихся к вопросам о сравнении плотно упакованных структур (§ 21). Мы откладывали до самого конца обсуждение этих вопросов по той причине, что хотя они в принципе и имеют общее значение, но на практике оказываются наиболее актуальными при анализе структур редкоземельных металлов, которым присуща сложная зонная структура, вовсе не похожая на структуру для почти свободных электронов, и которые поэтому находятся вне области применимости теории псевдопотенциалов.

Рассмотрим прежде всего вопрос о величине отношения  $c/a$  в структурах, образованных регулярно расположенными плотно упакованными плоскостями<sup>1)</sup>, такими, как гексагональная плотно упакованная, двойная гексагональная плотно упакованная и гранецентрированная кубическая (или ромбоэдрическая, если значение  $c/a$  не равно идеальному). Опять целесообразно

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 432.

представить полную энергию  $U$  в виде разложения по степеням  $c/a$  [как и в выражении (28.1)], предположив, что коэффициент  $C$  перед квадратичным членом положителен и велик по сравнению с коэффициентом  $B$  перед линейным членом. При этом отношение  $c/a$  близко к идеальному и соответствующее отклонение выражается в виде

$$\frac{c}{a} - \left(\frac{c}{a}\right)_{\text{ид}} = \frac{B}{2C}. \quad (46.1)$$

Предположим далее, что полную энергию можно записать как сумму потенциалов взаимодействия плоскостей  $\phi$  так, как это было описано в § 21 для случая, когда применима теория псевдопотенциалов (хотя основной формализм, по-видимому, годится в значительно более широкой области). Снова мы определим через  $\Delta\phi(x)$  энергию, необходимую, чтобы сдвинуть две плотно упакованные плоскости, находящиеся на расстоянии  $x$ , из эквивалентных положений в неэквивалентные.

Используя соотношение (21.15), мы теперь запишем энергию в виде <sup>1)</sup>

$$U = U_{\text{г. ц. к.}} - \sum_{m=2}^{\infty} \Delta\phi(mh) \Delta C_m. \quad (46.2)$$

где

$$\Delta C_m = (C_m)_{\text{г. ц. к.}} - C_m, \quad (46.3)$$

так что (как следует из табл. 8) величина  $\Delta C_2$  равна  $1/2$ ,  $2/3$  и 1 соответственно для следующих структур: двойной гексагональной с плотной упаковкой, типа  $Sm$  и гексагональной с плотной упаковкой; эту величину можно рассматривать как меру «гексагональности» данной фазы. Главный момент, таким образом, состоит в том, что если пренебречь взаимодействием плоскостей, отстоящих дальше, чем следующие за ближайшими соседями, то, как легко видеть (поскольку  $U_{\text{г. ц. к.}}$  имеет нулевую производную по  $c/a$ ),

$$B \sim \Delta C_2. \quad (46.4)$$

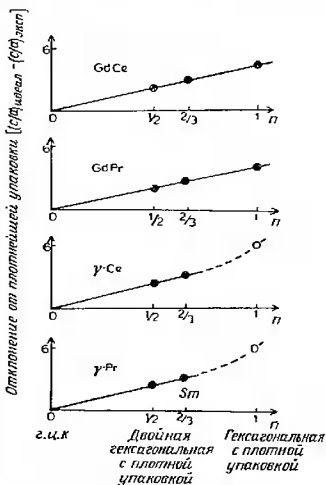
С другой стороны,  $U_{\text{г. ц. к.}}$  дает вклад в величину  $C$ , входящую в выражение (46.1), причем во многих случаях можно ожидать, что этот вклад будет основным [так как он включает в себя энергию взаимодействия ближайших соседей, а второй член в (46.2) не включает]. В тех условиях, когда можно предположить, что  $C$  не зависит от структуры, зависимость отношения  $c/a$  от структуры будет иметь вид

$$\frac{c}{a} - \left(\frac{c}{a}\right)_{\text{ид}} \sim \Delta C_2. \quad (46.5)$$

<sup>1)</sup> Под г. ц. к. структурой в этом параграфе мы будем подразумевать структуру с упаковкой типа г. ц. к. (т. е. ромбоэдрическую, если  $c/a$  не принимает идеального значения).

Это четкое правило гласит, что для металлов с почти идеальным отношением  $c/a$  отклонения величины  $c/a$  от идеального значения должны относиться как  $0 : 1/2 : 2/3 : 1$  для г. ц. к., двойной гексагональной плотно упакованной, типа Sm и гексагональной плотно упакованной структур. Разумеется, когда отклонение  $c/a$  от идеального велико, коэффициент  $C$  скорее всего мал или отрицателен и правило (46.5) не выполняется. Оказалось, что это правило исключительно хорошо выполняется для сплавов редкоземельных металлов, имеющих решетки гексагональную плотно упакованную, двойную гексагональную плотно упакованную и типа Sm (фиг. 98). Этот факт

Фиг. 98. Правило Ходжеса и наблюдаемые значения  $c/a$  в различных фазах четырех систем сплавов на основе редкоземельных элементов (из работы [340]).  $n$  — относительные величины  $c/a$ . Светлыми кружками обозначены значения для фаз, в которых отношение  $c/a$  меняется с составом так, что предположение, лежащее в основе правила Ходжеса (приблизительное постоянство межatomных сил) не выполняется. Значения отклонений по оси ординат увеличены в 100 раз.



тем более удивителен, что правило (46.5) является следствием принятых допущений и, в частности, предположения об одинаковости сил, действующих во всем наборе сплавов! (На первый взгляд это кажется невероятным, однако вспомним, что зонные структуры электронов проводимости различных редкоземельных элементов очень похожи — лишь свойства сильно связанных  $f$ -электронов отличаются у разных элементов.)

Разумеется, указанное правило имеет самое непосредственное отношение к задаче о предполагаемом фазовом превращении гексагональной плотно упакованной структуры в двойную гексагональную упакованную структуру в Mg под давлением [239] (§ 28), так как сделанные допущения кажутся вполне обоснованными. Однако, по-видимому, объяснить таким образом изменение  $c/a$  под давлением [239, 241] не удастся. Эта величина не испытывает скачка, и, даже если предположить, что скачок раз-

мыт, все равно его величина не совпадает с ожидаемой. Таким образом, наша коллекция парадоксов пополнилась еще одним экспонатом.

Ходжес [175] продолжил изучение условий (в терминах межплоскостного взаимодействия), при которых более сложные фазы — двойная гексагональная плотно упакованная или типа  $Sr$  — могут возникать в любом металле, испытывающем под влиянием некоторых воздействий (например, сжатия, легирования) превращение гексагональной плотно упакованной решетки в г. ц. к. или наоборот. Как мы уже подчеркивали в § 21, такой метод является, по-видимому, наиболее разумным при трактовке подобных проблем. Аналогичный подход Ходжес использует, рассматривая колебания решетки в  $SiC$  [315].

### § 47. Последние достижения

К моменту окончания этого обзора в литературе продолжал появляться интересный материал.

Недавно Ванье и др. [316] высказали утверждение, что с помощью теоремы Гелл-Мана — Фейнмана можно продемонстрировать неадекватность зонной картины Блоха, если речь идет о проблеме связи в металлах. Однако Клейнман [317] считает, что в данном случае эта теорема неприменима.

Довольно подробно изучаются в настоящее время проблемы, связанные с учетом обменных и корреляционных эффектов. Шоу и Лангрет [318] попытались объяснить некоторые из отличий в используемых аппроксимациях. Недавно было выполнено несколько работ, посвященных изучению фоновых спектров [319—322]; в большинстве их обсуждается важность учета обменных и корреляционных поправок.

Дачарм [323] выполнил расчеты энергий дефектов упаковки методом псевдопотенциалов.

Эванс и др. [324] высказали утверждение, что теория псевдопотенциалов в ее обычном виде неприменима к Hg, и как будто объяснили аномальные свойства этого металла в жидком состоянии. Как должны отразиться эти перемены на структурных свойствах Hg (§ 29), пока не исследовано.

Страуд и Ашкрофт [325] рассмотрели зависимость структуры от электронной плотности в рамках модели псевдопотенциала.

### 13. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория, которой был посвящен настоящий обзор, играет такую же роль при изучении *sp*-металлов, что и теория валентной связи при изучении молекул. Она предлагает непосредственную схему, позволяющую понять широкий ряд структурных свойств. Пожалуй, успехи этой теории еще значительнее: она не только

служит основанием для феноменологических моделей с минимальным числом свободных параметров, но и позволяет также в благоприятных случаях достичь прекрасной степени согласия с экспериментом методами, исключительно строгими и вытекающими непосредственно из первых принципов. В качестве примеров можно привести расчеты фононных спектров [192, 85] (фиг. 62, 69 и 72). Теория же валентной связи все еще остается главным образом эмпирической, хотя недавние работы Андерсона [146—148] обещают сделать ее основания достаточно фундаментальными.

Конечно, еще многое необходимо сделать. В частности, учет обмена и корреляции в неоднородном электронном газе остается предметом дискуссии (§ 10). Различные эффекты более высоких порядков теории возмущений, к которым мы применяли термин «ковалентность» (гл. 4), также нуждаются в дальнейшем изучении. Наконец, теория сплавов (гл. 11), основанная на методе псевдопотенциалов, все еще находится в младенческом возрасте.

В § 25 мы подчеркивали, что область структурных свойств — это одна из тех областей, в которых теория может мало что предсказать: значительно лучшую информацию дает эксперимент (по крайней мере это относится к свойствам, наиболее надежно описываемым теорией). Действительно, если мы интересуемся собственно структурами, то они уже детально изучены и протабулированы. Вместе с тем очень приятно, что у теоретиков теперь появилась возможность рассматривать свойства, которые еще ждут своего экспериментального исследования. В качестве примеров можно назвать теоретические предсказания Уэйра относительно возможности существования неизвестной структуры  $\gamma$ -Hg (§ 29) и его же предложение измерить упругие постоянные сплавов MgCd (§ 28), расчеты Инглсфилда [191] энергии упорядочения и вытекающее из них предсказание перехода порядок — беспорядок, выводы Бергтрена [298] относительно структуры LiH (§ 42) и др. Окажутся ли эти предсказания справедливыми или нет — они, безусловно, являют собой свидетельство вторжения теории в область, лежащую за пределами объяснения уже известных фактов.

#### *Благодарности*

Мы признательны д-ру Р. Шоу, мл., за полезные обсуждения. Нам хотелось бы также поблагодарить проф. Дж. Филипса, д-ра М. Коулхарда, проф. П. Катлера, д-ров Р. Пинна и Ч. Коузинса, с которыми мы консультировались по различным вопросам. Наконец, мы благодарны д-рам Дж. Инглсфилду, М. Аппапилян и А. Уильямсу за помощь при подготовке рукописи и д-ру Чану за чтение корректуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hume-Rothery W.*, Journ. Inst. Met., 35, 295 (1926).
2. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960. (Имеется перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.)
3. *Mott N. F., Jones H.*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, Univ. Press, London — New York, 1936.
4. *Ziman J. M.*, Principles of the Theory of Solids, Cambridge, Univ. Press, London — New York, 1964. (Имеется перевод: Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, изд-во «Мир», М., 1966.)
5. *Jones H.*, Proc. Phys. Soc., 49, 250 (1937).
6. *Cohen M. H.*, Phys. Rev., 130, 1301 (1963).
7. *Cohen M. H.*, Journ. Phys. Rad., 23, 6-13 (1962).
8. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., 129, 2503 (1963).
9. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., 129, 2512 (1963).
10. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., 136, 1107 (1964).
11. *Sham L. J.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1963.
12. *Sham L.*, Proc. Roy. Soc., A283, 33 (1965).
13. *Blandin A.*, в книге: «Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solution», ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1965, p. 50.
14. *Blandin A.*, в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», eds. P. S. Rudman et al., McGraw-Hill, New York, 1966, p. 115.
15. *Blandin A., Friedel J., Saada G.*, Journ. Phys. (Suppl.), C3, 128 (1966).
16. *Pick R.*, Thesis, Univ. of Paris, 1965.
17. *Heine V., Weaire D.*, Phys. Rev., 152, 603 (1966).
18. *Hodges C. H.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1967.
19. *Weaire D.*, Thesis, Univ. of Cambridge, 1968.
20. *Shaw R. W., Jr.*, Thesis, Stanford Univ., 1968.
21. *Ehrenreich H., Cohen M. H.*, Phys. Rev., 115, 786 (1959).
22. *Cohen M. H.*, в книге: «Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions», ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1965, p. 1.
23. *Sham L. J., Ziman J. M.*, Sol. Stat. Phys., 15, 221 (1963).
24. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., A243, 336 (1958).
25. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966. (Имеется перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», М., 1968.)
26. *Heine V.*, в книге: «The Physics of Metals», Vol. 1, Electrons, ed. J. M. Ziman, Cambridge Univ. Press, London — New York, 1968, Ch. I. (Имеется перевод: «Физика металлов. I. Электроны», под ред. Дж. Займана, изд-во «Мир», М., 1972, гл. I.)
27. *Ashcroft N. W., Guild L. J.*, Phys. Lett., 14, 23 (1965).
28. *Ashcroft N. W.*, Phil. Mag., 8, 2055 (1963).
29. *Austin B. J., Heine V.*, Journ. Chem. Phys., 45, 928 (1966).
30. *King H. W.*, в книге: «Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions», ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1965, p. 85.
31. *Abarenkov I. V., Heine V.*, Phil. Mag., 12, 529 (1965).
32. *Ashcroft N. W.*, Phys. Lett., 23, 48 (1966).
33. *Animalu A. O. E., Heine V.*, Phil. Mag., 12, 1249 (1965).
34. *Animalu A. O. E.*, Proc. Roy. Soc., 294, 376 (1966).
35. *Weaire D.*, Proc. Phys. Soc., 92, 956 (1967).
36. *Animalu A. O. E.*, Phil. Mag., 11, 379 (1965).
37. *Animalu A. O. E.*, Techn. Rept., № 3, Solid State Theory Section, Cavendish Laboratory, Cambridge, England, 1965, неопубликовано.
38. *Animalu A. O. E.*, Techn. Rept., № 4, Solid State Theory Section, Cavendish Laboratory, Cambridge, England, 1965, неопубликовано.

39. Ziman J. M., *Adv. Phys.*, **13**, 89 (1964).
40. Heine V., Abarenkov I., *Phil. Mag.*, **9**, 451 (1964).
41. Shaw R. W., Jr., Harrison W. A., *Phys. Rev.*, **163**, 604 (1967).
42. Inglesfield J. E., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 1337 (1968).
43. Heine V., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 222 (1968).
44. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 2d ed., Wiley, New York, 1956, Appendix A. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, М., 1963.)
45. Weaire D., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 210 (1968).
46. Weaire D., *Phil. Mag.*, **18**, 213 (1968).
47. Hume-Rothery W., Raynor G. V., *Proc. Roy. Soc.*, **A174**, 471 (1940).
48. Massalski T. B., *Journ. Phys. Rad.*, **23**, 647 (1962).
49. North D. M., Enderby J. E., Egelstaff P. A., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 1075 (1968).
50. Pauling L., *Proc. Roy. Soc.*, **196**, 343 (1949).
51. Pauling L., в книге: «Theory of Alloy Phases», Am. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1957.
52. Hall G. G., *Proc. Roy. Soc.*, **A202**, 336 (1950); *Phil. Mag.*, **3**, 429 (1958).
53. Williams A. R., Weaire D., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C3**, 386 (1970).
54. Lomer W. M., в книге: «Proc. Intern. Conf. Magnetism», Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1964, p. 127.
55. McWhan D. B., Rice T. M., *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 846 (1967).
56. Pearson W., в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», eds. P. S. Rudman et al., McGraw-Hill, New York, 1966, p. 273.
57. Lomer W. M., в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», eds. P. S. Rudman et al., McGraw-Hill, New York, 1966, p. 280, 575.
58. Sato H., Toth R. S., *Phys. Rev.*, **124**, 1833 (1961).
59. Sato H., Toth R. S., в книге: «Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions», ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1965, p. 295.
60. Penn D., *Phys. Rev.*, **128**, 2093 (1962).
61. Srinivasan G., *Phys. Rev.*, **178**, 1244 (1969).
62. Bowley R. M., Heine V., Weaire D., будет опубликовано.
63. Phillips J. C., *Phys. Rev.*, **166**, 832 (1968); *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 550 (1968).
64. Phillips J. C., *Phys. Rev.*, **168**, 905, 912, 917 (1968).
65. Martin R. M., *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 536 (1968); *Phys. Rev.*, **186**, 871 (1969).
66. Phillips J. C., «Covalent Bonding in Crystals, Molecules and Polymers», Univ. of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1970.
67. Kleinman L., Phillips J. C., *Phys. Rev.*, **125**, 819 (1962).
68. Heine V., Jones R. O., *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C2**, 719 (1969).
69. Nara H., *Journ. Phys. Soc. Jap.*, **20**, 778 (1965).
70. Herman F., *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 405 (1959).
71. Cochran W., в книге: «Lattice Dynamics», ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford, 1965.
72. Cochran W., в книге: «Phonons», ed. R. W. H. Stevenson, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1966.
73. Harrison W. A., в книге: «Phonons», ed. R. W. H. Stevenson, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1966.
74. Schmunk R. E., Smith C. S., *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **9**, 100 (1959).
75. Zener C., в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», ed. P. S. Rudman et al., McGraw-Hill, New York, 1966, p. 26—34; *Phys. Rev.*, **71**, 846 (1947).
76. Animalu A. O. E., *Phys. Rev.*, **161**, 445 (1967).
77. Animalu A. O. E., Bonsignori F., Bortolani V., *Nuovo Cimento*, **44B**, 159 (1966).
78. Hodges C. H., *Phil. Mag.*, **15**, 371 (1967).
79. Feit M. D., Huntington H. B., *Phys. Rev.*, **172**, 580 (1968).

80. *Friedel J.*, в книге: «The Physics of Metals», Vol. 1, Electrons, ed. J. M. Ziman, Cambridge Univ. Press, London — New York, 1968, Ch. 8. (Имеется перевод: «Физика металлов. I. Электроны», под ред. Дж. Займана, изд-во «Мир», М., 1972, гл. 8.)
81. *Deegan R. A.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 763 (1968).
82. *Pettifor D. G.*, Journ. Phys. (Proc., Phys. Soc.), C3, 366 (1970).
83. *Shaw R. W., Jr.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2335 (1969).
84. *Shaw R. W., Jr.*, Phys. Rev., 174, 769 (1968).
85. *Shaw R. W., Jr., Pynn R.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2071 (1969).
86. *Pick R., Sarma G.*, Phys. Rev., 135, 1363 (1964).
87. *Cohen M. H., Heine V.*, Phys. Rev., 122, 1821 (1961).
88. *Austin B. J., Heine V., Sham L. J.*, Phys. Rev., 127, 276 (1962).
89. *Pendry J. B.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1065 (1968).
90. *Kohn W., Sham L.*, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
91. *Hedin L., Lundqvist S.*, Sol. Stat. Phys., 23, 1 (1969).
92. *Nozieres P.*, Theory of Interacting Fermi Systems, Benjamin, New York, 1964.
93. *Pines D., Nozieres P.*, The Theory of Quantum Liquids, Vol. I, Normal Fermi Liquids, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, изд-во «Мир», М., 1968.)
94. *Hedin L.*, Phys. Rev., 139, A796 (1965).
- 95\*. *Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В.*, Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.
- 96\*. *Бонч-Бруевич В. Л.*, ДАН СССР, 126, № 3, 539 (1959).
97. *Pines D.*, Sol. Stat. Phys., 1, 367 (1955).
98. *Silverstein S. D.*, Phys. Rev., 128, 631 (1962); 130, 912, 1703 (1963).
99. *Rice T. M.*, Ann. Phys., 31, 100 (1965).
100. *Nozieres P., Pines D.*, Phys. Rev., 111, 442 (1958).
101. *Ballentine L.*, Phys. Rev., 158, 670 (1967).
102. *Heine V., Nozieres P., Wilkins J. W.*, Phil. Mag., 13, 74 (1966).
103. *Singwi K. S., Tosi M. P., Land R. H., Sjolander A.*, Phys. Rev., 176, 589 (1968).
104. *Geldart D. J. W., Taylor R.*, Can. Journ. Phys., 48, 155, 167 (1970).
105. *Geldart D. J. W., Taylor R., Varshni Y. P.*, Can. Journ. Phys., 48, 183 (1970).
106. *Ferreira L. G.*, Journ. Phys. Chem. Sol., 30, 1113 (1969).
107. *Shaw R. W., Jr.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C8, 1140 (1970).
108. *Kleinman L.*, Phys. Rev., 160, 585 (1967).
109. *Blanchard R., Varshni Y. P.*, Phys. Lett., 25A, 581 (1967).
110. *Grobman W. G.*, Phys. Rev., 171, 673 (1968).
111. *Wiser N.*, Phys. Rev., 138, 452 (1965).
112. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, North-Holland Publ., Amsterdam, 1961, p. 492—497.
113. *Animalu A. O. E.*, Proc. Roy. Soc., 294, 376 (1966).
114. *Sloan I. H.*, Journ. Comp. Phys., 3, 332 (1968).
115. *Hughes A. J., Lettington A. H.*, Phys. Lett., 27A, 241 (1968).
116. *Jones D., Lettington A. H.*, Sol. Stat. Comm., 7, 1319 (1969).
117. *Jacobs R.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 1206 (1969).
118. *Shaw R. W., Jr.*, Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 2350 (1969).
119. *Weaire D.*, Proc. Phys. Soc., 92, 956 (1967).
120. *Pendry J. B.*, будет опубликовано.
121. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev., 116, 287 (1959).
122. *Vosko S.*, Phys. Rev., 153, 683 (1967).
123. *Ballentine L. E.*, Can. Journ. Phys., 46, 2567 (1968).
124. *Bortolani V., Pizzichini G.*, Phys. Rev. Lett., 22, 840 (1969).
125. *Pick R., Blandin A.*, Phys. Kond. Mat., 3, 1 (1964).
126. *Williams A. R.*, будет опубликовано.

127. Jones H., Proc. Roy. Soc., 144, 255 (1934).
128. Veal B. W., Rayne J. A., Phys. Rev., 132, 1617 (1963).
129. Rayne J. A., в книге: «Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions», ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1965, p. 25.
130. Lloyd P., Sholl C. A., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1620 (1968).
131. Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1955, Sec. 19. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959.)
132. Seeger A., в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», eds. P. S. Rudman et al., McGraw-Hill, New York, 1967, p. 249—251.
133. Meyer A., Young W. H., Dickey J. M., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 486 (1968).
134. Weinberg S., Phys. Rev., 130, 776; 131, 440 (1963).
135. Greenwood D. A., Proc. Phys. Soc., 71, 585 (1958).
136. Ziman J. M., Proc. Phys. Soc., 86, 337 (1965).
137. Ziman J. M., Proc. Phys. Soc., 91, 701 (1967).
138. Bennemann K. H., Phys. Rev., 133, 1045 (1964).
139. Bennemann K. H., Phys. Rev., 139, 482 (1965).
140. Caroli B., Thesis, Univ. of Paris, 1966; Journ. Phys. Chem. Sol., 28, 1427 (1967).
141. Corless G. K., March N. H., Phil. Mag., 6, 395 (1961).
142. Jacobs R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1296 (1968).
143. Jacobs R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1307 (1968).
144. Phillips J. C., Phys. Rev. Lett., 22, 645 (1969).
145. Phillips J. C., Van Vechten J. A., Phys. Rev. Lett., 22, 705 (1969).
146. Anderson P. W., Phys. Rev. Lett., 21, 13 (1968).
147. Anderson P. W., Phys. Rev., 181, 25 (1969).
148. Anderson P. W., Phys. Rev. Lett., 20, 413 (1968).
- 149\*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, нерелятивистская теория, Физматгиз, М., 1963.
150. Rivlin V. G., Waghorne R. M., Williams G. I., Phil. Mag., 13, 1169 (1966).
151. Fong C. Y., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., 21, 22 (1968).
152. Brust D., Phys. Rev., 134, A1337 (1964).
153. Cohen M. L., Bergstresser T. K., Phys. Rev., 141, 789 (1966).
154. Cohen M. L., Martin R. M., Pick R. M., в книге: «Neutron Inelastic Scattering», IAEA, Vienna, 1968.
155. Martin R. M., Chem. Phys. Lett., 2, 268 (1968).
156. Parr R. G., Borkman B. F., Journ. Chem. Phys., 46, 3683 (1967).
157. Sholl C. A., Proc. Phys. Soc., 92, 434 (1967).
158. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., A151, 585 (1935).
159. Kohn W., Schechter D., неопубликовано.
160. Carr W. J., Jr., Phys. Rev., 122, 1437 (1961).
161. Vosko S. H., Taylor R., Keech G. H., Can. Journ. Phys., 43, 1187 (1965).
162. Huntington H. B., Sol. Stat. Phys., 7, 213 (1958).
163. Cousins C. S. G., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 478 (1968).
164. Suzuki T., Granato A. V., Thomas J. F., Phys. Rev., 175, 766 (1969).
165. Tosi M. P., Sol. Stat. Phys., 16, 1 (1964).
166. Johnson F. A., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1539 (1969).
167. Epstein P., Math. Ann., 56, 615 (1903).
168. Epstein P., Math. Ann., 63, 205 (1907).
169. Metzbowler E. A., Phys. Rev., 177, 1139 (1969).
170. Stedman R., Nilsson G., Phys. Rev. Lett., 15, 634 (1965).
171. Sharp R. I., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 421, 432 (1969).
172. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford Univ. Press, London—New York, 1954. (Имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
173. Pindor A. J., Pynn R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C2, 1037 (1969).
174. Pindor A. J., Pynn R., Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), C3, 481 (1970).

175. *Hodges C. H.*, *Acta Met.*, **15**, 1787 (1967).
176. *Freeman S., Jr.*, *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 473 (1965).
177. *Harrison W. A.*, в книге: «Physical Chemistry», eds. H. Eyring et al., Vol. 5, Acad. Press, New York, 1970, Ch. 10.
178. *Bowley R.*, будет опубликовано.
179. *Gallagher P. C. J.*, *Trans. AIME*, в печати.
180. *Pick R.*, *Journ. Phys. (France)*, **28**, 539 (1967).
181. *Roy A. P., Venkataraman G.*, *Phys. Rev.*, **156**, 769 (1967).
182. *King W. F., Cutler P. H.*, *Phys. Lett.*, **28A**, 289 (1968).
183. *King W. F., Cutler P. H.*, *Sol. Stat. Comm.*, **7**, 295 (1969).
184. *Hayes T. M., Brooks H., Bienenstock A.*, *Phys. Rev.*, **175**, 699 (1969).
185. *Wei-Mei Shyu, Gaspari G. D.*, *Phys. Rev.*, **163**, 667 (1967).
186. *Brouman E. G., Kagan Yu., Holas A.*, в книге: «Neutron Inelastic Scattering», IAEA, Vienna, 1968.
187. *Weaire D., Williams A. R.*, *Phil. Mag.*, **19**, 1105 (1969).
188. *Cousins C. S. G.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C2**, 795 (1969).
189. *Inglesfield J. E.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C2**, 1285 (1969).
190. *Inglesfield J. E.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C2**, 1293 (1969).
191. *Inglesfield J. E.*, *Acta Met.*, **17**, 1395 (1969).
192. *Coulthard M.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C3**, 820 (1970).
193. *Cousins C. S. G.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, в печати.
194. *Ashcroft N. W., Langreth D. C.*, *Phys. Rev.*, **155**, 682 (1967).
195. *Ashcroft N. W., Langreth D. C.*, *Phys. Rev.*, **159**, 500 (1967).
196. *Wei-Mei Shyu, Gaspari G. D.*, *Phys. Rev.*, **170**, 687 (1968).
197. *Ashcroft N. W.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 232 (1968).
198. *Cowley R. A., Woods A. D. B., Dolling G.*, *Phys. Rev.*, **150**, 487 (1966).
199. *Sahni V. C., Venkataraman G., Roy A. P.*, *Phys. Lett.*, **23**, 633 (1966).
200. *Krebs K., Hölzl K.*, *Sol. Stat. Comm.*, **5**, 159 (1967).
201. *Ho P. S., Ruof A. L.*, *Phys. Stat. Sol.*, **23**, 489 (1968).
202. *Ho P. S.*, *Phys. Rev.*, **169**, 523 (1968).
203. *Dynes R. C., Carbotte J. P., Taylor D. W., Campbell C. K.*, *Phys. Rev.*, **178**, 713 (1969).
204. *Gilat G., Rizzi R., Cubiotti G.*, *Phys. Rev.*, **185**, 971 (1969).
205. *Taylor D.*, будет опубликовано.
206. *Schneider T., Stoll E.*, *Phys. Kond., Mat.*, **5**, 330 (1966).
207. *Schneider T., Stoll E.*, *Phys. Lett.*, **24A**, 258 (1967).
208. *Schneider T., Stoll E.*, в книге: «Neutron Inelastic Scattering», IAEA, Vienna, 1968.
209. *Краско Г. Л., Теляниц В. Н., Позвоноква Р. Т., Заславский Ю. И.*, ФТТ, **9**, 3059 (1967).
210. *Floyd E. R., Kleinman L.*, *Phys. Rev.*, **166**, 723 (1968).
211. *Wallace D. S.*, *Phys. Rev.*, **175**, 832 (1968); **178**, 900 (1969).
212. *Ho P. S.*, будет опубликовано.
213. *Pearson W. B.*, *Handbook of the Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Vol. I, London, 1958; Vol. II, London, 1967.
214. *Teichler H.*, *Phys. Stat. Sol.*, **23**, 341 (1967).
215. *Heine V.*, *Phys. Rev.*, **153**, 673 (1967).
216. *Hubbard J.*, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 921 (1967).
217. *Jacobs R. L.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 492 (1968).
218. *Pettijor D.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C2**, 1051 (1969).
219. *Hodges L., Ehrenreich H., Lang N. D.*, *Phys. Rev.*, **152**, 505 (1966).
220. *Mueller F. M.*, *Phys. Rev.*, **153**, 659 (1967).
221. *Harrison W. A.*, *Phys. Rev.*, **181**, 1036 (1969).
222. *Deegan R. A.*, *Phys. Rev.*, **188**, 1170 (1969).
223. *Deegan R. A.*, *Phys. Rev.*, **186**, 619 (1969).
224. *Jacobs R.*, *Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.)*, **C1**, 1296, 1307 (1968).

225. *Harris I. R., Dillamore I. L., Smallman R. E., Beeston B. E. P.*, *Phil. Mag.*, **14**, 325 (1966).
226. *Jacobs R.* Thesis, Univ. of Cambridge (1969).
227. *Jacobs R.*, будет опубликовано.
228. *Roberts C. S.*, *Magnetism and Its Alloys*, Wiley, New York, 1960.
229. *Goodenough J. B.*, *Phys. Rev.*, **89**, 282 (1953).
230. *McClure J. W.*, *Phys. Rev.*, **98**, 449 (1955).
231. *Falicov L. M.*, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A255**, 55 (1962).
232. *Hardie D., Parkins R. N.*, *Phil. Mag.*, **4**, 815 (1959).
233. *Novotny D. B., Smith J. F.*, *Acta Met.*, **13**, 881 (1965).
234. *Weaire D.*, *Phil. Mag.*, **20**, 1083 (1969).
235. *Nabarro F. R. N., Varley J. H. O.*, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **48**, 316 (1952).
236. *Wallace W. E.*, *Journ. Chem. Phys.*, **23**, 2281 (1955).
237. *Harris J. E., Masters B. C.*, *Proc. Roy. Soc.*, **292**, 240 (1966).
238. *Howie A., Jouffrey B.*, *Phil. Mag.*, **14**, 201 (1966).
239. *Perez-Albuene E. A., Clendenen R. L., Lynch R. W., Drickamer H. G.*, *Phys. Rev.*, **142**, 392 (1966).
240. *Drickamer H. G.*, *Sol. Stat. Phys.*, **17**, 1 (1965).
241. *McWhan D. B.*, *Journ. Appl. Phys.*, **36**, 664 (1965).
242. *Barrett C. S.*, *Acta Cryst.*, **10**, 58 (1957).
243. *Atoji M., Schirber J. E., Swenson C. A.*, *Journ. Chem. Phys.*, **31**, 1628 (1959).
244. *Doidge P. R., Eastham A. R.*, *Phil. Mag.*, **18**, 655 (1966).
245. *Abell J. S.*, Thesis, Univ. of Surrey, 1969.
246. *Abell J. S., Crocker A. G.*, *Scripta Met.*, **2**, 419 (1968).
247. *Vasvari B., Animalu A. O. E., Heine V.*, *Phys. Rev.*, **154**, 535 (1967).
248. *Klement W., Jr., Jayaraman A.*, *Progr. Sol. Stat. Chem.*, **3**, 289 (1966).
249. *Cotterill R. M. J., Doiyama M.*, *Phys. Rev.*, **145**, 465 (1966).
250. *Арраpillai M.*, будет опубликовано.
251. *Raynor G. V.*, в книге: «Theory of Alloy Phases», Am. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1956.
252. *Свечкарев Н. В.*, *ЖЭТФ*, **47**, 960 (1964).
253. *Preece C. M., King H. W.*, *Acta Met.*, **17**, 21 (1969).
254. *Goodenough J. B., Loeb A. L.*, *Phys. Rev.*, **98**, 391 (1951).
255. *Graham J.*, *Nature*, **185**, 29 (1960).
256. *Верещагин Л. Ф., Кабалкина С. С., Троицкий З. В.*, *ДАН СССР*, **158**, № 5, 1061—1063 (1964).
257. *Curien H., Rimsky A., Defrain A.*, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **84**, 260 (1961).
258. *Reichardt W., Nicklow R. M., Dolling G., Smith H. G.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 378 (1969).
259. *Barnett J. D., Bennion R. B., Hall H. T.*, *Science*, **141**, 1041 (1963).
260. *Giessen B. C., Morris M., Grant N. J.*, *Trans. Metall. Soc. A. I. M. E.*, **239**, 833 (1966).
261. *Kane R. H., Giessen B. C., Grant N. J.*, *Acta Met.*, **14**, 605 (1966).
262. *Giessen B. C.*, *Adv. X-Ray Anal.*, **12**, 111 (1969).
263. *Raynor G. V., Lee J. A.*, *Acta Met.*, **2**, 616 (1954).
264. *Weaire D., Inglesfield J. E.*, в книге: «The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids», Inst. of Metals, London, 1969, p. 321.
265. *Бросман Е. Г., Казан Ю.*, *ЖЭТФ*, **52**, 557 (1967).
266. *Bonsignori F., Bortolani V., Velo G.*, *Nuovo Cimento*, **57B**, 194 (1968).
267. *Brockhouse B. N., Arase T., Caglioti G., Rao K. R., Woods A. D. B.*, *Phys. Rev.*, **128**, 1099 (1962).
268. *Bolling G. F., Hays L. E., Wiedersich H. W.*, *Acta Met.*, **10**, 185 (1962).
269. *Cohen M. H., Falicov L. M., Golin S.*, *I. B. M. Journ. Res. Develop.*, **8**, 215 (1964).
270. *Williams A. R., Weaire D.*, *Journ. Phys. Chem. Sol.*, в печати.

271. *Lin P. J., Falicov L. M.*, Phys. Rev., 142, 441 (1966).  
 272. *Gillis N. S.*, Phys. Rev. Lett., 22, 1251 (1969).  
 273. *Cohen M. H., Heine V.*, Phys. Rev., 122, 1821 (1961).  
 274. *Hume-Rothery W.*, в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», ed. P. S. Rudman, McGraw-Hill, New York, 1966, p. 3.  
 275. *Massalski T. B.*, Journ. Phys. Rad., 23, 607 (1962).  
 276. *Massalski T. B., King H. W.*, Progr. Mat. Sci., 10, 1 (1961).  
 277. *Nevitt M. V.*, в книге: «Phase Stability in Metals and Alloys», ed. P. S. Rudman, McGraw-Hill, New York, 1966, p. 281. (Имеется перевод в сб. «Стабильность фаз в металлах и сплавах», изд-во «Мир», 1970.)  
 278. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 101.  
 279. *Hafemeister D. W.*, Journ. Phys. Chem. Sol., 30, 117 (1969).  
 280. *Higgins R., Marcus J. A.*, Phys. Rev., 141, 553 (1966).  
 281. *Fujiwara K., Sueka O., Imura T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., 24, 467 (1968).  
 282. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, Wiley, New York, 1963, p. 339. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», М., 1967.)  
 283. *Friedel J.*, Adv. Phys., 3, 446 (1954).  
 284. *Rooke G. A.*, в книге: «Soft X-Ray Band Spectra», ed. D. J. Fabian, Acad. Press, New York, 1968.  
 285. *Appleton A., Curry C.*, Phil. Mag., 12, 245 (1965).  
 286. *Jacobs R. L.*, Phys. Lett., 30A, 523 (1969).  
 287. *Kohn W., Majumdar C.*, Phys. Rev., 138, A1617 (1965).  
 288. *Barrett C. S., Massalski T. B.*, Structure of Metals, 3rd. ed., McGraw-Hill, New York, 1966, p. 247, 345.  
 289. *Jones H.*, Journ. Phys. Rad., 23, 637 (1962).  
 290. *Cohen M. H., Heine V.*, Adv. Phys., 7, 395 (1958).  
 291. *Hume-Rothery W., Roaf D. J.*, Phil. Mag., 6, 55 (1961).  
 292. *Lettington A. H.*, Phil. Mag., 11, 863 (1965).  
 293. *Smith G. S., Mucker K. F., Johnson Q., Wood D. H.*, Acta Cryst., B25, 549 (1969).  
 294. *Smith G. S., Johnson Q., Wood D. H.*, Acta Cryst., B25, 554 (1969).  
 295. *Sterrett K. F., Saba W. G., Craig R. S.*, Journ. Am. Chem. Soc., 81, 5278 (1959).  
 296. *Hansen M.*, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958. (Имеется перевод 4-го изд.: Хансен М., Андерко А., Структура бинарных сплавов, М., 1969.)  
 297. *Kubaschewski O., Catterall J. A.*, Thermochemical Data of Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1956.  
 298. *Berggren K-F.*, Proc. Phys. Soc. (Solid State Phys.), 2, 802 (1969).  
 299. *Conte R., Pick R.*, Journ. Phys. (France), 30, 451 (1969).  
 300. *Tamaki S., Shiotani I.*, Phys. Lett., 23, 543 (1966).  
 301. Proc. Intern. Conf. Properties of Liquids Metals, Brookhaven, 1966; Adv. Phys., 16, 147 (1967).  
 302. *Percus J. K., Yevick G. J.*, Phys. Rev., 110, 1 (1958).  
 303. *Percus J. K., Yevick G. J.*, Phys. Rev. Lett., 8, 462 (1962).  
 304. *Ashcroft N. W., Lekner J.*, Phys. Rev., 145, 83 (1966).  
 305. *Ascarelli P.*, Phys. Rev., 143, 36 (1966).  
 306. *North D. M., Wagner C. N. J.*, Phys. Lett., 30A, 440 (1969).  
 307. *Sharrar P. C., Smith G. P.*, Journ. Chem. Phys., 21, 228 (1953).  
 308. *Muller H. K. F., Hendus H.*, Zs. Naturforsch., 12, 102 (1957).  
 309. *Hendus H.*, Zs. Naturforsch., 2, 505 (1947); 3, 416 (1948).  
 310. *Wagner C. N. J., Ocken H., Joshi M. L.*, Zs. Naturforsch., 20a, 325 (1965).  
 311. *Christman J. R., Huntington H. B.*, Phys. Rev., 139, 83 (1965).  
 312. *Christman J. R.*, Phys. Rev., 153, 217 (1967).  
 313. *Christman J. R.*, Phys. Rev., 153, 225 (1967).

314. *Christman J. R.*, Phys. Rev., 159, 108 (1967).  
315. *Hodges C. H.*, Phys. Rev., 187, 994 (1969).  
316. *Wannier G. H., Misner C., Schay G., Jr.*, Phys. Rev., 185, 983 (1969).  
317. *Kleinman L.*, Phys. Rev., B1, 4189 (1970).  
318. *Shaw R. W., Jr., Langreth D. C.*, Phys. Rev., в печати.  
319. *Wallace D. C.*, Phys. Rev., 182, 778; 187, 991 (1969).  
320. *Prakash S., Joshi S. K.*, Phys. Rev., 187, 808 (1969).  
321. *King W. F. III, Cutler P. H.*, Phys. Lett., 31A, 150 (1970).  
322. *Hartmann W. M.*, будет опубликовано.  
323. *Ducharme A. R.*, Phys. Lett., 31A, 41 (1970).  
324. *Evans R., Greenwood D. A., Lloyd P., Ziman J. M.*, Phys. Lett., 30A, 313 (1969).  
325. *Stroud D., Ashcroft N. W.*, будет опубликовано.  
326. *Anderson J. R., Gold A. V.*, Phys. Rev. 139, 1459 (1965).  
327. *Schubert K., Rösler V., Mahler W., Dörre E., Schütt W.*, Zs. Metallk., 45, 643 (1954).  
328. *Stedman R., Nilsson G.*, Phys. Rev., 145, 492 (1966).  
329. *Jayaraman A., Klement W., Newton R. C., Kennedy G. C.*, Journ. Phys. Chem. Sol., 24, 7 (1963).  
330. *Dolling G.*, в книге: «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», Vol. II, IAEA, 1963, p. 37.  
331. *Patevsky II., Hughes D. J., Kley W., Tunkelo E.*, Phys. Rev. Lett., 2, 258 (1959).  
332. *Winkler H. G. F.*, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2nd ed., Springer, Berlin, 1955.  
333\*. *Бони-Бруевич В. Л.*, ФТП, 2, 363 (1968).  
334\*. *Хачатурян А. Г.*, ЖЭТФ, 63, 1421 (1972).  
335\*. *Хачатурян А. Г.*, Phys. Stat. Sol., B60, № 1 (1973).  
336\*. *Краско Г. Л.*, Письма ЖЭТФ, 13, 218 (1971).  
337\*. *Хачатурян А. Г.*, ДАН СССР, 165, 1284 (1965).  
338\*. *Inglesfield J. C.*, Journ. Phys., C4, 1003 (1971).  
339\*. «Физика простых жидкостей», изд-во «Мир», 1971.  
340. *Harris I. R., Koch C. C., Ragnor G. V.*, Journ. Less-Common Metals, 11, 436 (1966).

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абаренков Н. В. 11, 23, 27, 30, 46, 99, 233, 263, 346, 349, 350, 441  
 Аллен (Allen) 270, 271, 273, 288  
 Андерко (Anderko) 542  
 Андерсон (Anderson) 41, 535  
 Анималу (Animalu) 23, 96, 99, 137, 138, 140, 210, 233, 243, 265, 346, 361, 373, 378, 441, 471, 479, 481  
 Антонова И. М. 263  
 Антончик (Antoncik) 23, 80  
 Аппагилан (Appaillai) 487, 535  
 Архипов Р. Г. 8  
 Ашкрофт (Ashcroft) 75, 105, 113, 120, 135, 137, 147, 223, 280, 288, 351, 443, 525—527, 534
- Баллентайн (Ballentine) 72, 136, 369, 371  
 Бенеславский В. Д. 294  
 Беннеман (Benneinan) 410  
 Берггрэн (Berggren) 525, 535  
 Бергстрессер (Bergstresser) 98, 151, 259, 262, 288  
 Бирман (Birman) 193  
 Бландин (Blandin) 53, 509  
 Блох (Bloch) 142, 413, 498, 534  
 Бонч-Бруевич В. Л. 294, 538, 543  
 Борн (Born) 129, 332, 427, 430, 440, 539  
 Боули (Bowley) 288, 487, 494  
 Бравэ (Bravais) 427, 429, 514, 519  
 Бруст (Brust) 107, 160, 167, 253  
 Бриллюэн (Brillouin) 11, 15, 69, 85, 94, 95, 104—107, 116—118, 120, 123, 126, 133, 146, 154, 158, 159, 161, 162, 166, 170, 174, 178, 183, 184, 192, 193, 196, 201, 218, 239—241, 287, 296—298, 301, 314, 319, 320, 329, 331, 332, 335—337, 339, 377, 378, 393, 395, 397—402, 413—415, 418, 447, 454, 455, 475, 477, 486, 487, 495, 499—501, 503—509  
 Бровман Е. Г. 8, 256, 539
- Вайзер (Wiser) 372  
 Ван Альфен (van Alphen) 56, 57, 93, 123, 125, 126, 148, 223, 238, 243, 251, 265, 266, 280, 501  
 Ванье (Wannier) 332  
 Ван Хов (van Hove) 146, 154, 398, 401  
 Вейсц (Weisz) 209  
 Верещагин Л. Ф. 541  
 Вигнер (Wigner) 17, 238, 287, 314, 388  
 Вильямс (Williams) 479
- Гайтлер (Heitler) 94  
 Гелл-Манн (Hell-Mann) 534  
 Герман (Herman) 115  
 Голд (Gold) 290  
 Голин (Golin) 260, 288  
 Головашкин А. И. 291  
 Грин (Green) 33, 503, 505, 539  
 Гринвуд (Greenwood) 408  
 Гробман (Grobman) 371  
 Грюнрайзен (Gruneisen) 445  
 Гулд (Guild) 137  
 Гурский З. А. 8
- Дачарм (Ducharme) 534  
 Дебай (Debye) 282, 441  
 де Гааз (de Haas) 56, 57, 93, 123, 125, 126, 148, 209, 223, 238, 243, 251, 265, 266, 280, 501  
 Джекобс (Jacobs) 238, 288  
 Джонс (Jones) 297—299, 335, 339, 342, 398—401, 413—416, 418, 419, 421, 507, 508
- Займан (Ziman) 11, 23, 29, 42, 53, 92, 93, 288, 289, 536, 538  
 Заславский Ю. И. 540  
 Зеегер (Seeger) 403  
 Зейтц (Seitz) 17, 238, 314, 388

- Инглсфилд (Inglesfield) 288, 348, 513, 517, 521—524, 526, 535
- Иевик (Yevick) 147, 527
- Кабалкина С. С. 541  
 Каган Ю. 8, 256, 539  
 Катлер (Culler) 535  
 Кимбалл (Kimball) 243  
 Кинг (King) 496  
 Киттель (Kittel) 291, 537, 542  
 Клейнман (Kleinman) 23, 80, 256, 271, 438, 534  
 Кои (Kohn) 92, 359, 409, 481  
 Колюбецкий С. Т. 299  
 Корлесс (Corless) 409  
 Корринга (Korringa) 92  
 Коузисс (Cousins) 535  
 Коултхард (Coulthard) 481  
 Коэн (Cohen) 5—7, 9, 11, 23, 33, 151, 253, 259, 262, 288, 482, 505  
 Крамерс (Kramers) 154, 175, 176, 202, 218  
 Краско Г. Л. 8, 540, 543  
 Кребс (Krebs) 135  
 Кристман (Christman) 529  
 Крониг (Kronig) 154, 175, 176, 202, 218  
 Кэйн (Kane) 110
- Лангрет (Langreth) 525—527, 534  
 Лаудау Л. Д. 58, 359, 360, 539  
 Леттингтон (Lettington) 196, 281  
 Лёвдин (Löwdin) 160  
 Ли (Lee) 125, 281  
 Лин (Lin) 85, 256  
 Линдхард (Lindhard) 316, 372  
 Лифшиц Е. М. 539  
 Лифшиц И. М. 125, 290  
 Ллойд (Lloyd) 29, 39  
 Лондон (London) 94
- Ма (Ma) 370  
 Майер (Mayer) 332, 440  
 Макуэн (McWhan) 475  
 Мартин (Martin) 341  
 Марч (March) 409  
 Массальский (Massalski) 496, 509  
 Мотт (Mott) 297, 335, 413, 508  
 Мотулевич Г. П. 291  
 Мюллер (Mueller) 125
- Невитт (Nevitt) 496, 498  
 Нозьер (Nozières) 136, 443, 538  
 Нокс (Noks R.) 290
- Оппенгеймер (Oppenheimer) 129, 427  
 Остин (Austin) 74, 75, 437, 487
- Пафис (Pines) 136, 364, 443, 538  
 Пенн (Penn) 478  
 Перкус (Percus) 147, 527  
 Пик (Pick) 385  
 Пинн (Pynn) 280, 288, 535  
 Погорелов А. В. 125, 290  
 Позвонкова Р. Т. 540  
 Поллинг (Pauling) 526
- Раис (Rice) 86  
 Рашба Э. И. 193, 294  
 Рид (Reed) 249—251  
 Ростокер (Rostoker) 92
- Саравиа (Saravia) 167  
 Сарма (Sarma) 385  
 Свечкарев И. В. 541  
 Серафин (Seraphin) 159  
 Сильверштейн (Silverstein) 86  
 Скилман (Skillman) 115  
 Слэтер (Slater) 115, 138, 210, 271, 498  
 Сэндрок (Sandrock) 262
- Телняц В. Н. 540  
 Толпыго К. Б. 142  
 Томас (Thomas) 368, 487, 489, 490, 497  
 Троицкая З. В. 541  
 Тябликов С. В. 294, 538
- Уильямс (Williams) 529, 535  
 Уоллер (Waller) 282  
 Уэйр (Weaire) 6, 9, 11, 136, 137, 246, 288, 462, 469, 475, 479, 529, 535
- Фаликов (Falicov) 245, 288  
 Фейнман (Feynmann) 534  
 Ферми (Fermi) 5, 8, 11, 45, 57, 65, 67—70, 78, 79, 83, 85—88, 93, 95, 96, 98, 102, 104—107, 109—111, 113, 115—128, 132, 134, 136—138, 141, 142, 146—152, 209, 212, 214, 215, 219, 223, 233—246, 248—251, 256, 258—260, 265—267, 269, 277, 279—283, 288, 296—303, 308, 315, 319, 320, 329, 332—339, 342, 343, 356, 359—361, 367, 368, 373, 374, 377—380, 387, 389, 390, 392—397, 399, 400, 402, 403, 405, 414, 430, 441—443, 447—

- 449, 452—455, 462—464, 467, 470—473, 475, 477, 479, 481, 482, 487, 489, 490, 494, 495, 497, 500, 501, 507
- Филлипс (Phillips) 23, 24, 67, 71, 80, 85, 142, 166, 254, 269, 288, 341, 413, 416, 420, 421, 438, 440, 477, 478, 483, 535
- Фок В. А. 55, 58, 128, 138, 210, 317, 350, 358, 360, 361, 363, 371, 373
- Фонг (Fong) 267, 288
- Форстман (Forstman) 84
- Фридель (Friedel) 40, 43, 93, 282, 404, 405, 410—412, 503
- Фукс (Fuchs) 424, 529, 530
- Хаббард (Hubbard) 71, 91, 135—137, 139, 368, 370, 389
- Хансен (Hansen) 542
- Харрисон (Harrison) 6, 8, 23, 53, 114, 116, 138, 233, 283, 288, 289, 341, 380, 427, 439, 441, 461—463, 466, 472, 513, 514, 517, 529, 536
- Хартри (Hartree) 55, 58, 128, 136, 210, 317, 350, 354, 355, 358, 360—363, 371—373, 375, 388, 389, 409
- Хачатурян А. Г. 543
- Хейне (Heine) 6, 7, 9, 11, 12, 27, 30, 33, 75, 99, 139, 211, 224, 243, 290, 346, 349, 359, 361, 366, 373, 379, 437, 441, 475, 479, 487, 509
- Херринг (Herring) 6, 80
- Хесс (Hess) 159
- Ходжес (Hodges) 472, 473, 531, 533, 534
- Холас А. 8, 291
- Хофмейстер (Hofmeister) 498
- Хуан Куань (Huang K.) 430, 539
- Хэйес (Hayes) 517
- Чен (Chan) 535
- Чодоров (Chodorow) 239
- Шайвли (Shively) 288, 411
- Шенберг (Shoenberg) 116, 125
- Шифф (Schiff) 53, 290, 539
- Шнейдер (Schneider) 138
- Шоу (Chaw) 100, 111, 138, 353, 370, 379, 388, 441, 442, 462, 464, 472—474, 487, 507, 534, 535
- Шредингер (Schroedinger) 12, 16—19, 23, 25, 27, 44, 45, 59, 60, 346, 349, 352, 354, 359, 363, 382, 503
- Штол (Stoll) 138
- Шэм (Sham) 71, 72, 91, 135—137, 139, 359, 370, 389, 427, 437—439
- Эвальд (Ewald) 127, 129, 130, 139, 143, 345, 365, 385, 386, 388, 389, 407, 423, 424, 426, 428, 440, 447, 458, 479, 481, 490, 529—531
- Эванс (Evans) 283, 534
- Эдельштейн В. М. 294
- Ювал (Yuval) 408
- Юм-Розери (Hume-Rothery) 296, 298, 299, 335, 336, 401, 495, 496, 506—509

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алмаз 162, 168, 298  
 Аллюминий (Al) 16, 25, 100, 248, 249, 280, 303, 310, 320, 339, 442, 471, 493, 504  
 Аппроксимация сферы Ферми 45  
 Атомная система единиц 300  
 Атомный объем 304—310  
 — радиус 304, 305  
 Атомов физические и химические свойства 38
- Барий (Ba) 79, 246, 247, 469—471  
 Бериллий (Be) 242, 280, 310, 325, 442, 462, 493  
 Благородные металлы 237, 238, 451—454  
 Бор (B) 25, 248, 493
- Взаимодействие между слоями 431—437  
 — плоскостей 532  
 — спин-орбитальное 94—99, 163, 183, 209  
 — электронов с фононами 212  
 Висмут (Bi) 79, 260, 261, 296, 481—483, 493, 528  
 Волны плоские (ПВ) 13—17, 95  
 — ортогонализированные (ОПВ) 17—21, 23  
 — присоединенные (ППВ) 17—21, 23, 91—94  
 — поперечные 131  
 — продольные 132  
 Выражение Нозьера — Паппса для энергии корреляции 443
- Галлий (Ga) 25, 249—251, 311, 313, 320, 322, 324, 325, 475, 476, 493, 528  
 GaAs 152, 161, 170, 175  
 GaP 185  
 GaSb 187, 189
- Германий (Ge) 162—166, 253, 255, 493, 528  
 GeTe 209  
 Гибридизация 79  
 — *d*-зон 85  
 Гидриды щелочных металлов 525
- Детерминат Фока — Слэтера 138  
 Дефекты упаковки 330, 346, 407, 431—437, 445, 463, 472, 534  
 Диаграмма фазовая галлия (Ga) 476  
 Дисперсионные кривые для германия (Ge) 164  
 — — — GeTe 213  
 — — — кремния (Si) 167  
 — — — серого олова ( $\alpha$ -Sn) 169  
 — — — SnS<sub>2</sub> 219  
 — — — SnTe 212  
 — — — фононов в Mg 465  
 — — — — Na 450  
 — — — InSb 184  
 — — — KCl 207  
 — — — MgO 198  
 — — — Mg<sub>2</sub>Si 216  
 — — — NaCl 204  
 — — — PbTe 213  
 — — — ZnS 187  
 — — — ZnSe 179
- Дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ) 41  
 Диэлектрики 161—220  
 — эффекты поляризации 198  
 — — экситонные 198  
 Диэлектрическая проницаемость 71, 72, 91, 154—159, 355, 362, 363  
 — — изотропного полупроводника 420  
 — — Клейнмана 371  
 — — комплексная 150  
 — — Хаббарда — Шэма 72, 137, 139, 389  
 — — эффекты обмена и корреляции 136, 137

- Диэлектрической проницаемости минимальная часть для CdTe 185  
 — — — — — GaAs 176  
 — — — — — Ge 165  
 — — — — — MgO 199—203  
 — — — — — Mg<sub>2</sub>Si 217  
 — — — — — SnS<sub>2</sub> 220  
 — — — — — ZnS 195  
 — — — — — ZnSe 180
- Длина экранирования Томаса — Ферми 497
- Дырка обменная и корреляционная 359, 360  
 — ортогонализационная 42—45, 89—91, 353, 354, 382, 385, 388  
*d*-электроны 349, 451—454
- Жидких металлов структура 327, 328, 527—529
- Закон дисперсии 12, 13, 52  
 — — для CdS 190  
 — — — CdSe 190  
 — — — ZnS 187, 190, 192  
 — — фононов 129, 426, 427, 439, 440
- Золото (Au) 79, 85, 242, 299, 451
- Зона Бриллюэна 12, 15, 85, 104, 154, 158, 161, 174, 193, 201, 331—339, 393, 397, 399, 418, 447, 455, 475, 486, 495, 500, 505, 509  
 — — для гранецентрированной кубической решетки 104  
 — — — структуры вюрцита 192, 193  
 — — — цинковой обманки 193  
 — Джонса 298, 335, 339, 342, 400, 401, 413—415, 419, 421, 510
- Индий (In) 25, 251, 252, 280, 283, 311, 313, 325, 442, 474, 493  
 InAs 187, 189, 190  
 InP 190  
 InSb 184, 185
- Кадмий (Cd) 79, 85, 245, 280, 310, 325, 327, 442, 455, 460—462, 467, 493, 528  
 CdTe 185  
 KCl 197, 206, 207  
 Кальций (Ca) 246, 247, 469—471  
 Квазичастица Ландау 360
- Квантовый выход 157  
 Кислород (O) 261  
 Ковалентно связанные полупроводники 142  
 Ковалентность 412—423  
 Колебание решетки в SiC 534  
 Компоненты Фурье 80, 81  
 Конюские особенности 133, 134, 409, 430  
 Констант Эвальда вычисление 423—426  
 Корреляция 354—373, 473  
 Коэффициент отражения для GaAs 177  
 — — — GaP 186  
 — — — ZnS 188  
 — — — ZnSe 181
- k* - *p*-теории возмущений использование 111, 112
- Кремний (Si) 162, 163, 166—168, 253, 343, 415, 416, 478, 493
- Кристаллы AlSb 190  
 — CdTe 184, 185  
 — GaAs 175—184  
 — GaP 185—187  
 — GaSb 187—190  
 — GeTe 209—214  
 — InAs 187—190  
 — InP 190  
 — InSb 184, 185  
 — Mg<sub>2</sub>X 215—217  
 — PbTe 209—214  
 — SnTe 209—214  
 — SnX<sub>2</sub> 217—220  
 — ZnS 185—187  
 — ZnSe 175—184  
 — ZnTe 187—190
- Критические точки 154
- Линейная цепочка черных ящиков 47—52  
 Линейные комбинации плоских волн (ЛКПВ) 95  
 Литий (Li) 233, 234, 280, 442, 445, 449, 493  
 Лучи рентгеновские мягкие 146
- Магний (Mg) 100, 243, 280, 310, 325, 327, 442, 455, 460, 461, 493, 504, 517  
 MgO 197—206  
 Mg<sub>2</sub>X 215—217  
 Медь (Cu) 79, 85, 239, 240, 299, 451, 488

- Металлы благородные 38, 79, 237, 238, 283, 451—454  
 — двухвалентные 101, 455—471  
 — — гексагональные 455—466  
 — жидкие 407, 527—529  
 — одновалентные 447—454  
 — переходные 348, 349  
 — поливалентные 125  
 — трехвалентные 471—477  
 — четырехвалентные 479—481  
 — щелочноземельные 38, 469—471  
 — щелочные 447—451  
 Метод Абаренкова 46  
 — Джонса 299  
 — Корринги — Копа — Ростокера (ККР) 28, 45, 92  
 — ортогонализированных плоских волн (ОПВ) 18, 21, 24, 45, 74, 80—86, 96, 165, 386  
 — присоединенных плоских волн (ППВ) 18, 20, 21, 42, 45, 61, 92, 93, 301, 438, 529  
 — псевдопотенциала, взаимодействие электронов с фононами 23  
 — — колебательный спектр решетки 23  
 — — модельного 99—101, 237  
 — — — интерполяция 352  
 — — — использование 441, 442  
 — — — модифицированный Шоу 391  
 — — — нелокальность 350  
 — — — оптимизация 351  
 — — — энергетическая зависимость 382  
 — — самосогласованное экранирование 23  
 — — силы сцепления в металлах 23  
 — — сопротивление жидких металлов 23, 146  
 — — эмпирического (ЭП) 151, 162, 164—166, 214, 218  
 — — — структура алмаза 162  
 — — — — вюрцита 190  
 — — — — каменной соли 197  
 — — — — цинковой обманки 170  
 — — — — AlSb 190  
 — — — — CdTe 184  
 — — — — GaAs 175  
 — — — — GaP 185  
 — — — — GaSb 187  
 — — — — Ge 163  
 — — — — GeTe 209  
 — — — — InAs 187  
 — — — — InP 190  
 — — — — InSb 184  
 — — — — KCl 197  
 — — — — MgO 197  
 Метод псевдопотенциала эмпирического (ЭП)  $Mg_2X$  215  
 — — — NaCl 197  
 — — — PbTe 209  
 — — — Si 166  
 — — —  $\alpha$ -Sn 169  
 — — — SnTe 209  
 — — — ZnS 185  
 — — — ZnSe 175  
 — — — ZnTe 187  
 — фаз 403  
 — Хаббарда 71  
 — Хаббарда — Пэма 91  
 — Харрисона 440, 466  
 — Хартри 358  
 — Хартри — Фока 358  
 — Шоу 472, 473  
 — Эвальда — Фука 424, 529, 530  
 Методы подгонки 114, 115  
 Множители  $m_K$  и  $m_E$ , отражающие эффекты нелокальности 139  
 Модель «бильярдных шаров» 331—339  
 — Вейса 210  
 — Кребса эмпирическая 135  
 — обычная зонная (жестких зон) 498—505  
 — однозонная 393  
 — остова типа дельта-функции 75  
 — Пенна 421  
 — псевдопотенциала с пустым остовом 81  
 — «пустого остова» 39, 75, 445  
 — — — применения 143—145  
 — пустой сердцевины Ашкрофта 351  
 — свободного электронного газа 304  
 Мышьк (As) 258, 296, 481—483, 493  
 Натрий (Na) 100, 234, 235, 280, 442, 445, 447—451, 488, 493  
 NaCl 197, 198, 202, 203  
 Нелокальность 42—45, 80—86, 373—383  
 — в периодической системе элементов 77—80  
 Обмен 354—373, 473  
 Объем атомный 496—498  
 Олово (Sn) 255, 256, 344, 479—481, 493, 528  
 — серое 162, 169, 170  
 SnTe 205—214  
 SnX<sub>2</sub> 217  
 Операторный подход 21—25  
 Операторы локальные 284—286  
 — нелокальные 44, 64, 284—286, 374

- Оптические свойства CdTe 185  
 — — GaAs 175—177  
 — — GaP 186  
 — — KCl 208  
 — — Mg<sub>2</sub>Si 216, 217  
 — — NaCl 205  
 — — SnTe 209  
 — — ZnS 185, 187  
 — — ZnSe 180—182  
 Ортогонализированные плоские волны (ОПВ) 17—21  
 Особенности Ван Хова 154  
 — Кона (см. Коповские особенности)  
 Остовный сдвиг 77  
 Остов пустой 73—77  
 — типа дельта-функции 23, 73—77  
 Осцилляции фриделевские 323, 409  
 Отталкивание борн-майферовское 498  
  
 Параметр экранирования Томаса — Ферми 490  
 Переходные металлы 348, 349  
 Периодическая система элементов, тенденции 484—487  
 Плоские волны (ПВ) 13—15  
 — — разложение в ряд по сферическим гармоникам 17  
 Плотность заряда электронов 317, 318  
 — состоящий комбинированная 156  
 Поверхности Ферми, не имеющие центра симметрии 124  
 — — подгонка 282  
 Поверхность Ферми 45, 68, 86, 104, 110, 111, 113, 116—127, 137, 148, 151, 212, 219, 336—339, 361, 380, 381, 393, 449, 452, 455, 477, 500, 510  
 — — алюминия 105, 106  
 — — для газа свободных электронов 116  
 — — свойства 380  
 — — хрома 336, 337  
 Поглощение оптическое 88, 146  
 Погрешности 45—47  
 Полуметаллы V группы 481—483  
 Полупроводники 161—220  
 — ковалентно связанные 142  
 — метод эмпирического псевдопотенциала (ЭП) 162  
 — оптические свойства 149—161  
 — IV группы 477, 478  
 Поляризация 143  
 Порядок упаковки 431  
 Постоянные оптические 154—159  
 — — вычисление 159  
 — — упругие 343  
 — — сплавов InTl 473  
 — — — MgCd 458, 535  
  
 Построение Харрисона 116  
 Потенциал в твердом теле 411  
 — газа электронов экранирующий 317  
 — голого иона 350  
 — деформационный 72  
 — ионный 81  
 — Корринги — Кона — Ростокера — Займана (ККРЗ) 39, 92  
 — кристалла 13, 14, 58  
 — локальный 64  
 — межатомиый для кадмия (Cd) 327  
 — — — магния (Mg) 327  
 — — полный 323, 325  
 — неэкранированный 376  
 — парного взаимодействия 128  
 — самосогласованный Хартри — Фока 58  
 — Хартри 375  
 — Чодорова 239  
 — экранированный 374, 376, 387  
 — экранирующий (экранирования) 375, 376  
 — — Хартри 355  
 — эрмивтов 40  
 Правило сумм Фриделя 43, 93, 404, 410, 411, 412  
 — Ходжеса 533  
 — Юм-Розери 298, 299, 335, 336, 401, 506—510  
 Приближение Борна 28  
 — Борна — Оппенгеймера 129, 427  
 — виртуального кристалла 500, 506  
 — Перкуса — Левика 527  
 — почти свободных электронов (ПСЭ) 13—15, 25, 28, 297, 300, 333, 451, 452, 508  
 — сильной связи Гайтлера — Лондона 94  
 — сферы Ферми 65—70, 373—382, 442, 464  
 — Томаса — Ферми 368  
 — Хаббарда — Шэма 389  
 — Хартри 354, 388, 409  
 — Хартри — Фока 361, 371  
 Присоединенные плоские волны (ППВ) 17—21  
 Псевдоатом 406  
 — плотность заряда 318  
 Псевдогамильтониан 108, 209  
 Псевдопотенциал Абаренкова — Хейне 30, 31  
 — алюминия (Al) 249, 303  
 — Андерсона 41  
 — Алчмалу и Хейне 479  
 — атома 307, 308  
 — Ашкрофта 223

- Псевдопотенциал бериллия (Be) 242  
 — висмута (Bi) 260  
 — галлия (Ga) 152, 250, 251  
 — германия (Ge) 255  
 — голого иона 70, 304, 438, 443  
 — для полупроводников IV группы 415  
 — золота (Au) 241  
 — индия (In) 252  
 — иона 83, 249  
 — кадмия (Cd) 245  
 — калия (K) 235  
 — кислорода (O) 261  
 — Корршги — Кона — Ростокера — Займана (ККРЗ) 29, 92  
 — кремния (Si) 218, 254  
 — кулоновского вида 73  
 — лития (Li) 234  
 — магния (Mg) 243  
 — меди (Cu) 239  
 — модельный 30, 99—101, 137, 140, 233, 349, 350, 353, 389, 441—442  
 — — Ашкрофта и Лангрета 525  
 — — бария (Ba) 247  
 — — бора (B) 248  
 — — в форме Шоу 353  
 — — голого иона 304  
 — — кальция (Ca) 247  
 — — нелокальность 281  
 — — оптимизация 39  
 — — стронция (Sr) 247  
 — — таллия (Tl) 252  
 — мышьяка (As) 152, 258  
 — натрия (Na) 234  
 — нелокальный в KCl 208  
 — неэрмитов 41, 62  
 — олова (Sn) 255, 344  
 — операторный подход 21—25  
 — ортогонализированных плоских волн (ОПВ) 20, 35, 39, 44  
 — Остина 41, 74  
 — Остина — Хейпе — Шэма 41, 437—441  
 — погрешности и аппроксимации 45  
 — подгонка под экспериментальные данные 56, 69, 115  
 — присоединенных плоских волн (ППВ) 18, 21, 91  
 — простейший 83, 84  
 — пустого остова 75  
 — ртути (Hg) 246, 252  
 — рубидия (Rb) 236  
 — свинца (Pb) 257  
 — селена (Se) 262  
 — серебра (Ag) 240  
 — серы (S) 262  
 — сурьмы (Sb) 259  
 Псевдопотенциал сферический 318  
 — теллура (Te) 263  
 — углерода (C) 253  
 — фосфора (P) 257  
 — хлора (Cl) 264  
 — цезия (Cs) 237  
 — цинка (Zn) 244  
 — Шоу 279  
 — экранированный ионный 81, 363, 516  
 — энергетическая зависимость 85, 86, 382  
 — эрмитов 40  
 Псевдопотенциала влияние на кристаллическую структуру 310—331  
 — возможность «переноса» 214—217  
 — *d*-компонента 283  
 — методы подгонки 115—220  
 — — — по данным об оптических свойствах 149—160  
 — — — — о форме поверхности Ферми 116—127  
 — — — под различные экспериментальные данные 55—288 [см. также Метод эмпирического псевдопотенциала (ЭП)]  
 — — — соображения симметрии 120, 121  
 — — — фоновые спектры 133—145  
 — обрыв 107—111  
 — нелокальность 281, 379  
 — нелокальные части 138  
 — подход с точки зрения теории рассеяния 25—31  
 — понятие 11—52  
 — простейшее выражение 114  
 — теория (см. Теория псевдопотенциала)  
 Псевдопотенциалы атомов Ge 218  
 — — Mg 218  
 — — Si 218  
 — — Sn 218  
 — модельные для простых двухвалентных металлов 457  
 — элементов 220—279  
 Работа выхода 158  
 Распределение заряда в кремнии 341  
 Расстояние межатомное 496—498  
 Решетка Бравэ 514  
 Ртуть (Hg) 79, 85, 245, 246, 283, 311, 313, 325, 466—469, 493, 517, 528  
 Рубидий (Rb) 79, 147, 236, 237, 445, 449

- Самарий (Sm) 532, 533  
 Свинец (Pb) 256—258, 479—481, 493, 528  
 РbTe 209—212  
 Свойства оптические диэлектриков 149—161  
 — — полупроводников 149—161  
 Связь ковалентная 339—343, 413  
 — — теория Паулинга 332  
 — — — Филипса 420  
 — локализованная 332  
 — металлическая 304—310, 333  
 Селен (Se) 262, 263, 493  
 Сера (S) 261, 262  
 Серебро (Ag) 79, 85, 240, 241, 299, 451, 488  
 Сжимаемость 444  
 Сила осциллятора 154  
 Симметрии соображения 120, 121  
 Скорость звука 131  
 Слагаемое Эвальда 129  
 Соединения типа  $A^{IV}-B^{IV}$  169—172, 184, 190, 194, 270  
 — —  $A^{III}-B^{V}$  172, 184, 190, 194, 266  
 — —  $A^{IV}-B^{VI}$  209—214  
 Соотношение Коши 141, 345  
 — Крамерса — Кронига 154, 175, 202  
 Сопротивление жидкого металла 146  
 Спектр оптический KCl 208  
 — — MgO 200, 203  
 — — NaCl 203, 205, 208  
 — — ZnS 194  
 — рентгеновских лучей 146  
 — фоновый 89, 133, 534  
 — — алюминия (Al) 132, 472  
 — — кремния (Si) 478  
 — — расчет 129—133, 343—348, 426—431, 450, 465, 478, 481  
 Сплавы 495—527  
 — антифазные домены 339  
 — на основе редкоземельных элементов 533  
 — перенос заряда 523  
 — предел растворимости компонентов 519  
 — типа  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -латуни 298, 338, 339, 398  
 — энергия образования 523  
 — — упорядочения 515  
 — эффект де Гааза — Ван Альфена 501  
 — AlSb 190  
 — CdHg 456, 521, 524  
 — CdMg 325, 326, 458, 521  
 — CuAl 501  
 — CuAu II 339  
 — CuZn 326, 355, 501, 526  
 Сплавы HgMg 517, 519—521  
 — InPb 474  
 — InZn 474  
 — LiMg 517  
 — MgAl 504  
 — MgCd 455  
 — NaK 526  
 — SnTe 483  
 Стронций (Sr) 79, 246, 247, 345, 346, 469—471  
 Структура алмаза 162—170  
 — вюрцита 190—197  
 — — зона Бриллюэна 192  
 — — зонная типа ПСЭ 12, 13, 28, 29  
 — — каменной соли 197—214  
 — — цинковой обманки 170—190  
 — — GaAs 174, 177  
 — — GaSb 189  
 — — GeTe 213  
 — — InSb 184  
 — — KCl 207  
 — — MgO 198, 199  
 — —  $Mg_2Si$  216  
 — — NaCl 204  
 — — SnTe 212  
 — — ZnS 187, 192  
 — определяющие факторы 295—297  
 — плотно упакованная в Mg 533  
 — сплавов 510—516  
 — типа CdHg 522, 523  
 — — CdMg 522, 523  
 — — CsCl 518, 522  
 — — HgMg 522  
 — — LiI 525, 535  
 — — MgCd 522  
 — — MgHg 522  
 — —  $MoSi_2$  518  
 — — NaCl 525  
 Структурный вес 319  
 — фактор 66, 148, 282, 377  
 — — жидкой ртути 528  
 — — иона галогена 203  
 Структуры плотно упакованные 531—534  
 — — — Mg 533  
 Сумма Фриделя 40, 43  
 Сурьма (Sb) 259, 296, 481—483  
 Сфера Ферми 78, 83, 113, 342, 356, 367, 377, 378, 395, 403, 414, 441, 442, 447, 463, 467, 472, 475, 480, 481, 517  
 Таллий (Tl) 252, 253, 283, 493  
 Теллур (Te) 25, 263, 493  
 Температура Дебая 441  
 Температуры в кристаллической структуре 491—495

- Тенденции в межатомном взаимодействии 487—491  
 — поведения псевдопотенциала 484—487  
 Теорема Блоха 49, 498  
 — Корлесса и Марча 409  
 — о компенсации 31—39  
 Теория Борна—Майера 332  
 — возмущений 111, 112, 314, 341, 385, 392—403, 499  
 — — диаграммы 366  
 — — Лёвдина 160  
 — — приближение второе, законность использования 392—402  
 — — — третье 402, 403  
 — кристаллических структур в схеме псевдопотенциала 295—535  
 — Паулинга 332  
 — Перкуса — Йевика 147  
 — псевдопотенциала 58—115, 510—526  
 — рассеяния 25—31  
 — самосогласованного поля Хартри и Хартри — Фока 317  
 — сил сцепления в схеме псевдопотенциала 259—535  
 — структурной зависимости полной энергии 387—391  
 — Томаса — Ферми 487  
 —  $I$ -матрицы 403—412  
 Термоотражение для GaAs 178  
 — — GaP 186  
 — — ZnSe 182
- Углерод (C) 162, 253, 493  
 Упругие постоянные (модули) 113, 135, 147, 233, 235, 343, 424, 426, 439, 440, 442, 445, 446, 449, 450, 455, 459, 464, 466, 472, 473, 477, 526, 535  
 Уравнение Пуассона 357  
 — секулярное 14, 15, 18, 20, 21, 27, 60, 68, 95, 333  
 — — в представлении ортогонализированных плоских волн (ОПВ) 19, 20  
 — — — плоских волн (ПВ) 14, 59  
 — — — присоединенных плоских волн (ППВ) 18  
 — — свертывание 102—107, 286—288  
 — Хартри — Фока 350, 360, 363, 373  
 — Шредингера 17—19, 25, 27, 44, 352, 359, 363, 382, 503  
 Уровень Ферми 12, 78, 79, 85, 86, 119, 122, 147, 501  
 Условие Борна — Хуана 430
- Фазовые сдвиги 91—94, 281, 282  
 Фононные частоты 343, 344  
 Фононный спектр 345  
 Фононы 127—145  
 Формула Ашкрофта 113, 114, 223  
 — Филлипса — Клейнмана 80—86  
 — Эвальда 139  
 Формфактор псевдопотенциала атомного 66  
 — — AlSb 171, 172, 190  
 — — CdS 197  
 — — CdSe 197  
 — — CdTe 71—173, 184, 185  
 — — GaAs 171, 172, 175—184  
 — — GaP 171, 172, 185—187  
 — — GaSb 171, 172, 187—190  
 — — Ge 171, 172  
 — — InAs 171, 172, 187—190  
 — — InP 171, 172, 190  
 — — InSb 172—173, 184, 185  
 — — Mg 215  
 — —  $Mg_2X$  216  
 — — Si 171, 172  
 — — Sn 171—173  
 — — ZnS 171, 172, 175—187  
 — — ZnSe 171, 172  
 — — ZnTe 171, 172, 187—190  
 Формфакторы псевдопотенциала симметричные для AlSb 171  
 — — — CdTe 171  
 — — — GaP 171  
 — — — GaSb 171  
 — — — InAs 171  
 — — — InP 171  
 — — — InSb 171  
 — — — ZnS 171  
 — — — ZnTe 171  
 Фосфор (P) 258, 493  
 Функция Бесселя 17, 25, 84  
 — Блоха 413  
 — волновые Хартри — Фока — Слэтера 210  
 Функция волновая Слэтера 82  
 — Грша 503, 505  
 — Линдхарта 372  
 — характеристическая 319  
 — зонной структуры 318, 320, 343, 344, 351, 363, 369, 377, 379, 388, 390—392, 409, 428, 429, 454, 467, 480, 489  
 — — — галлия (Ga) 321  
 — — смещения для сплавов CdHg 521  
 — — — — CdMg 521  
 — — — — HgMg 520, 521  
 Фурье-образ 14, 72, 76, 78, 84, 316, 443



## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие редакторов английского издания . . . . .	9
<b>I. В. Хейне. Понятие псевдопотенциала . . . . .</b>	<b>11</b>
1. Введение . . . . .	11
2. Почему не годятся плоские волны . . . . .	13
3. Присоединенные и ортогонализированные плоские волны . . . . .	17
4. Операторный подход . . . . .	21
5. Подход с точки зрения теории рассеяния . . . . .	25
6. Теорема о компенсации . . . . .	31
7. Другие псевдопотенциалы . . . . .	39
8. Ортогонализационная дырка и нелокальность . . . . .	42
9. Погрешности . . . . .	45
Приложение. Линейная цепочка черных ящиков . . . . .	47
Литература . . . . .	53
<b>II. М. Козл и В. Хейне. Подгонка псевдопотенциалов под экспериментальные данные и дальнейшее их применение . . . . .</b>	<b>55</b>
1. Для чего нужны псевдопотенциалы? . . . . .	55
2. Некоторые сведения из теории псевдопотенциала . . . . .	58
§ 1. Сильный потенциал и более слабый псевдопотенциал . . . . .	58
§ 2. Обозначения, простейшие формулы и приближение сферы Ферми . . . . .	65
§ 3. Экранирование, зависимость от $q$ и возможность переноса значений $v(q)$ с одних веществ на другие . . . . .	70
§ 4. Компенсация, пустой остов и остов типа дельта-функции . . . . .	73
§ 5. Нелокальность в периодической системе элементов . . . . .	77
§ 6. Нелокальность, ОПВ, формула Филлипса — Клеймана и прямоугольные ямы . . . . .	80
§ 7. Нелокальность при $G = 0$ и эффективные массы . . . . .	86
§ 8. Присоединенные плоские волны и фазовые сдвиги . . . . .	91
§ 9. Спин-орбитальное взаимодействие . . . . .	94
§ 10. Модельный псевдопотенциал . . . . .	99
§ 11. Свертывание секулярного уравнения . . . . .	102
§ 12. Обрыв псевдопотенциала $v(q)$ . . . . .	107
§ 13. Использование $k \cdot p$ -теории возмущений . . . . .	111
§ 14. Заключительные замечания, степень произвола $v(q)$ и алгебраические выражения для $v(q)$ . . . . .	112
3. Методы подгонки. Трактовка экспериментальных данных . . . . .	115
§ 15. Поверхности Ферми . . . . .	116
§ 16. Фононы . . . . .	127
§ 17. Другие данные для металлов . . . . .	145
§ 18. Оптические свойства полупроводников и диэлектриков . . . . .	149
§ 19. Обзор результатов для полупроводников и диэлектриков . . . . .	161

4. Псевдопотенциалы элементов . . . . .	220
§ 20. Обсуждение результатов для отдельных элементов . . . . .	220
§ 21. Выводы, сопоставления и закономерности . . . . .	264
5. Замечания, добавленные после окончания рукописи и при коррек- туре английского издания . . . . .	280
Приложение А. Математические замечания о нелокальных опе- торах . . . . .	284
Приложение Б. Свертывание секулярного уравнения . . . . .	286
Литература . . . . .	288
III. В. Хейне и Д. Уэйр. Теория сил сцепления и кристаллических струк- тур в схеме псевдопотенциала . . . . .	295
1. Общий обзор . . . . .	295
§ 1. Введение . . . . .	295
§ 2. Исторический очерк . . . . .	297
§ 3. Псевдопотенциал . . . . .	300
§ 4. Металлическая связь и атомный объем . . . . .	304
§ 5. Влияние псевдопотенциала на кристаллическую структуру . . . . .	310
§ 6. Бильярдные шары, связи или зоны Бриллюэна? . . . . .	331
§ 7. Ковалентная связь . . . . .	339
§ 8. Область применимости метода . . . . .	343
2. Общая теория энергии кристаллических структур . . . . .	349
§ 9. Псевдопотенциал иона и другие параметры теории . . . . .	349
§ 10. Экранирование, обмен и корреляция . . . . .	354
§ 11. Нелокальность и приближение сферы Ферми . . . . .	373
§ 12. Энергетическая зависимость и ортогонализационная дырка . . . . .	382
§ 13. Общая теория структурной зависимости полной энергии . . . . .	387
§ 14. Основные особенности теории . . . . .	391
3. Выход за пределы второго приближения теории возмущений . . . . .	392
§ 15. Законность использования второго приближения теории возмущений . . . . .	392
§ 16. Третье приближение теории возмущений . . . . .	402
§ 17. Сильные возмущения, фазы и $t$ -матрицы . . . . .	403
4. Ковалентность . . . . .	412
§ 18. Описание ковалентности в $k$ -пространстве . . . . .	412
§ 19. Диэлектрическое экранирование . . . . .	420
5. Обзор приложений . . . . .	423
§ 20. Вычисление констант Эвальда . . . . .	423
§ 21. Детали различных приложений, включая расчет закона дис- персии фононов и энергии дефектов упаковки . . . . .	426
§ 22. Расчеты с помощью псевдопотенциалов, предложенных Остином, Хейне и Шэмом . . . . .	437
§ 23. Расчеты, использующие модельный псевдопотенциал . . . . .	441
§ 24. Разные другие расчеты . . . . .	443
§ 25. Выбор материала для обзора . . . . .	445
6. Одновалентные металлы . . . . .	447
§ 26. Щелочные металлы . . . . .	447
§ 27. Благородные металлы . . . . .	451
7. Двухвалентные металлы . . . . .	455
§ 28. Двухвалентные гексагональные металлы . . . . .	455
§ 29. Ртуть . . . . .	466
§ 30. Щелочноземельные металлы: кальций, барий и стронций . . . . .	469
8. Трехвалентные металлы . . . . .	471

9. IV и V группы периодической таблицы . . . . .	477
§ 31. Полупроводники IV группы . . . . .	477
§ 32. Четырехвалентные металлы: олово и свинец . . . . .	479
§ 33. Полуметаллы V группы . . . . .	481
10. Тенденции в периодической системе элементов . . . . .	484
§ 34. Тенденции поведения псевдопотенциала . . . . .	484
§ 35. Тенденции в межатомном взаимодействии . . . . .	487
§ 36. Тенденции в кристаллической структуре . . . . .	491
11. Сплавы . . . . .	495
§ 37. Введение . . . . .	495
§ 38. Атомный объем и межатомное расстояние . . . . .	496
§ 39. Критика обычной зонной модели (модели жестких зон) . . . . .	498
§ 40. Правило Юм-Розери и связанные с ним вопросы . . . . .	506
§ 41. Структура сплавов и теория псевдопотенциалов . . . . .	510
§ 42. Некоторые приложения теории псевдопотенциалов . . . . .	516
§ 43. Электроотрицательность . . . . .	526
12. Разные вопросы и последние достижения . . . . .	527
§ 44. Жидкие металлы . . . . .	527
§ 45. Структуры, у которых прямая и обратная решетки одинаковы . . . . .	529
§ 46. Дополнительные замечания о плотно упакованных структурах . . . . .	531
§ 47. Последние достижения . . . . .	534
13. Заключение . . . . .	534
Литература . . . . .	536
Именной указатель . . . . .	544
Предметный указатель . . . . .	547